

Nuevos recubrimientos basados en disposiciones ordenadas de nanopartículas metálicas y nanofibras de carbono.

Ángel Berenguer Murcia

Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales,
Universidad de Alicante, Ap. 99 – 03080 Alicante, España

1 Introducción al depósito químico en fase vapor con catalizadores bimetalicos

Debido al alto grado de control que permite llevar a cabo, el depósito químico en fase vapor (CVD) catalizado es uno de los métodos más atractivos para el crecimiento de nanotubos y nanofibras de carbono sobre distintas superficies. El catalizador suele depositarse como una película fina o un recubrimiento lo más homogéneo posible, para luego convertirse en nanopartículas catalíticamente activas mediante un tratamiento térmico. De esta forma, los líquidos [1,2] o las nanopartículas coloidales son valiosos precursores de catalizadores [3,4] ya que pueden aplicarse sobre muchas superficies con distintas geometrías tales como mallas o matrices tridimensionales complejas [5]. También permiten la elaboración de patrones o disposiciones ordenadas sobre superficies planas mediante métodos como la "nanoimpresión" [6]. Anteriormente se ha descrito el desarrollo de un coloide de Co puro que demostró ser un catalizador muy eficiente para el crecimiento de nanofibras de carbono mediante depósito químico en fase vapor mejorado por plasma (Plasma-Enhanced CVD o PE-CVD). Sin embargo, dada la inestabilidad de los coloides de metales de transición en atmósfera oxidante [7] se hace necesario el desarrollo de sistemas catalíticos estables. El objetivo que nos propusimos fue la preparación de nanopartículas bimetalicas de Co/Pd estables en aire para el crecimiento de nanofibras de carbono. También hemos intentado esbozar una descripción sistemática de la variación de la actividad catalítica y la estructura de las nanofibras y la composición del coloide.

Las nanopartículas formadas por dos o más metales normalmente son mejores catalizadores que sus homólogos monometálicos en catálisis clásica debido principalmente a un efecto sinérgico [8]. Los catalizadores bimetalicos se han empleado anteriormente para catalizar el crecimiento de nanotubos de carbono por métodos láser, de arco voltaico o de CVD para obtener mejores rendimientos, control sobre su diámetro, mayores selectividades o para conseguir crecimientos a temperaturas más bajas [9-15]. A menudo los metales simplemente se alean directamente. Sin embargo, los coloides y los agregados polinucleares tienen una ventaja sobre las películas delgadas: poseen un núcleo metálico preformado en lugar de dominios metálicos. De esta forma, se pueden controlar el tamaño, la composición y el orden de este núcleo para una reacción catalítica dada [16]. Los precursores coloidales pueden prepararse con una distribución de tamaño de partícula estrecha, lo cual supone una ventaja a la hora de controlar el tipo de nanofibra que se forma.

2 Del depósito químico en fase vapor a los procesos asistidos por plasma

La obtención de nanotubos y nanofibras de carbón alineadas resulta particularmente importante desde el punto de vista tanto de estudios fundamentales como de aplicaciones. Hasta 1998, existían muy pocos resultados publicados acerca de la obtención de nanotubos de carbono alineados, hasta que Ren

et al. [17] publicaron un método para crecer nanotubos de carbono sobre áreas comparativamente grandes, que además poseía una ventaja fundamental sobre los métodos "tradicionales" de tratamiento térmico: podía llevarse a cabo a temperaturas inferiores a 666°C, considerada como la barrera para la utilización de vidrio como soporte. Hasta entonces, el único ensayo parcialmente exitoso se llevó a cabo creciendo nanotubos de carbono sobre una película de sílice mesoporosa que contenía partículas de hierro mediante descomposición térmica de acetileno a temperaturas cercanas a 700°C [18].

En experimentos en los que se usaba el depósito térmico la fuerza impulsora de la orientación de los nanotubos o de las nanofibras era la elevada densidad de núcleos que generaban a su vez una elevada densidad de nanotubos por unidad de superficie. Sin embargo, en el caso de aplicaciones como la emisión de campo se requieren disposiciones ordenadas en las que podamos encontrar un solo nanotubo de aproximadamente 1 µm de longitud separado del resto al menos el doble de su altura para minimizar los efectos de apantallamiento. De la misma forma, en aplicaciones microelectrónicas es necesario que cada microelectrodo esté bien separado. Esto no es posible empleando métodos térmicos clásicos. Sin embargo, el uso del PE-CVD permite el crecimiento de sistemas alineados en estas condiciones puesto que la fuerza impulsora para el alineamiento es el campo eléctrico en la pluma del plasma. A partir de los primeros experimentos con PE-CVD, se han desarrollado numerosas variaciones partiendo del mismo principio, como son el PE-CVD de filamento caliente [17], PE-CVD de microondas [19], PE-CVD de corriente continua (Ver Figura 1) [20, 21] y el PE-CVD de plasma de acoplamiento inductivo [22].



Figura 1. Fotografía de un proceso de CVD asistido por plasma (halo azul) o PE-CVD.

3 Disposiciones ordenadas de nanopartículas, nanotubos y nanofibras

Muchas de las aplicaciones de los nanotubos y las nanofibras de carbono tales como la emisión de campo, conexiones en circuitos integrados o el desarrollo de sensores para microelectrodos requieren de la posibilidad de disponer o posicionar dichas nanoestructuras con una orientación preferencial en disposiciones ordenadas, en ocasiones sobre áreas relativamente grandes. Esencialmente existen dos métodos para realizar

dichas disposiciones con un coste relativamente bajo: alineando nanofibras o nanotubos previamente crecidos usando algún tipo de ruta de post-procesamiento empleando suspensiones [23-25] o disponiendo un catalizador sobre una superficie para después crecer nanotubos o nanofibras mediante CVD o PE-CVD [26]. En este último caso, el uso de la litografía por haz de electrones resulta una herramienta extremadamente útil para crear patrones con una precisión de unos pocos nanómetros para productos de alto valor añadido [27]. Sin embargo, el proceso de escritura mediante haz de electrones no es apropiado para aplicaciones en las que se requiera la preparación de áreas relativamente grandes, además del hecho de que los dispositivos necesarios para estos procesos son de un elevado coste. Una alternativa que se ha desarrollado durante los últimos años se basa en técnicas litográficas "blandas", y se conoce como imprimación de nano-contacto o nanoimprimación [28], que recientemente se ha perfeccionado para el diseño de patrones arbitrarios con una resolución cercana a $1\ \mu\text{m}$ [6]. La Figura 2 muestra un esquema detallado de dicho proceso, en el que se pueden conseguir disposiciones ordenadas de nanotubos y nanofibras sobre áreas relativamente grandes.

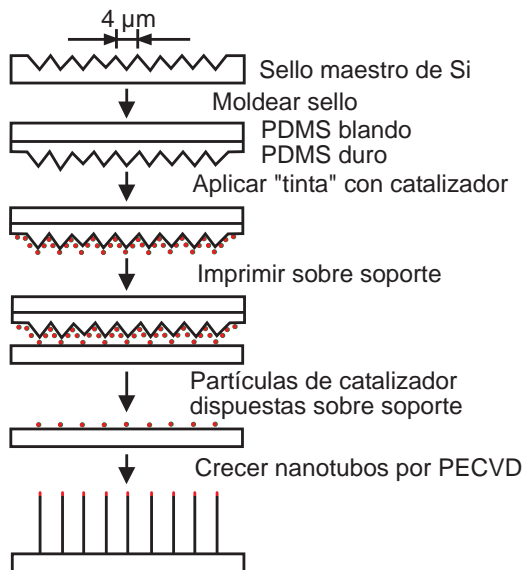


Figura 2. Esquema del proceso de nanoimprimación

4 Crecimiento de nanofibras y nanotubos de carbono: Influencia del precursor

La Figura 3 muestra un ejemplo del tipo de nanopartículas que pueden emplearse como precursores catalíticos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono. La Figura 4 muestra bosques de nanofibras alineadas crecidas a partir de coloides de Co/Pd con relaciones molares de 90:10 y 10:90, respectivamente. Se prepararon nanopartículas de aleaciones Co/Pd adaptando el método descrito por Domínguez-Domínguez *et al.* [29]. La solubilidad total de Fe, Ni y Co con Pd [30] permitió la preparación de una gama de coloides bimetalicos con contenidos de Co en Pd que fueron desde el 0 hasta el 90%. Las nanofibras se encuentran aisladas, y no entrelazadas, tal y como se observa normalmente en PE-CVD [31]. El alineamiento vertical se debe al campo eléctrico del plasma. El rendimiento de nanofibras fue similar en ambas muestras. Este trabajo representa un buen ejemplo del crecimiento de nanofibras a partir de nanopartículas metálicas, ya que la mayor parte de

los estudios anteriores se había estudiado el crecimiento sobre películas finas depositadas mediante pulverización por magnetrón [32]. La Figura 5 muestra imágenes de HRTEM de nanofibras individuales. El HRTEM y la retrodispersión Rutherford (Rutherford BackScattering o RBS) muestra un mecanismo de crecimiento a partir de la punta para todas las composiciones analizadas, en el cual la nanofibra crece a partir del centro catalítico, de tal forma que siempre se encuentra en la punta de la misma (ver insertos en la Figura 5). El diámetro de la nanofibra viene determinado por el tamaño de la nanopartícula catalítica. En ambos casos, se observó que el diámetro medio es aproximadamente 10 veces superior al tamaño del coloide, lo que indica una notable sinterización durante el proceso de CVD. Es posible que el plasma sea el responsable de esta sinterización [33,34]. Se han realizado intentos con el fin de paliar este efecto, como cambiar el soporte [35].

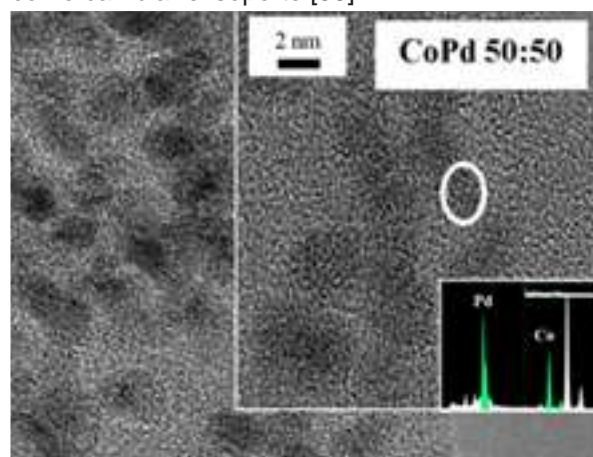


Figura 3. Micrografía de un coloide de Co/Pd (relación molar 50:50). Inserto: Espectro de EDX del coloide.

Existen diferencias notables entre las distintas nanofibras. El sistema rico en Co produce unas nanofibras con un diámetro de $32\pm 8\ \text{nm}$, mientras que el sistema rico en Pd genera nanofibras con un diámetro de $21\pm 7\ \text{nm}$. A pesar de que en todos los casos estudiados las paredes de las nanofibras de carbono presentaban un aspecto claramente gráfico, los coloides ricos en Pd resultan en nanofibras con una estructura más hueca y paredes delgadas (Figura 5a). Las nanofibras crecidas a partir de coloides ricos en Co parecen poseer una estructura compacta, con paredes más gruesas apiladas con una estructura similar a la "herringbone" (Figura 5b). La grafítización incrementa con el contenido en Co del catalizador. Ichi-Oka *et al.* [36] han observado que el Co es más activo que el Pd en la formación de carbón gráfico.

Las distintas morfologías de las nanofibras derivan del distinto comportamiento del catalizador durante el crecimiento. De acuerdo con nuestras observaciones, la relación entre el diámetro de la partícula en el eje de la fibra y el diámetro en el eje perpendicular al de la fibra (lo que se llamó la relación de aspecto) depende mucho de la composición del catalizador. El catalizador tiene una forma más redondeada para los catalizadores ricos en Co (relación de aspecto ~ 1), pero es más alargado para el Pd. La relación de aspecto aumenta con el contenido en Pd, desde 1.4 para Co/Pd 90:10 hasta 4.3 para un coloide de Pd puro (Figura 6).

A medida que la partícula del catalizador se estira a lo largo del eje de la nanofibra, las partículas se

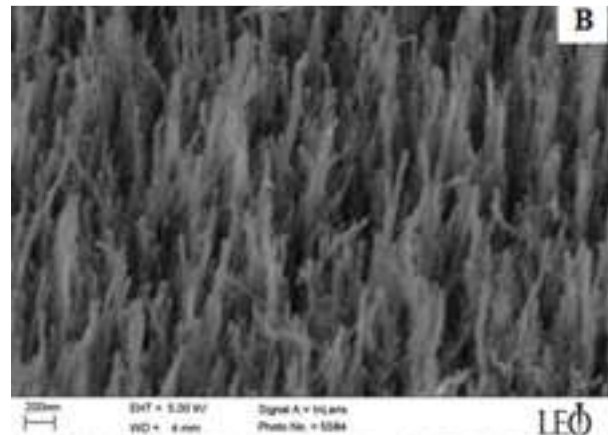
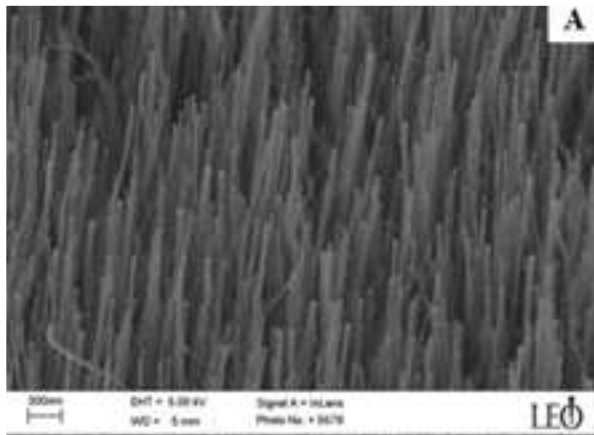


Figura 4. Imágenes SEM de nanofibras crecidas usando doloides con una composición molar de (A) Co/Pd 10:90 y (B) Co/Pd 90:10.

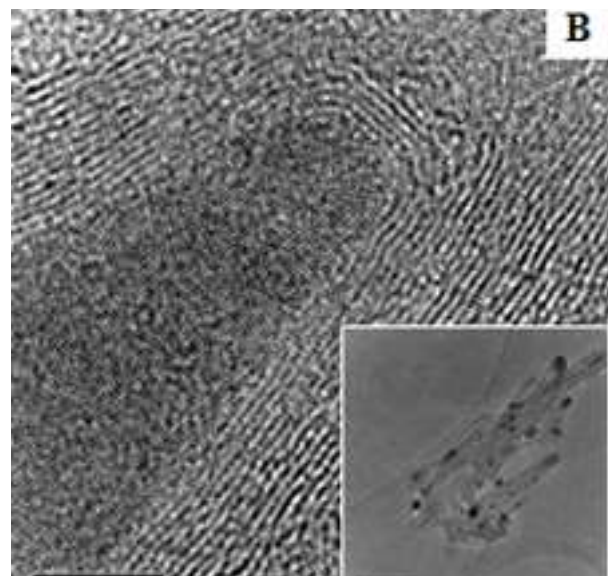
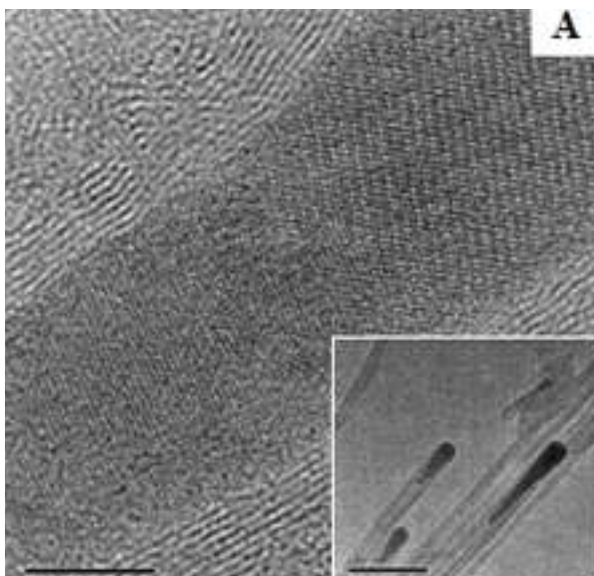


Figura 5. Imágenes de HRTEM de nanofibras usando coloides con composición (A) Co/Pd 10:90 y (B) Co/Pd 90:10. Escalas: 5 nm. Insertos: Imágenes de TEM de nanofibras individuales. Escalas: 100 nm.

hacen más estrechas, lo que resulta en nanofibras de diámetros menores (Figura 6).

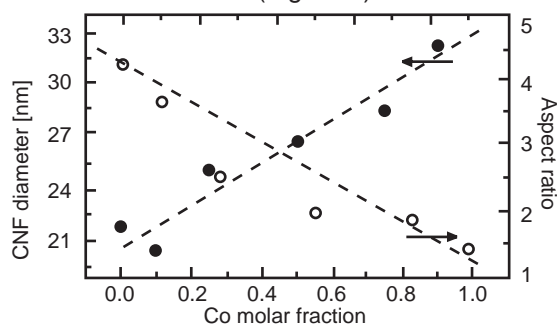


Figura 6. Variación de la relación de aspecto y el diámetro de las nanofibras con la composición del catalizador. Las líneas punteadas son sólo una ayuda visual.

Las nanopartículas del catalizador sufren deformaciones continuas durante el crecimiento de nanotubos, tal y como han revelado estudios de TEM *in situ* [37]. Esto ocurre mientras el catalizador es un sólido. Los puntos de fusión de las aleaciones Co/Pd no varían demasiado con la temperatura [38] de tal forma que las diferentes formas que se observan en la Figura 6 indican una variación en la velocidad de fluencia del metal, o que las paredes gráficas interaccionan más fuertemente con el metal en uno de los casos. Los extremos de las capas gráficas están ancladas a escalones

superficiales del catalizador, y esta unión es más fuerte en el caso del Co. La elongación continua y contracción de las partículas del catalizador con una cola en forma de cuña resulta en las nanofibras que se muestran en la Figura 5b. Por otra parte, la solubilidad del carbono y las velocidades de difusión son más bajas en el Pd.

El diámetro de la nanofibra se encuentra afectado por la variación en la composición molar de los coloides. Observamos una tendencia creciente de las partículas situadas en la punta de las nanofibras a estirarse a medida que aumentaba el contenido de Pd. Estos resultados son así un avance en conseguir un crecimiento controlado de nanofibras de carbono usando sistemas catalíticos preparados mediante métodos convencionales. Es necesario mejorar la forma de depósito de los coloides en los sustratos para obtener un sistema catalítico más disperso para poder obtener información más detallada acerca del crecimiento.

5 Conclusiones

El crecimiento de disposiciones ordenadas de nanofibras y nanotubos de carbono ha experimentado un desarrollo más que considerable durante la última década. Desde el crecimiento de las primeras "alfombras" de nanotubos no alineados sobre áreas inferiores a 1 μm^2 se ha logrado pasar a disposiciones perfectamente ordenadas de

nanotubos y nanofibras de varios milímetros de longitud, que además pueden cubrir áreas de hasta casi 1 cm². A pesar de este devenir tan prometedor, el objetivo último dentro de estos sistemas aún se plantea como un reto importante: conseguir depositar nanocatalizadores individualmente sobre una superficie y ser capaces de crecer un nanotubo (o nanofibra) por cada nanopartícula depositada, de forma reproducible, sencilla y económica.

Agradecimientos

El autor quisiera agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de un contrato dentro del Programa Ramón y Cajal (RyC-2009-03813).

Bibliografía

- ¹ K. Kind, J. M. Bonard, y L. Forro, *Langmuir* 16, 6877 (2000); Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, y S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 377, 49 (200).
- ² H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani, y S. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* 82, 811 (2003).
- ³ B. Kleinsorge, V. B. Golovko, S. Hofmann, J. Geng, D. Jefferson, J. Robertson, y B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* 12, 1416 (2004).
- ⁴ H. Nishino, S. Yasuda, T. Namai, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, S. Iijima, y K. Hata, *J. Phys. Chem. C* 111, 17961 (2007).
- ⁵ M. Cantoro, V. B. Golovko, S. Hofmann, D. R. Williams, C. Ducati, J. Geng, B. O. Boskovic, D. Jefferson, A. C. Ferrari, B. F. G. Johnson, y J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 14, 733 (2005).
- ⁶ V. B. Golovko, H.W. Li, B. Kleinsorge, S. Hofmann, J. Geng, M. Cantoro, Z. Yang, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, W. T. S. Huck, y J. Robertson, *Nanotechnology* 16, 1636 (2005).
- ⁷ S. Rudenkiy, M. Frerichs, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs, V. Kemper, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, W. Brijoux, H. Bönemann, N. Palina, y H. Modrow, *Appl. Organomet. Chem.* 18, 553 (2004).
- ⁸ H. Bönemann y R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10, 2455 (2001).
- ⁹ T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, y R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 243, 49 (1995).
- ¹⁰ H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, y Y. Achiba, *Carbon* 38, 1691 (2000).
- ¹¹ A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, y H. Dai, *J. Phys. Chem. B* 103, 6484 (1999).
- ¹² A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. J. Kim, y P. C. Eklund, *Nano Lett.* 2, 525 (2002).
- ¹³ W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, y D. E. Resasco, *Carbon* 39, 547 (2001).
- ¹⁴ X. Li, S. Zaric, K. Welsher, y H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 15770 (2007).
- ¹⁵ T. Saito, S. Ohshima, K. Uchida, M. Yumura, y S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 109, 10647 (2005).
- ¹⁶ R. Raja, V. B. Golovko, J. M. Thomas, A. Berenguer-Murcia, W. Zhou, S. Xie, y B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* 15, 2026 (2005).
- ¹⁷ Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, y P.N. Provencio, *Science* 282, 1105 (1998).
- ¹⁸ W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, y G. Wang, *Science* 274, 1701 (1996).
- ¹⁹ C. Bower, W. Zhu S. Jin, y O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 77 830 (2000).
- ²⁰ V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, y E. Voelkl, *Appl. Phys. Lett.* 76 3555 (2000).
- ²¹ M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, y W.I. Milne, *J. Appl. Phys.* 90 5308 (2001).
- ²² L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, y M. Meyyappan, *J. Appl. Phys.* 91 6027 (2002).
- ²³ L. Dai, A. Patil, X. Gong, Z. Guo, L. Liu, Y. Liu, y D. Zhu, *Chem. Phys. Chem.* 4 1150 (2003).
- ²⁴ V.V. Tsukruk, H. Ko, y S. Peleshanko, *Phys. Rev. Lett.* 92, 065502 (2004).
- ²⁵ S.J. Oh, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, y O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 82 2521 (2003).
- ²⁶ V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, y E. Voelkl, *Appl. Phys. Lett.* 76 3555 (2000).
- ²⁷ K.B.K. Teo, S.B. Lee, M. Chhowalla, V. Semet, V.T. Binh, O. Groening, M. Castignolles, A. Loiseau, G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, D.G. Hasko, H. Ahmed, G.A.J. Amaratunga. y W.I. Milne, *Nanotechnology* 14 204 (2003).
- ²⁸ H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani, y S. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* 82 811 (2003).
- ²⁹ S. Dominguez-Dominguez, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amoros, y A. Linares-Solano, *J. Catal.* 243, 741 (2006).
- ³⁰ G. Gottstein, *Physical Foundations of Materials Science* (Springer-Verlag, Berlin, 2004), p. 502.
- ³¹ S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, y C. Ducati, *J. Appl. Phys.* 98, 034308 (2005).
- ³² D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, y Y. Kobayashi, *Nano Lett.* 6, 2642 (2006).
- ³³ M. Cantoro, S. Hofmann, C. Mattevi, S. Pisana, A. Parvez, A. Fasoli, C. Ducati, V. Scardaci, A. C. Ferrari, y J. Robertson, *J. Appl. Phys.* 105, 064304 (2009).
- ³⁴ S. Pisana, M. Cantoro, A. Parvez, S. Hofmann, A. C. Ferrari, y J. Robertson, *Physica E* 37, 1 (2007).
- ³⁵ C. Mattevi, C. T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, C. Ducati, C. Cepek, A. Knop-Gericke, S. Milne, C. Castellina-Cudia, S. Doplafi, A. Goldini, R. Schlogl, y J. Robertson, *J. Phys. Chem. C* 112, 12207 (2008).
- ³⁶ H. Ichi-oka, N. Higashi, Y. Yamada, T. Miyake, y T. Suzuki, *Diamond Relat. Mater.* 16, 1121 (2007).
- ³⁷ S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A. C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, y J. Robertson, *Nano Lett.* 7, 602 (2007).
- ³⁸ H. Wang, M. S. Beleggratis, J. Treiner, y J. Tomiska, *J. Alloys Compd.* 220, 32 (1995).