

63



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS
DE CARBONO SOBRE ALUMINA POROSA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

JUAN ANTONIO GONZALEZ LEON



MEXICO, D. F.

CE 1675

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:


Presidente: Elizabeth Martínez Cámara
Vocal: Alberto Alarcon Díaz
Secretario: Yu-Cheng Sui
1er suplente: Ramiro Domínguez Danache
2do suplente: José Saniger Blesa

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Instrumentos de la UNAM.



Asesor: Dr Yu-Cheng Sui



Sustentante: Juan Antonio González León

Agradecimientos

A Dios

A mi familia, mis padres y mi hermano

A mi novia

A mis amigos

A mis maestros

Al Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Instrumentos

Introducción

En los últimos años se han descubierto nuevas estructuras de carbono conocidas como fullerenos. Un tipo en especial de estos fullerenos ha llamado mucho la atención, debido a su gran potencial de aplicaciones futuras, son los llamados nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas de algunos nanómetros de espesor y de varias micras de longitud que asemejan a una hoja de grafito enrollada, y que poseen singulares propiedades eléctricas (comportamiento metálico o semiconductor dependiendo de su estructura) y mecánicas (su módulo de Young es 10 veces más grande que el del acero).

Dado el interés científico y tecnológico de estas estructuras el Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Instrumentos de la UNAM, dentro de su línea de investigación en nanotecnología, definió un proyecto dirigido a la síntesis y caracterización de haces de nanotubos de carbono formados en el interior de plantillas nanoestructuradas con el fin de estudiar su uso como emisores electrónicos por efecto de campo [22].

En el presente trabajo se exponen los resultados del estudio de la formación de estas estructuras de carbono dentro de una matriz de alúmina porosa que sirve como soporte y que permite sintetizar nanotubos de carbono y orientarlos perpendicularmente al sustrato.

Esta tesis esta organizada de la siguiente manera:

- I.- Antecedentes fundamentales de la formación de nanotubos de carbono por deposición química.
- II.- La metodología experimental utilizada tanto para la formación del sustrato poroso como de la síntesis de los nanotubos de carbono.
- III.- Resultados obtenidos analizados principalmente por microscopía electrónica.

Índice

Antecedentes

- Estructura del Carbono 1
- Nanotubos 5
- Síntesis 8
- Matrices Porosas 13
- Crecimiento de los nanotubos de carbono 15
- Aplicaciones 18

Desarrollo Experimental

- Fabricación del sustrato 22
- Crecimiento de los nanotubos por CVD 27
- Caracterización 31

Resultados

- Nanotubos no alineados 36
- Alúmina porosa 38
- Nanotubos alineados en una matriz de alúmina porosa 42
- Nanotubos ramificados y en ausencia de catalizador metálico 45

Conclusiones 52

Terminología 53

Bibliografía y Referencias 54

Antecedentes

Estructura del Carbono

El carbono es el elemento más ligero del grupo IV de la tabla periódica y es un elemento con propiedades únicas. Los demás elementos del grupo IV, Si, Ge y Sn forman sólidos con enlaces de orbitales sp^3 mientras que el carbono es capaz de formar enlaces con orbitales híbridos sp^1 , sp^2 y sp^3 lo que facilita la existencia de varios tipos de formas alotrópicas del carbono. El carbono resulta tan versátil que tiene una rama de la química para él solo, la Química Orgánica, sin embargo su estudio en el área de la Química Inorgánica nunca ha sido menospreciado debido a las inusuales propiedades que posee.

Las diferentes formas alotrópicas del carbono son utilizadas comercialmente debido a sus propiedades eléctricas, térmicas, químicas y mecánicas. El carbono, especialmente en su forma de grafito, se utiliza, por ejemplo, para electrodos, equipo de soldadura, elementos resistivos y para la fabricación de acero. Además debido a su resistencia a altas temperaturas se utiliza para hacer moldes, intercambiadores de calor y otros equipos que deben trabajar a alta temperatura. Entre sus aplicaciones mecánicas se encuentra la de lubricante, su uso para sellos y empaques, como refuerzo en matrices de plástico para lograr *composites* de alta resistencia y bajo peso necesarios en la industria aeronáutica y espacial.

La capacidad del carbono para adoptar diferentes formas alotrópicas se demuestra en las diversas formas en que se presenta como son:

Carbono amorfo.- Esta formado por una red de átomos de carbono altamente desordenados, predominantemente con enlaces de orbitales sp^2 .

Grafito.- La estructura ideal del grafito consiste en varias capas sobrepuestas de átomos de carbono que forman un arreglo abierto de hexágonos consecutivos semejante a un panal. En condiciones ambientales normales, la forma de grafito, con fuertes enlaces entre orbitales sp^2 , es la fase más estable. El grafito es el material más rígido (tiene el módulo elástico más alto). Se dice que el grafito presenta anisotropía ya que en la dirección del

plano tiene ciertas propiedades, mientras que la dirección que lo atraviesa tiene otras. Las propiedades singulares del grafito, rigidez y alta conductividad eléctrica sólo se presentan en el plano. En la figura 1 se observa un esquema de tres planos hexagonales indicando la superposición de estos. Entre los planos se ejercen fuerzas de atracción de Wan der Vaals que mantienen la cohesión entre las capas.

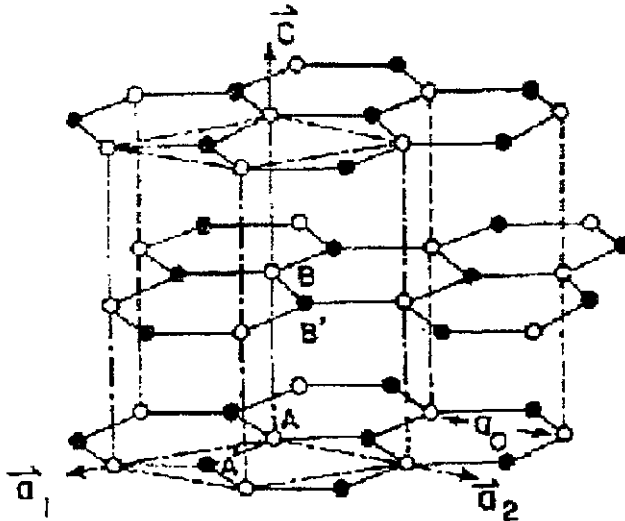


Figura 1 Estructura del grafito

Whiskers de Carbono.- Estos son materiales que están formados por una hoja o capa monoatómica de grafito enrollada sobre sí misma. Se forman por una descarga de arco entre dos electrodos de carbono.

Fibra de carbono.- Las fibras de carbono resultan del crecimiento fibroso de carbón con enlaces entre orbitales sp^2 , esto resulta en una barra cilíndrica, siendo mucho mayor su longitud que su diámetro. A lo largo de su eje longitudinal las propiedades mecánicas son similares a las del grafito, por lo cual presenta una alta rigidez lo que le permite ser usado como soporte para *composites*. Su estructura y propiedades varían dependiendo de la forma en que se produjeron, pueden formarse a partir de polímeros o bien por una técnica de deposición química en fase de vapor.

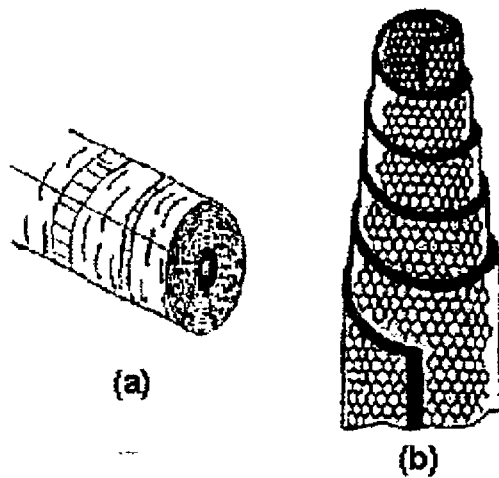


Figura 2 Representación de una fibra de carbono (a) y un whisker (b)

Diamante.- La estructura del diamante, como se muestra en la figura 3, tiene la singularidad de que cada átomo de carbono está rodeado por otros cuatro átomos de carbono, situados en las aristas de un tetraedro regular. El diamante es altamente simétrico en el espacio (3D) teniendo, además la más alta densidad atómica de todos los sólidos. El diamante es el material más duro de todos (el que menos se deforma) y junto con el grafito (en la dirección del plano) presenta la más alta conductividad térmica y el punto de fusión más alto.

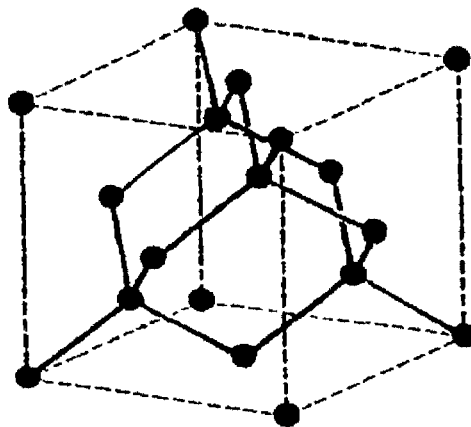


Figura 3 Estructura ideal del diamante

Recientemente se han descubierto formas del carbono que son totalmente diferentes a las conocidas anteriormente: los fullerenos. Estas estructuras cerradas de carbono semejan a una esfera poligonal compuestas por hexágonos y pentágonos conformadas por varios átomos de carbono (de 60 átomos de carbono en adelante).

Estas moléculas fueron descubiertas en 1985 por Kroto y Smalley [1], siendo acreedores a un premio Nobel por su descubrimiento. Al realizar experimentos para lograr partículas muy pequeñas de los elementos por medio de un láser, se observó que para el carbono existía una molécula de peso molecular 720, el fullereno más pequeño y más representativo de esa nueva clase de moléculas de carbono, llamado *buckminster fullerene* o también *buckyball* o *futbolano* (por su semejanza con un balón de fútbol). Esta molécula esta constituida por 10 hexágonos y 12 pentágonos que unidos forman una estructura cerrada semejante a una esfera.

Existen además del C_{60} otras estructuras de carbono con pesos moléculas mayores: C_{70} , C_{80} , C_{140} y superiores. Existen variantes de fullerenos con pesos moleculares sumamente altos, Smalley [2] los llama C_{100000} , son los llamados nanotubos.

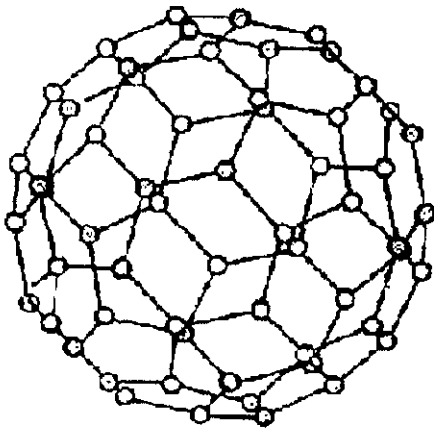
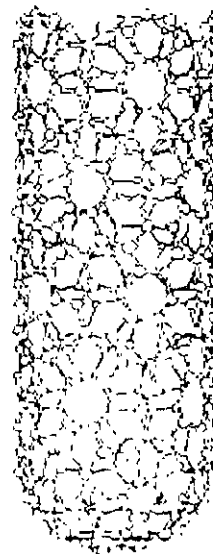


Figura 4 Fullereno de 60 carbonos



Nanotubo de carbono

Nanotubos

Los nanotubos de carbono son fullerenos de forma tubular con diámetros típicos de 2-25 nm y varias micras de longitud. Pueden tener una sola capa en su pared, monopared (SWNT por sus siglas en inglés) o varias capas, multipared (MWNT por sus siglas en inglés). Estos últimos son en realidad muchos tubos monopared que se encuentran uno dentro de otro. La pared del tubo semeja una hoja de grafito (arreglo hexagonal) que se dobla formando un cilindro. Los extremos de la mayoría de los nanotubos de carbono se encuentran cerrados por medias esferas con estructuras similares a la-del C_{60} (aunque no siempre son regulares).

La escala de estas estructuras comparada con otras formas de carbono se puede apreciar en la siguiente figura:

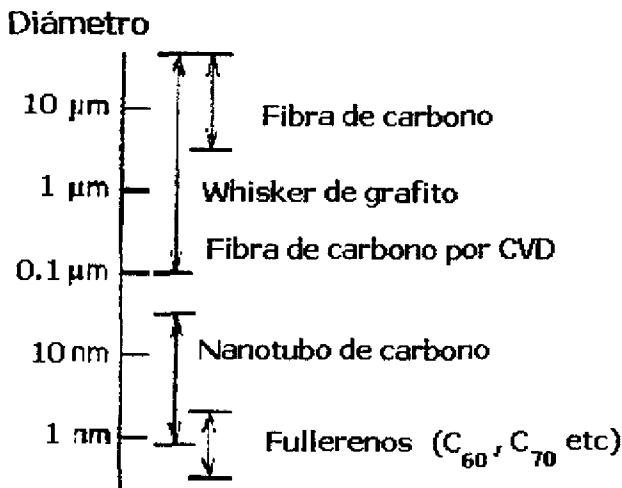


Figura 5 Escala de diferentes estructuras de carbono

Aunque en su forma se parecen mucho a las fibras de carbono los nanotubos difieren de estas esencialmente en su tamaño y estructura. En las fibras la estructura es principalmente amorfa, esto se aprecia en que las fibras son rígidas y tienden a romperse cuando se tratan de doblar, mientras que los nanotubos son flexibles y permiten dobleces.

La principal herramienta para la caracterización de los nanotubos de carbono es la microscopía electrónica de alta resolución o HRTEM (por sus siglas en inglés). Mediante esta se han podido ver los perfiles de las paredes del tubo que permanecen tangente al haz de electrones. En las imágenes de nanotubos de carbono multipared se observan que la separación entre las capas es de aproximadamente 0.34 nm (~2 al 3% mayor que en hojas de grafito).

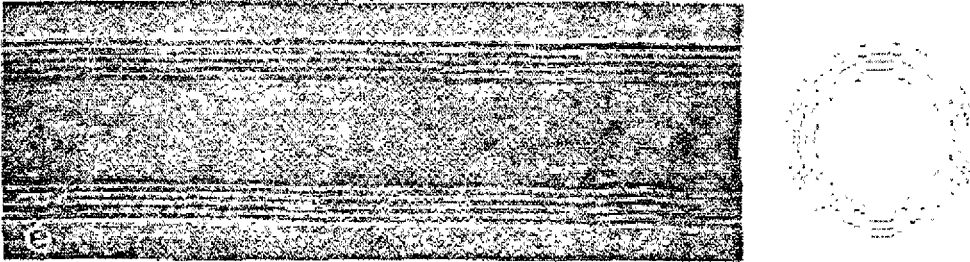


Figura 5 Imagen de un nanotubo multipared por SEM en donde se señalan las 5 paredes que lo forman.

En los nanotubos los hexágonos que constituyen sus paredes forman una hélice. Es decir las hileras de hexágonos no forman una línea horizontal sino más bien una hélice que sube a lo largo del tubo. Si quisiéramos hacer un nanotubo de una hoja plana de grafito tendríamos que unir los hexágonos tal y como se muestra en la figura 7 para obtener esta hélice. Esta hélice es a escala atómica, es decir, representa un arreglo de átomos de carbono en el tubo y no debe de confundirse con el tipo de rollo de los *whiskers*.

Esta estructura en hélice, junto con el hecho de que en los extremos de los nanotubos multipared los átomos de carbono de capas vecinas no concuerden perfectamente, son la causa de que entre las paredes vecinas no se logre un acomodamiento tan preciso como en la hoja plana de grafito ideal.

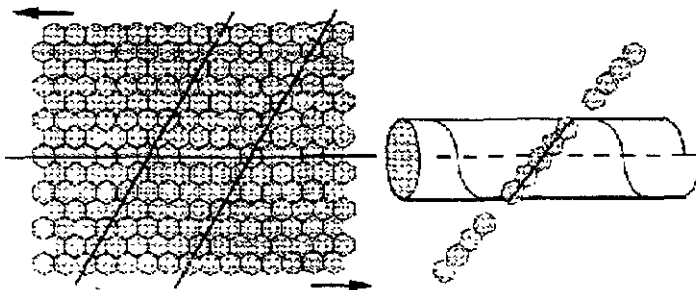


Figura 7 Representación en plano de un nanotubo. Para lograr la estructura de hélice se necesitaría doblar la hoja de grafito y unir los dos hexágonos marcados con A para obtener un cilindro como se muestra en la figura.

Para lograr que el tubo se cierre a partir de una hoja cilíndrica es necesario que se creen defectos topológicos. Los defectos que sirven para este propósito son los pentagonales. Un pentágono en la superficie de hexágonos provoca que se mantenga una superficie plana pero con tensión o bien que se genere una curvatura de cierre (o positiva). Doce pentágonos es la cantidad precisa para que obtengamos una estructura cerrada, el C_{60} .

La presencia de pentágonos en las orillas del tubo provocan que éste se cierre. Para un tubo monopared las "tapas" serían esféricas como la mitad de un fullereno. Para los tubos multipared existen varias morfologías para las puntas, las más comunes son la recta y la cónica.

También existen otros tipos de defectos que son los heptagonales. Estos provocan también una curvatura pero en sentido contrario a los pentágonos (curvatura negativa). Si los pentágonos cierran el nanotubo los heptágonos lo que logran es abrirlo en forma de embudo. Se puede decir que con la combinación de defectos pentagonales y heptagonales podemos crear casi cualquier estructura en 3D.

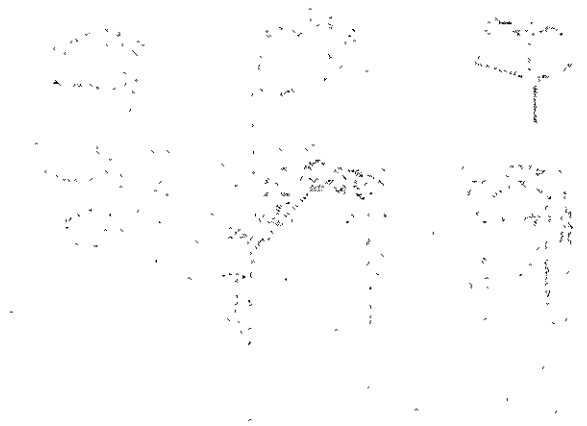


Figura 8 Imagen por SEM de varias morfologías de cierre para los extremos de los nanotubos.

Síntesis

Un paso muy importante para el estudio de los fullerenos fue en 1990 cuando se descubrió que era posible sintetizarlos por medio de la descarga de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. El dispositivo más popular es el de Kratschmer-Huffman [3]. En este proceso los electrodos de grafito de alta pureza (99.99+%) son evaporados por una descarga eléctrica (parece no haber diferencia entre el uso de ac y dc) en una atmósfera generalmente de He, aproximadamente a 200 torr, que produce un condensado ligero semejante al hollín común. Una parte substancial de este hollín son fullerenos, por lo tanto para obtenerlos puros es necesario purificarlos por medio de sublimación, cromatografía líquida de alta presión (HPLC) o por extracción de solventes. Las variables que parecen ser importantes para una buena eficiencia del proceso son: el tipo de gas para enfriar, su pureza, su presión y el tamaño de los electrodos de grafito. El aparato utilizado para este proceso se muestra en la siguiente figura.

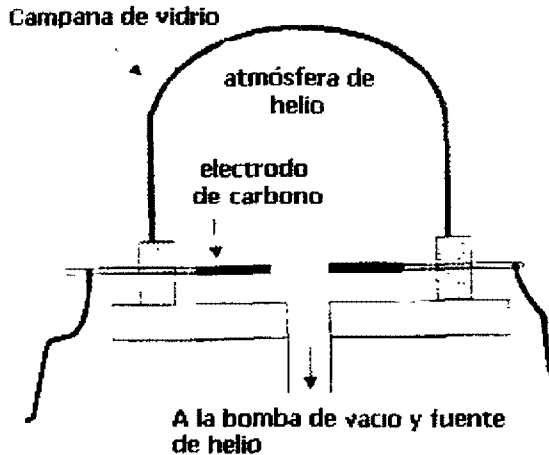


Figura 9 Dispositivo para la síntesis de fullerenos por el método de descarga de arco

Actualmente existen varias formas de sintetizar fullerenos en donde no se requiere del arco eléctrico, utilizando otra fuente de energía para lograr la vaporización del grafito en una atmósfera inerte. La vaporización se puede llevar a cabo por medio de un láser, por *sputtering*, por calentamiento inductivo o por la combustión directa en una flama de derivados del carbono como el benceno.

Los nanotubos de carbono se pueden producir por un proceso muy semejante, tal y como lo comprobó Sumio Iijima en 1991 [4] creciendo en la superficie del cátodo de grafito cuando se fabricaban fullerenos por descarga de arco. El tipo de nanotubos que se fabricaron por este método son multipared.

Para lograr nanotubos en vez de fullerenos en un proceso tipo Kratschmer-Huffman lo único que hay que hacer es modificar los parámetros experimentales. Una vez más uno de los parámetros que parecen ser importantes para su crecimiento es la presión

del gas inerte (~ 500 torr). En el caso de nanotubos se ha probado que es mejor utilizar dc con un potencial de 20 v y una corriente de 150 A/cm².

Es posible también producir nanotubos por los otros métodos ya mencionados, modificando los parámetros experimentales adecuadamente. En todos estos métodos los que se obtiene son nanotubos multipared. Para la obtención de nanotubos monopared son necesarias ciertas modificaciones adicionales.

En 1993 Iijima al mismo tiempo que un grupo de investigadores de IBM descubrieron que añadiendo un catalizador metálico de tipo Fe, Ni o Co era posible obtener mediante descarga de arco nanotubos monopared. En el caso de la IBM trataban de hacer fullerenos rellenos de Co, para esto colocaron cobalto en polvo en un orificio en el ánodo de grafito, y lo sometieron a una descarga de arco. Lo que obtuvieron fueron tubos monopared. En este caso los nanotubos no se encuentran en el electrodo positivo sino dispersos en la cámara. El mezclado de catalizadores como Fe/Ni, Co/Ni y Co/Pt ha resultado en un mejor rendimiento de nanotubos; Metales como Y y Gd también sirven para el mismo efecto.

El principal subproducto de este proceso es nanopartículas de carbono; las cuales deben eliminarse para purificar los nanotubos. Esta purificación se puede llevar a cabo por oxidación de un ácido como HNO₃ y H₂SO₄ que oxidan las partículas casi sin afectar a los nanotubos que son menos reactivos.

Recientemente se ha reportado un método similar para producir nanotubos de carbono por el método de descarga de arco haciendo una gran simplificación: en vez de realizarlo en una atmósfera de gas inerte se lleva a cabo sumergido en nitrógeno líquido [5]. Reportan buenos rendimientos y la posibilidad de hacer tubos monopared dopando a los electrodos con un catalizador metálico tal y como en los experimentos anteriores.

Debido a las características eléctricas tan especiales de los nanotubos, como una gran conductividad, que puede ser de carácter metálico o semiconductor dependiendo de su topología, y por su morfología estructural (pequeños y largos) se ha pensado en su aplicación a dispositivos electrónicos. Por esto y pensando en otras aplicaciones que

requieren tener nanotubos alineado en una posición, se han llevado a cabo varios esfuerzos por obtener nanotubos en direcciones y lugares específicos.

Un primer logro se realizó en noviembre de 1998 cuando se reportó una técnica para formar nanotubos de carbono alineados sobre un sustrato de vidrio [6]. En este caso la técnica utilizada para formar los nanotubos fue de CVD (por las siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition) que consiste en colocar un sustrato en una cámara y hacerle pasar el elemento a depositar en forma gaseosa depositándose en el sustrato por medio de una reacción química, generalmente de descomposición. En este caso, se utilizó un horno tubular por el que se hizo pasar acetileno y que contenía un sustrato de vidrio cubierto por una película delgada de Ni por la técnica de *sputtering*. El resultado fue la formación de nanotubos sobre la superficie de vidrio semejando un campo de trigo, es decir las nanoestructuras crecieron en forma perpendicular al sustrato, manteniéndose erguidas debido a las atracciones de Van Der Waals que existen entre los mismo tubos. Se utilizó una temperatura mucho menor a las usadas por el método de descarga de arco, alrededor de 660°C. Además del acetileno, que se utilizó como fuente de carbono, se utilizó amoníaco que según reportan era necesario para crear un desgaste en la superficie de Ni siendo esta alteración en la capa de catalizador imprescindible para el crecimiento de nanotubos.

Tiempo después (3 meses) se realizó un experimento similar modificando ciertos aspectos experimentales [7]. En vez de utilizar vidrio, que en el experimento anterior está muy cerca de su temperatura de fusión (666°C) se utilizó un sustrato de silicio poroso. En vez de utilizar una capa uniforme de Ni que cubría toda la superficie de vidrio utilizaron una máscara para lograr que solo hubiera Fe en algunas regiones perfectamente establecidas. Utilizaron etileno en vez de acetileno y no fue necesario el uso del amoníaco. La temperatura utilizada fue de 700°C. El resultado fue el crecimiento de nanotubos alineados perpendiculares a la superficie solamente en las zonas en donde se encontraba el Fe. Por medio de SEM (Scanning Electron Microscopy) se obtuvieron imágenes de los patrones de nanotubos que crecieron en su sustrato.

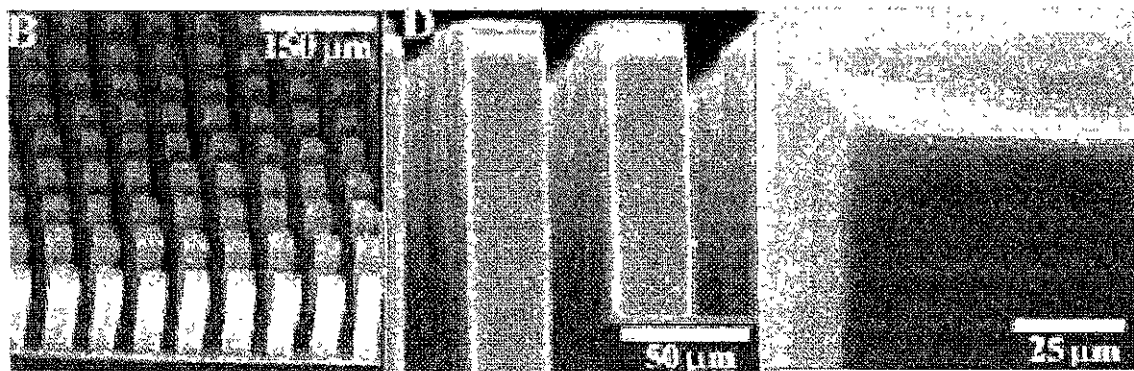


Figura 10 Fotografías por microscopia electronica de nanotubos de carbono sobre silicio poroso [7].

En julio de 1999 se reportaron otros experimentos en los cuales se utiliza alúmina porosa (Al_2O_3) como sustrato [8,9,10], con la característica de que el depósito metálico, en este caso Co, se realizó dentro de los poros y por consiguiente los nanotubos se formaron dentro de los tubos. En estos caso también se utilizó acetileno como fuente de carbono. Otra diferencia sustancial con los otros experimento es que se necesita mayor tiempo para lograr que se forman los tubos; mientras que en los otros los tiempos son de minutos, aquí son de horas. En estos experimentos antes de introducir el acetileno se introdujo CO para reducir al Cobalto y presentara mayor actividad.

Debido a que las técnicas actuales permiten el crecimiento de los poros en la alúmina de manera ordenada, es decir se puede tener un arreglo hexagonal, y debido a que un nanotubo crece dentro de cada poro, entonces controlando la distribución y geometría del poro es posible controlar la distribución y geometría del nanotubo, tal y como se muestra en estos trabajos.

Cabe mencionar que en los últimos trabajos citados lo que se obtiene son nanotubos de carbono multipared. De muy diferentes diámetros, que van desde 20 hasta 100 nm aproximadamente y muy diversas longitudes.

También se ha logrado mediante técnicas similares el crecimiento de nanotubos monopared individualmente sobre fibras de carbono [11] y sobre puntas para microscopía de fuerza atómica [12].

Matrices porosas

Un método muy utilizado para la síntesis de materiales nanométricos es el utilizar matrices porosas de diversos materiales y crecer el material en el interior de los poros.

La mayoría de los trabajos reportados hasta la fecha utilizan principalmente dos tipos de matrices: poliméricas y de alúmina porosa.

Las matrices poliméricas están disponibles comercialmente en una gran variedad de tamaños de poro, pero este tipo de matrices tienen baja porosidad y los poros se encuentran distribuidos aleatoriamente a lo largo de la matriz.

El método utilizado para crear estas membranas [13] consiste en bombardear una hoja no porosa del material utilizado con fragmentos de fisión nuclear, para crear pequeñas zonas de daño en el material y luego por medio de una corrosión química atacar esas zonas dañadas y crear los poros. Estas matrices contienen poros cilíndricos aleatoriamente distribuidos de diámetro uniforme. Los diámetros de los poros van de desde 10 nm; la densidad de los poros es aproximadamente 10^9 poros por cm^2 .

Las matrices comerciales hechas por medio de este método están hechas de policarbonato o poliéster, pero también se pueden encontrar de otros materiales.

También se han reportado matrices porosas de vidrio con poros de 33 nm y una densidad de poro de 3×10^{10} poros por cm^2 .

Como se mencionó anteriormente se puede utilizar el silicio poroso como sustrato para el crecimiento de nanotubos de carbono, aunque el crecimiento de éstos dentro de los poros del Si no ha sido reportado.

Los poros en el silicio se forman electroquímicamente por el ataque de una solución de ácido fluorhídrico en etanol [14]. Dependiendo del voltaje y de la corriente es

posible que se presenten dos tipos de fenómenos: el electropulido ó la formación de poros. Para la formación de poros es necesario no tener valores de corriente y de voltaje muy altos. Los poros formados de esta manera no son cilíndricos, sino más bien ramificados semejando una raíz. Los poros resultantes se encuentran en dos capas: una inferior con poros de aproximadamente 3 nm de diámetro y otra superior con poros de diámetros cercanos a la micra. Las condiciones precisas de voltaje dependen del tipo de silicio utilizado, ya sea n o p de alto o bajo dopaje.

Debido a la gran afinidad de las superficies del aluminio por el oxígeno, este metal siempre está cubierto con una capa de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3).

El crear una capa de óxido por medio de una reacción electroquímica nos puede llevar a dos diferentes tipos de películas de alúmina sobre una superficie de aluminio [15]: una película que forma una barrera uniforme a lo largo de la superficie y una película de alúmina porosa. La mayor variable para obtener un tipo de película u otra es la solución electrolítica utilizada, para formar una barrera uniforme se utilizan soluciones en donde el óxido de aluminio es completamente insoluble por ejemplo: borato o tetraborato de amonio. Para el caso de la alúmina porosa se utilizan soluciones electrolíticas en donde el óxido sea parcialmente soluble como son: el ácido sulfúrico, ácido oxálico y fosfórico.

Aparte de la temperatura del electrolito la formación de la barrera de alúmina sólo está controla por el voltaje aplicado, mientras que el caso de la película porosa depende también de la intensidad de corriente y del tiempo. El espesor máximo que se puede alcanzar para una película de alúmina de barrera está restringido por el voltaje de ruptura dieléctrica del Al_2O_3 que es de 500 a 700 V, lo cual corresponde a un espesor de 0.7- 1 μm . La película porosa, como su espesor es dependiente del tiempo, puede crecer varias micras. Para la alúmina porosa la temperatura es importante ya que a bajas temperaturas (0 – 5°C) la película es compacta, gruesa y dura llamándose anodización dura. A altas temperaturas (60 – 75°C) la película es delgada y suave disolviéndose casi al momento de formarse. En cuanto a la estructura cristalina se ha reportado que la alúmina porosa se presenta en la forma de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que la no porosa o de barrera es amorfa [15].

Se sabe que la distancia entre los poros y la profundidad de estos aumentan proporcionalmente con el voltaje aplicado y el tiempo respectivamente. El diámetro del poro puede ser incrementado por un método específico de ataque químico que debasta sus paredes internas.

Recientemente se ha sugerido que un tiempo largo de anodización o un proceso de dos etapas puede mejorar la regularidad del poro en condiciones específicas [9]. En el caso de la anodización de dos etapas se elimina una primera capa de alúmina porosa para después crecer otra en donde estaba la anterior y conseguir un mejor orden en los poros.

Crecimiento de los nanotubos de carbono

Todos los experimentos citados anteriormente nos llevan a formularnos preguntas de cómo se lleva a cabo el proceso mediante el cual los fullerenos y los nanotubos se forman, ya que la solución de estas preguntas nos llevarían a plantear mejores formas de síntesis.

El estudio de los fullerenos y nanotubos de carbono es bastante reciente y aunque se ha estudiado mucho, no se conocen perfectamente los mecanismos precisos de su formación, aunque los experimentos dan pie a muchas teorías y posibles explicaciones.

Para la formación de fullerenos y nanotubos por medio de descarga de arco se han formulado ciertos pasos que parecen lógicos para el proceso de formación de estas estructuras:

1. La formación de una semilla estructural durante la estabilización de la corriente en el cátodo.
2. Crecimiento del tubo multipared por adición de carbono a la semilla (aplicable solo en caso de nanotubos).
3. Terminación del crecimiento debido a inestabilidades de la corriente

4. Cierre del tubo por rearrreglos de los átomos debido a la ausencia de energía (falta de corriente).

La formación de la semilla y el cierre se pueden representar por medio del siguiente esquema:

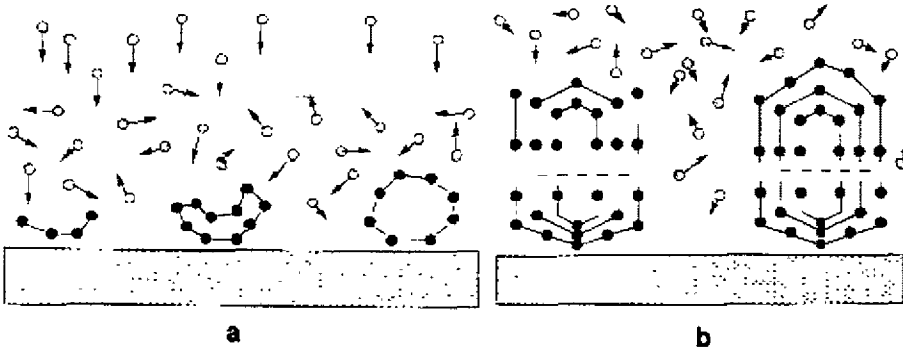


Figura 11 Esquema de iniciación (a) y terminación o cierre (b) de nanotubos de carbono por el método de descarga de arco.

Cuando se coloca un catalizador metálico se puede pensar en los siguientes pasos:

1. Creación de una semilla del metal catalizador como resultado de la reducción provista por H_2 o CO .
2. Creación de una fuente de carbón por la descomposición de hidrocarburos.
3. Condensación de los átomos de carbono en la partícula metálica y la formación de los tubos.
4. Terminación del crecimiento y cierre del mismo.

El crecimiento de nanotubo cuando esta presente un catalizador metálico se puede esquematizar en la figura 12:

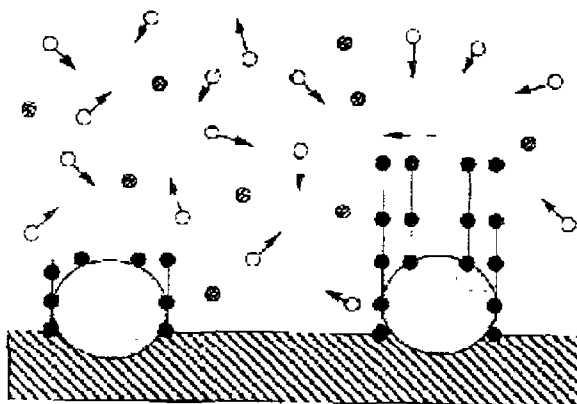


Figura 12 Crecimiento de nanotubos sobre partícula metálica

Estas son hipótesis no comprobadas basadas sólo en algunos experimentos y por lo tanto no cubren la totalidad de los fenómenos observados hasta la fecha. Por ejemplo en el artículo del crecimiento de nanotubos en silicio el autor propone que el crecimiento del nanotubo se realiza por debajo del catalizador metálico, por lo que los poros del Si son imprescindibles para que entre el carbón por debajo de la partícula metálica. Esta propuesta está basada en que en la punta de los tubos encontró sistemáticamente partículas metálicas.

Existen algunas preguntas relevantes como: ¿Por qué se vuelve curva la estructura del carbono hasta cerrarse? o ¿Por qué a veces se cierra prematuramente formando fullerenos o después formando nanotubos?.

Todo parece indicar que la razón de porqué se curva, añadiendo pentágonos, se basa en que el costo energético de un pentágono (que sería un defecto en una red de hexágonos) es realmente pequeño comparado con tener enlaces sueltos en las orillas de una hoja de grafito abierta. Entonces si dejamos que una hoja de grafito se reacomode de tal manera que encuentra su menor energía, esta pondrá tantos pentágonos como sea necesario para obtener una estructura cerrada.

El por qué no se cierra la estructura para formar fullerenos sino que se mantiene abierta para que se añadan nuevos carbonos y así lograr un nanotubo no es del todo claro, pero se puede concluir que los catalizadores metálicos forman un papel importante en el bloqueo del cierre del posible fullereno dejando oportunidad de que nuevos átomos de carbono se adhieran para formar un tubo. Claro que ésta no es la explicación única a este fenómeno ya que, como se mencionó anteriormente, se han sintetizado nanotubos por descarga de arco sin catalizador metálico.

Aplicaciones

Aunque las aplicaciones actuales de los nanotubos de carbono son pocas, potencialmente se han proyectado un buen número de ellas.

Actualmente se utilizan los nanotubos de carbono como puntas para la microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) [16,17].

Esta técnica se basa en las fuerzas de atracción y repulsión que presentan todas las superficies. Consiste básicamente en una aguja colocada sobre un soporte flexible que "siente" las fuerzas que crean las moléculas en la superficie de la muestra, estas fuerzas provocan que el soporte llamado *cantilever* se doble proporcionalmente a la fuerza percibida siendo esta flexión registrada por diferentes métodos. La fuerza percibida puede ser mayor debido a un acercamiento de la superficie con la aguja; esto es una elevación en la superficie. El microscopio de fuerza atómica es capaz de analizar un sector de la superficie de la muestra y generar una imagen topográfica de ésta.

Al incorporar un nanotubo a la punta de una aguja de AFM se logra aumentar la resolución tanto lateral como en profundidad de la imagen ya que la forma de la aguja original no permite analizar correctamente ciertas geometrías. Además el nanotubo es flexible y evita daños a la muestra. En la figura 13 se muestra una fotografía por SEM que muestra a un nanotubo colocado en una aguja de AFM.

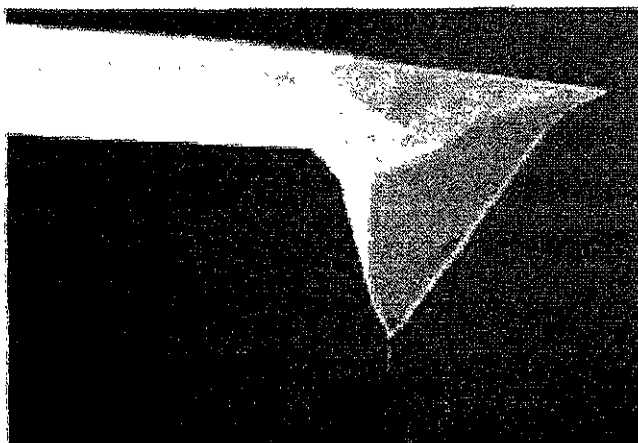


Figura 13 Fotografía de un nanotubo colocado en la punta de una cantilever de AFM.

Sobre este mismo giro se ha pensado en utilizar a los nanotubos como herramientas para realizar reacciones específicas en sitios específicos de una molécula [18], por ejemplo una proteína. Esto se podría lograr funcionalizando el extremo de un nanotubo con un grupo activo, como por ejemplo un ácido carboxílico y atacar, colocando este tubo en un microscopio de fuerza atómica, una molécula en un lugar en particular.

También se ha pensado en los nanotubos, debido a sus propiedades eléctricas, como nanoalambres o los llamados alambres cuánticos [19,20,21], en donde los electrones fluirían dentro del nanotubo como agua en una tubería normal. Esto tendría un gran impacto en la industria de la electrónica y computación. Se pueden utilizar como emisores de electrones por efecto de campo [22] por ejemplo para monitores planos o microscopía electrónica.

Se ha encontrado que los nanotubos, debido a su estructura química y a la gran área superficial que presentan, pueden adsorber al H_2 a temperatura ambiente y presión atmosférica [23]. Este fenómeno puede ser revertido aumentando un poco la temperatura (alrededor de $300^\circ C$). El que presenten este fenómeno puede ser utilizado para construir contenedores de hidrógeno seguros, ya que no es un recipiente a presión y además el hecho de que estén adsorbidos disminuye el riesgo de que reaccionen violentamente en una combustión. Esta herramienta sería clave para la utilización del hidrógeno como combustible en forma comercial y segura.

Otra aplicación puede ser como detectores de ciertos gases, en especial del oxígeno, debido también al fenómeno de adsorción y a que presenta un cambio en la conductividad eléctrica proporcional a la cantidad de gas absorbido [24].

Recientemente se ha logrado fabricar un dispositivo mecánico con nanotubos. Se ha logrado construir pinzas nanométricas con dos nanotubos que cierran al aplicar un voltaje eléctrico [25]. Estas pinzas serían capaces de tener el tamaño y la precisión de remover, por ejemplo, una mitocondria de una célula. La fotografía de SEM presentada en la publicación en donde se dio a conocer este dispositivo se muestra a continuación:

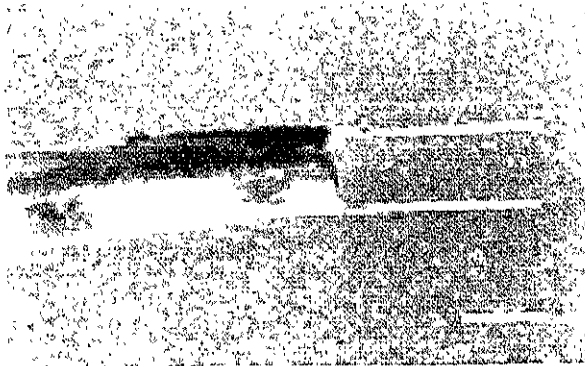


Figura 14 Imagen de nanopinzas
construidas con nanotubos
de carbono [25].
La escala equivale a $1\ \mu m$

Como se puede observar, muchas de estas aplicaciones necesitan de que se estudie aún más a los fullerenos y nanotubos para poder entender mejor sus propiedades y poderlas aprovechar al máximo.

Desarrollo experimental

La síntesis de nanotubos de carbono en el interior de un sustrato poroso se lleva a cabo básicamente en dos etapas:

1. Fabricación del sustrato poroso y depósito de catalizador metálico
2. Crecimiento de los nanotubos por CVD

Fabricación del sustrato

Para realizar las pruebas preliminares necesarias para fijar ciertos parámetros experimentales, sobre todo las condiciones del horno (temperatura y concentración de gases) se hicieron corridas en muestras de alúmina comercial cubiertas por una película metálica de níquel colocada por pulverización catódica o *sputtering*.

En la pulverización catódica el material o sustrato a depositar es bombardeado por partículas en forma de iones con una gran energía. Estos iones son producidos por *descarga entre dos electrodos que se insertan en la cámara de deposición, en los cuales se aplica una diferencia de potencial elevada*. Cuando la presión en el sistema de vacío se sitúa en un valor alrededor de 10 mTorr, se produce una *descarga (de plasma) entre los dos electrodos si el potencial es lo suficientemente elevado*. Las propiedades conductoras de un gas a presión reducida a su vez están originadas en la ionización de las moléculas de propio gas por el potencial presente entre los dos electrodos.

En la técnica de *sputtering* se aprovecha de este proceso utilizando como cátodo el material que se pretende depositar y como gas para producir iones que bombardean al cátodo un gas inerte cuyos átomos posean una gran masa, por ejemplo el argón. Al ser un gas inerte sus átomos reaccionan poco con el cátodo o blanco al incidir sobre él. Al mismo tiempo, debido a que las partículas del gas tienen una masa elevada y están acelerados a

un potencial relativamente alto, los átomos bombardeantes arrancan tras el impacto una cierta cantidad de átomos del blanco. De esta forma el blanco emite partículas de material que pueden ser recogidas en un sustrato convenientemente colocado, sobre el cual se depositan las partículas en forma de película delgada.

El dispositivo se esquematiza en la siguiente figura.

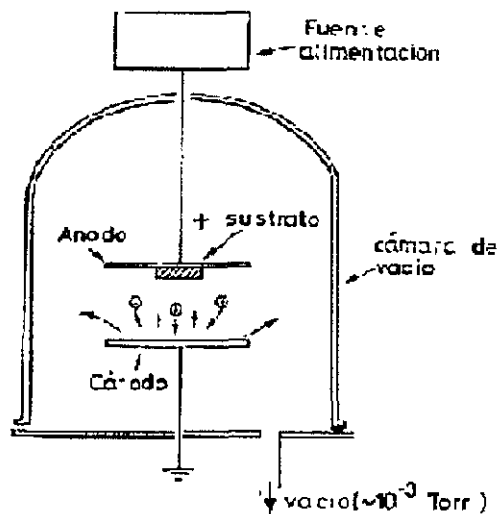


Figura 1 Dispositivo para sputtering

El depósito níquel sobre las muestras de alúmina se llevo a cabo en el Instituto de Física de la UNAM.

Alúmina porosa

La película de alúmina porosa se produce electroquímicamente sobre una placa de aluminio de super alta pureza mediante la serie de pasos que se describen a continuación:

Se corta un pequeño pedazo de una barra de aluminio y se deforma mecánicamente hasta formar una lámina utilizando una prensa hidráulica. Se tiene que realizar esto con mucho cuidado para evitar que se le hagan marcas profundas a la muestra ya que la calidad de la superficie es muy importante, esto se puede mejorar emparedando el aluminio entre dos placas de otro metal más duro y plano (por ejemplo navajas de *exacto*).

Después se recortan pedazos más pequeños (de un centímetro aproximadamente) y se vuelven a aplanar con el mismo método.

Las muestras se tienen que pulir mecánicamente para lograr una superficie suficientemente plana. Para ello se sujetan en un soporte metálico más grande por medio de un pegamento. Se pulen utilizando primero una lija gruesa, aproximadamente 300, después una de menor grosor, 400, y finalmente una 600; siempre quitando las líneas de la medida anterior de lija de manera perpendicular. Una vez que se pulió manualmente la pieza con la lija de 600 se pule utilizando una máquina pulidora con polvo de alúmina grueso y después con polvo fino (aproximadamente 1 μm).

Posteriormente se despegan las muestras con acetona y ultrasonido. Se le da la vuelta y se pega otra vez a fin de pulir el otro lado repitiéndose todos los pasos anteriores. Es muy importante tener, de aquí en adelante, mucho cuidado en el manejo de la superficie de la muestra para evitar dañarla.

Para recocer las muestras de aluminio se colocan en una mufia a 550°C aproximadamente por 24 horas. Es necesario realizar el recocido para eliminar tensiones

dentro del material y poder obtener una mejor muestra posteriormente, evitando que estas tensiones se liberen en el momento de realizar la deposición química.

Previo al electropulido se limpian las muestras, una vez que salieron de la mufla y se enfriaron, en solución caliente de Na_2CO_3 0.24M para quitar la alúmina de la superficie aproximadamente por 5 minutos. Posteriormente se enjuagan en agua destilada y se dejan secar.

El electropulido se lleva a cabo en una solución 5:1 Etanol/ HClO_4 . Utilizando un electrodo de grafito como ánodo y la muestra como cátodo. Se aplica un voltaje de 18 V y se mantiene aproximadamente 5 minutos hasta que la superficie quede como espejo. Es recomendable colocar primero el aluminio y después el grafito para evitar que se pule de manera no uniforme. Es necesario repetir el procedimiento por ambos lados de la muestra.

Las muestras se vuelven a limpiar con Na_2CO_3 0.24 M caliente, para quitar la nueva película de alúmina que se forma por el electropulido. Después se introducen en una solución de HNO_3 al 36% para neutralizar la solución básica anterior por aproximadamente 20 segundos, para después enjuagar la muestra en agua tridestilada.

Ya que las muestras han sido pulidas y limpiadas, están listas para crecer sobre ellas la película de alúmina porosa. Para tal fin se arma un dispositivo de la siguiente manera:

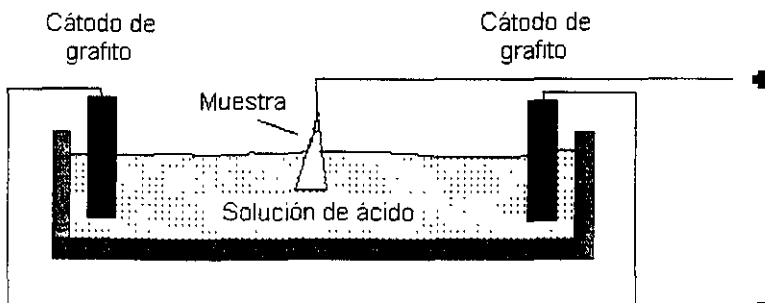


Figura 2 Dispositivo para la anodización electroquímica del aluminio.

La solución utilizada como electrolito es de ácido sulfúrico u oxálico, aproximadamente al 15%. La muestra se coloca en el ánodo y se utilizan simultáneamente dos cátodos de carbono para atacar ambos lados de la muestra, tal y como se muestra en la figura. La temperatura de trabajo se debe mantener constante entre 9°C y 12°C mediante un flujo de agua fría que proviene de un baño refrigerado.

La formación de la película porosa se puede llevar a cabo de dos maneras distintas: de una etapa y de dos etapas.

En el método de una etapa se aplica un voltaje determinado a corriente directa (DC) por 5 minutos, después es aumentado el voltaje y mantenido ahí por 25 minutos. Finalmente el voltaje se disminuye gradualmente hasta el valor original.

Para el caso de la anodización en dos etapas, se lleva a cabo una anodización preliminar por cuatro horas para formar una capa gruesa de alúmina. Después esta capa se remueve en ácido fosfocrómico (mezcla de ácido crómico y fosfórico) a 60°C por 12 horas. La segunda etapa de anodizado se lleva a cabo durante una hora logrando así un arreglo hexagonal de los poros. Para ambas etapas el potencial aplicado es el mismo.

Al finalizar el tiempo de anodizado es necesario cortar el potencial súbitamente desconectando los electrodos para evitar irregularidades en los poros.

Después la muestra se limpia en ultrasonido por 1 o 2 minutos. Las muestras se limpian en agua tridestilada y para conservarlas limpias se mantienen sumergidas en agua tridestilada.

Para facilitar la deposición del catalizador dentro de los poros es recomendable aumentar sus diámetros mediante una solución de 0.1 M de H_3PO_4 a 35°C en la cual se sumergen las muestras por 20 minutos.

El depósito de Co en el fondo de los poros de la película de alúmina se lleva a cabo electroquímicamente utilizando corriente alterna (AC) con un potencial de 15 voltios a 60 Hz por 40 segundos. Se utilizó una solución electrolítica que consiste en 5% de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 2% de H_2BO_3 a 20°C.

Crecimiento de los nanotubos por CVD

El método seguido para el crecimiento de los nanotubos de carbono fue básicamente una modificación a la de técnica de Deposición Química Reactiva (CVD en sus siglas en inglés).

La Deposición Química Reactiva consiste en la reacción de uno o varios gases para dar un nuevo producto, normalmente en forma de película delgada que puede ser depositada en un sustrato. La técnica es relativamente simple y consta fundamentalmente de un reactor al cual se hacen llegar los gases de reacción. El reactor a su vez lleva una boca de salida para evacuar la atmósfera inicial de aire y eliminar también los gases o subproductos de la reacción. Con objeto de conseguir las condiciones adecuadas de reacción de los gases es preciso calentar el reactor, ya que en los casos más frecuentes los gases no reaccionan a la temperatura ambiente. En la técnica de CVD, se dice que la reacción de los gases ha de ser activada en la superficie del sustrato. Esto implica que la reacción se ha de verificar en la misma superficie del sustrato para que se forme una película de material sobre él. En estos casos, el sustrato no juega un papel pasivo, sino que también actúa a modo de catalizador de la reacción. En nuestro caso el gas reacciona dentro de los poros de la matriz de alúmina para formar estructuras tridimensionales y no una película.

Cámara de CVD

Teniendo como base ciertos trabajos anteriores [6-10], se concluyó que la manera más fácil de realizar el experimento era modificando un horno tubular existente para que pudiera servir como cámara de CVD.

El horno utilizado es un horno tubular de cuarzo no cristalino. El calor se proporciona por medio de una resistencia eléctrica y todo se encuentra cubierto por fibra de silicio como aislante térmico.

Las tapas de ambas orillas del tubo están hechas de teflón y cuentan con orificios para el flujo de gas.

Se requieren de tres gases distintos para la formación de nanotubos de carbono: Acetileno que es la fuente de carbono, Hidrógeno que se utiliza para reducir al catalizador metálico (Co) y Nitrógeno que sirve como medio de dilución. Se introducen mezclados, primero el hidrógeno/nitrógeno y después acetileno/nitrógeno por lo que fue necesario instalar un dispositivo adecuado para su mezclado previo y para regular sus flujos. El dispositivo utilizado se muestra en la figura 3.

Las muestras se colocan en una pequeña charola de alúmina que mediante un alambre se coloca en el centro del horno.

Flujo de los gases

Los flujos de los tres gases utilizados para la síntesis de nanotubos son regulados mediante una serie de válvulas y medidos mediante un flujómetro de burbuja. El gasto total de la mezcla de gases se mantiene durante todo el experimento aproximadamente a 100 ml/min.

Durante la corrida experimental se utilizan mezclas de estos gases. Las mezclas se llevan a cabo dinámicamente en una conexión en cruz. Al principio se utiliza una mezcla de nitrógeno/hidrógeno 70/30 para reducir al catalizador metálico, después se cambia a una mezcla nitrógeno/acetileno 90/10 para formar los nanotubos y finalmente se utiliza nitrógeno puro para mejorar las paredes de los tubos. Es necesario en todo momento la ausencia de oxígeno ya que en presencia de éste, el acetileno formaría compuestos oxigenados de carbono y no se llevaría a cabo la reacción de síntesis de nanotubos; Además estamos calentando los gases hasta 650°C y el hidrógeno junto al oxígeno hacen

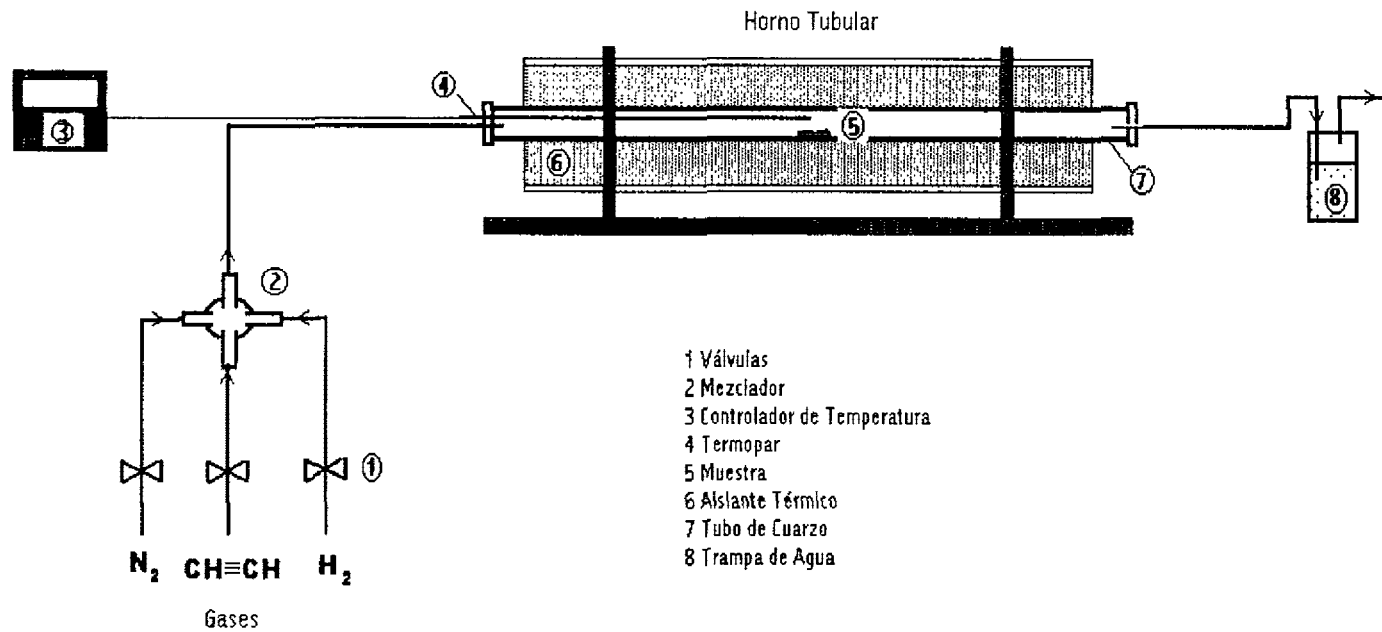


Figura 3 Esquema de sistema de CVD

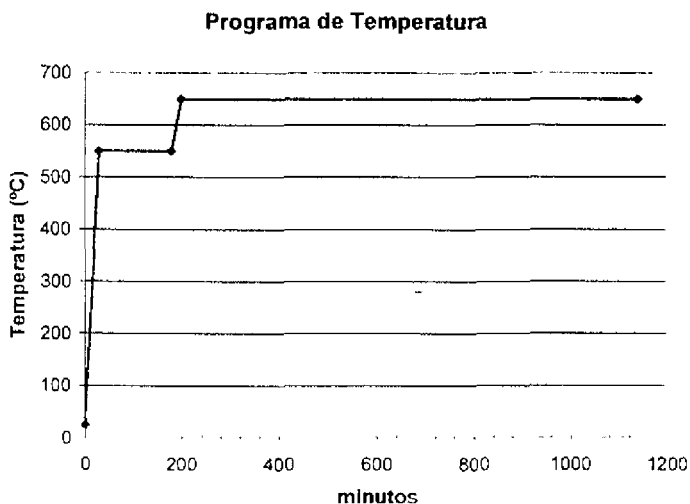
una mezcla detonante. Al iniciar cada corrida experimental es necesario purgar las líneas y el horno adecuadamente para eliminar todo el aire presente en estas.

A la salida del horno se coloca una trampa de agua para evitar que entre aire debido a algún imprevisto, como la ausencia de flujo de gas.

Control de temperatura

Como ya se ha mencionado anteriormente para la formación de nanotubos de carbono es necesario que el gas (en este caso el acetileno) se encuentre a cierta temperatura. La temperatura que se utilizó para lograr la descomposición del gas acetileno y lograr la formación de nanotubos de carbono fue de aproximadamente 650°C.

El control de la temperatura se llevó a cabo mediante un controlador electrónico programable Omega modelo 2010 con entrada para un termopar de tipo K. Este termopar se sujeta de una de la tapas del horno y tiene una longitud tal que queda justo encima de la muestra, de manera que el sensado de temperatura se realiza lo más cercano a la temperatura de la muestra. Con este controlador es posible programar una serie de rampas y mesetas de temperaturas necesarias para la síntesis. En la siguiente gráfica de



temperatura contra tiempo se muestra el programa utilizado durante una corrida experimental en el horno.

En la figura anterior podemos observar que se lleva a cabo un aumento en la temperatura hasta 550° C durante la primera media hora. Durante este lapso de tiempo se hace pasar por el horno un flujo de nitrógeno, que sirve para desplazar el aire que pudiera estar dentro del horno. Después se mantiene esta temperatura por una hora y media, mientras tanto se hace pasar la mezcla de nitrógeno/hidrógeno. Durante los siguientes veinte minutos se incrementa la temperatura hasta los 650°C, que es la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, y se cambia la mezcla de gas por la de acetileno/nitrógeno. Se mantiene la temperatura y la mezcla gaseosa por 3 horas. Posteriormente se cierra el flujo de acetileno y se hace pasar las siguientes 15 horas nitrógeno puro, manteniéndose la temperatura de 650°C.

Una vez terminada la corrida experimental se deja enfriar el horno y no se retiran las muestras hasta que se haya llegado a la temperatura ambiente, de lo contrario se corre el riesgo que la película de alúmina se rompa debido a la diferencia de temperaturas.

Caracterización

Debido a su estructura tan singular y su diminuto tamaño la caracterización de los nanotubos de carbono se lleva a cabo principalmente por medio de microscopía electrónica tanto de barrido como de transmisión. Cada una de estas técnicas nos permite observar características diferentes de la muestra obtenida. Por ejemplo la microscopía de barrido nos puede mostrar los nanotubos en la matriz de alúmina porosa, mientras que la microscopía de transmisión nos permite obtener una imagen de un solo tubo.

A continuación se muestra una tabla comparativa entre algunas de las técnicas de microscopía actuales.

Microscopio	Resolución Aproximada	Aumentos	Fuente de luz	Tipo de muestra
Simple vista	100 μm	--	Luz visible	Cualquiera
Microscopio óptico	100 nm	0 – 1500 X	Luz visible	Superficies
Microscopio Electrónico de Barrido	10 nm	100 – 200,000X	Haz de electrones	Superficies
Microscopio Electrónico de Transmisión	0.5 nm	1000 – 300,000 X	Haz de electrones	Capas delgadas (~100 nm)
Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución	0.1 nm	3000 – 1,000,000 X	Haz de electrones	Capas delgadas (~100 nm)

En los microscopios electrónicos, los electrones atraviesan o chocan contra la muestra y los mismos u otros diferentes salen de ella para formar la imagen.

Microscopía electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) consta esencialmente de una columna, que debe estar en vacío, donde se encuentra el sistema de iluminación: cañón de electrones, sistema de lentes electromagnéticas (condensador, objetivo y proyectoras) una pantalla de proyección y una cámara fotográfica que debe trabajar también a vacío. A continuación se muestra un esquema de este tipo de microscopio.

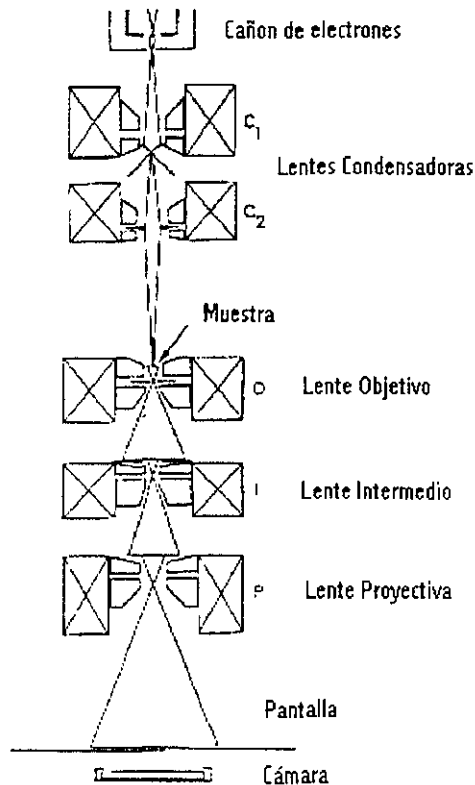


Figura 4 Esquema de microscopio electrónico de transmisión.

Una imagen de un microscopio de transmisión nos proporciona información acerca de la estructura interna de las muestras, ya que la imagen obtenida se genera por los electrones que atraviesan la muestra. El microscopio de transmisión puede obtener tanto imágenes directas de la estructura de secciones delgadas de muestra, como de diagramas de difracción orientados.

Las muestras obtenidas deben de ser tratadas antes de introducirlas al microscopio de transmisión, debido a que no es posible ver los nanotubos de carbono en su matriz de alúmina porosa. Es necesario eliminar la matriz de alúmina y lograr una suspensión de nanotubos en un solvente. Se utiliza una solución acuosa de sosa 0.1M para disolver a la alúmina y de esta manera liberar los tubos. Después los nanotubos son puestos en suspensión de tolueno y de esta suspensión se toma una gota que se coloca en una gradilla especial para el microscopio. Debido a que se debe de generar un potencial dentro del microscopio, las muestras deben de ser conductoras.

Microscopía electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es similar al de transmisión en que ambos emplean un haz de electrones para iluminar las muestras. Sin embargo, la forma en que las imágenes son producidas y aumentadas son totalmente diferentes. El microscopio de barrido se utiliza principalmente para estudiar la superficie de muestras más gruesas. En la siguiente figura se muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido con sus principales componentes.

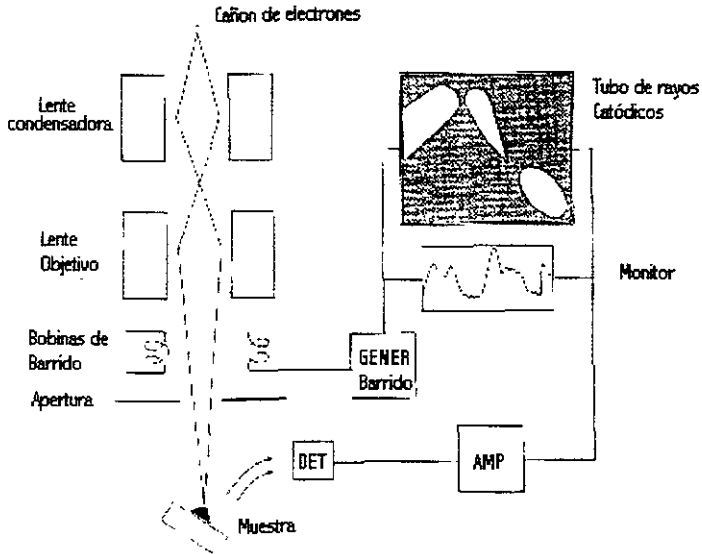


Figura 5 Esquema de microscopio electrónico de barrido.

El haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz de electrones que proviene del detector como el foco son barridos de forma similar a la de un receptor de televisión dando lugar a la imagen ampliada.

El voltaje de aceleración de un microscopio de barrido se encuentra entre 2kV y 40 kV, bastante más bajo que el de un microscopio electrónico de transmisión (80 – 400kV), de ahí su diferencia en el aumento y resolución.

Resultados

Las imágenes que se presenta a continuación provienen de diversos ensayos experimentales en los cuales se modificaron algunos parámetros. Los resultados se encuentran acomodados de la siguiente manera:

1. Nanotubos no alineados
2. Alúmina porosa
3. Nanotubos alineados en una matriz de alúmina porosa
4. Nanotubos ramificados y en ausencia de catalizador metálico

Nanotubos no alineados

Los primeros resultados obtenidos fueron nanotubos que crecieron en un sustrato de alúmina cubierto por una película de níquel por una pirólisis de acetileno a 650°C en dilución con nitrógeno al 10%. Las estructuras obtenidas no son uniformes, pero son en general de varias micras de longitud y con un gran diámetro.

Además claramente se puede observar que los nanotubos no se encuentran

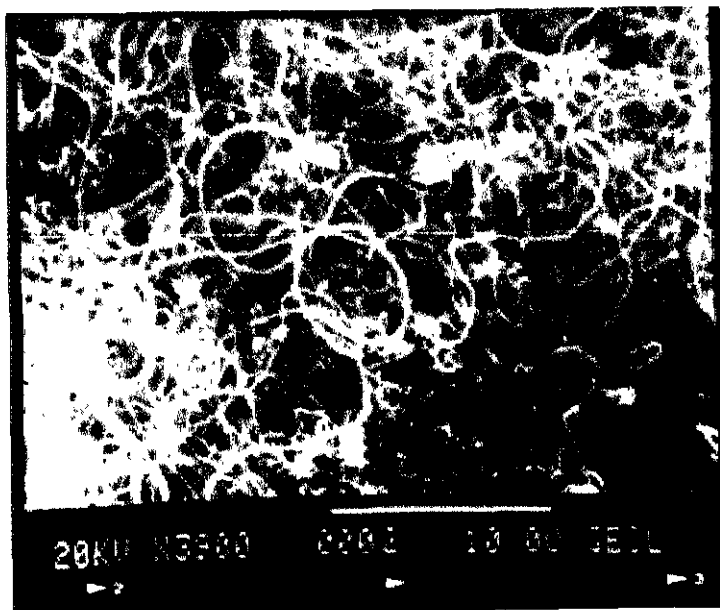


Figura 1 Imagen por SEM de nanotubos en sustrato de alúmina con película de Ni

alineados sino más bien forman una especie de madeja.

En la micrografía anterior se puede observar que la longitud de los tubos pasa de las 10 μm y los diámetros oscilan entre 100 y 200 nm. Además en las puntas de estas estructuras se presentan ciertos puntos blancos, que son muy probablemente partículas metálicas; por lo tanto la idea de un crecimiento del tubo desde la base del sustrato hacia arriba, llevando consigo una partícula de catalizador metálico, parece que puede aplicarse a este caso.

Como ya se mencionó anteriormente sus diámetros y longitudes no son iguales por lo que se puede pensar que existen puntos más favorables para el crecimiento de los nanotubos que otros. Probablemente esto es debido a la topología del sustrato, (ya que ésta no era totalmente plana sino que tenía ciertas irregularidades) a la forma en que estaba colocada la muestra, la forma en que el gas incidía sobre diferentes puntos de la muestra etc.

Debido a la magnitud de los diámetros encontrados existe la posibilidad de que las estructuras formadas sean fibras de carbono y no nanotubos de carbono o bien que se hayan formado los dos tipos de estructura a la vez.

También se llevó a cabo un experimento en donde en lugar de utilizar un sustrato con catalizador se utilizó directamente un pedazo metálico del catalizador. La siguiente imagen es el resultado de ello.

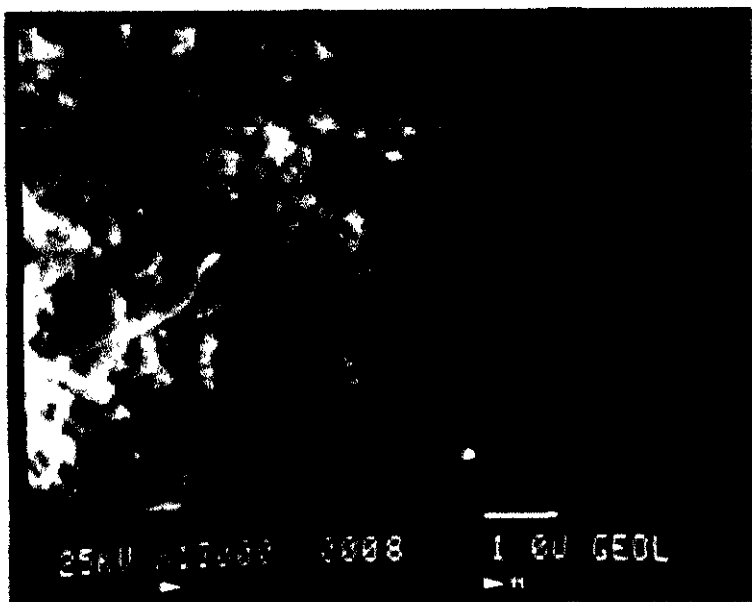


Figura 2 Imagen SEM de nanotubos en forma de espiral sobre alambre de cobalto.

En la figura 2 se muestra que también se formaron nanotubos en forma desordenada usando como sustrato el catalizador metálico puro. Sus diámetros parecen ser más pequeños (el nanotubo más grande en la foto es de aproximadamente 125 nm). En estos tubos también se puede notar la presencia del catalizador metálico en la punta. Se observó además la presencia de tubos en forma de espiral o "resorte" que no se encontraron en el sustrato con níquel, este tipo de estructuras se reportan en el libro de *Ebbesen Thomas W.*

El desorden que presentan los nanotubos en los experimentos anteriores hace pensar que un sustrato simple (es decir sin ninguna modificación como enmascaramientos, poros o ataques químicos previos) sí promueve el crecimiento de nanotubos (posiblemente no como especies únicas) pero éstos crecen "libremente" sin ningún tipo de alineamiento o uniformidad entre ellos.

Alúmina Porosa

Aunque la síntesis y caracterización de alúmina porosa no es el objetivo principal de este trabajo, se presentan a continuación algunas imágenes obtenidas por la técnica de microscopía de fuerza atómica de las muestras utilizadas. Resulta importante el estudio del sustrato utilizado ya que, como se mostrará posteriormente, de este dependen las características de los nanotubos sintetizados.

Dependiendo de los diferentes parámetros utilizados a la hora de realizar el anodizado del aluminio es posible obtener poros con distintas características. Algunas de las variables más importantes que intervienen en este proceso son: tipo de muestra, número de etapas, temperatura, solución electrolítica, voltaje aplicado así como la forma de aplicación de éste y tiempo principalmente. Cada una de estas variables afecta algún paso de la formación de alúmina porosa:

1. Se lleva a cabo una migración iónica del sustrato hacia la solución que inicialmente forma una capa límite (*barrier layer*) que, en total ausencia de un electrolito capaz de disolverlo, permanecerá como tal.
2. Cuando existe un electrolito capaz de disolverlo, un proceso de conversión comienza a llevarse a cabo cuando la capa límite llega a tener un cierto espesor. Se lleva a cabo una conversión de la capa límite a una película porosa.
3. La conversión de la capa límite a una película porosa se vuelve una función de la densidad de corriente, la temperatura del electrolito, tiempo y en cierto grado, a la concentración del electrolito.
4. Se lleva a cabo, en menor cantidad, una disolución de la película porosa por la acción química del electrolito.

A continuación se muestra un esquema transversal de la formación de la película de alúmina porosa.

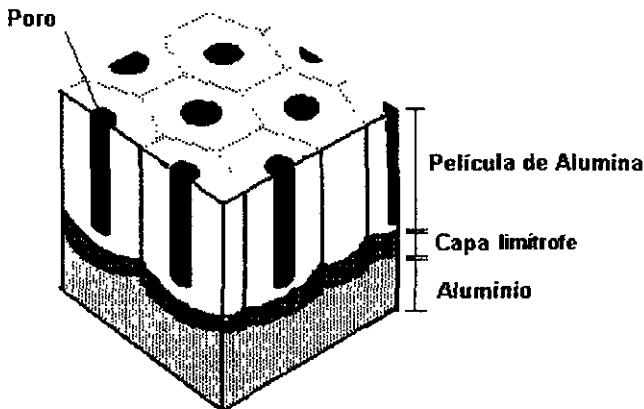


Figura 3.- Esquema transversal del sustrato Al - Al₂O₃

Se puede resumir, por lo menos de manera cualitativa, el efecto de las variables anteriormente citadas como se muestra a continuación:

Diámetro del Poro

<i>Solución Electrolítica</i>	<i>Diámetro de poro</i>
Acido Oxálico	~32 nm [8]
Acido Sulfúrico	~12 nm [15]

Hay que recordar que estos diámetros pueden ser aumentados por un ataque químico posterior con ácido fosfórico.

Tipo de proceso

<i>Tipo de proceso</i>	<i>Disposición de poros</i>
1 etapa	Desordenada
2 etapas	Ordenada en forma hexagonal

Se utilizaron ambos procesos debido a que uno nos permitía obtener un arreglo más ordenado de nanotubos (2 etapas), mientras que el otro nos permitía preparar muestras con mayor rapidez cuando el orden de éstos no era esencial (1 etapa).

Voltaje utilizado

Voltaje	Tipo de poro
40 V	Recto
60 V	Ramificado

Se trabajó con estos dos diferentes voltajes debido a la posibilidad de obtener nanotubos de carbono ramificados, que como se mostrará posteriormente, fue posible.

La figura 4 presenta una imagen, por medio de microscopía de fuerza atómica, de la película porosa de alúmina que se formó electroquímicamente por un método de dos etapas a 40 voltios utilizando como electrolito ácido oxálico.

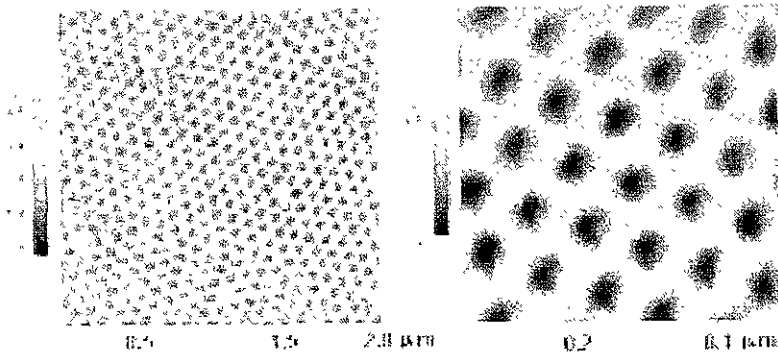


Figura 4 Imagen por AFM de película de alúmina porosa.

Se observa como los poros se encuentran ordenados en forma similar a un panal conservando un arreglo hexagonal. El diámetro de los poros mostrados (que se logró mediante un ensanchamiento con ácido fosfórico) es de aproximadamente 50 nm.

Se estudió también la capa límite de la muestra como posible responsable de la formación de poros rectos o ramificados, así como su relación con el voltaje aplicado.

Se encontró que la formación de ramificaciones en los poros de la película de alúmina porosa es resultado del crecimiento inestable de esta película debido al alto voltaje (60 V). La microscopía de fuerza atómica se utilizó para caracterizar la alúmina porosa [26] y se obtuvieron imágenes de las capas límite tanto de alúmina con poros rectos como de alúmina con poros ramificados.

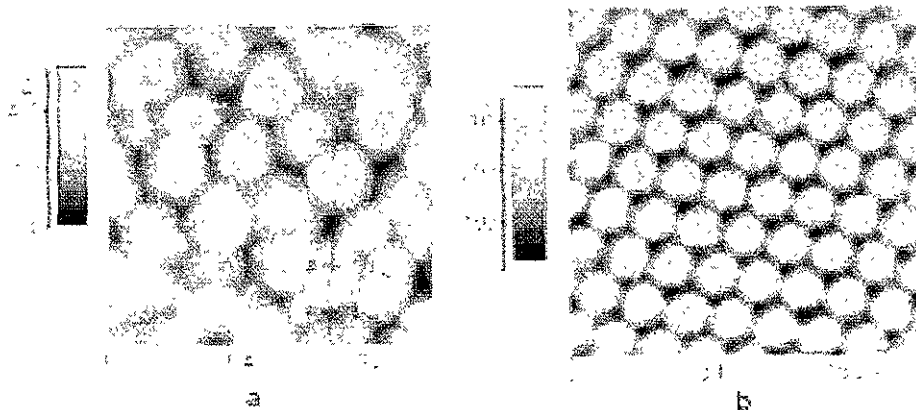


Figura 5.- Capa limítrofe de (a) poros ramificados (b) poros rectos.

cuanto a la morfología de esta hemisferas de la capa de barrera; mientras que en el caso de los poros rectos (formados en dos etapas utilizando 40 V) conservan un orden hexagonal y son del mismo tamaño (160 nm), las del caso de poros ramificados (60 V) son desordenadas, muchas de ellas de formas elipsoides algunas son de mayor tamaño (100 – 250 nm).

De las películas de alúmina con poros rectos se obtuvieron nanotubos de carbono rectos y de las películas con tubos ramificados se obtuvieron nanotubos ramificados. Por lo tanto, el sustrato utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono es crucial para determinar las características morfológicas de estos.

Nanotubos alineados en una matriz de alúmina porosa

Para identificar la presencia de nanotubos sintetizados por el método ya descrito, fue necesario utilizar la técnica de microscopía electrónica.

En la figura 6 se muestra una fotomicrografía por microscopía electrónica de barrido de un conjunto de nanotubos alineados que aún se encuentran en el sustrato de alúmina.

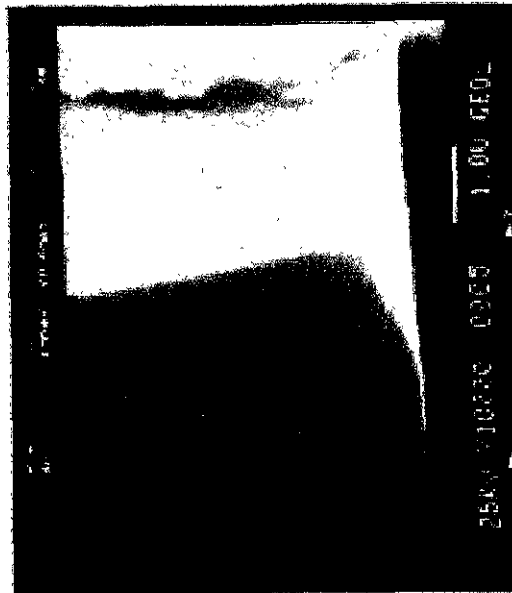


Figura 6 Imagen por SEM de nanotubos de carbono en matriz de alúmina porosa. La escala es igual a 1 μ m

La foto se tomó en una de las orillas laterales de la muestra. Se encontró, como se explica más adelante, que la alúmina marca hasta donde crecen los tubos, ya que al parecer al no haber superficie libre en el poro no se lleva a cabo la pirólisis del acetileno y por lo tanto el tubo no continúa creciendo. Fue necesario eliminar parte de la película de alúmina por medio de una solución de NaOH para poder tomar las imágenes. Los nanotubos se encuentran unidos entre sí, manteniendo su orden, por medio de fuerzas de Van der Waals. Se puede ver que los nanotubos son de diámetro similar y de longitud idéntica, por lo que se puede decir que su crecimiento fue uniforme.

Para poder realizar un mejor análisis de los nanotubos obtenidos fue necesario que se tomaran fotografías a un mayor aumento, por lo que se utilizó la microscopía electrónica de transmisión. Esta técnica nos proporciona un dato extra, en la microscopía de transmisión las paredes de los nanotubos perpendiculares al haz de electrones son fácilmente identificables, ya que son la porción que más obstruye el paso de los electrones por lo tanto son la parte más oscura de la imagen; mientras que la demás superficie del nanotubo es relativamente transparente. Este fenómeno no se produce en otras estructuras de carbono de diámetros pequeños, como las fibras, ya que se encuentran "rellenas" y obstruyen el haz de electrones de manera uniforme.



Figura 7 Imagen por TEM de nanotubos de carbono. La escala es igual a 100nm.

En la figura 7 se pueden observar perfectamente 4 nanotubos de carbono que se encuentran alineados. Sus diámetros son bastante similares teniendo un valor de aproximadamente 50 nm. Se puede observar en uno de ellos que su interior se encuentra parcialmente cerrado aunque después continúa, esto debido probablemente a que algunas de las paredes internas se cierra mientras que la exterior continuó creciendo.

El obtener nanotubos de carbono alineados, de longitud y diámetro uniforme colocados de manera perpendicular a una superficie, es posible mediante el uso de un sustrato de alúmina porosa.

Nanotubos ramificados y en ausencia de catalizador metálico

El estudio sobre las condiciones de formación de la alúmina porosa llevó a obtener poros en la alúmina que no eran rectos, sino más bien ramificados. Estas ramificaciones de los poros fueron copiadas por los nanotubos tal y como estos copiaron la estructura lineal de los poros rectos. La síntesis de estos tubos ramificados se llevó a cabo exactamente igual a la de los tubos rectos, lo único que cambió fue el tipo de sustrato.

La figura 8 muestra un paquete de estos tubos:

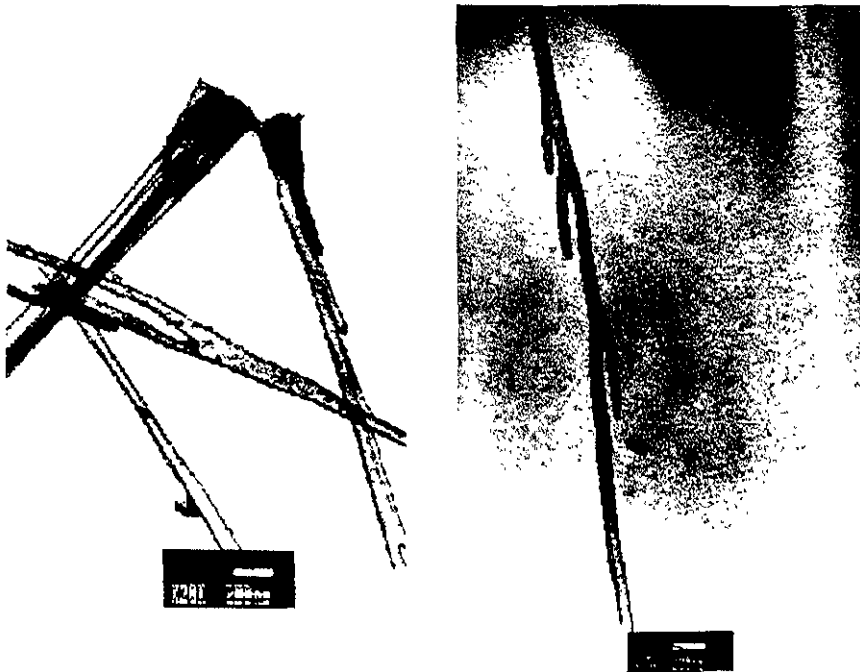


Figura 8.- Imagen por TEM de nanotubos de carbono con ramificaciones
La escala es igual a 2 μm

Aunque en la figura anterior los tubos parecen rectos se puede apreciar con un poco de cuidado que sus paredes no son rectas debido a la presencia de ramificaciones.

- En esta imagen se puede mostrar también que los nanotubos tienden a permanecer en paquetes, su dispersión en un solvente como el tolueno es un tanto complicada lográndose parcialmente mediante irradiación con ultrasonido, aunque esto genera otros problemas como el que algunos de los tubos se rompan; esto muestra que existen fuertes fuerzas de atracción entre ellos. La longitud de estos es similar (aproximadamente de $12.6\ \mu\text{m}$) lo que habla otra vez de un crecimiento uniforme. Puede observarse que pareciera que los tubos se encuentran unidos por un extremo. Esto se debe a que en la superficie de la alúmina porosa se forma una capa de carbono amorfo que une a los tubos, esto se aprecia mejor en la siguiente figura.

La figura 9 presenta una mejor vista de los nanotubos ramificados



**Figura 9.- Imágenes por TEM de nanotubos ramificados
Escala igual a 200nm**

En las imágenes anteriores se muestran varios tubos con ramificaciones. Además se pueden observar en la imagen izquierda pequeños tubos rectos pegados a esta capa de carbono amorfo que los mantiene unidos. Los diámetros no son uniformes a lo largo del tubo. Se puede apreciar que el diámetro aumenta justo antes de que se presente una ramificación, el diámetro de los tubos antes de ramificarse es de 66nm, y aumenta casi hasta el doble justo antes de separarse. Las ramificaciones tienen prácticamente el diámetro del tubo antes de separarse. Esto no es un caso general ya que también se presentan ramificaciones que tienen un diámetro menor al del tubo central, tal y como se muestra en la siguiente micrografía.

En esta imagen podemos observar que también se produjeron ramificaciones de

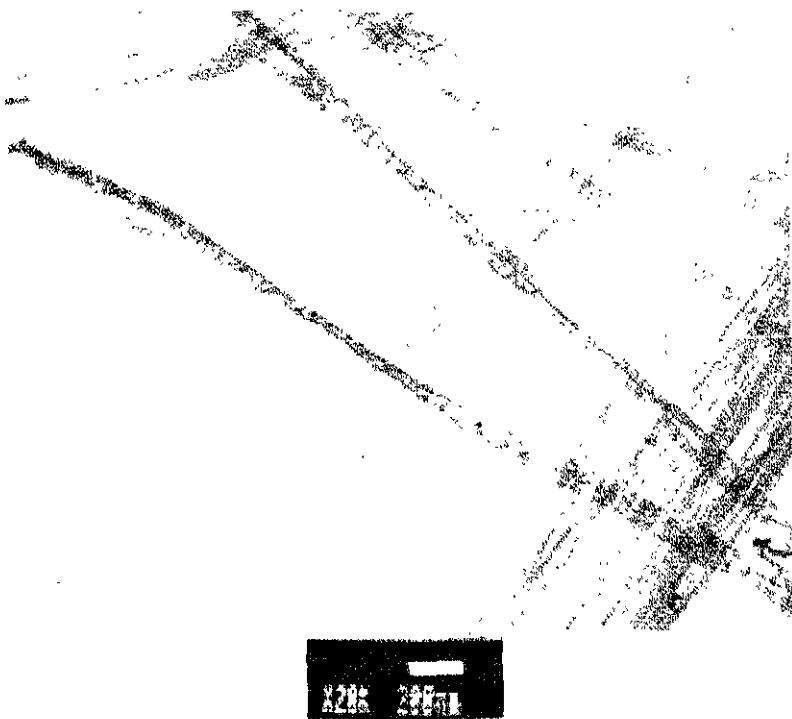


Figura 10. Imagen por TEM de nanotubos con ramificaciones
seguentes

diámetro mucho menor al tubo principal y que estas son de menor longitud. También formaron algunos tubos en donde la ramificación no creció y solo se presentan algunas protuberancias.

Con el fin de analizar la distribución y alineación de los nanotubos de carbono sintetizados se tomaron algunas fotografías de estos todavía soportados por el sustrato poroso.

La figura 11 muestra la parte superior de los nanotubos de carbono, es decir sus puntas. Al parecer los tubos se encuentran cerrados en la punta y a diferencia de los tubos obtenidos en la película de Ni no tienen partículas del catalizador en la punta. Esto indica que el mecanismo de formación de los nanotubos entre estos dos procesos es diferente.

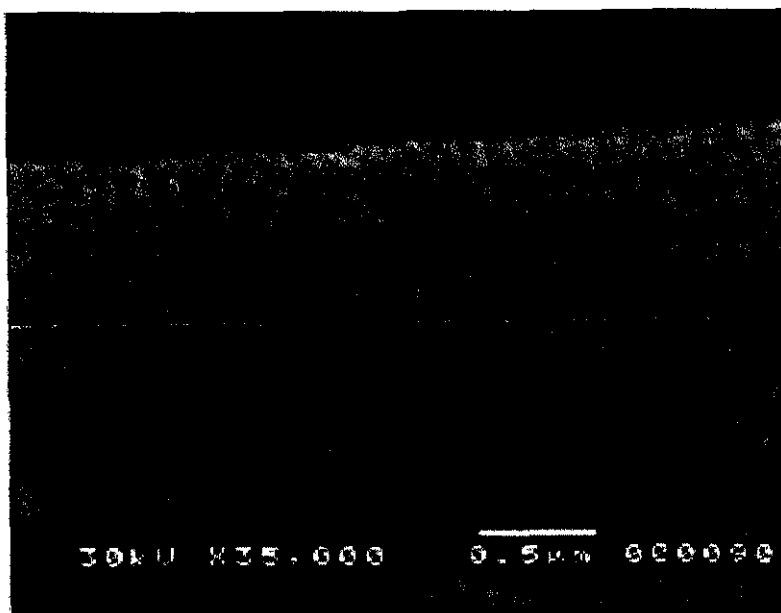


Figura 11 Imagen de nanotubos por TEM sobre alumina porosa.

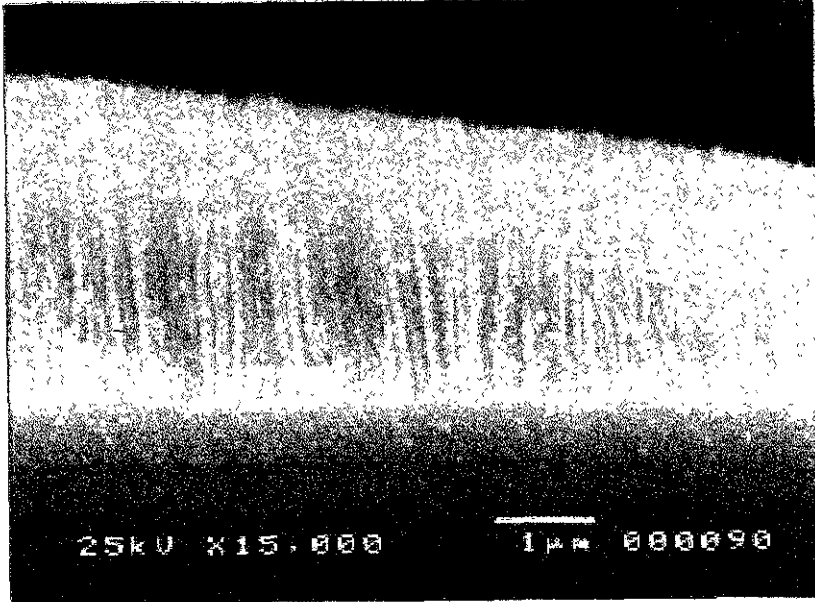


Figura 12.- Nanotubos ramificados perpendiculares al sustrato poroso. Imagen por SEM

La figura 12 muestra el conjunto de nanotubos que se encuentran todavía unidos a la matriz de alúmina porosa. Se observa que se encuentran perfectamente perpendiculares al sustrato y se alcanza a notar que algunos tienen ramificaciones.

También se llevaron a cabo algunos experimentos en donde no se depositó cobalto en los poros. El resultado fue que aún así se formaron nanotubos de carbono. Esto lleva a pensar que el cobalto no juega un papel tan importante en el crecimiento de los nanotubos de este tipo de técnica. El hecho de que los tubos sean prácticamente iguales con y sin Co indica que seguramente la superficie de Al_2O_3 actúa como catalizador de la pirólisis de acetileno. Se continúan realizando estudios sobre este punto para llegar a una conclusión sustentable sobre el particular.

Se llevaron a cabo pruebas en donde no se utilizó el mismo sustrato sino $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en polvo (la alúmina presente en la película porosa parece ser amorfa o nanocristalina). Lo que se obtuvo fue sólo la formación de una capa de carbono amorfo alrededor de la

partículas de óxido de aluminio. Por lo tanto la acción catalítica que presenta la alúmina porosa depende mucho de su morfología.

Finalmente cabe señalar que estudios por la técnica de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM por sus siglas en inglés) de las paredes de los tubos indican que éstas no están formadas por estructuras continuas sino que más bien están conformadas por varios segmentos.

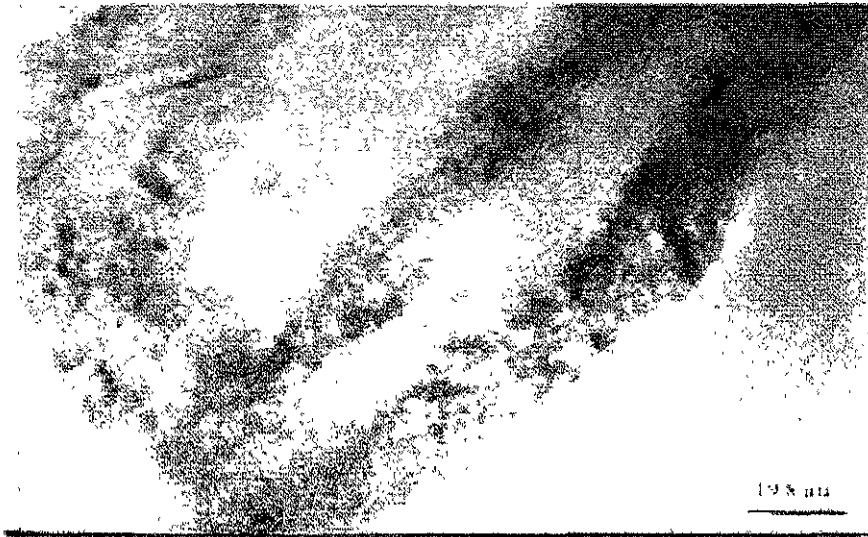


Figura 13 Imagen por HREM de un nanotubos de carbono obtenido por la pirolisis de acetileno.

Esto modificaría tanto las propiedades eléctricas y mecánicas de estos nanotubos de carbono.

Para obtener paredes de nanotubos con una mayor continuidad de fase puede ser necesario un mayor tiempo de recocido así como una mayor temperatura.

Estos resultados sientan las bases para llevar a cabo nuevos experimentos en donde se puedan controlar aún más las características de los nanotubos de carbono formados.

Futuros experimentos buscarán sintetizar nanotubos de menor diámetro, con grosor y estructura de las paredes controlados así como un estudio sobre las diferencias en las propiedades que presentan los tubos con ramificaciones. También se pretende crecer por una técnica similar un nanotubo sobre una punta de silicio para microscopía de fuerza atómica.

Todo esto con la visión de desarrollar a futuro aplicaciones útiles con estas nuevas estructuras de carbono.

Conclusiones

- Se demostró la factibilidad de obtener nanotubos de carbono alineados sobre una matriz de alúmina porosa por el método de pirólisis de acetileno.
- El diámetro, longitud y forma de los nanotubos de carbono sintetizados por la técnica aquí expuesta son controlados por la matriz porosa utilizada. Los nanotubos de carbono obtenidos reproducen la morfología de los poros del sustrato.
- La superficie de la alúmina parece actuar como catalizador de la pirólisis del acetileno formando nanotubos de carbono aún en ausencia de catalizador metálico.
- Las paredes de los tubos no están formadas por estructuras continuas como las obtenidas por el método de descarga de arco, sino más bien parecen estar conformadas por la unión de hojuelas de carbono. Esta diferencia estructural seguramente afectará las propiedades fisicoquímicas de los nanotubos por lo que se hace necesario continuar este trabajo con el objetivo de encontrar las condiciones experimentales adecuadas para grafitizar sus paredes.

Terminología

Composite ó Composito.- Material compuesto por dos o más tipos de materiales, por ejemplo, polímeros reforzados fibras de carbono.

Anisotropía.- Es cuando se presentan diferencias en un cuerpo dependiendo de la dirección espacial referida.

Dopado.- Se dice que un material está dopado cuando en se encuentran elementos ajenos a su composición normal.

Recocer.- Tratamiento térmico que se le aplica a ciertos materiales sólidos para liberar tensiones internas.

Cantilever.- Pieza metálica en forma de triángulo en el cual se encuentra soportada la aguja del microscopio de fuerza atómica (AFM).

Sputtering.- Terminio en ingles para la técnica de pulverización catódica.

SWNT.- Singlewall nanotube, nanotubo de pared sencilla.

MWNT.- Multiwall nanotube, nanotubo de pared múltiple.

CVD.- Chemical Vapor Deposition, Deposición Química Reactiva.

HPLC.- High Pressure Liquid Chromatography, Cromatografía líquida de alta presión.

AFM.- Atomic Force Microscopy, Microscopía de Fuerza Atómica.

SEM.- Scanning Electron Microscopy, Microscopía electrónica de barrido.

TEM.- Transmition Electron Microscopy, Microscopía electrónica de transmisión.

HRTEM.- High Resolution Transmition Electron Microscopy, Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Bibliografía

1. Ebbesen Thomas W. CARBON NANOTUBES, PREPARATION AND PROPERTIES. NEC Research Institute. Princetown New Jersey. CRC Press.1997
2. J.M Abella, A.M. Cintas. INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE MATERIALES. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN. Consejo superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1993.
3. D.S. Dresselhaus, G Dresselhaus P.C. Eklund. SCIENCE OF FURELLENES AND CARBON NANOTUBES. Academic Press. 1996
4. S. Yoshimura RPH Chang. SUPERCARBON SYNTHESIS, PROPERTIES AND APLICACIONES. Springer Verlag Berlin Heidelberg 1998

Referencias

- [1] Kroto,H.W., Heath, J.R., O ´Brien, S.C., Curl, R.f., Smalley, R.E., *Nature* (London),318, 162, 1985.
- [2] R.E Smalley Presentation " From balls to tubes to ropes: New materials from carbon" AIChE. January 4 1996.
- [3] Lowell D. Lamd and Donald R. Huffman. *J. Phys. Chem Solids*. Vol 54. No. 12, 1994
- [4] Iijima Sumio. *Nature*, Vol 354 , 7 novimebre 1991.
- [5] Ishigami M., Cumings J., Zettl A., Chen S. *Chemical Physics Letters*. 319 (2000) 457-459.
- [6] Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W., Wang J.H., Bush P., Siegal M.P., Provenico P.N., *Science*. Vol 282, 6 noviembre 1998
- [7] Fan S., Chapline M. G., Franklin N.R., Tomblor T.W., Cassel A.M., Dai H. *Science*. Vol 283, 22 enero 1999
- [8] Li J., Papadopoulos C., Xu J.M., Moskovits m. *Applied Physics Letters*. Vol 75, No. 3, 19 julio 1999

- [9] Jung Sang Suh, Jin Seung Lee. *Applied Physics Letters*. Vol 75, No. 14, 4 octubre 1999
- [10] Iwasaki T. Motoi T. Den Tohru. *Applied Physics Letters*. Vol 75, No. 14, 4 octubre 1999
- [11] Iijima S. Qin L.C. *Materials Letters*. 30 (1997) 311-314.
- [12] Cheung C.L. Hafner J.H. Lieber C.M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 10.1073
- [13] Martin C.R. *Science*. Vol 266. 23 diciembre 1994.
- [14] Smith R.L. Collins S.D. *J. Appl. Phys.* 71 (8), 15 abril 1992.
- [15] Diggle J.W. Downio T.C. Goulding C.W. *Chem Rev.* 1969; 69 (3)
- [16] Nakayama Y., Nishijima H. Akita S. Hohmura k., Shige h., Takeyasu K. *J. Vac. Sci. Technol.B* 18 (2), Mar/Apr 2000
- [17] Hafner J. http://cnst.rice.edu/mount.html/tips_rev.html
- [18] Wong S.S., Joselevich E. Wolley A.T. Cheung C.L., Lieber C.M. *Nature*. Vol 394 2 julio 1998.
- [19] Tans S.L., Devoret M.H., Dai H. Thess A. Smalley R.E. Geerlings L.J. Heben C. *Nature*. 386 (6624) 1997
- [20] Bockrath M. Cobden D.H. McEuen P.L. Chopra N.G. Zetti a. Smalley R.E. *Science*. 275 (5308) 1997.
- [21] Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H. Bennett J.W., Ghaemi H.F. Thio T. *Nature* 382 (6586) 1996.
- [22] Yumura m., Ohsima S., Uchida K., Tasaka Y., Kuriki Y. Ikazaki F., Saito Y., Uemura S. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 785-791
- [23] Chen P., Wu X., lin J., tan K.L. *Science* vol 285 2 julio 1999
- [24] Heize et al. United States Patent 5,334,351
- [25] Kim P., Lieber C.M., *Science* vol 286. 10 diciembre 1999
- [26] Sui. Y.C. Saniger J.M. Matter. Lett. (Aceptado)