

SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE FIBRAS DE CARBONO A BAJAS TEMPERATURAS

M. Felisberto^{1*}, L. Sacco¹, R. Candal^{2,3}, I. Mondragón⁴, G. Rubiolo^{1,5} S. Goyanes¹

¹ Grupo de Nanomateriales-Dto. de Física, IFIBA-CONICET, FCEyN, UBA, Argentina.

² DQIAQF-INQUIME-CONICET, UBA, Argentina.

³ EcyT-3iA, Unsam, San Martín, Pcia. Buenos Aires, Argentina.

⁴ Dto. de Ing. Química y M. Ambiente, Esc. Politécnica, UPV/EHU, San Sebastián, España.

⁵ Departamento de Materiales, CAC-CNEA, San Martín, Pcia Buenos Aires, Argentina.

*felisberto@df.uba.ar CCT La Plata, Calle 8 N° 1467, La Plata
B1904CMC, Argentina.

Las excelentes propiedades físico químicas de los nanotubos de carbono y su alta área superficial respecto de su volumen, los ha convertido en uno de los materiales más deseables para su aplicación en la industria electrónica y en la de los materiales compuestos.

Tradicionalmente en ésta última se han usado fibras de carbono, siendo en la actualidad el principal problema la zona de interfase entre la fibra y la matriz que es por donde propagan las fallas [1]. En los últimos años se han patentado diferentes métodos tendientes a adicionarle nanotubos de carbono a las fibras de carbono, a fin de mejorar el anclaje mecánico evitando estos problemas.

El método de síntesis más utilizado para el crecimiento de nanotubos de carbono es la deposición química en fase vapor (CVD), sin embargo, las altas temperaturas tradicionalmente utilizadas en el CVD introducen defectos que degradan las propiedades de las

fibras [2,3]. La temperatura del CVD también facilita la difusión de las nanopartículas metálicas en las fibras, lo que disminuye su actividad catalítica [4] y por lo tanto el rendimiento en la síntesis de los nanotubos de carbono (NTC).

En este trabajo presentamos los resultados en la síntesis de NTCs sobre la superficie de fibras de carbono utilizando un CVD modificado, que permite la síntesis de los NTC a bajas temperaturas. En una manera innovadora, las nanopartículas catalíticas de níquel fueron depositadas a temperatura ambiente por una técnica de sputtering desarrollada por nuestro grupo. Estas nanopartículas son catalíticas para el crecimiento de los NTC a temperaturas tan bajas como 450 °C, evitando las altas temperaturas del CVD que comprometen las propiedades mecánicas de las fibras. Los procesos de deposición de las nanopartículas y de síntesis de los NTC están protegidos en dos patentes internacionales entre CONICET/ UPV-EHU [5,6].

Se emplearon fibras de carbono Hexcel (Hexforce282). Como primer paso, se les realizó un proceso de limpieza para remover residuos orgánicos de su superficie. En este proceso las fibras son sometidas a un lavado por ultrasonido en acetona, alcohol y luego secadas en estufa de vacío a 120 °C por 2 hs. Previo a la síntesis de los NTC, nanopartículas de níquel se depositaron sobre la superficie de las fibras mediante técnica de sputtering. El proceso de deposición de las NPs catalíticas está hecho a temperatura ambiente lo que permite su aplicación a substratos termo sensibles. La síntesis de los NTC se realizó mediante un CVD modificado, donde se controlan dos zonas de distintas temperaturas en el horno y la temperatura de la muestra no supera los 450 °C.

La figura 1A muestra un esquema del sistema utilizado para la deposición de las nanopartículas catalíticas sobre las fibras. Los átomos de níquel son eyectados de los dos electrodos en dirección a las fibras, y dadas las condiciones experimentales utilizadas [5], se depositan nanopartículas sobre la superficie en lugar de una película continua. En la figura 1B, se muestra un esquema del sistema de CVD utilizado para la síntesis de los NTC. En la zona 1, la temperatura del horno es de 700 °C, lo que permite la descomposición de los gases que alimentan el equipo (N_2/H_2 y C_2H_2) generando especies de carbono necesarias para la síntesis de los nanotubos de carbono. En la zona 2 están ubicadas las fibras, con las nanopartículas de níquel depositadas en superficie, y en donde la temperatura no supera los 450 °C.

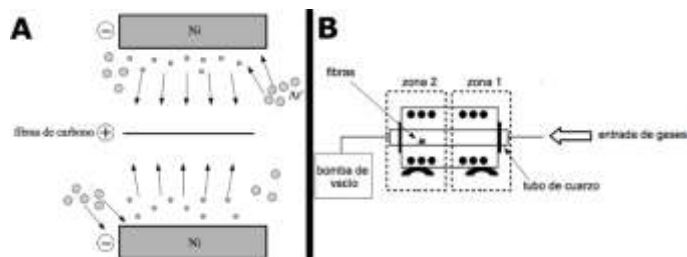


Fig. 1: (A) Sistema de sputtering para la deposición de las nanopartículas de níquel, (B) equipo de síntesis de nanotubos de carbono por CVD.

En la figura 2 se muestran imágenes de microscopia electrónica de barrido (FESEM Zeiss LEO 982 Gemini) de las etapas necesarias para llegar al recubrimiento de las fibras con los nanotubos. La figura 2A muestra la superficie de las fibras luego de la etapa de limpieza. En la figura 2B se muestran las nanopartículas depositadas sobre la superficie de las fibras, y en la figura 2C (foto ganadora) y 2D se puede visualizar las fibras recubiertas con los nanotubos de carbono luego de la síntesis por CVD. En la figura 2E se muestra una imagen con mayor magnificación de los nanotubos obtenidos y en la 2F una micrografía electrónica de transmisión de los mismos mostrando que efectivamente son nanotubos.

El análisis termogravimétrico, figura 3, demostró que no ocurren cambios significativos en la degradación de las fibras con la síntesis a temperatura de 450 °C. Esto muestra que la temperatura de 450 °C utilizada en la síntesis no introduce cantidad significativa de defectos en la estructura de las fibras. Como comparación se muestra que si la síntesis se hace a 800 °C hay una alteración significativa en la degradación de

las fibras lo que se puede relacionar con una mayor cantidad de defectos en la estructura. Cabe destacar que los procesos para deposición de nanopartículas y para la síntesis de las nanoestructuras de carbono presentadas en este trabajo, fueron desarrollados por nuestro grupo en colaboración con la Universidad del País Vasco en el marco del Proyecto Europeo POCO (7th Framework Programme FP7/2007-2013). Se puede esperar que este híbrido FC/NTC presenta-

do en este trabajo mejore las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos reforzados con fibras de carbono. El total recubrimiento de las fibras con nanotubos demuestra que nuestro proceso de deposición de las nanopartículas es eficiente en recubrir homogéneamente la superficie de las fibras. Todo el proceso es fácilmente escalable para aplicaciones industriales y comerciales.

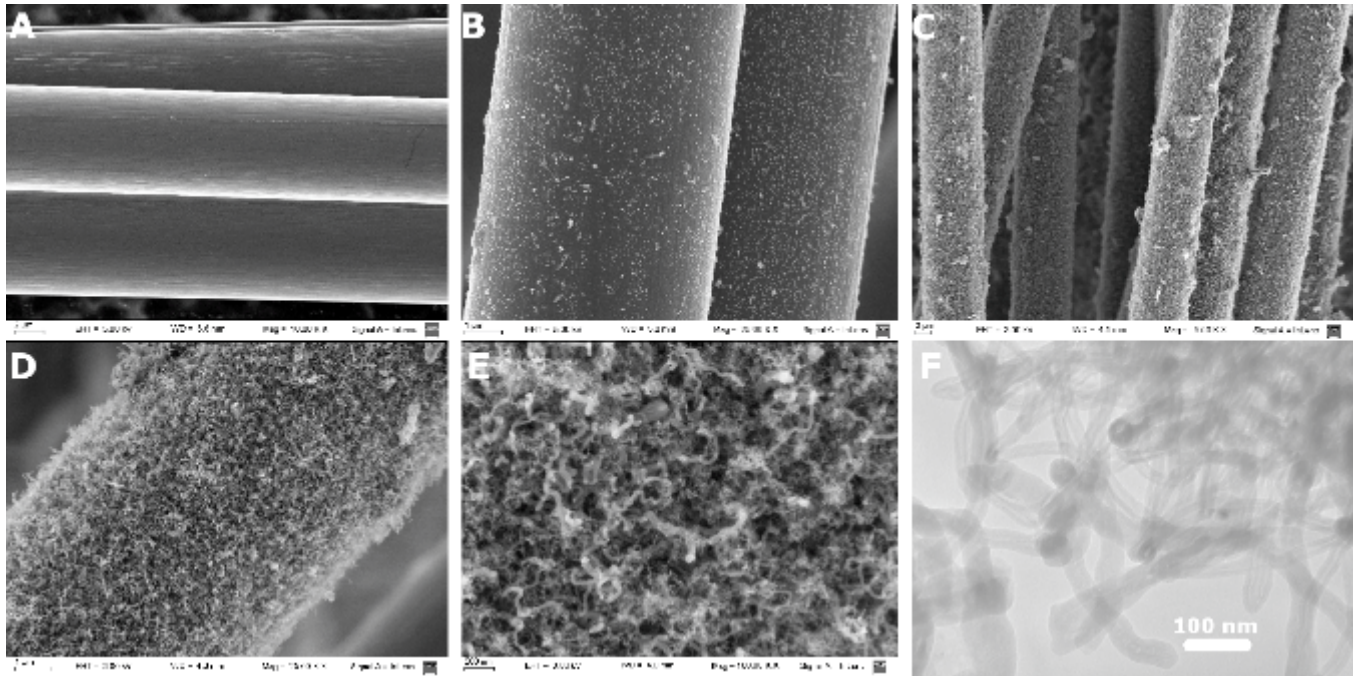


Fig. 2. (A) fibras de carbono, (B) nanopartículas de níquel sobre la superficie de las fibras, (C-E) fibras recubiertas con nanotubos de carbono, (F) nanotubos obtenidos en imagen de microscopía electrónica de transmisión.

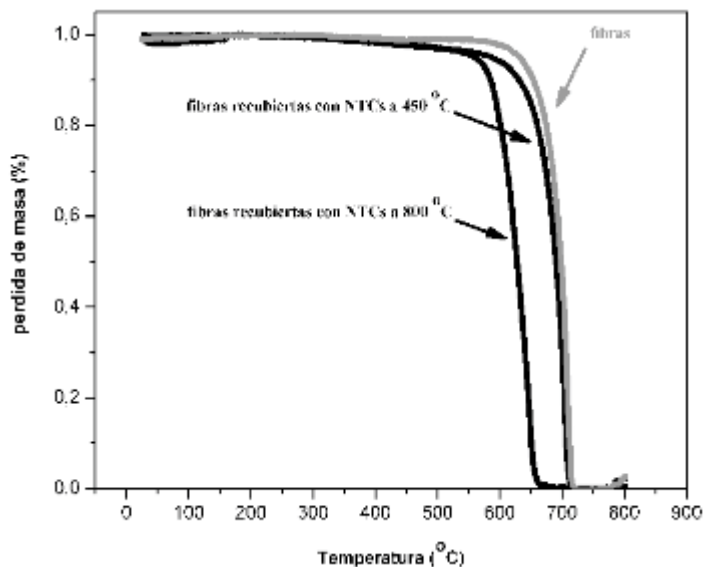


Fig. 3: Análisis termogravimétrico (TGA en aire) de las fibras de carbono sin nanotubos y recubiertas con nanotubos de carbono sintetizados a distintas temperaturas.

REFERENCIAS

- [1] Improved interlaminar shear properties of multiscale carbon fiber composites with bucky paper interleaves made from carbon nanofibers. Shafi UK, Jang-Kyo K.. Carbon 2012; 50 (14): 5265-5277.
- [2] Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fragmentation. Qian H, Bismarck A, Greenhalgh E, Shaffer Milo SP. Composites: Part A 2010; 41: 1107-1114.
- [3] Preparation of vertically aligned carbon nanotubes arrays grown onto carbon fiber fabric and evaluating its wettability on effect of composite. An F, Lu C, Guo J, He S, Lu H, Yang Y. Applied Surface Science 2011; 258: 1069-1076.
- [4] Growth of carbon nanotube forests on carbon fibers with an amorphous silicon interface. Resende VG, Antunes EF, Lobo AO, Oliveira DAL, Trava-Airoldi VJ, Corat EJ.. Carbon 2010; 48: 3635-3658.
- [5] Procedimiento de deposición de nanopartículas metálicas por deposición física en fase vapor y procedimiento de generación de rugosidades. Felisberto M, et al. Patente España, P201231223, 2012.
- [6] Uso de nanopartículas metálicas depositadas sobre un sustrato para la síntesis de nanoestructuras y procedimiento de síntesis de dichas nanoestructuras. Felisberto M, et al. Patente España, P201231222, 2012.