

PURIFICATION OF MWCNT AND ITS CHARACTERIZATION BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

V. Hernández^a, J. Arévalo^{a*}, E. Plaza^a, L. Díaz^b, E. Sosa^b, R. Morales^a, R. Atencio^{a,b}

^a Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales

^b Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Laboratorio de Materiales para Tecnologías Emergentes.

*Corresponding author, e-mail: jarevalo@inzit.gob.ve, Phone: +58 (416) 0164864.

Recibido: Octubre 2012. Aprobado: Mayo 2013.

Publicado: Mayo 2013.

ABSTRACT.

Carbon nanotubes (CNTs) have been in recent years under studies due to its importance in the application for the preparation of new materials. One of the challenges after chemical vapor deposition (CVD) syntheses is the metallic and support removal. In this work we present the CNTs purification in acidic medium at various concentrations of hydrochloric acid, in order to evaluate the effects of acid on the morphology of the nanotubes and the reduction of residual metallic and support species. This study was performed using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive of X-ray (EDX) and thermogravimetric (TGA) techniques.

Keywords: Carbon nanotubes, Scanning Electron Microscopy, Purification, Energy Dispersive X-Ray, Thermogravimetric Analysis.

PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS MULTICAPA Y SU CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

RESUMEN

Los nanotubos de carbono (NTsC) ha sido en los últimos años objeto de estudios dada su importancia en la aplicación de nuevos materiales. Uno de los retos posteriores a la síntesis vía deposición química en fase de vapor (DQFV) es que el producto presenta residuos de material catalítico. Por tal motivo, en este trabajo se busca realizar la purificación en medio ácido (HCl) a distintas concentraciones, con el propósito de evaluar los efectos del ácido sobre la morfología de los nanotubos y la disminución de los residuos metálicos después del tratamiento. Este estudio se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, análisis elemental mediante espectroscopia de Rx por dispersión en la energía y análisis termogravimétrico (ATG).

Palabras Clave: Nanotubos de carbono, Purificación, Microscopía Electrónica de Barrido, Energía Dispersiva de Rayos X, Análisis Termogravimétrico.

INTRODUCCIÓN

Los Nanotubos de Carbono (CNT), fueron descubiertos en Japón por S. Iijima en 1991[1], durante los trabajos de investigación sobre fullerenos. El gran impacto de los materiales nanoestructurados es debido a que su gran superficie mejora sus propiedades tales como resistencia térmica, conductividad, alta flexibilidad, baja densidad, lo que abre caminos a una amplia diversidad de nuevas aplicaciones [2,3]. Por eso, están atrayendo un considerable interés como constituyentes de nuevos

materiales [3]. Dado que las aplicaciones de los NTsC han aumentado, se ha hecho necesario producirlos en gran cantidad y calidad. Por ello, se han desarrollado distintas técnicas para la síntesis y purificación de estos materiales [4]. Sin embargo, la mayoría de los procesos sintéticos generan mezclas de especies de carbono, restos del soporte y metales del catalizador [5,6]. De ahí la importancia de comprender y explorar las posibilidades de su purificación. Para esto se han desarrollado distintos

métodos de purificación, como: reflujo en condiciones ácidas, purificación vía microondas, oxidación térmica y oxidación química. Hasta la fecha, el método más común de purificación de NTsC es el empleo de ácidos minerales bajo condiciones de reflujo [7-11]. Dentro de las técnicas más comunes para el seguimiento de la pureza de NTsC se encuentra la microscopia electrónica de barrido (MEB) y el análisis termogravimétrico ATG.

En este trabajo se planteó realizar ensayos de purificación con ácido clorhídrico a varias concentraciones para evaluar su efecto sobre los nanotubos de carbono y calcular la disminución de las impurezas metálicas después del tratamiento ácido, mediante el análisis elemental de espectroscopia de Rx por dispersión en la energía y análisis termogravimétrico ATG y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

MATERIALES Y METODOS

Síntesis de los nanotubos de carbono

La síntesis de nanotubos de carbono se realizó por la metodología de deposición química en fase vapor (DQFV). Para ello se introdujo 50 mg de catalizador Fe-Co 4:1 soportado en carbonato de calcio (CaCO_3) en la cámara de reacción, usando C_2H_2 como fuente de carbono y Ar como gas de transporte, a una temperatura de 750 °C y un a flujo total de gases de 200 sccm a una proporción de 20/180 sccm respectivamente. La reacción se realizó en un tiempo de 15 min. Obteniendo porcentajes de rendimiento de 300 -600%.⁷

$$\eta(\%) = \left[\frac{m_{\text{ar}} - m_{\text{b}}}{m_{\text{br}}} \right] * 100$$

Tratamiento ácido

La purificación de los nanotubos de carbono (NTsC) se realizó mediante reflujo con ácido clorhídrico a diferentes concentraciones (5% v/v, 10% v/v, 20% v/v, 32,8% v/v) a una temperatura de 70±5 °C y agitación constante durante 3h. Transcurrido el tiempo de reflujo, el producto se filtró en vacío y se lavó con agua destilada

hasta lograr un pH neutro. Posteriormente el material obtenido fue secado a 150°C durante 1h.

Caracterización

Los NTsC fueron caracterizados en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca FEI, modelo Quanta 200, en modo de alto vacío, con imágenes obtenidas de electrones secundarios a una magnificación de 60kX con un voltaje de 30 keV y spot de 5.0. El análisis de EDX se realizó a una magnificación de 500X a 20 keV con spot de 5.0. El porcentaje de metales fue obtenido a través de la matriz de corrección ZAF. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo marca Mettler Toledo, en un rango de temperatura de 50-900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, en aire.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Mediante el análisis de EDX se pudo conocer el porcentaje de las impurezas metálicas presentes en los NTsC después de su purificación. Se observó una consecuente disminución de las mismas después del tratamiento ácido en las diferentes concentraciones; esta disminución fue comparada con el porcentaje residual obtenido del análisis termogravimétrico, los cuales se muestran en la (Figura 1).

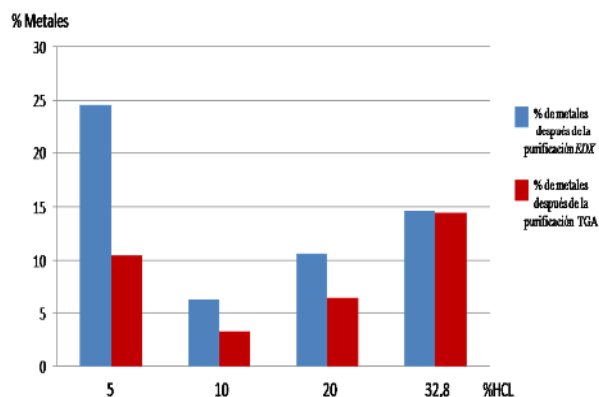


Fig. 1. Comparación de la composición porcentual de las impurezas metálicas presentes en los nanotubos de carbono obtenidas por EDX y ATG

El empleo de una solución de HCl al 5% v/v resultó insuficiente para remover completamente las impurezas manteniendo porcentajes elevados de residuos metálicos (Fe, Co, Ca); sin embargo, a una concentración de HCl al 10% v/v, tanto el análisis por EDX como el análisis termogravimétrico mostraron porcentajes de impurezas menores al 10%. Se observó que a mayores concentraciones de HCl (20% v/v y 32,8% v/v), se produjo un inesperado incremento en el contenido metálico de los NTsC; este comportamiento puede ser atribuido a la creación de imperfecciones en la estructura; tales imperfecciones no se evidencian en los nanotubos sin tratamiento ácido (Figura 2) (basados en la relación de aspecto), generando además, aperturas que pudieron causar el encapsulamiento de las partículas metálicas. Esto se puede observar a través del modo de imágenes MIX del MEB (empleando el programa xT Microscope de FEI). En este modo, se solapan las imágenes provenientes de las señales de electrones secundarios con las de electrones retrodispersados, permitiendo a través de dos contrastes de colores según el número atómico (azul y rojo, respectivamente), observar las diferencias morfológicas (Figura 3). En la figura 3d se puede observar la presencia de puntos rojos en el interior del NTsC, atribuibles al encapsulamiento del material catalítico.

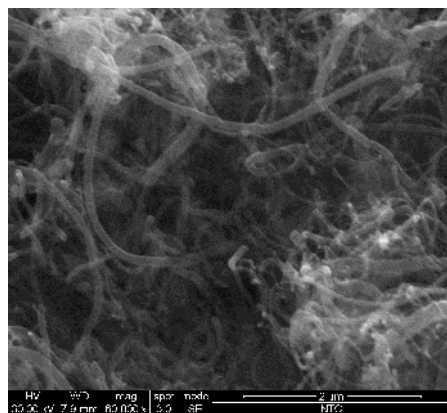


Fig. 2. SEM de los nanotubos sin purificar.

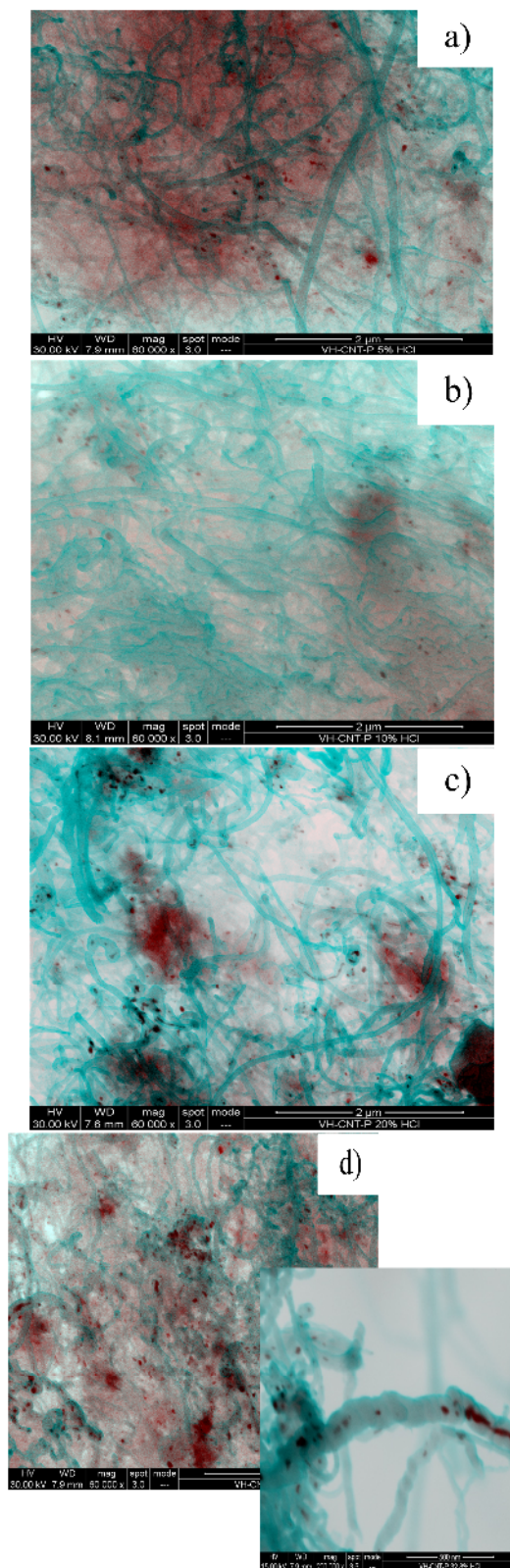


Fig. 3. SEM de los nanotubos purificados en medio ácido a diferentes concentraciones. a) 5% v/v HCl. b) 10% v/v HCl. c) 20% v/v HCl. y d) 32,8% v/v HCl.

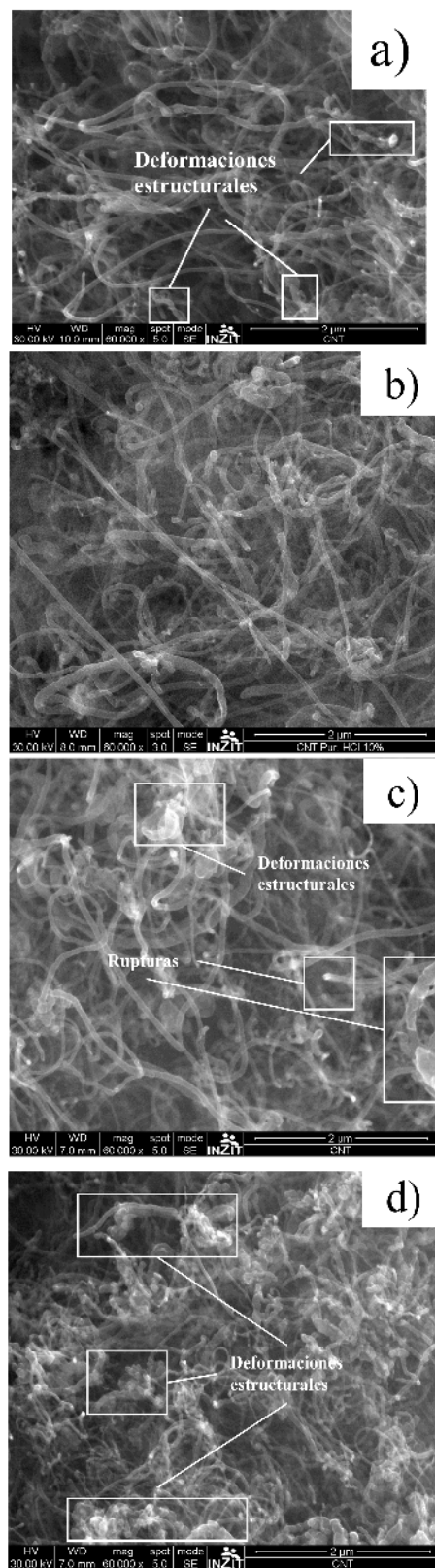


Fig. 4. Micrografía de los nanotubos purificados en medio ácido a diferentes concentraciones. a) 5% v/v HCl. b) 10% v/v HCl. c) 20% v/v HCl. y d) 32,8% v/v HCl.

Las micrografías de los NTsC tratados a distintas concentraciones de ácidos, evidenciaron la aparición de formas no convencionales, distintas a los NTsC cuando se utilizó una concentración de 20% v/v, 32,8% v/v, (Figura 4).

El análisis termogravimétrico de los NTsC tratados con ácido en las distintas concentraciones, muestra cambios estructurales en el material. En los NTsC tratadas con ácido al 5%, 10%, 20% y 32,8%, se pudo observar en la DTAG figura 5, dos puntos de oxidación para todos los casos, uno alrededor de 450°C típico del material amorfo [12,13] de los NTsC y otro entre 600-700°C ésta pérdida de peso está correlacionado con la combustión de NTsC en aire (punto de inflexión Curva de ATG). El análisis de la curva de DATG, cuando se usó una concentración de HCl 10% v/v, presenta un único punto de oxidación, lo que indica una menor presencia de material amorfo.

Las muestras presentaron pérdidas de masa de: 89% para el caso de 5% v/v, 96% de masa para el caso de 10% v/v, 93% para el caso de 20% v/v y 85% para el caso de 32.8% v/v. El tratamiento de 10 y 20 % v/v de HCl mostró una menor cantidad de material residual después del análisis termogravimétrico, esto refleja que estas concentraciones fueron más efectivas en la remoción del material catalítico.

CONCLUSIÓN

Según los resultados obtenidos por MEB, EDX y ATG se evidenció que la combinación de estas técnicas resulta efectiva para la caracterización estructural, determinación de la composición química de los nanotubos de carbono y pureza de los mismos. Así mismo, se demostró que una concentración de HCl al 10% v/v es la más apropiada para la obtención de NTsC con alta pureza con estructuras más definidas, en tiempos considerablemente cortos. La caracterización por MEB de los NTsC mostró que el tratamiento a altas concentraciones de ácido, afecta la estructura de los nanotubos, permitiendo además la entrada de material catalítico al interior de los mismos,

como una posible consecuencia de la reacción de los tubos con el ácido induciendo su apertura (por tanto modificación de su estructura). Estos resultados aportan datos importantes para la posterior escalabilidad del proceso de producción de NTsC.

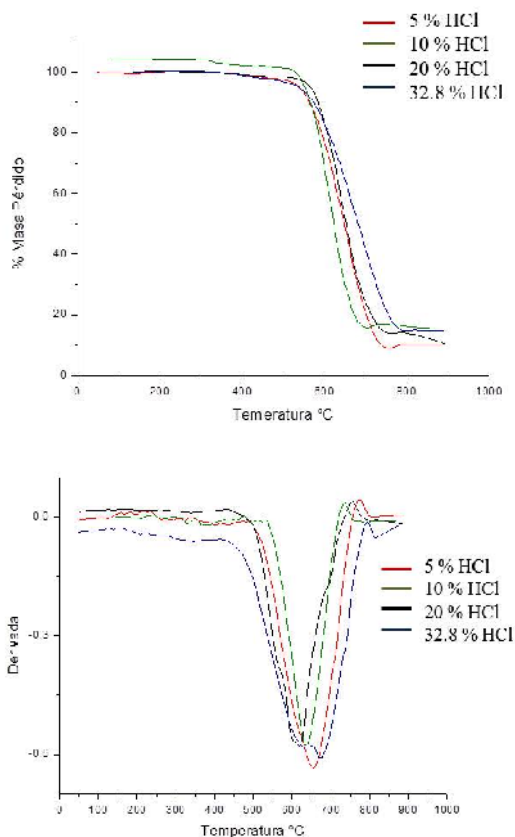


Fig. 5. ATG-DATG de los nanotubos de carbono purificados en medio ácido con ácido clorhídrico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONACIT por el financiamiento a través de recursos LOCTI del proyecto estratégico nacional Nro. 2011000375, del cual hacen parte los resultados expuestos en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Iijima S. (1991) "Helical microtubules graphitic carbon" *Nature*. 354: 56-57.
- [2] Li Q., Yan H., Cheng Y., Zhang J., Liu Z. (2002) "A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled

carbon nanotubes with porous MgO as support material" *J. Mat. Chem.* 12:1179-1183.

- [3] Cheung C.L., Kurtz A., Park H., Charles M. (2002) "Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes" *J. Phys. Chem.* 106:2429-2430.
- [4] Wang X., Volodin A., Van Haesendonck, C., Moreau N., Fonseca A., Nagy J. B. (2005) "Controllable growth of individual, uniform carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition" *Physica E*. 25: 596-598.
- [5] Jun L., Dunens O., Mackenzie K., See C.-H., and Harris T. (2008) "Post synthesis microwave treatment to give high-purity multiwalled carbon nanotubes" *AIChE J.* 54:3303.
- [6] Yu L., Xiaobin Z., Junhang L., Wanzhen H., Jipeng C., Zhiqiang L., Ting L., Guoliang X., Xiaoxing K., Lin L., Herman J. G. (2004) "Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotube by different acid oxidation treatment" *Nanotechnology* 15:1645.
- [7] Zhongrui L., Enkeleda D., Yang X., Viney S., Olumide O., Alexandru R. Biris, Alexandru S. B. (2009) "Carbon Nanotube Growth on Calcium Carbonate Supported Molybdenum-Transition Bimetal Catalysts" *Catal. Lett.* 131: 356 - 357.
- [8] Yuca N., Kratepe N., Yakuphanoglu F. (2011) "Thermal and electrical properties of carbon nanotubes purified by acid digestion" *WASET* 55:611-616.
- [9] Stacu M., Ruxando G., Cuparu D., Dinescu A. (2011) "Purification of multiwall carbon nanotubes obtained by AC arc discharge method" *Op. Adv. Mater.-Rapid Comm.* 5:846-850.
- [10] Yaya A., Ewels C., Wagner P. "Purification of single-walled carbon nanotubes" *Eur. Phys. J.: App. Phys.* 54:10401-10407.
- [11] Speltini A., Merli D., Profumo A. "Carbon nanotubes: Purification and analytical applications as stationary phases for chromatographic separations" *Scientifica Acta* 5:3-11.

- [12] Stefania Ş., Alexandru R. B., Dan M. L., Ioan M., Alexandru S. B., Simona C., Cornel I. (2011) "Carbon nanotubes *via* catalytic chemical vapor deposition Method using induction heating – an advantageous route" *Rev. Roum. Chim.* 56(6): 652.
- [13] Shahverdi A., Kim K. S., Alinejad Y., Soucy G., Mostaghimi J. (2009) "Selective oxidation of excess amorphous carbon during single-walled carbon nanotubes synthesis by induction thermal plasma process". *J. Nano Res.* 2:800-812.