



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN UN
REACTOR EXPERIMENTAL**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Mecánica**

PRESENTA:

ING. RAMÓN ROMÁN DOVAL

DIRECTOR DE TESIS :

DRA. LADA DOMRATCHEVA LVOVA

CODIRECTOR DE TESIS :

DR. CRISANTO MENDOZA COVARRUBIAS

MORELIA, MICH. AGOSTO DEL 2012





RESUMEN

Los nanotubos de carbono son muy importantes en los campos de la ciencia y la tecnología debido a la amplia gama de aplicaciones. En este trabajo se seleccionó el método de CVD el cual es el que mejor se adaptó a nuestras necesidades. El diseño del reactor [10] fue modificado y adaptado para nuestras necesidades. La construcción del reactor fue realizado por nosotros. El argón se utiliza como gas transportador, para el desplazamiento de aire y con ello evitar la combustión. Se utilizaron dos hornos, el primero sirve para la sublimación del ferroceno. En el segundo es la zona de reacción. En este segundo horno el ferroceno y el benceno utilizado como el precursor orgánico se descompone en centros catalíticos de hierro donde crecen y se forman los nanotubos de carbono. Los experimentos se realizaron con diferentes valores de variables: tiempo (1-3 horas), flujo de argón (80-110 ml / min), ferroceno (1-2 g) y temperatura constante (750 °C). El propósito fue determinar la influencia de estas variables con la calidad y pureza de los nanotubos de carbono. Las cantidades de las muestras obtenidas fueron alrededor de 1 a 4 g. La caracterización de las muestras obtenidas se realizó utilizando Microscópico Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), junto con EDS. También se realizó FTIR y Rayos-X. Basado en estudios FESEM se puede observar que las muestras son nanotubos de carbono con cierto porcentaje de impurezas. La longitud de los nanotubos de carbono fue de 40 a 460 micras. Los diámetros de los nanotubos eran de 20 a 120 nm. Por los diámetros obtenidos se supone que las muestras son nanotubos de carbono de multicapa. Los espectros FTIR de los nanotubos de carbono de los experimentos fueron similares a los obtenidos por Boyer I, Karam A, Albano C., García W., Urbina de Navarro C., González G. Nuestra investigación ha demostrado que la mejor calidad y pureza de los nanotubos de carbono se obtuvieron con menores valores de tiempo del proceso y menor cantidad de ferroceno, así como con valores de bajos flujo de argón.



ABSTRACT

The carbon nanotubes are very important in fields of science and technology because of the wide range of applications. In this work was selected the CVD method because it was the best adapted to our needs. The design of reactor [10] was modified and adapted for our conditions. The construction of the reactor was made by ourselves. The argon gas was used such as carrier and for displacement of air for excluding of combustion. Two ovens were used. The first one was used for the sublimation of ferrocene. In the second one is the reaction zone. In this oven the ferrocene and benzene used such the organic precursor discomposed. The ferric catalytic centers of growth of carbon nanotubes are formed. The experiments were made with difference values of variables: such as time (1-3 hours), argon flow (80-110 ml/min), ferrocene (1-2 g) and a constant temperature (1023 K). The goal of this work was to determine the influence of these variables to quality and purity of carbon nanotubes. The amounts of the samples obtained were about 1 to 4 g.

The characterization of obtained samples was realized by Field Emission Scanning Electronic Microscopy (FESEM) coupled with EDS. Also FTIR and Rays-X were realized. Based on FESEM study it can be observed that samples are carbon nanotubes with certain percentage of impurity. The lengths of carbon nanotubes were from 40 to 460 μm . The diameters of nanotubes were from 20 to 120 nm. We supposed that these samples are multiwall nanotubes because its diameters. FTIR specters of our carbon nanotubes were similar to [19].

Our investigation demonstrated that the best quality and purity of carbon nanotubes were obtained with lower values of time of the process and lower quantity of ferrocene such as the few values of argon flow.



ÍNDICE

NOMENCLATURAS.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
1.- ANTECEDENTES	14
1.1.-HISTORIA CRONOLÓGICA DE LA NANOTECNOLOGÍA	14
[5, 6].....	14
1.2.-LAS ÁREAS DE APLICACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO:	18
1.2.1.-Electrónica	18
1.2.2.-Sensores.....	19
1.2.3.-Instrumentación científica	19
1.2.4.-Fotónica.....	20
1.2.5.-Materiales.....	20
1.2.6.-Biotecnología y Química	22
1.2.7.-Energía	24
1.2.8.-Mecánica	25
1.3.-SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO	28
1.3.1.-CÁMARA DE DESCARGA DE ARCO ELÉCTRICO	28
1.3.2.-DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR (CVD)	29
1.3.3.-ABLACIÓN LÁSER	30
1.3.4.-OTROS MÉTODOS:.....	31
2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	32
3.- OBJETIVOS:	32
OBJETIVO GENERAL:.....	32
OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	32
4.- JUSTIFICACIÓN	33
5.- HIPÓTESIS	33
6.- METODOLOGÍA	34
6.1.- ANÁLISIS DE LOS MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE NANOTUBOS;	35
6.2.- EVALUACIÓN DE ESTOS MÉTODOS, PARA LA SELECCIÓN DEL QUE MEJOR SE ADAPTE A NUESTRAS NECESIDADES:	35
6.3.- ANÁLISIS DEL REACTOR USADO EN EL MÉTODO SELECCIONADO Y LOS YA EXISTENTES, PARA REALIZAR UN NUEVO DISEÑO QUE NOS OPTIMICE FACTORES:.....	36
6.4.- CONSTRUCCIÓN Y PRUEBAS DEL REACTOR DISEÑADO	38
6.5.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.	40
6.5.1.-Primer Experimento	40
6.5.1.1.-Resultados de la experimentación.	41
6.5.2.-Segundo Experimento	42
6.5.2.1.-Resultados de la experimentación.	44
6.5.3.- Tercer Experimento	46
6.5.3.1.-Resultados de la experimentación.	47
6.5.4.- Cuarto Experimento	47
6.5.4.1.- Resultados de la experimentación.	49
6.5.5.- Quinto Experimento.....	49
6.5.5.1.-Resultados de la experimentación.	50



Producción de Nanotubos de Carbono en un Reactor Experimental

6.6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	51
6.6.1.-Resultados de la primera muestra por FESEM	51
6.6.2.- Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-1	57
6.6.3.-Resultados de la segunda muestra por FESEM.....	60
6.6.4.- Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-2.....	63
6.6.5.- Resultados de la tercera muestra por FESEM	65
6.6.6.- Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-3.....	67
6.6.7.- Resultados de la cuarta muestra por FESEM.....	70
6.6.8.-Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-4.....	74
6.6.9.- Resultados de la quinta muestra por FESEM.....	75
6.6.10.- Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-5.....	78
6.7.- Caracterización por Rayos-X	83
6.8.- Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).	90
7.-AGRADECIMIENTO	94
CONCLUSIONES	95
BIBLIOGRAFÍA	96
ACCIONES DE DIFUSION	99
TRABAJOS FUTUROS.....	100
➤ ANÁLISIS TEM PARA OBSERVAR DE CUANTAS CAPAS SON NUESTROS NANOTUBOS DE CARBONO.....	100



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 ESCALA COMPARATIVA DE DIMENSIONES [2]	12
FIGURA 2 (A) ESTRUCTURA DEL GRAFITO CRISTALINO, DONDE SE OBSERVA LAS CAPAS DE GRAFITO 2D HEXAGONALES. (B) ESTRUCTURA CRISTALINA DEL DIAMANTE, DONDE SE OBSERVA LA ESTRUCTURA DENSAMENTE EMPAQUETADA, LA CUAL PROVEE DE LA DUREZA CARACTERÍSTICA. (C) ESTRUCTURA CRISTALINA DEL FULLERENO C ₆₀ , DONDE SE OBSERVAN 12 ANILLOS PENTAGONALES Y 20 HEXAGONALES. (D) ESTRUCTURA CRISTALINA DEL NANOTUBO DE CARBONO, DONDE SE OBSERVAN LAS SEMIESTRUCTURAS DE FULLERENOS EN SUS EXTREMOS [8].....	16
FIGURA 3 TIPOS DE ESTRUCTURAS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO [8].....	18
FIGURA 4 MONTAJE EXPERIMENTAL DE UN APARATO DE DESCARGA DE ARCO [10].....	29
FIGURA 5 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UN REACTOR DE CVD [10].	30
FIGURA 6 DIBUJO ESQUEMÁTICO DE UN APARATO DE ABLACIÓN CON LÁSER [10].....	31
FIGURA 7 ESQUEMA DEL REACTOR PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO.	37
FIGURA 8B REACTOR PARA PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	39
FIGURA 9 DAÑO SUFRIDO EN LA MANGUERA POR LA ALTA TEMPERATURA DEL FLUJO.....	41
FIGURA 10 MATERIAL OBTENIDO EN LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.	42
FIGURA 11 ADAPTACIÓN DEL TUBO PARA EVITAR QUE SE DAÑE LA MANGUERA.....	42
FIGURA 12 DAÑO SUFRIDO EN LA MANGUERA POR LA ALTA TEMPERATURA DEL FLUJO.	44
FIGURA 13 ADAPTACIÓN DEL TUBO Y CONDENSADOR PARA EVITAR QUE SE DAÑE LA MANGUERA.....	45
FIGURA 14 MATERIAL OBTENIDO EN LA SEGUNDA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO. ..	45
FIGURA 15 MATERIAL OBTENIDO EN LA TERCERA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.	47
FIGURA 16 MATERIAL OBTENIDO EN LA CUARTA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.	49
FIGURA 17 MATERIAL OBTENIDO EN LA QUINTA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.	51
FIGURA 18 IMAGEN FESEM DE LA M-1 EN LA CUAL SE OBSERVA UNA PARTE DEL MATERIAL.	52
FIGURA 19 IMAGEN FESEM DE NANOTUBOS DE CARBONO DE LA M-1, A 1 μ M 10 000 X Y 100NM 50 000X.....	53



FIGURA 20 NTC DE LA M-1 EN LA CUAL SE OBSERVA LA MEDICIÓN DE LOS DIÁMETROS Y UNA APROXIMACIÓN DE SUS LONGITUDES TOMADA CON UN FESEM, A 100 NM 40 000X Y 1 μ M 20 000X. 54

FIGURA 21 MEDICIÓN APROXIMADA DE LA LONGITUD DE LOS NANOTUBOS, A 50 μ M 300 X Y 20 μ M 750X. 55

FIGURA 22 IMAGEN DE NANOTUBOS DE CARBONO TOMADA EN LA PARTE DE POLVO DE LA MUESTRA UNO, A 10 μ M 700X. 56

FIGURA 23A IMAGEN DE NANOTUBOS EN LA CUAL SE HIZO EL MICROANÁLISIS POR PUNTOS. 57

FIGURA 24 NANOTUBOS DE CARBONO DE LA M-2 A 100 μ M 50X, 100X Y 200X..... 60

FIGURA 25 NANOTUBOS DE CARBONO DE LA M-2 A 200 μ M 75X, 1 μ M 15000X, 100NM 80000X, Y UN ACERCAMIENTO DE UNA ESTRUCTURA DE HIERRO U OXIDO DE HIERRO A 1 μ M 27000X..... 61

FIGURA 26 MEDICIÓN DE LOS NTC PARA SABER SUS DIÁMETROS Y LONGITUDES APROXIMADOS. 62

FIGURA 27A IMAGEN DE NANOTUBOS DE CARBONO AL CUAL SE LE HIZO EL MICROANÁLISIS POR PUNTOS. 63

FIGURA 28 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA M-3, DONDE SE OBSERVA PRIMERAMENTE UNA ESTRUCTURA AMORFA DEL CARBONO A 1 μ M 9000X, Y EN LAS TRES POSTERIORES SE MUESTRAN LOS NANOTUBOS DE CARBONO ASÍ COMO PARTÍCULAS DE CARBURO DE HIERRO A 200 μ M 85X, 10 μ M 750X Y 2 μ M 7000X..... 65

FIGURA 29 IMAGEN DE ESTRUCTURA DE CARBURO DE HIERRO U OXIDO DE HIERRO, Y ESTRUCTURA EN FORMA DE CASCARA..... 66

FIGURA 30A IMAGEN DE LA M-3 EN LA CUAL SE HIZO EL MICROANÁLISIS..... 67

FIGURA 31 IMÁGENES DE NANOTUBOS DE CARBONO DE LA M-3 A 1 μ M 6000X Y 100 NM 30000X. 71

FIGURA 32 IMAGEN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y ESTRUCTURAS DE CARBURO DE HIERRO U OXIDO DE HIERRO, ASÍ COMO ESTRUCTURA EN FORMA DE CASCARA..... 72

FIGURA 33 IMÁGENES DE NANOTUBOS DE CARBONO, MOSTRANDO LOS DIFERENTES DIÁMETROS..... 73

FIGURA 34 IMAGEN DE NANOTUBOS DE CARBONO DONDE SE HIZO EL MICROANÁLISIS..... 74



FIGURA 35 IMÁGENES DE LA M-5 DONDE SE OBSERVAN LOS NANOTUBOS DE CARBONO A 10 μ M 900X, 100NM 30000X, 100NM 100000X.	75
FIGURA 36 IMÁGENES DE ESTRUCTURA AMORFA DEL CARBONO Y NANOTUBOS DE CARBONO OBTENIDOS EN LA SÍNTESIS.	76
FIGURA 37 MEDICIÓN DE LOS DIÁMETROS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO.	77
FIGURA 38 IMAGEN DE UNA POSIBLE EXPLICACIÓN DEL CRECIMIENTO DEL NANOTUBO DE CARBONO POR CVD.	78
FIGURA 39A IMAGEN DE NANOTUBOS DE CARBONO DONDE SE HIZO EL MICROANÁLISIS.	79
FIGURA 40 MECANISMO DE CRECIMIENTO DE LOS NTC: A) LA PUNTA DEL MODELO DEL CRECIMIENTO B) LA BASE DEL MODELO DE CRECIMIENTO [11].	81
FIGURA 41 DIFRACTOMETRO DE RAYOS-X.	84
FIGURA 42 ESPECTRO DE LA MUESTRA M-1 DE NANOTUBOS DE CARBONO.	84
FIGURA 43 ESPECTRO DE LA MUESTRA M-2 DE NANOTUBOS DE CARBONO.	85
FIGURA 44 ESPECTRO DE LA MUESTRA M-3 DE NANOTUBOS DE CARBONO.	85
FIGURA 45 ESPECTRO DE LA MUESTRA M-4 DE NANOTUBOS DE CARBONO.	85
FIGURA 46 ESPECTRO DE LA MUESTRA M-5 DE NANOTUBOS DE CARBONO.	86
FIGURA 47 VENTANA DEL PROGRAMA EVA AL REALIZAR EL ESTUDIO CRISTALOGRAFICO. ..	86
FIGURA 48 ESPECTRO DE LAS 5 MUESTRAS ANALIZADAS POR EVA PARA DETERMINAR LAS FASES CRISTALINAS.	87
FIGURA 49 ESPECTRO DE LA M-1	91
FIGURA 50 ESPECTRO DE LA M-2	92
FIGURA 51 ESPECTRO DE LA M-3	92
FIGURA 52 ESPECTRO DE LA M-4	92
FIGURA 53 ESPECTRO DE LA M-5	93



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 VARIABLES A CONTROLAR EN LA EXPERIMENTACIÓN.	37
TABLA 2 VARIABLES DEL PROCESO EN EL PRIMER EXPERIMENTO.	40
TABLA 3 VARIABLES DEL PROCESO EN EL SEGUNDO EXPERIMENTACIÓN.	43
TABLA 4 VARIABLES DEL PROCESO EN EL TERCER EXPERIMENTO.	46
TABLA 5 VARIABLES DEL PROCESO EN EL CUARTO EXPERIMENTO.	47
TABLA 6 VARIABLES DEL PROCESO EN EL QUINTO EXPERIMENTO.	49
TABLA 7A MICROANÁLISIS DONDE SE MUESTRAN LOS PORCENTAJES DE CADA ELEMENTO EXISTENTE EN LOS NANOTUBOS DE CARBONO.	58
TABLA 8 SE MUESTRAN LOS ELEMENTOS Y LOS PORCENTAJES QUE ESTÁN PRESENTES EN LOS NANOTUBOS DE CARBONO.	63
TABLA 9A SE MUESTRAN LOS ELEMENTOS Y LOS PORCENTAJES QUE ESTÁN PRESENTES EN LOS NANOTUBOS DE CARBONO.	68
TABLA 10A SE MUESTRAN LOS PORCENTAJES DE LOS ELEMENTOS CONTENIENTES EN LA MUESTRA	74
TABLA 11A SE MUESTRAN LOS PORCENTAJES DE LOS ELEMENTOS CONTENIENTES EN LA MUESTRA	79
TABLA 12 CORRELACIONES EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	91



GLOSARIO

Betatron: es un acelerador de partículas desarrollado por Donald Kerst en la Universidad de Illinois en 1940 para acelerar electrones.

Buckminsterfullereno: una forma alotrópica del carbono, o lo que es lo mismo, el fullereno, constituido por 60 átomos de carbono repartidos en 20 hexágonos y 12 pentágonos.

Buckytubes: Primer nombre de los nanotubos de carbono.

Carbono Amorfo: El carbono que no tiene una estructura cristalina.

Composites: o resinas compuestas son materiales sintéticos que están mezclados heterogéneamente y que forman un material compuesto, como su nombre indica.

Emisión de campo: es un efecto de arrancar electrones de un sólido por la acción exclusiva de un campo eléctrico fuerte.

Fisorción: es la forma más simple de adsorción, y es debida a débiles fuerzas atractivas, generalmente fuerzas de Van der Waals.

Fotoluminiscencia: Emisión de luz que es consecuencia de la absorción previa de una radiación.

Fullereno: Es la tercera forma alotrópica más estable del carbono, tras el diamante y el grafito.

Grafito: es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono junto al diamante, los fullerenos y los nanotubos.

Hidroxiapatita: Es un mineral que está formado por fosfato de calcio cristalino y representa un depósito del 99% del calcio y 80% del fósforo total corporal.

MWCNT: Nanotubos de carbono de multicapas.(Multi wall carbon nanotube).

Nanómetro: Es la unidad de longitud que equivale a una milmillonésima parte de un metro.

Nanotriodo: Un triodo es un tubo de vacío en cuyo interior hay un cátodo cargado negativamente que emite electrones, un ánodo cargado positivamente que los atrae y, situada en algún punto entre ambos, una rejilla a la que se le aplica una tensión y a través de la cual pasan los electrones.



Optoelectrónicos: son aquellos dispositivos que trabajan conjuntamente con señales electrónicas y ópticas.

Piezorresistividad: es la propiedad de algunos materiales conductores y semiconductores, cuya resistencia cambia cuando se los somete a un esfuerzo mecánico (tracción o compresión) que los deforma.

Piroelectricidad: es la capacidad de cambiar la polarización de algunos materiales sometidos a cambios de temperatura generando un potencial eléctrico producido por el movimiento de las cargas positivas y negativas a los extremos opuestos de la superficie a través de la migración.

Quimisorción: Es un tipo de adsorción que ocurre cuando se forma un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones.

SWCNT: Nanotubos de carbono de una sola capa (single wall carbon nanotube).



Nomenclaturas

Espectroscopia de energía dispersa (EDS)

Espectroscopia RAMAN (llamada así por C.V. Raman)

Nanotubos de carbono (NTC)

Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT)

Nanotubos de carbono multicapa (SWCNT)

Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)

Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Microscopio de túnel de barrido (STM)

Muestra número uno (M-1)

Muestra número dos (M-2)

Muestra número tres (M-3)

Muestra número cuatro (M-4)

Muestra número cinco (M-5)

INTRODUCCIÓN

Hoy en día la ciencia y la tecnología avanza muy rápido, y el hablar de nuevos materiales a través de nuevas estructuras ya manipuladas por el hombre, suena asombroso. Cuando ya hablamos de nuevos materiales es común escuchar la palabra nanotecnología; que es la que se encarga del control y manipulación de la materia a escala nanométrica, es decir, a nivel de átomos y moléculas [1]. Un nanómetro equivale a 10^{-9} m, en la Figura 1 se muestra una escala ilustrativa.

Las nanoestructuras que más atención han recibido son los nanotubos de carbono, debido a su gran potencial en diversas aplicaciones como emisores de electrones para pantallas de televisión

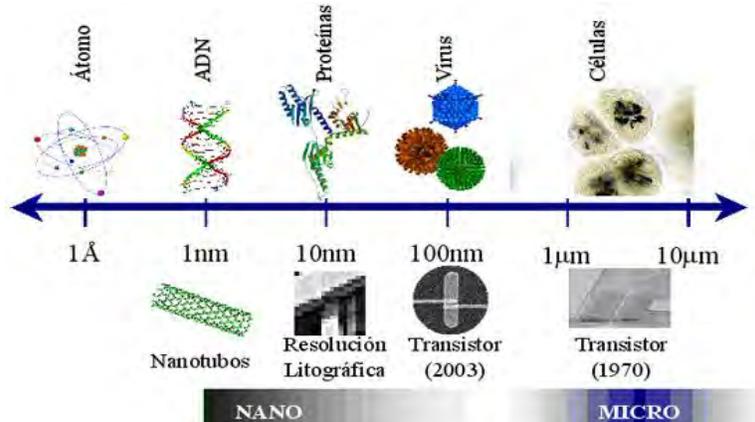


Figura 1 Escala comparativa de dimensiones [2]

ultradelgadas, transistores de un solo electrón para

sistemas electrónicos ultrapequeños, puntas para microscopios de fuerza atómica y de tunelaje, sensores, almacenadores de hidrógeno, nanoalambres electrónicos, almacenamiento de datos de alta capacidad, materiales ultrarresistentes, pinturas conductoras, etc.[2].

Los millones de transistores que conforman los chips que hacen funcionar nuestros ordenadores y móviles son, obviamente, nanoestructuras. Como se puede ver, el campo de la nanotecnología es amplio. Abarca desde la biología molecular hasta la electrónica. La investigación y desarrollos tecnológicos sobre nanoestructuras existen desde hace un poco más de dos décadas. Los productos comerciales basados en nanoestructuras han estado disponibles para el público desde hace un tiempo; sin embargo, el interés por este campo últimamente ha crecido de manera exponencial, tanto por parte de los círculos científicos como por parte de los organismos gubernamentales y la comunidad de inversionistas [3].



Los conocimientos actuales sobre la nanociencia provienen de avances en los campos de la química, física, ciencias de la vida, medicina e ingeniería. Existen diversas áreas en las que la nanotecnología está en proceso de desarrollo o incluso en fase de aplicación práctica [4]

En la ciencia de los materiales, las nanopartículas permiten la fabricación de productos con propiedades mecánicas nuevas, incluso en términos de superficie de rozamiento, de resistencia al desgaste y de adherencia. En biología y medicina, los nanomateriales se emplean en la mejora del diseño de fármacos y su administración dirigida. También se trabaja en el desarrollo de nanomateriales para instrumental y equipos analíticos. Productos de consumo tales como cosméticos, protectores solares, fibras, textiles, tintes y pinturas ya incorporan nanopartículas. En el campo de la ingeniería electrónica, las nanotecnologías se emplean, por ejemplo, en el diseño de dispositivos de almacenamiento de datos de menor tamaño, más rápidos y con un menor consumo de energía. Los instrumentos ópticos, tales como los microscopios, también se han beneficiado de los avances de la nanotecnología [4].

En México el estudio de la nanotecnología es parte de las nueve áreas de desarrollo de ciencia y tecnología dentro del “Plan Nacional de Desarrollo de México 2007-2012”. Siguiendo el estudio de nuevos materiales, se introdujo a la fabricación de nanotubos de carbono; para esto se hizo un estudio previo de los tipos de métodos de fabricación, análisis de factores para seleccionar el que mejor se adapte a nuestras necesidades, se diseño y desarrollo el reactor que produjo los nanotubos. Uno de los aspectos más importantes en la producción de nanotubos de carbono es el control de todos y cada uno de los parámetros y variables que intervienen en el proceso.



1.- ANTECEDENTES

El término *nanotecnología* fue acuñado por Norio Taniguchi, de la Universidad de Tokio, en 1974, con el objetivo de distinguir entre la ingeniería llevada a cabo a escala micrométrica (10^{-6}) y la llevada a cabo a escala nanométrica (10^{-9}), una diferencia nada despreciable [3].

Sin embargo, los orígenes de la nanotecnología se remontan a diciembre de 1959, cuando Richard Feynman obtuvo el premio Nobel de Física, dirigiéndose a la American Physical Society con una conferencia titulada “Hay mucho sitio por debajo”. En aquella disertación, Feynman destacó los beneficios que supondría para la sociedad la capacidad de atrapar y situar átomos y moléculas en posiciones determinadas, y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos [3].

A continuación se muestran algunos de los acontecimientos que se fueron dando a través de la historia de la nanotecnología desde sus orígenes:

1.1.-Historia cronológica de la Nanotecnología

[5, 6]

1959: El físico americano, Richard Feynman dio una conferencia en la American Physical Society, anunciando la posibilidad de que se llegue a fabricar instrumentos a partir de átomos.

1974: El ingeniero japonés Norio Taniguchi, acuñó el término "nano-tecnología", en un trabajo suyo, publicado en el Proceeding of the International Conference of Production and Engineering.

1979: El químico Peter Wiles y John Abra de la Universidad de Canterbury, Christchurch, Nueva Zelanda descubrió pequeños rollos de átomos de carbón, que más tarde se llamaron nanotubos. Hoy en día son importantes ladrillos de muchas nanotecnologías.

1981: Gerd Binnig y Heinrich Rohrer en la IBM, desarrollaron el microscopio electrónico de túnel de barrido (STM), que hizo posible ver átomos individuales.



1985: Los químicos Richard Smalley, Robert Curl y Harry Kroto, descubrieron el fullereno C_{60} , una molécula de carbono de forma de pelota de fútbol de 0.7 nanómetros, que hoy en día tiene muchos usos potenciales en nano-tecnología.

1986: Reric Drexler, publica su libro de nano-tecnología, titulado "Máquinas de Creación", que crea una justificada alarma.

1987: Donald Cram, Charles Petersen y Jean-Marie Lehn, ganaron el premio Nobel por su trabajo en química supra-molecular, dando las bases para el auto-ensamblaje molecular.

1990: Don Eigler y Erhard Schweizer en la IBM, usaron el microscopio de túnel de barrido (STM) para escribir el nombre de la compañía IBM, usando 35 átomos de Zenón.

1993: Nanopartículas semiconductoras emiten luz en paquetes cuánticos, que se pueden unir a moléculas en el cuerpo para ayudar a los médicos a ubicar enfermedades. Ellas fueron preparadas por químicos del Massachusetts Institute of Technology.

1996: Sir Harry Kroto gana el Premio Nobel por haber descubierto fullerenos.

1997: Los ingenieros de la US Company Lucent Technologies en New Jersey, construyen un transistor de silicón de 60 nano-metros de ancho.

2000: Investigadores de la Universidad de Cornell, extraen de una célula un motor biomolecular de 80 nano-metros de ancho y le agregan un rotor de metal para crear un motor nano-mecánico.

2001: Investigadores de la IBM en Nueva York y de la Universidad de Delft en Holanda construyen un circuito lógico usando nanotubos de carbón.

2003: El gobierno de Inglaterra encarga a una comisión que prepare un informe acerca de las repercusiones sociales, éticas y experimentales acerca de los efectos de la nano-tecnología.

2004: El jugador de tenis Roger Federer, gana el campeonato de Wimbledon usando una raqueta reforzada por nanotubos de carbón.

2010: Premio Nobel de Física a Andre Geim y Konstantin Novoselov, científicos de la Universidad de Manchester (Reino Unido), "por sus experimentos fundamentales sobre el material bidimensional grafeno" [7].

El nombre de "nanotubo" tiene su origen del hecho que estos objetos poseen estructura tubular con diámetros del orden de nanómetros (nm), o sea, un millonésimo de milímetro.

Varias formas de carbono, incluyendo el grafito, el diamante y las moléculas de hidrocarburos como se muestra en la Figura 2 han sido intensamente estudiadas desde principios del siglo XX. En 1924, JD Bernal logró identificar la estructura cristalina del grafito y en la década de 1940 la evolución de las aleaciones de carbono, como el grafito esferoidal de hierro fundido se llevó a cabo. Los diamantes y las películas delgadas de diamante fueron sintetizados con éxito desde 1955 por la deposición química de vapor. Sin embargo, a finales del siglo pasado, el descubrimiento de una tercera forma alotrópica de carbono, buckminsterfullereno (C₆₀) (Kroto 1992), había abierto un campo distinto de la química de carbono [8].

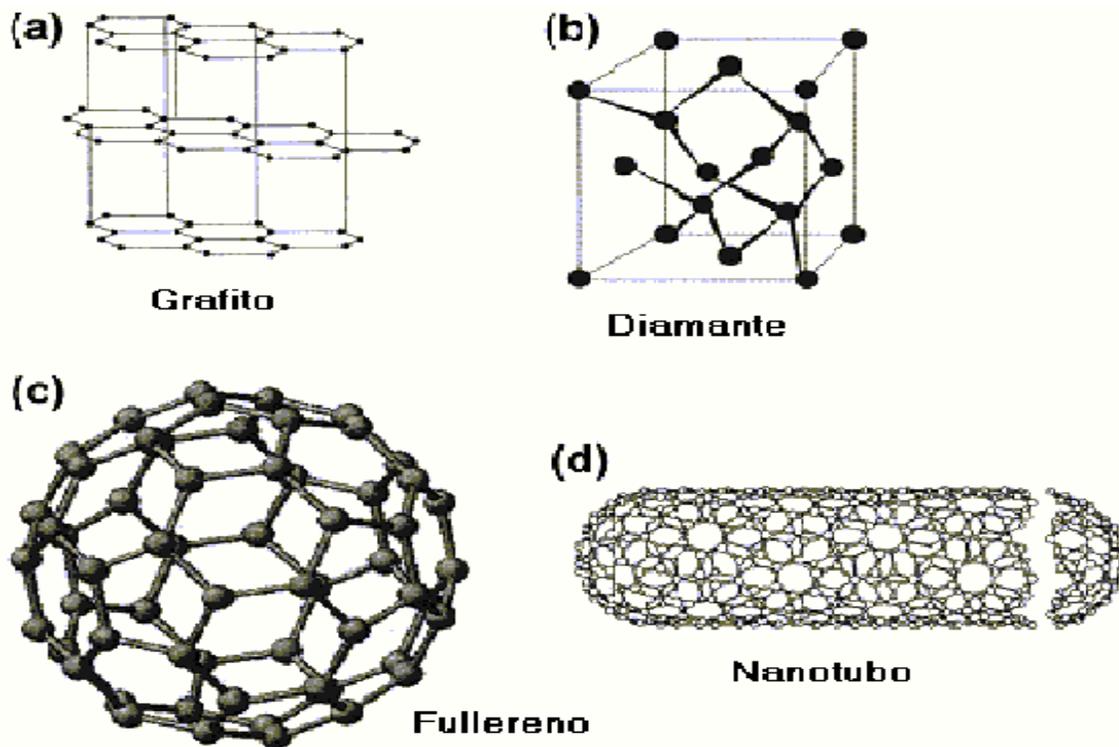


Figura 2 (a) Estructura del grafito cristalino, donde se observa las capas de grafito 2D hexagonales. (b) Estructura cristalina del diamante, donde se observa la estructura densamente empaquetada, la cual provee de la dureza característica. (c) Estructura cristalina del fullereno C₆₀, donde se observan 12 anillos pentagonales y 20 hexagonales. (d) Estructura cristalina del Nanotubo de carbono, donde se observan las semiestructuras de fullerenos en sus extremos [8].

Los nanotubos de carbono (NTC) fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, quien trabajando en un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito. Esto dio un



gran impulso a un nuevo campo multidisciplinario de investigación en gran parte del mundo [8].

Precursor de los NTC es el fullereno, los fullerenos son una forma alotrópica del carbono. Fueron descubiertos accidentalmente por los grupos de Smalley y Kroto en 1985. El intento de producir fullerenos dopados con metales resultó en el descubrimiento de los nanotubos, que fueron inicialmente denominados Buckytubes. Los nanotubos obtenidos eran cilindros cerrados en los extremos por un casquete esférico con la estructura de un fullereno. Estos nanotubos presentaban diferentes estructuras en función de la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje [8].

Los NTC presentan hibridaciones sp^2 y pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos también pueden ser de monocapa (de una sola capa) o multicapa (varias capas concéntricas) [8]. En la Figura 3 se muestran los tipos de estructuras de los nanotubos de carbono.

Desde entonces, ha habido una intensa actividad científica relacionada a la síntesis y propiedades de los NTC, así como también de sus aplicaciones en varias áreas de la ciencia. De hecho, los NTC representan uno de los mejores ejemplos de las nanoestructuras, derivadas del progreso de la síntesis química de nuevos materiales. Es importante destacar, que los NTC poseen una composición química y configuración atómica sencilla, sin embargo, dentro los nanomateriales conocidos hasta hoy día éstos exhiben, posiblemente, la más vasta diversidad y riqueza en relación a sus estructuras y propiedades intrínsecas. Es decir, existe un gran número de posibilidades en los tipos de moléculas de NTC que pueden ser obtenidos, ya que cada NTC puede presentar propiedades físicas distintas a otros NTC preparados en condiciones diferentes. En este sentido, la síntesis controlada de nanotubos de carbono abre interesantes oportunidades en el campo de la nanotecnología, dado que es una forma de controlar también sus propiedades eléctricas y mecánicas. Por ejemplo, la funcionalización química de los NTC permite su empleo como catalizadores, sensores moleculares y aun sirviendo como interface en sistemas biológicos [9].

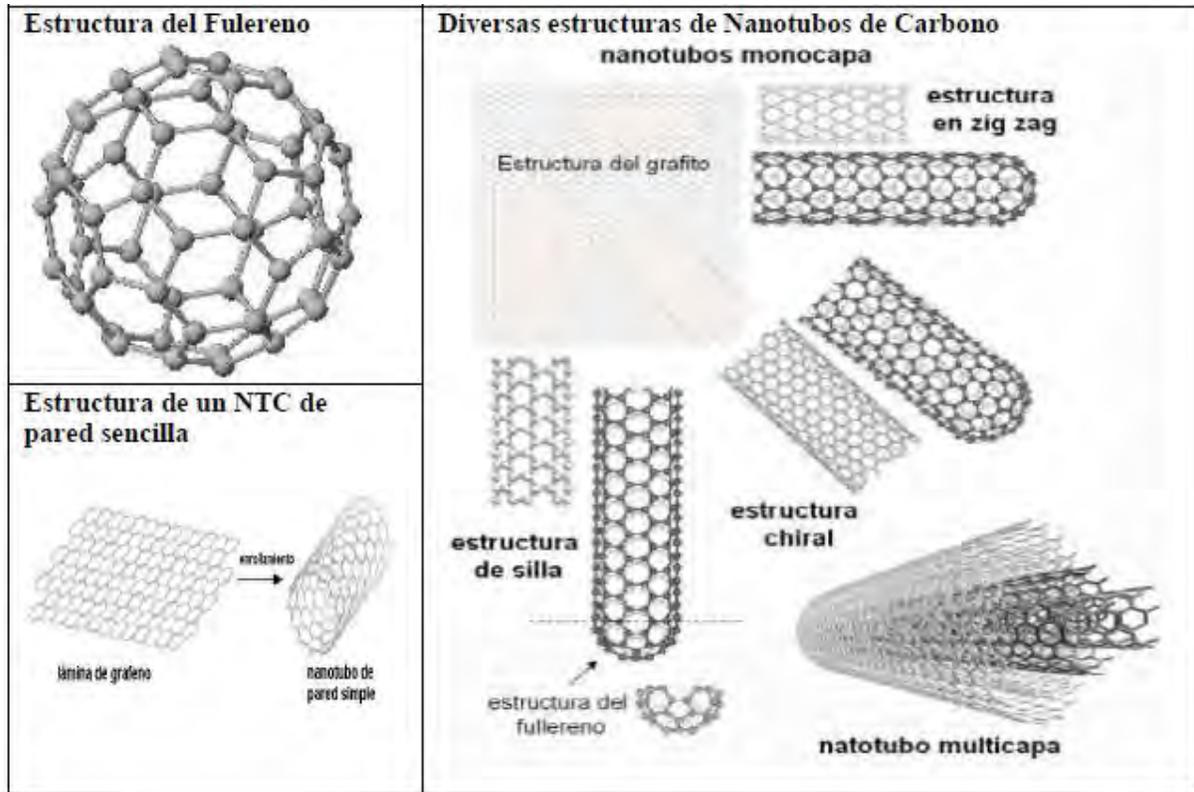


Figura 3 Tipos de estructuras de los nanotubos de carbono [8]

1.2.-Las Áreas de Aplicación de Los Nanotubos de Carbono:

1.2.1.-Electrónica

Propiedades	Aplicación
Metálicos ($n-m=3i$)	Nanocircuitos: Interconectores
Semiconductores ($n-m \neq 3i$)	Nanocircuitos: Diodos, Transistores
Emisión de campo	Pantallas planas, lámparas y tubos luminiscentes, tubos de rayos catódicos, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos x, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, microscopio electrónico de barrido, nanotriodos, betatrones.
Resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente (por fuerzas de Coulomb)	Filtros RF
Comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo.	Filtros RF
Se deforma en presencia de un campo	Memorias



eléctrico por fuerzas electroestáticas.	
Transforman la luz en electricidad y producen luz al inyectarles exceso de carga.	Dispositivos optoelectrónicos

[9]

1.2.2.-Sensores

Propiedad	Tipo de sensor
Cambio en la resistencia y capacidad al reaccionar químicamente con ciertas sustancias.	Sensores químicos
Cambio en la resistencia provocada por fuerzas electroestáticas procedentes del exterior.	Sensores químicos de sustancias cargadas
Cambio en la resistencia al ser sometidos a fuerzas mecánicas (presión, curvado, torsión): piezorresistividad.	Sensores mecánicos
Cambio en la frecuencia de vibración al ser sometidos a una fuerza.	Sensores mecánicos resonantes
Aumenta la resistencia con la temperatura.	Sensores térmicos
Producen corriente eléctrica al ser calentados con determinadas longitudes de onda del espectro infrarrojo: piroelectricidad.	Sensores térmicos
Producen corriente eléctrica al ser iluminados.	Sensores electromagnéticos
Presentan fotoluminiscencia.	Sensores electromagnéticos
Absorben luz visible e infrarroja.	Sensores electromagnéticos
Emiten electrones cuando se estimulan con microondas.	Sensores electromagnéticos
La corriente de electrones emitida (emisión de campo) depende de la presión de la cámara.	Sensores de presión por emisión de campo

[9]

1.2.3.-Instrumentación científica

Propiedad	Aplicación
Estrechos, largos, resistentes mecánicamente, poco reactivo sin funcionalizar, funcionalizables para mejorar interacciones.	Microscopio de sonda de barrido
Pequeño diámetro.	Contadores coulter

[9]



1.2.4.-Fotónica

Las principales propiedades ópticas de los nanotubos de carbono en las que se basarán nuevas aplicaciones fotónicas son:

- Presentan fotoluminiscencia.
- Son absorbentes saturables de luz.

La fotoluminiscencia (emisión de luz como consecuencia de la absorción previa de ciertas radiaciones) es una técnica ampliamente utilizada para investigar la estructura electrónica de los nanotubos de carbono. Pero, además, se ha podido observar que, en contra de lo que ocurre con otras moléculas individuales, en el caso de los nanotubos de carbono de una sola capa (SWCNT), la fotoluminiscencia no presenta fluctuaciones ni cambios bruscos de intensidad o de espectro a temperatura ambiente (unos 300 °K). Gracias a esto, se ha comprobado que los nanotubos de carbono de una sola capa (SWCNT) tienen un enorme potencial para ser utilizados como fuentes luminosas de enorme utilidad para dispositivos fotónicos.

Por otro lado, los nanotubos de carbono son absorbentes saturables de luz. Esto significa que, cuando la intensidad de la luz incidente supera cierto umbral, su absorción óptica decrece a medida que aumenta la intensidad de la luz que los ilumina de forma que se vuelven transparentes cuando dicha intensidad es suficientemente grande. La eficiencia del efecto de absorción saturable depende de la longitud de onda de la luz incidente. El espectro para el cual los nanotubos de carbono se comportan como absorbentes saturables depende del diámetro del nanotubo. Por ejemplo, se ha probado experimentalmente la absorción saturable de SWCNT en el infrarrojo cercano (~1550 nm), que es la zona del espectro que se utiliza normalmente para las comunicaciones ópticas [9].

1.2.5.-Materiales

En el caso de la formación de compuestos al mezclar nanotubos de carbono con otras sustancias, en la literatura se habla de [9]:

- Materiales con cero dimensiones: sus tres dimensiones son nanoscópicas. Son las nanopartículas, entre las que se pueden citar, por ejemplo, los nanopolvos



mencionados en el artículo “Double-walled carbon nanotubes in composite powders”. Estas nanopartículas pueden tener aplicaciones individuales o bien ser la base para la formación de nuevos nanocompuestos.

- Materiales de una dimensión: dos de sus dimensiones son nanoscópicas. Son compuestos unidimensionales, las fibras que posteriormente pueden hilarse y dar lugar a cuerdas e hilos, pudiendo utilizarse estos últimos para confeccionar tejidos; también pueden mezclarse con otros materiales para formar nuevos nanocompuestos. Otros compuestos unidimensionales, pero esta vez con aplicaciones básicamente estructurales, serían las vigas.
- Materiales de dos dimensiones: sólo una dimensión es nanoscópica. Estarían en este grupo las películas y los recubrimientos, incluidas las pinturas, todos ellos de espesor nanométrico y con propiedades diversas, como se expondrá a continuación.
- Materiales con sus tres dimensiones macroscópicas. El “número de dimensiones” que tiene un material es un factor muy importante que influye de forma decisiva en sus propiedades. Por ejemplo, los electrones se desplazan de forma diferente en un material de una dimensión que en otro de dos ó tres dimensiones. Es por este motivo por lo que hay líneas de investigación abiertas para materiales de distinto número de dimensiones.

Propiedades Mecánicas: Los nanotubos de carbono poseen excelentes propiedades mecánicas: alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad, aunque hay que aplicar grandes fuerzas para deformarlos. Son, además muy ligeros. Los nuevos materiales compuestos que incorporan nanotubos de carbono pueden exhibir una o varias de estas características, siendo así aptos para aplicaciones muy específicas como las aeroespaciales [9].



1.2.6.-Biotecnología y Química

Catálisis: Un catalizador es una sustancia que acelera o retarda una reacción química pero sin sufrir ella misma ninguna alteración.

En muchos casos los catalizadores deben ir acompañados por materiales soporte por diversos motivos: para inmovilizar al catalizador, para aumentar la superficie de contacto del catalizador con las sustancias reactivas, para estabilizar el catalizador y prevenir aglomeraciones, y para no tener que separar el catalizador de los productos cuando concluye la reacción. Dado que los soportes de catalizadores suelen ser materiales porosos para que la catálisis se realice en su interior, los nanotubos de carbono pueden ejercer este papel. Añaden, además, otras ventajas originadas por sus propiedades únicas, destacando su resistencia y estabilidad incluso a elevadas temperaturas, y la facilidad con que se pueden funcionalizar. En la patente “Enhanced stability of proteins immobilized on nanoparticles”, el Instituto Politécnico Rensselaer muestra cómo se utilizan los NTC para inmovilizar proteínas.

Además, los nanotubos de carbono pueden por sí solos ser catalizadores. En el artículo “Solution redox chemistry of carbon nanotubes” se describe cómo los nanotubos pueden oxidarse y reducirse con facilidad, lo cual apunta hacia su posible utilización como catalizadores en reacciones redox [9].

Electrosíntesis: El nombre “electrosíntesis” hace referencia a una reacción química que tiene lugar en una disolución provocada por la acción de una corriente eléctrica. Para ello se sumergen en la disolución unos electrodos a los que se aplica una diferencia de potencial. En la disolución hay sustancias orgánicas que se oxidarán o reducirán con los electrones suministrados en los electrodos [8].

En el artículo “Electroreduction of alpha-glucose on cnt/graphite electrode modified by Zn and Zn-Fe alloy” se reflejan las investigaciones realizadas en el uso de electrodos que contienen nanotubos de carbono para la electro-reducción de alfa-glucosa con el objetivo de formar sorbitol. Se usan electrodos de cinc con y sin nanotubos y se comprueba que el resultado es mejor cuando hay nanotubos. La conclusión que se obtiene es que los nanotubos de carbono pueden tener un potencial interesante para ser utilizados en electrosíntesis [9].



Medicina: Los nanotubos de carbono se plantean como una promesa revolucionaria en medicina [9].

Liberación de fármacos: Medicinas encapsuladas en el interior de nanotubos de carbono podrían ser ingeridas y transportadas a través del torrente sanguíneo hasta el punto donde tienen que ser administradas. Además de conseguir así gran efectividad en los medicamentos, se evitarían los efectos secundarios presentes en la mayoría de los fármacos que tomamos actualmente, mejorando la calidad de vida de personas sometidas a agresivos tratamientos contra ciertas enfermedades como el cáncer [9].

Diagnóstico por imagen: Resonancia magnética. Sólo algunas sustancias presentes en el organismo tienen las propiedades magnéticas adecuadas para emitir las señales que proporcionan información sobre el órgano o tejido que se quiere estudiar. Entre ellas está el carbono-13, pero su concentración es insuficiente. Normalmente se suministra desde el exterior constituyendo lo que se denomina “contraste”, sustancia que se administra al paciente en el momento de realizar la prueba. Los nanotubos de carbono podrían ser utilizados como portadores de carbono-13, como se detalla en la patente “Magnetic resonance imaging (mri) agents: water soluble carbon-13 enriched fullerene and carbon nanotubes for use with dynamic nuclear polarization” [9].

Prótesis: Andamiajes para regeneración ósea. En el artículo “A Bone Mimic Based on the Self-Assembly of Hydroxyapatite on Chemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes” se refleja el trabajo que, sobre este tema, se está llevando a cabo en el Centro de Neurociencias de la Universidad de California. Los tejidos óseos son unos compuestos naturales de fibras de colágeno e hidroxiapatita cristalina. Se ha demostrado que los nanotubos de carbono pueden imitar el rol del colágeno como soporte para inducir el crecimiento de los cristales de hidroxiapatita. Tratando químicamente los nanotubos, sería posible atraer los iones de calcio y promover así el proceso de cristalización. Los nanotubos sustituirían a los materiales que se utilizan actualmente para este proceso aportando mayor resistencia, flexibilidad y biocompatibilidad [9].

Neuroprótesis visuales. El Centro Nacional de Microelectrónica del CSIC junto con la Universidad Autónoma de Barcelona y la Universidad Miguel Hernández investiga la posible sustitución de electrodos de platino por electrodos de nanotubos de carbono en prótesis visuales que estimularían las partes dañadas del cerebro encargadas de la visión.



Así, aparte de la biocompatibilidad de los nanotubos, dado el pequeño tamaño de éstos podría ponerse un número mucho mayor que en el caso de los electrodos de platino usados actualmente [9].

Músculos artificiales. Los nanotubos de carbono presentan electrostrictividad. Esto los hace aptos para ser utilizados como actuadores y, por tanto, como potenciales componentes de músculos artificiales [9].

Desarrollo y prueba de nuevos medicamentos: La funcionalización de los nanotubos de carbono permitirá su uso en el desarrollo de nuevos medicamentos [9].

Por otro lado utilizándolos como sensores podrán emplearse en las pruebas y el seguimiento de nuevos fármacos por el interior del organismo [9].

Cirugía: Los nanotubos de carbono podrían utilizarse como sensores para desarrollar material quirúrgico inteligente. Esto podría aplicarse a instrumental existente actualmente, pero también podría pensarse en nano-instrumental basado en nano-robots que serían manejados desde el exterior mediante un joystick y que recorrerían el cuerpo del paciente realizando cirugía a nivel celular. También en la construcción de estos nano-robots podrían estar implicados los nanotubos de carbono [9].

1.2.7.-Energía

Hidrógeno y otros gases: A la hora de almacenar el hidrógeno se presentan varias alternativas posible; la presurización, la licuación, la quimisorción (almacenamiento con existencia de enlace químico) y la fisisorción (almacenamiento en el que sólo intervienen las fuerzas de Van der Waals) del material en materiales porosos. Esta última opción es la que ha despertado el interés en los NTC para ser utilizados en el almacenamiento de hidrógeno [9].

Los NTC se distinguen en general de otras superficies de grafito en su curvatura cerrada y en su hueco interior. En este caso los campos generados por las paredes se solapan para dar una mayor interacción con las moléculas del gas que la que se tendría en el caso de una superficie de carbono plana, y esta es la razón que hace que actualmente los NTC sean candidatos a ser utilizados para almacenamiento de gases, hidrógeno en particular [9].

Celdas solares: Las celdas solares son placas que aprovechan el efecto fotoeléctrico para convertir la radiación óptica que incide sobre ellos en corriente eléctrica continua.



Básicamente lo que ocurre es que al incidir un fotón sobre un diodo semiconductor hay electrones que absorben esa energía de manera que son capaces de superar la banda de energía prohibida del material generando electrones libres y, por tanto, una corriente eléctrica [9].

El problema que tienen las celdas solares en la actualidad es que su eficiencia no es muy elevada, además de ser muy dependientes del material, en concreto del silicio y, por tanto, muy dependientes del precio de éste [9].

La participación de los NTC puede ser doble. En una primera solución los NTC pueden ser el material (o un componente del material compuesto) semiconductor que genera corriente al ser excitados por rayos de luz de la longitud de onda apropiada para superar la estructura de bandas que presentan, tal y como sucede con un material semiconductor normal y corriente. Una segunda aplicación es la de mejorar y facilitar el tránsito de las cargas fotogeneradas hasta la superficie del electrodo aprovechando su alta conductividad [9].

1.2.8.-Mecánica

Algunas de las aplicaciones que pueden aprovechar estas características mecánicas de los NTC [9].

Actuadores: Se denomina actuador a cualquier sistema mecánico capaz de realizar una acción sobre su entorno. Dado que para que esta acción sea útil ha de poder ser controlable en ingeniería se denomina actuador al sistema que realiza dicha modificación de su entorno en función de una señal de entrada (en la mayoría de los casos eléctrica) de manera que a menor/mayor señal se tenga una menor/mayor respuesta [9].

Es evidente que para que un actuador pueda realizar una función concreta ha de poder generar la fuerza apropiada para dicha aplicación dentro de las especificaciones de peso y volumen que requiera la aplicación, evitando en lo posible sistemas que requieran elevados potenciales y corrientes de trabajo y asegurando que su rango de trabajo es adecuado para todas las situaciones de la aplicación. La mayoría de los materiales que se están utilizando como actuador tienen alguna de las limitaciones anteriores. Una de las líneas de investigación más interesante sobre nuevos materiales para actuadores se centra en los NTC debido a las extraordinarias propiedades mecánicas que muestran. En la mayoría de los casos los NTC vienen dispersos en materiales compuestos [9].



Además de las propiedades mecánicas es evidente que en la aplicación como actuadores se podrá sacar beneficio de otras propiedades de los nanotubos:

- Conductividad eléctrica. Su elevado valor puede permitir intensidades de corriente elevadas y contactos muy fiables con muy poca resistencia.
- Piezorresistencia. Al estirar o contraer un nanotubo metálico se comprueba que se modifica su conductividad. Esto de hecho parece una aplicación directa para sensores, pero está claro que en muchos de los casos los sensores han de ser una parte integrante de los actuadores.
- Efecto electroquímico. Al introducir carga en exceso en un NTC los enlaces de los átomos de C tienden a alargarse produciendo una elongación y, por tanto, una fuerza.

La aplicación de NTC llevará a actuadores mejores y con mejor estabilidad térmica que podrá además actuar en ambientes donde hasta ahora los materiales no eran suficientemente estables [9].

La sensación, de todas formas, es que aún queda bastante camino por recorrer antes de tener actuadores basados en NTC completamente operativos [9].

Se puede profundizar sobre todo lo comentado en el artículo Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials, realizado en colaboración entre la Universidad de Cincinnati, el Instituto coreano de maquinaria y materiales de Corea del Sur y el Air Force Institute of Technology Americano, publicado en el 2006 [9].

Amortiguadores: Las estructuras mecánicas en general están sometidas, ya sea debido propiamente a su uso o a imprevistos externos, a sollicitaciones vibratorias; algunas son pequeñas y no parecen de gran importancia para la estabilidad de las estructuras pero hay algunas que pueden poner en peligro la estabilidad de la estructura o la funcionalidad para la que se ha construido. El peligro puede venir tanto por la intensidad de la perturbación como por la frecuencia de la misma pudiendo llevarla a entrar en resonancia, como por la repetición de la misma pudiendo llevar a la aparición del fenómeno de fatiga y por tanto a una limitación de su vida útil. Tener sistemas que permitan amortiguar estas sollicitaciones puede ser vital para muchas aplicaciones [9].



Actualmente ya se está trabajando con materiales electro y magnetorreológicos, piezoeléctricos, etc., que si bien son una buena solución parcial presentan algunas limitaciones como pueden ser la estabilidad térmica o su peso [9].

El mecanismo de la amortiguación parece estar relacionado, en la escala micro y nanométrica, con la disipación de energía por medio de fricción, por lo que la combinación de una gran área de contacto, baja densidad y elevada estabilidad térmica (hasta los 600 °C) típicas de los NTC los hace buenos candidatos para esta aplicación. En la mayoría de las aplicaciones se utilizan encastrados en polímeros [9].

En cuanto a la elección del tipo de NTC a utilizar SWNT o MWNT parece ser que los primeros dan mejores prestaciones debido a que las capas interiores de los MWNT parecen no colaborar en la disipación de energía. Para profundizar sobre la diferencia entre ambos tipos de NTC en esta aplicación resulta interesante el artículo “Comparing Damping Properties of Singlewalled and Multiwalled Carbon nanotubo polymer composites”, del Rensselaer Polytechnic Institute Americano, publicado en el 2005 [9].

Dispositivos para fluidos: Debido a la alta hidrofobicidad documentada que presentan los nanotubos de carbono parece razonable pensar que no pueden ser buenos conductores de agua y de fluidos en general. Sin embargo se ha descubierto que al sumergir nanotubos en agua, el agua penetra en el interior de los nanotubos abriendo, por tanto, una nueva vía de aplicación de nanotubos: dispositivos nanofluídicos [9].

Hay muchas aplicaciones que se pueden beneficiar del conocimiento del comportamiento del transporte de agua a través de NTC. En general la idea es utilizar a los NTC como si de canales se tratase. Algunas de estas aplicaciones son: celdas electroquímicas, biosensores, „laboratorios en un chip’ y en general las áreas que más se beneficiarán de estas aplicaciones serán la medicina, la biología y la seguridad [9].

Otra posible aplicación se puede leer en la noticia „Los nanotubos pueden desalinizar el agua del mar’ (febrero 2007), en la que investigadores del Rensselaer Polytechnic Institute de EE.UU. dicen haber logrado un sistema de control de flujo de agua a través de NTC que podría llevar, entre otras aplicaciones, a la obtención de agua potable a partir de agua salada [9].

El comportamiento de los fluidos en los NTC dista mucho de ser intuitivo, en cuanto se reduce la escala, los fenómenos de tensión superficial y capilaridad varían con respecto a su



comportamiento en la macroescala. Algún ejemplo de esto lo constituyen los temas tratados en los artículos “Flow-induced flutter instability of cantilever carbon nanotubes” y “Vibration and instability of carbon nanotubes conveying fluid”, ambos de la Universidad de Alberta, Canadá (2005) en los que se comenta la vibración que induce en los nanotubos la circulación de fluido en su interior, y se añade que si el nanotubo se ubica en una matriz de un material elástico, como un polímero, dicha vibración puede ser mitigada [9].

1.3.-Síntesis de Nanotubos de Carbono

Existen diversos métodos para la síntesis de nanotubos de carbono de los cuales se describen algunos, haciendo un análisis de los métodos posteriormente.

1.3.1.-Cámara de descarga de arco eléctrico

Este método consta de dos electrodos de grafito conectados a una fuente de alimentación y separados unos milímetros. Los electrodos están sumergidos en una atmósfera de helio o argón a baja presión, de manera que cuando se hace circular una corriente de 100 Amperios, salta una chispa que crea un plasma. El carbono del ánodo se evapora en el plasma, debido a su alta temperatura alcanzada, pero se deposita a su vez en el ánodo. El material depositado está compuesto por nanotubos y otras nanopartículas de carbono [10].

Los nanotubos obtenidos son de pared múltiple aunque introduciendo ciertos elementos de transición como el Fe, Co, Ni se llega a catalizar nanotubos de pared simple. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de obtención de nanotubos y dos imágenes obtenidas por Microscopio Electrónico de Trasmisión (TEM) [10].

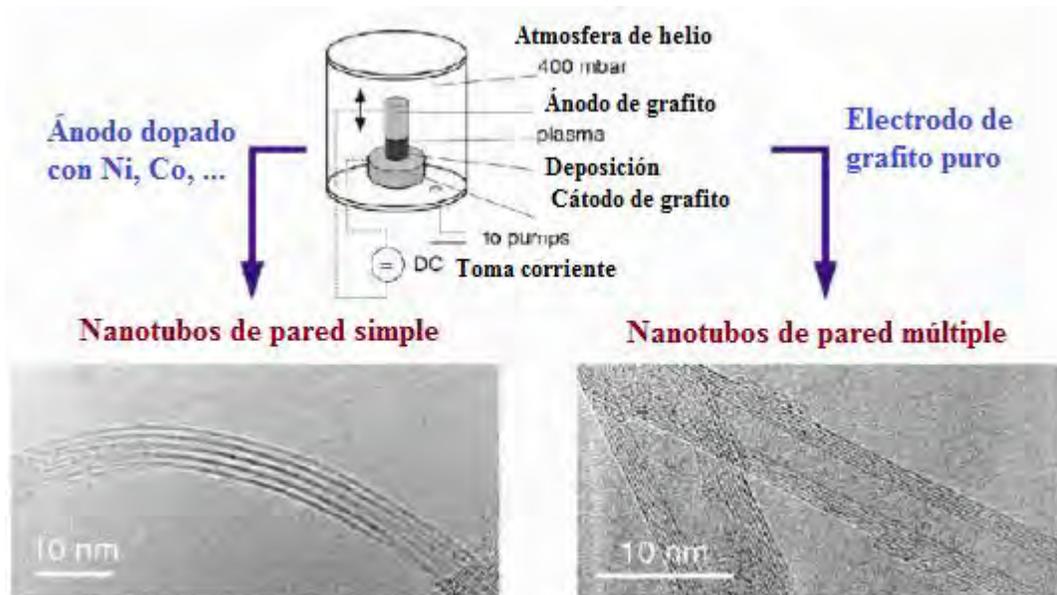


Figura 4 Montaje experimental de un aparato de descarga de arco [10].

Sin embargo, aunque la producción de nanotubos mediante este método resulta sencilla, tiene limitaciones para obtener cantidades de nanotubos de carbono de alta calidad. Además los nanotubos tienden a ser cortos y a depositarse en formas y tamaños aleatorios [10].

1.3.2.-Deposición Química de Vapor (CVD)

Consiste en colocar, en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico (Fe, Co, Ni y otros), que se calienta hasta aproximadamente 700 °C. Posteriormente se introduce en la cámara un gas de un hidrocarburo como el metano. Al descomponerse el gas, libera átomos de carbono que se irán depositando sobre las partículas catalíticas del sustrato para dar lugar a los nanotubos. Los diámetros de los nanotubos que se forman están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones (o máscaras) de metal [10].

En la Figura 5 se muestra un ejemplo de obtención de nanotubos por CVD. Esta técnica es la más sencilla para su aplicación a nivel industrial. Sin embargo los nanotubos fabricados así suelen ser de pared múltiple [10].

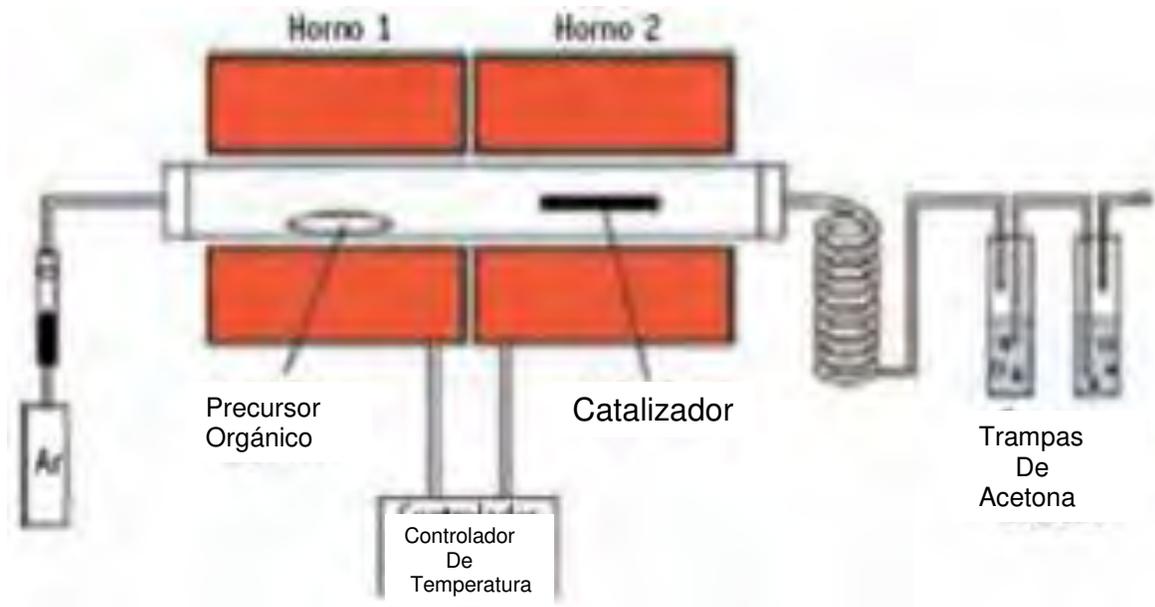


Figura 5 Diagrama esquemático de un reactor de CVD [10].

1.3.3.-Ablación láser

Consiste en el bombardeo de una barra de grafito con pulsos intensos de haz láser, en un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Así se genera el gas caliente de carbono a partir del cual se forman los nanotubos al condensarse en las paredes frías del reactor, como se muestra en la Figura 6 [10].

Los nanotubos obtenidos son de pared única con una gama de diámetros que se puede controlar variando la temperatura de reacción. Es un método con un buen rendimiento pero es muy costoso ya que requiere láseres de alta potencia [10].

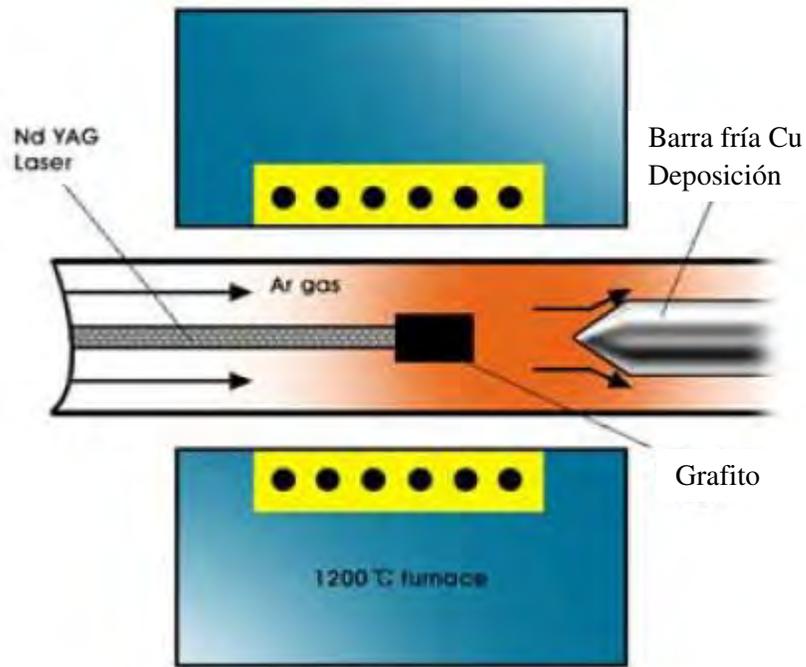


Figura 6 Dibujo esquemático de un aparato de ablación con láser [10].

1.3.4.-Otros métodos:

- Método de horno solar
- Método de electrólisis
- Método de plantillas
- Diversas técnicas



2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad el costo de producir nanotubos de carbono es aún muy elevado y la cantidad de producción es baja y a nivel laboratorio.

Lo que se pretende realizar es construir un reactor experimental y producir los nanotubos de carbono por el método de Deposición Química de Vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition). El proceso de producción se realiza controlando diferentes variables como temperatura, flujo, tiempo, cantidades de reactivos y después se realizará el análisis de resultados. Cabe mencionar que estas variables son decisivas en la producción de nanotubos de carbono y afectan en su obtención, en la estructura, configuración, tipo mono o multicapa, tamaño, calidad, etc. El principal propósito de este trabajo fue construir el reactor para producción de nanotubos de carbono llevando a cabo el control de las varias variables antes mencionadas (temperatura, flujo, tiempo, cantidades de reactivos) y obtener los nanotubos.

3.- OBJETIVOS:

Objetivo general:

- Obtener nanotubos de carbono en un reactor experimental por el método de CVD

Objetivos específicos:

- Construir un reactor experimental.
- Desarrollar un procedimiento para la obtención de nanotubos de carbono.
- Escoger las condiciones óptimas para su producción y analizar los resultados.



4.- JUSTIFICACIÓN

En la actualidad se tiene la necesidad de nuevos materiales que ayuden a desarrollar nuevas tecnologías, la nanotecnología nos ayuda a manipular las estructuras de los materiales y formar otros con características muy benéficas para las diversas aplicaciones de la ciencia. La producción de nanotubos de carbono es aún cara y en bajas proporciones. Por lo anterior la obtención de nanotubos y la experimentación de un nuevo reactor y metodología asociada representan un esfuerzo e interés importante para promover la minimización de costos con una mayor producción y con un alto grado de pureza.

La aportación de los nanotubos de carbono es muy importante para el avance de la ciencia y sus ramas. Como ya se ha mencionado, los grandes avances que se tienen y se esperan son en la aplicación de la nanotecnología en mecánica, electrónica, instrumentos ópticos, sensores, biología y medicina. Sólo es cuestión de tiempo para que estos avances sean aún más prometedores y tengan su auge en una nueva era, donde tener más presente lo microscópico será algo cotidiano y de uso diario.

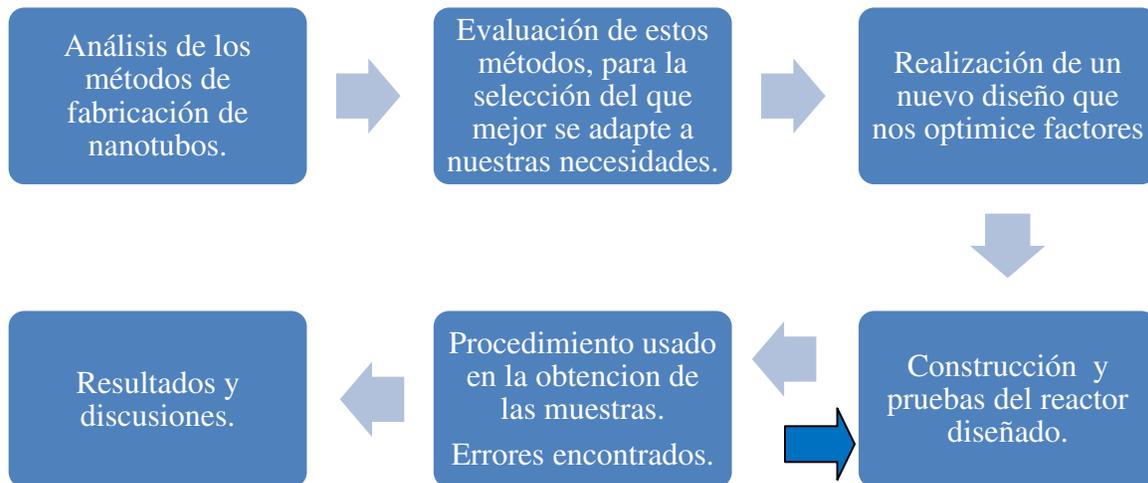
5.- HIPÓTESIS

Es posible obtener nanotubos de carbono tomando como base el método de CVD, controlando las variables como el tiempo, temperatura y flujo en nuestro reactor. Estas variables podrían influir en resultados como son la longitud, número de capas y pureza de los nanotubos.



6.- METODOLOGÍA

- 6.1 Análisis de los métodos de fabricación de nanotubos.
- 6.2 Evaluación de estos métodos, para la selección del que mejor se adapte a nuestras necesidades.
- 6.3 Análisis del reactor usado en el método seleccionado y los ya existentes, para realizar un nuevo diseño que nos optimice factores.
- 6.4 Construcción y pruebas del reactor diseñado.
- 6.5 Desarrollo experimental.
- 6.6 Resultados y discusiones.





Metodología

6.1.- Análisis de los métodos de fabricación de nanotubos;

6.2.- Evaluación de estos métodos, para la selección del que mejor se adapte a nuestras necesidades:

Ventajas y limitaciones de los principales métodos de síntesis de Nanotubos de Carbono:

Método de arco eléctrico [11].

Ventaja: Las altas temperaturas y los catalizadores metálicos añadidos a las barras pueden producir nanotubos de pared única y múltiple con pocos defectos estructurales.

Distribución de diámetros: Típicamente se obtiene un amplio rango de diámetros de nanotubos; además el crecimiento del nanotubo de $\sim 1 \mu\text{m}$ ocurre típicamente en 0.1 s; es decir cada 10^{-5} s es adicionado un anillo de carbono: crecimiento lento [12].

Método de ablación laser [11]

Limitaciones: Los nanotubos tienden a ser cortos (50 micras o menos) y depositarse en formas y tamaños aleatorios. Durante el proceso también son formados el carbono amorfo y los fullerenos, este método necesita láseres muy costosos.

Ventajas: Producen nanotubos de pared única con una gama de diámetros que se pueden controlar variando la temperatura de reacción.

Método de CVD [10].

Requiere un sustrato ó soporte adecuado, generalmente impregnado del catalizador sobre el que se produce el crecimiento de los NTC. Impurezas; metales y óxidos inorgánicos, procedentes del catalizador, y carbono amorfo.

Ventajas: Permite la síntesis controlada (número de paredes, longitud y estructura microscópica) de SWNT y MWNT con pureza de hasta el 98%.

Limitaciones: Los nanotubos fabricados así suelen ser de pared múltiple y a veces están plagados de defectos. De ahí que los nanotubos tengan sólo una décima de la resistencia a la tracción respecto a los fabricados por la descarga de arco.



Conforme a los métodos descritos, analizando las ventajas, desventajas y tomando en cuenta nuestros objetivos y metas, seleccionamos el Método de CVD (Chemical Vapor Deposition), también tomando en cuenta el costo de construcción de reactor que es más económico con respecto a los equipos de arco eléctrico y ablación laser.

6.3.- Análisis del reactor usado en el método seleccionado y los ya existentes, para realizar un nuevo diseño que nos optimice factores:

El diseño del reactor de producción de nanotubos de carbono se ha desarrollado por el método de pirólisis y CVD. Este método consiste en calentar un hidrocarburo como benceno, acetileno, naftaleno, etileno u otro compuesto que contenga carbono, en la presencia de un metal de transición (cobalto, níquel o hierro) que actúa como catalizador [1].

El procedimiento de síntesis utilizado en este trabajo está basado en el método general de CVD que se mostro anteriormente en el punto **1.3.2**. Así mismo se modifiko y adapto el diseño de reactor CVD para alcanzar objetivos y metas del trabajo.

En la Figura 7 se presenta un diagrama del reactor para la producción de nanotubos de carbono en la que se especifican los diferentes equipos en los que se controlan determinadas variables para conseguir el funcionamiento requerido. El argón, proveniente del tanque, circula por la tubería hasta llegar a una desviación con un conjunto de válvulas que controlan el flujo que pasa directamente al primer horno y el flujo que pasa al primer burbujeador, el cual contiene benceno. El benceno es llevado por este flujo de argón y posteriormente se junta nuevamente con el otro flujo de argón para entrar, ambos, al primer horno, donde se encuentra el ferroceno y donde es sublimado para pasar al segundo horno donde se produce el proceso pirolítico y CVD y son depositados los nanotubos de carbono. Los gases salientes son controlados por medio de válvulas de control. Posteriormente los gases son dirigidos a un burbujeador o trampa de agua donde son condensados algunos gases para después salir el resto a la atmósfera.

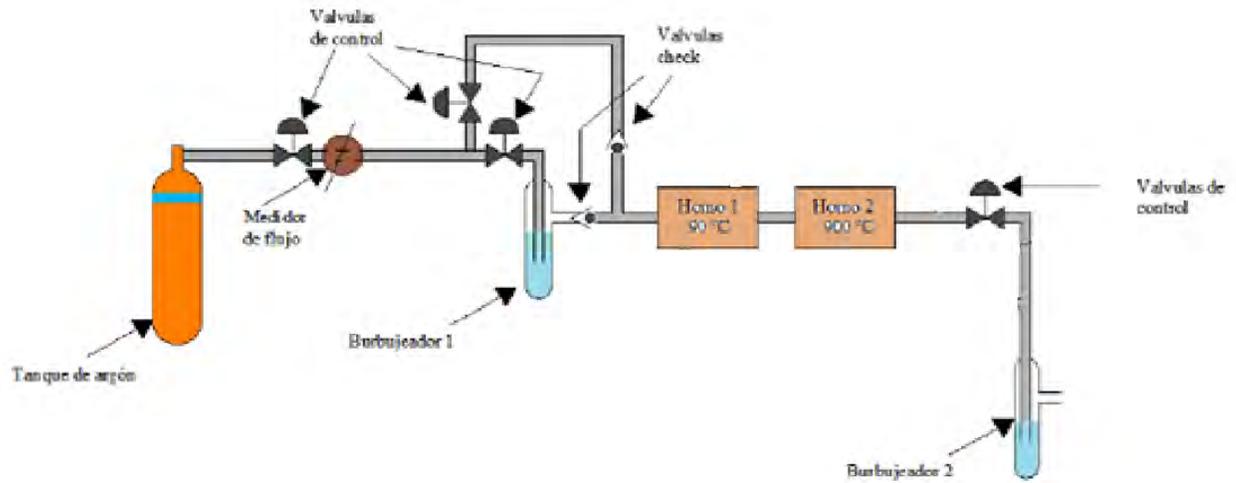


Figura 7 Esquema del reactor para la producción de nanotubos de carbono.

Se analizó, cómo diferentes variables pueden afectar la cantidad y calidad de nanotubos de carbono y se decidió controlar las variables como temperatura, flujo y tiempo de la síntesis, así como los reactivos a usar y su cantidad.

Variables a controlar en la experimentación

Tabla 1 Variables a controlar en la experimentación.

Condiciones de operación previstas	Rango a examinar
Temperatura (°C)	750
Flujo (ml/min)	10-100
Tiempo (hrs)	1-3
Ferroceno (mg)	600-1200
Benceno (ml)	100-300



6.4.- Construcción y pruebas del reactor diseñado

Durante la construcción del reactor se enfrentaron diferentes situaciones y problemas que requirieron tiempo para su solución, a continuación se describen de forma general.

Descripción de las actividades y los problemas encontrados:

- Corrección y cambio de equipos
- Control de temperaturas para los hornos.
- Problemas encontrados al armar el reactor e inicio de pruebas: se presentaron detalles para regular la presión, a continuación se muestra el cálculo realizado para obtener la presión con la que se trabajó.

$$\frac{1 \text{ atm}}{1.00661732 \text{ atm}} = \frac{101.325 \text{ kPa}}{X = 102 \text{ kPa}}$$

$$\frac{1 \text{ lb/pulg}^2}{X = 14.7933285 \text{ lb/pulg}^2} = \frac{6.895 \text{ kPa}}{102 \text{ kPa}}$$

Una vez calculada la presión se procedió a hacer el experimento del encendido del reactor. En la Figura 8a se muestra el reactor ya construido y en la Figura 8b se muestra el reactor definitivo con las modificaciones que se fueron haciendo.

Una vez construido el reactor se empezó el arranque para comprobar que cada una de las partes y componentes funcionaran correctamente, para que a la hora de la síntesis de nanotubos no fallaran y evitar problemas puliendo los detalles que se encontraran.

Analizando parte por parte:

- Tanque argón y regulador: óptimas condiciones
- Manguera de alta presión: óptimas condiciones
- Manguera usada para el resto del reactor y conexiones: óptimas condiciones.
- Flujómetro digital: óptimas condiciones
- Bases universales y matraces: óptimas condiciones
- Tubo vickors: óptimas condiciones



Figura 8a Reactor construido antes de las modificaciones.



Figura 8b Reactor para producción de nanotubos de carbono.



Una vez que se hicieron las pruebas de encendido y apagado, tiempo en el proceso para probar los materiales, se prosigue a hacer las primeras experimentaciones.

6.5.- Desarrollo experimental.

6.5.1.-Primer Experimento

Tabla 2 Variables del proceso en el primer experimento.

Condiciones de operación	Cantidad a examinar
Temperatura (°C)	750
Flujo (ml/min)	100
Tiempo (hrs)	1
Ferroceno (mg)	600
Benceno (ml)	100

Se colocan los reactivos en su lugar correspondiente.

Se colocan las válvulas en su posición inicial.

Se ajusta la presión del tanque de argón

Se abren y cierran las válvulas para permitir el paso del argón como lo marca el proceso (en el punto **6.3**)

Se encendió el horno # 2 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se encendió el horno # 1 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se programaron los hornos, el #1 a 80 °C y el #2 a 750 °C,. Una vez hecho esto se permite el flujo del argón para que inicie de manera específica el proceso de síntesis.

Se suspendió la síntesis a los 25 minutos después de haber iniciado por fallas técnicas con el equipo (manguera).

Se apaga el reactor en su totalidad.

Se extrajo el material obtenido.

Observación general: El paro del proceso de síntesis fue ocasionado por que la manguera ubicada al exterior del horno #2 se dañó, ya que los vapores emanados sobrepasaron la

temperatura límite que soporta la manguera, esto aunado al flujo. Se pasó hacer la primera corrección en este punto agregando un tubo de vidrio de 20 cm a la salida del horno #2 para bajar un poco la temperatura de los vapores. Se evaporó alrededor de 20% del benceno usado, y se sublimó la totalidad de ferroceno.

La cantidad de material obtenido fue de 894 mg.

6.5.1.1.-Resultados de la experimentación.

El proceso de síntesis tuvo que detenerse antes de lo programado debido a fallas en el equipo, como fue que la manguera que se encuentra en la salida del reactor se quemara debido a la alta temperatura del flujo. Con esto sale una de las interrogantes que se tenían contempladas que pasaran, aunque la manguera es para uso de altas temperaturas no sabíamos si soportaría la temperatura del flujo saliente del reactor. En la Figura 9 se muestra el daño mencionado.



Figura 9 Daño sufrido en la manguera por la alta temperatura del flujo.

Aunque se detuvo el proceso antes de lo previsto, se logró obtener material aunque en baja proporción como se muestra en la Figura 10. Se puede observar cómo se obtiene el material en el tubo para posteriormente ser extraído para su análisis. La parte de la imagen del material en el tubo es repetitiva en todos los procesos por lo cual sólo en esta figura se mostrará.

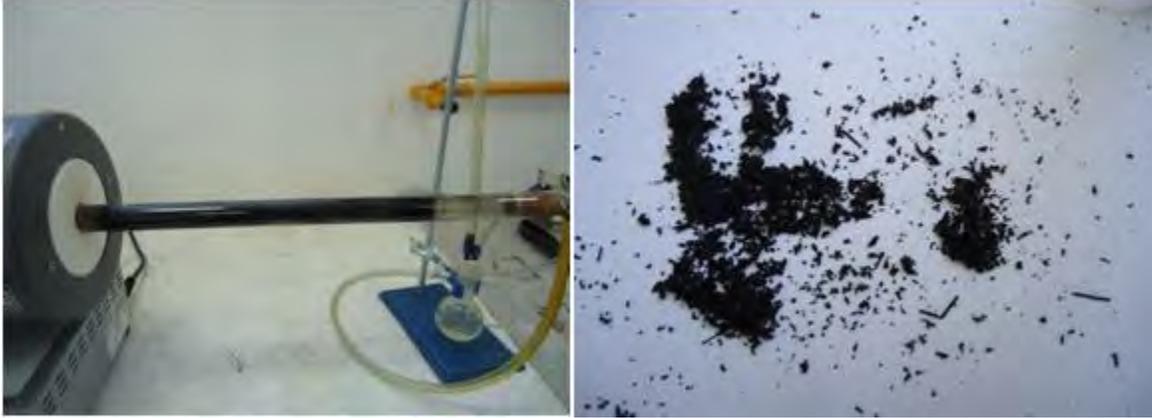


Figura 10 Material obtenido en la síntesis de nanotubos de carbono.

Una vez que se finalizó el primer experimento se pasó a hacerse la corrección, se adaptó un tubo en la parte que se había dañado la manguera, esto con el objetivo de que se alcanzara enfriar un poco el flujo de tal manera que no dañara nuevamente la manguera, esto se muestra en la Figura 11.



Figura 11 Adaptación del tubo para evitar que se dañe la manguera.

Una vez realizada la nueva adaptación se procedió a hacer el segundo experimento. A ir modificando el proceso sobre la marcha se busca su optimización así como ir despejando las incógnitas que se tenían para obtener un mejor diseño.

6.5.2.-Segundo Experimento

**Tabla 3** Variables del proceso en el segundo experimentación.

Condiciones de operación	Cantidad a examinar
Temperatura (°C)	750
Flujo (ml/min)	100
Tiempo (hrs)	2
Ferroceno (mg)	1200
Benceno (ml)	200

Se coloca los reactivos en su lugar correspondiente.

Se coloca las válvulas en su posición inicial.

Se ajustamos la presión del tanque de argón

El matraz que contenía el benceno fue calentado a temperatura de 60 °C, esto para facilitar el proceso de evaporación del benceno.

Se abrieron y cerraron las válvulas para permitir el paso del argón como lo marca el proceso (en el punto **6.3**)

Se encendió el horno # 2 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se encendió el horno # 1 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se programo los hornos, el #1 a 80 °C y el #2 a 750. Una vez hecho esto se permite el flujo del argón para que inicie de manera específica el proceso de síntesis.

Se suspendió la síntesis a la 1:11 min después de haber iniciado por fallas técnicas con el equipo (manguera).

Se apaga el reactor en su totalidad.

Se extrajo el material obtenido.

Observación general: El paro del proceso de síntesis fue ocasionado porque la manguera ubicada al exterior del horno #2 se dañó, ya que los vapores emanados sobrepasaron la temperatura límite que soporta la manguera, esto aunado al flujo. Ya se había hecho una corrección a este punto, así que se paso a dar una solución definitiva, y colocamos un condensador lo cual nos resolvió el problema de manera definitiva. El benceno evaporado fue 150 ml, y el ferroceno se sublimó por completo. El horno #1 después de una hora de proceso se reprogramó de 80 a 90 °C. También se observó que el matraz donde se



burbujean los vapores trabaja al límite de su capacidad, así que se colocó un segundo matraz para caso de emergencia.

La cantidad de material obtenido fue de 2.1622 g.

6.5.2.1.-Resultados de la experimentación.

El proceso de síntesis tuvo que detenerse antes de lo programado debido a fallas en el equipo, como fue que la manguera que se encuentra en la salida del reactor se quemara debido a la alta temperatura del flujo, siendo este punto al que ya le habíamos dado una solución parcial, pero al volver a suceder esto y a que se experimentara con temperaturas más altas en un futuro se procedió a dar una solución final al problema. En la Figura 12 se muestra el daño mencionado, y en la Figura 13 mostramos la solución final, la cual fue el poner un condensador para bajar la temperatura del fluido y condensar una parte de los gases.



Figura 12 Daño sufrido en la manguera por la alta temperatura del flujo.

El condensador se puso con miras a que en futuras experimentaciones, que serán a temperaturas de hasta 1100 °C, se le diera una solución definitiva al problema y tener un mejor rendimiento en la obtención de las muestras.



Figura 13 Adaptación del tubo y condensador para evitar que se dañe la manguera.

Aunque se detuvo el proceso antes de lo previsto, se logró obtener material en buena proporción como se muestra en la Figura 14.



Figura 14 Material obtenido en la segunda síntesis de nanotubos de carbono.



6.5.3.- Tercer Experimento

Tabla 4 Variables del proceso en el tercer experimento.

Condiciones de operación	Cantidad a examinar
Temperatura (°C)	750
Flujo (ml/min)	70
Tiempo (hrs)	4
Ferroceno (mg)	2500
Benceno (ml)	250

Se coloca los reactivos en su lugar correspondiente.

Se coloca las válvulas en su posición inicial.

Se ajusta la presión del tanque de argón

El matraz que contenía el benceno fue calentado con una temperatura de 30 °C, esto para facilitar el proceso de evaporación del benceno.

Se activo el condensador.

Se abrieron y cerraron las válvulas para permitir el paso del argón como lo marca el proceso (en el punto **6.3**)

Se encendió el horno # 2 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se encendió el horno # 1 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se programo los hornos, el #1 a 90 °C y el #2 a 750. Una vez hecho esto se permite el flujo del argón para que inicie de manera específica el proceso de síntesis.

Se apaga el flujo a las 3:50 hrs del experimento por diez minutos, y se aumenta la temperatura del horno #1 de 90 a 120°C para sublimar el ferroceno que aun se observa en el tubo del reactor, posteriormente se vuelve a activar el flujo del argón.

Se apaga el reactor en su totalidad a las 4 hrs con 40 min de proceso.

Se extrajo el material obtenido.

Observación general: Como se utilizó mayor porcentaje de ferroceno la temperatura del horno #1 se tuvo que aumentar para acelerar su sublimación. Sólo se consumió 90 ml de benceno en el proceso.



La cantidad de material obtenido fue de 7.8629 g.

6.5.3.1.-Resultados de la experimentación.

Esta vez el proceso se llevo a cabo con normalidad, sin embargo se experimentó con un mayor porcentaje de ferroceno lo que nos llevo a que el tiempo del proceso fuera más largo y sin contratiempos, de hecho se prolongó 40 min más de lo programado ya que aun se podía observar material que aun no reaccionaba. El retraso del proceso se puede deber a que se redujo el flujo y a su vez la temperatura que estimula al benceno a evaporarse de una manera más rápida, esto también indica el porcentaje de consumo del benceno. En la Figura15 se muestra el material obtenido del proceso de síntesis.



Figura 15 Material obtenido en la tercera síntesis de nanotubos de carbono.

6.5.4.- Cuarto Experimento

Tabla 5 Variables del proceso en el cuarto experimento.



Condiciones de operación	Cantidad a examinar
Temperatura (°C)	750
Flujo (ml/min)	100
Tiempo (hrs)	1:30
Ferroceno (mg)	1500
Benceno (ml)	250

Colocamos los reactivos en su lugar correspondiente.

Colocamos las válvulas en su posición inicial.

Ajustamos la presión del tanque de argón

El matraz que contenía el benceno fue calentado a una temperatura de 60 °C, esto para facilitar el proceso de evaporación del Benceno.

Se activo el condensador.

Se abrieron y cerraron las válvulas para permitir el paso del argón como lo marca el proceso (en el punto **6.3**)

Se encendió el horno # 2 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se encendió el horno # 1 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se programo los hornos, el #1 a 90 °C y el #2 a 750. Una vez hecho esto se permite el flujo del argón para que inicie de manera específica el proceso de síntesis.

Se aumenta la temperatura del horno #1 de 90 a 120°C para sublimar el Ferroceno que aun se observa en el tubo del reactor, esto se hace a la hora del proceso.

Se apaga el reactor en su totalidad a la 1 hrs con 20 min del proceso.

Se extrajo el material obtenido.

Observación general: para estar en tiempo con la reacción del ferroceno y benceno, se tuvo que aumentar la temperatura del horno #1 de 90 °C a 120 °C, ya que aun se observaba ferroceno en el tubo sin reaccionar. Sólo se consumió 100 ml de Benceno en el proceso.

La cantidad de material obtenido fue de 4.8898 g.



6.5.4.1.- Resultados de la experimentación.

El proceso se llevó a cabo con normalidad y sin contratiempos, sólo se hizo un pequeño cambio de temperatura en el horno #1 de 90 °C a 120 °C, esto para estimular la reacción del proceso de síntesis. En la Figura 16 se muestra el material obtenido del proceso de síntesis.



Figura 16 Material obtenido en la cuarta síntesis de nanotubos de carbono.

6.5.5.- Quinto Experimento

Tabla 6 Variables del proceso en el quinto experimento.

Condiciones de operación	Cantidad a examinar
Temperatura (°C)	750
Flujo (ml/min)	100
Tiempo (hrs)	1:30
Ferroceno (mg)	1200
Benceno (ml)	200



Se coloca los reactivos en su lugar correspondiente.

Se coloca las válvulas en su posición inicial.

Se ajusta la presión del tanque de argón

El matraz que contenía el benceno fue calentado a una temperatura de 60 °C, esto para facilitar el proceso de evaporación del benceno.

Se activó el condensador.

Se abrieron y cerraron las válvulas para permitir el paso del argón como lo marca el proceso (en el punto **6.3**)

Se encendió el horno # 2 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se encendió el horno # 1 y se ajusta a una temperatura de 20 °C

Se programo los hornos, el #1 a 90 °C y el #2 a 750. Una vez hecho esto se permite el flujo del argón para que inicie de manera específica el proceso de síntesis.

Se aumenta la temperatura del horno #1 de 90 a 120°C para sublimar el Ferroceno que aun se observa en el tubo del reactor, esto se hace a la hora del proceso.

Se apaga el reactor en su totalidad a la 1 hrs con 30 min de proceso.

Se extrajo el material obtenido.

Observación general: para estar en tiempo con la reacción del ferroceno y benceno, se tuvo que aumentar la temperatura del horno #1 de 90 °C a 120 °C, ya que aun se observaba ferroceno en el tubo sin reaccionar. Sólo se consumió 76 ml de Benceno en el proceso.

La cantidad de material obtenido fue de 1.9139 g.

6.5.5.1.-Resultados de la experimentación.

El proceso se llevó a cabo con normalidad y sin contratiempos, sólo se hizo un pequeño cambio de temperatura en el horno #1 de 90 °C a 120 °C, esto para estimular la reacción del proceso de síntesis. En la Figura17 se muestra el material obtenido del proceso de síntesis.



Figura 17 Material obtenido en la quinta síntesis de nanotubos de carbono.

6.6.- Resultados y Discusión.

Se muestran los resultados obtenidos del estudio de caracterización de las muestras obtenidas. Las muestras fueron analizadas usando Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), un estudio de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) y Espectroscopia por Rayos-X. Todas estas técnicas se utilizaron para describir las características de las muestras.

6.6.1.-Resultados de la primera muestra por FESEM

En la Figura 18 se ilustra una parte de la muestra en la cual se puede observar el material que fue sintetizado, en esta imagen no se alcanza la resolución para determinar si el material que tenemos son nanotubos, pero se puede observar la forma de partículas a macroescala.



Figura 18 Imagen FESEM de la M-1 en la cual se observa una parte del material.

En la Figura 19 se muestra dos imágenes a diferente acercamiento para comprobar si son nanotubos de carbono o no. Los nanotubos de carbono obtenidos por el método de CVD **van a observar como si fueran fideos húmedos**. Como se puede observar en la muestra número uno tenemos ya nanotubos de carbono, pero también se alcanzó a distinguir otro material que está en forma de grumo o grano, esta estructura puede ser un residuo del catalizador como metales y óxidos inorgánicos, también puede ser carburo de hierro, partículas de hierro o carbono amorfo. Estas estructuras se encuentran presentes en toda la muestra, por lo que podemos suponer que hay algún motivo o factor especial para que se formaran.

Una vez que se describen los métodos de caracterización usados en este trabajo se da una mejor conclusión o tener un mayor panorama de los resultados, en esta instancia es muy pronto dar un discusión del resultado comparándola con otros autores. Sin embargo, analizando cada una de las imágenes vamos a darnos cuenta cómo los variables se van despejando y dando un panorama a la respuesta de nuestros objetivos, hipótesis y cómo intervinieron las variables de control de la síntesis.

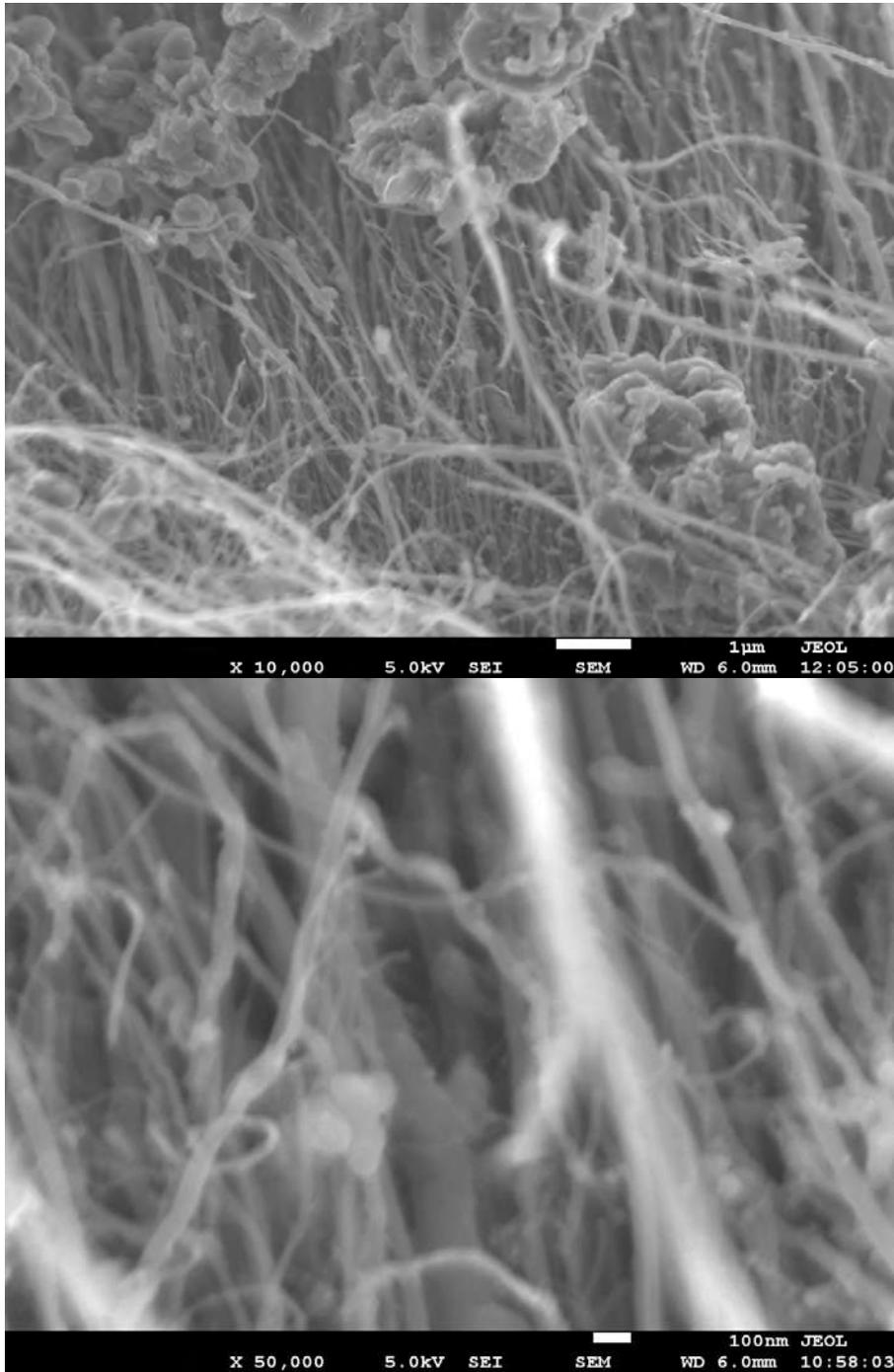


Figura 19 Imagen FESEM de nanotubos de carbono de la M-1, a $1\mu\text{m}$ 10 000 X y 100nm 50 000X.

En la Figura 20 se observar algunos de los diámetros presentes en los nanotubos de carbono, la longitud de los nanotubos de carbono es un poco más compleja de obtener ya que se tiene que seguir el nanotubo para saber su diámetro. De una forma que se puede -

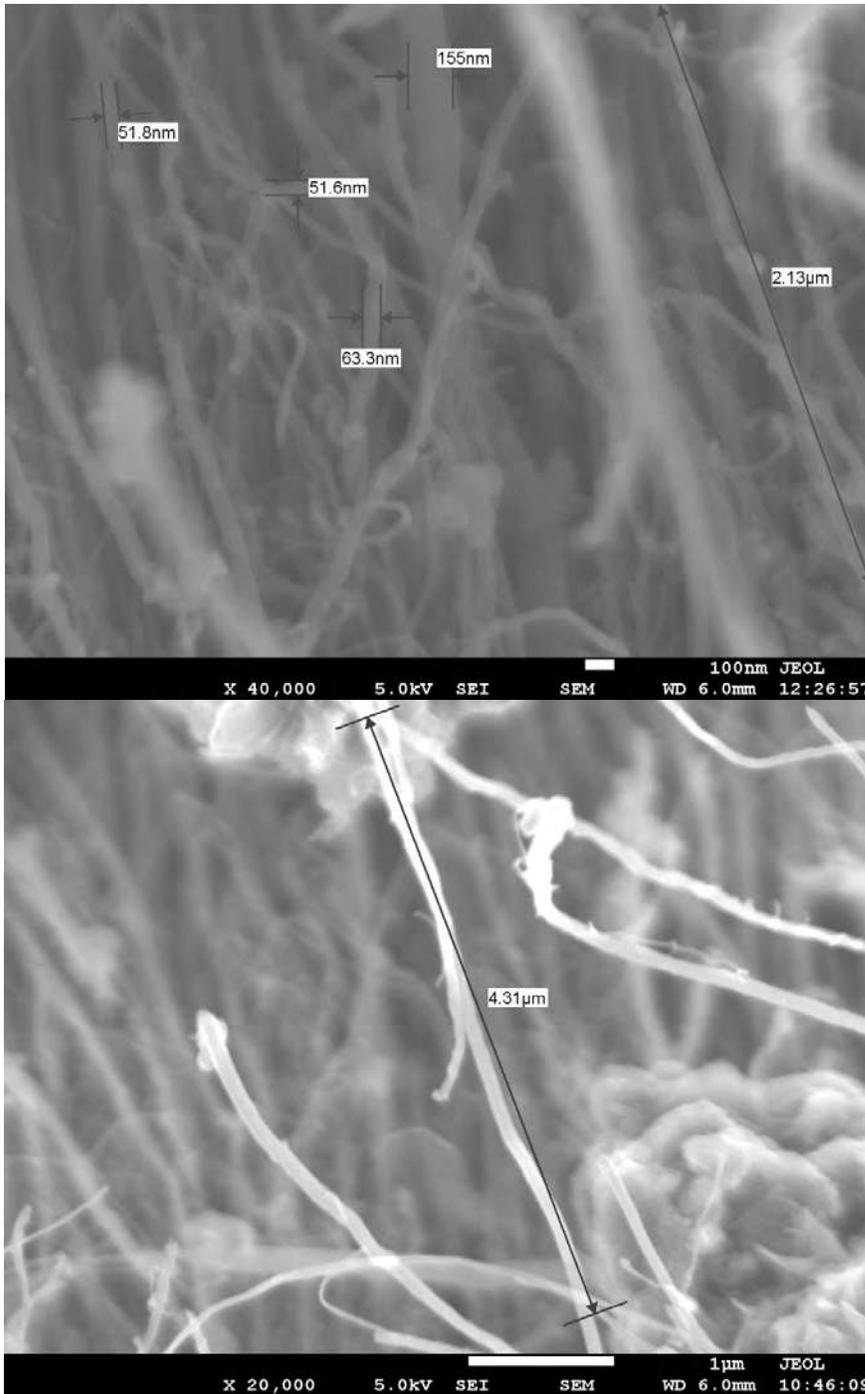


Figura 20 NTC de la M-1 en la cual se observa la medición de los diámetros y una aproximación de sus longitudes tomada con un FESEM, a 100 nm 40 000X y 1µm 20 000X.

dar una idea de la longitud de los nanotubos de carbono, viendo los NTC de un acercamiento en micras se puede medir un aproximado de la longitud de los nanotubos de carbono. En la Figura 21 se muestra de qué forma se puede medir un aproximado de la longitud de los NTC.

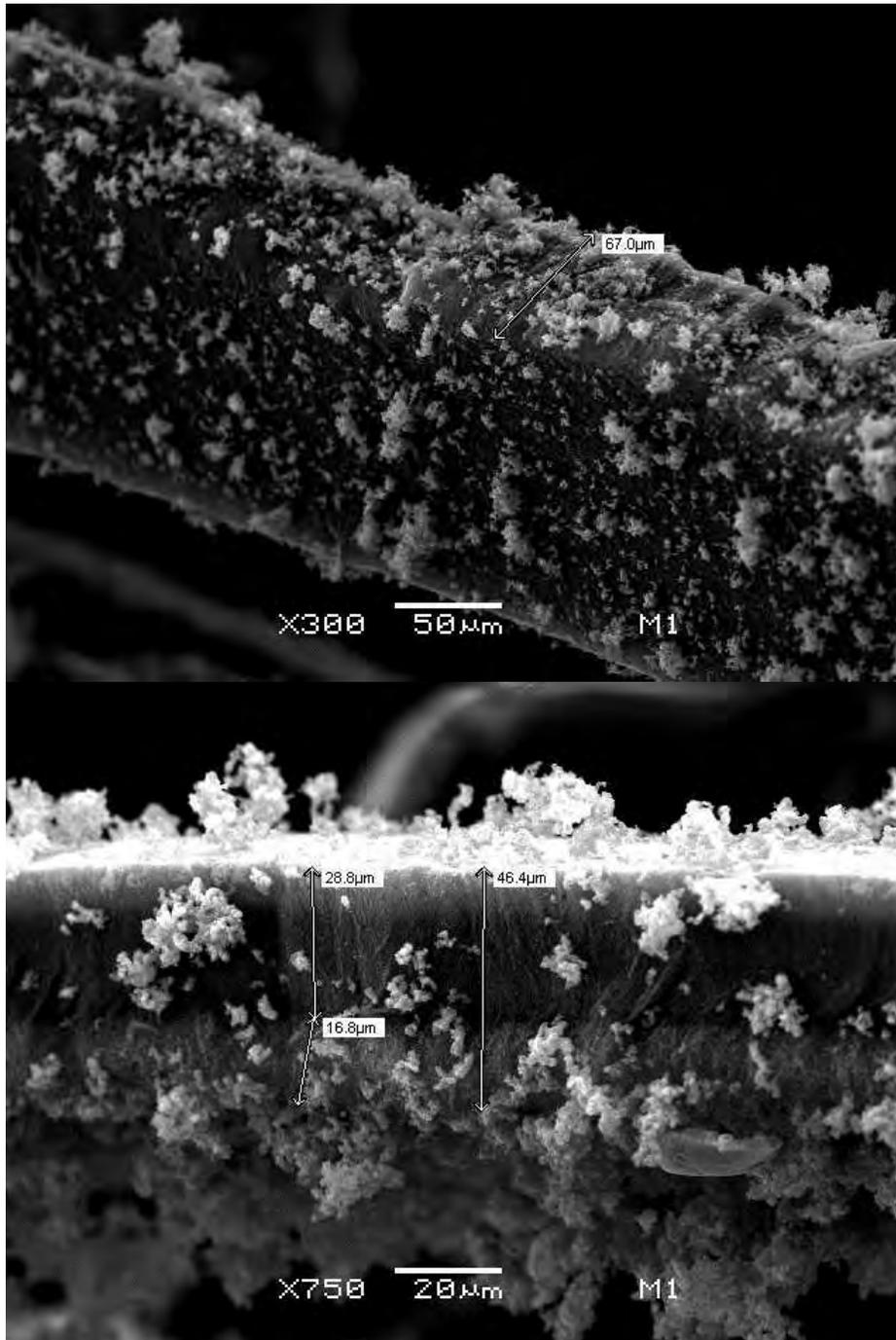


Figura 21 Medición aproximada de la longitud de los nanotubos, a 50 μm 300 X y 20 μm 750X.



En las Figuras 18 y 21 se muestra la parte donde los nanotubos de carbono crecieron en las paredes del recipiente de experimentación y como se mide el aproximado de sus longitudes, en las Figuras 19 y 20 fueron vistas en la parte de forma de grumos o polvo. Para tener una mejor perspectiva de cómo se ven los nanotubos de carbono de una vista más lejana en la parte de forma de grumos o polvos, estos se muestran en la Figura 22 donde también se **puede** observar que la muestra es muy rica en nanotubos de carbono, aunque también se alcanza a observar nuevamente las partículas o estructuras de carburo de hierro, óxidos inorgánicos o carbono amorfo.

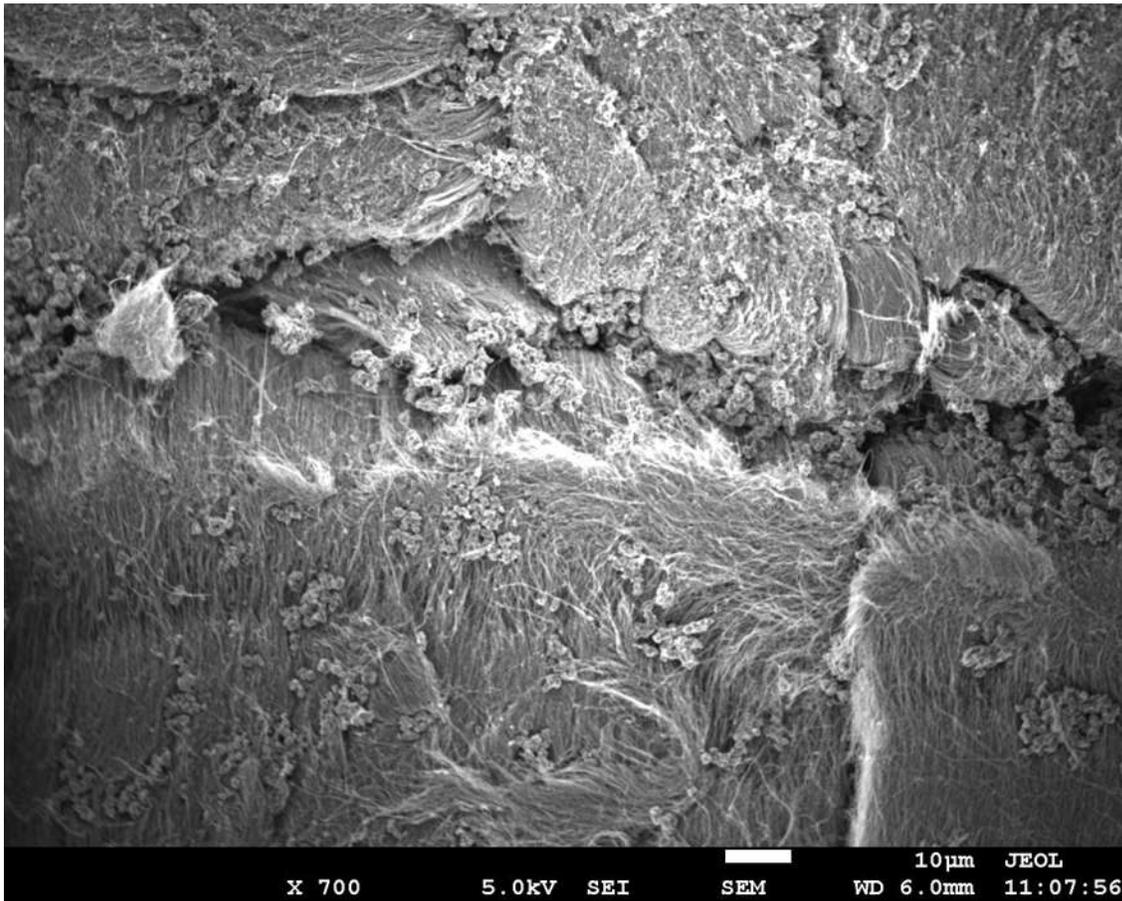


Figura 22 Imagen de nanotubos de carbono tomada en la parte de polvo de la muestra uno, a 10 μm 700X.

6.6.2.- Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-1

La espectroscopia de energía dispersa muestra los elementos que contienen los nanotubos de carbono y en qué porcentajes, en las Figura 23a, 23b, 23c, se muestra la imagen de la parte en la que se hizo el microanálisis por puntos. Las figuras 23a, 23b, 23c son la misma con la diferencia del punto de referencia de análisis para el estudio EDS en diferentes regiones.

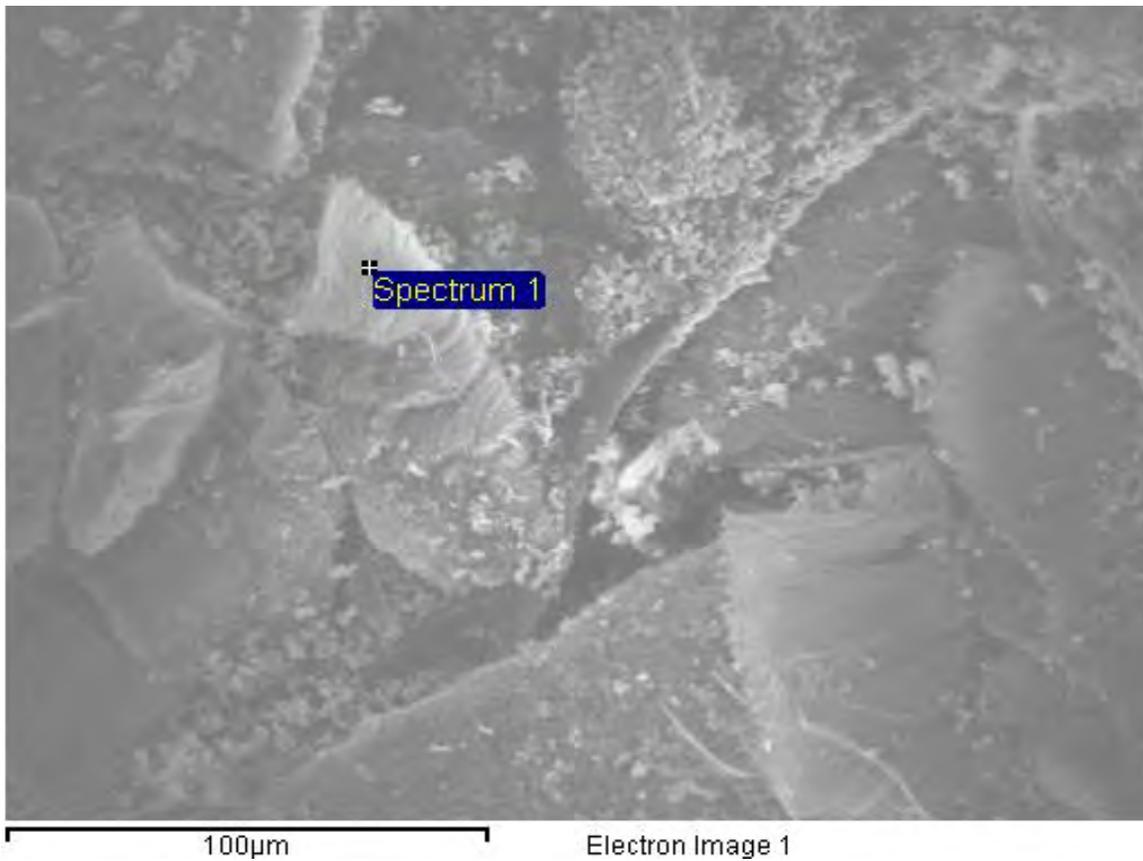


Figura 23a Imagen de nanotubos en la cual se hizo el microanálisis por puntos.

En las **Tablas 7a, 7b, 7c**, se muestran los porcentajes de los elementos encontrados en los nanotubos de carbono.



Tabla 7a Microanálisis donde se muestran los porcentajes de cada elemento existente en los nanotubos de carbono.

Procesamiento: Todos los elementos analizados (Normalizado)

Número de iteraciones = 4

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	91.60	95.84
O K	3.97	3.12
Si K	0.22	0.10
Fe K	4.21	0.95
Totals	100.00	

Figura23b Imagen de nanotubos en la cual se hizo el microanálisis por puntos.

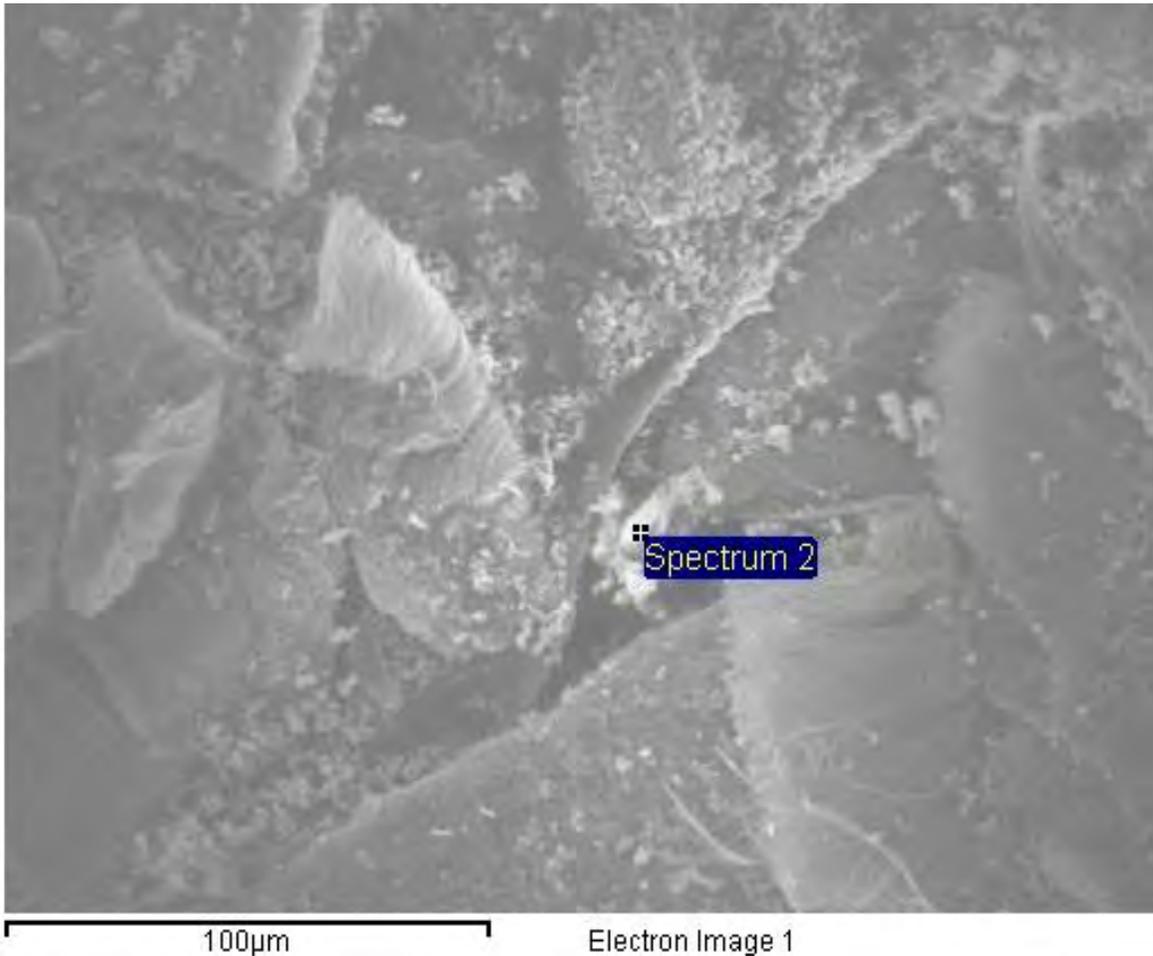


Tabla 7b Microanálisis donde se muestran los porcentajes de cada elemento existente en los nanotubos de carbono.

Procesamiento: todos los elementos analizados (Normalizado)

Número de iteraciones = 4

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	85.99	92.93
O K	6.52	5.29
Si K	0.17	0.08
Fe K	7.32	1.70
Totals	100.00	



Figura23c Imagen de nanotubos en la cual se hizo el microanálisis por puntos.

Tabla 7c Microanálisis donde se muestran los porcentajes de cada elemento existente en los nanotubos de carbono.

Procesamiento: Todos los elementos analizados (Normalizado)
 Numero de iteraciones = 4

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	83.61	92.41
O K	6.16	5.11
Si K	0.19	0.09
Fe K	10.03	2.39
Total	100.00	

6.6.3.-Resultados de la segunda muestra por FESEM

Una vez analizada la primera muestra, **se da continuación** al análisis de la segunda muestra. En la Figura 24 **se muestra** cuatro imágenes de los resultados obtenidos a diferentes escalas, donde se observar la gran cantidad de nanotubos de carbono que **se tiene** en la muestra, pero también se encuentra presente aunque en menor proporción las partículas de carburo de hierro, óxidos inorgánicos o carbono amorfo.

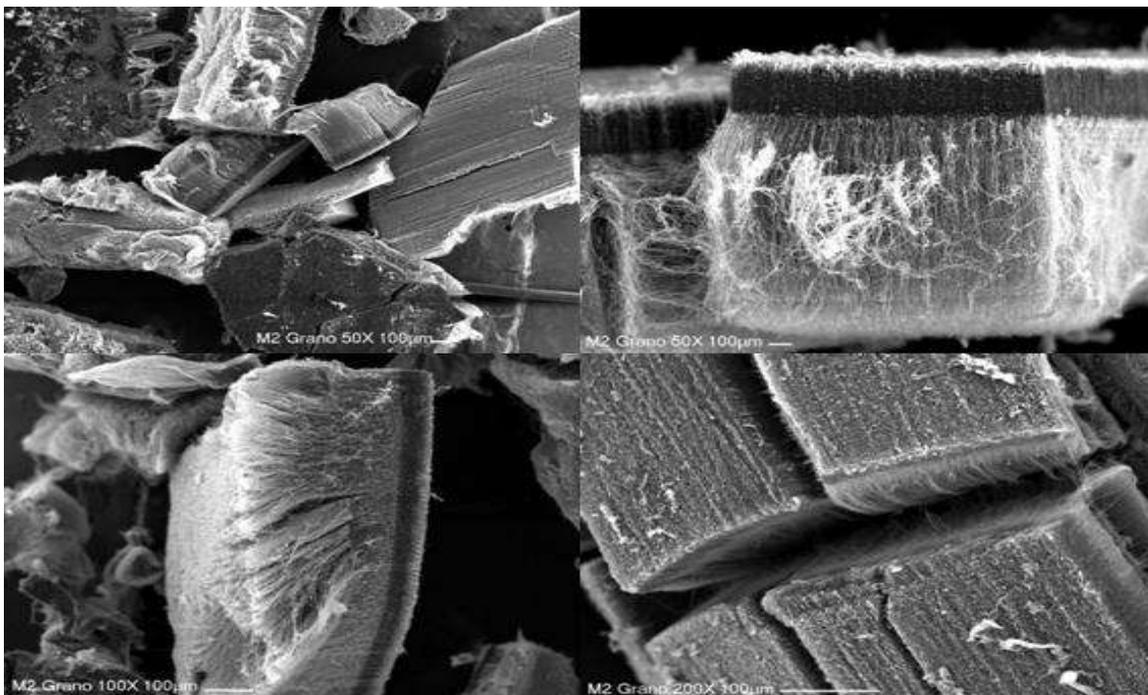


Figura 24 Nanotubos de carbono de la M-2 a 100 µm 50X, 100X y 200X.

En la Figura 25 se muestran cuatro imágenes donde se fue acercando para ver los nanotubos de carbono, también se aisló una parte de la que al parecer puede ser una estructura de carburo de hierro para poder ver más a detalle. Los residuos de los catalizadores pueden causar defectos en los nanotubos de carbono, así que cuando hay un exceso de estos tienen que pasar a un proceso de purificación.

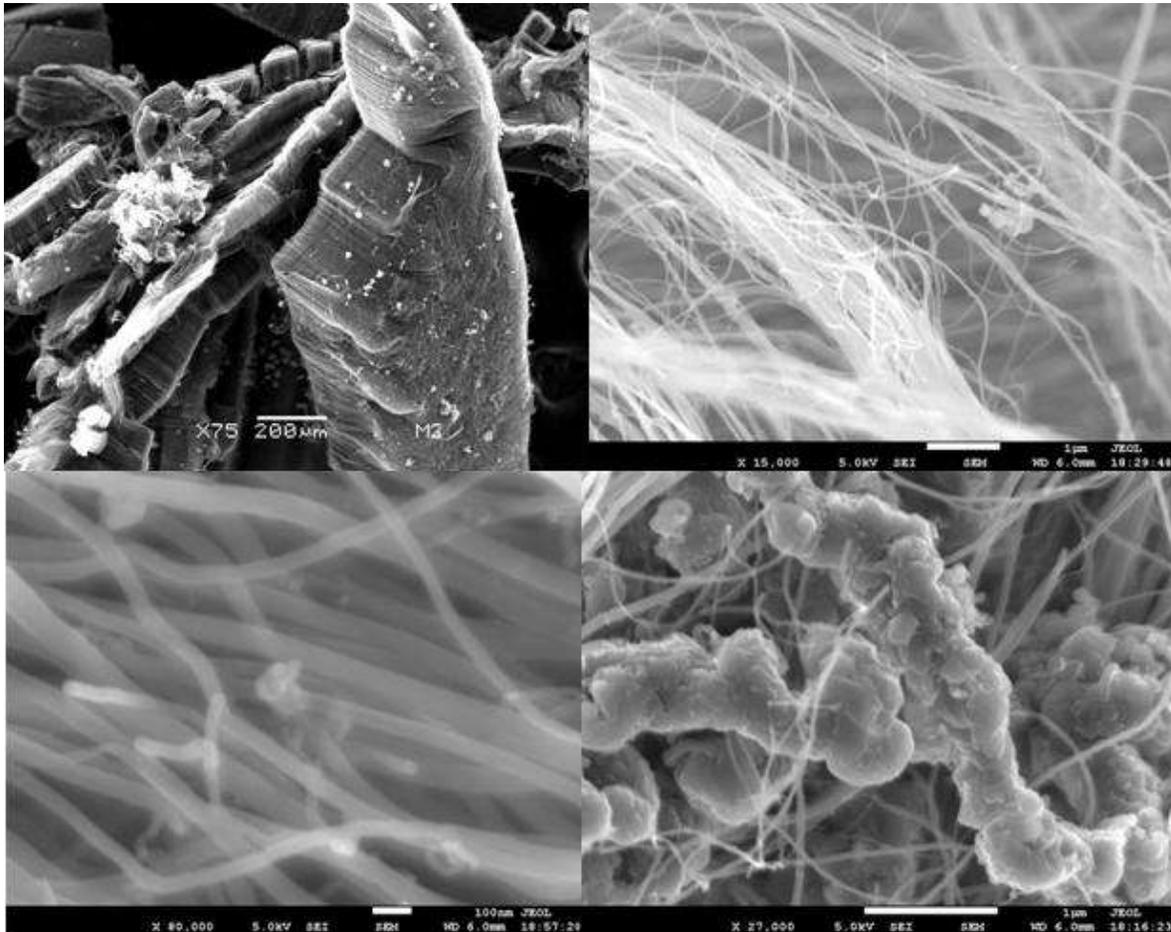


Figura 25 Nanotubos de carbono de la M-2 a 200µm 75X, 1µm 15000X, 100nm 80000X, y un acercamiento de una estructura de hierro u oxido de hierro a 1µm 27000X.

Una vez que ya se observó que efectivamente se tiene nanotubos de carbono en la muestra, se hace una medición aproximada de los diámetros y longitudes de los nanotubos de carbono. En la Figura 26 se muestra los aproximados diámetros, longitudes que se tiene.

Una vez terminado el análisis de microscopia del FESEM, se pasa hacer el microanálisis EDS, para saber qué elementos se encuentran presentes en los nanotubos de carbono y en que porcentajes.

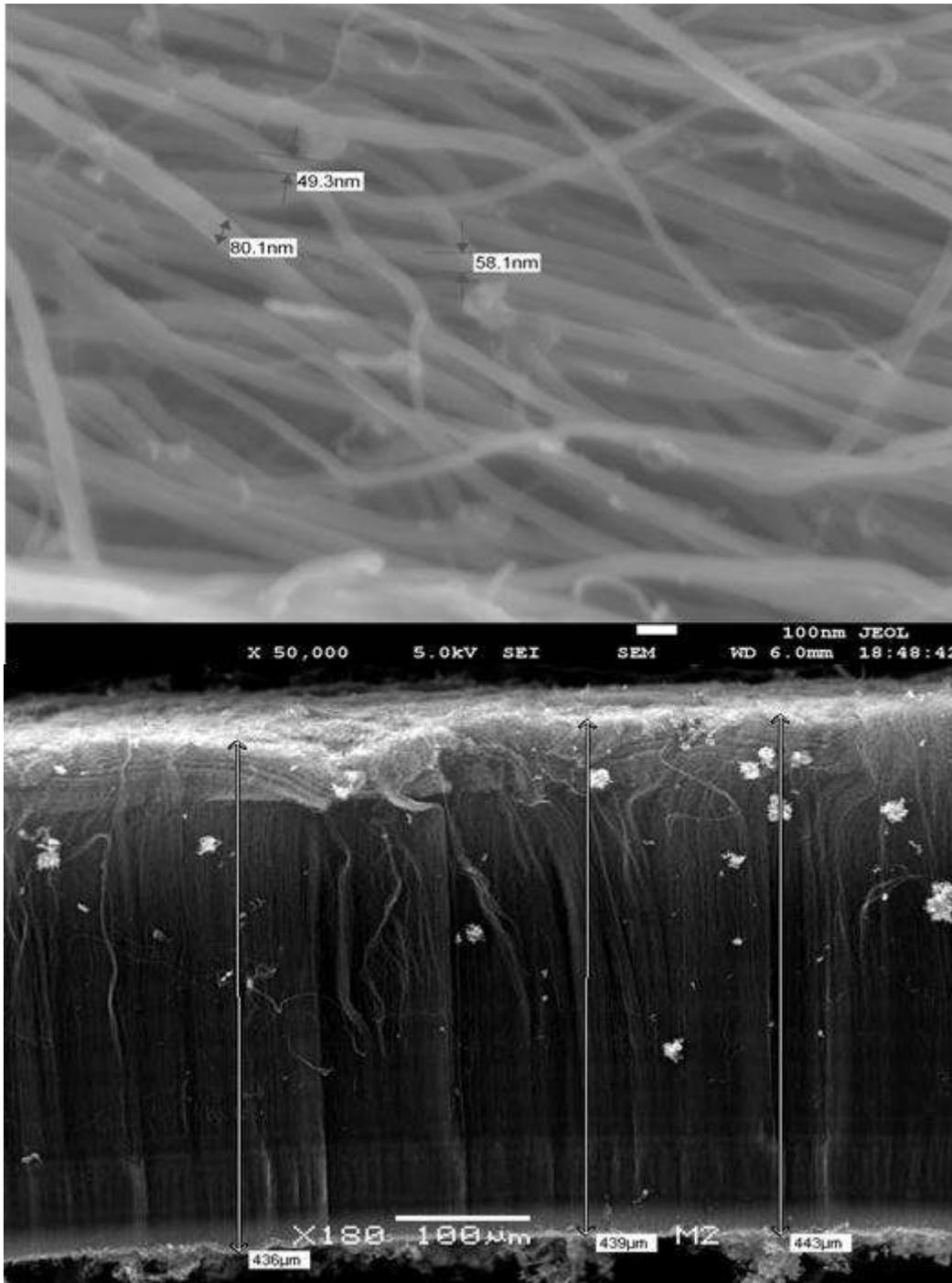


Figura 26 Medición de los NTC para saber sus diámetros y longitudes aproximados.



6.6.4.- Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-2

En la Figura 27a, 27b, 27c, se muestra la imagen de la parte en la que se hizo el microanálisis por puntos, estas imágenes son las mismas con la diferencia del punto de referencia de análisis. En las tablas 8a, 8b, 8c, se muestran los porcentajes de los elementos encontrados en los nanotubos de carbono.



Figura 27a Imagen de nanotubos de carbono al cual se le hizo el microanálisis por puntos.

Tabla 8 Se muestran los elementos y los porcentajes que están presentes en los nanotubos de carbono.

Procesamiento: Todos los elementos analizados (Normalizado)
 Numero de iteraciones = 4

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	86.11	93.91
O K	4.73	3.87
Si K	0.31	0.14
Fe K	8.86	2.08
Total	100.00	

Figura 27b Imagen de nanotubos de carbono al cual se le hizo el microanálisis por puntos.

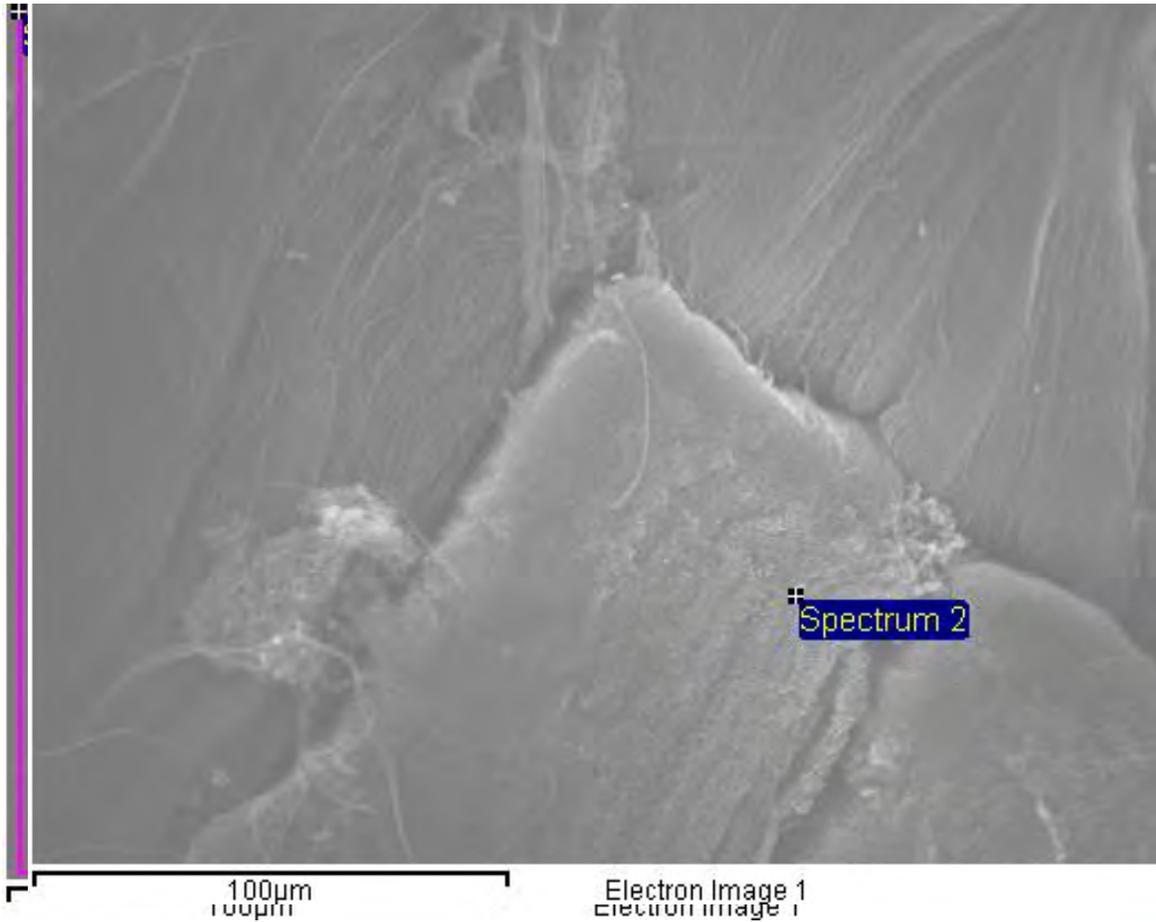


Tabla 8b Se muestran los elementos y los porcentajes que están presentes en los nanotubos de carbono.

Procesamiento: Todos los elementos analizados (Normalizado)

Numero de iteraciones = 4

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	94.54	96.87
O K	3.44	2.65
Si K	0.15	0.07
Fe K	1.87	0.41
Total	100.00	

Figura 27c Imagen de nanotubos de carbono al cual se le hizo el microanálisis por puntos.



Tabla 8c Se muestran los elementos y los porcentajes que están presentes en los nanotubos de carbono.

Procesamiento: Todos los elementos analizados (Normalizados)

Numero de Iteraciones = 3

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	91.65	96.15
O K	3.35	2.64
Si K	0.37	0.17
Fe K	4.63	1.04
Total	100.00	

6.6.5.- Resultados de la tercera muestra por FESEM

Una vez analizada la segunda muestra se da continuación al análisis de la tercera muestra. En la Figura 28 se muestra cuatro imágenes de los resultados obtenidos a diferentes escalas, donde se observa que efectivamente tenemos nanotubos de carbono pero en muy baja proporción y en mayor proporción una estructura amorfa de carbono y carburo de hierro u óxidos inorgánicos.

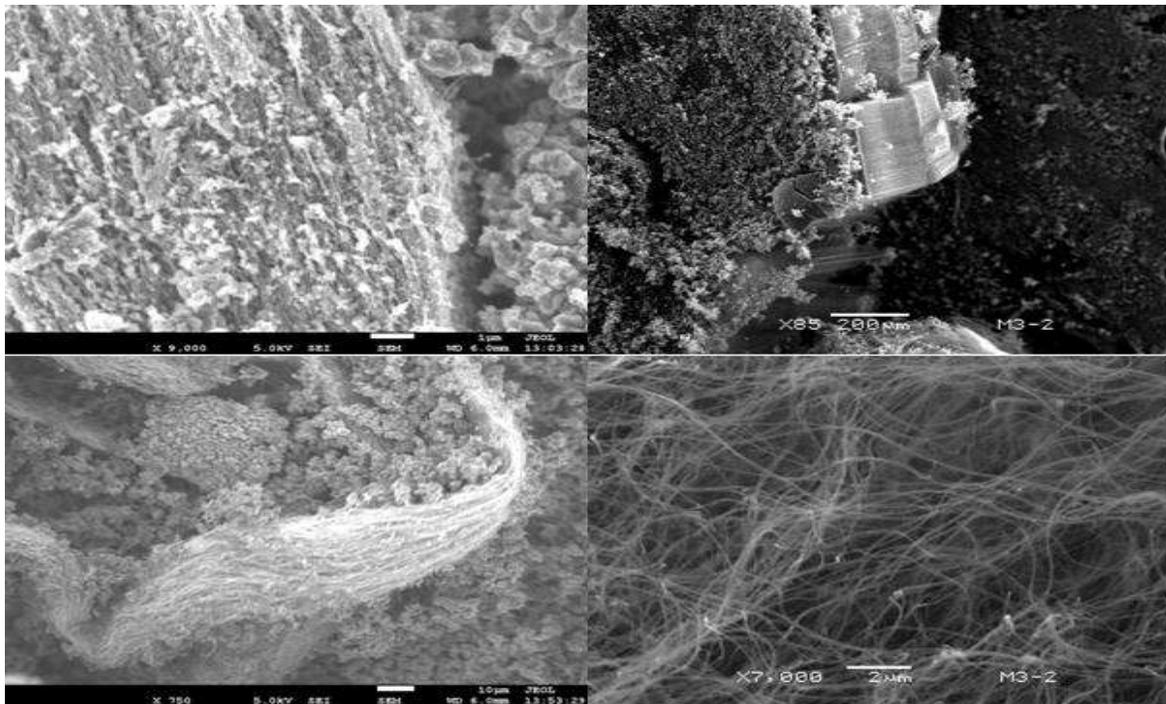


Figura 28 Resultados obtenidos de la M-3, donde se observa primeramente una estructura amorfa del carbono a $1\mu\text{m}$ 9000X, y en las tres posteriores se muestran los nanotubos de carbono así como partículas de carburo de hierro a $200\mu\text{m}$ 85X, $10\mu\text{m}$ 750X y $2\mu\text{m}$ 7000X.

Estos resultados muestran un camino a no seguir para la obtención de nanotubos de carbono ya que se encuentra en bajo porcentaje, lo que si resulta peculiar es la estructura de impurezas que se formó, al parecer es una forma de carbono amorfo. En la bibliografía que se consultada en este trabajo no se encontró dicha estructura, mas si es similar a la estructura del grafito; lo que se pudo ver que haya cambiado es por los contenidos de hierro. Lo que podemos saber es su composición química y en que porcentajes comparándola con el grafito para ver las diferencias.

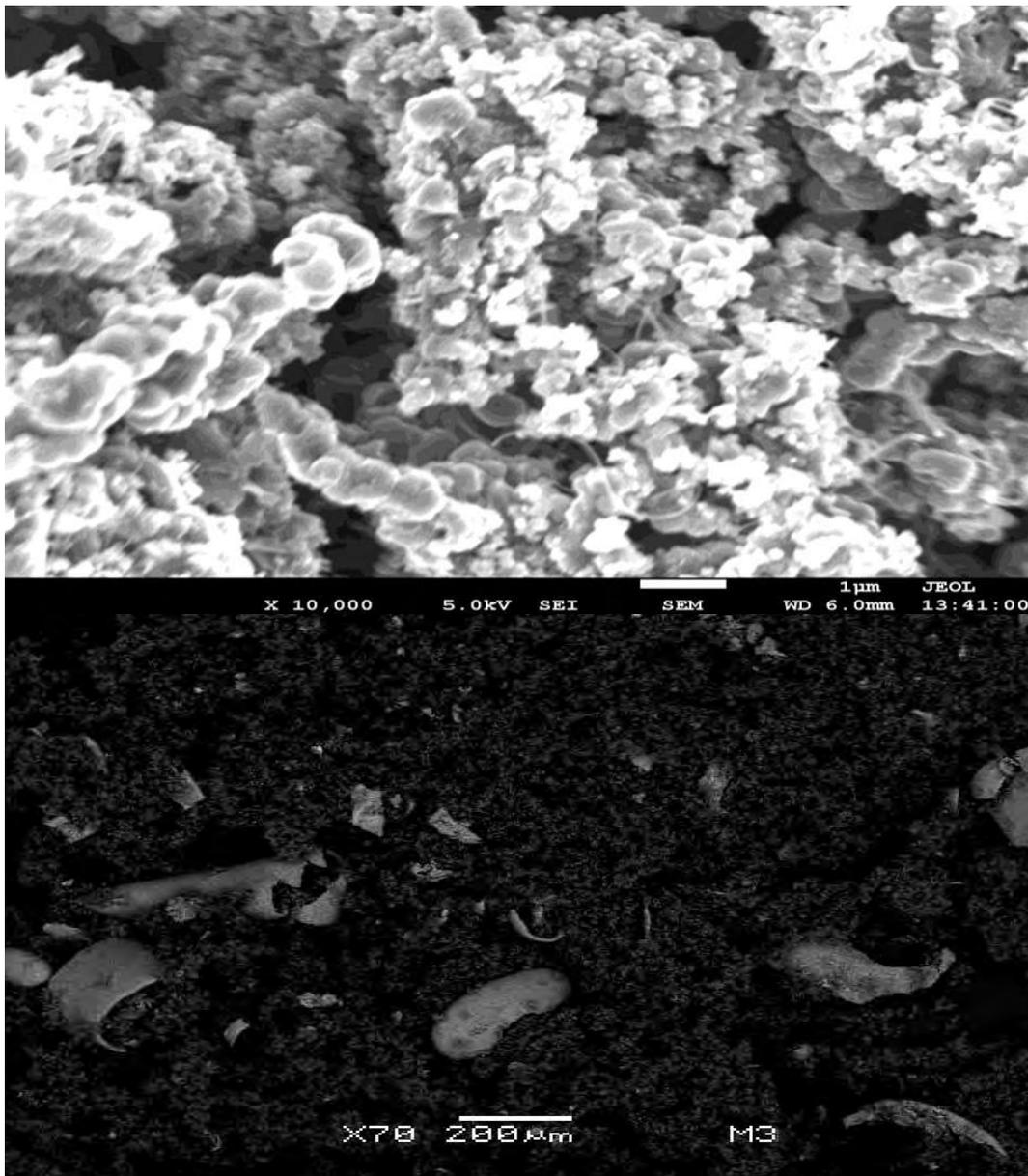


Figura 29 Imagen de estructura de carburo de hierro u oxido de hierro, y estructura en forma de cascara.

También se logro ver un estructura formada por partículas de carburo de hierro u óxidos inorgánicos en forma de cadena o en forma conjunta, la otra parte que se logro ver entre partículas de carbono es una estructura como cascara, esto es algo desconocido. Lo mencionado se muestra en la Figura29 en dos imágenes.

6.6.6.- Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-3

En la Figura 30a, 30b, 30c, se muestra la imagen de la parte en la que se hizo el microanálisis por puntos. En las tablas 9a, 9b, 9c, se muestran los porcentajes de los elementos encontrados en los nanotubos de carbono.

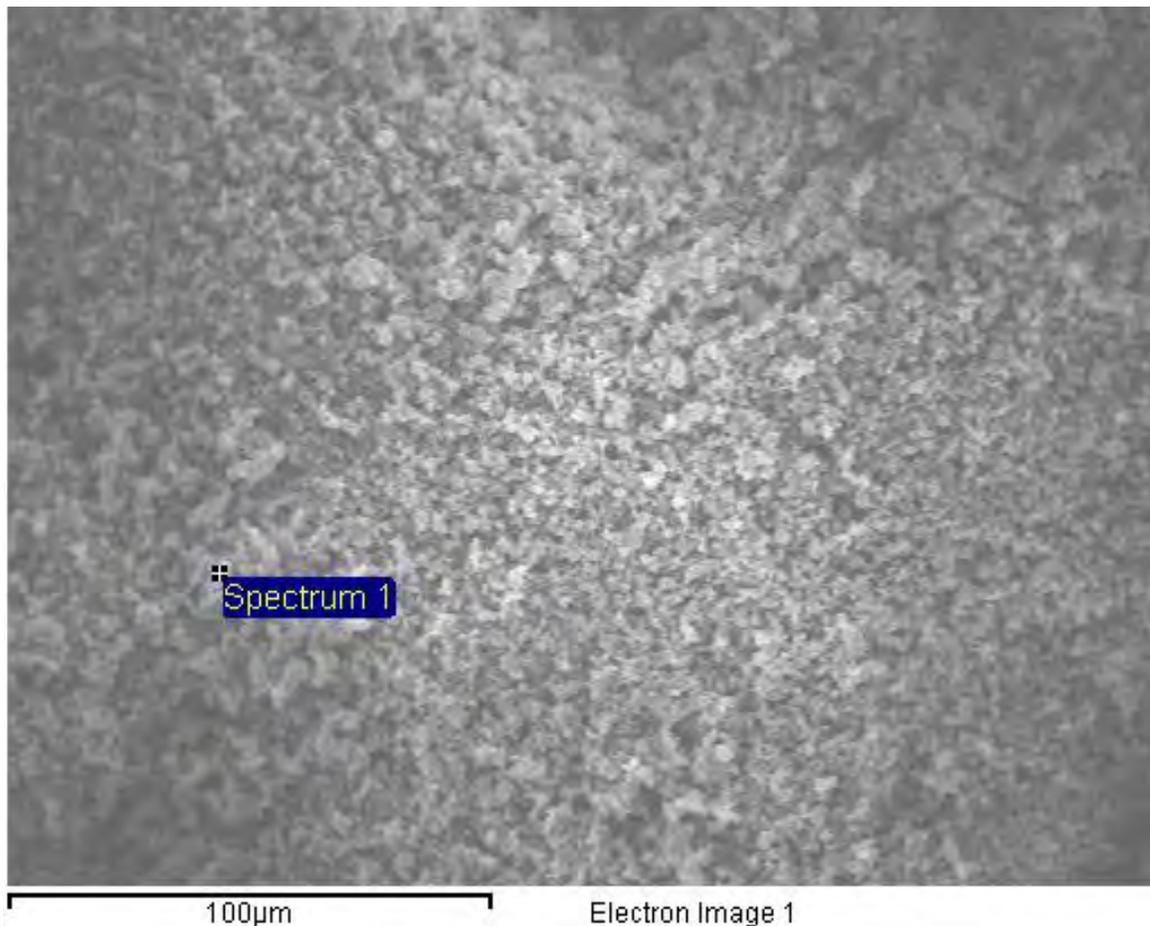


Figura 30a Imagen de la M-3 en la cual se hizo el microanálisis.



Tabla 9a Se muestran los elementos y los porcentajes que están presentes en los nanotubos de carbono.

Procesamiento: Todos los elementos analizados (Normalizados)

Numero de iteraciones = 4

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	94.31	97.18
O K	2.75	2.13
Si K	0.20	0.09
Fe K	2.75	0.61
Total	100.00	

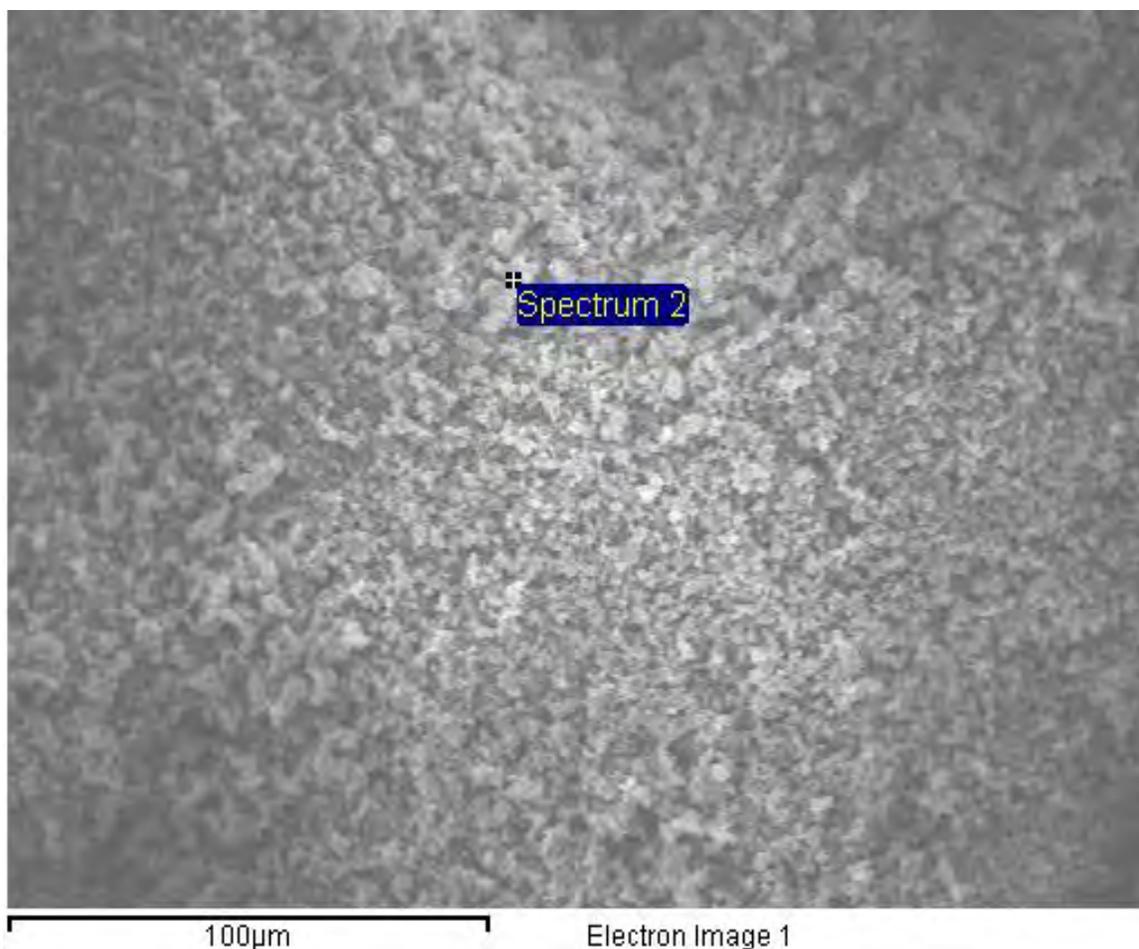


Figura 30b Imagen de la muestra en la cual se hizo el microanálisis.



Tabla 9b Se muestran los elementos y los porcentajes que están presentes en los nanotubos de carbono.

Procesamiento: Todos los elementos (Normalizado)

Numero de iteraciones = 3

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	96.53	97.97
O K	2.29	1.74
Si K	0.16	0.07
Fe K	1.02	0.22
Total	100.00	

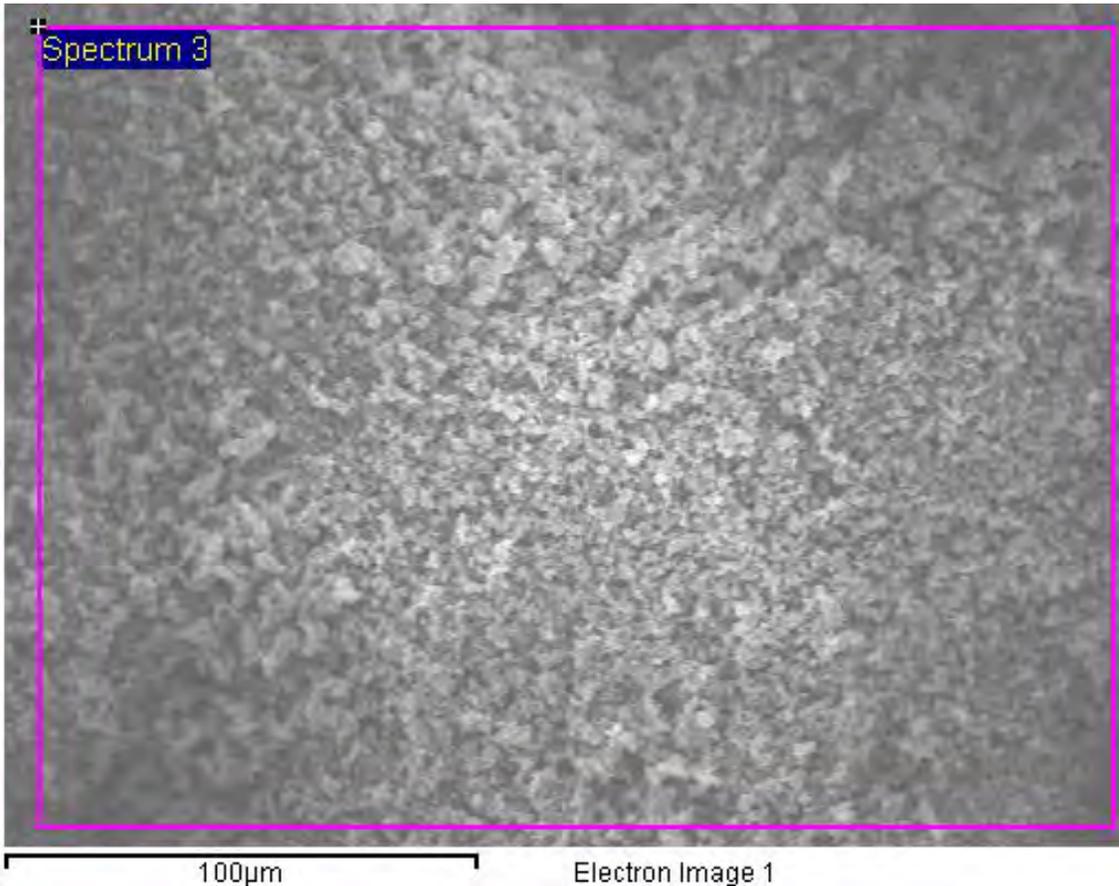


Figura 30c Imagen de la muestra en la cual se hizo el microanálisis.



Tabla 9c Se muestran los elementos y los porcentajes que están presentes en los nanotubos de carbono.

Processing option: All elements analyzed (Normalizado)

Numero de iteraciones = 4

Elemento	Peso%	Atómico%
C K	93.32	96.85
O K	2.99	2.33
Fe K	3.69	0.82
Total	100.00	

6.6.7.- Resultados de la cuarta muestra por FESEM

En la Figura 31 se muestra dos imágenes de los resultados obtenidos a diferentes escalas, donde se pueda observar que efectivamente se tiene nanotubos de carbono pero al igual que en las muestras anteriores se tiene la presencia de partículas de carburo de hierro u óxidos inorgánicos o carbono amorfo. En la Figura 32 se muestra nanotubos de carbono junto con una estructura que podría ser de carburo de hierro, pero no en forma de brumo o grano como se venía viendo, sino ya como una estructura entrelazada, esto se deba por el efecto del flujo y enfriamiento del gas argón. También se muestra nuevamente una pequeña estructura en forma de cascara donde contiene partículas de hierro, carbono o carbono amorfo. Nuevamente se observa la existencia de esta estructura al ir desarrollando los estudios dando una mayor caracterización se pueda explicar con mayor precisión esta estructura. Por último en la Figura 33 se muestran dos imágenes donde se observar los nanotubos a mayor detalle así como los diferentes diámetros de los nanotubos de carbono.

Al estar haciendo los análisis se pudo observar que el porcentaje de estructuras amorfas y de partículas de hierro y de carbono están en gran proporción en relación con los nanotubos de carbono, así que aunque se tenga nanotubos muy bien formados y en mayor proporción que en la muestra tres no sería un buen paso a seguir para tener grandes porcentajes de nanotubos en el material.

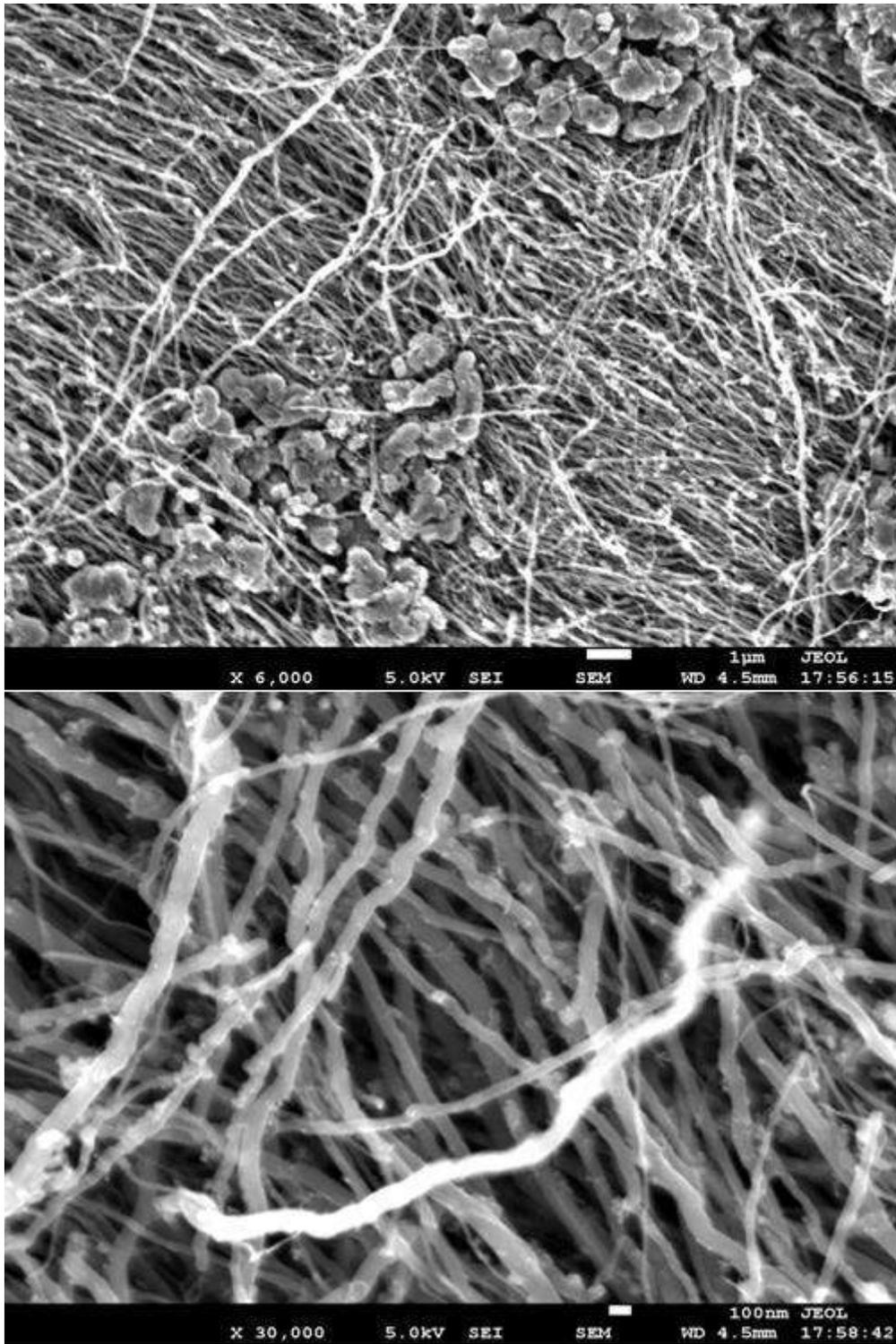


Figura 31 Imágenes de nanotubos de carbono de la M-3 a $1\mu\text{m}$ 6000X y 100 nm 30000X.

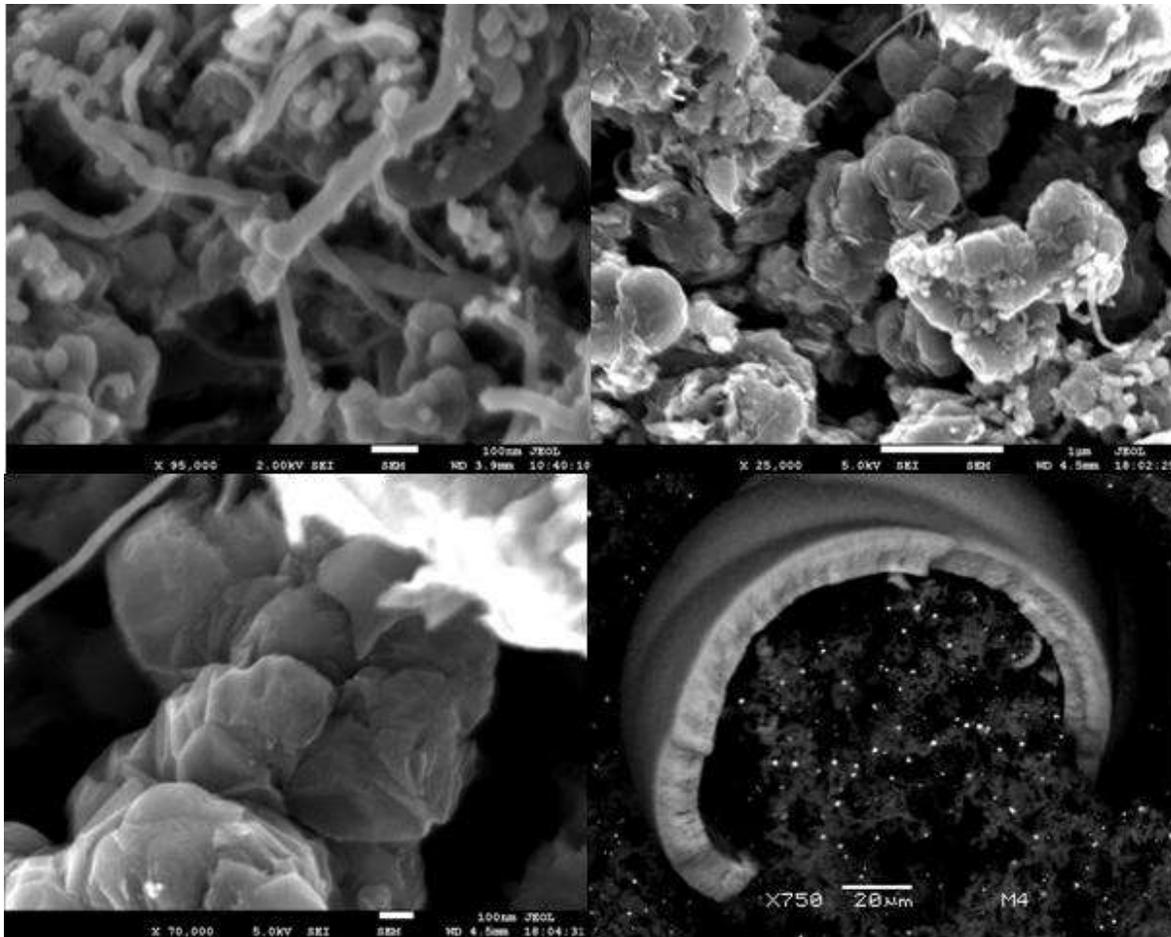


Figura 32 Imagen de nanotubos de carbono y estructuras de carburo de hierro u óxido de hierro, así como estructura en forma de cascara.

También se pueda observar que por el residuo del material catalizador que se deforma ya como una estructura mayor, no deja que los NTC se formen homogéneamente y le causen defectos como ya se había mencionado con anterioridad. Estos causarían una gran complejidad a la hora de purificar a los NTC de este material.

Una vez terminado el análisis de microscopía con el FESEM se pasa a hacer el microanálisis EDS.

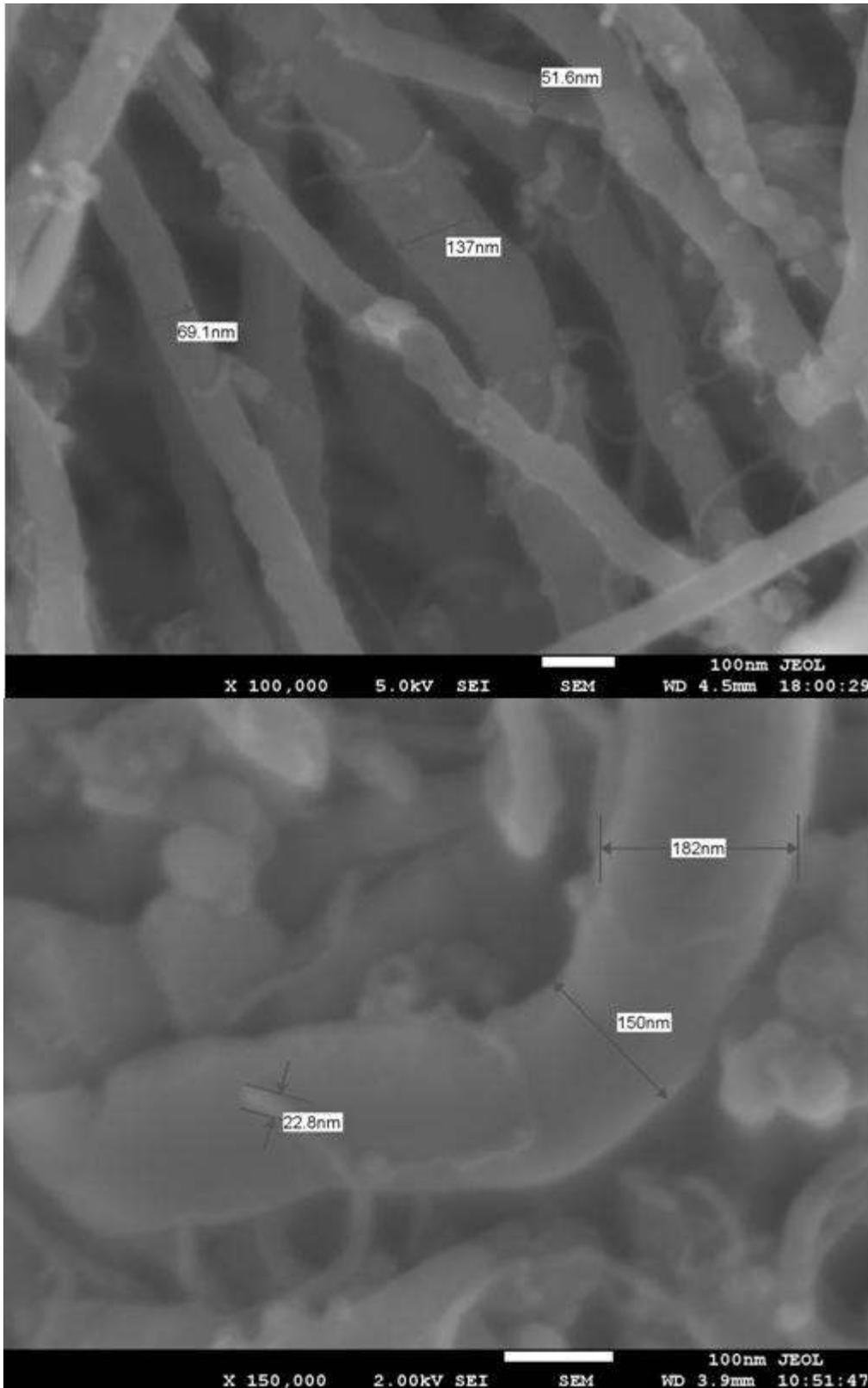


Figura 33 Imágenes de nanotubos de carbono, mostrando los diferentes diámetros.



6.6.8.-Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-4

En la Figura 34a, se muestra la imagen de la parte en la que se hizo el microanálisis por puntos. En las tablas 10a, se muestran los porcentajes de los elementos encontrados en los nanotubos de carbono.

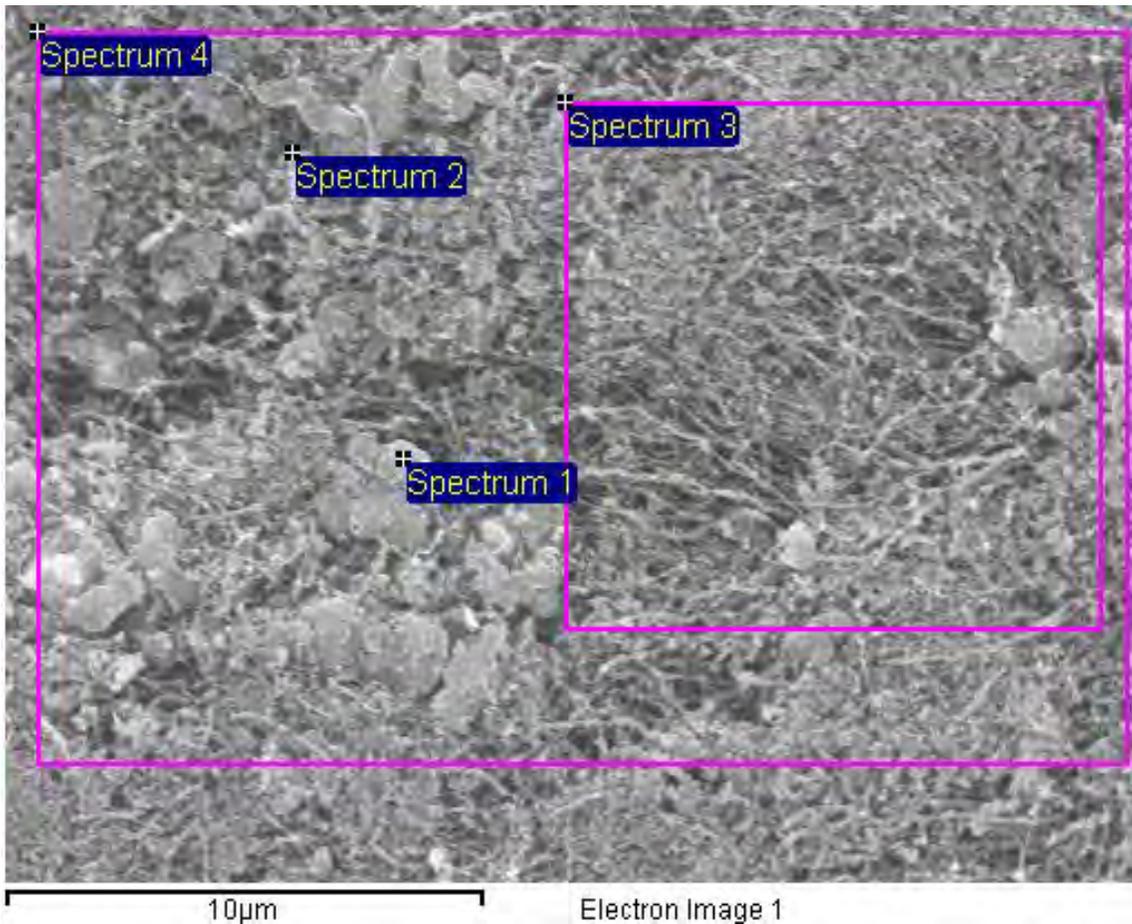


Figura 34 Imagen de nanotubos de carbono donde se hizo el microanálisis.

Tabla 10a Se muestran los porcentajes de los elementos contenidos en la muestra

Procesamiento: Todos los elementos analizados (Normalizado)

Espectro	In stats.	C	O	Fe	Total
Espectro 1	Si	95.19	2.22	2.59	100.00
Espectro 2	Si	88.92	1.71	9.38	100.00
Espectro 3	Si	89.52	2.01	8.47	100.00
Espectro 4	Si	90.26	1.91	7.83	100.00
Mean		90.97	1.96	7.07	100.00



Desviación estándar	2.87	0.21	3.05
Max	95.19	2.22	9.38
Min	88.92	1.71	2.59

6.6.9.- Resultados de la quinta muestra por FESEM

En la Figura 35 se muestra cuatro imágenes de los resultados obtenidos a diferentes escalas, donde podemos observar que efectivamente se tiene nanotubos de carbono pero al igual que en las muestras anteriores se tiene la presencia de estructuras de carburo de hierro, óxidos inorgánicos o carbono amorfo en toda la muestra pero en bajas proporciones una zonas, en la zona donde se muestra el círculo es donde hay mayor presencia de estos materiales.

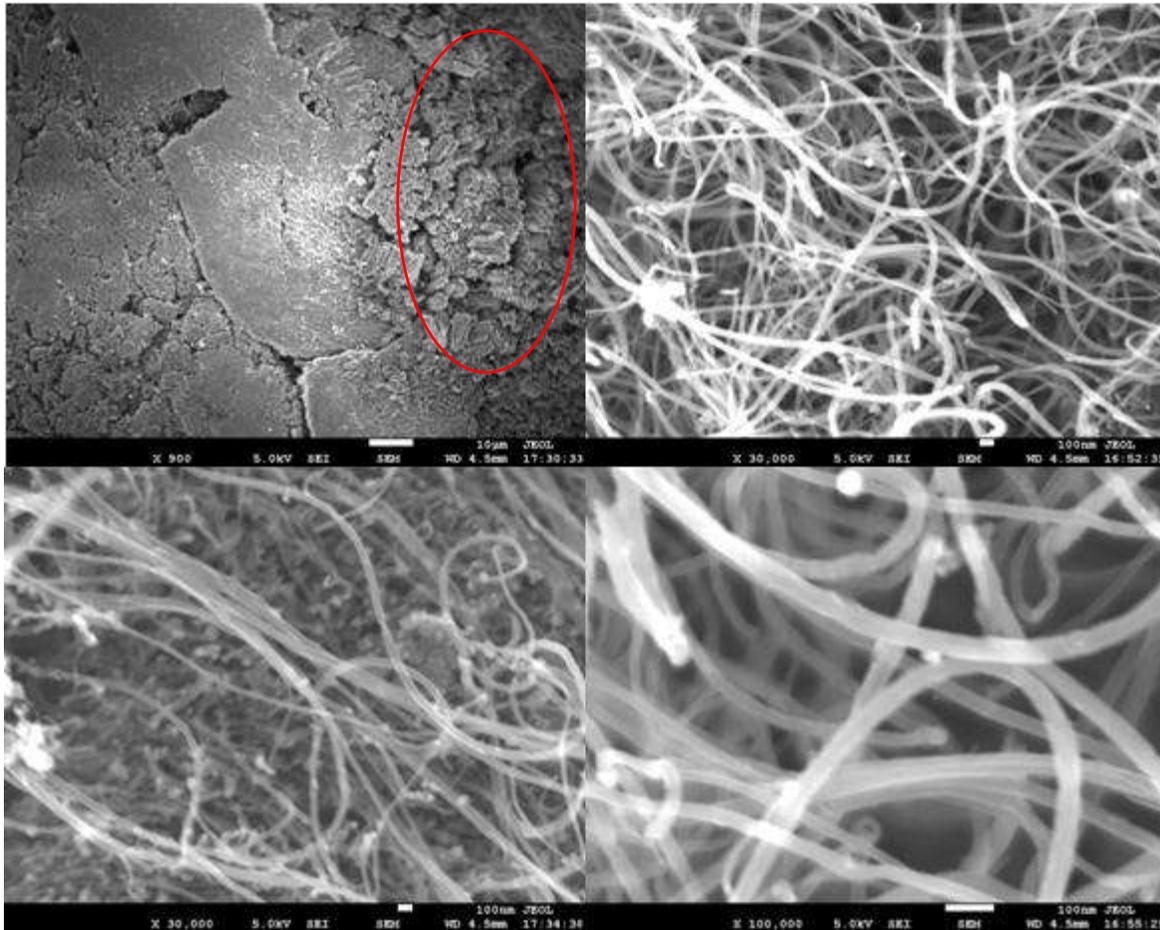


Figura 35 Imágenes de la M-5 donde se observan los nanotubos de carbono a 10µm 900X, 100nm 30000X, 100nm 100000X.

En la Figura 36 se muestra cuatro imágenes donde se observa primeramente una estructura amorfa del carbono, esta estructura peculiar creció en la síntesis de los nanotubos de carbono, con anterioridad ya se había visto estructuras de óxidos inorgánicos o carburo de hierro. En la muestra tres y cuatro también se observaron estructuras similares. También se observa en la imagen una parte de nanotubos de carbono y como donde inicia se resalta el contenido de hierro.

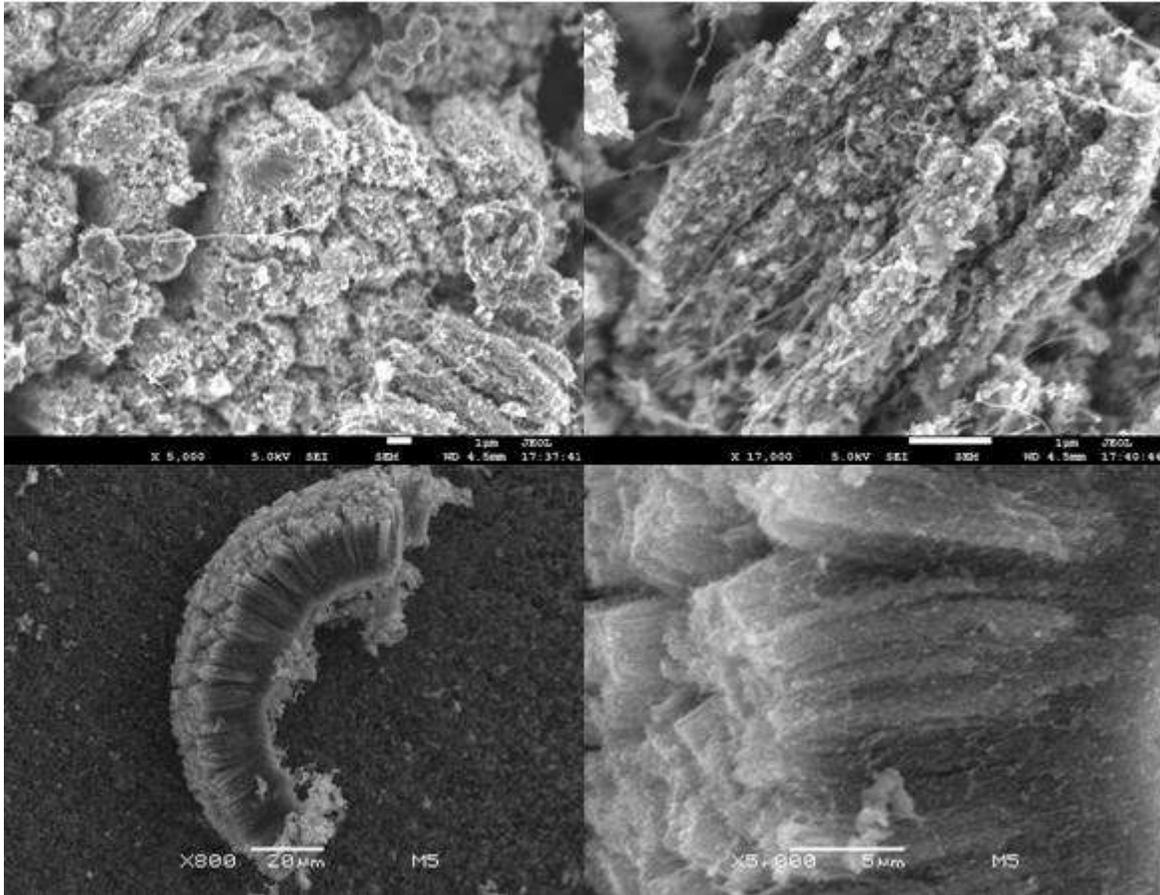


Figura 36 Imágenes de estructura amorfa del carbono y nanotubos de carbono obtenidos en la síntesis.

En la Figura 37 se muestran dos imágenes donde se puede observar los nanotubos de carbono y sus diferentes diámetros. Otra parte que se logró observar a mejor detalle es una imagen que explique una de las formas el cómo crecen los nanotubos de carbono por el método de CVD, esta imagen se muestra en la Figura 38 donde se observa que la estructura en forma de cascara que ya se había observado en las M-3 y M-4 van saliendo los nanotubos de carbono dando así una posible explicación al crecimiento de estos.

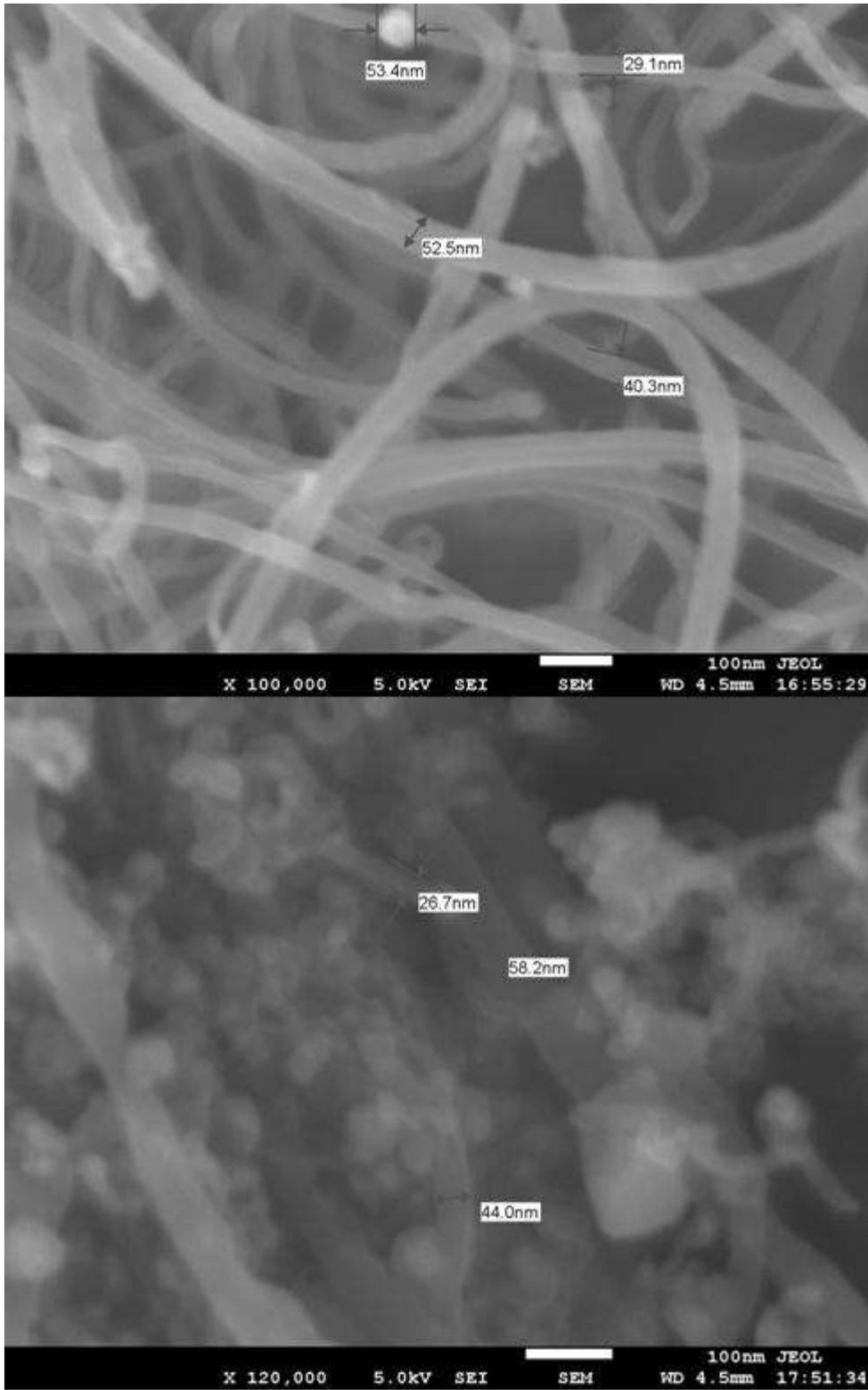


Figura 37 Medición de los diámetros de los nanotubos de carbono.



Figura 38 Imagen de una posible explicación del crecimiento del nanotubo de carbono por CVD.

Como resultado del análisis de microscopia FESEM para la M-5 se observó que se tiene una mayor proporción de nanotubos de carbono que partículas de carburo de hierro u óxidos inorgánicos o otras estructuras amorfas del carbono, por lo que se puede concluir que los métodos de síntesis para la obtención de nanotubos de carbono de las M-1, M-2 y M-5 son un buen camino para la obtención de nanotubos de carbono.

Ahora se procede a hacer el microanálisis EDS a la M-5.

6.6.10.- Espectroscopia de energía dispersa (EDS) M-5

En la Figura 39a, se muestra la imagen de la parte en la que se hizo el microanálisis por puntos. En las tablas 11a, se muestran los porcentajes de los elementos encontrados en los nanotubos de carbono.

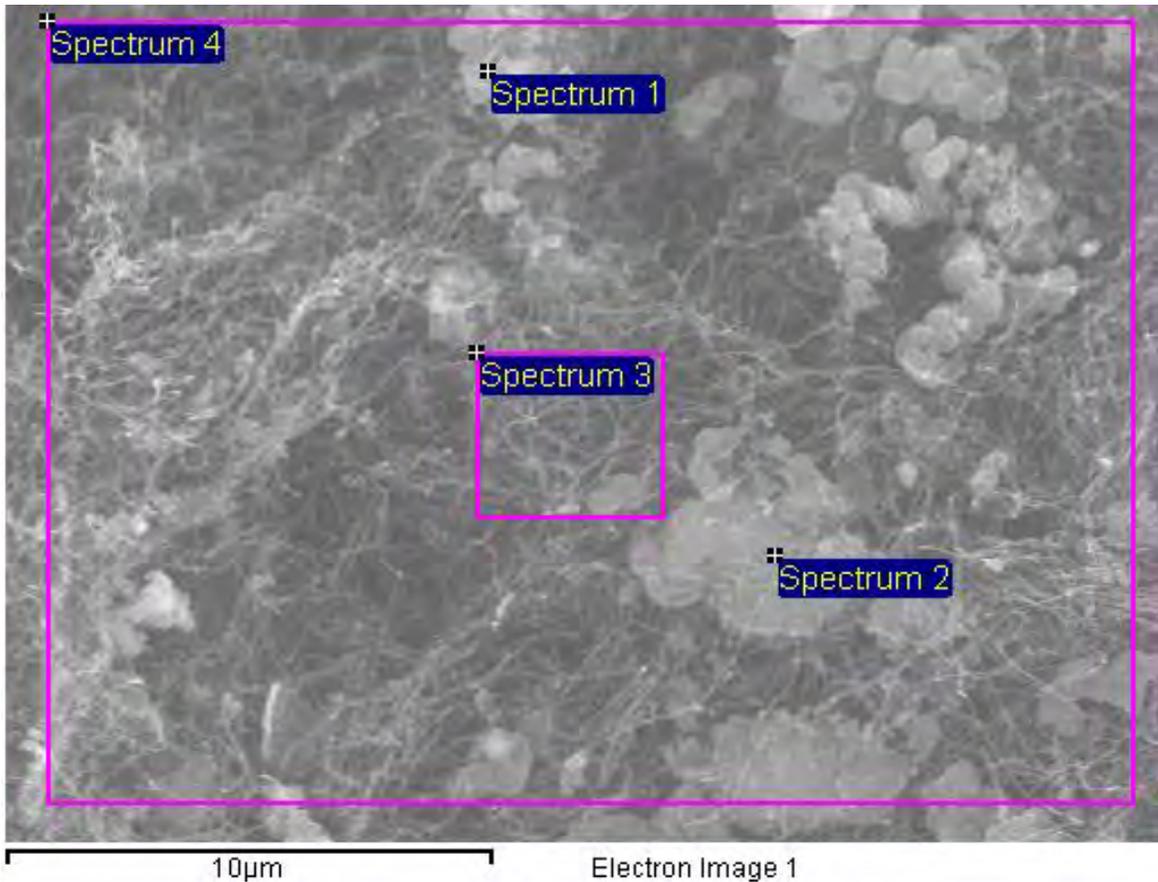


Figura 39a Imagen de nanotubos de carbono donde se hizo el microanálisis.

Tabla 11a Se muestran los porcentajes de los elementos contenientes en la muestra
 Procesamiento: Todos los elementos analizados (Normalizado)

Espectro	In stats.	C	O	F	Si	Fe	Cu	Total
Espectro 1	Si	94.75	3.10	0.96	0.18	1.01		100.00
Espectro 2	Si	95.44	2.20		0.16	1.66	0.54	100.00
Espectro 3	Si	96.69	1.19	1.40	0.25	0.47		100.00
Espectro 4	Si	96.55	1.61	1.05	0.22	0.57		100.00
Max.		96.69	3.10	1.40	0.25	1.66	0.54	
Min.		94.75	1.19	0.96	0.16	0.47	0.54	



Una vez terminado el estudio de microscopia con FESEM y hecho el análisis se pudo determinar, que en primera instancia la M-3 y M-4 por el bajo contenido de nanotubos de carbono se descartan como métodos de síntesis óptimos, sin embargo nos da una ruta a no seguir para la síntesis de estos. Las variables utilizadas en la M-3 fue un flujo de 70 ml/min, este flujo en general se pudo observar que está bien, sin embargo algo que si influyo mucho es el tiempo del proceso que después de **hora y media** los resultados no son buenos, ya que se empiezan a formar impurezas e incluso los nanotubos de carbono empiezan a tener defectos por este motivo del incremento de impurezas; este factor del tiempo aunado con la cantidad alta de ferroceno (2500 mg) y un bajo consumo del benceno (90 ml), dio un bajo porcentaje de nanotubos de carbono y un alto porcentaje de impurezas. La M-4 dio un mejor panorama ya que se redujo la cantidad de ferroceno (1500 mg) y el tiempo del proceso fue en el tiempo máximo recomendado y los resultados fueron más satisfactorios, esto aunque se **obtuvo** un bajo porcentaje de nanotubos de carbono pero mayor que en el caso de la M-3. En las M-1, M-2, M-5 que son en las que se tiene mejores resultados y **se tiene algo en común**, y es el que se uso una cantidad menor de ferroceno, por ejemplo en la M-1 se emplearon 600 mg, en la M-2 1200 mg y en la M-5 1200 mg, esto dice que **se puede usar** como un parámetro máximo de ferroceno de 1200 mg, para el tubo de reactor que se utilizo que es de un diámetro de una pulgada. Para los tiempos del proceso la M-1 y M-2 están por debajo del tiempo máximo sugerido, solo la M-5 está en el tiempo máximo sugerido para el proceso. Con forme a estos datos **se puede proponer** ahora una mejoría al proceso de síntesis para obtener buenos resultados. A continuación se muestran las condiciones de operación óptimas para obtener buenos resultados en el proceso de síntesis para el reactor de CVD:

- Temperatura 750 °C.
- Flujo (ml/min) 70-100.
- Tiempo máximo recomendado 1 hr 30 min.
- Ferroceno máximo recomendado para un tubo de una pulgada 1200 mg.
- Benceno para la cantidad máxima de ferroceno 70-120 ml.



Se observó el crecimiento de otros materiales que puede ser carbono amorfo, carburo de hierro u óxidos inorgánicos, estos en mayor presencia en las muestras de menor calidad como la M-3 y M-4, esto por los factores que se acaban de describir en las variables de operación y por este motivo se estableció rangos máximos de operación para la síntesis, para reducir las impurezas mencionadas y tener muestras con un mayor porcentaje de nanotubos de carbono.

Se observó una estructura en la Figura 38 en forma de cascara la cual en la búsqueda bibliográfica se pudo relacionar esta estructura con el crecimiento de los nanotubos de carbono con la encontrada en el trabajo “Growth Mechanism and Mass Production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology” [11]. Aunque existe controversia de que múltiples mecanismos pudieran influir en la formación de los nanotubos de carbono, podemos decir, que para la técnica de CVD el mecanismo es algo similar mostrado en la Figura 40.

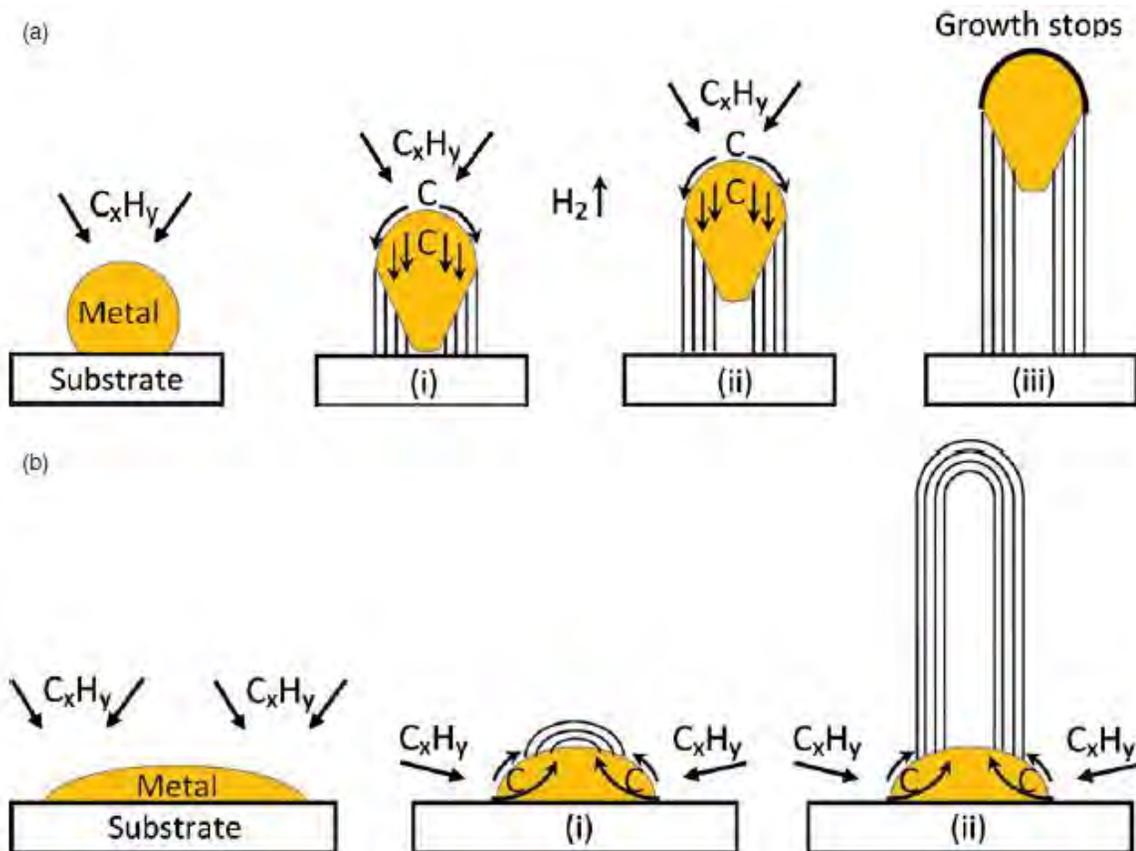


Figura 40 Mecanismo de crecimiento de los NTC: a) la punta del modelo del crecimiento b) la base del modelo de crecimiento [11].



Los diámetros de los nanotubos de carbono formados mediante el crecimiento en fase de vapor están en el rango de 2-4 nm para SWNT y entre 30 y 100 nm para MWNT [10].

Los resultados obtenidos en las M-1, M-2 y M-5 son nanotubos de diámetros 26 y 180 nm aproximadamente. La longitud de nanotubos para la M-1 está entre las 46 y 70 μm aproximadamente, recordando que el proceso de la M-1 fue detenido, esto puede ser un motivo de poca longitud de estos nanotubos. Las longitudes de nanotubos en las M-2 y M-5 son de 443 μm , aunque hay que mencionar que en la M-5 también hay NTC de longitudes de 25 μm .

Otro punto a destacar es que en las muestras hay un porcentaje aproximado de 85-90% de nanotubos para las M-1, M-2 y M-5. Estos resultados obtenidos se compararon con varios trabajos científicos entre ellos están Zilli D., Bozzano P., Boyer I, Karam A, M., Candal R, Lehman J. H., Terrones M. [18, 19, 21] y en [20] que menciona que obtuvieron NTC de 25-40 nm de diámetro. En el trabajo [24] se mencionan longitudes solo de 10 μm de longitud. Por los datos obtenidos y mencionados anteriormente se puede decir que los nanotubos de carbono son de buena calidad en las muestras mencionadas, esto porque tenemos un bajo porcentaje de residuos del catalizador y otras estructuras, los NTC son alineados y con un crecimiento paralelo. Por datos presentados en bibliografía [10, 18, 19, 20 y 21] se puede concluir que los diámetros de NTC obtenidos corresponden a los diámetros de los NTC de pared múltiple o multicapa. Para observar cuantos números de capas tienen los nanotubos de carbono se debe hacer un estudio de microscopia TEM.

Analizando los resultados obtenidos y haciendo comparación trabajos de otros autores como los Terrones H y Terrones M., Boyer I., Karam A., Albano C., García W., Urbina de Navarro C., González G., Mukul Kumar and Yoshinori Ando y otros autores mencionados en la bibliografía de este trabajo, los resultados obtenidos son comparables en calidad con los de ellos [1,8, 11, 19].

Ahora para seguir obteniendo mayor información sobre nuestros NTC pasemos a otras técnicas de caracterización.



6.7.- Caracterización por Rayos-X

Esta técnica muestra las fases cristalinas de las muestras de nanotubos de carbono. Con esto se puede determinar las estructuras del material.

El equipo utilizado para estos estudios es un Difractómetro de Rayos-X, marca Bruker, modelo D8 Advance, el cual se muestra en la Figura 41. Una vez que se obtienen los resultados son analizados en el programa EVA de la paquetería DIFFRAC PLUS del equipo para analizar los resultados.

Los datos generales para comprender nuestros resultados son los siguientes:

- Se utiliza una radiación de $Cu\alpha_1$ con longitud de onda de 1.5406 \AA , la cual es utilizada para analizar muestras.
- Calidad: dentro de este punto se encuentran siete posibles resultados;
 - Alta.
 - Calculada.
 - Indexada.
 - No especificada.
 - Cuestionable.
 - Eliminada.
 - Alternada.
- Barrido: se hace con óptica convencional o divergente ya que es para polvos.
- Error del equipo 0.004°

Los datos están dados para análisis a polvos, y en el segundo punto se remarca los apartados con los colores los cuales especificaran que fase cristalina que será aceptable. Haciendo una descripción de los colores el amarillo significa aceptable, el rojo rechazo y el gris que fue aceptado pero fue descartado por actualización.

Una vez que se describe de forma general puntos que aparecerán en el análisis de resultados, se muestran los resultados obtenidos. En las Figuras de la 42 a la 46 se muestran los difractogramas obtenidos de las cinco muestras de nanotubos de carbono.



Figura 41 Difractometro de Rayos-X.

Podemos observar muy claro que existen dos picos que resaltan en cada una de las cinco muestras, estos serán los picos a analizar en el programa EVA. Como nota para el análisis de los espectros, cuando observemos un lomo en el espectro nos indica una estructura que no está bien formada. Cabe recordar que este equipo de difracción por rayos-x solo muestra fases cristalinas.

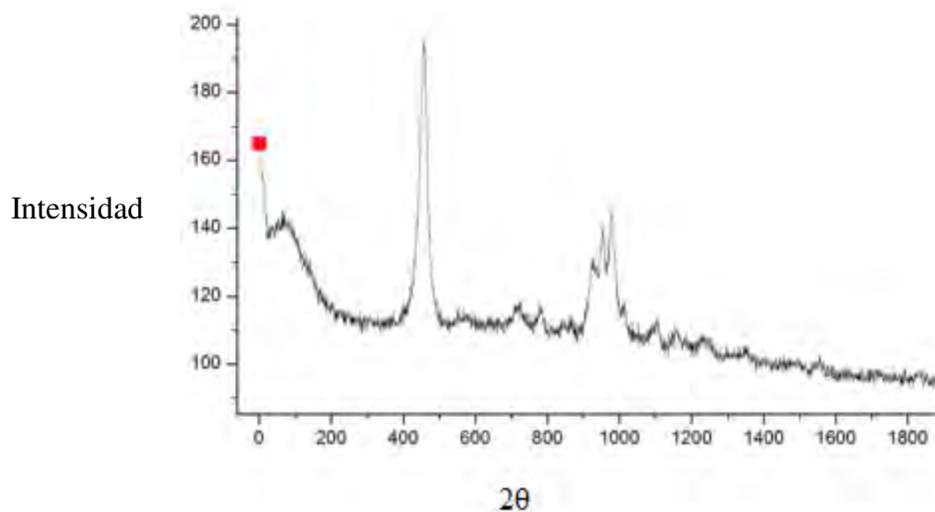


Figura 42 Espectro de la muestra M-1 de nanotubos de carbono.



Intensidad

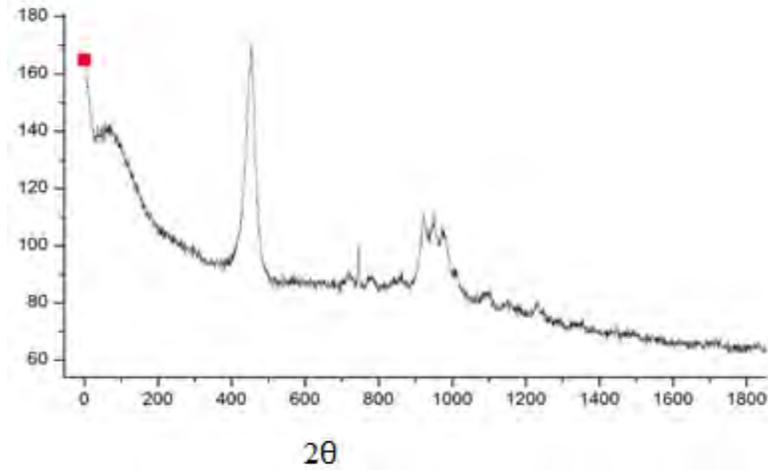


Figura 43 Espectro de la muestra M-2 de nanotubos de carbono.

Intensidad

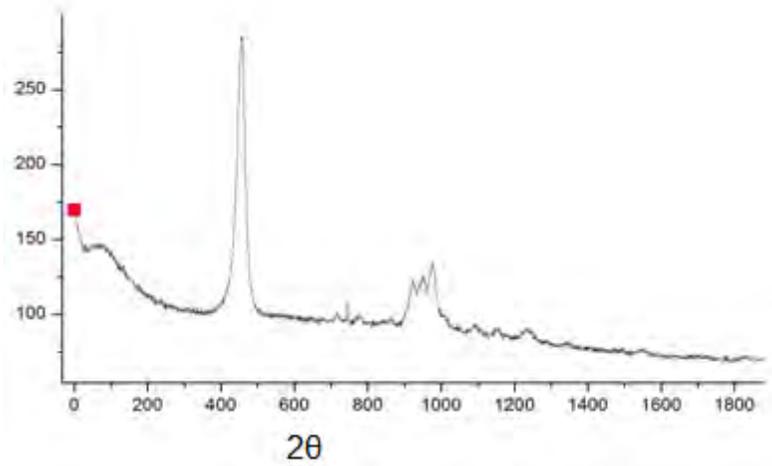


Figura 44 Espectro de la muestra M-3 de nanotubos de carbono.

Intensidad

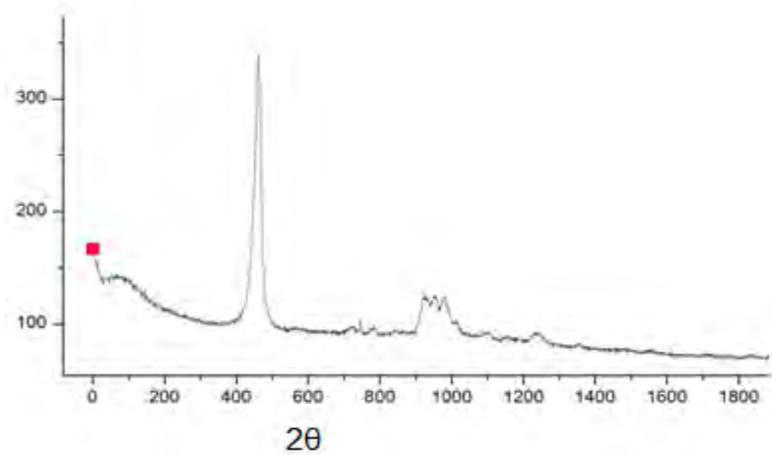


Figura 45 Espectro de la muestra M-4 de nanotubos de carbono.

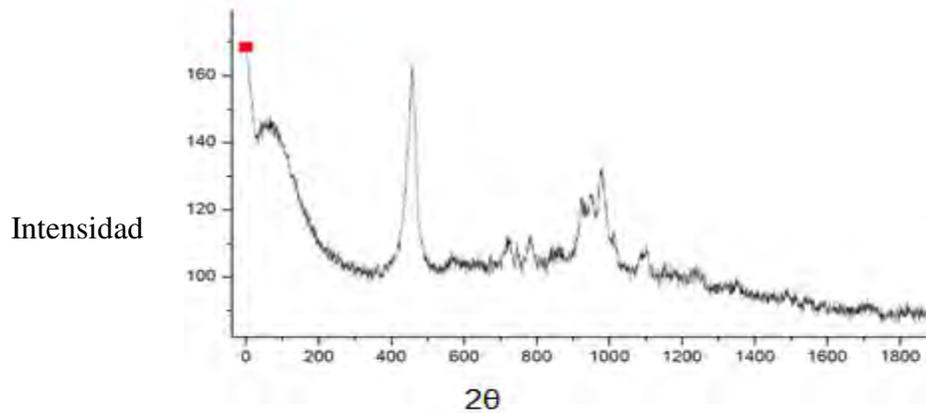


Figura 46 Espectro de la muestra M-5 de nanotubos de carbono.

Una vez realizado el análisis se obtienen los resultados que describen el contenido de las muestras de nanotubos de carbono. Los resultados se observan en la Figura 48 donde se muestra que se tiene fases cristalinas de grafito y diamante, ambas con estructura hexagonal.

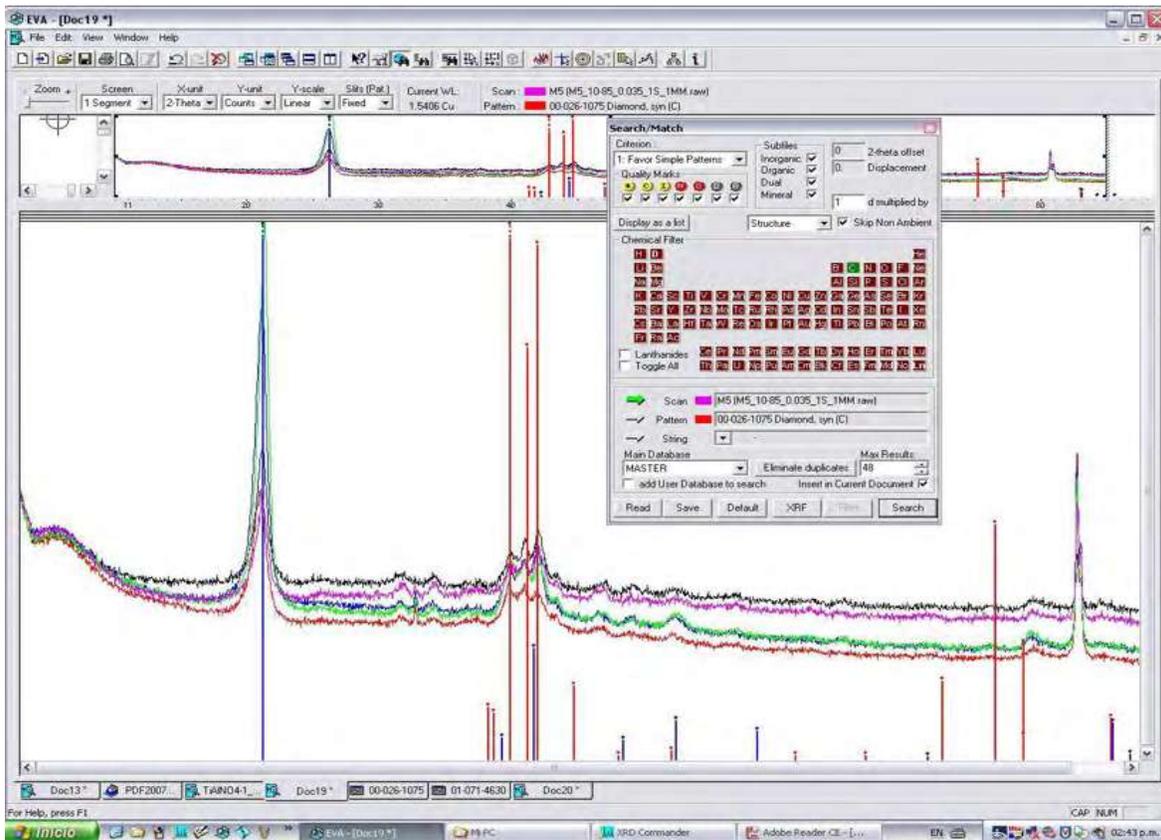


Figura 47 Ventana del programa EVA al realizar el estudio cristalográfico.



En la Figura 48 las líneas de referencia de color rojo, representan las estructuras de diamante y son de calidad D, lo cual nos indica que es eliminada. Recordemos que la calidad D o eliminada es un buen resultado porque fue aceptado en algún tiempo sólo que al renovar la base de datos fue clasificada como eliminada. Este mismo criterio se aplica para la segunda línea de referencia que es la azul, esta nos indica estructura cristalina de diamante y es de calidad A o Alternada.

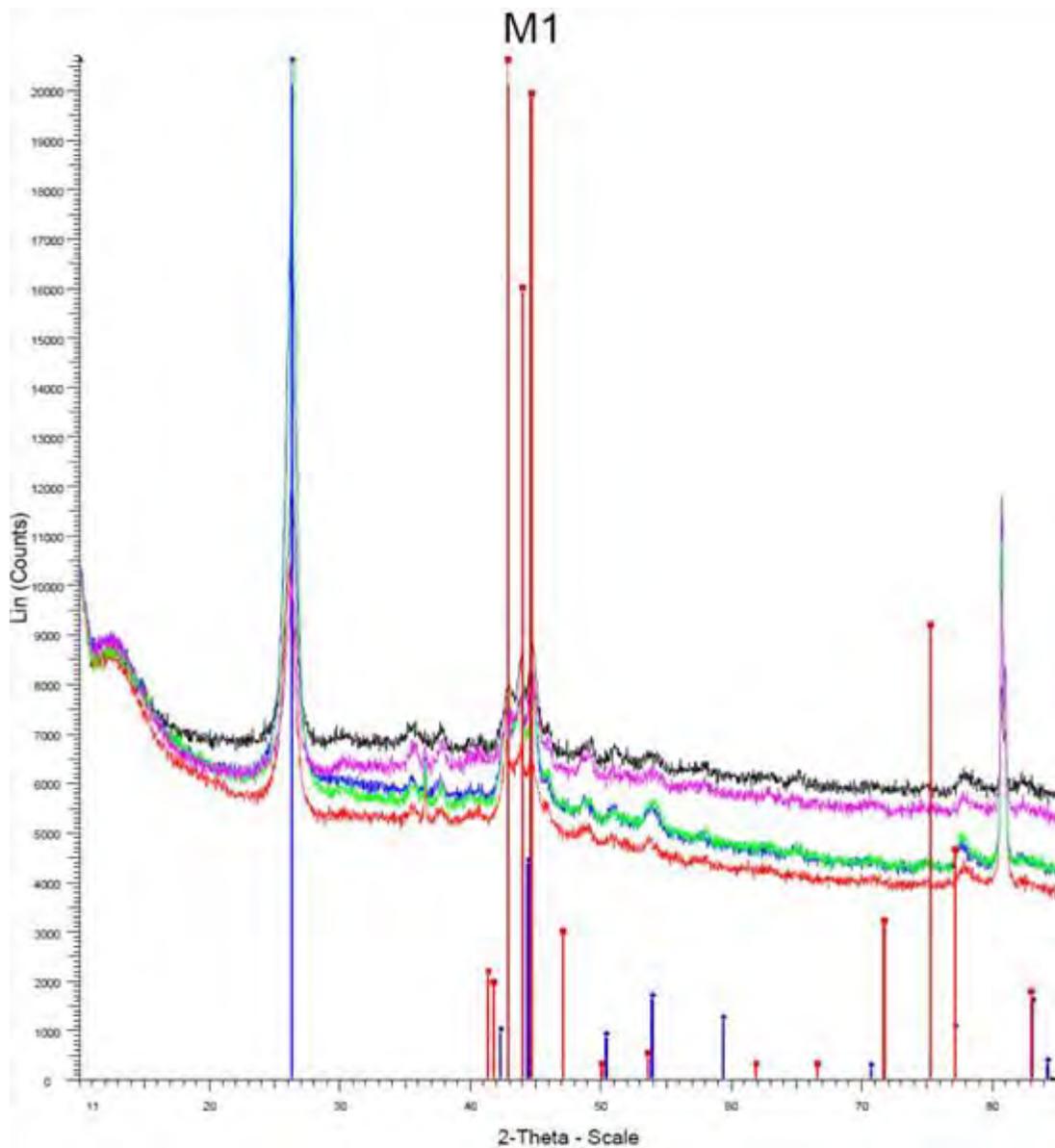


Figura 48 Espectro de las 5 muestras analizadas por EVA para determinar las fases cristalinas.



A continuación también se muestran los datos obtenidos en un cardex de información donde describe cada uno de los picos mostrados en los espectros teniendo ya una información completa.

Patrón :01-071-4630		Radiación = 1.540600		Calidad: Alternante		
		2th	i	h	k	l
C		26.189	99 9	0	0	2
Carbono		42.214	29	1	0	0
Grafito -2H		44.359	13 9	1	0	1
Enrejado: Hexagonal	Mol. peso = 12.01	50.358	26	1	0	2
		53.888	51	0	0	4
S.G.: P63/mmc (194)	Volume [CD] = 35.93	59.358	37	1	0	3
a = 2.47000	z = 4	70.73	6	1	0	4
c = 6.80000		Dx = 2.221	77.177	31	1	1
	I/Icor = 2.38	83.15	48	1	1	2
ANX: N. ICSD Código de colección: 53781. Calculados patrón original Observaciones: Grafito 2H - naturales. Celda de referencia 2: 2.47, 6.75, de la referencia 3 °: 2.47, 6,80. Advertencia Menor: Se desconoce el valor R que figura en el documento. No e.s.d. informado / abstraído en la dimensión de la celda. Importante Advertencia: Advertencia ICSD: Las coordenadas son las que figuran en el documento, pero las distancias atómicas no están de acuerdo con los calculados durante la prueba. Las coordenadas son probablemente correcta. Secuencia de Wyckoff: c b (P63/MMC). Celda de datos Unidad Fuente: Difracción de Polvo. Datos bandera colección: Ambient.		84.316	9	1	0	5
		85.637	7	0	0	6
		92.145	1	2	0	0
		93.617	6	2	0	1
		98.053	2	2	0	2
		100.56	2	1	0	6
		100.87 7	27	1	1	4
		105.56 9	4	2	0	3
		116.61 9	1	2	0	4
		121.12 5	4	1	0	7
		129.98	3	0	0	8
		132.76 8	3	2	0	5
		Radiación: CuK α 1	Filtrar: d-sp: distancias calculadas	134.58 7	18	1
Lambda: 1.54060	144.63 5	1		2	1	0
SS/FOM: F24= 1000(0.0000,24)	147.26 1	7		2	1	1

En el archivo de medición se analizó la línea de referencia de color azul y rojo, la cual no está especificando que tipo de calidad se tiene, en nuestro caso se tiene alternante y eliminada, y se confirma la radiación que fue utilizada (1.540600). El elemento que se analiza es el carbono, y nos está diciendo que se presenta en forma de grafito con un enlace simple de dos hidrógenos en cada molécula de carbono, para el caso del grafito.

Patrón : 00-026-1075		Radiación = 1.540600			Calidad: Eliminada	
C		2th	i	h	K	l
		41.305	10	1	0	0
Carbono		41.685	9	1	0	1
Diamante, syn		42.803	100	1	0	2
Enrejado: Hexagonal S.G.: P63/mmc (194)	Mol. Peso = 12.01 Volumen [CD] = 90.75	43.939	77	0	0	8
		44.6	96	1	0	3
a = 2.52210	z = 16 Dx = 3.516	47.046	14	1	0	4
		50.049	1	1	0	5
		53.581	2	1	0	6
c = 16.47430		61.891	1	1	0	8
Eliminados o rechazados por: Suprimido por 00-050-1084, corregida grupo espacial, LRB 6/98. Celda de datos Unidad Fuente: Difracción de Polvo.		66.602	1	1	0	9
		71.716	15	1	0	10
		75.304	44	1	1	0
		77.177	22	1	0	11
		83.044	8	1	0	12
		89.309	9	1	0	13
		90.676	5	2	0	2
		91.542	25	1	1	8
		91.983	6	2	0	3
		93.681	1	2	0	4
		96.066	2	1	0	14
		105.956	1	2	0	8
	115.602	5	2	0	10	
Holcombe., Private Comunicación (1974)		121.609	10	2	0	11
Holcombe., U.S. AEC Oak Ridge Y-12 Plant, Report Y1887 (1973) CAS Number: 7440-44-0		128.646	5	2	0	12



		131.726	2	1	0	
		137.214	6	2	0	13
		138.037	2	2	1	1
		139.367	8	2	1	2
Radiación: CuK α Lambda: 1.54178 SS/FOM: F30= 28(0.0190,56)	Filtrar: d-sp: Espacios calculados	141.307	9	2	1	3
		144.193	2	2	1	4
		145.813	7	1	0	
		148.373	3	2	0	14

En el segundo caso muestra que está en fase cristalina de diamante. El barrido que se le hizo a la muestra fue en 2θ , la literal “i” nos indica la intensidad de onda, y las tres restantes literales (h, k, l) son los índices de Miller que son usados para identificar explícitamente un sistema de planos cristalográficos. Los puntos marcados en color en los archivos de medición, es la ubicación en la que se encuentra la línea de referencia de color azul y roja que está marcando la fase cristalográfica de la muestra. Se muestra también el peso molecular y volumen de la muestra así como la densidad de la fase. El tipo de estructura cristalina que se tiene es de forma hexagonal y también se muestra el grupo espacial. También se muestran los parámetros de red (a, b, c), el parámetro b no se pone ya que en las celdas unitarias para hexágonos $a = b \neq c$.

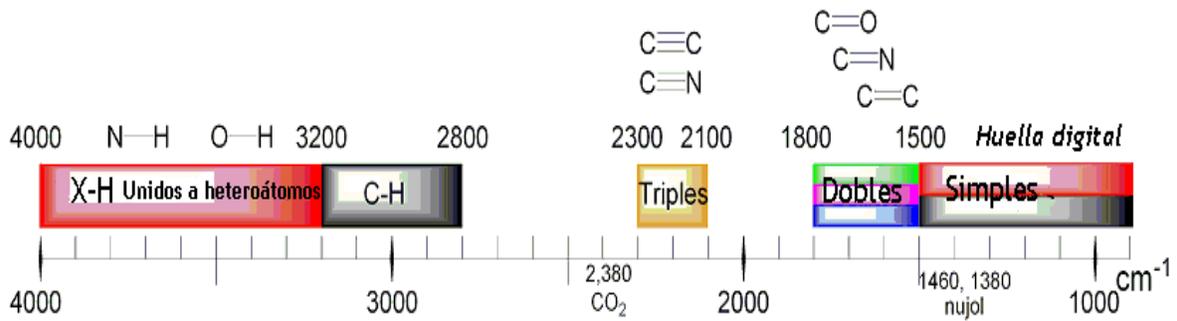
6.8.- Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Los nanotubos de carbono fueron analizados por un espectrómetro FTIR, PerkinElmer modelo Spectrum 100 FT-IR Spectrometer. El método usado fue transmitancia para determinar la presencia de grupos funcionales en los nanotubos de carbono.

Los FTIR de los nanotubos de carbono de las cinco muestras obtenidas se muestran en las **Figuras de la 49 a la 53**. Para saber qué es lo que se busca y lo que nos muestran los espectros de las cinco muestras, se muestra una tabla de correlaciones en espectroscopia infrarroja [12].



Tabla 12 Correlaciones en espectroscopia infrarroja



En los cinco espectros salen bandas que corresponde en el rango de 1000-1460 cm⁻¹ que nos indica que tenemos presente enlaces simples, estos enlaces simples tienen relación con el enlace C-H. En la muestra uno y dos se tiene presente bandas en la región de 1460-1800 cm⁻¹ correspondientes a C=C aromático, observando la tabla se puede considerar que puede haber carbono carbonilo que esta conjugado con anillos aromáticos. En las muestras restantes no se muestra algún tipo de banda, al acercarse a esa zona en el espectro lo que se distingue es un lomo mas no así como una banda.

En la muestra uno y dos se tiene presente bandas correspondientes a la región 2100-2300 cm⁻¹ que nos está indicando que se tiene enlaces triples de carbono.

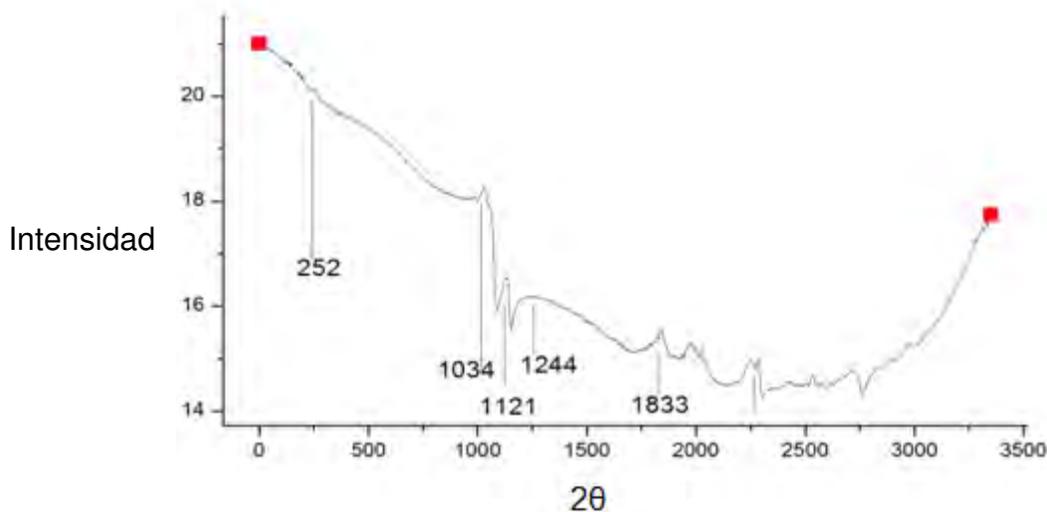


Figura 49 Espectro de la M-1

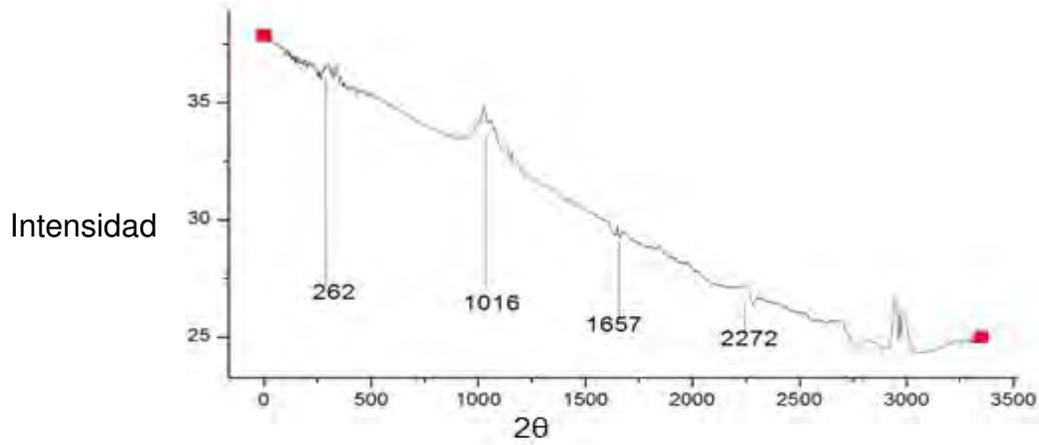


Figura 50 Espectro de la M-2

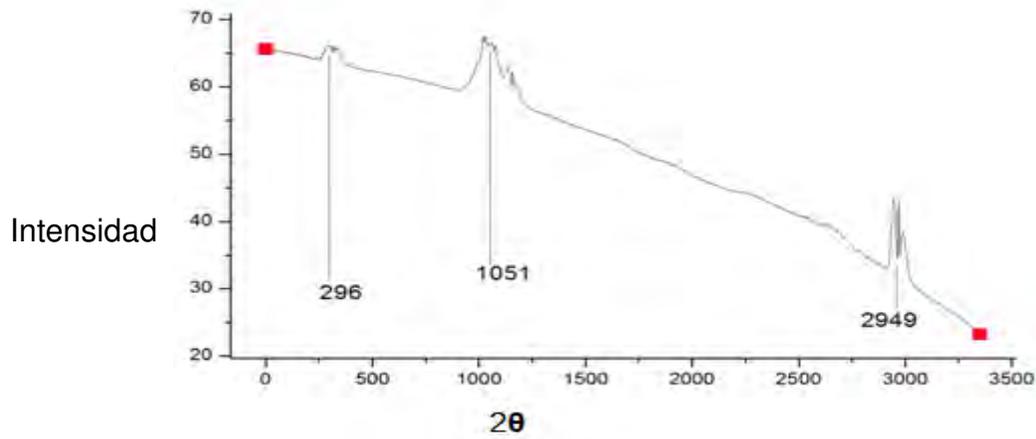


Figura 51 Espectro de la M-3

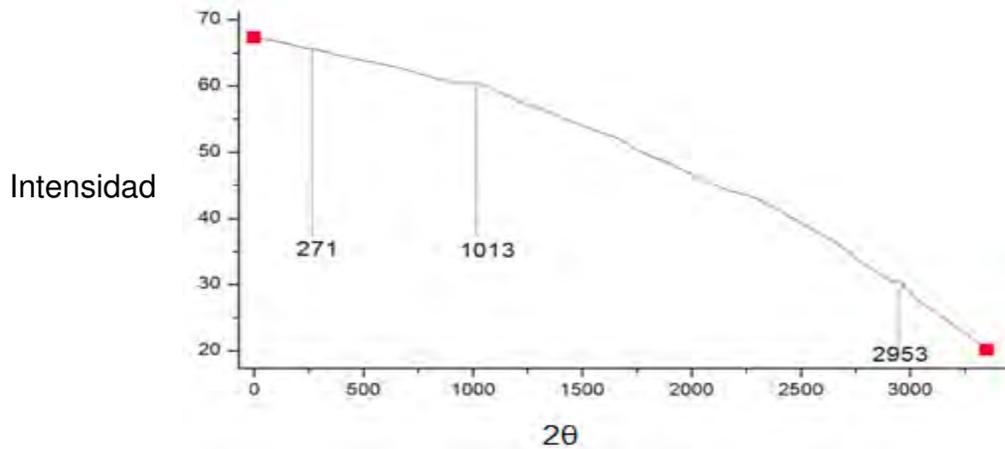


Figura 52 Espectro de la M-4

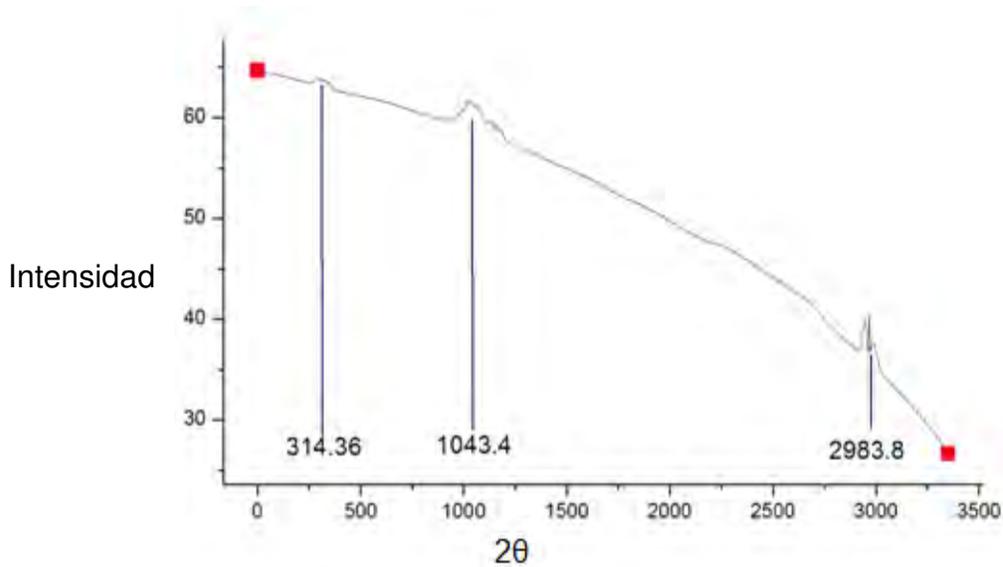


Figura 53 Espectro de la M-5

Para las cinco muestras analizadas se muestra una banda de $252\text{-}314\text{ cm}^{-1}$ la cual no se tiene registro en bibliografía ni en la tabla de correlación de espectroscopia infrarroja, por lo cual dicha banda se va ignorar, ya que puede ser del porta muestra.

Ya se describo anteriormente lo que se tiene presente para resaltar mas estos resultados, lo que se encontró es que se puede tener enlaces simples en las cinco muestras que solo se relacionan con el enlace C-H. ¿Por que decimos que se puede tener enlaces simples en los nanotubos de carbono? esto porque puede suceder que en la molécula de $\text{C}=\text{C}$ se tiene presente también un enlace C-H. En los resultados de las muestras M-1 y M-2 se obtuvieron enlaces dobles mas no así lo muestra el espectro de la M-5, por lo que se puede concluir que el análisis del espectro es erróneo y se tendrá que hacer, ya que en el estudio FESEM si se obtuvieron NTC de buena calidad, por lo tanto en un trabajo futuro se pretende volver hacer este estudio a la M-5.

En la M-1 y M-2 también se pudo observar por estos resultados que se tiene enlaces triples. Para la región de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ hay bandas presentes en este rango en las cinco muestras que nos indica la presencia de enlaces C-H y como ya se había observado que se tiene enlaces simples y se está trabajando con un compuesto aromático, se puede concluir que se tiene estiramiento de grupos CH_2 (asimétrica y simétrica).



7.-AGRADECIMIENTO

El presente proyecto fue apoyado con recursos de CONACYT dentro del proyecto “Compuestos organometálicos como precursores de nanomateriales, estudio termodinámico” de convocatoria “Ciencia Básica 2007”, proyecto Redes Temáticas de Colaboración “Materiales Nanoestructurados” PROMEP y también con el proyecto de la CIC de la UMSNH “Compuestos organometálicos como precursores de nanotubos de carbono” en el 2010-2012.



CONCLUSIONES

- Se analizaron los principales métodos de síntesis de los NTC y se eligió el método de CVD que fue el que más se adoptó a las necesidades y objetivos del trabajo.
- Se construyó un reactor CVD experimental para producción de nanotubos de carbono.
- Se desarrolló un procedimiento para la obtención de nanotubos de carbono, basado en los resultados de la experimentación.
- Se probaron diferentes variables de síntesis como tiempo, temperatura, cantidad de reactivos y flujo en el reactor y se escogieron las condiciones óptimas para producción de nanotubos de carbono, los cuales son:
 - Temperatura: 750 °C.
 - Flujo: 70-100 (ml/min).
 - Tiempo máximo recomendado 1 hr 30 min.
 - Cantidad máxima de ferroceno recomendada (para tubo de reactor de una pulgada) 1200 mg.
 - Cantidad de benceno máxima recomendada: 70-120 ml.
- Se caracterizaron los nanotubos de carbono obtenidos con FESEM, EDS, FTIR, Rayos-X y se analizaron los resultados.
- La longitud de nanotubos de carbono obtenidos depende del tiempo del proceso, con mayor tiempo mayor longitud; con temperatura de síntesis a 750 °C el diámetro de NTC corresponde a los diámetros de multicapa.
- La pureza de nanotubos obtenidos, depende del flujo de argón, cantidad de reactivos y tiempo del proceso.
- Se obtuvieron los nanotubos de carbono por método de CVD con diámetros de 26-180 nm y longitudes hasta 443 μm en forma alineada y paralela.



BIBLIOGRAFÍA

- [1].- Terrones M., Nuevos materiales: nanoestructuras con curvatura. Ciencia: revista de la Academia Mexicana de Ciencias. México, enero-marzo 2003, pp 40-52.
- [2].- <http://nanotecnologiaudes.blogspot.com/2009/02/concepto-historia-cronologia-y.html> ---- consulta (26 octubre del 2010)
- [3].- <http://accenturehighperformancegeneticcode.net/NR/rdonlyres/8CABEEEE-B177-42C0-A668-5FB649DBF984/0/ResumenejecutivoNANOTEKNOLOGIA.pdf>
Consulta (31 de octubre del 2010)
- [4].- <http://copublications.greenfacts.org/es/nanotecnologias/1-3/2-uses.htm#0p0> ---- consulta (04 de noviembre del 2010)
- [5].http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia_nanotecnologia.htm ---- consulta (09 de noviembre del 2010)
- [6].<http://www.creces.cl/new/index.asp?imat=%20%20%3E%20%206&tc=3&nc=5&art=1925> ---- consulta (09 de noviembre del 2010)
- [7].http://www.elpais.com/articulo/sociedad/Nobel/Fisica/cientificos/rusos/trabajos/grafeno/elpepusoc/20101005elpepusoc_1/Tes
Consulta (17 de enero del 2011)
- [8].- Terrones M., Terrones H.: The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century. The Royal Society. November 2003.
- [9].- Rivas Martínez M. J., Román Ganzer J. y Cosme Huertas M. L., del Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología. Informe de Vigilancia Tecnológica Madrid “Aplicaciones Actuales Y Futuras De Los Nanotubos De Carbono”. CEIM Confederación Empresarial de Madrid – CEOE Dirección General de Universidades e Investigación Fundación Madrid para el Conocimiento. Pág. 21-66
- [10].- <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html>
Consulta (29 de noviembre del 2010)



- [11].- Mukul Kumar, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: a Review on Growth Mechanism and Mass Production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 10, 373993758, (2010).
- [12].- The Science of Spectroscopy.info, consulta (diciembre del 2011).
- [13].- Huber, J.G.; Romero, J.M.; Rosolen, J.D.; and Luengo, C.A.; Quim. Nova 25, 59-61 (2002)
- [14].- Capaz R. B., Física de Fullerenos y Nanotubos de carbono, cap.7 (2000).
- [15]. – Kamalakaran R., Terrones M., a) T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, and M. Ru' hle, Y. A. Kim, T. Hayashi, and M. Endo, Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis, publication 2 October 2000
- [16]. – Lijie Ci*, Jinquan Wei, Bingqing Wei, Ji Liang, Cailu Xu, Dehai Wu, Carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method, 22 March 2000
- [17].-Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Gusev S. A., Ezerskii A. B., Semenov N. M., Zaytsev A. A., Egorov V. A., and Domrachev G. A., May 28, 2008, MOCVD Modification of the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes to Impart to Them Necessary Physicochemical Properties
- [18].- Zilli D., Bozzano P., Goyanes S.N., Rubiolo G.H., Cukierman A.L., Síntesis de Nanotubos de Carbono Mediante Un Proceso de Deposición Química Fase, Vapor. Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003. 10-12
- [19].- Boyer I, Karam A, Albano C., García W., Urbina de Navarro C., González G., Caracterización de Nanotubos de Carbono Recubiertos Con Nanohidroxiapatita, Acta Microscópica Vol. 19, No. 2, 2010, pp. 196 – 201
- [20].- Escobar M., Candal R., Rubiolo G., Goyanes S., Producción de Nanotubos de Carbono: Influencia del Catalizador en el Rendimiento, Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 921-927.
- [21]. – Lehman J. H., Terrones M., Mansfield E., Hurst, Vincent Meunier K. E., Evaluating the Characteristics of Multiwall Carbon Nanotubes, CARBON 49 (2011) 2581–2602



- [22]. - Mendoza D., Santiago P., and Reyes Pérez E., Carbon Nanotubes Produced from Hexane and Ethanol, *Revista Mexicana de Física* 52 (1) 1–5, Febrero 2006
- [23].- Mitri S. P. and Sotirchos S. V., Production of Carbon Nanotubes Using CVD – Study of the Operating Parameters, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10 (2005) 314-319
- [24]. - Thomas J.E., Andreasen G., Moreno M.S., Bonesi A., Visintin A., Castro Luna A.M. Síntesis de Nanotubos de Carbono y su Aplicación en Celdas de Combustible de Etanol 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, Posadas – Misiones, 16 - 17 Octubre 2008.



ACCIONES DE DIFUSION

- Congreso Nacional Ingeniería-Arquitectura (DES), 25-26 de noviembre del 2010. Morelia, Mich., México.
- 4th Symposium on Japan-Mexico-USA, Consortium for Technological Education (JMUCTE), December 2-3, 2010. Morelia, Mich., México.
- 7ª Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica, 7 y 8 de Abril del 2011, Cuernavaca, Morelos.
- XXI Tianguis de la ciencia, 8 y 9 de Abril del 2011, Morelia Michoacán.
- Encuentro de Química Inorgánica, 29 de junio al 2 de julio del 2011, Guadalajara Jalisco.
- 8º Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales, 7 al 9 de diciembre del 2011, Morelia, Mich.
- 8ª Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica, 20 al 23 de Marzo del 2012, Puebla, Puebla.
- XXII Tianguis de la ciencia, 27 y 28 de Abril del 2012, Morelia Michoacán.
- Congreso Internacional de Materiales, 12 al 17 de agosto del 2012, Cancún Quintana Roo. (Trabajo aceptado)
- V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, September 24-28, 2012, Tuxtla Gutierrez, Chiapas México. (Trabajo aceptado)



TRABAJOS FUTUROS

- Análisis TEM para observar de cuantas capas son nuestros nanotubos de carbono.
- Análisis RAMAN
- Análisis de conductividad eléctrica, este en caso de querer aplicarlos en alguna rama de la ciencia.
- Pruebas de toxicidad, este en caso de querer aplicarlos en alguna rama de la ciencia.
- Optimización del reactor y del procedimiento.
- Darle una aplicación a los nanotubos de carbono.