

# CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE MICRO Y NANOESFERAS DE CARBONO OBTENIDAS A PARTIR DE NAFTALENO EMPLEANDO LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE DE VAPOR.

L.C. Díaz-Chacón<sup>a\*</sup>, J.E. Arévalo-Fester<sup>b</sup>, E.V. Plaza-Pirela<sup>b</sup> y R. Atencio-Fuenmayor<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Investigaciones en Tecnología de Materiales y el Ambiente. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Maracaibo, Estado Zulia-Venezuela.

<sup>b</sup>Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales. Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). La Cañada de Urdaneta, Km 15, Estado Zulia-Venezuela.

\*Corresponding author, E-mail: [lurayni@gmail.com](mailto:lurayni@gmail.com), [jarevalo@inzit.gob.ve](mailto:jarevalo@inzit.gob.ve) phone: +58 262 5155738, cel phone: +58 416 3655607

Recibido: Diciembre 2010. Aprobado: Mayo 2011.

Publicado: Mayo 2011.

## RESUMEN

Micro y nano esferas de carbono sintetizadas por CVD usando naftaleno como precursor fueron caracterizadas mediante el análisis de imágenes obtenidas por microscopía de barrido (descriptores de tamaño de partícula y de forma). Mediante el análisis se pudo observar la influencia de la temperatura de reacción sobre el tamaño de las partículas. Este comportamiento es debido, probablemente a que a mayor temperatura, mayor es la velocidad de deposición, dando lugar a un reordenamiento estructural, originando como consecuencia materiales con mejor arreglo cristalino. Esta técnica de análisis demostró ser muy versátil y efectiva para el estudio morfológico de micro y nano estructuras de carbono.

**Palabras claves:** Análisis de imágenes, microscopia electrónica de barrido, esferas de carbono.

## CHARACTERIZATION BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY OF MICRO AND NANO SPHERES OBTAINED BY NAPHTHALENE USING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION.

## ABSTRACT

Carbon micro-/nanospheres synthesized by CVD using naphthalene as a precursor were characterized by image analysis obtained by scanning electron microscopy (size and shape descriptors). The analysis allowed to observe the influence of reaction temperature on particle size. This behavior is probably due to the higher temperature, higher is the deposition rate, which leads to a structural rearrangement and therefore a more crystalline material. This analysis technique showed to be a versatile and effective pathway in order to study carbon micro-/nano structures morphology.

**Keywords:** Image analysis, scanning electron microscopy, carbon spheres.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el gran desarrollo que ha tenido la síntesis de materiales nano y micro estructurados de carbono ha despertado un gran interés en la comunidad científica [1]. El estudio de la morfología, su composición química y arreglo estructural de las esferas de carbono prometen dar indicio de las posibles aplicaciones de estos materiales en varios campos [2]. Nano y micro esferas de carbono han sido sintetizadas por diferentes métodos, entre los cuales se pueden mencionar: carbonización hidrotérmica [3],

deposición química en fase de vapor [4], ablación láser [5], descarga por arco [6], entre otros. El método de deposición química en fase de vapor es uno de los métodos más empleados que ofrece los mejores rendimientos, es rápido y la posibilidad de ser escalable [7].

El análisis de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) representa una poderosa herramienta para la determinación de la morfología y tamaño de partículas en diferentes materiales, debido a que tiene la ventaja de calcular la desviación que puedan

presentar las partículas de figuras geométricas perfectas [8]. Para la medición del tamaño de partículas y de la forma de la misma, hay que tener en cuenta diversos parámetros, entre ellos: el diámetro de círculo equivalente, tamaño máximo, tamaño equivalente a una elipse, diámetro de Ferret, entre otras, ya que una representación razonable del tamaño de partículas debe reflejar la forma de la partícula.

El objetivo de este trabajo fue emplear un método de síntesis rápido, sencillo y escalable conocido como deposición química en fase de vapor para la obtención de micro y nano esferas de carbono empleando naftaleno como precursor de síntesis; las cuales se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido a fin de determinar su morfología y tamaño de forma rápida, precisa y eficaz.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis de micro y nanoesferas de carbono

Para la síntesis, se empleó un horno tubular con controlador de temperatura, en cuyo interior se introdujo la cámara de reacción consistente en un tubo de cuarzo de 19 mm diámetro interno, d.i. La reacción se realizó en un rango de temperaturas entre 800 °C y 1100 °C, empleando naftaleno como precursor de carbono y un flujo de argón de 150 mL/min durante 10 minutos. Posteriormente, el material obtenido se introdujo en un horno tubular a 750 °C en atmósfera controlada por 1 hora con el fin de remover el material volátil. El producto se almacenó e identificó para su posterior análisis.

### Análisis por microscopía electrónica de barrido

Se tomaron porta muestras de aluminio, los cuales se cubrieron con una película delgada de grafito sobre la cual se depositaron los materiales obtenidos del proceso de síntesis. Las imágenes se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo

marca FEI Company modelo Quanta 200, se tomaron imágenes a diferentes magnificaciones manteniendo constante el voltaje a 15KV.

**Tabla 1.** Descriptores de tamaño y de formas de partículas que se usan por análisis de imágenes

Parámetro	Símbolo	Formula
Diámetro equivalente circular del área	$D_a$	$D_a = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}}$
Diámetro equivalente circular del perímetro	$D_p$	$D_p = \frac{P}{\pi}$
Longitud	L	$L = F_{max}$
Anchura	W	$W = F_{min}$ ó $W = \frac{A}{L} = \frac{A}{F_{max}}$
Esfericidad	S	$S = \frac{4 \pi A}{P^2} = \left(\frac{D_a}{D_p}\right)^2$
Circularidad	C	$C = \frac{4 A}{\pi F_{max}^2} = \frac{4 A}{\pi L^2}$
Aspecto de radio	AR	$AR = \frac{L}{W}$
Chunkiness	Ch	$Ch = \frac{1}{AR} = \frac{W}{L}$

A: área; P: perímetro;  $\pi$  : 3,14

### Descriptores de Tamaño de Partícula y de Forma

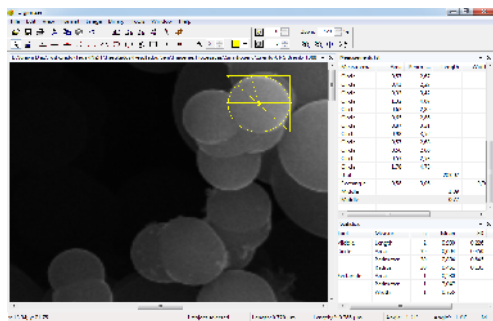
Antes de describir los parámetros de tamaño y de forma es importante resaltar que uno de los parámetros que pueden ser determinados a través del análisis de imágenes con mayor importancia, es la distribución de tamaño de partículas (DTP), la cual puede describirse a través de modelos matemáticos sencillos que aportan parámetros conocidos como descriptores de partículas. Entre ellos se

puede mencionar: el diámetro equivalente circular del área ( $D_a$ ), el cual representa la distribución de tamaño en una muestra dada; el diámetro equivalente circular del perímetro ( $D_p$ ); la longitud ( $L$ ); y la anchura ( $W$ ). Estos parámetros a su vez, permiten determinar los factores de forma tales como: esfericidad, circularidad y aspecto de forma. Ambos parámetros, tienen que ser calculados para cada una de las partículas individuales encontradas en las imágenes estudiadas [9].

Los descriptores que se emplearon para el análisis de las partículas objeto de estudio son presentados en la Tabla 1.

### Análisis y Procesamiento de Imágenes

El procesamiento de imágenes y su análisis, es la técnica más efectiva para la caracterización de la “morfología” de una partícula. La información individual de la forma de cada partícula, puede extraerse de una imagen bidimensional. En este trabajo el análisis de imágenes se realizó a través del programa computacional Digimizer® (Versión 3.7) necesario para los cálculos de los descriptores de tamaño y de forma. Se trabajó a una ampliación en cada imagen de 850% (Figura 1) para medir los parámetros necesarios en la determinación del tamaño de partícula (DTP).

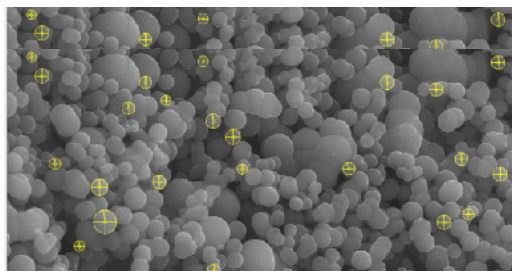


**Fig. 1.** Metodología para el análisis individual de cada partícula.

La información estadística de la “forma” se obtiene basada en factores individuales de las partículas como: esfericidad, circularidad, aspecto del radio y relación de aspecto o “chunkiness” (término en inglés que se refiere

al radio de una imagen de su anchura entre su longitud), los cuales están disponibles de manera adimensional para describir la desviación de una partícula no esférica de una esférica, tomando valores aceptables entre 0 y 1, siendo 1 el valor correspondiente a una esfera perfecta [8].

El procedimiento se llevó a cabo partícula por partícula para los cálculos individuales de cada una, escogiendo un número  $n$  de 30 partículas tomadas al azar (Figura 2), sin embargo se tomó en cuenta que las partículas estuvieran en su forma completa; esto significa que no estén cortadas por los bordes de la imagen ni estén solapadas por otras partículas.



**Fig. 2.** Cálculo de factores de forma para cada partícula individual.

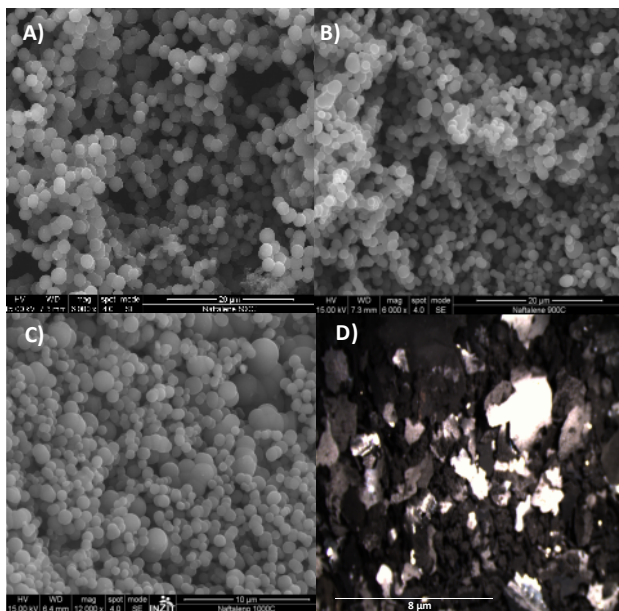
Posteriormente se realizó una verificación a una ampliación de 250% para observar si se analizaron correctamente las partículas de las imágenes. Por último, se realizó la transformación de pixel a micrómetros, este valor de pixel fue verificado con otro programa para el análisis de imágenes: Image Pro Plus® versión 6 de la compañía Media Cybernetics USA, obteniéndose resultados similares.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se tomaron tres imágenes por cada material sintetizado en el rango de temperatura evaluado. Se observó la morfología del material, encontrándose partículas a simple vista esféricas, en algunos casos entrelazadas con una forma tipo collar. Este comportamiento fue observado a lo

largo de todo el rango de temperatura estudiado, sin embargo, a temperaturas por encima de  $1000^{\circ}\text{C}$  se observa la aparición de otras especies tipo grafito (Figura 3), lo cual fue confirmado) por Difracción de rayos X de polvo.

Por otra parte se procedió a realizar el análisis de las imágenes obtenidas, analizando las partículas de forma individual para cada micrografía y tomando un  $n=30$  determinando, tanto los parámetros de tamaño como los descriptores de forma.

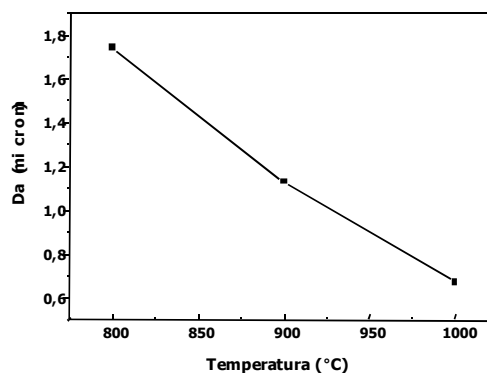


**Fig. 3.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de micro y nano esferas de carbono, obtenidas a: A)  $800^{\circ}\text{C}$ , B)  $900^{\circ}\text{C}$ , C)  $1000^{\circ}\text{C}$  y D) Imagen obtenida con un microscopio óptico a 100X de esferas obtenidas a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

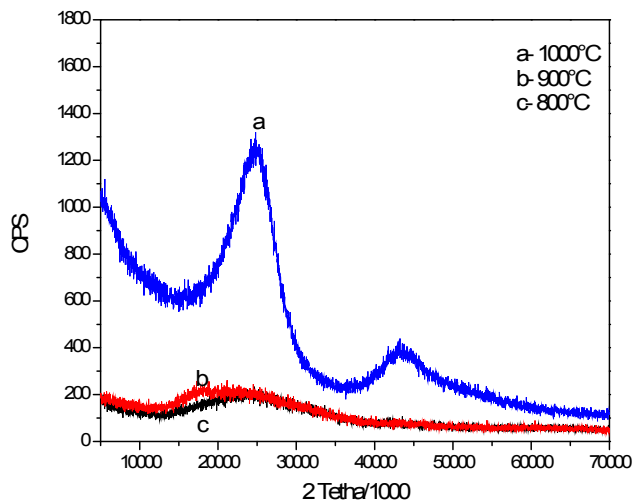
Inicialmente se calcularon los parámetros de tamaño, el  $D_a$  y el  $D_p$ , obteniéndose de esta manera la DTP para la serie de materiales en un rango promedio desde  $667\text{nm}$  hasta  $1,7\mu\text{m}$ . Esta distribución mostró un comportamiento interesante, encontrándose una dependencia entre la temperatura y el tamaño de partícula (Figura 4).

La figura 4 muestra claramente, que a medida que se incrementa la temperatura disminuye el tamaño de

partícula. Esto puede ser atribuido a los diferentes procesos de crecimiento de estas estructuras; presumiblemente, a mayor temperatura, mayor es la concentración de moléculas de carbono y mayor es la velocidad de deposición, dando lugar a una mayor compactación de las capas que conforman estas estructuras, generando como consecuencia una modificación en el arreglo estructural de estos materiales (similares al grafito) produciendo partículas más compactas, de menor tamaño y con mayor grado de cristalinidad [9-11]. Estos resultados fueron corroborados por difracción de rayos X de polvo, los cuales se muestran en la figura 5. Puede observarse claramente que a mayor temperatura mayor es el aumento de la cristalinidad del material.

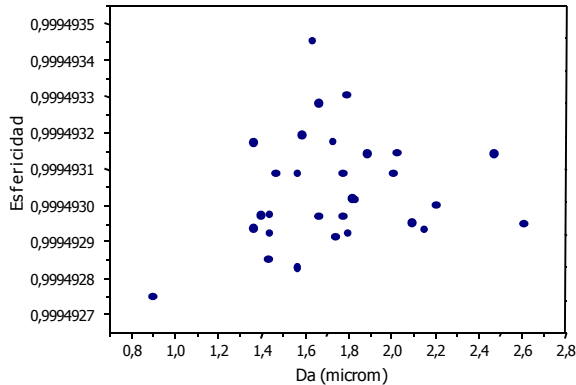


**Fig. 4.** Variación del tamaño de partícula con la temperatura.

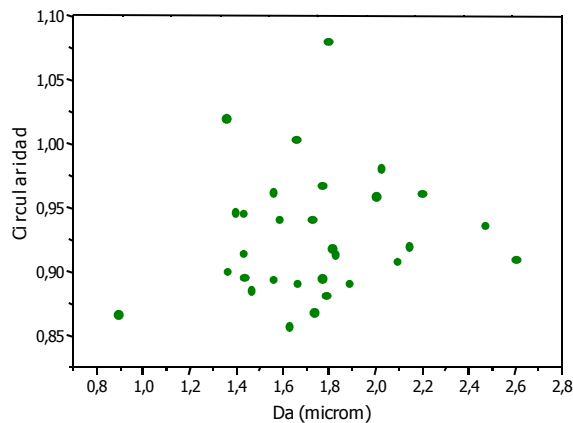


**Fig. 5.** Difractogramas de los materiales obtenidos a diferentes temperaturas

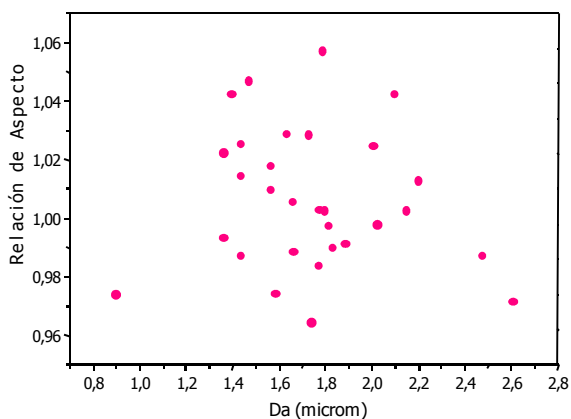
Los factores asociados a la “forma” como la esfericidad, circularidad y chunkiness se usaron para caracterizar los materiales obtenidos a diferentes temperaturas, sin embargo no se encontraron diferencias significativas para estos parámetros (Figuras 6-8).



**Fig. 6.** Esfericidad determinada por análisis de imágenes.



**Fig. 7.** Circularidad determinada por análisis de imágenes.



**Fig. 8.** Relación de aspecto o Chunkiness determinada por análisis de imágenes.

Sin embargo, en el caso de las figuras 6 y 7 se observa que existen ligeras desviaciones en cuanto al parámetro de circularidad y chunkiness con valores comprendidos entre 0,86-1,07 y 0,96-1,96, respectivamente. El intervalo empleado de estos factores comprende desde 0 a 1, siendo 0 el valor para partículas que no tienen forma esférica y 1, para una esfera perfecta, por lo que se considera que la morfología de estas estructuras corresponde a materiales con un buen arreglo estructural de carácter esférico, presentando ligeras desviaciones de una esfera perfecta, producto del mecanismo de formación y crecimiento de estos materiales [12].

## CONCLUSIONES

La caracterización por microscopía electrónica de barrido sugiere que el crecimiento de las estructuras encontradas es aleatorio, permitiendo tener una distribución de tamaño de partícula con diámetros promedios entre  $1,74 \pm 0,17 \mu\text{m}$  hasta  $667 \pm 0,3 \text{ nm}$ , siendo influenciado este crecimiento por la temperatura de reacción. El análisis de imágenes permitió obtener de manera rápida, precisa y confiable los descriptores de partícula y de forma demostrando que estas partículas no son perfectamente esféricas. Estos resultados permitirán investigar sobre la influencia de la naturaleza química del precursor orgánico sobre las propiedades fisicoquímicas de las nanoestructuras obtenidas. Estos estudios están actualmente en progreso y serán motivo de una próxima discusión.

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) por el financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación.

## REFERENCIAS

- [1] Kostoff R., Koytcheff R., Lau C. (2007) “Technical structure of the global nanoscience and nanotechnology literature”. *J. Nanopart. Res.* 9: 701–724.

- [2] Serp Ph., Feurer R., Kalck Ph., Kihn Y., Faria J.L., Figueredo J.L. (2001) "A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres" *Carbon* 39: 621–626
- [3] Ryu J., Suh Y.W., Suh D.J., Ahn D.J. (2010) "Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds" *Carbon* 48:1990-1998
- [4] Hou H., Schaper A.K., Weller F., Greiner A. (2002) "Carbon Nanotubes and Spheres Produced by Modified Ferrocene Pyrolysis" *Chem. Mater.* 14:3990-3994
- [5] Bystrzejewski M., Lange H., Huczko A., Baranowski P., Hubers H.W., Gemming T., Pichler T., Buchner B., Rummeli M.H. (2008) "One-step catalyst-free generation of carbon nanospheres via laser-induced pyrolysis of anthracene" *J. Solid State Chem.* 181:2796-2803
- [6] Qiao W.M., Song Y., Lim S.Y., Hong S.H., Yoon S.H., Mochida I., Imaoka T. (2006) "Carbon nanospheres produced in an arc-discharge process" *Carbon* 44:158-193
- [7] Jin Y.Z, Gao C., Hsu W.K., Zhu Y., Huczko A., Bystrzejewski M., Roe M., Lee C.Y., Acquah S., Kroto H., Walton D.R.M. (2005) "Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons". *Carbon*, 43: 1944–1953.
- [8] Li M., Wilkinson D., Patchigolla K. (2005) "Comparison of particle size distributions measured using different techniques", *Particul. Sci. Technol.*, 23: 265-266.
- [9] Tian F., He C.N. (2010) "Fabrication and growth mechanism of carbon nanospheres by chemical vapor deposition", *Mat. Chem. Phys.*, 123:351-355.
- [10] Kang Z.C., Wang Z.L. (1996) "On accretion of nanosize carbon spheres", *J. Phys. Chem.* 100:5163-5165.
- [11] Qi L., Huang J.Y., Feng J., Li J. (2010) "In situ observations of the nucleation and growth of atomically sharp graphene bilayer edges", *Carbon* 48:2354-2360.
- [12] Jillavenkatesa A., Dapkunas S., Lum L. (2001) "Particle size characterization", National Institute of Standards and Technology (NIST), 960-1, 69-124.