

SISTEMA DE DESCARGA DE ARCO SUMERGIDA PARA LA SINTESIS DE NANOONIONS DE CARBONO MULTICAPAS

J. DARIAS^A, E. CARRILLO^B, R. CASTILLO^B, J. ARTECHE^A, L. HERNANDEZ^A, M. RAMOS^A Y L. DESDÍN^A

(a) Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN, www.ceaden.cu), Miramar. C. Habana, Cuba. P.O.Box 6122. Tel / Fax 53 – 7 – 2021518, E – mail: desdin@ceaden.edu.cu

(b) Instituto de Cibernética, Matemática y Física (ICMF, www.icmf.cu). Calle 15 / C y D, Vedado. C. Habana. Cuba.

Los nanoonions de carbono de pared múltiple (MWCNO) representan un alótropo de carbono derivado de los muy conocidos e intensamente estudiados fullerenos. Ellos típicamente contienen una molécula de C₆₀ en su centro y tienen diámetros en el rango de 1 – 100 nm. Los MWCNO pueden ser usados en el tratamiento terapéutico del cáncer debido a su citotoxicidad y como una sonda en el estudio del sistema inmune. Para la síntesis de MWCNO se usó un sistema de descarga de arco sumergida en agua. El dispositivo empleado consiste en dos electrodos de carbono espectroscópicamente puros sumergidos en 12 L de agua destilada y opera a 16 - 17 V con una corriente de 30 A. El sistema comprende la estructura mecánica, una fuente de voltaje controlable, computadora personal con su circuito de interface que permite recolectar los datos de los sensores y controlar el motor de paso que regula la distancia entre los electrodos durante la síntesis. Las nanopartículas son obtenidas en forma de polvo flotante en la superficie del agua una vez concluida el proceso de síntesis. Dicho polvo fue caracterizado empleando la microscopía electrónica de transmisión, siendo observadas muchas nanopartículas aglomeradas con estructuras concéntricas anidadas alrededor de un núcleo central con diámetros en el rango de 30 – 35 nm. En el trabajo se reporta un sistema simple para producir MWCNO sin el uso de catalizadores y sistema de vacío.

The multiwall carbon nano-onions (MWCNOs), represent an allotrope of carbon derived from the more intensively studied fullerene. They typically contain a central C₆₀ molecule and have a diameter in range of 1 - 100 nm. MWCNOs can be used as a therapeutic in the treatment of cancer due to its cytotoxicity and like a nanoprobe to study the immune system. For MWCNO synthesis was used a submerged arc discharge method. The device employed consist of two spectroscopic pure graphite electrodes submerged in 12 L of distilled water operated at 17 V with a current of 30 A. The system comprise also a controllable power supply, a personal computer with an interface circuit, to collect the data from sensors and to control the step motor for the gap adjustment during the synthesis, and the mechanical structure. The nanoparticles are obtained in the form of floating powder on the water surface following an arc discharge between two graphite electrodes submerged in distilled water. The floating powder from the water surface was characterized by transmission electron microscopy and many nested onion - like particles with diameters of 30 – 35 nm can be seen in their agglomerated form. In addition, elongated nested particles, similar to MWCNT can also be observed. In this article is reported a simple system to make high-quality MWCNOs without the use of catalysers and vacuum equipment.

Palabras claves. de obtención de nanopartículas, 81.16.-c, Descarga de arco, 52.80.Mg

INTRODUCCIÓN

Los nanoonions de carbono de pared múltiple (MWCNO) representan un alótropo de carbono derivado de los muy conocidos e intensamente estudiados fullerenos¹. Ellos típicamente contienen una molécula de C₆₀ en su centro y tienen diámetros en el rango de 1 – 100 nm. Estas partículas resultan promisorias por sus potenciales aplicaciones en variados campos entre los que se encuentran el tratamiento terapéutico del cáncer debido a su citotoxicidad y como sondas en el estudio del sistema inmune.

Los MWCNO pueden ser obtenidos por diferentes procedimientos. En [2,3] se reporta el uso de la irradiación de carbono amorfo a

700 °C usando el haz de electrones de un microscopio electrónico, en [4] se recurrió al recocido de nanodiamantes a temperaturas de 1100 – 1500 °C para transformarlos en MWCNO y en [5] se aplicó la implantación de iones de carbono de 120 KeV en blancos de cobre y plata. También ha sido utilizada la deposición química de vapores con plasma reforzado por la acción de radio frecuencias⁶ para sintetizar MWCNO, así como el tratamiento de hollín de carbono con ondas de choque⁷. Sin embargo estos métodos sólo pueden producir cantidades minúsculas de MWCNO.

La posibilidad de producir MWCNO en cantidades significativas fue por primera vez reportada en [8]. El método se fun-

damenta en el empleo de una descarga de arco sumergida en agua destilada, con lo que se elimina la necesidad de emplear sistemas de vacío, complejos sistemas de válvulas para el control de gases o catalizadores. Aspectos que son los mayores inconvenientes de los métodos de síntesis de nanopartículas de carbono más ampliamente estudiados: los basados en la descarga de arco⁹, la ablación láser¹⁰ y la deposición química de vapores¹¹.

La técnica de descarga de arco sumergida presenta otras dos ventajas significativas. La primera se debe a que los nanoiones que se producen tienen una fuerte naturaleza hidrofóbica por lo que flotan en la superficie del agua separándose del resto de las nanoestructuras y contaminantes generados en el proceso¹² facilitando su obtención con gran pureza. La segunda se debe a que se trata de un método de síntesis en régimen líquido lo que es más conveniente desde el punto de vista de la nanoseguridad¹³.

En el proceso de síntesis de descarga de arco sumergida la burbuja generada actúa como una cámara de reacción en la cual los átomos de carbono evaporados de la superficie del ánodo se reagrupan en una zona cercana a la superficie líquido-vapor para formar nanoestructuras de carbono¹⁴. Los parámetros del plasma generador de dicha burbuja determinarán en esencia el tipo de estructura y los defectos presentes en estas. El único modelo reportado para explicar el proceso de síntesis tiene un carácter cualitativo¹⁴.

Objetivo. En el presente trabajo se describe un sistema para la síntesis de nanoiones de carbono de pared múltiple basado en la descarga de arco sumergida en agua destilada, se analiza la influencia de la estabilidad de plasma en el proceso de síntesis y los problemas de contaminación presentes.

MATERIALES Y MÉTODOS

El esquema de la instalación experimental se muestra en la Fig. 1. Un mecanismo de micro posicionado (1) mediante motor de paso (2), está soportado por un marco o estructura de aluminio (3). El cátodo (8) se mantiene fijo a dicha estructura y el portaelectrodo (5) del ánodo (6) se encuentra montado sobre el carro de la mesa de micro posicionado, lo cual permite un movimiento coaxial relativo entre ambos electrodos. Los electrodos se encuentran sumergidos, a una determinada profundidad, en agua destilada de una resistividad de $1.2\text{M}\Omega$. El recipiente (7) que contiene el agua destilada es de vidrio pyrex (15 l de capacidad) y permite observar el comportamiento del arco eléctrico.

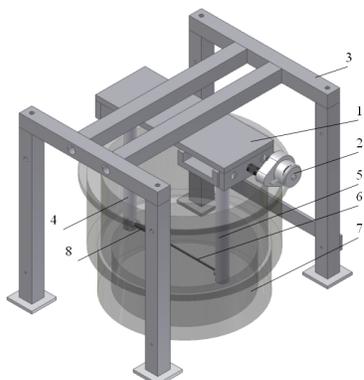


Figura 1. Sistema para síntesis de nanopartículas de MWCNO por descarga de arco sumergida en agua destilada.

desplazamiento del ánodo se registra con un medidor de carátula. La imagen de los procesos de descarga se registra mediante una cámara digital. Además, se empleó un sistema integrado por una lente, un juego de filtros ópticos y una cámara Web acoplada a una PC, para captar imágenes nítidas de la esfera de plasma, que fueron procesadas posteriormente con un software profesional.

En calidad de electrodos se emplearon cilindros de grafito espectroscópicamente puros (Φ cátodo = 12 mm y Φ ánodo = 5 mm), los cuales fueron pesados en una balanza analítica antes y después de concluir la síntesis. Durante la descarga de arco el ánodo se consume por lo que se requiere de un sistema de control del mecanismo de micro posicionado que mantenga en cada momento una distancia apropiada entre electrodos que garantice una descarga estable.

El sistema de control de micro posicionado está formado por un shunt de corriente, un filtro pasa bajo con una ganancia fija, un microcontrolador PIC con un ADC de 10 bit, una interface USB y un motor de paso con su correspondiente reductor. El esquema del sistema se presenta en la Fig.2. El shunt de $330\ \mu\Omega$ genera una caída de potencial proporcional a la corriente que fluye a través de los electrodos. Este voltaje es filtrado y amplificado antes de ser digitalizado por el ADC de 10 bit del microcontrolador. Los valores superiores e inferiores de una pequeña histéresis de una corriente nominal de 30 amperes fueron fijadas en el "firmware" del microcontrolador para el lazo de control. Dos algoritmos fueron usados durante los experimentos: el denominado "adelante - atrás" y el "sólo adelante". En el algoritmo "adelante - atrás" cuando la corriente censada por el shunt es inferior que la especificada, el microcontrolador fuerza al motor de paso a rotar un paso hacia adelante. Esto hace menor la separación entre electrodos y la corriente se incrementa. En caso de que la corriente entre electrodos sea mayor que la especificada, el motor de paso rota un paso hacia atrás haciendo mayor la distancia entre los electrodos y en consecuencia la corriente disminuye. Cuando la corriente se encuentra acotada dentro de los límites superior e inferior de la histéresis el motor de paso no efectúa ningún movimiento. El algoritmo "sólo adelante" consiste en el mismo procedimiento "adelante - atrás" en que el nivel superior se fija muy lejos del valor nominal. El motor de paso sólo efectúa movimientos hacia atrás cuando la corriente es muy alta, como en el caso cuando la descarga de arco comienza.

El sistema también cuenta con un sistema multiparamétrico acoplado a una computadora personal. Lo que permite registrar la información de 8 canales para recolectar los datos de igual cantidad de sensores, cuyos datos pueden ser computados de forma correlacionada con el fin de estudiar la optimización de los procesos de síntesis.

Para satisfacer la necesidades del sistema se diseñó y construyó una fuente de alimentación de corriente directa que permite obtener corrientes de más de 100 A con tensiones en el rango 15 – 25 V y una estabilidad de Φ 0.5 V.

Concluida la etapa de síntesis se espera un tiempo para que concluya el proceso de sedimentación de las partículas en suspensión, después de lo cual se separan los MWCNO que flotan en la superficie por decantación y los MWCNT y otros contaminantes que se depositaron en fondo por igual procedimiento. La purificación contempla dos pasos, el secado a 80 0C en una estufa como primera etapa y la combustión de las impurezas a 400 0C durante 1 h en una mufla.

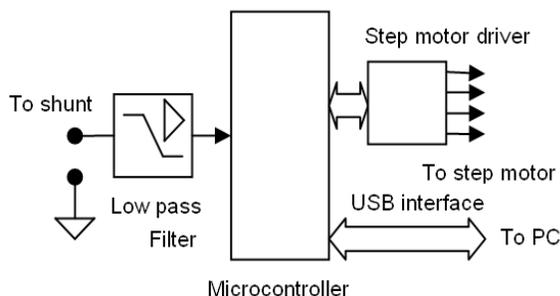


Figura 2. Esquema del sistema de control de micro posicionado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El sistema permite operar con un voltaje de 16 – 17 V y una corriente de 30 A, parámetros óptimos para la síntesis de MWCNO, durante períodos prolongados de varias horas requiriéndose un sistema de enfriamiento. El uso del algoritmo “sólo adelante” resultó ser más apropiado para controlar la corriente del arco. El empleo combinado del controlador de carátula y una cámara digital permiten estudiar la velocidad de desplazamiento del mecanismo de micro posicionado en los diferentes regímenes de trabajo.

Para controlar el mecanismo de micro posicionado se evaluó el método optoelectrónico propuesto en [15] pero fue descartado por las siguientes evidencias experimentales: a) durante el proceso de síntesis aumenta el número de partículas en suspensión y consecuentemente disminuye la transparencia del agua, b) la descarga frecuentemente rota alrededor del ánodo ocultándose parcialmente, c) la luz emitida se refracta y dispersa en la superficie de las burbujas que se desprenden de la zona del arco de una forma aleatoria.

A los pocos segundos de operación se observa una capa fina de polvo gris oscuro que flota en la superficie del agua y un precipitado de color más negro en el fondo del recipiente. También, se produce un intenso burbujeo como consecuencia de la reacción química $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$. Dicho polvo fue caracterizado empleando la microscopía electrónica de transmisión, siendo observadas muchas nanopartículas aglomeradas con estructuras concéntricas anidadas alrededor de un núcleo central con diámetros en

el rango de 30 – 35 nm. La imagen obtenida que se muestra en la Fig. 3 es análoga a las reportadas en [12, 14, 16].

Se pudo determinar experimentalmente que el radio medio de la esfera de plasma era de 5 mm, por lo que asumiendo que la temperatura del plasma en el centro es de unos 6500 K 16 y que el gradiente de temperatura entre dicho centro y la superficie del agua varía de forma lineal, entonces es fácil de estimar que la temperatura supera los 1200 K en más del 75 % del volumen de la esfera. Tan elevadas temperaturas conducen a que el equilibrio $CO_2 + C \leftrightarrow 2 CO$ se desplace completamente hacia la generación de CO 17, por lo que presumiblemente en el gas liberado ($H_2 + CO$) el CO_2 se encuentre en muy bajas concentraciones.

Al evaluar el desgaste del ánodo y las cantidades de materiales recolectados en la superficie del agua y del fondo del recipiente, una vez llevados estos a peso constante a 80 0C, se estimó que alrededor del 80% del grafito consumido se libera en forma de CO, un 3 % se emplea en formar MWCNO y el 17% restante pasa a formar MWCNT y otras impurezas carbonaceas. Sin embargo, esta relación depende de la estabilidad del plasma, cuando este fluctúa del ánodo se arrancan partículas micrométricas de grafito aumentando notablemente la cantidad de material en el fondo del recipiente y en la superficie del agua aparecen punticos negros que resaltan entre el fondo gris oscuro de la capa de MWCNO. En la Fig. 4 y la Fig.5 se muestran las imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de muestras recogidas en la superficie del agua y en el fondo del recipiente respectivamente, en caso de un funcionamiento inestable del plasma.

En la Fig. 6 se presenta el espectro obtenido al analizar con la microsonda de un microscopio electrónico de barrido la muestra obtenida de la superficie del agua y la obtenida del fondo del recipiente en el régimen de plasma inestable. La muestra de la superficie evidencia un alto nivel de contaminantes no carbonaceos, que no están presentes en el espectro de la muestra tomada del fondo del recipiente. La presencia de estos contaminantes se debe a la deposición de las impurezas que arrastra el aire del sistema de la campana de extracción. En particular se destaca la contaminación con Fe asociada a la presencia de productos de corrosión. Por esta razón el nuevo diseño de la instalación deberá excluir esta fuente de contaminación

El sistema también cuenta con un sistema multiparamétrico acoplado a una computadora personal para registrar de manera correlacionada hasta 8 señales de diferentes sensores, entre ellos voltaje, intensidad de corriente, intensidad luminosa, temperatura, etc. Esta característica le brinda flexibilidad al sistema para estudiar la optimización de los procesos de síntesis de MWCNO.

CONCLUSIONES

En el trabajo se reporta un sistema simple para producir MWCNO sin el uso de catalizadores y sistema de vacío que emplea la descarga

de arco sumergida en agua destilada. Se analiza su funcionamiento y la importancia del control automático riguroso de la descarga como vía para la reducción de contaminantes carbonaceos y la conveniencia de un nuevo diseño para reducir la contaminación debida al funcionamiento de la campana de extracción.

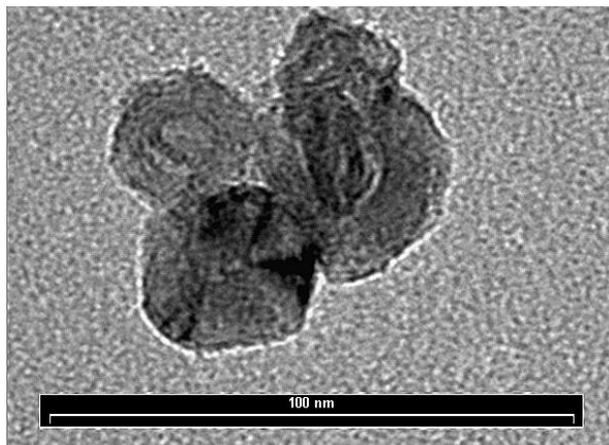


Figura 3. Imagen con microscopio electrónico de transmisión del polvo obtenido, escala 100 nm.

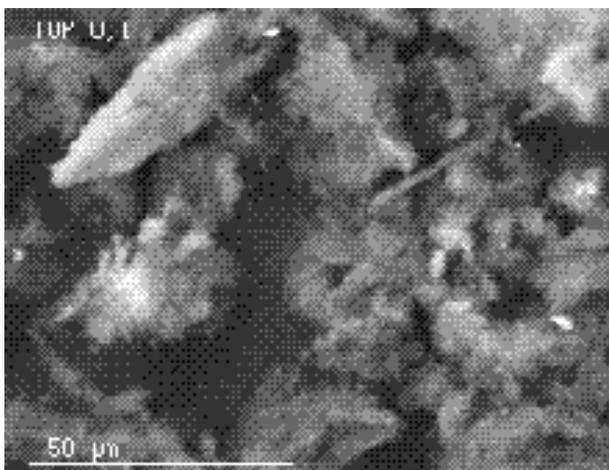


Figura 4. Imagen con microscopio de barrido de muestra obtenida de la superficie del agua en régimen de plasma inestable.

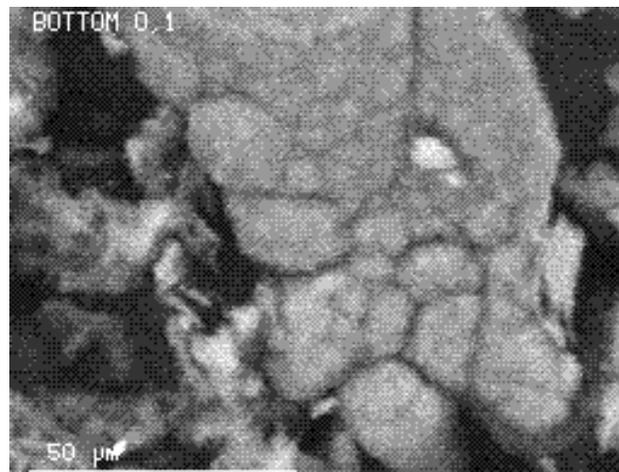


Figura 5. Imagen con microscopio de barrido de muestra obtenida del fondo del recipiente de agua en régimen de plasma inestable.

- 1.H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smally, *Nature*, 318, 162, (1985).
- 2.D. Ugarte. *Nature* 359, 707, (1993).
- 3.F. Banhart, T. Fuller, Ph. Redlich, and P. M. Ajayan, *Chem. Phys. Lett.* 269, 349, (1997).
- 4.V.L. Kuznetsev, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Malkov, V.M. Tikov, *Chem. Phys. Lett.* 222, 343, (1994).
- 5.T. Cabioch, E. Thune, J. P. Riviere, S. Camelio, J. C. Girard, P. Guerin, M. Jaouen, L. Henrard, and P. Lambin, *J. Appl. Phys.* 91, 1560, (2002).
- 6.H. Chen, F. M. Deng, J. X. Wang, H. S. Yang, G. T. Wu, X. B. Zhang, J. C. Peng, and W. Z. Li, *Chem. Phys. Lett.* 336, 201, (2001).
- 7.K. Yamada, H. Unishige, and A. B. Sowaoka, *Naturwis-senschaften* 78, 450, (1991).
- 8.N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, *Nature*, 414, 506, (2001).
- 9.W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature*, 347, 354, (1990).
- 10.Thess et al., *Science* 273, 483, (1996).
- 11.Alan M. Cassell et al. *J. Phys. Chem. B*, 103, 6484-6492, (1999).
- 12.N. Sano et al. *J. Appl. Phys.* 92, 5, p. 2783 (2002).
- 13.A Survey of Current Practices in the Nanotechnology Workplace: Condensed Report. Produced for the International Council on Nanotechnology. November 13, (2006).
- 14.N. Sano et al. *Thin Solid Film*, 516, p.6694, (2008).
- 15.D. Bea, et al. *Review of Scientific Instrument*, 76, p. 033903, (2005)
- 16.H. Lange, H.W. Kroto, et al. *Carbon* 41, p.1617, (2003).
- 17.Nekrasov. *Química General*. Editorial Mir, p.310, (1980).

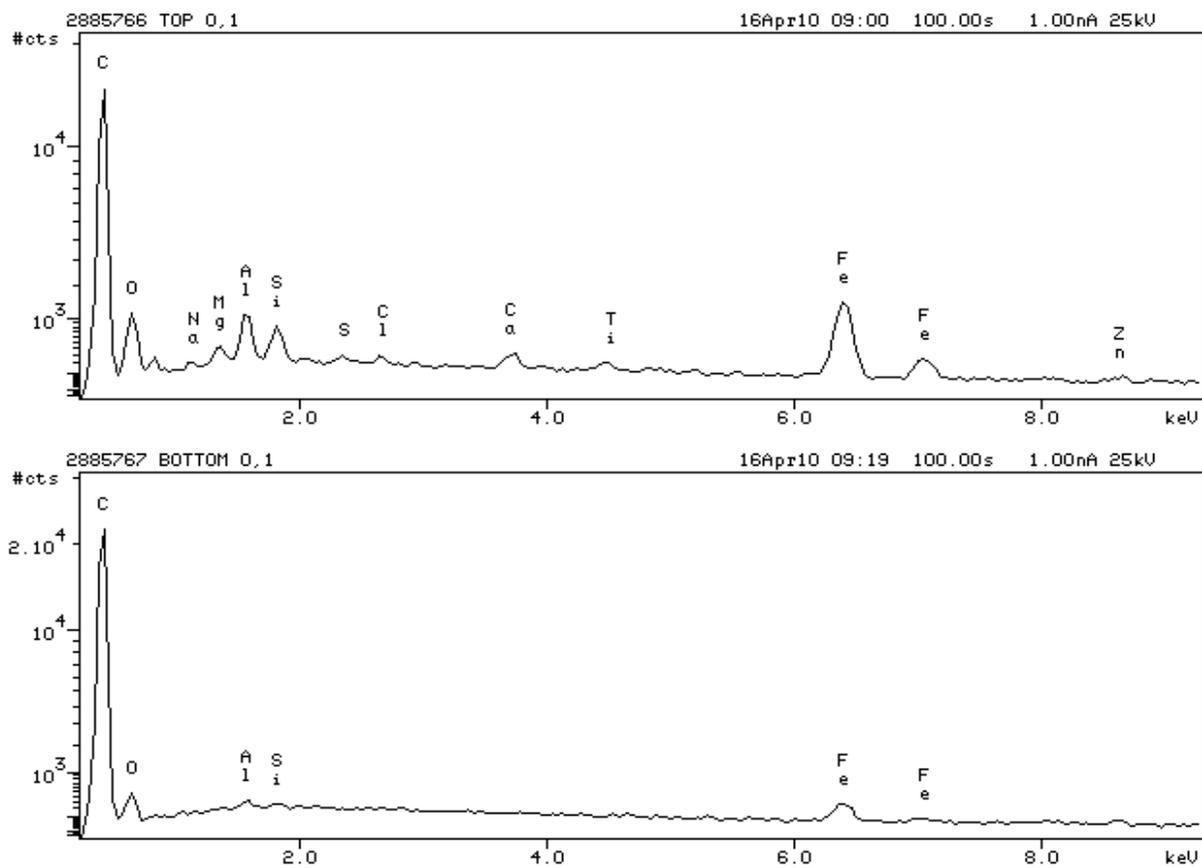


Fig. 6 En la imagen superior se observan los espectros obtenidos con la microsonda de un microscopio electrónico de barrido de dos muestras recolectadas en la superficie y en el fondo del agua. Ambas muestras corresponden a un mismo proceso de síntesis con un plasma inestable y se corresponden con las Fig. 4 y Fig. 5 respectivamente.