



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBÓN POR PIROLISIS DE
HIDROCARBUROS BOTÁNICOS”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

GERARDO MOISÉS DÍAZ LÓPEZ

ASESOR:

DR. JAVIER LARA ROMERO

MORELIA, MICHOACÁN, FEBRERO DEL 2008



ÍNDICE

Relación de tablas y figuras	i
Resumen	1
Abstract	2
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Generalidades	3
1.2 Justificación	4
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo general	4
1.3.2 Objetivos específicos	5
1.4 Hipótesis	5
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Nanotecnología	5
2.2 Nanotubos de carbón	7
2.2.1 Antecedentes Históricos	8
2.2.2 Tipos de nanotubos de carbón	9
2.2.3 Clasificación de los nanotubos de carbón	10
2.2.3 Propiedades de los nanotubos	13

2.3 Síntesis de nanotubos de carbón	13
2.3.1 Síntesis por el método de descarga de arco	14
2.3.2 Síntesis por el método de ablación laser o vaporización láser	16
2.3.3. Síntesis por el método de depositación química en fase vapor o CVD	17
2.3.4. Síntesis por el método spray pirolisis	18
2.4 Fuentes de carbón y catalizadores para la síntesis de nanotubos	19
2.5 Aguarrás en Michoacán	20
CAPITULO 3. ANTECEDENTES	22
CAPITULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN	24
4.1 Método de Spray Pirolisis para la síntesis de nanotubos de carbón	24
4.2 Microscopia electrónica	25
4.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	27
4.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	29
4.3 Difracción por Rayos X (XRD)	31
4.4 Espectroscopia Raman	35
4.4.1 Fundamentos generales	35
4.4.2 Breve Descripción del efecto Raman	35
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	42
5.1 Aguarrás para la síntesis de CNTs	42
5.2 Alfa-pineno para la síntesis de CNTs	48

5.3 Beta- pineno para la síntesis de CNTs	55
CAPITULO 6. CONCLUSIONES	60
CAPITULO 7.RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA EL FUTURO	61
Referencias	62

RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Estructuras conocidas del carbón	9
Figura 2.2 Nanotubo de carbón de pared sencilla	11
Figura 2.3 Nanotubo de carbón de pared múltiple	11
Figura 2.4 Celda unidad del grafito (hoja de grafito)	12
Figura 2.5 Diferentes tipos de nanotubos de carbón	12
Figura 2.6 Método de descarga de arco para la síntesis de nanotubos de carbón	15
Figura 2.7 Método ablación laser para la síntesis de nanotubos de carbón	16
Figura 2.8 Método CVD para la síntesis de nanotubos de carbón	17
Figura 2.9 Método de síntesis de nanotubos de carbón por spray pirolisis	18
Figura 2.10 Estructura de la molécula del ferroceno	19
Figura 2.11 Estructura química de los principales componentes del aguarrás: (a) Alfa-pineno y (b) Beta-pineno	20
Figura 4.1 Método spray pirolisis para la síntesis de nanotubos de carbón	25
Figura 4.2 Grafico de las diversas interacciones muestra / haz incidente	27
Figura 4.3 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	30
Figura 4.4 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	30
Figura 4.5 Derivación de la ley de Bragg	34
Figura 4.6 Geometría de un difractor de rayos X	34
Figura 4.7 Chandrasekhara Venkata Raman	36
Figura 4.8 Diagrama de distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones en estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia	37

Figura 4.9 Banda Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes	39
Figura 4.10 Espectros del amarillo ternario obtenidos con laser rojo y laser verde	40
Figura 4.11 Espectros Raman de distintos materiales de carbono con hibridación sp ²	41
Figura 5.1 Espectros Raman de CNTs producidos con una mezcla aguarrás/ferroceno a diferentes temperaturas	43
Figura 5.2 Proporción de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) en función de la temperatura para CNTs producidos con una mezcla aguarrás/ferroceno	44
Figura 5.3 Mecanismo propuesto para la formación de nanotubos de carbón.	45
Figura 5.4. Análisis de Raman por ambos lados de la película de nanotubos de carbono formados con aguarrás/ferroceno a 800 °C	46
Figura 5.5 TEM de los nanotubos producidos con una mezcla de aguarrás/ferroceno a diferentes temperaturas	47
Figura 5.6 Espectros Raman de CNTs producidos con una mezcla alfa-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas	50
Figura 5.7 Proporción de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) en función de la temperatura para CNTs producidos con una mezcla alfa-pineno/ferroceno.	51
Figura 5.8 Espectros de XRD para los MWCNTs producidos a partir de la mezcla alfa-pineno/ferroceno	52
Figura 5.9 SEM de los nanotubos producidos con una mezcla de alfa-pineno/ferroceno	53
Figura 5.10 TEM de los nanotubos producidos con una mezcla de alfa-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas	54
Figura 5.11 Espectros Raman de CNTs producidos con una mezcla beta-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas	56

Figura 5.12 Proporción de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) en función de la temperatura para CNTs producidos con una mezcla beta-pineno/ferroceno	57
Figura 5.13 Espectros de XRD para los MWCNTs producidos a partir de la mezcla beta-pineno/ferroceno	58
Figura 5.14 TEM de los nanotubos producidos con una mezcla de beta-pineno/Ferroceno a diferentes temperaturas	56
Tabla 1. Distribución de los pinos en México por estados	21

SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBÓN POR PIROLISIS DE HIDROCARBUROS BOTÁNICOS

Resumen

Los nanotubos de carbón son materiales que, debido a sus propiedades físicas, eléctricas y mecánicas están siendo utilizados en un gran número de aplicaciones tecnológicas. Su producción a gran escala, bajo costo y alta calidad son metas de gran ambición, las cuales han sido el motivo de recientes investigaciones. Típicamente, estos son formados a partir de hidrocarburos derivados del petróleo tales como el monóxido de carbono, metano, acetileno, benceno, alcohol, etc. En respuesta a los problemas que conlleva el uso de estos materiales, recientemente se han propuestos utilizar fuentes de carbón de origen botánico así como métodos de síntesis económicamente viables para satisfacer la demanda de nanotubos de carbón. El presente trabajo investiga el uso de hidrocarburos botánicos tales como el aguarrás y sus componentes principales, alfa-pineno y beta-pineno, como fuentes de carbón para la síntesis de nanotubos de carbón de pared múltiple por el método de spray pirolisis y empleando ferroceno como catalizador.

El método de spray pirolisis consiste en la nebulización de una solución del hidrocarburo precursor/catalizador hacia el interior de un tubo de cuarzo colocado dentro de un horno tubular con un flujo de argón como gas de arrastre. El flujo de la mezcla hidrocarburo/catalizador y la concentración del catalizador se mantienen constantes. La temperatura de síntesis se varía en un intervalo de 700 hasta 1000 °C. La película de nanotubos de carbón de pared múltiple que se forma en la superficie interna del tubo de cuarzo se remueve mecánicamente para su posterior caracterización por microscopía de barrido (Scanning Electron Microscopy SEM), microscopía de transmisión (Transmission Electron Microscopy TEM), espectroscopía Raman y difracción de rayos X (X Ray Diffraction XRD).

Se llegó a la conclusión que el aguarrás es una fuente apropiada de carbón para producir nanotubos de carbón de multipared debido a su alto contenido de alfa-pineno. Se probó que el alfa-pineno es más efectivo que el beta-pineno para producir nanotubos de carbón de pared múltiple a gran escala y mejor calidad.

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY SPRAY PYROLYSIS OF BOTANICAL CARBON SOURCES

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are materials which due to their physical, electrical and mechanical properties are being used in a great number of technological applications. Large-scale, low-cost and high-quality production processes are some goals highly ambitious which have driven much of the current research work. Typically, carbon monoxide, methane, acetylene, benzene, alcohol, etc. which are petroleum's byproducts, have been used as carbon feedstock to produce CNTs. As an answer to the problems that come from the use of these materials, the use of natural precursors and economically feasible synthesis methods have been recently proposed to meet the demand of carbon nanotubes. The present work studies the use of a botanical hydrocarbon such as turpentine oil and its main components, alpha-pinene and beta-pinene, as carbon feedstock for multiwall carbon nanotubes synthesis by the spray pyrolysis method using ferrocene as catalyst.

The spray pyrolysis method consists on spraying a precursor/catalyst solution into quartz tubing inside a cylindrical furnace with a gas flow where argon is use as carrier gas. The hydrocarbon/catalyst solution and the catalyst concentration are kept constant. The synthesis temperature varies between 700 to 1000°C. The MWCNT film formed at the inner surface of the quartz tube is removed mechanically for further characterization by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy

We reached to the conclusion that turpentine is a suitable carbon sources to produce MWCNTs at a high yield quality due to its high alpha-pinene content. Alpha-pinene proved to be more effective than beta-pinene to produce high-quality MWCNT's at large scale

Capítulo 1. Introducción

1.1 Generalidades

Desde su descubrimiento en 1991 [1], los nanotubos de carbón han sido estudiados y han creado una nueva ciencia y tecnología en materiales a nanoescala, así como despertado un gran interés por sus potenciales aplicaciones gracias a que posee propiedades físicas, térmicas y mecánicas únicas [2]. Los nanotubos son macromoléculas de carbón y su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma.

Los nanotubos de carbón (CNTs) pueden clasificarse en dos categorías: los nanotubos de pared sencilla (SWCNTs, single-wall carbon nanotubes) y los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs, mutiple-wall carbon nanotubes). Es de gran interés entender que factores controlan el tamaño de los nanotubos, el número de capas, la helicidad y la estructura durante la síntesis, ya que las diferentes estructuras atómicas de los nanotubos pueden generar grandes cambios en sus propiedades.

Hasta la fecha, varios hidrocarburos tales como el monóxido de carbono [3], metano [4], acetileno [5], benceno [6], alcohol [7], etc. han sido utilizados como precursores de carbón para sintetizar CNTs. Estos precursores son combustibles fósiles derivados del petróleo, y, debido a la crisis petrolera proyectada para un futuro, es una prioridad buscar opciones viables para solventar este problema. Escasas investigaciones han sido publicadas acerca del uso de precursores naturales para la síntesis de nanotubos de carbón. La ventaja de usar hidrocarburos botánicos como precursores de carbón para sintetizar CNTs es que son ecológicos y no hay oportunidad de escasez en el futuro, debido a medidas preventivas como la reforestación. Utilizando estos precursores naturales, Afre y colaboradores, así como Kumar y colaboradores, han preparado MWNCTs de buena calidad y nanotubos alineados verticalmente por descomposición térmica del alcanfor y el aguarrás [8-10].

Los métodos más conocidos para la síntesis de nanotubos de carbón son la descarga de arco [11], ablación laser [12] y deposición química en fase vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD) [13]. De los tres antes mencionados, el método CVD es el más popular para sintetizar CNTs además de ser económico y viable para producción a gran escala. Pero el

método por spray pirolisis es más simple y más barato a comparación de los demás métodos. Es un método derivado del método CVD. La diferencia se basa en la vaporización y pirolización de la fuente de carbón que ocurre simultáneamente en spray pirolisis mientras que en CVD esto ocurre en un proceso de dos pasos.

Nuestro objetivo es sintetizar CNTs por spray pirolisis utilizando un hidrocarburo botánico como precursor natural: aguarrás. El aguarrás ($C_{10}H_{16}$), es una sustancia entre amarilla y café obtenida de la destilación de la resina de árbol, principalmente en pinos. El aguarrás es una mezcla de terpenos; principalmente alfa-pineno y beta-pineno pero esto depende del tipo de pino, de su ubicación geográfica y de su proceso de destilación, tiene un punto de ebullición de $\sim 170^{\circ}C$ y es utilizado principalmente como solvente de pinturas y barnices.

1.2 Justificación

Dada la gran vocación forestal del estado de Michoacán y el gran rezago en materia de desarrollos productivos de alto valor agregado a partir de resina y sus derivados, la síntesis de nanotubos de carbón a partir de aguarrás y sus componentes representa una innovación tecnológica actual y permite proponer mejores alternativas de aprovechamiento de estos recursos. Además, debido a la crisis petrolera proyectada para un futuro, es necesario buscar alternativas viables para dejar de utilizar hidrocarburos derivados del petróleo en la síntesis de CNTs.

1.3 Objetivo

1.3.1 Objetivo General

Estudiar la síntesis de nanotubos de carbón a partir de la descomposición térmica de aguarrás y sus principales componentes, alfa-pineno y beta-pineno, como fuentes de carbón y ferroceno como catalizador, empleando el método de spray pirolisis.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Evaluar el efecto de la temperatura en la síntesis de CNTs por spray pirolisis de aguarrás usando ferroceno como catalizador manteniendo el flujo de la mezcla hidrocarburo/catalizador y la concentración del catalizador constante y variando la temperatura de síntesis en un intervalo de 700-1000 °C.
- Evaluar el efecto de la temperatura en la síntesis de CNTs por spray pirolisis de alfa-pineno usando ferroceno como catalizador manteniendo el flujo de la mezcla hidrocarburo/catalizador y la concentración del catalizador constante y variando la temperatura de síntesis en un intervalo de 700-1000 °C
- Evaluar el efecto de la temperatura en la síntesis de CNTs por spray pirolisis de beta-pineno usando ferroceno como catalizador manteniendo el flujo de la mezcla hidrocarburo/catalizador y la concentración del catalizador constante y variando la temperatura de síntesis en un intervalo de 700-1000 °C
- Caracterizar los nanotubos obtenidos mediante microscopia de barrido (SEM), microscopia de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman.

1.4 Hipótesis

Al utilizar hidrocarburos botánicos; como los es el aguarrás y sus componentes, en la técnica de spray pirolisis, se producirán nanotubos de carbón de pared múltiple de alta cristalinidad, además de un alto rendimiento y a un bajo costo.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, se manifiestan fenómenos y propiedades totalmente nuevas, por lo que científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos con propiedades únicas.

El premio Nobel de Física Richard Feynman fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología en el célebre discurso que dio en el Caltech (Instituto Tecnológico de California) el 29 de diciembre de 1959 titulado *Al fondo hay espacio de sobra (There's Plenty of Room at the Bottom)* [14]. En aquella conferencia, Feynman trató sobre los beneficios que supondría para la sociedad el que fuéramos capaces de manipular la materia y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos, lo que corresponde a una dimensión de 1 nm, aproximadamente. Feynman pronosticó correctamente, por ejemplo, el impacto que tendría la miniaturización sobre las capacidades de los ordenadores electrónicos; también predijo el desarrollo de los métodos que se emplean en la actualidad para fabricar circuitos integrados, y la aparición de técnicas para trazar figuras extremadamente finas mediante haces de electrones. Incluso planteó la posibilidad de producir máquinas a escala molecular, que nos permitirían manipular moléculas.

Eric Drexler [15] promovió el estudio de nanotecnología, introduciendo el término en 1986 para describir la visión de Richard Feynman sobre la miniaturización a escala molecular. Considerado el padre de la nanotecnología, predijo que la nanotecnología podría usarse para solucionar muchos de los problemas de la humanidad, pero también podría generar armas poderosísimas y basura a nanoescala que podrían causar daños ambientales a largo plazo.

La nanotecnología y sus aplicaciones están cada vez más presentes en nuestra vida cotidiana, aunque hasta hace poco se consideraba ciencia ficción. La medicina, la ingeniería, la informática, la mecánica, la física o la química son sólo algunas de las disciplinas que ya se están beneficiando o pronto lo harán de las posibilidades que ofrece la nanotecnología. Para

entender más fácilmente las dimensiones de estas microscópicas medidas, basta con dividir un milímetro entre un millón y así situarnos en el mundo en que trabaja la nanotecnología. Las posibilidades que ofrece son múltiples y ya hay en el mercado productos aplicados en la medicina y la cirugía, en la informática (la potencia de los ordenadores ha aumentado y lo seguirá haciendo), la alimentación (suministro de energía), la construcción de edificios (cementos, pinturas especiales), los cosméticos, tejidos textiles y sistemas para purificación y desalinización de agua. Para algunos científicos, la nanotecnología es "comparable al nacimiento de los semiconductores electrónicos en la década de los 50, o al del láser, en los 60". Según un informe de un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto[16], en Canadá, las diez aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología son:

1. Almacenamiento, producción y conversión de energía
2. Producción agrícola
3. Tratamiento y remediación de aguas
4. Diagnóstico de enfermedades
5. Sistemas de administración de fármacos
6. Remediación de la contaminación atmosférica
7. Construcción
8. Monitorización de la salud
9. Detección y control de plagas
10. Informática

2.2 Nanotubos de Carbón

En 1991, el físico japonés Sumio Iijima [1], del laboratorio de investigaciones fundamentales NEC en Tsukuba, Japón, observó, usando un microscopio electrónico, la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de una descarga de arco usando grafito. Investigaciones posteriores determinaron que estos tubos eran macromoléculas formadas por átomos de carbón puro de alrededor de 1 micrómetro de largo y de entre 1 y 100 nanómetros de diámetro, que poseían semiestructuras de fullerenos [17] en sus extremos, por

lo cual, fueron como nanotubos de carbón de pared múltiple, “multiwall carbon nanotubes” (MWCNTs), ya que estaban conformadas por varias capas concéntricas. Los nanotubos de carbón son largas y finas macromoléculas cilíndricas de carbón, únicas por su tamaño, forma y excepcionales propiedades físicas, térmicas y mecánicas.

Dependiendo de su helicidad y su diámetro, el nanotubo puede comportarse como conductor o como semiconductor. Estos dos parámetros son importantes ya que la mayoría de las propiedades de los nanotubos dependen de estos [18]. Esta particular dependencia de sus propiedades electrónicas con la geometría de los nanotubos se ha demostrado experimentalmente, lo cual ha generado gran interés por sus posibles usos en la nanoelectrónica y dispositivos nano-mecánicos como transistores nanométricos, puntas de prueba de Microscopios Electrónicos, etc.

2.2.1 Antecedentes Históricos

Hasta antes de 1985, se pensaba que solo habían dos formas ordenadas de carbón elemental: el grafito y el diamante, como se puede observar en la figura 2.1. Pero en 1985 los químicos Harold Kroto, de la Universidad de Sussex (Reino Unido), James Heath, Sean O’Brien, Robert Curl e Richard Smalley de la Universidad de Rice (Estados Unidos), demostraron la existencia de una nueva familia de formas elementales de carbón, denominados fullerenos. Los fullerenos son moléculas “huecas” de carbono, que poseen anillos pentagonales y hexagonales. En 1996, Smalley, Kroto y Curl ganaron el premio Nobel de química por este descubrimiento.

En 1991, poco después del descubrimiento de los fullerenos, Sumio Iijima [1] demostró la existencia de otra familia de formas elementales de carbono, los nanotubos de carbón, que se caracterizan por tener forma cilíndrica y rematado en sus extremos por semifullerenos. El tipo de nanotubos originalmente observados por Iijima estaba formado por múltiples capas de hojas de grafito enrolladas en forma cilíndrica denominadas MWCNTs.

En 1992, los físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada y Atsushi Oshiyama predijeron propiedades interesantes para los nanotubos de pared sencilla, SWCNTs, los cuales

aun no se lograban sintetizar en el laboratorio. Inicialmente, ellos observaron que había muchas maneras de “enrollar” una hoja de grafito para formar un SWCNTs [18].

En 1993, los físicos Sumio Iijima e Ichihashi demostraron la existencia de nanotubos de pared única SWCNTs [19].

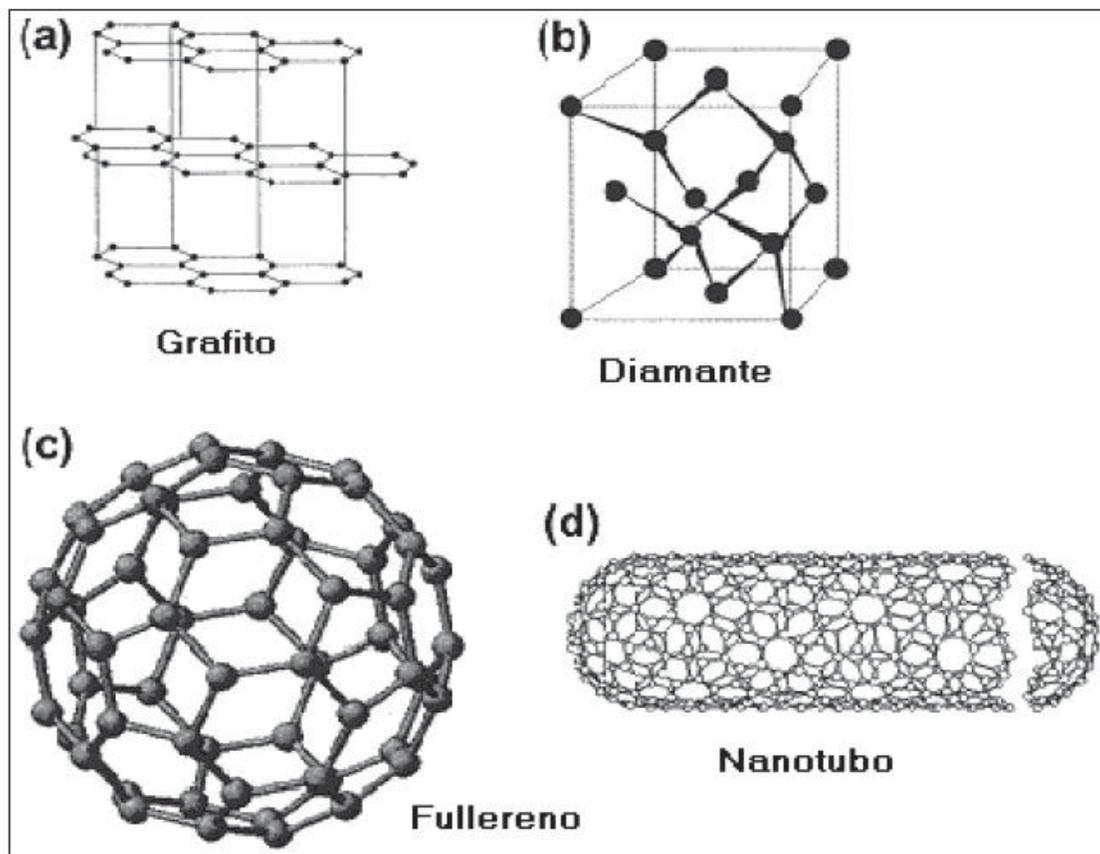


Figura 2.1. (a) Estructura del grafito cristalino (b) Estructura cristalina del diamante (c) Estructura cristalina del fullereno C_{60} , donde se observan 12 anillos pentagonales y 20 hexagonales. (d) Estructura cristalina del Nanotubo de carbón, donde se observa las semiestructuras de fullerenos en sus extremos.

2.2.2 Tipo de nanotubos de carbón

Hay dos tipos de nanotubos de carbón: los de pared sencilla (SWCNTs) y los de pared múltiple (MWCNTs). Los primeros tienen un diámetro de alrededor de 1 nm y una longitud que puede ser muchos miles más grande y tienen un esqueleto de átomos de carbón en arreglo hexagonal. Los SWCNTs se pueden visualizar como una lamina de grafito enrollada en sí

misma, como se puede observar en la figura 2.2. Los segundos consisten en múltiples tubos de carbón arreglados concéntricamente, como se puede observar en la figura 2.3. Hay dos modelos que sirven para describir la estructura de estos MWCNTs. El primer modelo es el de la muñeca rusa, láminas de grafito ordenadas en forma de cilindros concéntricos; por ejemplo, un SWCNT dentro de otro SWCNT más pequeño. El segundo es el modelo Parchment, donde una única hoja de grafito es enrollada en si misma como cuando enrollas una hoja de papel o el periódico. La figura 2.4 muestra una lámina de grafito la cual puede ser enrollada de 3 distintas formas para conformar un nanotubo y la figura 2.5 muestra estas 3 diferentes formas de nanotubos.

2.2.3 Clasificación de los nanotubos de carbón

De acuerdo al número de capas se clasifican en:

Nanotubos de capa múltiple (MWCNTs)

Nanotubos de capa sencilla (SWCNTs).

De acuerdo a una clasificación genérica en:

Nanotubo chiral.- no tiene simetría de reflexión y son isomorficos.

Nanotubo no-chiral.- (zigzag y armchair) poseen simetría de reflexión y son isomorficos.

De acuerdo a los índices de hamada (n, m): [18]

Nanotubo armchair.- Los nanotubos tendrán esta denominación si $(n = m)$ y si además poseen una helicidad de $\Phi = 0^\circ$.

Nanotubo zigzag.- Se llaman así cuando $(m = 0)$ y poseen además una helicidad de $\Phi = 30^\circ$.

Nanotubo chiral. Los nanotubos son tipo chiral si $(n > m > 0)$ y además poseen una helicidad de $0^\circ < \Phi < 30^\circ$.

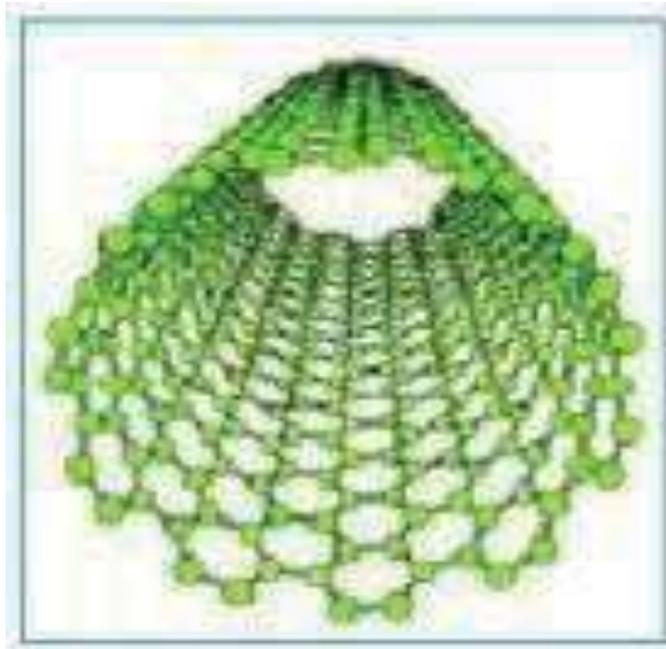


Figura. 2.2 Nanotubo de carbono de pared sencilla (SWCNT).



Figura. 2.3 Nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNT)

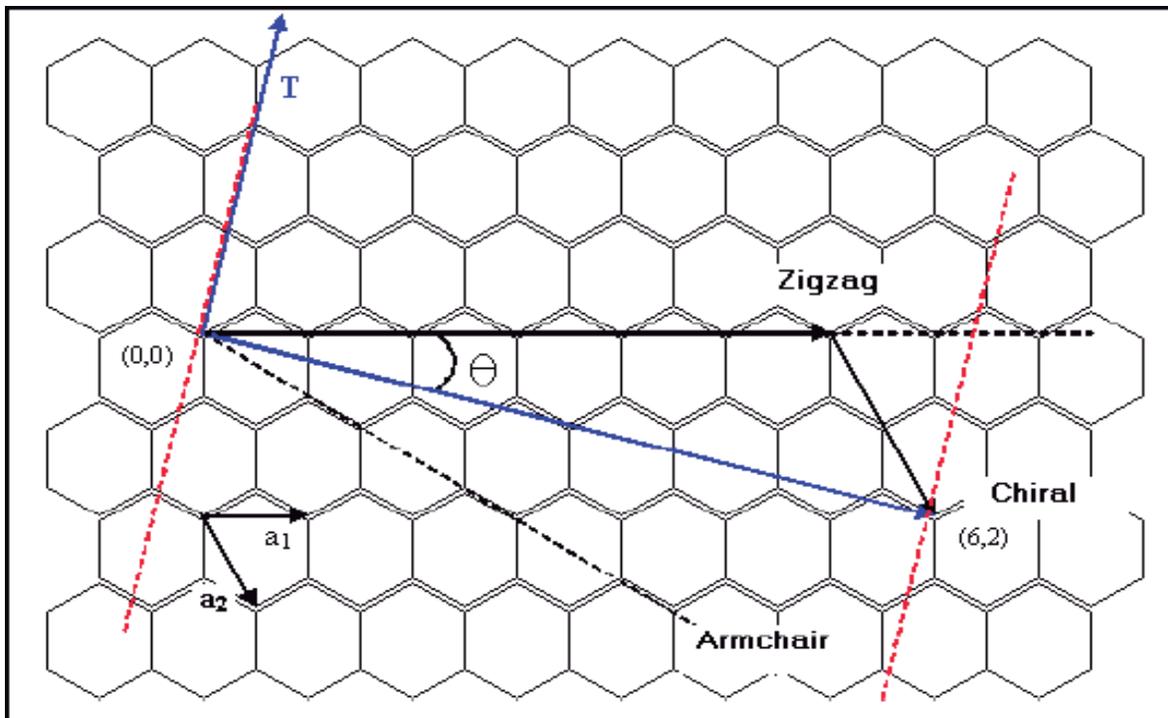


Figura. 2.4 Se muestra el SWNT, que puede ser construido enrollando una hoja de grafito de tal forma que coincidan dos sitios cristalográficamente equivalentes de la red hexagonal. Además dependiendo de la forma de envolverse se pueden presentar los tres tipos de nanotubos.

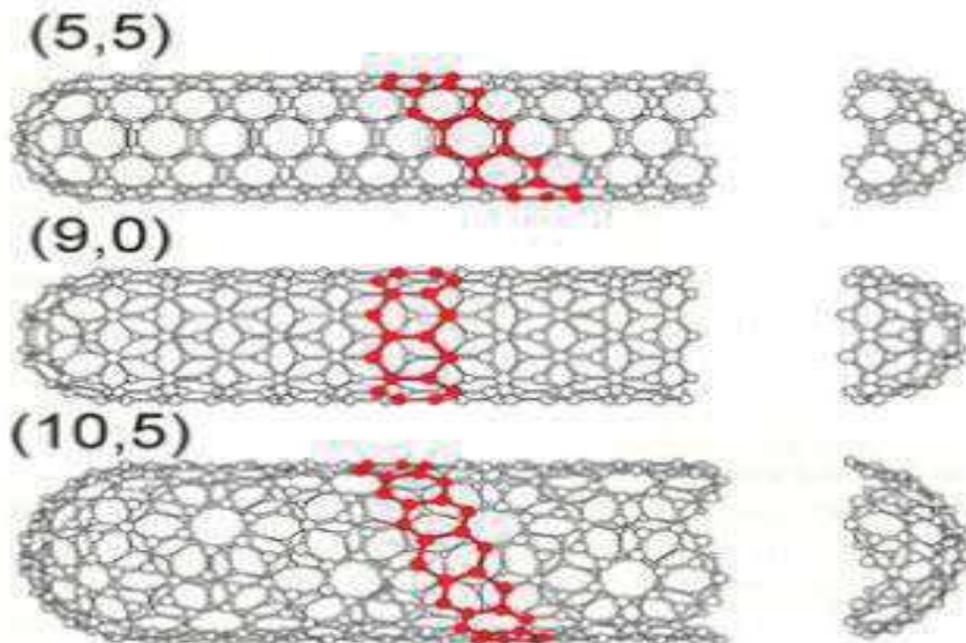


Figura. 2.5 De acuerdo a la forma en que es enrollada la hoja de grafito, se pueden tener 3 tipos de nanotubos de carbón. Ejemplos de CNTs quiral (10,5), zigzag (9,0) y “armchair” (5,5).

2.2.4 Propiedades de los nanotubos

En general las propiedades de los nanotubos dependen principalmente del número de capas concéntricas que posee, la manera en que es enrollado y el diámetro del nanotubo. Entre sus propiedades electrónicas se pueden mencionar que transportan bien la corriente eléctrica, pueden actuar con característica metálica, semiconductor o también superconductor. Para que un nanotubo sea metálico debe de cumplirse que la diferencia $(n-m=3i)$ debe ser múltiplo de 3, en caso contrario será semiconductor. Es uno de los materiales más duros conocidos, presenta una alta resistencia mecánica, flexibilidad y conductibilidad térmica en la dirección del eje del nanotubo.

Por su geometría podría esperarse que los nanotubos sean extremadamente duros en la dirección del eje, pero por el contrario son flexibles a deformaciones perpendiculares al eje. La curvatura causa aumento de la energía: los nanotubos son menos estables que el grafito, y cuanto menor es el diámetro menor es la estabilidad. Para grandes deformaciones radiales, los nanotubos pueden ser inestables (colapso). Esto ocurre principalmente para nanotubos de gran diámetro. Las características mecánicas de los nanotubos son superiores a las fibras de carbono presentando mayor resistencia a deformaciones parciales, flexibilidad, etc., lo que los hacen idóneos para muchas aplicaciones [20].

2.3 Síntesis de nanotubos de carbón

Aunque Sumio Iijima fue el primero en ver un nanotubo, otros se adelantaron en su fabricación. Sin saberlo, los hombres de Neandertal fabricaron pequeñas cantidades de nanotubos en las hogueras con que calentaban sus cuevas. Separados por el calor, los átomos de carbono se recombinaban en el hollín: unos engendran glóbulos amorfos, otros unas esferas llamadas “fullerenos” y otros largas capsulas cilíndricas, los “nanotubos”. La ciencia ha descubierto tres formas de fabricar hollín que contiene una proporción notable de nanotubos. Hasta ahora, sin embargo, los tres métodos sufren algunas limitaciones importantes: todos producen mezclas de nanotubos con una amplia gama de longitudes, muchos defectos y variedad de torsiones. Las diferencias entre los métodos es basa principalmente por el tipo de estructura que se forma, además del rendimiento, gasto energético y costo del proceso.

Métodos de síntesis de nanotubos

Los principales métodos de síntesis de nanotubos de carbón son:

- Método de descarga por arco [11]
- Método de vaporización laser o ablación laser [12]
- Método de depositación química en fase vapor o CVD [13]

2.3.1 Síntesis por el método de descarga de arco

En 1992 Thomas Ebbeser y Pullickel M. Ajayan, del laboratorio de investigación Fundamental de NEC, publicaron el primer método de fabricación de cantidades macroscópicas de nanotubos. Este consiste en conectar dos barras de grafito con diámetro de 0.5 a 40 mm a una fuente de alimentación con voltaje de 20 – 50 V, separarlas unos milímetros y accionar un interruptor. Al saltar una chispa de corriente DC de 50- 120 A entre las barras y una presión base de 400 torr de helio, el carbono se evapora de un plasma caliente. Parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanotubos. La figura 1.4 muestra una representación grafica de este método de síntesis de nanotubos de carbón.

Tiene un rendimiento de hasta 30 por ciento en peso, y una de sus ventajas es que al utilizar altas temperaturas y catalizadores metálicos añadidos a las barras, puede producir nanotubos de pared sencilla y múltiple con pocos defectos estructurales. Una de sus limitaciones se basa en que los nanotubos tienden a ser cortos (50 micras o menos) y a depositarse en formas y tamaños aleatorios. Durante el proceso también son formados el carbón amorfo y los fullerenos.

En cuanto a la 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, que corresponde a un crecimiento lento.

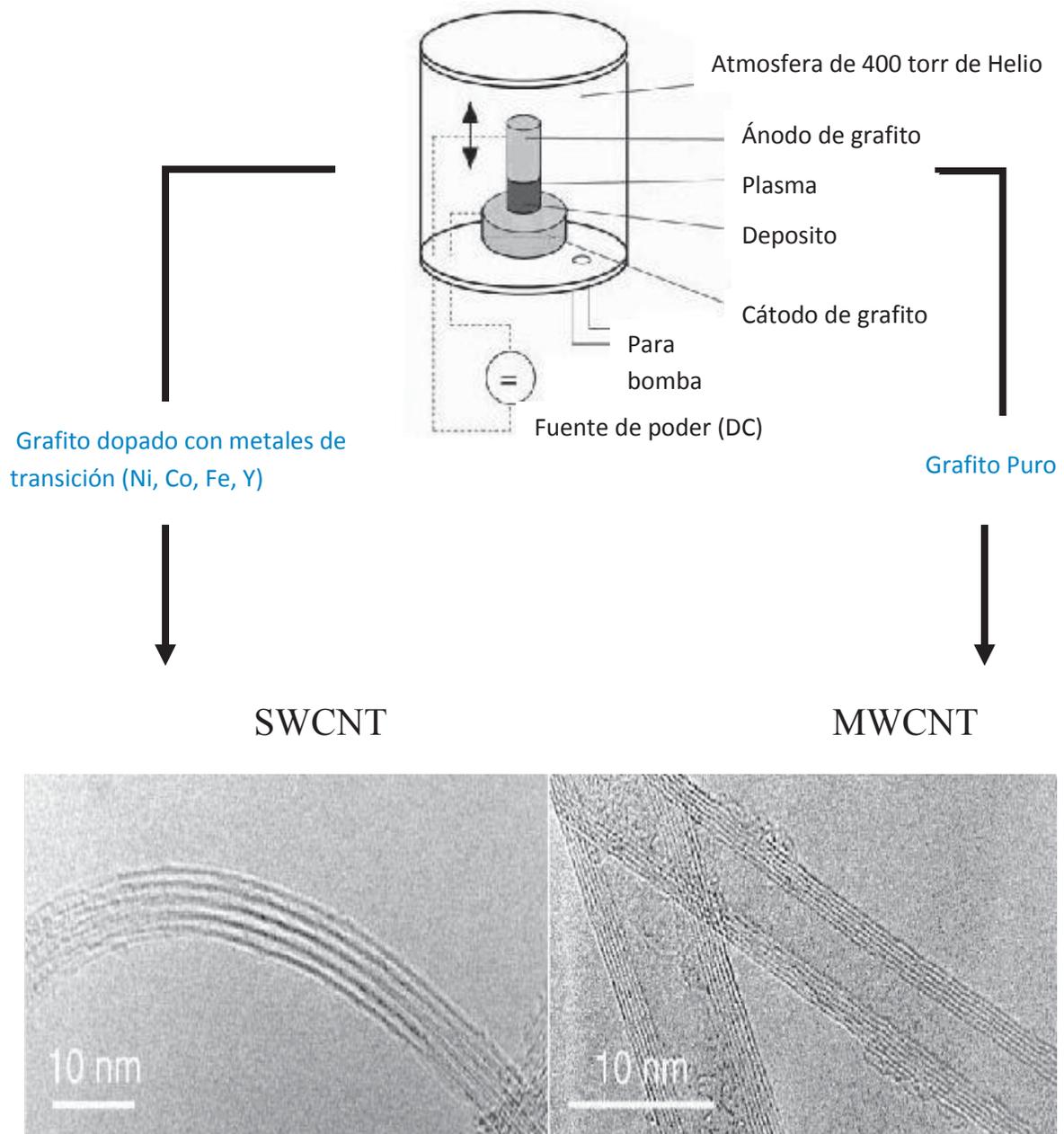


Figura 2.6 Método de descarga de arco para la síntesis de nanotubos de carbón.

2.3.2 Síntesis por el método de ablación laser o vaporización láser

Un grupo de la Universidad de Rice se ocupaba del bombardeo de un metal con pulsos intensos de láser para producir moléculas metálicas más extravagantes cuando les llegó la noticia del descubrimiento de los nanotubos. En su dispositivo sustituyeron el metal por barras de grafito. No tardaron en producir nanotubos de carbón utilizando pulso de láser en lugar de electricidad para generar el gas caliente (1200°C) de carbón a partir del que se forman los nanotubos. Ensayaron con varios catalizadores (Fe, Co, Ni) y lograron, por fin, las condiciones en que se producen cantidades prodigiosas de nanotubos de pared sencilla. La fig. 1.5 muestra una representación gráfica del método de ablación laser para la obtención de CNTs.

Tiene un rendimiento de hasta un 70 por ciento en peso y una de sus ventajas es que producen SWCNTs con una gama de diámetros que se pueden controlar variando la temperatura de la reacción. Una de sus desventajas es el costoso láser que se necesita para llevar a cabo el método.

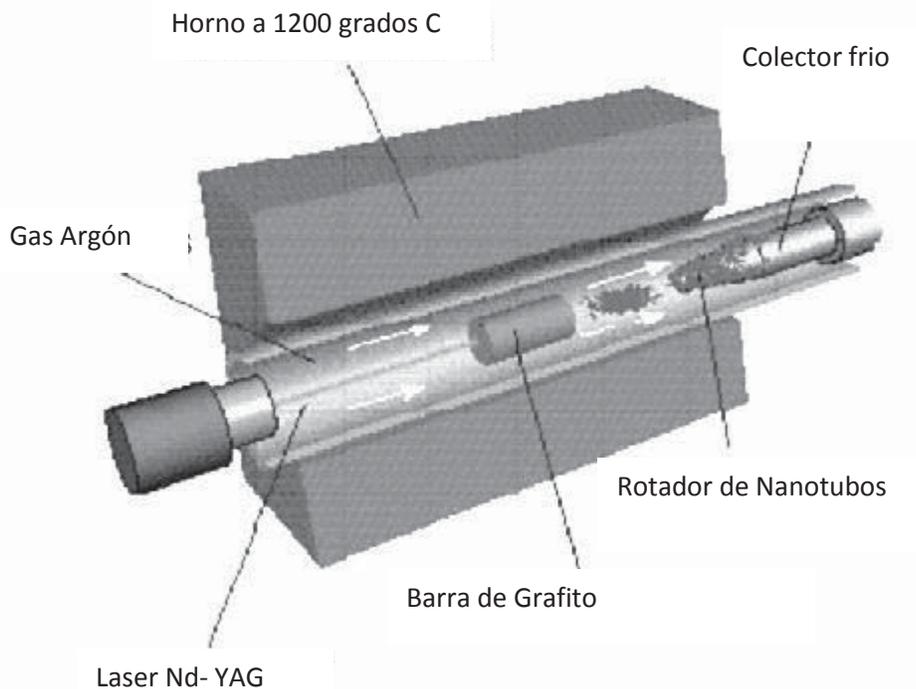


Figura 2.7 Método ablación laser para la síntesis de nanotubos de carbón.

2.3.3. Síntesis por el método de deposición química en fase vapor o CVD

Morinubo Endo, de la Universidad de Shinshu en Nagano, fue el primero en introducir este método a la fabricación de nanotubos. En el método clásico se coloca un sustrato que actúa como catalizador de (Fe, Ni, Co) formando una película fina de 1 a 50 nm de espesor en un horno de atmosfera inerte de helio o argón a baja presión, se calienta a 200 grados centígrados para vaporizarlo y lentamente se añade gas metano, acetileno o benceno, liberándose átomos de carbón, que se pueden recombinar en forma de nanotubos. Después en otro horno se eleva la temperatura para pirolisar la solución precursor/catalizador y crear los nanotubos. La fig. 1.6 muestra una representación grafica de este método de síntesis de nanotubos. Debido a las altas temperaturas, el metal (catalizador) se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formaran la base de los nanotubos; por lo tanto, el tamaño de la partícula define el diámetro del nanotubo que será creado. Este método tiene un rendimiento normal de un 20 hasta casi 100 por ciento y una de sus principales ventajas es el de ser el más sencillo de los tres métodos para la producción de nanotubos a escala industrial.

Una desventaja es que los nanotubos fabricados de esta manera suelen ser de pared múltiple y a veces están plagados de defectos. De ahí que los nanotubos tengan solo una decima de la resistencia a la tracción respecto a los fabricados por la descarga de arco.

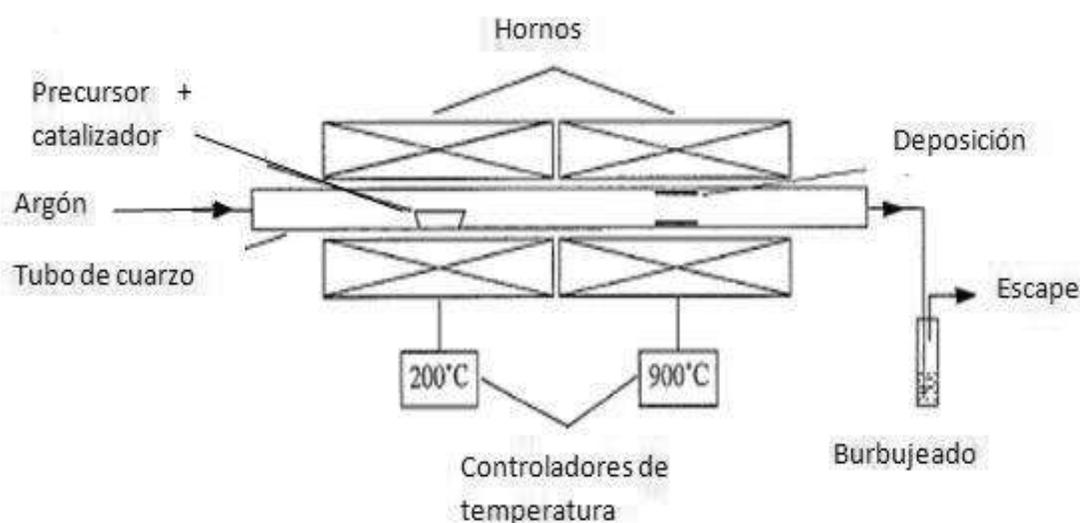


Figura 2.8 Método CVD para la síntesis de nanotubos de carbono.

2.3.4 Síntesis por el método spray pirolisis

El método spray pirolisis es un método derivado del método CVD, el cual es simple y barato comparado con otros métodos. La diferencia básica entre el Spray Pirolisis y el CVD es que en este, la pirolisis del carbón alimentado y la deposición de los nanotubos de carbón ocurren en el mismo horno, en tanto que en el método CVD se requieren dos hornos con dos zonas de temperaturas diferentes para obtener los CNTs. Un horno es utilizado para vaporizar el precursor y el otro horno es utilizado para la pirolisis del carbón contenido en el precursor y la deposición de los CNTs [21]. Recientemente, el método por Spray pirolisis ha atraído mucho atención por su posibilidad de producir CNTs en un escala comercial [22].

La síntesis de MWCNT involucra la nebulización y rocío de una solución hidrocarburo/catalizador en un horno a una temperatura dada y con un flujo de gas inerte, ver figura 2.8. En el método de spray pirolisis para la síntesis de nanotubos de carbón de acuerdo con Kamalakaran y colaboradores [23] existe la formación de aglomerados de partículas de Fe en las paredes de sustrato y esos aglomerados actúan como trampas de carbón. Al inicio de la formación de los nanotubos, los aglomerados son rodeados por carbón. Para el crecimiento de los nanotubos el carbón es incorporado hasta la parte superior del tubo donde la partícula de Fe permanece. Estas nanopartículas de Fe difunden las nuevas especies de carbón que se incorporan al nanotubo en direcciones radiales y axiales, conformando así los nanotubos de carbón de capa múltiple.



Figura 2.9 Método de síntesis de nanotubos de carbón por spray pirolisis

2.4 Fuentes de carbón y catalizadores para la síntesis de nanotubos

Las fuentes de carbón utilizadas convencionalmente para los dos primeros métodos, el método de ablación laser y el método de descarga de arco, son las barras de grafito [24, 25], a diferencia del método CVD que utiliza un precursor que por lo general es algún hidrocarburo derivado del petróleo como lo es el metano, acetileno, benceno, etileno, xileno, etc. Como ya se mencionó anteriormente, ante el uso convencional de estos precursores relacionados con los combustibles fósiles, se ha comenzado a utilizar precursores naturales, tales como el alcanfor, el aguarrás y sus componentes correspondientes.

Existen una vasta variedad de catalizadores para la síntesis de nanotubos, usualmente se utilizan metales de transición como lo es el hierro (Fe), el cobalto (Co) y el níquel (Ni). Los metallocenos sólidos como el ferroceno, el cobaltoceno y el niqueloceno son materiales ampliamente utilizados porque liberan partículas metálicas in situ para mejorar el crecimiento de los CNTs. Actualmente los metales de transición antes mencionados se combinan entre sí o con algún otro compuesto que permita crear nuevos catalizadores que aporten diferentes propiedades a los nanotubos. Un ejemplo son los catalizadores bimetálicos Fe/Co, los nitratos metálicos soportados en zeolitas de sílice utilizados por Pradid Ghosh y colaboradores [26] o el catalizador Ni/Mo/MgO creado por Y. Li y colaboradores [27].

En el presente trabajo se trabajó con el ferroceno, que fue el primero de la familia de los metallocenos. Su configuración de 18 electrones, la cual se asemeja a la configuración de un gas inerte, hace al ferroceno especialmente estable.



Figura 2.10 Estructura de la molécula del ferroceno.

2.5 Aguarrás en Michoacán

El Estado de Michoacán es considerado por su vocación como un estado eminentemente forestal ya que cuenta con innumerables recursos que se obtienen del bosque, reflejados principalmente en la producción de madera, de la cual ocupa el tercer lugar nacional, primer lugar en producción de resina y quinto lugar nacional de biodiversidad. A pesar de poseer esta riqueza, el manejo forestal en Michoacán y en general en México está caracterizado por un bajo nivel de los principios de sostenibilidad, escasa especialización en las diferentes ramas de la industria forestal, bajo nivel tecnológico (y en ocasiones obsoleto) tanto en la extracción, transporte y transformación. Esta situación motiva a proponer proyectos que permitan transformar convenientemente los recursos forestales disponibles para beneficiar a las cadenas productivas y así promover la conservación del medio ambiente, incentivar a la reforestación para obtener productos de mayor valor agregado a los que se producen actualmente. Como se puede observar en la tabla 1, Michoacán tiene 16 especies de pinos diferentes, obteniendo el cuarto lugar en diversidad de pinos, solo detrás de Oaxaca, Jalisco y el Estado de México.

El Estado de Michoacán es el principal productor de aguarrás, el cual tiene como característica principal su alto contenido de alfa-pineno y beta-pineno (figura 2.10), dependiendo de la variedad de pino del que se obtenga. El aguarrás es comúnmente utilizado para la síntesis de aceite de pino, desengrasantes industriales, intermediario para la producción de alcanfor y fragancias, principalmente.

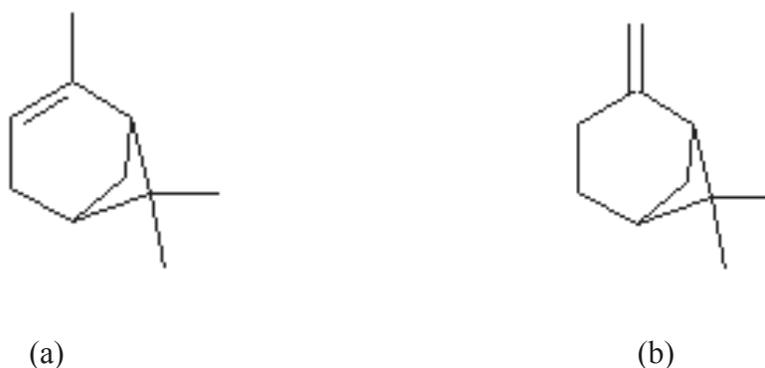


Figura 2.11 Estructura química de los principales componentes del aguarrás: (a) Alfa-pineno y (b) Beta-pineno

Tabla 1. Distribución de los pinos en México por estados

Estado	Número de pinos
Aguascalientes	2
Baja California	14
Campeche	ninguno
Coahuila	11
Colima	ninguno
Chiapas	11
Chihuahua	12
Durango	16
Guanajuato	3
Guerrero	10
Hidalgo	12
Jalisco	17
México	17
Michoacán	16
Morelos	9

Estado	Número de pinos
Nuevo León	12
Oaxaca	18
Puebla	15
Quintana Roo	ninguno
Querétaro	5
San Luis Potosí	5
Sinaloa	9
Sonora	7
Tabasco	ninguno
Tamaulipas	6
Tlaxcala	8
Veracruz	12
Yucatán	ninguno
Zacatecas	12

Fuente: Martínez, Maximino, *Los Pinos Mexicanos*, págs. 57-61, 1948.

Capítulo 3. Antecedentes

El enorme potencial de aplicación de los nanotubos de carbón ha conducido a la búsqueda de métodos y materiales novedosos para la producción de nanotubos carbón que sean de buena calidad (alta cristalinidad) y en forma masiva mediante técnicas simples y rentables. El método de spray pirolisis ampliamente utilizado en la preparación de películas delgadas de metales [28], óxidos metálicos [29], etc. Recientemente esta técnica ha atraído la atención debido a la posibilidad de obtener nanotubos de carbón de mayor longitud en una escala comercial [30]. Aunado a la simpleza del método de Spray pirolisis, el utilizar fuentes de carbón de origen botánico que son sustancialmente más económicos que los hidrocarburos derivados del petróleo permite proponer la producción de nanotubos de carbón de manera eficiente y rentable.

Sharon y colaboradores [31] reportaron la síntesis de nanotubos de carbón de capa múltiple (MWCNTs) pirolizando vapor de alcanfor en un intervalo de temperatura (750-1050 °C) empleando partículas metálicas de Fe, Co, y Ni como catalizadores. Sharon además ha reportado la síntesis de fullerenos [32] y nanoesferas [33] a partir de alcanfor. Estos materiales han encontrado aplicación principalmente en la fabricación de ánodos de baterías secundarias de litio y celdas de combustibles alcalinas debido a su considerable potencial negativo y buena estabilidad en el ciclo carga-carga.

Kumar y Ando [34] reportaron la síntesis de nanotubos de carbón vaporizando alcanfor soportado en una zeolita de sílice impregnada con Fe-Co como catalizadores. Presentan que se dio crecimiento de CNTs en un intervalo temperaturas desde 550 hasta 1000 °C a presión atmosférica. Ellos mencionan que hacer CVD con alcanfor a baja presión permite la completa inhibición de MWCNTs y forma SWCNTs exclusivamente.

Robert J. Andrews y colaboradores [35] sinterizaron SWCNTs mediante CVD utilizando alcanfor y sus análogos (canfeno, norcanfor, camforquinona) así como un catalizador de óxido de aluminio Fe/Mo. Andrews propone un mecanismo de crecimiento parecido al propuesto para la formación de CNTs en CVD utilizando benceno como precursor. Ellos mencionan que hay una relación entre el punto de ebullición del precursor y la calidad de

los nanotubos: entre mayor sea el punto de ebullición menor será la relación I_D/I_G , y por lo tanto, la calidad del nanotubo mejora.

Existen reportes sobre el uso de aguarrás directamente como fuente de carbón en la síntesis de nanotubos de carbón. Rakesh y colaboradores han reportado la síntesis de nanotubos de carbón por spray pirolisis de aguarrás en función de la temperatura en un intervalo de 500-900 °C utilizando catalizadores bimetálicos Co-Fe soportados sobre partículas de sílica gel, lo cual mejora la calidad, cantidad y uniformidad de los CNTs [36, 37]. En este estudio no presentan ningún análisis de la composición química del aguarrás utilizado por lo que no pueden correlacionar la formación de las nanoestructuras sintetizadas respecto a la estructura química del precursor utilizado.

A.K. Chatterjee y colaboradores [38] presentaron la síntesis de nanotubos de carbón mediante CVD utilizando aguarrás como precursor y un catalizador de Co preparado mediante la descomposición de nitrato de cobalto en presencia de urea. Esta combinación propicio el abundante crecimiento de CNTs de baja resistencia y altamente densos. Esta baja concentración en los CNTs es una característica muy atractiva para aplicaciones en electroquímica y electrónica.

Capítulo 4. Metodología experimental y caracterización

4.1 Método de Spray Pirolisis para la síntesis de nanotubos de carbón

El sistema spray pirolisis (ver figura 4.1) consiste en un tubo de cuarzo de 11 mm de diámetro interno y 450 mm de longitud unido a un nebulizador médico (Hospitak, mod. HK950) que se utiliza para obtener pequeñas gotas de mezcla de hidrocarburo/catalizador. Se utiliza argón como gas acarreador para generar la mezcla de hidrocarburo botánico/ferroceno en el nebulizador. El tubo de cuarzo se calienta hasta la temperatura de operación (700-1000°C) en un horno cilíndrico modelo Thermolyne 1200 con un controlador de temperatura muy preciso (± 1 K). Un recipiente se llena con 25 ml del hidrocarburo botánico: aguarrás, alfa-pineno (98% Aldrich) o beta-pineno (98% Aldrich); y 0.93g de ferroceno (98% Aldrich) para lograr una concentración de 0.02 moles/L de hierro. Se utiliza una bomba peristáltica para el llenado del nebulizador manteniendo un volumen constante de 4 cc en el mismo. Argón (99.99% Praxair) es usado como gas de arrastre y su flujo es regulado por un controlador de flujo másico.

Después de que la temperatura se estabiliza, se alimenta argón al nebulizador y la mezcla de hidrocarburo/catalizador entra al tubo de cuarzo sin previo calentamiento. La solución del precursor se rocía durante un periodo de entre 25 y 30 minutos con un flujo de argón de $5 \text{ dm}^3/\text{min}$ para todos los experimentos. Una vez que se realiza la pirolisis de la mezcla reactiva, el tubo de cuarzo se enfría bajo un flujo de argón de $0.4 \text{ dm}^3/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura ambiente o simplemente se deja enfriar por un periodo de 30 minutos aproximadamente. Posteriormente la película formada en el interior del tubo conformada por nanotubos de carbón es removida por medios mecánicos que pueden ser una escobetilla o un raspador metálico.



Figura 4.1 Método spray pirolisis para la síntesis de nanotubos de carbono.

4.2 Microscopia Electrónica

La interacción de la muestra con los electrones incidentes es lo que hace posible la microscopia electrónica. Los electrones energizados dentro del microscopio golpean la muestra y ocurren varias reacciones como se muestra en la figura 4.2. Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM). Los elementos desprendidos en la parte superior de la figura 4.2 son característicos del SEM y los elementos desprendidos en la parte inferior son característicos del TEM.

Los electrones reflejados son causados por un electrón incidente que choca con un átomo en la muestra que es casi normal a la senda del electrón incidente. El electrón incidente, por consecuencia, es reflejado 180 grados. La producción de estos electrones reflejados varía directamente con el número atómico de la muestra. Esta diferencia de producción es lo que causa que elementos con mayor número atómico parezcan más brillantes que aquellos con menor número atómico. Este tipo de interacción es utilizada para diferenciar partes de una muestra que tiene promedios diferentes de número atómico.

Los electrones secundarios son causados por un electrón incidente que pasa cerca de un átomo de la muestra, lo suficientemente cerca para ceder algo de su energía a un electrón de más baja energía. Esto ocasiona una pequeña pérdida de energía y cambio de dirección en el electrón incidente además de una ionización del electrón en el átomo de la muestra. Este electrón ionizado deja el átomo con una energía cinética muy pequeña (5 eV) y es denominado electrón secundario. Cada electrón incidente puede producir varios electrones secundarios. Estos electrones secundarios sirven para estudiar los cambios de la topografía de la muestra ya que debido a su baja energía, solo los electrones que están muy cerca de la superficie (<10nm) pueden dejar la misma y ser examinados. Cualquier cambio en la topografía de la muestra mayor a la mencionada variara la producción de electrones secundarios, los cuales son medidos y contados.

Los electrones Auger y los rayos X son causados por el mismo fenómeno. Debido a la pérdida de energía de la muestra después de haber emitido un electrón secundario, el átomo que emitió el electrón secundario (de baja energía) ahora tiene una vacante para otro electrón de baja energía; un electrón de mayor energía del mismo átomo puede caer a un nivel de energía menor, llenando así esta vacante. Al caer el electrón éste emite energía (rayos X) y electrones de baja energía (electrones Auger) para compensar el excedente de la misma. Los electrones Auger y los rayos X tienen una energía característica, única dependiendo del elemento del cual fueron emitidos y son utilizados para conocer información acerca de la composición de la muestra.

Los electrones no dispersados son los que han sido transmitidos a través de la delgada muestra sin ninguna interacción dentro de la muestra. Estos son utilizados para medir el espesor de la muestra, entre mayor espesor tenga la muestra, menor será el número de electrones no dispersados. Los electrones dispersados elásticamente son electrones incidentes que han sido deflectados de su camino original sin pérdida de energía y sirven para conocer información acerca de la orientación, arreglos atómicos y fases presentes en el área examinada. Los electrones dispersados inelásticamente son electrones incidentes que han sido deflectados de su camino original y han sufrido una pérdida de energía en el proceso y se utilizan para obtener información acerca de la composición y las uniones que existen en la región de la muestra examinada.

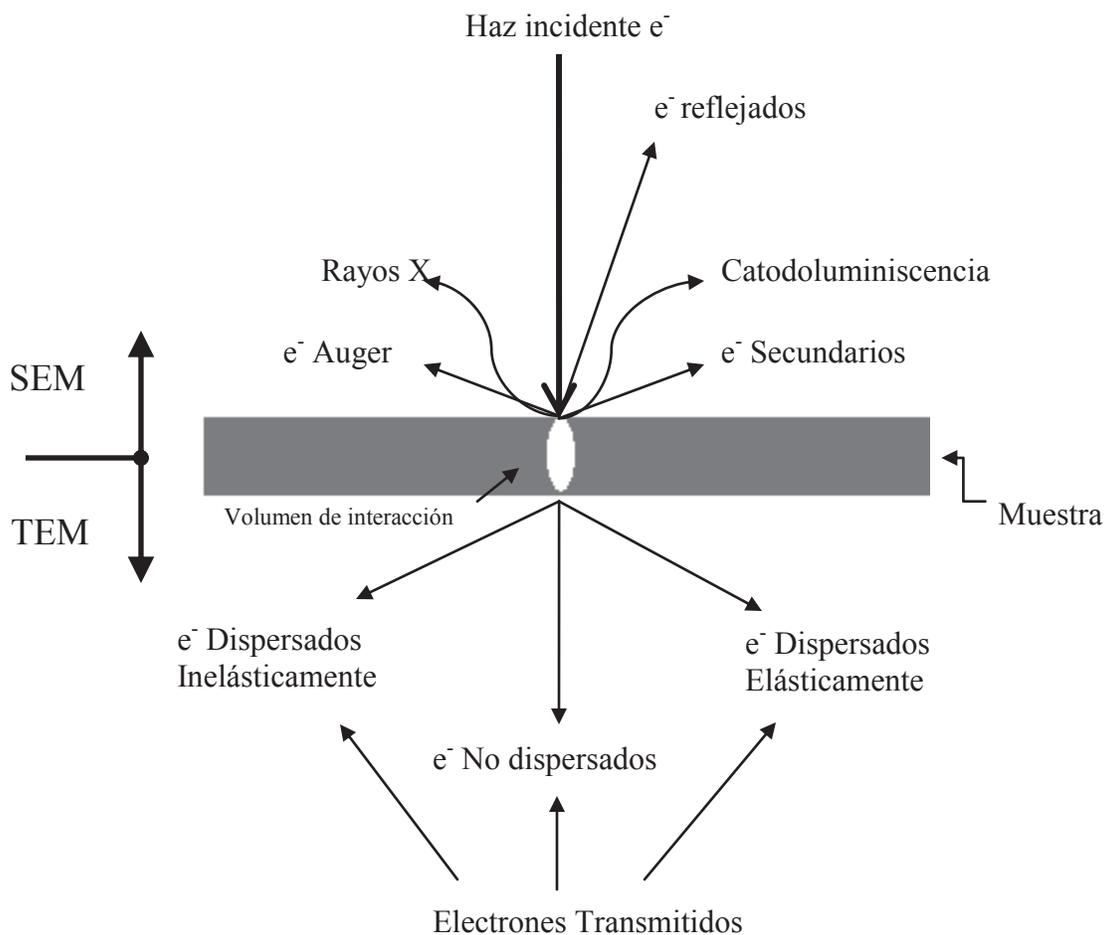


Figura 4.2 Grafico de las diversas interacciones muestra / haz incidente

4.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el

dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más [39].

Los electrones incidentes, llamados electrones primarios, tienen energías comprendidas entre unos cientos de eV y 100 KeV. Al alcanzar la muestra interactúan con los átomos de ésta hasta una profundidad que oscila entre algo menos de 100 nm y unas 5 micras, dependiendo de las características del haz y de la muestra. Como resultado de dicha interacción se desprenden de la muestra distintos elementos: electrones secundarios, electrones dispersados, electrones reflejados, rayos x, luz visible, etc. Un SEM puede tener detectores para cada tipo de señal producida, pero lo más frecuente es detectar los electrones secundarios. De éstos se analizan los de baja energía (unos 50 eV) que son los generados a unos pocos nanómetros de la superficie. La información recogida de cada punto bombardeado en la muestra es procesada electrónicamente y convertida en un píxel de una pantalla. Rastreando la muestra se consigue una imagen completa de ésta. El resultado es una imagen tridimensional de la superficie. La resolución de un microscopio depende de la longitud de onda de la radiación que se utiliza, de forma que si la distancia que separa dos puntos es menor que la longitud de onda de la radiación que los ilumina no será posible diferenciarlos. Esto determina que la resolución de un SEM sea mucho mayor que la de un microscopio óptico: la longitud de onda asociada a los electrones que se usan en este tipo de microscopios es de unos 0,5 angstroms, mientras que en el caso de la luz visible está comprendida entre 400 y 700 nm. La figura 4.3 muestra una imagen de un SEM y su principio de funcionamiento.

El equipo utilizado para esta caracterización es un microscopio electrónico de barrido marco JEOL modelo JSM5800 IV, como el mostrado en la figura 4.3, el cual cuenta con un analizador EDAX.

4.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con átomos pesados, y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. Este equipo permite aumentar la imagen 1 millón de veces.

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes: Cañón de electrones, sistema de lentes y pantalla fluorescente. Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío. El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que este. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt. El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de este y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio. La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda visible.

El equipo con el que se llevó a cabo esta caracterización es un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM-200, como el mostrado en la figura 4.4, el cual incorpora analizadores EDAX y EELS.

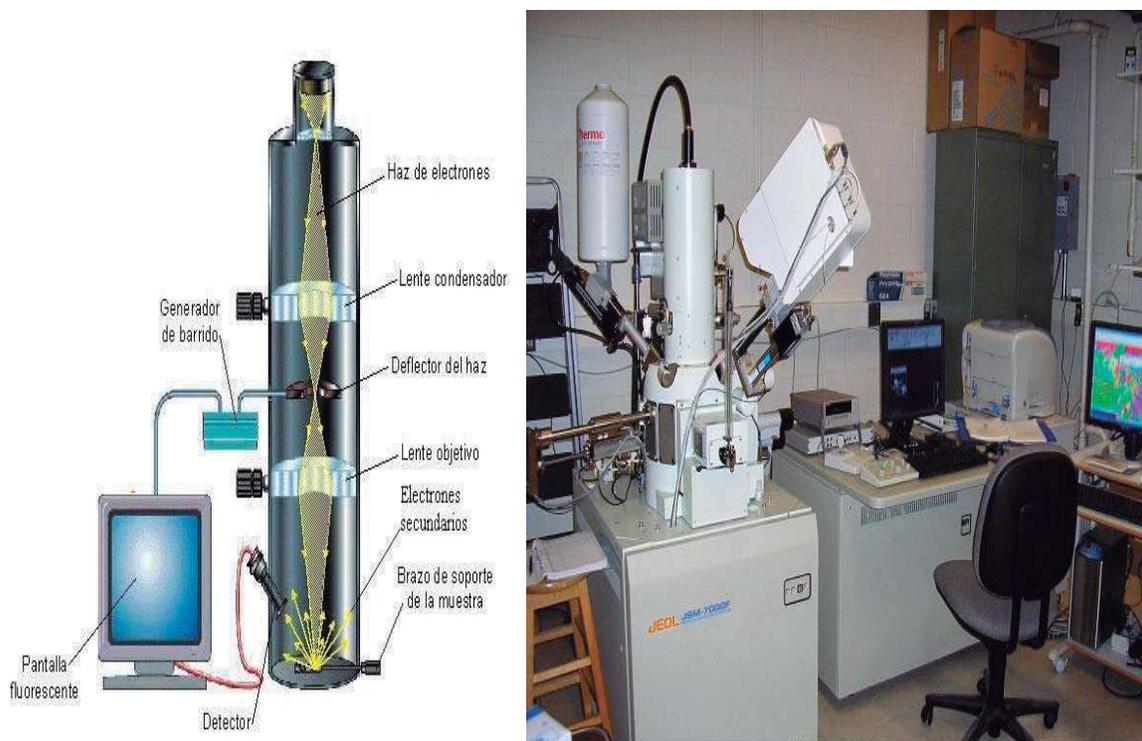


Figura 4.3 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

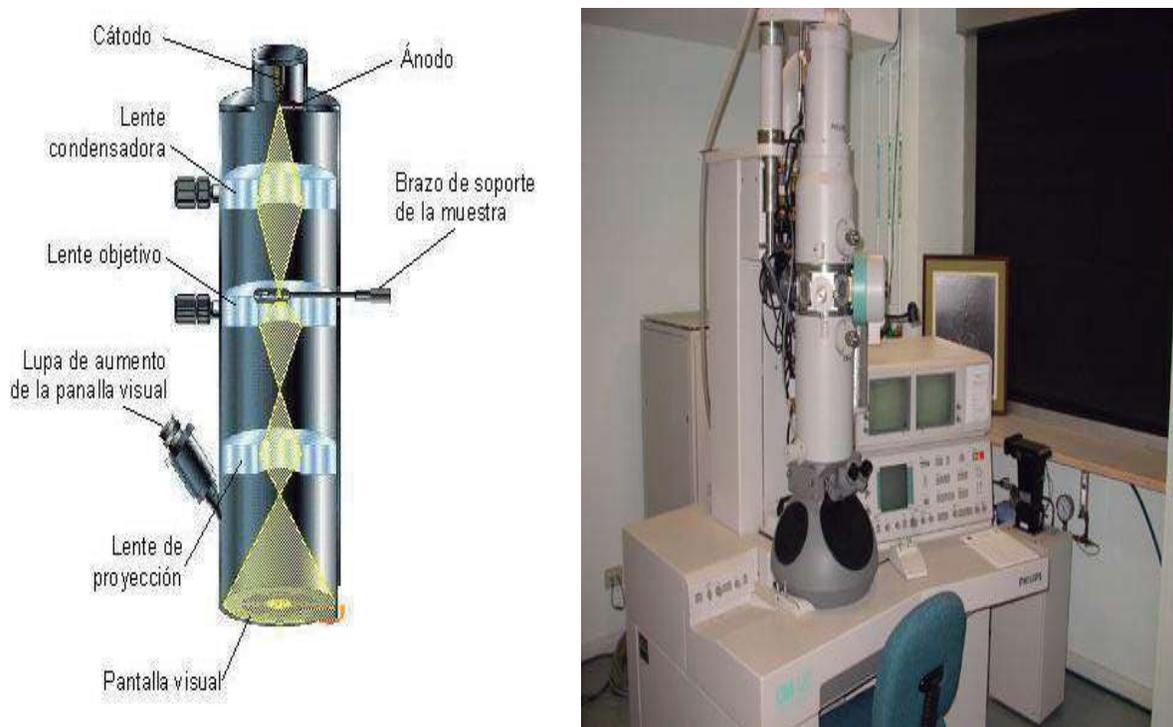


Figura 4.4 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

4.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

La difracción de rayos X es una técnica extremadamente importante en el campo de la caracterización de materiales para obtener información a nivel atómico acerca de materiales cristalinos y no-cristalinos (amorfo). En 1912, Max von Laue descubrió la interferencia de los rayos X en los cristales, lo que le permitió determinar con exactitud las longitudes de onda de dichos rayos y sentar las bases para el estudio de la estructura interna de los cristales. En 1913, W. L. Bragg estableció las condiciones necesarias para la difracción de una manera matemática muy simple (la ley de Bragg), lo cual le permitió hacer la primera determinación completa de la estructura de un cristal [40]. La ley de Bragg es la ecuación básica para la cristalografía de rayos X.

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores, estos remiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con la misma frecuencia (en realidad debido a varios efectos hay pequeños cambios en su frecuencia). Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh (o dispersión elástica). Los rayos X remitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Este es el fenómeno de la difracción. El fenómeno de difracción es debido esencialmente a la relación de fases entre dos o más ondas. Las diferencias de camino óptico conducen a diferencias de fase y estas diferencias de fases producen un cambio en la amplitud. Cuando dos ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí, ya sea porque sus vectores sean cero o porque estos sean igual en magnitud pero en sentido contrario. Por el contrario, cuando dos ondas están en fase, la diferencia de sus caminos ópticos es cero o un número entero de la longitud de onda. La difracción de rayos X ocurre sólo cuando la longitud de onda es del mismo orden que los centros de dispersión, así para estas ondas electromagnéticas se necesitan rejillas de dispersión del orden de los Å. Sólo en la naturaleza, y en específico, en las separaciones interatómicas se encuentran estas distancias.

Un rayo difractado se puede definir como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados reforzándose mutuamente uno a otro. Esta situación está representada en la figura 4.5. En este caso, una serie de planos paralelos de redes cristalinas están separados por distancias iguales d . La diferencia en el camino de los rayos reflejados desde planos adyacentes es $2d \sin \theta$ cuando θ es medido desde el plano. Una interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Se debe cumplir para que haya difracción que $\lambda < 2d$.

Para satisfacer la ley de Bragg es necesario escanear en longitud de onda λ o en ángulo θ y los métodos de difracción para análisis estructurales de cristales están diseñados para cumplir esto. En el método de Laue un monocristal se mantiene estacionario y se hace incidir una emisión de rayos X de longitudes de ondas continuas. El cristal selecciona y difracta los valores de λ para los cuales los planos existentes de espaciado d y ángulo incidente θ satisfagan la ley de Bragg. Este método es conveniente cuando se quiere determinar la orientación del cristal y su simetría y es prácticamente nula su utilización para determinaciones estructurales de cristales. En el método del cristal rotatorio, un monocristal se hace rotar en un eje fijo y se irradia con un haz de rayos X monocromáticos. La variación del ángulo θ hará que varios planos atómicos sean llevados a posiciones tales que este nuevo ángulo con una λ dada cumpla con la ley de Bragg.

La relativa escasez de los cristales verdaderamente bien formados y la dificultad de llevar a cabo la orientación precisa requerida por los métodos de Laue y de cristal giratorio llevaron al descubrimiento del método del polvo en la investigación de la difracción por rayos X. En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo, en forma de eje acicular de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. Esta aguja o muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del

haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición. Cuando el haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se producen simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos con su espaciado característico existen muchas partículas cuya orientación es tal que forman el ángulo θ apropiado con el rayo incidente, de tal manera que satisface la ley de Bragg. La geometría experimental utilizada en el método del polvo esta ilustrada en la figura 4.6.

En los últimos años la utilidad del método del polvo ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido como consecuencia de la introducción del difractómetro de rayos X. Este instrumento utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada, como se hace en el método de polvo fotográfico, pero registra la información en una cinta de papel. La muestra para el análisis difractométrico se prepara reduciéndola a polvo fino, que se extiende uniformemente sobre la superficie de un porta muestras de vidrio, usando una pequeña cantidad de aglomerante adhesivo. El instrumento está construido de tal manera que el porta muestras, cuando se sitúa en posición, gira sobre un brazo hasta registrar los rayos X reflejados. Cuando el instrumento se sitúa en posición cero, el haz de rayos X es paralelo al porta muestras y pasa directamente al tubo contador. El porta muestras y el tubo contador se mueven mediante engranajes distintos, de tal manera que mientras el porta gira un ángulo θ , el tubo contador gira 2θ . El propósito de este montaje es mantener una relación tal entre la fuente de rayos X, muestra y tubo contador que no le sea posible al vidrio porta cortar ninguna reflexión.

El equipo empleado para llevar a cabo la caracterización por XRD es un difractómetro de rayos X D5000 Siemens (0-0) con cámara baja y alta temperatura (168 a 1600 °C) y detector de posición (12 grados simultáneos).

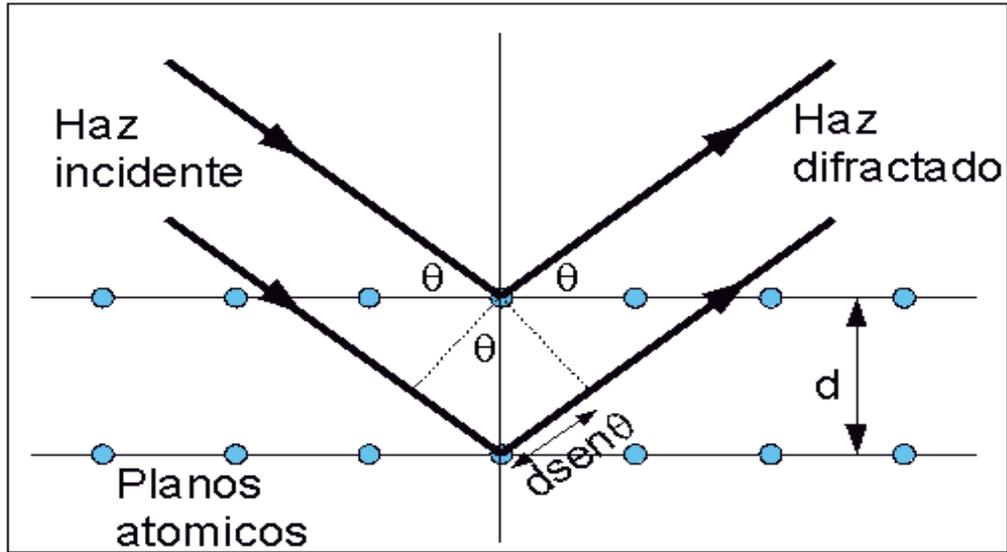


Figura 4.5 Derivación de la ley de Bragg. d es el espaciamento entre platos atómicos

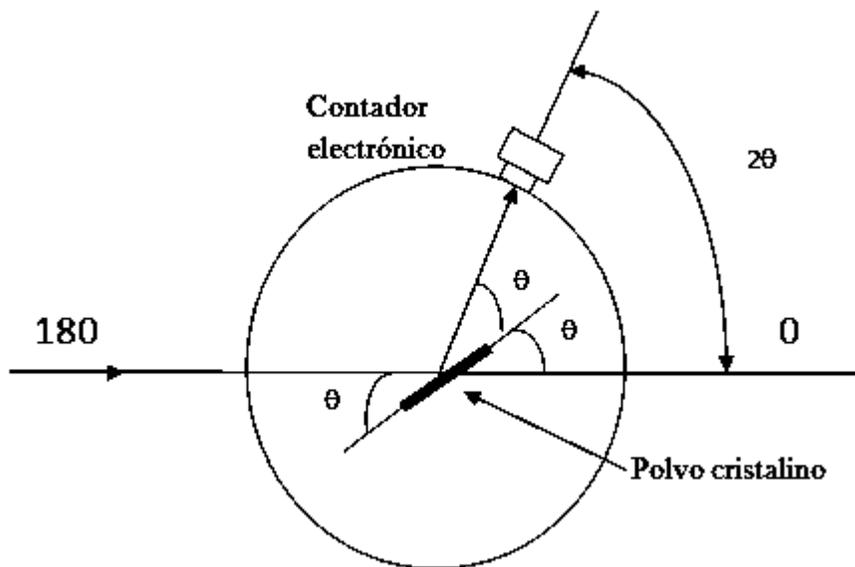


Figura 4.6 Geometría de un difractómetro de rayos X.

4.4 Espectroscopia Raman

4.4.1 Fundamentos generales

Cuando una estructura poliatómica se ilumina por un rayo láser (radiación monocromática del espectro visible), se observan varios fenómenos: la reflexión de luz, absorción, transmisión y dispersión de fotones. Se distinguen la dispersión elástica de fotones (dispersión Rayleigh) y la inelástica (Raman). En el proceso de dispersión elástica, los fotones esparcidos tienen la misma energía que los fotones incidentes.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva

4.4.2 Breve Descripción del efecto Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman (ver Figura 4.7) en el año 1928, lo que supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno [41] se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas del agua. En 1923, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y en alcoholes purificados, uno de sus alumnos observó un cambio de color en un rayo de luz solar al ser filtrado y atravesar, el y su equipo no fueron capaces de eliminar este efecto y por tanto sospecharon que el fenómeno

era una propiedad de la sustancia. Tras realizar diversos estudios durante los cinco años siguientes, Raman y su discípulo Krishnan, publicaron el famoso artículo en la revista *Nature* en 1928, en el que describen este nuevo tipo de radiación secundaria [42].



Figura 4.7 Chandrasekhara Venkata Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía [43]. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces

existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 4.8

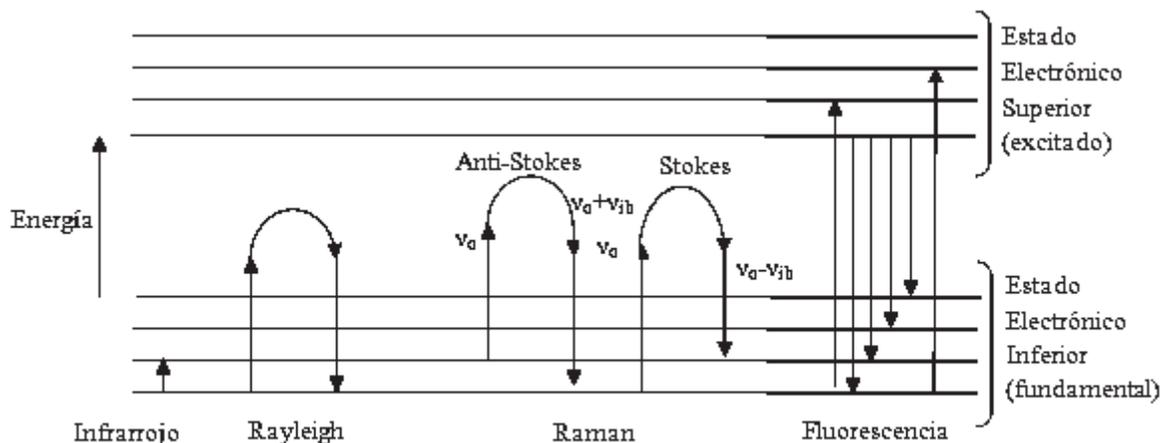


Figura 4.8 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones en estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula,

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
 - Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, que después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;
 - Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno mayor de energía y después del choque pasa a este estado; el fotón dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de calores frecuencia ν_r características de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\nu = \nu / c = 1 / \lambda \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Como se observa en la figura 4.9, el espectro Raman [44] está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

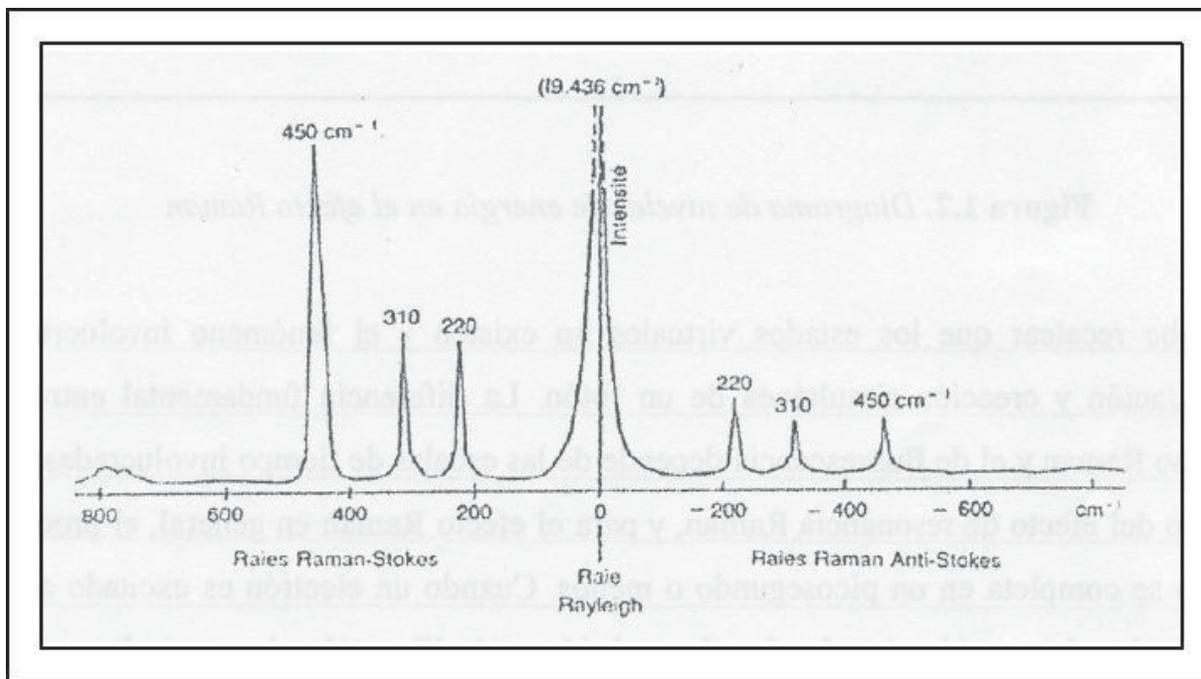


Fig.ura 4.9 Banda Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, como se muestra en la fig. 4.10, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del laser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$\nu = (\nu - \nu_0) / c [\text{cm}^{-1}]$$

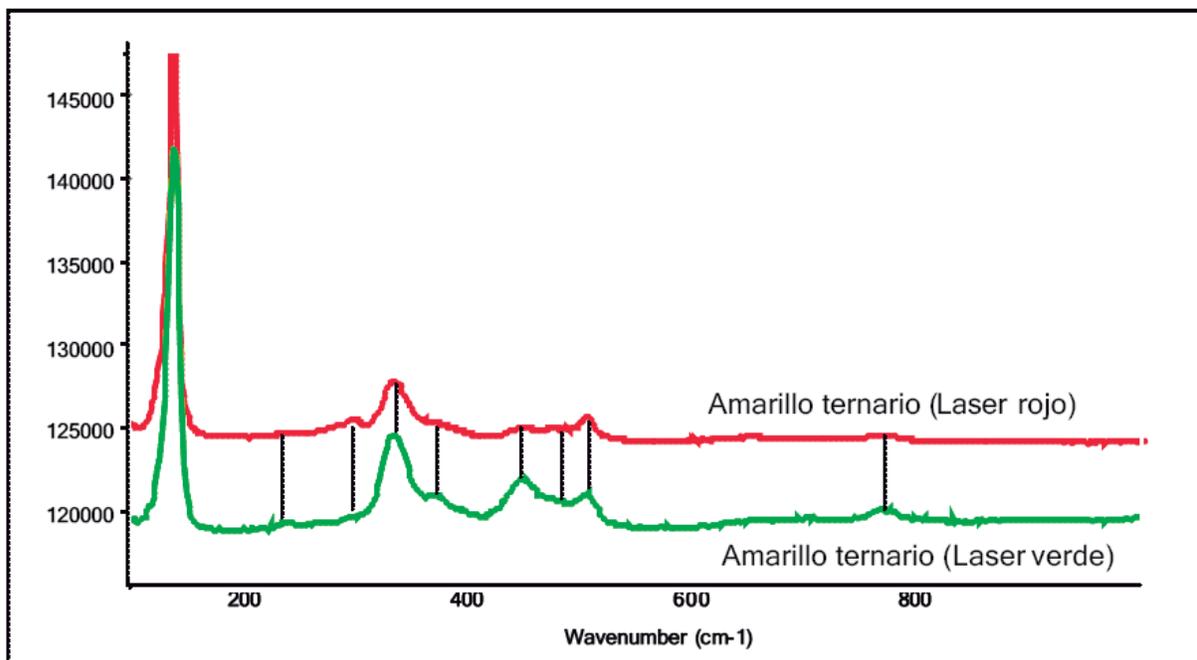


Figura 4.10. Espectros del amarillo ternario obtenidos con laser rojo y laser verde en los que vemos que las bandas Raman aparecen en las mismas posiciones frecuenciales en ambos casos.

La figura 4.11 muestra los espectros Raman [45] de distintos materiales de carbono con hibridación sp^2 , incluidos NTCs (SW y MW), excitados con un láser de 1,58 eV de energía. Partiendo del espectro de grafito HOPG, que presenta una banda intensa sobre 1600 cm^{-1} , correspondiente a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada G y otra banda más débil, sobre 2650 cm^{-1} , denominada G' correspondiente a un sobretono (segundo orden), vemos que en el espectro del grafito policristalino se observa además una intensa banda en la zona de 1300 cm^{-1} , denominada D ("*Disorder induced*"). Esta banda no es permitida en Raman en el caso de una lámina perfecta e infinita de grafito, pero la presencia de vacantes, defectos, tamaño finito de la red, etc., en suma, la pérdida de simetría traslacional en la red 2D del grafito hace que pueda observarse en el espectro Raman. Por su parte, el espectro Raman de MWCNT muestra bandas D y G, aunque con anchuras diferentes de las del grafito policristalino, y también la banda G', que en el caso de la figura es extremadamente débil, pero que normalmente tiene intensidad similar a la correspondiente banda G' de los otros compuestos de carbono sp^2 . La banda D es indicadora de la presencia de

defectos en las paredes, de manera que de la relación de intensidades entre las bandas D y G puede extraerse información sobre el número de defectos.

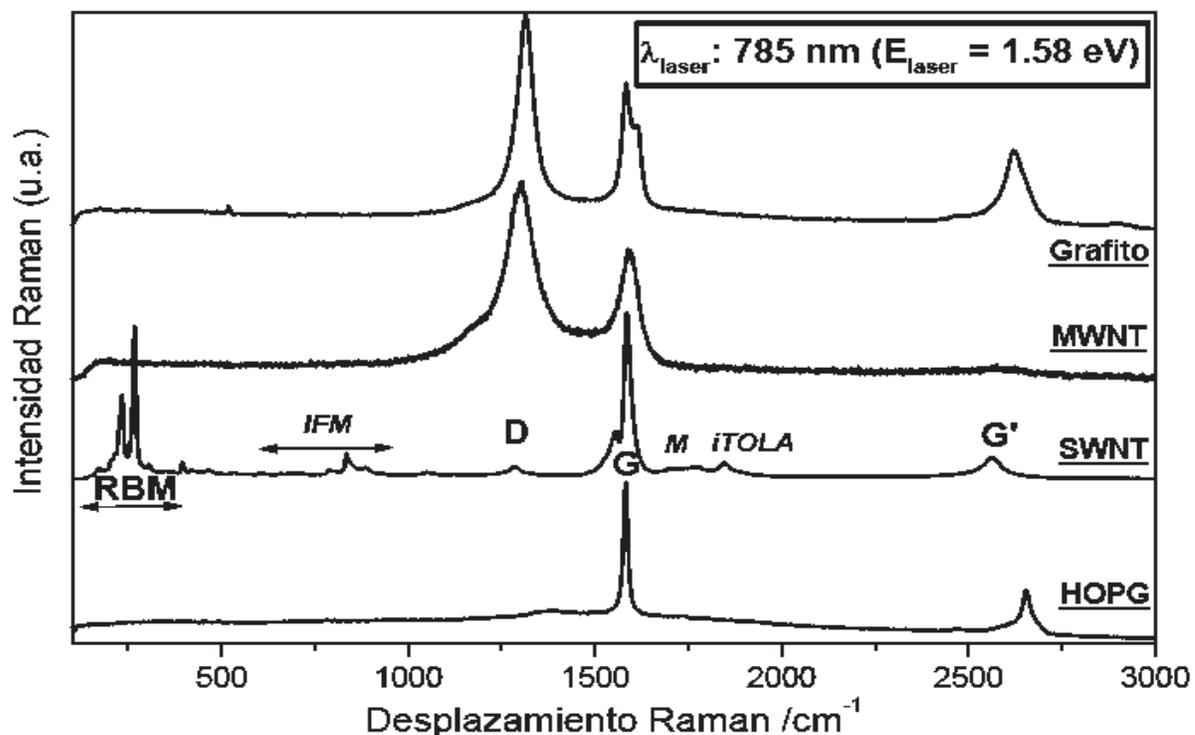


Figura 4.11 Espectro Raman de NTCs de pared única (SWNT) (CNI Technology Co.) y de pared múltiple (MWNT) comparados con los espectros Raman de grafito HOPG (*"Highly Oriented Pyrolytic"*) y de grafito policristalino.

En particular, se examinan las bandas debidas a: 1) los modos de respiración radial (*"Radial Breathing Modes"*, RBM) característicos de los nanotubos de pared única, de los de los que se extrae información sobre el diámetro y quiralidad de los mismos; 2) la banda tangencial G, cuyo perfil indica el carácter metálico o semiconductor de los NTCs; y 3) las bandas D (*"Disorder-induced"*) y G' (sobretono de D). Del comportamiento dispersivo de las dos últimas bandas se extrae información sobre la estructura fina de las bandas de valencia y conducción de los NTCs.

Para este trabajo, se empleó un equipo Dilor micro-Raman modelo Labram equipado con un láser He-Ne de 20 m, con longitud de onda de 632.8 nm.

Capítulo 5. Resultados y Discusiones

Se realizaron experimentos utilizando el método de spray pirolisis en un intervalo de 700 a 1000 °C, obteniéndose CNTs en todas las temperaturas. Se caracterizaron los materiales producidos con las técnicas antes mencionadas y a continuación se discuten los resultados obtenidos.

5.1 Aguarrás para la síntesis de CNTs

La figura 5.1 muestra los espectros del análisis por espectroscopia Raman de los MWCNTs producidos con una mezcla aguarrás/ferroceno a diferentes temperaturas y observados bajo un laser de He- Ne con una longitud de onda de 632.8 nm a con una potencia de 20 mW, un área de iluminación de 1 μ m y un tiempo de adquisición de 30 segundos. Los cuatro espectros revelan la presencia de bandas en $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las bandas D y G respectivamente. La banda D es el pico simétrico A_{1g} originada por desordenes cristalinos e imperfecciones en las paredes de los MWCNTs. La banda G es asignada al pico del modo tangencial de grafito de alta orientación y simetría E_{2g}. En otras palabras la banda D indica el desorden o imperfecciones en las paredes y la banda G indica el ordenamiento y cristalinidad del material.

Al comparar estas dos bandas (D y G) se tiene una proporción de intensidades I_D/I_G que es comúnmente utilizada como un indicador de la pureza y calidad de los nanotubos de carbón. Generalmente, una proporción menor corresponde a nanotubos de carbón más cristalinos. Un comparativo de las proporciones de las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) en función de la temperatura se observa en la figura 5.2. Un mínimo de 0.49 es alcanzado a 800°C de temperatura. A medida que la temperatura aumenta, esta proporción también aumenta, lo que indica que 800°C es la temperatura optima de síntesis para producir MWCNTs con menos defectos en la superficie.

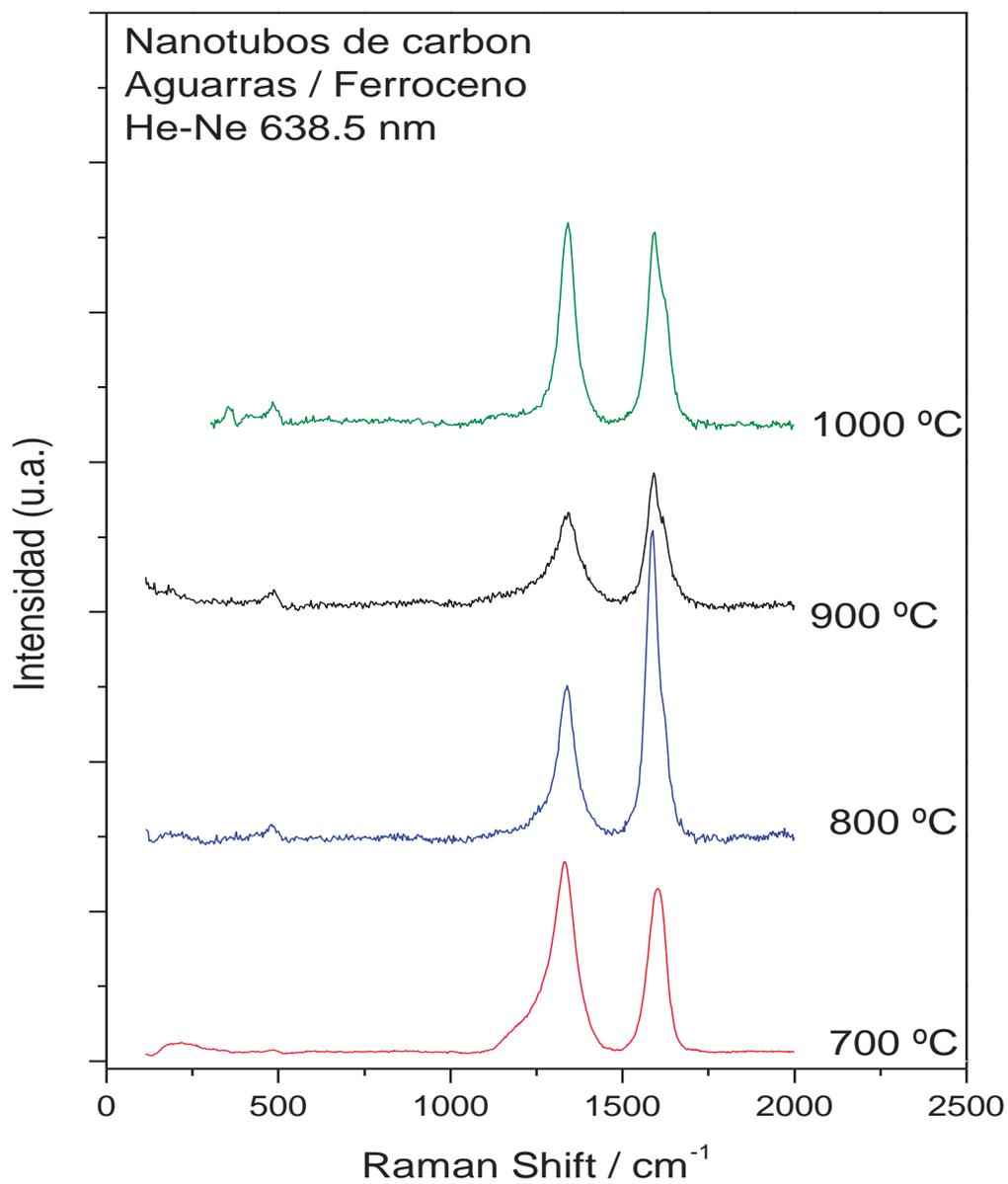


Figura 5.1 Espectros Raman de CNTs producidos con una mezcla aguarrás/ferroceno a diferentes temperaturas

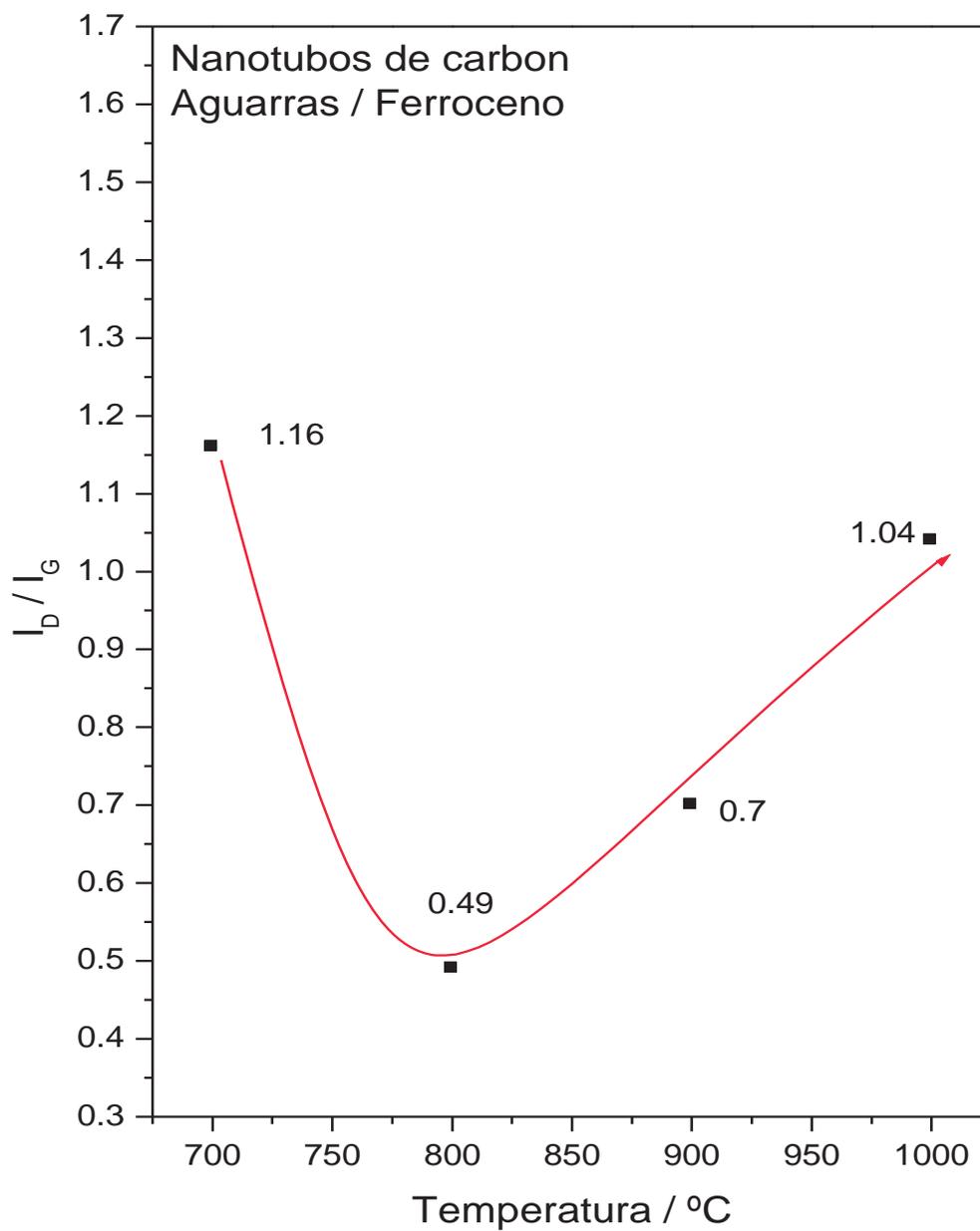


Figura 5.2 Proporción de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) en función de la temperatura para CNTs producidos con una mezcla aguarrás/ferroceno.

La figura 5.4 muestra un análisis de Raman por ambos lados de la película de nanotubos de carbono formados con aguarrás/ferroceno a 800 °C. En el espectro obtenido del lado de la película adherida a la pared del tubo de cuarzo se obtuvo una relación $I_D/I_G = 0.497$. En el lado opuesto, el que corresponde a la parte exterior de la película, se obtuvo un valor de la relación $I_D/I_G = 0.893$. Lo anterior sugiere que el mecanismo de crecimiento de la película de nanotubos de carbón se produce cuando el Fe^{+2} presente en el ferroceno se reduce a Fe metálico, producto de la pirolisis, formando un aglomerado de Fe que se fija al sustrato. El hidrocarburo sufre una descomposición ocasionada por la temperatura de operación, este se piroliza formando moléculas de hidrocarburo más simples las cuales se unen a su vez a las moléculas del mismo tipo y se difunden sobre el aglomerado de Fe a un gradiente de temperatura, produciendo las laminas de grafeno que dan forma a la pared del nanotubo, como se muestra en la figura 5.3. En la medida que el nanotubo crece, las partículas de hierro son difundidas en el interior del tubo conforme este se forma, haciendo que la parte de las películas de CNTs adherida al tubo de cuarzo sea más cristalina, como lo indica el análisis Raman.

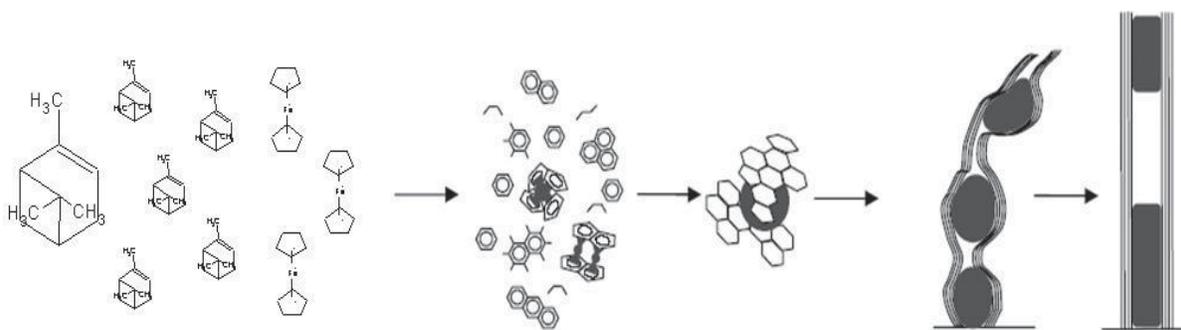


Figura 5.3 Mecanismo propuesto para la formación de nanotubos de carbono.

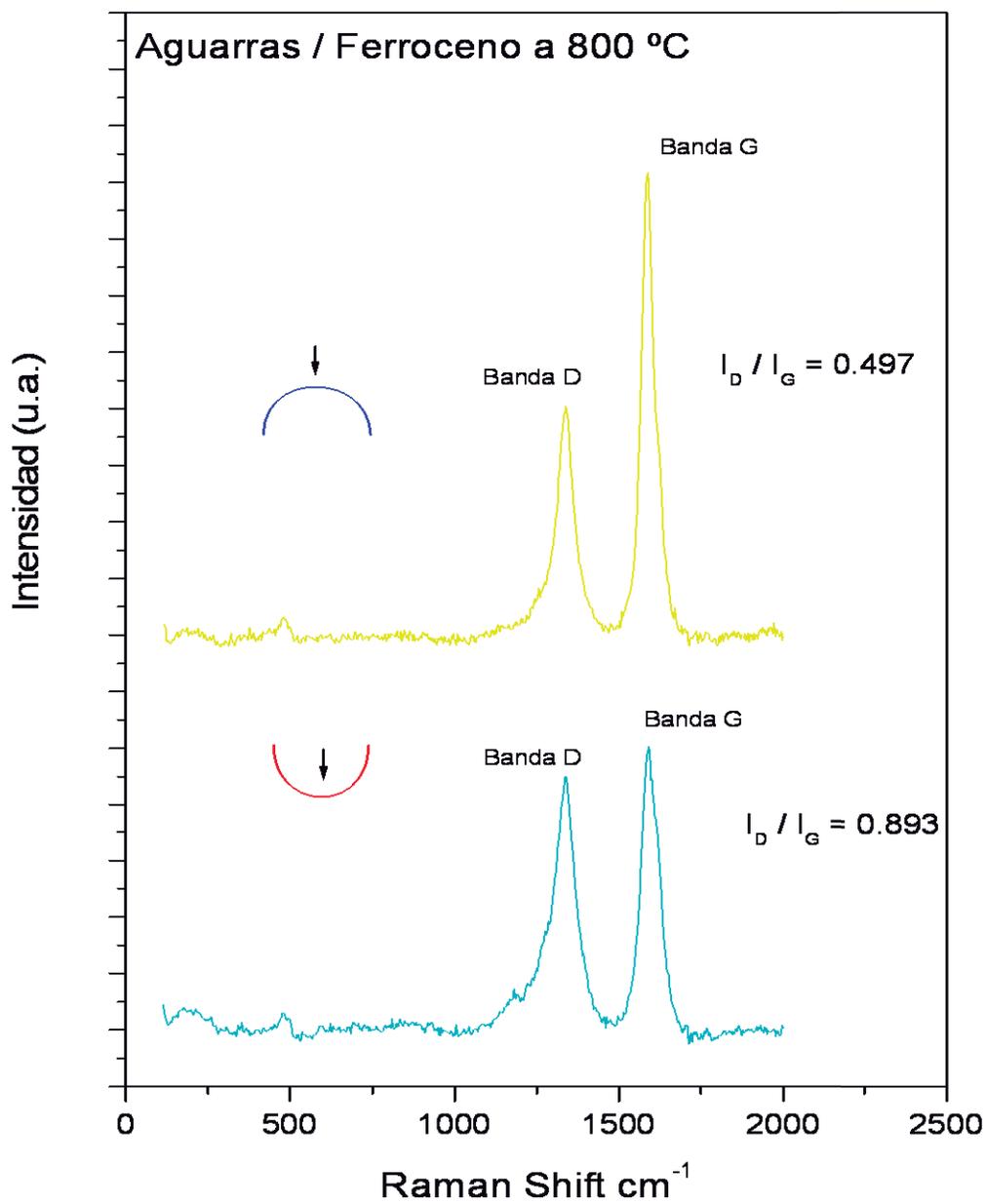


Figura 5.4. Análisis de Raman por ambos lados de la película de nanotubos de carbono formados con aguarrás/ferroceno a 800 °C

La figura 5.5 muestra una secuencia de imágenes de TEM para los CNTs producidos a partir de la mezcla aguarrás/ferroceno a temperaturas de 700 y 800 °C, las cuales fueron tomadas de la sección media del tubo de cuarzo. Como se observa en la figura, a 700 °C los nanotubos son largos y con ciertas deformidades en las paredes, con un diámetro externo de ~50 nm y de 10 nm de diámetro interno. A 800 °C se observan nanotubos aun más largos y con menos deformidades en las paredes, lo que corrobora que la temperatura optima de síntesis para MWCNTs utilizando aguarrás/ferroceno por el método spray pirolisis se alcanza a 800 °C.

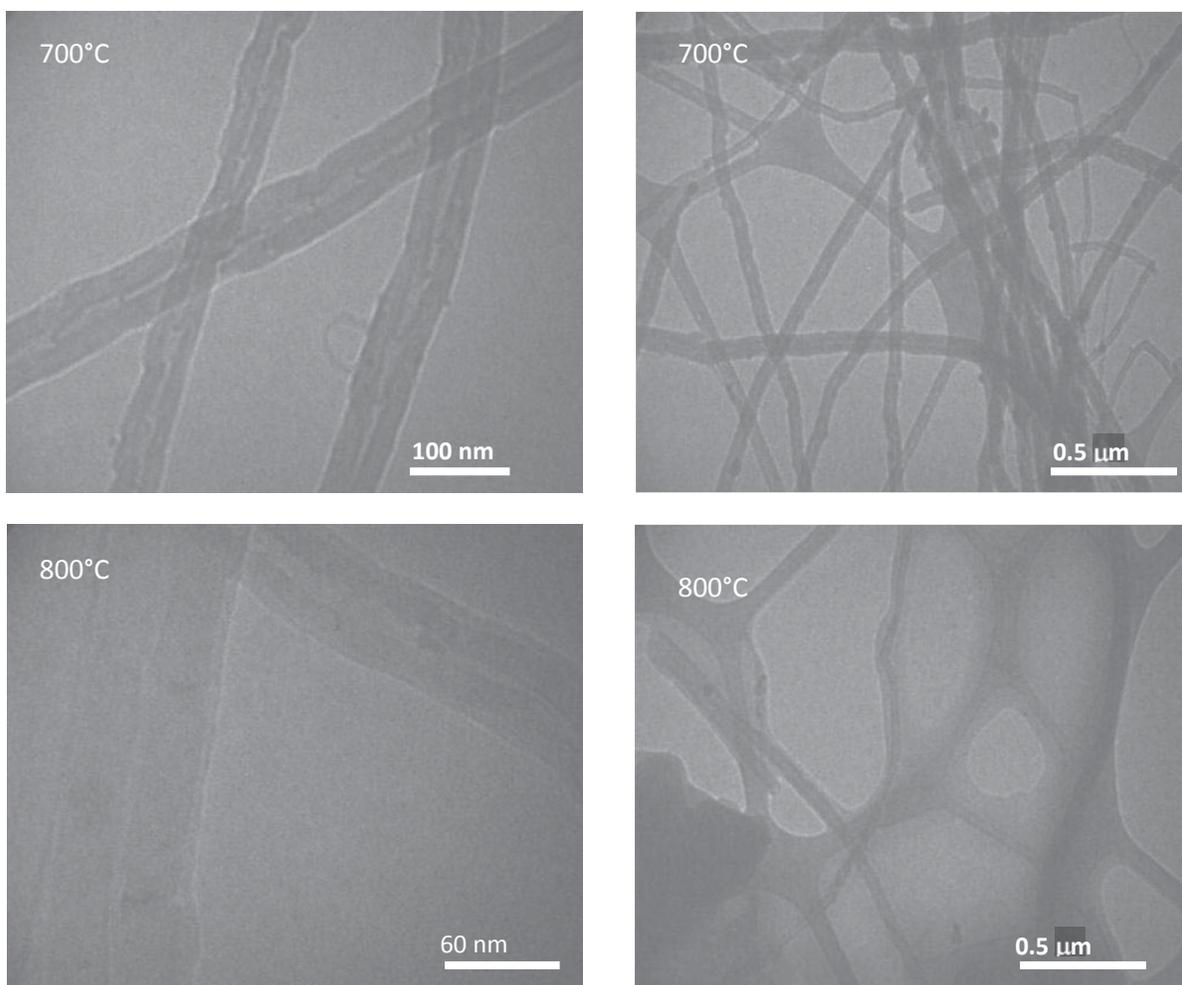


Figura 5.5 TEM de los nanotubos producidos con una mezcla de Aguarrás/Ferroceno a diferentes temperaturas

El aguarrás utilizado en los experimentos anteriores fue caracterizado por cromatografía de gases encontrando un alto contenido de alfa-pineno (83.4%), beta-pineno (8.22%), canfeno (5.51) y limoneno (2.26%). Este hecho sugiere que el componente activo en la síntesis de CNTs puede ser alfa-pineno, lo que nos conduce a evaluar la síntesis de CNT utilizando los componentes principales de aguarrás, alfa-pineno y beta-pineno, individualmente.

5.2 Alfa-pineno para la síntesis de CNTs

En la figura 5.6 se observan los espectros de la espectroscopia Raman para los MWCNTs obtenidos a partir de la mezcla alfa-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas. En todos los casos se observa presencia de bandas a $\sim 1350 \text{ m}^{-1}$ y $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las bandas D y G respectivamente.

Como ya se menciona con anterioridad, la intensidad de la banda D con respecto a la banda G (I_D/I_G) se utiliza comúnmente como referencia del desorden en la muestra. Para este caso, la figura 5.7 muestra dichas relaciones en función de la temperatura. Un mínimo de 0.442 es encontrado a 800 °C, al aumentar la temperatura, la relación I_D/I_G también aumenta y por consiguiente, el desorden se incrementa, lo cual indica que la temperatura óptima de síntesis de nanotubos de carbón de capa múltiple con menos defectos corresponde a 800 °C.

Los resultados de XRD se emplean para determinar el grado de grafitización de los CNTs, basándose en la distancia espacial para el grafito (3.348 nm). Los picos del grafito aparecen en $2\theta = 26.63$ y 42.5 correspondientes a los planos (002) y (100) respectivamente. Los resultados que se muestran en la figura 5.8 indican la intensidad del pico de grafito (002) característicos del ordenamiento hexagonal. Conforme se incrementa la temperatura de síntesis en un intervalo de 700 a 1000 °C, se observa un máximo en el ordenamiento de las capas de grafito a 800 °C, lo que indica que a esta temperatura hay una mayor cristalinidad. Este resultado corrobora lo antes encontrado por espectroscopia Raman en relación a que a 800 °C se alcanza la mayor cristalinidad en los CNTs.

Las imágenes de SEM tomadas de la sección media del tubo de cuarzo después de realizar la síntesis de MWCNTs por spray pirolisis a diferentes temperaturas se muestran en la

figura 5.9. Se puede apreciar las estructuras similares a fibras de los nanotubos con longitudes en el orden de milímetros y su alineación vertical perpendicular al sustrato.

La figura 5.10 muestra una serie de imágenes de TEM que se tomaron de la sección media del tubo de cuarzo para los MWCNTs producidos a partir de la mezcla alfa-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas. A 700 y 800 °C, se muestra la formación de MWCNTs largos y bien definidos. El diámetro exterior promedio es de alrededor de 50 nm. Conforme la temperatura es incrementada a 900 °C, el nanotubo formado se ve más corto, las paredes parecen que les falta continuidad y hay más defectos. A 1000 °C, las paredes de los nanotubos están completamente destruidas y más carbón amorfo es depositado. El análisis TEM muestra claramente que el mejor rendimiento de nanotubos de carbón bien estructurados toma lugar en una temperatura de entre 700 a 800°C.

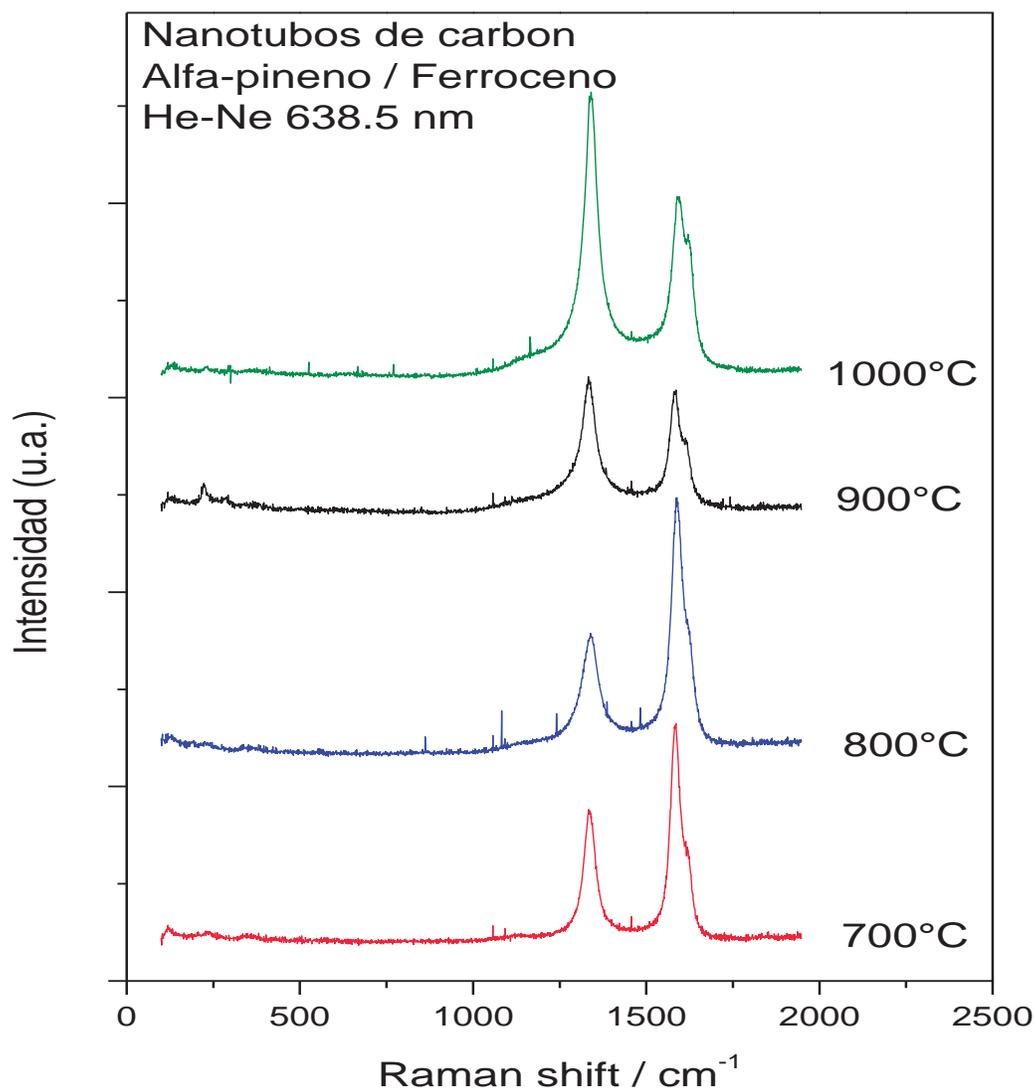


Figura 5.6 Espectros Raman de CNTs producidos con una mezcla alfa-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas

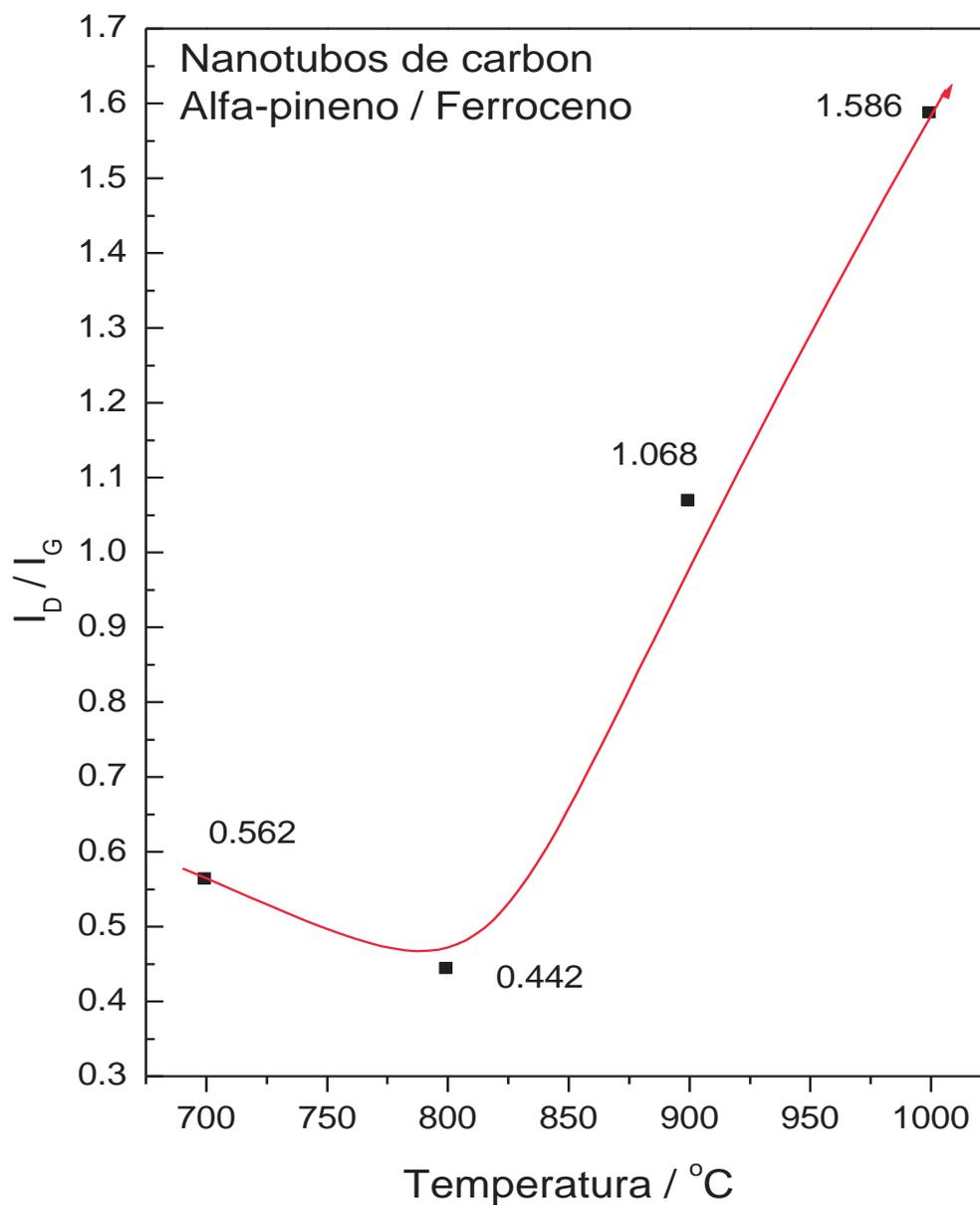


Figura 5.7 Proporción de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) en función de la temperatura para CNTs producidos con una mezcla alfa-pineno/ferroceno.

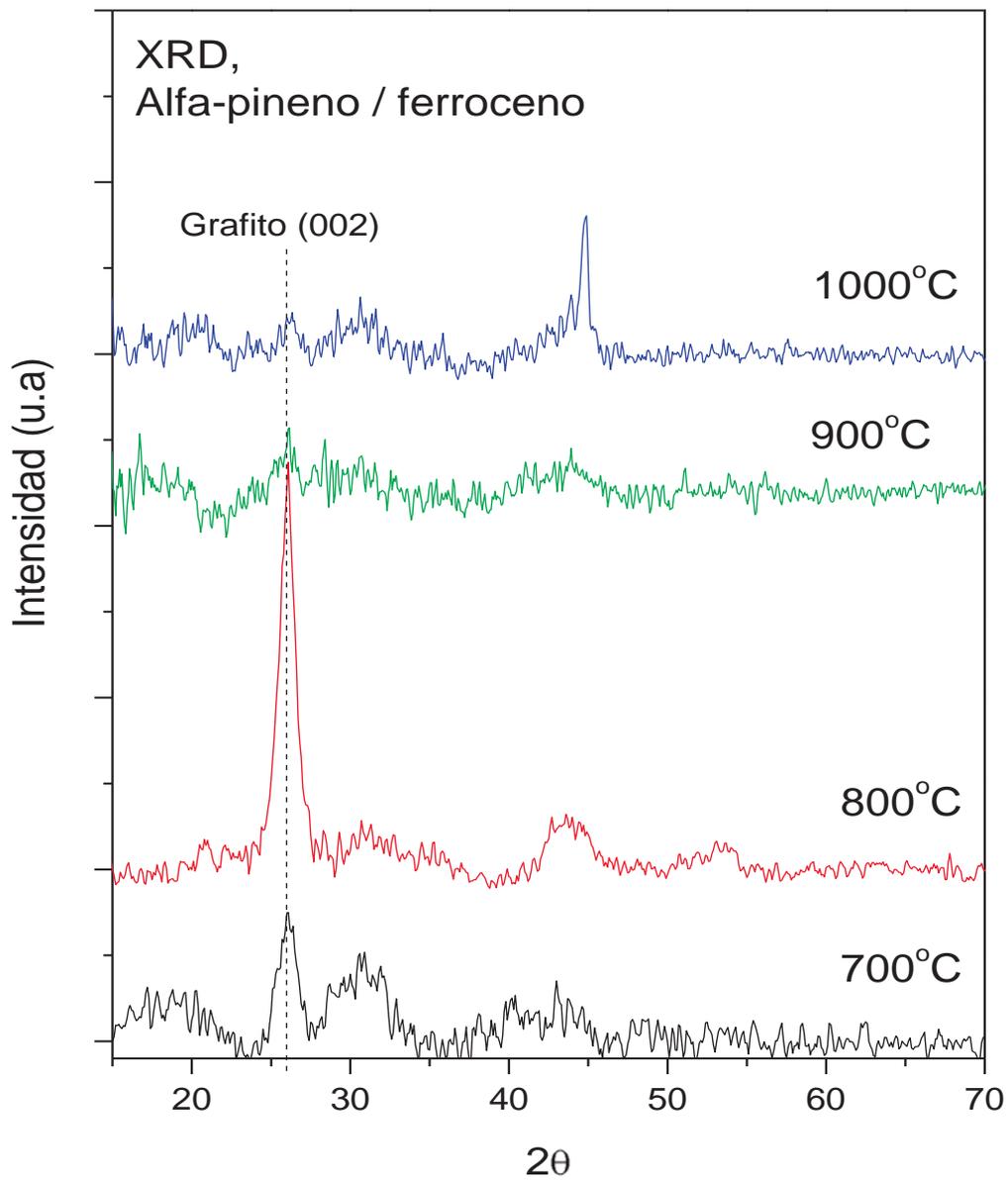


Figura 5.8 Espectros de XRD para los MWCNTs producidos a partir de la mezcla alfa-pineno/ferroceno.

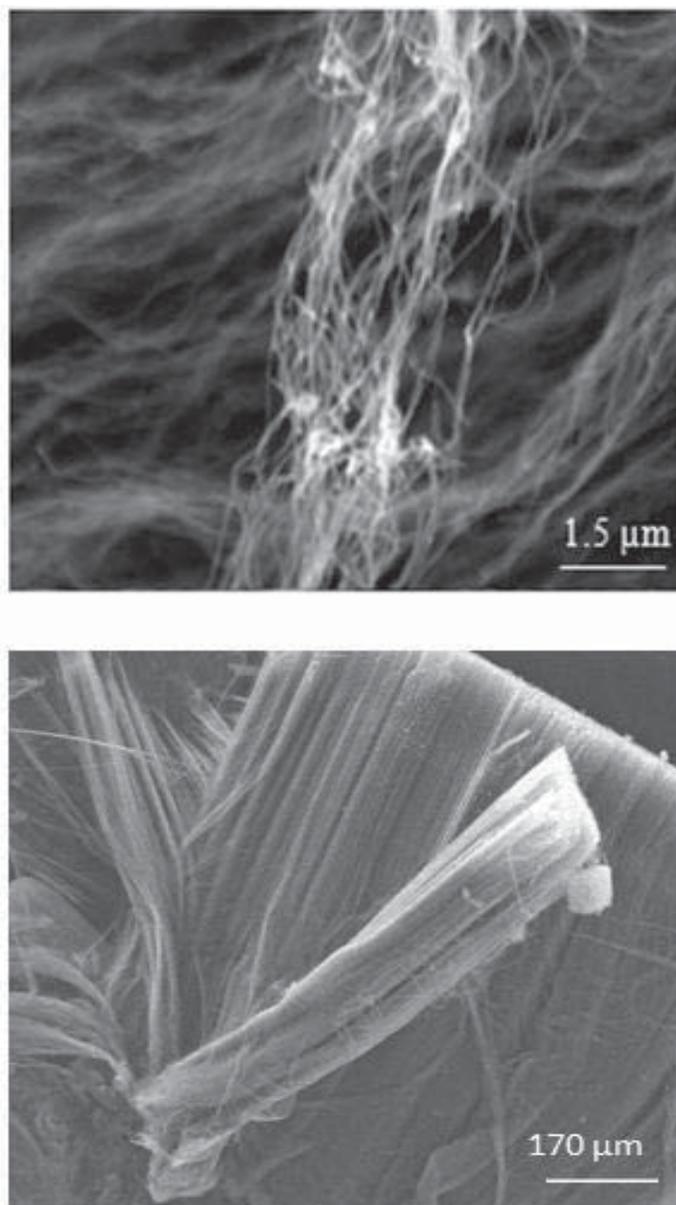


Figura 5.9 SEM de los nanotubos producidos con una mezcla de Alfa-pineno/Ferroceno

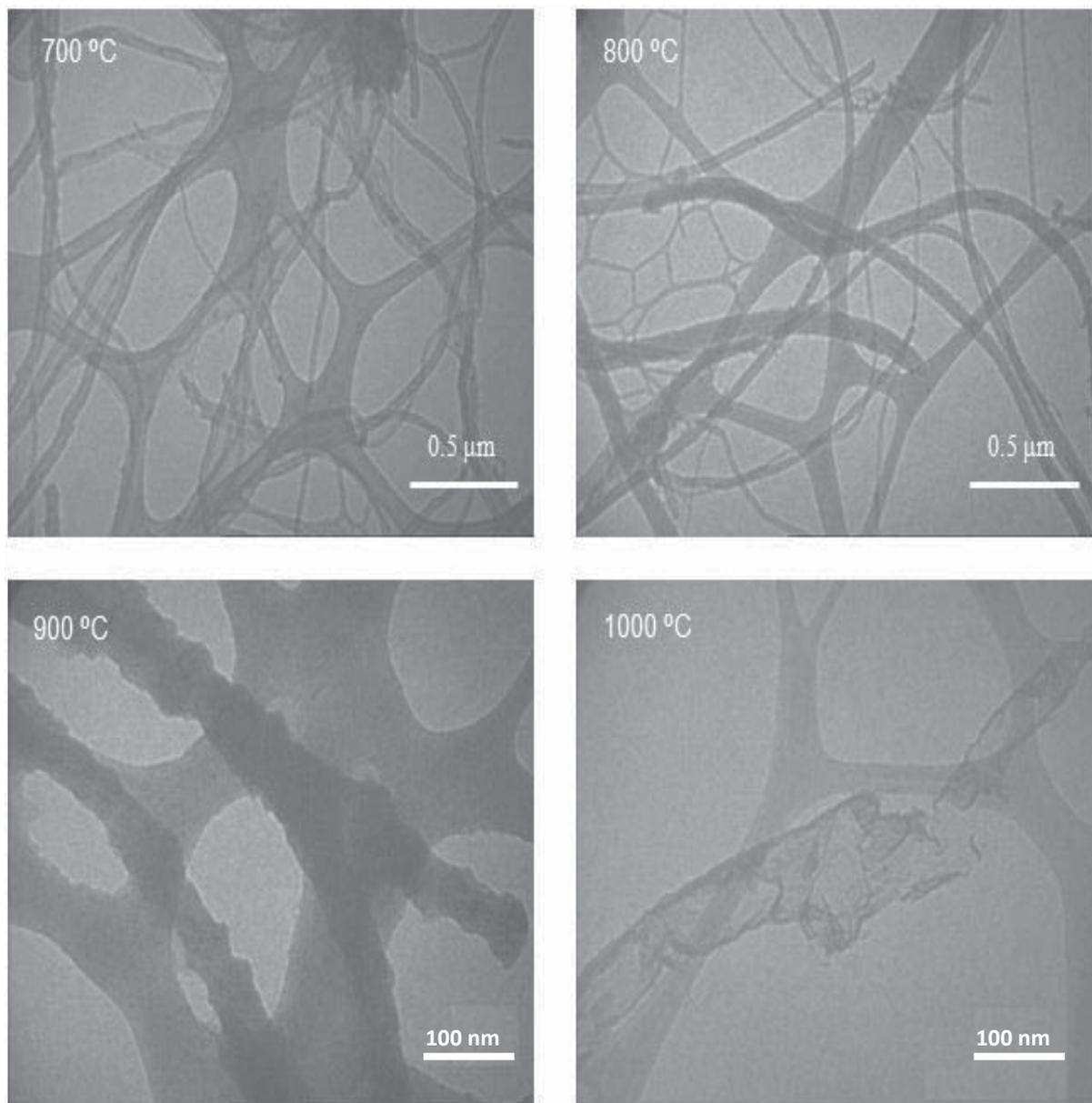


Figura 5.10 TEM de los nanotubos producidos con una mezcla de Alfa-pineno/Ferroceno a diferentes temperaturas

5.3 Beta- pineno para la síntesis de CNTs

En la figura 5.11 se observan los espectros de la espectroscopia Raman para los MWCNTs obtenidos a partir de la mezcla beta-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas. En todos los casos se observa presencia de picos $\sim 1350 \text{ m}^{-1}$ y $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las bandas D y G respectivamente.

Las relaciones de intensidades I_D/I_G en función de la temperatura para los MWCNTs producidos con beta-pineno se muestra en la figura 5.12. Un mínimo de 0.79 es encontrado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Conforme la temperatura aumenta, esta relación I_D/I_G también aumenta, esta tendencia se asemeja a la vista con el aguarrás y el alfa-pineno. Aun cuando el valor mínimo I_D/I_G se obtuvo a 800°C , este es mayor al obtenido con aguarrás y alfa-pineno, sugiriendo que el componente activo en la síntesis de CNTs a partir de aguarrás es el alfa-pineno

Los resultados de la XRD para los MWCNTs se muestran en la figura 5.13. Los picos de grafito (002) alcanzan su máxima intensidad alrededor de 800°C . A 900 y 1000°C , un decremento de la intensidad (002) es observado indicando que los procesos menos favorables para producir estructuras cristalinas toman lugar a estas temperaturas más elevadas, además de ser detectadas partículas de hierro.

La figura 5.14 muestra una serie de imágenes de TEM que se tomaron de la sección media del tubo de cuarzo para los MWCNTs producidos a partir de la mezcla beta-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas. Similar al alfa-pineno, la formación de MWCNTs bien definidos toma lugar a 800°C teniendo un diámetro promedio de alrededor de 50 nm . A $700 \text{ }^\circ\text{C}$, los nanotubos parecían anchos y defectuosos. A 900°C los nanotubos parecían aun más anchos, con más defectos and abiertos abruptamente. A 1000°C , más carbón amorfo y partículas de fierro fueron detectados.

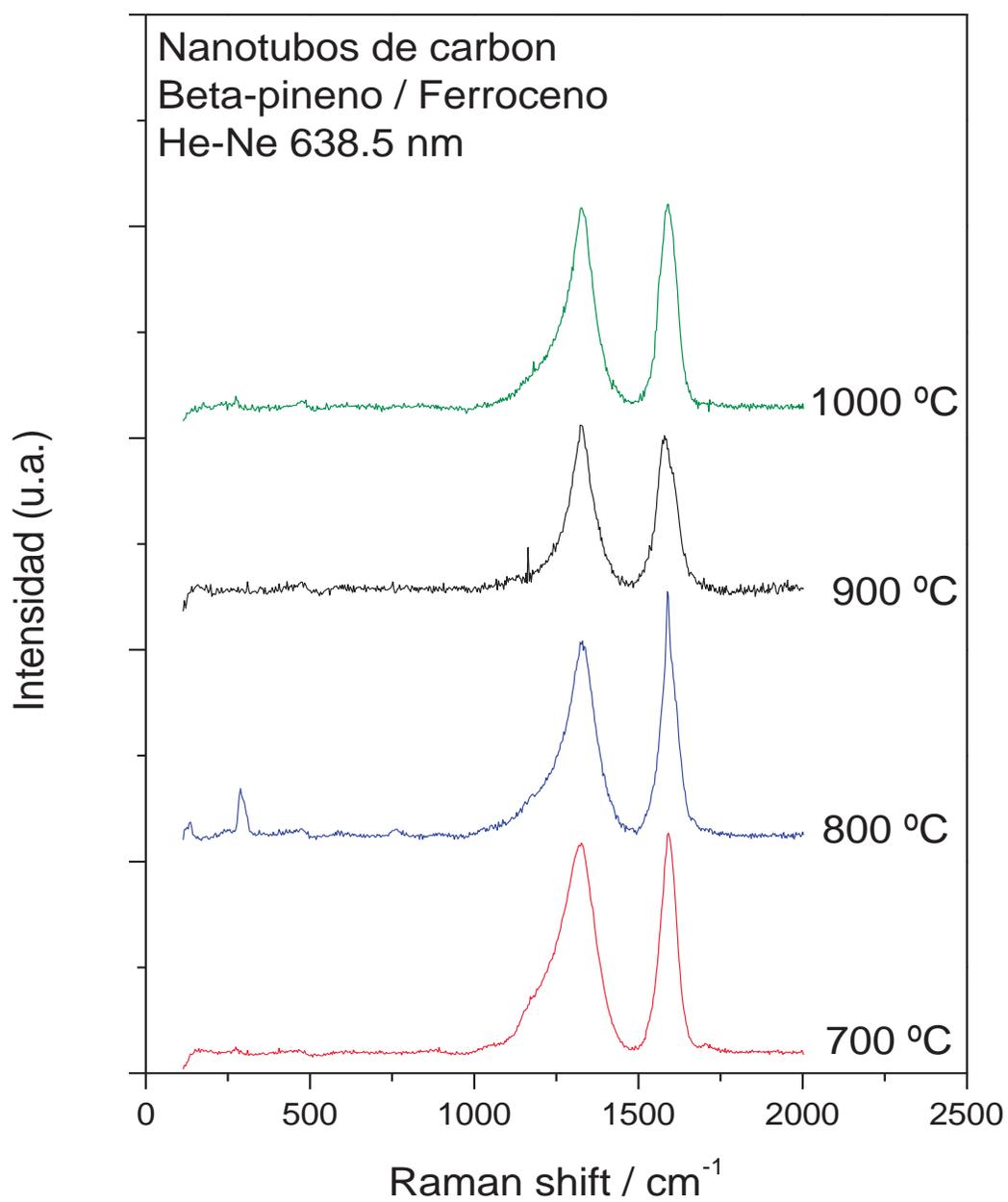


Figura 5.11 Espectros Raman de CNTs producidos con una mezcla beta-pineno/ferroceno a diferentes temperaturas

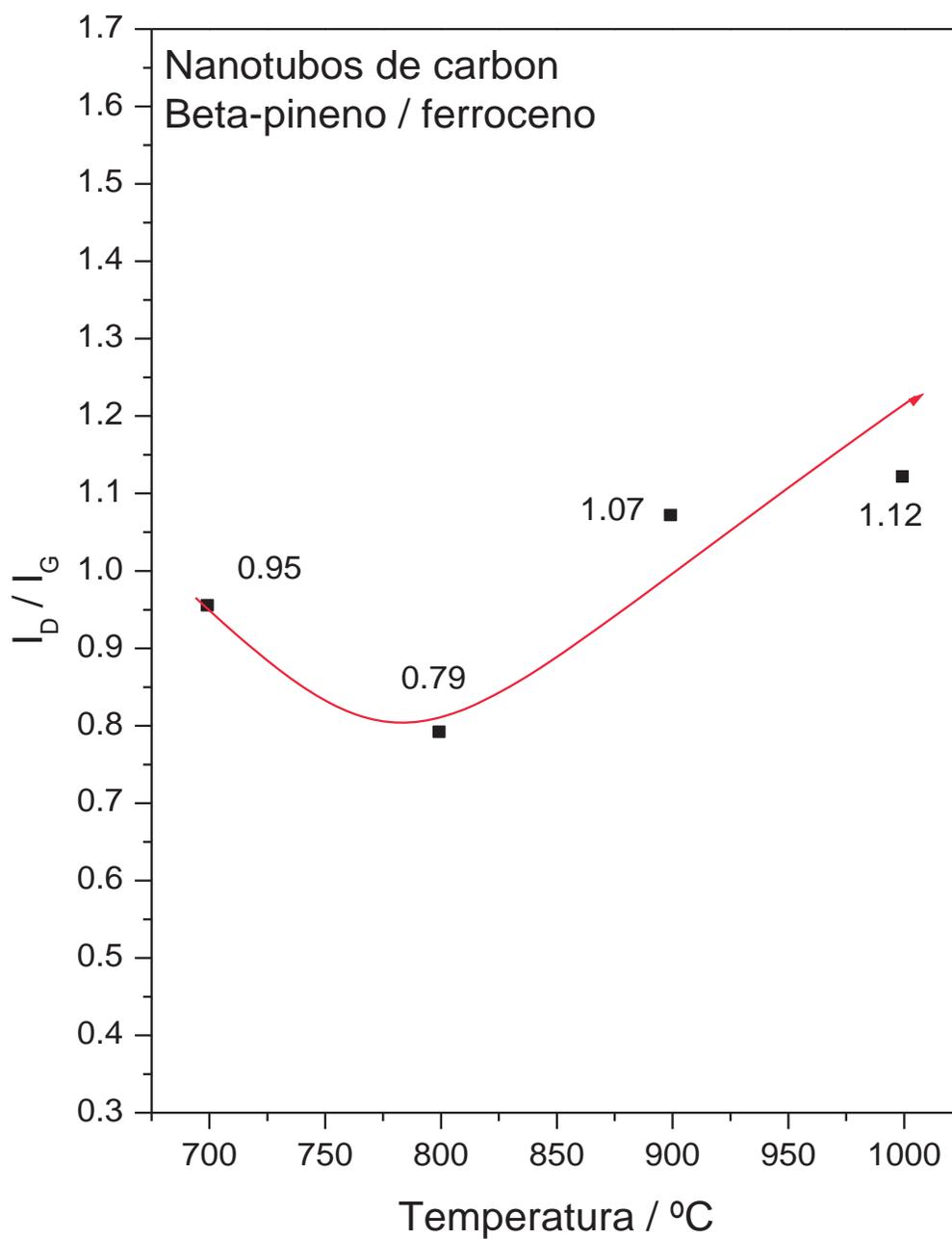


Figura 5.12 Proporción de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) en función de la temperatura para CNTs producidos con una mezcla beta-pineno/ferroceno.

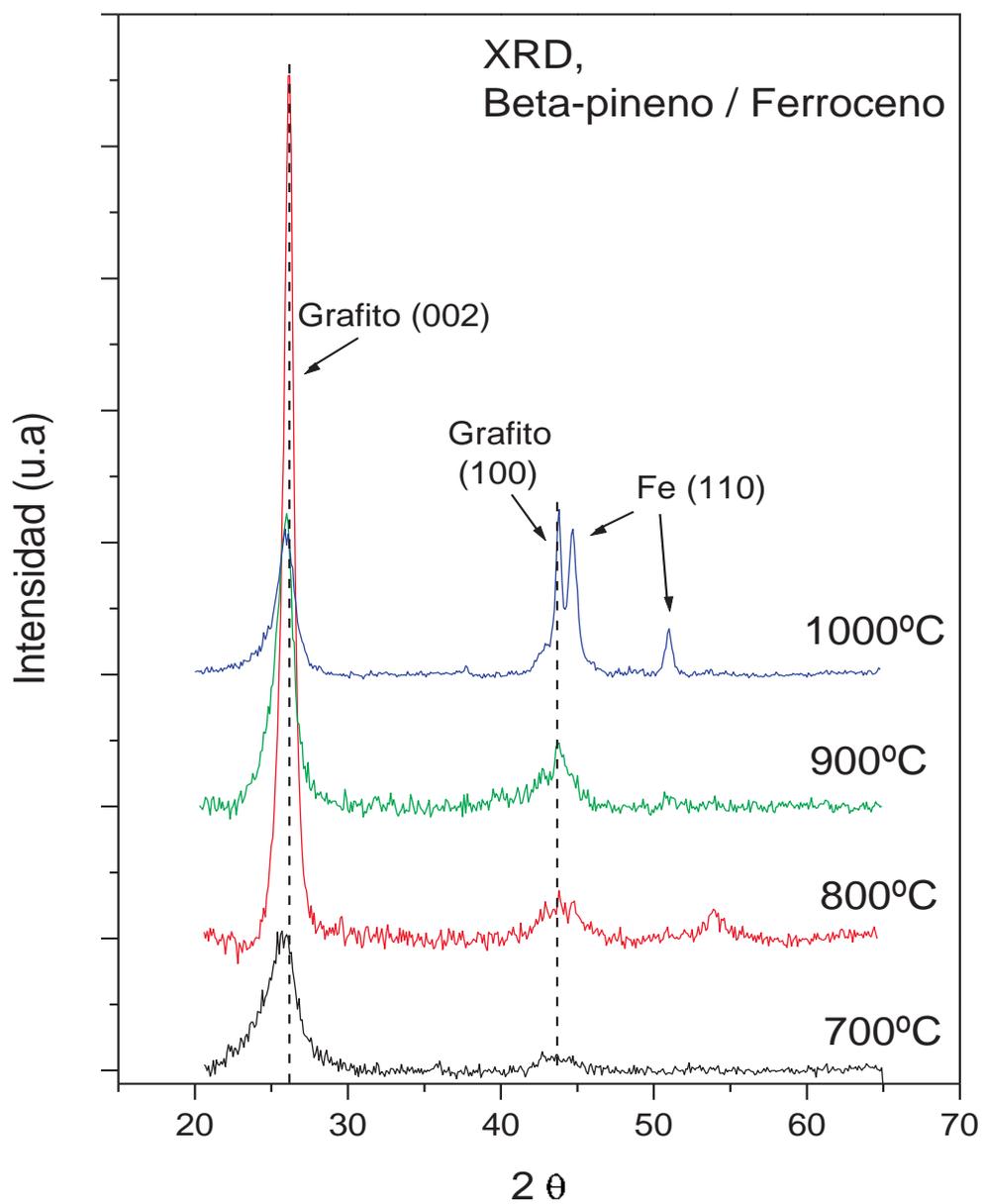


Figura 5.13 Espectros de XRD para los MWCNTs producidos a partir de la mezcla beta-pineno/ferroceno.

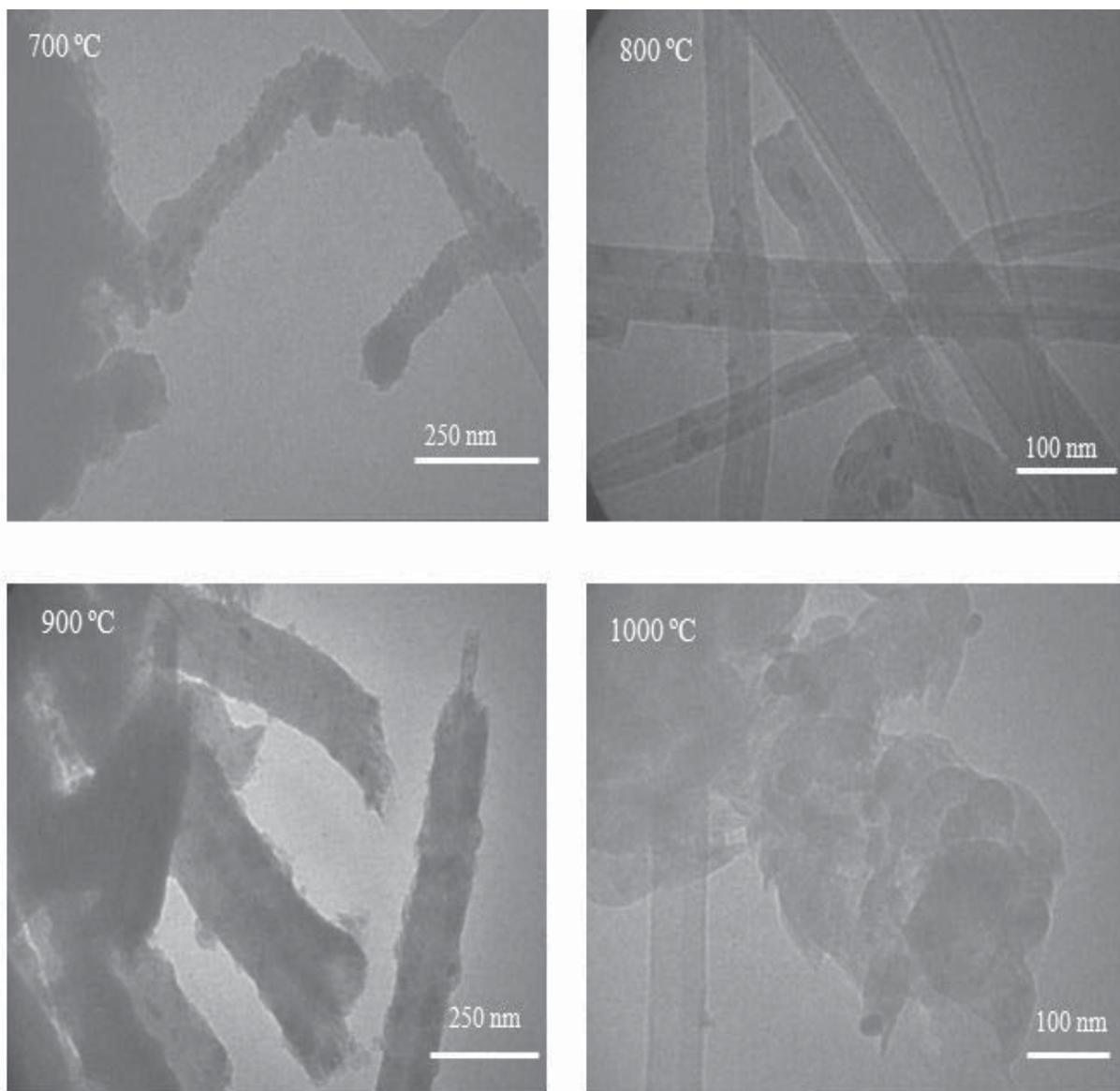


Figura 5.14 TEM de los nanotubos producidos con una mezcla de Alfa-pineno/Ferroceno a diferentes temperaturas.

Capítulo 6. Conclusiones

El aguarrás es una excelente fuente de carbón para la síntesis de MWCNTs. La temperatura óptima para la obtención de MWCNTs de alta cristalinidad es de 800 C. Lo anterior fue determinado por los análisis de espectroscopia Raman y TEM.

El análisis cromatográfico del aguarrás utilizado indica que los principales componentes son alfa y beta-pineno (~83.4 y 8.2 % respectivamente). En el análisis comparativo de la síntesis de CNTs entre estos dos compuestos demuestra que el alfa-pineno es más efectivo en la producción de MWCNTs de alta cristalinidad. Al igual que en el caso de aguarrás, 800 C fue la temperatura optima de síntesis de nanotubos de carbón. Estos resultados indican que la razón por la cual el aguarrás es una buena fuente de carbón para la síntesis de MWCNTs es su alto contenido de alfa-pineno.

Capítulo 7. Recomendaciones y sugerencias para el futuro

Para futuros trabajos sobre el tema, se hacen las siguientes recomendaciones:

- Realizar los experimentos con aguarrás y sus componentes manipulando variables; es decir, variando el flujo del gas acarreador, la concentración de catalizador y el diámetro del tubo de cuarzo.
- Utilizar catalizadores que no han sido probados, como lo es el hierro pentacarbonil o las ftalocianinas metálicas (Fe, Ni, Co).
- Hacer pruebas con diferentes componentes de aguarrás: canfeno, limoneno, δ -3 careno, etc.

Referencias

- [1] S. Iijima. Nature (London) 354, 56 (1991).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London, 1998.
- [3] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471.
- [4] J. F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, et al., Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 83.
- [5] W. Z. Li, S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, et al., Science, 274, 1701, (1996).
- [6] R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Chem-Phys. Lett., 267 (3, 4), 276-280, (1997).
- [7] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 229.
- [8] R.A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, M. Sharon, Chem, Phys. Lett. 414 (2005) 6.
- [9] M. Kumar, K. Kakamu, T. Okazaki, Y. Ando, Chem. Phys. Lett. 385 (2004) 161.
- [10] M. Kumar, Y. Ando, Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 1845.
- [11] J. G. Hubert, J. M. Romero, J. D. Rosolen, C. A. Luengo, Quim. Nova 25, 59-61 (2002)
- [12] T. Gou, P. Nikoleav, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 243 (1995) 49.
- [13] R. B. Capaz, Helio Cacham, CIENCIA HOJE, vol. 33, n 198 (2003).
- [14] FEYNMAN, R. P. (1960) "*There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter in a new field of physics*". Caltech Eng. And Sci. Volumen feb.
- [15] [http://www.inti.gov.ar/sabercomo/sc22/inti5.php-](http://www.inti.gov.ar/sabercomo/sc22/inti5.php)

-
-
- [16] <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotecnolog%C3%ADa>
- [17] <http://www.cienciateca.com/ctshotmol.html>
- [18] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 68, 1579 (1992)
- [19] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 363 (1993) 603.
- [20] R. B. Capaz, Física de Fullerenos y Nanotubos de carbono, cap. 7 (2000)
- [21] M. Kumar, Y. Ando Chemical Physics Letters 374 (2003) 521–526
- [22] S. R. C. Vivekchand, L. M. Cele, F. L. Deepak, A. R. Raju, A. Govindaraj, Chem. Phys. Lett. 386 (2004) 313
- [23] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M. Ruhle, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo Appl. Phys. Lett 77 (21) (2000) 3385
- [24] Z.J. Shi, Y.F. Lian, X.H. Zhou, Z.N. Gu, Y.G. Zhang, S. Iijima, L.X. Zhou, K.T. Yue, S.L. Zhang, Carbon 37 (1999) 1449.
- [25] K. McGuire, N. Gothard, P.L. Gai, M.S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A.M. Rao, Carbon 43 (2005) 219-227
- [26] P. Ghosh, T. Soga, Rakesh A. Afre, T. Jimbo. Simplified synthesis of single-walled carbon nanotubes from a botanical hydrocarbon: Turpentine oil. Journal of Alloys and Compounds. Article in press.
- [27] Y. Li, X.B. Zhang, X.Y. Tao, J.M. Xu, W.Z. Huang, J.H. Luo, Z.Q. Luo, T. Li, F. Liu, Y. Bao, H.J. Geise. Carbon 43 (2005) 295-304
- [28] B. Xia, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Mater. Sci. 36 (7) (2001) 1701.
- [29] K. T. Reddy, Ramakrishna, G.M. Shanthinina, D. Johnstonb, R. W. Milesb, ThinSolid Films 427 (1-2) (2003) 397
- [30] S. R. C. Vivekchand, L.M. Cele, F. L. Deepak, A. R. Raju, Govindaraj, Chem. Phys. Lett. 386 (2004) 313

-
-
- [31] M. Sharon, W.K Hsu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, A. Kawahara, T. Ishihara, Y. Takita, *Journal of Power Sources* 104 (2002) 148 -153
- [32] K. Mukhopadhyay, K. Muralikrishna, M. Sharon, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (20), 3182-5, (1994)
- [33] M. Sharon K. Mukhopadhyay, K. Yase, S. Lijima, Y. Ando, X. Zhao, *Carbon*, 36 (5-6), 507-11, (1994)
- [34] M. Kumar, Y. Ando, *Carbon*, 43, 533-40, (2005)
- [35] R. J. Andrews, C. F. Smith, A. J. Alexander, *Carbon* 44 (2006) 341-347
- [36] Rakesh A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, M. Sharon, P.R. Somani, M. Ameno, *Microsporous and Mesoporous Materials*, 96, 184-190 (2006).
- [37] Rakesh A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, M. Sharon, *Chemical Physics Letters*, 414, 6-10, (2005).
- [38] A.K. Chatterjee, M. Sharon, R. Banerjee, M. Neuman-Spallart, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3439-3446
- [39] "Microscopio electrónico." Microsoft® Encarta® 2007 [DVD]. Microsoft Corporation, 2006.
- [40] W.L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 17, 43, 1913
- [41] Raman C. V., *Nature*, 108, 367, 1921
- [42] C. V. Raman, K. S. Krishna, A new type of Secondary Radiation, *Nature*, 121, 619, 1928
- [43] Guineau B., L'étude des pigments par les moyens de la Microspectrometrie Raman, *Spectrochimica Acta Part A* 53, 2159-79, 1997
- [44] Contreras J. G., *Espectroscopia Raman y estructura molecular*, UNESCO, 1, 1987.
- [45] C. Domingo, G. Santoro, *Opt. Pura Apl.* 40 (2) 175-186 (2007)