

# Cambios inducidos en nanotubos de carbono de capa única durante los procesos de purificación

M T MARTÍNEZ<sup>1</sup>, M A CALLEJAS<sup>1</sup>, A M BENITO<sup>1</sup>, M COCHET<sup>1</sup>, T SEEGER<sup>1</sup>, A. ANSÓN<sup>1</sup>,  
J. SCHREIBER<sup>2</sup>, C GORDON<sup>2</sup>, C MARHIC<sup>2</sup>, O CHAUVET<sup>2</sup>, W.K. MASER<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Carboquímica (CSIC), 50018, Zaragoza, España

<sup>2</sup>Institut des Matériaux Jean Rouxel, 44322 Nantes Cedex 3, Francia

Se ha llevado a cabo una caracterización sistemática de nanotubos de carbono de capa única tras sucesivos pasos de purificación (tratamiento a reflujo con ácido nítrico, oxidación al aire y anelado). Durante el tratamiento a reflujo con ácido nítrico, la espectroscopía Raman reveló un desplazamiento de la distribución de diámetros de los nanotubos hacia tamaños menores, sin embargo, los procesos siguientes de oxidación y de anelado aumentaron el contenido de nanotubos de mayor diámetro. La morfología de los haces de nanotubos caracterizada por microscopía electrónica de transmisión ha mostrado un aumento del tamaño de los mismos. Los procesos de purificación aplicados han originado un material con nanotubos de carbono de capa única de alta calidad, con una importante reducción de especies no deseadas tales como carbono amorfo y nanopartículas metálicas.

*Palabras clave:* nanotubos, espectroscopía Raman, microscopía de transmisión electrónica, (nanotubes, Raman Spectroscopy, TEM)

## Induced changes in single wall carbon nanotubes for purification treatments

A systematic characterisation of single wall carbon nanotubes (SWCNTs) material after successive purification steps, including reflux treatment with nitric acid, air-oxidation and annealing, has been performed. During the nitric acid reflux treatment, micro Raman spectroscopy further proves that the SWCNTs diameter distribution can be selectively tuned towards smaller tubes. On the other hand, the subsequent oxidation/annealing processes lead to samples preferentially containing larger tube diameter. These findings are further underlined by transmission electron microscopy. The applied purification process efficiently removes the undesired species of metal nanoparticles and amorphous carbon thus resulting in a high quality SWCNTs material.

*Key words:*

## 1. INTRODUCCIÓN

Gracias a sus excepcionales propiedades físicas, los nanotubos de carbono de capa única (SWCNTs, del inglés "single walled carbon nanotubes") han generado un gran interés por su potencial de aplicaciones en varios campos tecnológicos que van desde la electrónica (1-3) y energía (2, 4) hasta ciencia de materiales (5) y bioquímica (6).

La producción de SWCNTs se lleva a cabo en la actualidad por varias técnicas (7-10) y en todas ellas, acompañando a los nanotubos, se obtienen impurezas como carbono amorfo y/o desordenado, nanopartículas gráficas y metálicas que pueden impedir su uso para algunas aplicaciones tecnológicas, por lo que se hace imprescindible el uso de métodos de purificación. Los métodos más usados incluyen varias etapas de ataques ácidos y de oxidación térmica en fase gas (11-13) para conseguir eliminar las partículas metálicas e impurezas carbonosas. El proceso de purificación constituye un gran reto dadas las mínimas diferencias entre el carbono no deseado y los nanotubos además de los daños y cambios estructurales producidos en el proceso.

En este artículo, se estudian los efectos de los tratamientos de purificación más usuales mediante técnicas como la espectroscopía Raman y la microscopía de transmisión electrónica (TEM).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los SWCNTs usados en este estudio han sido preparados mediante arco eléctrico usando como catalizador una mezcla de Ni/Y 4/1 (% atom.). Más detalles sobre la instalación y las condiciones de operación

han sido descritas previamente (7). El material fue tratado a reflujo con HNO<sub>3</sub> durante 45 h, oxidado al aire a 300°C durante 1 hora y finalmente anelado bajo atmósfera de Ar a 950°C y 10 horas. Después del tratamiento ácido y antes de la caracterización, las suspensiones resultantes fueron centrifugadas (10000 r.p.m. durante 4 horas) y filtradas a vacío sobre una membrana de policarbonato de 3 µm. Los cambios provocados por los sucesivos pasos de purificación fueron seguidos por espectroscopía Raman con un espectrómetro multi-canal Jobin-Yvon T64000 con una línea de excitación de 514.5 nm y mediante un microscopio de transmisión electrónica Philips CM30 a 300 kV.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros Raman del material de partida y de los SWCNTs tratados se muestran en la figura 1. En todos ellos se pueden observar los modos radiales, característicos de los SWCNTs, en un rango de frecuencia entre 140 y 210 cm<sup>-1</sup> y los modos tangenciales (línea-G) a 1500-1600 cm<sup>-1</sup>. La banda correspondiente al carbono amorfo y/o desordenado (banda-D) alrededor de 1350 cm<sup>-1</sup> es de baja intensidad comparada con los modos radiales y por consiguiente indicativa de un alto rendimiento en SWCNTs. El tratamiento ácido provoca un aumento de la banda D (figura 1-b) y un decrecimiento del cociente de las intensidades relativas entre las líneas G y D, indicativo de un aumento de carbono amorfo y/o desordenado procedente de la destrucción parcial de los nanotubos. Este carbono desordenado desapa-

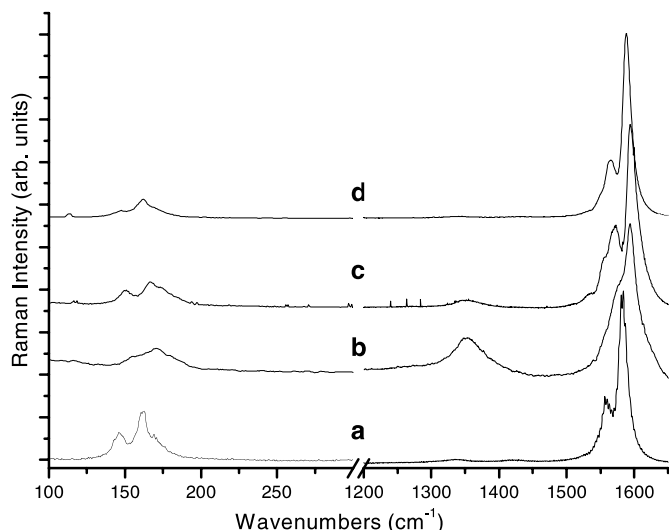


Figura 1. Espectros Raman del material de partida (a), muestra tratada con ácido nítrico (b), muestra oxidada al aire (c), y muestra anelada (d).

rece totalmente tras las etapas de oxidación al aire (figura 1-c) mas la de anelado (figura 1-d).

Por otra parte, el tratamiento ácido induce un efecto contrario al de las etapas de oxidación más anelado en la distribución de diámetros de los nanotubos, efecto observable en la zona de modos radiales del espectro Raman. Con el tratamiento ácido, los modos radiales (figura 2-b) son desplazados hacia números de onda más altos lo que indica presencia de nanotubos de diámetro menores (14) que parece indicar una destrucción preferente de los nanotubos de mayor diámetro.

Por el contrario, después de la oxidación al aire y del proceso de anelado (figura 2-c y 2-d, respectivamente), los picos principales de los modos radiales son desplazados de nuevo hacia longitudes de onda menores, resultando una distribución similar a la de partida. Por lo tanto, es razonable pensar que estos segundos tratamientos tienen efectos contrarios al tratamiento ácido induciendo una destrucción preferente de los SWCNTs pequeños. Este efecto puede tener una causa cinética (15) (los nanotubos menores se oxidan en primer lugar) mientras que en el caso del tratamiento químico hay que considerar la intercalación del  $\text{HNO}_3$  en los haces de SWCNTs y consiguiente exfoliación/aislamiento a tiempos de tratamiento prolongados (16).

Finalmente, la morfología de los nanotubos ha sido caracterizada por microscopía. Figura 3-a es una imagen típica del material de partida. Los haces de SWCNTs son homogéneos en tamaño (10-20 nm) y las partículas metálicas están distribuidas uniformemente. Después del tratamiento ácido (figura 3-b), algunos haces aparecen rotos y se puede observar mayor cantidad de carbono amorfo cubriendo los tubos. En la muestra oxidada al aire (figura 3-c), los haces tienden a unirse, tamaños entre 50-100 nm, disminuyendo la cantidad de carbono amorfo en los tubos. Un comportamiento similar presenta la muestra anelada (figura 3-d) confirmando los resultados de Raman y mostrando con claridad que los procesos de purificación aplicados conducen a un material de alta calidad.

#### 4. CONCLUSIONES

El tratamiento con ácido nítrico ha conducido a una eficiente eliminación de impurezas metálicas que va acompañada de una considerable destrucción del material carbonoso que aumenta la cantidad de carbono amorfo que recubre los haces de SWCNTs. Sin embargo,

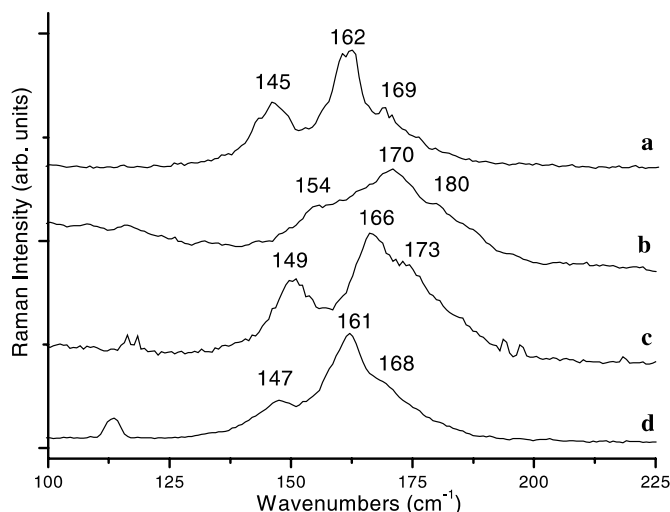


Figura 2. Modos radiales de los espectros Raman del material de partida (a), muestra tratada con ácido nítrico (b), muestra oxidada al aire (c), y muestra anelada (d).

las siguientes etapas de purificación, oxidación al aire y anelado han reducido el material carbonoso logrando finalmente un material de alta calidad, prácticamente libre de subproductos no deseables tales como nanopartículas metálicas procedentes del catalizador y material carbonoso más o menos grafitizado.

Además, el estudio ha concluido que con los diferentes procesos de oxidación, la distribución del tamaño de los SWCNTs puede ser dirigida selectivamente hacia tamaños menores o mayores dependiendo del tratamiento elegido (tratamiento ácido u oxidación al aire y anelado, respectivamente).

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. D. Srivastava, M. Menon, K. Cho. "Computational nanotechnology with carbon nanotubes and fullerenes". *Computing in Science & Engineering* **3-4** 42-55 (2001).
2. L. Zhaolin, L. Xuanhao, L. Jim Yang, Z. Weide, H. Ming, G. Leong Ming. "Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells". *Langmuir* **18** 4054-4060 (2002).
3. J.M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L.O. Nilsson. "Field emission from carbon nanotubes: the first five years". *Solid-State Electronics* **45** 893-914 (2001).
4. M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita. "Recent development of carbon materials for Li ion batteries". *Carbon* **38** 183-197 (2000).
5. L. Dai, A.W.H. Mau. "Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and  $\text{C}_{60}$ : carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials". *Adv. Mater* **13** 899-913 (2001).
6. H. Dai. "Controlling nanotube growth". *Physics World*, **13** 43 (2000).
7. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant. "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique". *Nature* **388** 756-758 (1997).
8. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Escuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley. "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes". *Science* **273** 483-487 (1996).
9. W.K. Maser, E. Muñoz, A.M. Benito, M.T. Martínez, G.F. De la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, J.L. Sauvajol. "Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method". *Chem. Phys. Lett.* **292** 587-593 (1998).
10. J.F. Colomer, C. Stephan, C. Lefrant, T. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kóya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. Nagy. "Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CVD) method". *Chem. Phys. Lett.* **317** 83-89 (2000).
11. K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina. "Purifying single-walled nanotubes". *Nature* **383** 679-679 (1996).

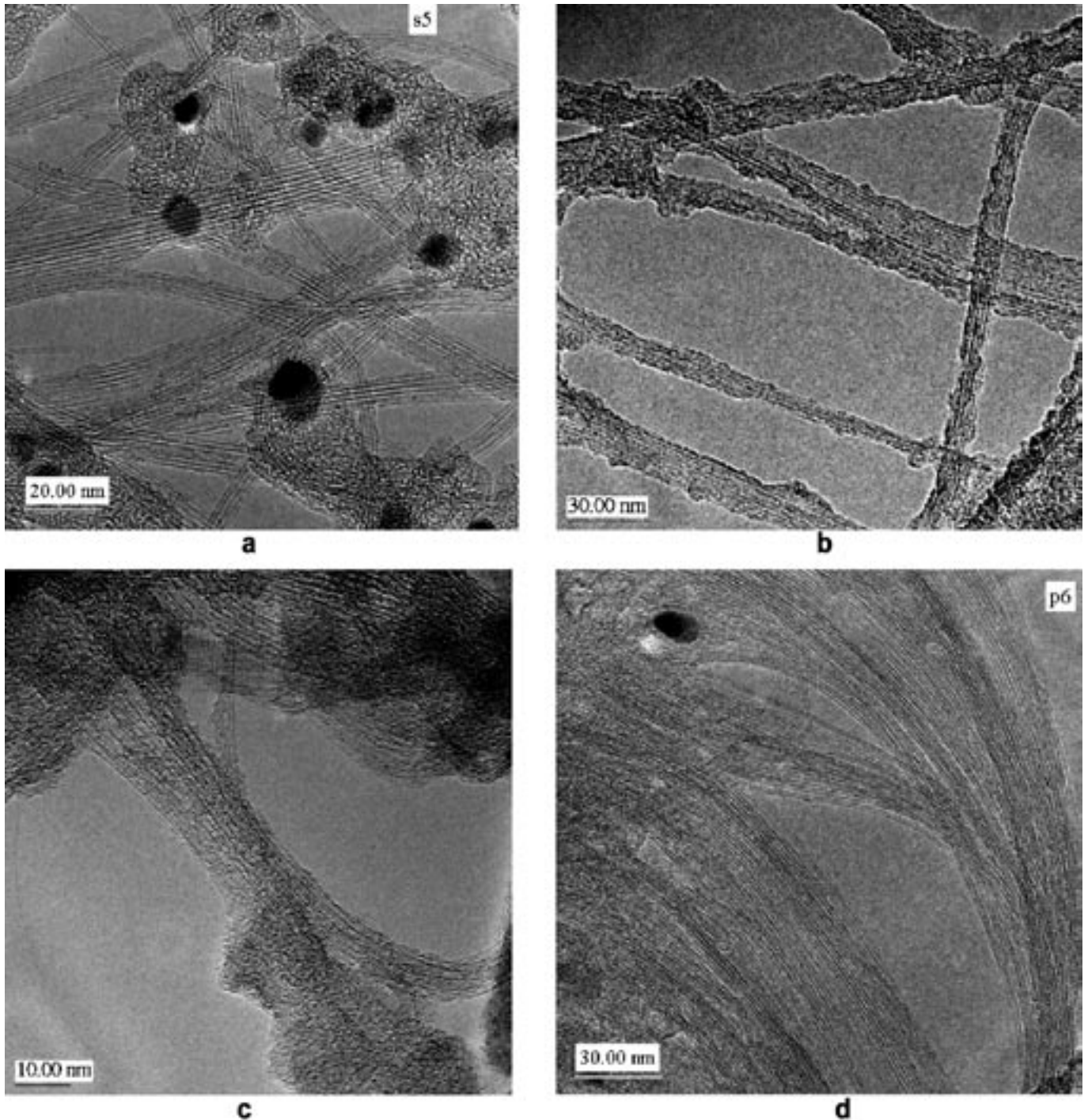


Figura 3. Imágenes de microscopía del material de partida (a), muestra tratada con ácido nítrico (b), muestra oxidada al aire (c), y muestra anealada (d).

12. J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Bou, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T. Randall, D.T. Colbert, R.E. Smalley. "Fullerene pipes". *Science* **280** 1253-1256 (1998).
13. A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, A. Parilla, M.J. Heben. "A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials". *Adv. Mater.* **11** 1354-1358 (1999).
14. A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. "Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes". *Science* **275** 187-191 (1997).
15. S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P.C. Eklund. "Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes". *Phys. Rev. Lett.* **80** 3779-3782 (1998).
16. C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu, O. Zhou. "Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid". *Chem. Phys. Lett.* **288** 481-486 (1998).

Recibido: 1.2.03  
Aceptado: 30.11.03