

## SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y SILICATO

### Síntesis and functionalization of silicate and carbon nanotubes

#### RESUMEN

Nanotubos de carbono de múltiple pared han sido sintetizados mediante la deposición química catalítica de etileno usando diferentes catalizadores, para generar nanotubos con diferentes diámetros y regularidades estructurales. Los nanotubos fueron funcionalizados con el objetivo de introducir grupos hidroxil en su superficie. Es este trabajo fueron también sintetizados nanotubos de silicato vía sol-gel utilizando ácido tartárico como molde y tetraetilortosilicato como fuente de silicio. Los materiales han sido caracterizados mediante TGA, TEM, FTIR, Adsorción-desorción de nitrógeno y XRD.

Los nanotubos de carbono sintetizados sobre soportes mesoporosos presentan una mejor regularidad estructural y menor diámetro promedio que los materiales sintetizados sobre  $\text{CaCO}_3$ .

**PALABRAS CLAVES:** Estabilidad térmica, deposición química, funcionalización, Nanotubos de carbono, Nanotubos de silicato, síntesis sol-gel.

#### ABSTRACT

*Multiwall carbon nanotubes have been synthesized by means of catalytic chemical deposition of ethylene by using different catalysts, in order to generate nanotubes with different diameters and structural regularities. The nanotubes were functionalized with the objective of introduce hydroxy groups in its surface. In this work we also synthesized silica nanotubes by sol-gel method, by using dl tartaric acid as template and TEOS as the silica source. The materials have been characterized by TGA, TEM, FTIR, adsorption-desorption of nitrogen and XRD. The carbon nanotubes synthesized on mesoporous supports present a better structural regularity and lower average diameter that those materials synthesized on  $\text{CaCO}_3$ .*

**KEYWORDS:** *Thermal stability, chemical deposition, functionalization, carbon nanotubes, silica nanotubes, sol-gel synthesis.*

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo y manipulación de artefactos a escala atómica ha sido el sueño del hombre desde hace muchos años, y en la última década, con el desarrollo y aplicación de la tecnología a escala nanométrica, ésta se ha convertido en un camino esperanzador para la realización de dicho sueño. Entre los nanomateriales más estudiados se encuentran las estructuras tubulares de tamaño nanométrico (nanotubos), que debido a su alta relación de aspecto, ellos pueden ser considerados como materiales de una dimensión, ideales como agentes de refuerzo y estructuras conductoras de la electricidad entre otras aplicaciones [1-4]. Los principales nanotubos trabajados hasta la fecha consisten de nanotubos de carbono, silicato, dióxido de titanio [5] y nitruro de boro [6]. En la última década desde la socialización de los nanotubos de carbono por parte de Iijima en 1991. [7], aunque estos ya habían sido descubiertos desde

principios de los setenta [8], los nanotubos de carbono ha llamado la atención de numerosos científicos en todo el mundo, debido a sus extraordinarias propiedades como alto modulo, conductividad eléctrica y flexibilidad [9-12].

Los nanotubos carbono pueden ser considerados como macromoléculas cilíndricas de hojas de grafeno, los cuales pueden ser de simple (SWCNTs) o múltiple pared (MWCNTs). Las principales técnicas de síntesis de estos materiales son la ablación con láser, descarga de arco y deposición química catalítica de vapores (CCVD) [1,11], ésta última resulta la más promisoría debido a su potencial escalamiento a nivel industrial. Otro grupo interesante de estructuras tubulares está constituido por la familia de nanotubos de silicato, al respecto relativamente pocos trabajos han sido reportado en la literatura [13-15]. Hideroni y colaboradores [13] llevaron a cabo la síntesis de nanotubos de silicato mediante la

#### LUIS FERNANDO GIRALDO M.

Químico  
Estudiante de Doctorado en  
Ciencias Químicas  
Grupo Ciencia de los Materiales  
Universidad de Antioquia  
[luis.giraldo@gmail.com](mailto:luis.giraldo@gmail.com)

#### BETTY LUCY LÓPEZ

Ph. D. Química  
Coordinadora Grupo Ciencia de  
Los Materiales, Universidad de  
Antioquia  
[blopez@quimbaya.udea.edu.co](mailto:blopez@quimbaya.udea.edu.co)

condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) catalizada por amoníaco, utilizando cristales de una mezcla racémica del ácido tartárico, este grupo de investigación reportó por primera vez un proceso de síntesis sol-gel directo sin necesidad de tratamiento térmico prolongado.

En este trabajo llevamos a cabo un estudio del efecto del catalizador sobre los MWCNTs sintetizados mediante la deposición de vapores de etileno en un reactor de lecho fijo. Se hace un estudio de la influencia del tipo de soporte y metal, sobre la regularidad estructural del nanotubos de carbono, así como un estudio de la estabilidad térmica de los materiales antes y después del proceso de purificación. Se compara igualmente la estabilidad térmica de los nanotubos de carbono con los nanotubos de silicato sintetizados mediante la policondensación de TEOS con el ácido tartárico sintetizados en nuestro laboratorio y se discuten sus posibles aplicaciones.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### *Materiales*

El hidróxido de amonio ( $\text{NH}_3$ , 28%) marca Sigma Aldrich, el ácido fluorhídrico (40 %), ácido nítrico (65%), nitrato de hierro (III) nohidratado, nitrato de cobalto (II) hexahidratado y la solución de silicato de sodio 27 % fueron de Merk, TEOS (98 %) y el bromuro de cetiltrimetil amonio (99+%) fueron de ACROS Organics, el etanol anhidro grado reactivo de MP Biomedicals.

### *Síntesis de los catalizadores*

Los catalizadores para la síntesis de los nanotubos fueron preparados mediante el método de impregnación. Para ello, cantidades adecuadas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fueron disueltas en una suspensión de  $\text{CaCO}_3$  o sílica mesoporosa MCM41 para generar cuatro catalizadores con las siguientes relaciones:  $\text{Fe}(6\%)/\text{MCM41}$ ,  $\text{Fe}(6\%)-\text{Co}(12\%)/\text{MCM41}$ ,  $\text{Fe}(6\%)/\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}(6\%)-\text{Co}(12\%)/\text{CaCO}_3$ , la suspensión resultante fue agitada a 300 rpm durante 30 minutos, entonces el agua es evaporada por calentamiento a 250 °C y el material final triturado en un mortero. La sílica mesoporosa MCM41 fue previamente preparada vía sol-gel utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio como molde y silicato de sodio como fuente de silicio, una descripción más detallada del procedimiento de síntesis puede encontrada en [16]

### *Síntesis de nanotubos de carbono*

Los nanotubos de carbono fueron sintetizados mediante la deposición de etileno sobre los anteriores catalizadores. En una reacción típica, un gramo del catalizador es depositado en un tubo de cuarzo en forma de U y calentado a 750 °C en atmósfera de nitrógeno y dejado a esta temperatura durante 30 minutos con un flujo de 300  $\text{cm}^3/\text{min}$  de  $\text{C}_2\text{H}_4$  en 100  $\text{cm}^3/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ .

Cuando los catalizadores soportados en sílica mesoporosa fueron usados, una reducción fue llevada a cabo con 50  $\text{cm}^3/\text{min}$  de  $\text{H}_2$  en 150  $\text{cm}^3/\text{min}$  de  $\text{N}_2$  a 750 °C antes de empezar la reacción de deposición de los nanotubos de carbono para disminuir la cantidad de carbón amorfo que se puede generar como lo hemos discutido en [17].

La purificación de los nanotubos se realizó por disolución ácida del soporte y de las partículas del metal. El material sintetizado empleando MCM-41 fue disuelto en una solución de HF al 20 % y sometido a ultrasonido durante 15 minutos y en reposo durante 12 horas a temperatura ambiente. El material fue filtrado, lavado con abundante agua destilada, y secado a 80 °C por 24 horas. La eliminación de carbón amorfo de las muestras se llevó a cabo por calentamiento en aire a 540°C durante 30 minutos. Los materiales sintetizados con  $\text{CaCO}_3$  como soporte fueron purificados por disolución del material en  $\text{HNO}_3$  al 30 %, con posterior filtrado y secado a 100 °C por una noche. La funcionalización de los nanotubos se llevó a cabo mediante reflujo por 24 horas en  $\text{HNO}_3$  concentrado.

### *Síntesis de nanotubos de silicato*

Los nanotubos de silicato fueron sintetizados mediante la policondensación de TEOS en medio básico, empleando el ácido tartárico como molde de crecimiento. Para ello 3.65 g de TEOS son adicionados a una solución que contiene 25 mL de etanol, 0.1 g de el ácido tartárico y 0.3 g de agua. La solución resultante se deja en reposo durante 30 minutos, tiempo del cual, 10 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28 % son adicionados para iniciar la policondensación del TEOS. El gel resultante se deja en reposo durante otros 30 minutos, luego, los nanotubos de sílica son recuperados por filtración, lavados con abundante agua destilada y secados en una estufa a 80 °C durante una noche.

### *Caracterización de los materiales*

Los materiales sintetizados fueron analizados en un microscopio electrónico de transmisión TECNAI 20 TW FEI a 200 kV. Las muestras fueron puestas en 5 mL de etanol absoluto y sonicadas por 20 minutos. Una gota de la suspensión fue puesta en una rejilla de cobre de malla 200 y cubierta con Formvar. El análisis termogravimétrico fue hecho con un equipo Q500 de TA instruments en atmósfera de aire a 10 °C/min hasta 800 °C. Los análisis de difracción de rayos-x fueron realizados a temperatura ambiente en un Siemens D500 equipado con una fuente  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ), con un paso de 0.04°.

Los análisis de adsorción-desorción de nitrógeno fueron hechos en un Micromeritics ASAP2010 a 77K. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrómetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum One. Pastillas de KBr de las muestras son analizadas por transmitancia.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1 Caracterización de los catalizadores y nanotubos de carbono.

La figura 1 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador Fe(6 %)/MCM41, el material después de la impregnación sigue conservando su estructura mesoporosa (isoterma tipo V) sin presentar histéresis, con un leve decremento en su área superficial BET 1035 m<sup>2</sup>/g y volumen de poro BJH de 0.79 cm<sup>3</sup>/g con relación al material puro MCM41 de 1264 m<sup>2</sup>/g y volumen de poro de 1.2 0.79 cm<sup>3</sup>/g. La conservación de la estructura porosa fue también confirmada por los patrones de XRD tomados a ángulo bajo en la escala de 2θ (no mostrado en este trabajo).

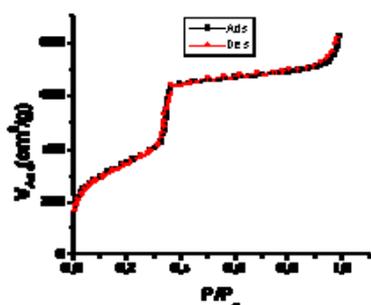


Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción del catalizador Fe(6%)/MCM41

La figura 2 muestra las micrografías TEM de los nanotubos de carbono sintetizados utilizando una relación de etileno nitrógeno de 300:100, empelando Fe(6 %)-Co(12 %)/MCM41 (izquierda) y Fe(6%)-Co(12 %)/CaCO<sub>3</sub>(derecha). Como se puede observar los nanotubos sintetizados utilizando soportes porosos presentan una mayor homogeneidad en su diámetro que los sintetizados utilizando carbonato de calcio como soporte catalítico. La elevada área superficial del soporte mesoporoso MCM41 asegura una mejor dispersión de los grupos metálicos, reduciendo la posibilidad de grandes aglomeraciones del mismo, dando lugar al crecimiento de nanotubos con un diámetro más fino.

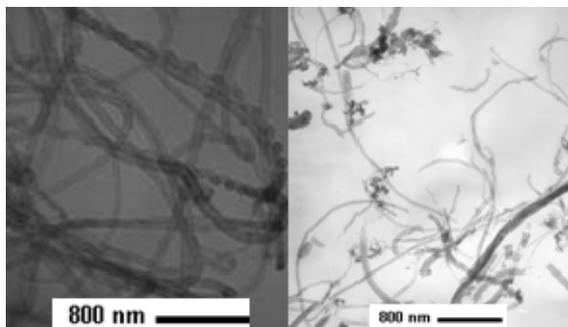


Figura 2. MWCNTs sintetizados utilizando Fe-Co/MCM41 (izquierda) y Fe-Co/CaCO<sub>3</sub> (derecha).

En las micrografías es posible también observar pequeñas regiones de carbón amorfo que aun están presentes después del proceso de purificación, lo cual indica que estas fracciones de carbono amorfo presentan una geometría más definida con mayor grado de grafitización que las hace más resistentes a la oxidación. El calor liberado durante la descomposición del carbón amorfo altamente grafitizado a temperatura cercana a la oxidación de los nanotubos acelera este proceso, reduciendo la temperatura de descomposición de los mismos. La mayoría de los MWCNTs reportados en la literatura se descomponen un rango de temperatura que generalmente está entre los 600-700 °C [18-20].

En la tabla 1 se encuentran resumidos la masa de carbono generado por cada catalizador con las siguientes condiciones de síntesis: 750 °C, relación C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> de 300:100 durante 30 minutos. El rendimiento de carbón producido (masa de carbono generado/masa del catalizador) es mayor para el catalizador bimetalito soportado en carbonato calcio comparado con el soporte mesoporoso, lo cual indica la alta influencia del soporte. Para los materiales porosos, la disminución en la eficiencia de producción de carbono puede ser explicada por diferentes factores: a) un exceso de partículas metálicas puede genera una agregación de de las mismas en los poros de la sílica, ocluyendo el crecimiento de los nanotubos, b) agregados metálicos más grandes pueden generar no solo nanotubos de carbono de mayor diámetro, si no también fases carbonosas no organizadas que pueden inducir la oxidación temprana de los nanotubos, c) como una consecuencia del último factor, una mayor cantidad de partículas metálicas puede quedar atrapada tanto por los nanotubos de carbón, como por estructuras de carbón amorfo, las cuales inducen igualmente a una temprana oxidación de los nanotubos cuando estos son calentados en una atmósfera oxidante, disminuyendo así su estabilidad térmica como puede ser corroborado en la figura 3 de análisis termogravimétrico.

En el análisis termogravimétrico de los nanotubos purificados y sintetizados usando las series monometálicas de hierro en MCM41 y CaCO<sub>3</sub>, se puede observar que los nanotubos de carbono sintetizados sobre Fe/MCM41, presentan una mayor temperatura de descomposición (606°C) en relación a los nanotubos sintetizados en Fe/CaCO<sub>3</sub> (580°C), este último a su vez presenta una 17.8 % de partículas del metal remanentes que indudablemente ayudan a su temprana descomposición por procesos de autooxidación. Esto podría explicar porque los nanotubos de carbono sintetizados empleando el catalizador Fe(6%)-Co(12%)/MCM41 presentan tan baja estabilidad térmica, con una máximo de descomposición a 430 °C, en esta muestra tanto las partículas del metal remanente que constituyen el 15.7 % de la muestra como las diferentes fases de carbón amorfo que se descomponen a temperaturas por debajo de 400 °C ayudan a su temprana descomposición.

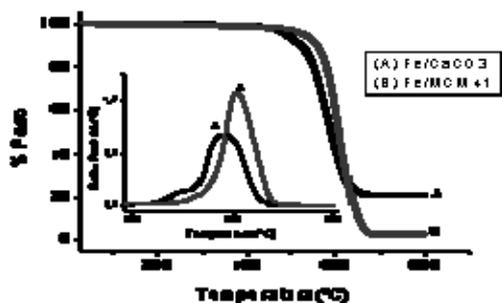


Figura 3. Termograma de nanotubos de carbono sintetizados con catalizador Fe(6%)/CaCO<sub>3</sub> (A) y Fe(6%)/MCM41 (B)

Catalizador	Masa del material después de reacción (g)	Porcentaje de pérdida de carbón de acuerdo al TGA	Máxima temperatura de descomposición (°C)	Porcentaje del metal en el material purificado	Porcentaje de carbono obtenido
Fe(6%)/MCM41	1.61	48.1 %	606	2.1 %	77.3 %
Fe(6%)-Co(12%)/MCM41	1.22	45.1%	430	15.7 %	55.0 %
Fe(6%)/CaCO <sub>3</sub>	0.67	11.9 %	580	17.8 %	8.1 %
Fe(6%)-Co(12%)/CaCO <sub>3</sub>	1.52	62.6 %	583	10.1 %	95.1 %

Tabla 1. Rendimientos en carbón para los diferentes catalizadores

**3.2 Caracterización de nanotubos de silicato**

La figura 4 muestra la micrografía TEM de nano y microtubos de silicato sintetizados con el procedimiento anteriormente descrito. El material sintetizado contiene una mezcla de tubos y partículas de sílica coloidal. Los tubos presentan un amplio rango de diámetros que se extiende desde 80-250 nm. En el termograma de la figura 3, puede observarse que los tubos de silicato presentan una temprana pérdida de peso alrededor de 100 °C debido a pérdida de agua adsorbida y una leve pérdida de peso por encima de 380 °C que podría atribuirse a la condensación de grupos silanol presentes en la superficie. La ventaja de estos materiales silíceos con relación a los nanotubos de carbono reside en su amplia estabilidad térmica que los hace promisorios como materiales catalíticos que se pueden emplear a temperatura hasta de 800 °C, donde la mayoría de reacciones importantes a nivel industrial se lleva a cabo.

La figura 5 muestra el espectro infrarrojo de los nanotubos de carbono con y sin funcionalizar. Las nuevas bandas a 2923 cm<sup>-1</sup> y 2859 cm<sup>-1</sup> asignadas las extensión simétrica y asimétrica de C-H saturado, así como la presencia de la banda a 1729 cm<sup>-1</sup> asignada a la extensión del grupo carbonilo confirman la funcionalización efectiva en la superficie de los nanotubos de carbono, que puede darse principalmente en los defectos superficiales causados por partículas metálicas y flexiones debidas a anillos de carbono de 5 y 7 miembros.

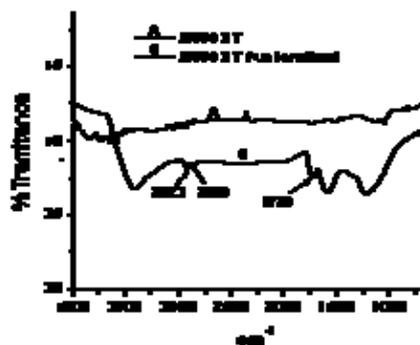


Figure 5. Espectro FTIR de MWCNTs funcionalizados por tratamiento ácido.

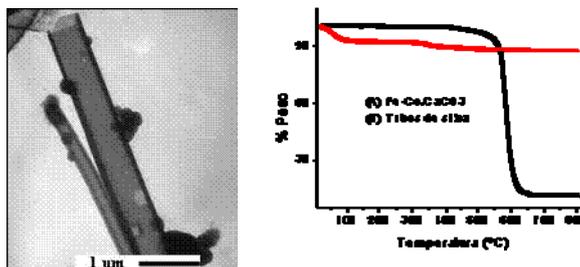


Figura 4. Micrografía TEM de tubos de silicato sintetizados utilizando dl-ácido tartárico (izquierda) y estabilidad térmica de los nanotubos de carbono y silicato (derecha)

**4. CONCLUSIONES.**

Los soportes porosos como la MCM41 de elevada área superficial permiten una buena dispersión de los agregados metálicos de menor tamaño, produciendo nanotubos de carbono de menor diámetro y más homogeneidad que los nanotubos sintetizados bajo la misma carga del metal en soportes no porosos como el CaCO<sub>3</sub>.

La disminución en la estabilidad térmica de los nanotubos de carbono es debida principalmente a la presencia de fases amorfas de carbón que durante su descomposición liberan calor induciendo a una temprana oxidación de los nanotubos. También la presencia de partículas metálicas dentro de los nanotubos de carbono o dentro de fases amorfas con alto grado de grafitización que no pueden ser eliminadas mediante el proceso de purificación ayudan a que la descomposición de los nanotubos se de a temperatura menores.

Los nanotubos de silicato se convierten en una alternativa interesante como materiales de soporte catalítico que involucren procesos a elevadas temperaturas, debido a su alta estabilidad térmica y a la par con los nanotubos de carbono, éstos son susceptibles de ser funcionalizados para servir de agentes de refuerzo en matrices poliméricas, sensores o inmovilizadores de sustancias activas.

**REFERENCIAS**

- [1] V.N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application" *Materials Science and Engineering*, R43, pp.61, 2004
- [2] J. Cheng, X. Zhang, Z. Luo, F. Liu, Y. Ye, W. Yin, W. Liu and Y. Han, " Carbon nanotube synthesis and parametric study using CaCO<sub>3</sub> nanocrystals as catalyst support by CVD," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 95, pp. 5-11, Jun. 2005.
- [3]X. H. Chen, C. S. Chen, Q. Chen, F. Q. Cheng, G. Zhang and Z. Z. Chen, "Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 734-738, Jul. 2002.
- [4] Guang-Xin Chen, Hun-Sik Kim, Byung Hyun Park and Jin-San Yoon, "Multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites," *Polymer*, vol. 47, pp. 4760-4767, May. 2006.
- [5]. Y. Jia, A. Kleinhammes, H. Kulkarni, K. McGuire, L.E. McNeil and Y. Wu, "Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanotube/Hydroquinone Hybrid Structure" *J. Nanosci. Nanotech.* Vol 7, pp.458, 2007.
- [6].C. Zhi, Y. Bando, G. Shen, C. Tang and D. Goldberg, "Boron Nitride Nanotubes: Nanoparticles Functionalization and Junction Fabrication" *J. Nanosci. Nanotech.* Vol. 7, pp. 530, 2007.
- [7] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature* Vol. 354, pp 56, 1991.
- [8] Guest Editorial, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?", *Carbon* Vol. 44, pp 162, 2006.
- [9] . P.Lambin, "Electronic Structure of Carbon Nanotubes", *C.R. Physique*, Vol. 4, pp 1009, 2003.
- [10] K. Balasubramanian, M. Burghard,"Chemically functionalized Carbon Nanotubes" *small Vol.1*, pp. 180, 2005.
- [11] A. Huczko, "Synthesis of aligned carbon nanotubes" *Applied Physics A Materials Science & Processing*, Vol. 74, pp. 617, 2002.
- [12] J.W. Mintmire, C.T. White, "Electronic and Structural Properties of Carbon Nanotubes", *Carbon*, Vol. 33, pp. 893, 1995
- [13]H. Nakamuen, Y. Matsu, "Silica Gel Nanotubes Obtained by the Sol-Gel Method", *J.Am.Chem. Soc.* Vol 117, pp. 2661, 1995.
- [14]X. Wang, J. Zhuang, J. Chen, K. Zhou, Y. Li, "Thermally Stable Silica Nanotubes", *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 43, pp. 2017, 2004.
- [15] H. Lin, C. Mou, S. Liu, "Formation of Mesoporous Silica Nanotubes", *Adv. Mater.* Vol. 12, pp. 103, 2000.
- [16] L.F. Giraldo, M. Echeverri, B. L. López, "Reinforcement of Polyamide 6 with Nanoparticles", *Macromolecular Symposia (article in press)*
- [17]L.F. Giraldo, B. L. López, G. M. Barrera "Thermal Stability of Carbon Nanotubes produced by Catalytic Chemical vapor Deposition of Ethylene on Different Supports" *NSTI-Nanotech 2007*, www.nsti.org, ISBN 1420061828 Vol. 1, pp. 92,-95, 2007.
- [18] J. Moon, K. An, Y. Lee, Y.Park, D. Bae, G. Park, "High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 5677-5681, Mar. 2001.
- [19]L. Pang, J. Saxby, S. Chatfield, "Thermogravimetric Analysis of Carbon Nanotubes and Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, pp. 6491-6492, Jul. 1993.
- [20]B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell and D. E. Resasco, "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts," *Chemical Physics Letters*, vol. 317, pp. 497-503, Feb. 2000.