



**UNIVERSIDAD
MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO.**



FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA.

**“OPTIMIZACION DE LAS VARIABLES DE REACCION EN LA
PRODUCCION DE NANOTUBOS DE CARBONO POR
PIROLISIS DE ALFA-PINENO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

P.I.Q. DANIEL ESPINOZA PÉREZ

ASESOR:

DR. EN QUIMICA JAVIER LARA ROMERO

CO-ASESOR

M.C. JULIAN LOPEZ TINOCO

MORELIA, MICHOACAN, DICIEMBRE 2013.

INDICE.	PAGINA
Portada.....	1
Índice.....	2
Relación de tablas y figuras.....	3
Título y resumen	7
• Resumen.....	7
Introducción.....	9
Antecedentes.....	9
Justificación.....	13
Hipótesis.....	13
Objetivos.....	14
• Objetivo General.....	14
• Objetivos Específicos.....	14
Metas del proyecto.....	15
Marco Teórico.....	16
• Antecedentes.....	16
• Técnicas de caracterización.....	20
○ Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	20
○ Análisis Termogravimétrico.....	21
○ Espectroscopia Raman.....	23
○ Métodos de Difracción de Rayos x.....	31
• Metodología.....	36
○ Síntesis de nanotubos de carbono.....	36
○ Análisis por Microscopía de Transmisión.....	36
○ Análisis por Espectroscopia Raman.....	36
○ Análisis Termogravimétricos.....	37
○ Análisis por difracción de rayos x.....	37
Resultados.....	38
• Tipo de catalizador.....	38
• Concentración del catalizador.....	43

• Flujo de reactivos.....	47
Conclusiones.....	53
Recomendaciones.....	54
Bibliografía.....	55

RELACION DE TABLAS Y FIGURAS.

N° figura.	Descripción de figura.	Página.
1	Esquema general del método de rocío pirolítico para la síntesis de NTC.	10
2	Estructura química de α y β - pineno.	12
3	Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.	21
4	Esquema de un equipo para análisis termogravimétrico.	22
5	Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales.	25
6	Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes	26
7	Espectro Raman de NTCs de pared única (SWNT) (CNI Technology Co.) y de pared múltiple (MWNT) (Nanocyl), comparados con los espectros Raman de grafito HOPG ("Highly Oriented Pyrolytic") y de grafito policristalino.	28
	Tabla 1. Principales líneas de emisión de los láseres de argón y kriptón.	29
8	Espectro Raman para tetracloruro de carbono.	29
9	Diagrama esquemático de un sistema RAMAN.	30
10	Diagrama esquemático de un sistema MICRORAMAN.	31
11	Diagrama de rayos X.	34
12	Diagrama de difracción de rayos X.	35
13	Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos con diferentes catalizadores: (a y b) ftalocianina de cobalto, (c y d) y ftalocianina de hierro (e y f) ferroceno.	39
14	a) Espectros Raman de NTC obtenidos con los catalizadores pftalocianina de cobalto (CoPc), ftalocianina de hierro (FePc) y ferroceno (FeCH), b) Análisis de las relaciones de intensidades I_D/I_G e I_G'/I_G para cada catalizador. Las líneas continuas son solo una guía para	41

- observar la tendencia.
- 15 Análisis termogravimétrico de NTC formados con diferentes catalizadores: a) TGA, b) DTGA. 42
- 16 a) Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC producidos con diferentes catalizadores y b) tendencia de la variación de la posición y de la anchura a la altura media (FWMH) del pico (002) para cada catalizador. Las líneas continuas son solo una guía para observar la tendencia. 43
- 17 a) Espectros Raman de NTC obtenidos utilizando diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), la concentración correspondiente en mg/ml se indica adyacente a cada espectro, b) Análisis de las relaciones de intensidades I_D/I_G e I_G/I_G para cada concentración evaluada. Las líneas continuas son una guía para observar la tendencia. 44
- 18 Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos con diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), (a y b) 4 mg / ml y (c y d) 25 mg / ml. 45
- 19 Análisis Termogravimétrico de NTC formado con diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), a) TGA, b) DTGA. 46
- 20 Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC obtenidos utilizando diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), la concentración correspondiente en mg/ml se indica adyacente a cada patrón y b) Tendencia de la variación de la posición y de la anchura a la altura media (FWHM) del pico (002) para cada concentración de catalizador evaluada. Las líneas continuas son solo una

- guía para observar la tendencia.
- 21 a) Espectros Raman de NTC sintetizados a diferentes flujos de reactivos, el flujo, en litros por minuto, se indica adyacente cada espectro. b) Análisis de las relaciones de intensidades I_D / I_G e $I_{G'} / I_G$ para cada flujo evaluado. Las líneas continuas son solo una guía para observar la tendencia. 48
- 22 Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos a diferentes flujos: (a y b) 2.5 litros por minuto, (c y d) 5.0 litros por minuto y (e y f) 7.5 litros por minuto. 49
- 23 Análisis termogravimétrico de los NTC formado con ferroceno (FeCH) los diferentes flujos de reactivos evaluados: a) TGA, b) DTGA. 50
- 24 Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC obtenidos utilizando diferentes flujos de reactivos, el flujo correspondiente, en litros por minuto, se indica adyacente a cada patrón y b) Tendencia de la variación de la posición y de la anchura a la altura media (FWHM) del pico (002) para cada flujo evaluado. Las líneas continuas son solo una guía para observar la tendencia. 50

OPTIMIZACION DE LAS VARIABLES DE REACCION EN LA PRODUCCION DE NANOTUBOS DE CARBONO POR PIROLISIS DE ALFA-PINENO

RESUMEN

El Estado de Michoacán es reconocido como un estado eminentemente forestal ya que cuenta con innumerables recursos forestales 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 en biodiversidad. A pesar de poseer extensos recursos forestales, su manejo 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 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 la reforestación para obtener productos de mayor valor agregado a los que se producen actualmente.

En el país el Estado de Michoacán es el principal producto de aguarrás, el cual tiene como característica principal su alto contenido de alfa-pineno y beta-pineno, dependiendo de la variedad de pino del que se obtenga. El aguarrás es comúnmente utilizado para la síntesis de aceite de pino, alcanfor, fragancias y como desengrasante de uso industrial. En la preparación de nanotubos de carbono, se han utilizado ampliamente hidrocarburos derivados del petróleo (acetileno, benceno, metano, etileno, xileno, etanol) como fuentes de carbono. Frente al uso convencional de ese tipo de hidrocarburos, la búsqueda de métodos y materiales económicamente redituables para su síntesis a gran escala, y la tendencia actual de preservar el medio ambiente, se han propuesto el uso de hidrocarburos botánicos que son renovables y más económicos, tales como el alcanfor, alfa-pineno y aguarrás entre otros, como fuentes alternas de carbón para la preparación de este tipo de

nanoestructuras. Entre las metodologías propuestas para la síntesis de nanotubos de carbono, el método spray pirolisis se reconoce como una técnica económica y de fácil implementación.

El presente proyecto propone la optimización de las variables de reacción que intervienen en la producción de nanotubos de carbono de pared múltiple a gran escala (tipo de catalizador, concentración de catalizador y flujo de gas acarreador) por el método de rocío pirolítico utilizando alfa-pineno, el principal componente del aguarrás michoacano, como fuente de carbono.

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

Existen cuatro formas conocidas de carbono puro: diamante, grafito, fulerenos y nanotubos de carbono (NTC), pero por muchos años solo se tuvo conocimiento de dos formas alotrópicas, diamante y grafito. El reporte de nuevas formas alotrópicas de carbono comenzó en 1985 cuando Richard Smalley y su grupo de investigación en la universidad de Rice [1] encontraron una nueva forma de carbono consistente en 60 átomos de carbono arreglados en esfera, el arreglo espacial del modelo es similar a una pelota de soccer, sin embargo a pesar de tener algunas propiedades interesantes, no se ha encontrado aplicación comercial para ellos. En 1991 Sumio Iijima [2] de la compañía NEC, mientras intentaba producir fulerenos, sintetizó la forma alotrópica de carbono conocida como NTC, y si bien no fue el primero en mencionar su existencia, si los caracterizó plenamente y los dio a conocer, creando un gran interés en la síntesis, caracterización y aplicaciones potenciales de este material.

Los NTC son macromoléculas de carbono, de forma cilíndrica hueca. Hay dos tipos de NTC, los de una capa y los NTC de capas múltiples, las propiedades físicas y químicas de ambos tipos de moléculas varían debido al número de capas, siendo los NTC de una sola capa los que despiertan mayor interés en el ámbito de la investigación, debido a que se obtienen con una cantidad mínima de impurezas [3].

Existen diversos procesos para la producción en grandes cantidades de NTC de una capa, entre estos se encuentran los procesos de alta temperatura como la descarga de arco catalítica [4] y la evaporación láser [5]. Los productos obtenidos mediante estos métodos presentan gran pureza aunque bajos rendimientos, teniendo como principal desventaja el costo elevado de los equipos y las condiciones especiales de operación que se requieren para la síntesis. Por otro lado, los procesos de depositación química por vapor (CVD) [6] son procesos más económicos, con mejor control y con rendimientos elevados, además, mediante estos procesos se pueden producir NTC de una capa o de múltiples capas, sacrificando

con ello la pureza del material obtenido debido a la presencia de impurezas provenientes del catalizador empleado para la síntesis.

El proceso de rocío pirolítico es una variante del proceso CVD; esta técnica es muy empleada para el crecimiento de películas delgadas de metales, óxidos de metales, sulfuros, nitruros y NTC. Este proceso ha llamado la atención debido a la posibilidad de obtener una gran cantidad de NTC en una escala comercial a bajo costo. La síntesis NTC de capas múltiples involucra el rocío de una solución de catalizador y fuente de carbono, en un horno mediante un flujo de gas inerte [7].

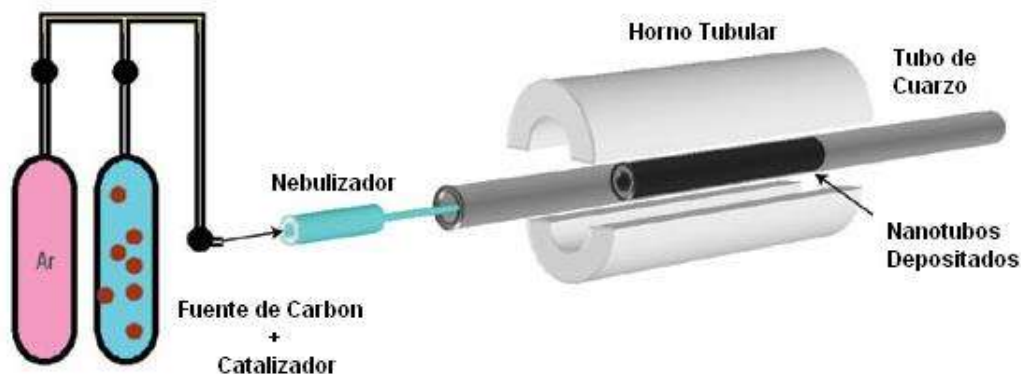


Figura 1. Esquema general del método de rocío pirolítico para la síntesis de NTC.

Al iniciar el proceso para la síntesis de NTC, mediante rocío pirolítico, se forman aglomerados (*clusters*) del metal que se utiliza como catalizador en el sustrato [7], los *clusters* de este metal son rodeados por moléculas precursoras del NTC, el crecimiento del nanotubo inicia cuando el carbono se incorpora al metal depositado en el sustrato; y comienza la difusión del carbono sobre la nanopartícula de metal fomentando el crecimiento en las direcciones radial y axial, de los NTC de capas múltiples. Los catalizadores más comunes empleados en esta técnica son metales de Fe, Ni y Co contenidos en compuestos organometalícos como las ftalocianinas, metallocenos y pentacarbonilos.

En la síntesis de NTC, se emplean como fuentes de carbono hidrocarburos derivados del petróleo tales como benceno, tolueno, etileno, xileno [8]. Como se mencionó anteriormente, el uso de hidrocarburos de origen botánico es una propuesta interesante desde el punto de vista económico y ambiental para la producción de NTC. Actualmente en la síntesis de nanoestructuras de carbono por medio del proceso CVD, la fuente de carbono de origen botánico más estudiada es el alcanfor ($C_{10}H_{16}O$), que es un compuesto natural sintetizado a partir del látex extraído del pino de la especie *cinnamomum camphora* que se encuentra en las regiones boscosas de India y China. Se eligió esta molécula debido a que contiene ambos tipos de enlace de carbono (un sp^2 , y nueve sp^3); usando este compuesto se han sintetizado materiales novedosos como películas de carbono similares al diamante, carbono semiconductor para aplicación en celdas solares y NTC [9]. Sharon y colaboradores, en el 2002, pirolizaron vapor de alcanfor en presencia de nanopartículas de Fe, Ni y Co mediante la técnica de CVD en un intervalo de temperatura de 650-1050 °C usando una atmósfera inerte. Encontraron que el Fe y Ni promueven el crecimiento de NTC y el Co facilita el crecimiento de esferas de metal encapsulado en material grafitico. Los NTC obtenidos a 950 °C con Fe como catalizador se emplearon como ánodo en una batería secundaria de litio [10]. Kumar y Ando, en el 2003, realizaron la síntesis de NTC a partir de la pirolisis de alcanfor usando el método de CVD sublimando ferroceno y alcanfor en la primera etapa del CVD, para posteriormente arrastrar los vapores generados por medio de argón y crecer los NTC en un sustrato de cuarzo que colocado en la segunda etapa a 850 °C [11]. Andrews y colaboradores, en el 2006, usando el método de CVD, crecieron NTC de una capa a partir de alcanfor e hidrocarburos análogos del alcanfor sobre un catalizador de Fe/Mo soportado en alumina con el fin de establecer un mecanismo para el crecimiento de estas estructuras. Los autores concluyen que no hay una relación directa entre la estructura de la molécula precursora y la calidad de los NTC producidos, sugiriendo que el mecanismo de descomposición es el más adecuado para explicar el crecimiento de los NTC [12]. Ghosh y colaboradores, en el 2007, realizaron el rocío pirolítico de aguarrás a 850 °C utilizando un catalizador bimetálico de Fe y Co soportado en partículas de sílica gel, los autores de este artículo discuten

brevemente la composición del aguarrás que emplearon para la síntesis, la cual según lo reportado, contenía entre en 58-65% de α -pineno y 30% de β pineno [13]. En nuestro grupo de investigación hemos reportado la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple a partir de aguarrás, y sus dos principales componentes, alfa-pineno y beta-pineno, concluyendo que la pirolisis del alfa-pineno produce NTC de mayor cristalinidad y con un mayor rendimiento que el beta-pineno [14, 15].

El aguarrás es una mezcla terpenos derivado de la destilación de la resina de especies *pinus*, particularmente de la familia *pinus palustris of pinaceae* que se encuentra en la mayor parte de los bosques de Asia, Europa y América. Tradicionalmente se emplea como solvente en pinturas y barnices. El aguarrás está compuesto principalmente α y β -pineno (figura 2.15) además de otros aceites esenciales cuyo porcentaje depende de la región donde se encuentran las especies de pino y el proceso de destilación [16]. Las moléculas de α y β -pineno pueden ser empleadas para la síntesis de NTC debido a su similitud con la molécula de Alcanfor, En México, el Estado de Michoacán es el principal productor de resina de pino y aguarrás, el contenido de α y β -pineno en el aguarrás extraído de la resina de pino de esta región es de aproximadamente 84% y 7% respectivamente.

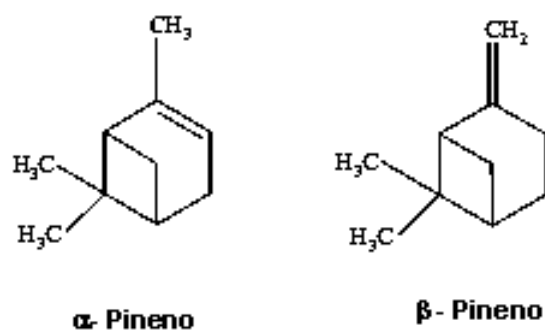


Figura 2. Estructura química de los principales componentes del aguarrás: α -pineno y β -pineno

Justificación

El estado de Michoacán posee extensos recursos forestales que no son aprovechados debido a un rezago tecnológico en materia de transformación de recursos forestales no maderable. En la producción de nanotubos de carbono, la tendencia de preservar el medio ambiente y a buscar fuentes de carbono derivadas de recursos renovables y que sean económicamente redituables, ha llevado a la propuesta de utilizar hidrocarburos de origen botánico, entre los que se encuentran el aguarrás y sus principales componentes, alfa- y beta-pineno.

La combinación de un método de síntesis de NT de fácil implementación y de manera económica como lo es el rocío pirolítico y el uso de fuentes de carbón de origen botánico de bajo costo y alta disponibilidad en Michoacán, brinda la oportunidad de proponer una metodología para obtener un producto de alto valor agregado como lo son los NTC utilizando recursos disponibles en la entidad y que no afecte al medio ambiente, si no por el contrario, que motive el uso racional de los recursos forestales disponibles. Esto requiere que se realice la experimentación correspondiente a nivel laboratorio para determinar el efecto de las diferentes variables de reacción como son: tipo de catalizador, concentración de catalizador y flujo de los reactivos para poder así proponer las condiciones óptimas para la producción de nanotubos de carbono.

Hipótesis

Se logrará la síntesis de nanotubos de carbono de alta cristalinidad mediante la correcta combinación de tipo de catalizador, concentración y flujo utilizando α -pineno como fuente de carbono.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar los efectos de las variables de reacción más importantes en la síntesis de nanotubos de carbono: tipo de catalizador, concentración del catalizador y flujo del gas acarreador, por spray pirolisis de alfa-pineno, con la finalidad de proponer la combinación de variables más adecuada para la producción de nanotubos de carbono de alta cristalinidad y con el mayor rendimiento posible.

Objetivos específicos

1.- Evaluar el efecto del tipo de catalizador en la síntesis de nanotubos de carbono por spray pirolisis de alfa-pineno manteniendo temperatura, concentración de catalizador y flujo constantes, y comparando en estas condiciones la actividad del ferroceno, la ftalocianina de hierro y la pftalocianina de cobalto.

2.- Evaluar el efecto de la concentración del catalizador (el más adecuado de acuerdo al objetivo 1) en la síntesis de nanotubos de carbono por spray pirolisis de alfa-pineno manteniendo el flujo y la temperatura constantes y variando la concentración del catalizador entre 4 y 62 miligramos/litro.

3.- Evaluar el efecto del flujo de la mezcla alfa-pineno/catalizador en la síntesis de nanotubos de carbono por spray pirolisis manteniendo la temperatura y concentraciones óptimas constantes y variar el flujo entre 2.5, 5 y 7.5 litros por minuto con intervalos de 2.5 litros por minuto.

Metas del proyecto

- 1.- Determinar el mejor catalizador entre ferroceno, ftalocianina de hierro y ftalcianina de cobalto en la síntesis de nanotubos de carbono por rocío pirolítico de alfa-pineno.
- 2.- Optimizar la concentración de catalizador en la síntesis de nanotubos de carbono por pirolisis de alfa-pineno.
- 3.- Optimizar el flujo de mezcla alfa-pineno/catalizador en la síntesis de nanotubos de carbono por pirolisis de alfa-pineno.

MARCO TEÓRICO.

Antecedentes

Los nanotubos de carbono (NTC) están jugando un papel importante en el desarrollo de los nanomateriales, debido a sus propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas únicas que estos poseen. En la actualidad, están siendo utilizados en varias y diversas aplicaciones como catalizadores, sensores, celdas de combustible, aditivos para lubricantes, etc. Debido a este enorme potencial de aplicación, es altamente deseable sintetizarlos utilizando métodos sencillos y de alto control de diferentes parámetros para obtener la producción de grandes cantidades de NTC de alta calidad a bajo costo. Métodos de bajo costo tales como la deposición química de vapor y rocío pirolítico ofrecen un excelente rendimiento de la producción de spray con características controladas de los nanotubos de carbono producen [7]. La combinación de fuente de carbono, el tipo de catalizador y los parámetros de reacción tales como la temperatura, el flujo y el tiempo de reacción son críticos para la producción de nanotubos de carbono bien cristalizadas. En este sentido, muchos informes sobre el efecto de diferentes parámetros en la síntesis de nanotubos de carbono que utilizan diferentes sistemas reactivos se pueden encontrar en la literatura.

Por el método de deposición de lecho catalítico fluidizado de vapor químico, se han presentado diversos estudios relacionados evaluar el efecto de diversos parámetros. Cuando se utiliza un catalizador Fe-SiO₂ para la síntesis de NTC de pared múltiple (MW-NTC), la variación de la preparación del catalizador, el contenido de Fe en el soporte, tiempo de residencia, tiempo de la reacción, temperatura y la relación H₂-C₂H₄ fueron evaluadas [17]. Se encontró que este proceso permite una deposición homogéneamente distribuido de NTC en el rango de 10-20 nm de diámetro.

Utilizando un catalizador de Fe soportado sobre alúmina se evaluaron los efectos del tiempo de reacción, la temperatura y la composición de la fase gaseosa

en la producción de MW-NTC a gran escala. Se alcanzaron valores máximos de rendimiento de nanotubos de carbono a 650°C [18].

La influencia de la temperatura, la relación de fluidización, la concentración de etileno, la temperatura y el tiempo de deposición se han analizado en un lecho fluidizado en la síntesis de MW-NTC sobre el mismo tipo de catalizador Fe-alúmina [19]. Se encontró que el rendimiento máximo para producir MW-NTC para una mezcla de gas conteniendo 10% de etileno fue flujo de 6 litros por minuto y una temperatura de 850 °C. Cuando el contenido de etileno se incrementó al 25%, las mejores condiciones fueron flujos entre 3 y 4.5 LPM a 650 °C. Sin embargo, la producción de NTC con un mayor grado de grafitización se vió favorecida a temperaturas más altas y a relaciones del tiempo más cortas de fluidificación.

La variación de la posición del reactor, la temperatura, la relación de ferroceno/etanol, la velocidad de flujo de gas de arrastre (argón) y el tiempo de deposición fue evaluada en un método de CVD en la síntesis de nanotubos de pared sencilla (SW-NTC) [20]. Se encontró que con la temperatura del horno y la velocidad de flujo de gas portador se determina el diámetro y la cristalinidad de los nanotubos. La concentración de ferroceno incrementa la cantidad de partículas de impurezas en el material.

Para una mezcla ferroceno/benceno en una síntesis de despositación química con catalizador flotante (el catalizador mezclado con la fuente de carbono), la concentración de catalizador, el tiempo de crecimiento y el sustrato de deposición fueron estudiados como parámetros clave para el control de las dimensiones de MW-NTC [21]. Los diámetros de los NTC son inversamente proporcionales a la concentración de catalizador con una correlación débil en el rango examinado y son directamente proporcionales al tiempo crecimiento.

Al utilizar el rocío pirolítico como método de síntesis, la mayoría de los estudios evalúan el efecto de la temperatura para una mezcla de fuente de carbono/catalizador dado. Para una mezcla de ferroceno/xileno, la temperatura,

velocidad de inyección, el volumen y la concentración de precursor de catalizador en la producción de MWCNTs han sido evaluadas [22]. Se logró determinar que la velocidad de crecimiento, el tamaño y la calidad de los NTC son significativamente dependientes de las condiciones de reacción. Además, la ausencia del hidrógeno como gas portador y la temperatura relativamente baja de síntesis (por lo general 750 °C) hacen del método rocío pirolítico un método seguro y fácil de implementar en la producción industrial de NTC.

La pirólisis de aguarrás se utilizó para sintetizar nanotubos de carbono en un rango de temperatura de 500 a 900 ° C con un catalizador bimetálico de cobalto y hierro soportado sobre partículas de gel de sílice. En este estudio se encontró que la variación en la concentración de catalizador varía la cantidad de nanotubos de carbono producidos. Los espectros Raman mostró una buena grafitización de los nanotubos de carbono entre 800 y 900 ° C, pero el máximo rendimiento de NTC se obtuvo a 700 ° C [23].

NTC dopados con nitrógeno se sintetizaron a partir de la pirólisis de una mezcla de aguarrás, piridina 4-terc-butilo y ferroceno sobre sustratos de silicio y cuarzo en una atmósfera de N₂ a 700 ° C. Se mostro que el contenido de nitrógeno en el silicio y sustrato de cuarzo fue de 1,6 at. % y 2 at. %, respectivamente. La longitud del material tal como se prepara fue de 12 µm y 9 µm en el silicio y sustrato de cuarzo, respectivamente. La espectroscopía Raman indica que la grafitización de los NTC dopados con N crecidos en silicio es mejor que los NTC crecidos en sustrato de cuarzo. Los nanotubos de carbono mostraron alto nivel de estabilidad térmica en el aire, confirmada por análisis termogravimétricos [24].

Otro estudio presentado en la literatura evalúa el efecto de la concentración de azufre en la morfología de NTC producidos con aguarrás y ferroceno como catalizador. Se determinó que el adicionar azufre a la mezcla reactiva promueve el crecimiento de nanotubos de carbono a una temperatura de 1000°C. El mayor rendimiento se encontró al adicionar una concentración de azufre del 31.5% en peso en relación al peso del ferroceno. La morfología de los nanotubos producidos

presenta una terminación de punta afilada que puede contribuir de manera significativa en aplicaciones en emisión de campo y almacenamiento de gases [25]. El resultado muestra que aguarrás es una materia prima de carbono natural ideal para síntesis de nanofibras de carbono. Las nanofibras preparadas con diferentes morfologías pueden contribuir de manera significativa por su potencial aplicaciones. Las nanofibras que contienen punta afilada que presentan una mayor propiedad de emisión de campo y nanofibras con final abierto es un beneficio posible para el almacenamiento de gas.

También se ha estudiado la síntesis de NTC utilizando aguarrás como fuente de carbono, nitrógeno como gas de arrastre y catalizadores bimetálicos de Fe y Co soportados sobre sílice. El mayor rendimiento fue alcanzado a una temperatura de 700°C. A temperaturas mayores y menores a esta se producen estructuras con mayor número de defectos, mayor cantidad de material amorfo y estructuras de carbono con diversas morfologías [26]. El máximo rendimiento de los NTC se encontrado en este estudio fue del 33% a 700° C. La presencia del catalizador bimetálico de Co y Fe probablemente ayuda en la dispersión homogénea de partículas metálicas en el material de soporte, lo que resulta en la formación de mayores cantidades sitios activos para formar los NTC.

Se ha demostrado previamente que el alfa-pineno es el componente activo más importante del aguarrás y es este el responsable de producir altos rendimientos de nanotubos de carbono de pared múltiple altamente cristalinos a 800 ° C [27]. Un análisis comparativo entre α -pineno y β -pineno puros revela que el α -pineno produce MW-NTC más cristalinos que el β -pineno a 800 ° C, lo que indica que α -pineno es el componente activo en aguarrás para la producción de NTC cristalinos.

En este trabajo se presenta un estudio paramétrico en el efecto del tipo de catalizador, concentración de catalizador, el flujo, y el tiempo en la producción de nanotubos de carbono utilizando alfa-pineno como fuente de carbono en un sistema de pirólisis por pulverización.

Técnicas de caracterización.

Microscopía Electrónica de Transmisión

Esta técnica de caracterización es empleada para obtener imágenes detalladas de la morfología de los NTC sintetizados. Con esto se pueden determinar los diámetros internos y externos de los NTC, así como observar la presencia de nano partículas en las capas internas y externas y determinar su tamaño y dispersión. El equipo con que se realizó esta técnica es un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM-200.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, ésta visualización produce ampliaciones mayores a la del microscopio óptico debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible (Ver Figura 3). Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor (0.005 nm), permite un alto poder de resolución. El microscopio electrónico se asemeja en algunos aspectos al microscopio óptico, ya que consta de sistema de iluminación, sistema de manipulación de la muestra, sistema de formación y proyección de la imagen. La fuente de iluminación es un fino filamento (cátodo) que al ser calentado por el paso de una corriente emite electrones, los cuales son desprendidos a gran velocidad al establecerse una diferencia de potencia eléctrico entre el cátodo y el ánodo, pasando a través de este último por una apertura hacia una columna metálica hueca, donde existe un alto vacío. Una vez acelerados los electrones hacia el ánodo, a traviesan un campo magnético producido por la condensadora, la cual concentrarán los electrones en un haz fino y lo dirigirán hacia la muestra. Esta última se introduce dentro de la columna por un dispositivo especial que expone el objeto a estudiar al haz de electrones el cual constituye el sistema de manipulación de la muestra. El choque de los electrones con los átomos de la muestra, provocan que estos pierdan velocidad y varíen su trayectoria. Los electrones que no chocan se proyectan sobre una pantalla fluorescente, placa fotográfica o CCD, formando imágenes reales. A medida que aumenta el espesor de la muestra la imagen resulta más confusa y menos luminosa debido a la pérdida de

electrones. La muestra debe ser procesada a fin de obtener secciones ultrafinas (60 nm) para poder visualizar en el TEM. Se utiliza para estudios biológicos, micropartículas y nanopartículas, estructura interna de láminas delgadas [28], etc.

Las muestras para un TEM, requiere ser lo suficientemente delgadas para que los electrones las traspasen, esto dependerá de la densidad del material en cuestión por ejemplo, un polímero tendría que tener entre 60 u 80 nm de espesor. En general se requieren muestras conductoras y sin humedad.

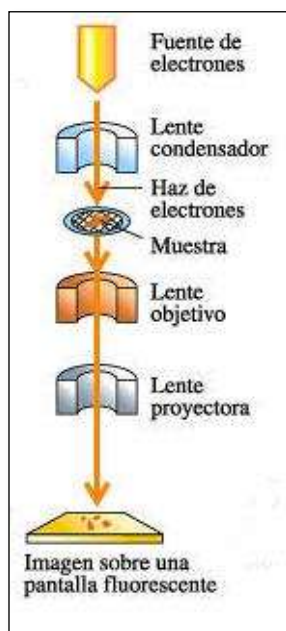


Figura 3. Esquema general de un microscopio de transmisión.

Análisis Termogravimétrico.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca del grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de cambio controlado de temperatura. Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: 1) una balanza, 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmosfera inerte y 4) un

microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. El régimen de calentamiento puede ser isotérmico (estrictamente hablando no existe, puesto que siempre habrá una etapa inicial de calentamiento, no isotérmico, dinámico con velocidades de calentamiento varían entre 1°C y $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o quasi-isotérmico (con etapas sucesivas de calentamiento y mantenimiento a una temperatura determinada).

En un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando de manera controlada la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [29].

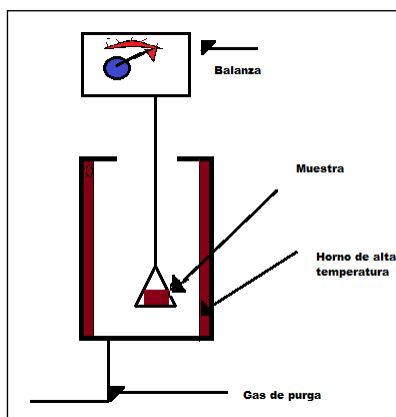


Figura 4. Esquema general de un sistema de análisis termogravimétrico

El TGA se utiliza comúnmente para determinar las características seleccionadas de los materiales que presentan ya sea la pérdida de masa o ganancia debida a la descomposición, oxidación, o la pérdida de compuestos volátiles (tal como la humedad). Las aplicaciones más comunes de TGA son (1) la caracterización de materiales a través del análisis de los patrones de descomposición característicos, (2) estudios de los mecanismos de degradación y cinética de reacción, (3) la determinación del contenido orgánico en una muestra, y (4) determinación de inorgánico (por ejemplo, cenizas) contenido en una muestra,

que puede ser útil para corroborar predichas estructuras de material o simplemente se utiliza como un análisis químico. Es una técnica especialmente útil para el estudio de polímeros , incluyendo materiales termoplásticos , termoestables , elastómeros , materiales compuestos , películas de plástico , fibras , recubrimientos y pinturas .

El instrumento TGA continuamente pesa una muestra de medida que se calienta a temperaturas de hasta 2000 ° C para el acoplamiento con FTIR y espectrometría de masas de análisis de gas. Cuando la temperatura aumenta, diversos componentes de la muestra se descomponen y el porcentaje en peso de cada cambio de masa resultante se puede medir. Los resultados se representan con la temperatura en la pérdida de eje X y la masa en el eje-Y. Los datos se pueden ajustar mediante suavizado de curvas y primeras derivadas son a menudo también conspiró para determinar los puntos de inflexión para más en profundidad interpretaciones (véase la discusión en análisis de trazas).

TGA se puede utilizar para evaluar la estabilidad térmica de un material. En un intervalo de temperatura deseado, si una especie es térmicamente estable, no habrá cambio de masa observado. Pérdida de masa despreciable se corresponde con poca o ninguna pendiente en la traza TGA. TGA también da la temperatura de uso superior de un material. Más allá de esta temperatura, el material comenzará a degradarse.

Espectroscopía Raman.

Mediante la espectroscopia Raman es posible conocer el grado de ordenamiento de los NTC sintetizados, determinado por la intensidad de las bandas D, G y G' características de los NTC de capas múltiples.

La espectroscopía 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. 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.

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 se 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 variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía [30]. 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 5 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 la

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.

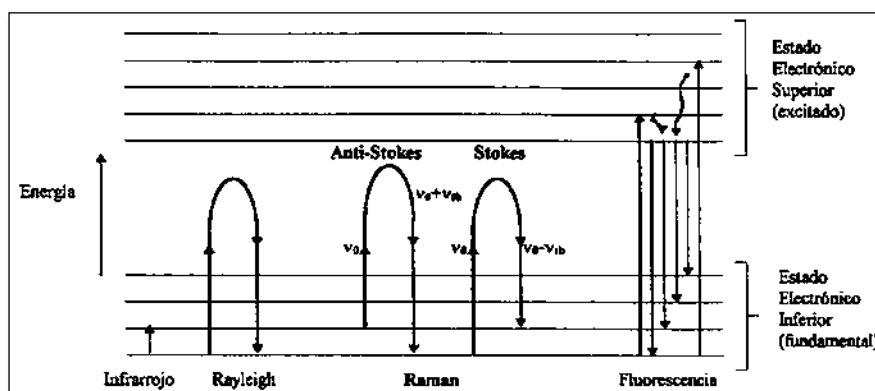


Figura 5. Diagrama de los procesos electrónicos que ocurren durante el efecto Raman

Se pueden distinguir los siguientes casos de dispersión del fonón:

- 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 del 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 $\nu_0 - \Delta\nu$ 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 de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \Delta\nu$ y se produce la dispersión **Raman anti-Stokes** (Figura 8).

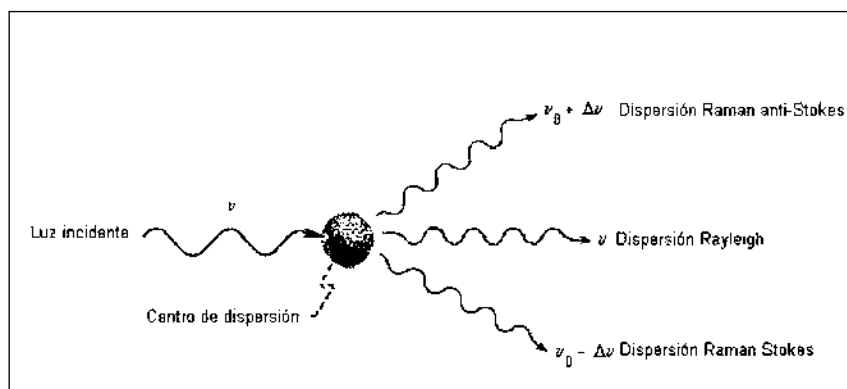


Figura 6. Diagrama de la interacción entre una partícula y un haz monocromático para producir el efecto Raman

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman; en estos casos, podría resultar de interés medir el espectro anti-Stokes ya que a estas frecuencias, aunque el efecto Raman es más débil, también lo es el efecto de la fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman en la parte anti-Stokes del espectro, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes.

La intensidad o potencia de un pico Raman normal depende de la forma compleja de polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo, además de otros factores [31].

La Figura 9 muestra los espectros Raman de distintos materiales de carbono con hibridación sp^2 , incluidos los nanotubos de carbono de pared sencilla (SW-NTC) y de pared múltiple (MW-NTC) 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).

Para el espectro del grafito policristalino se observa además una banda intensa 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 MW-NTC 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 7 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.

Por último, en el espectro Raman de NTCs de pared sencilla, además de observarse las bandas G, D y G', aparece un grupo de bandas muy intensas centradas en 200 cm^{-1} , que son características de estos materiales. Pueden verse, además, otras bandas más débiles correspondientes a vibraciones de segundo orden.

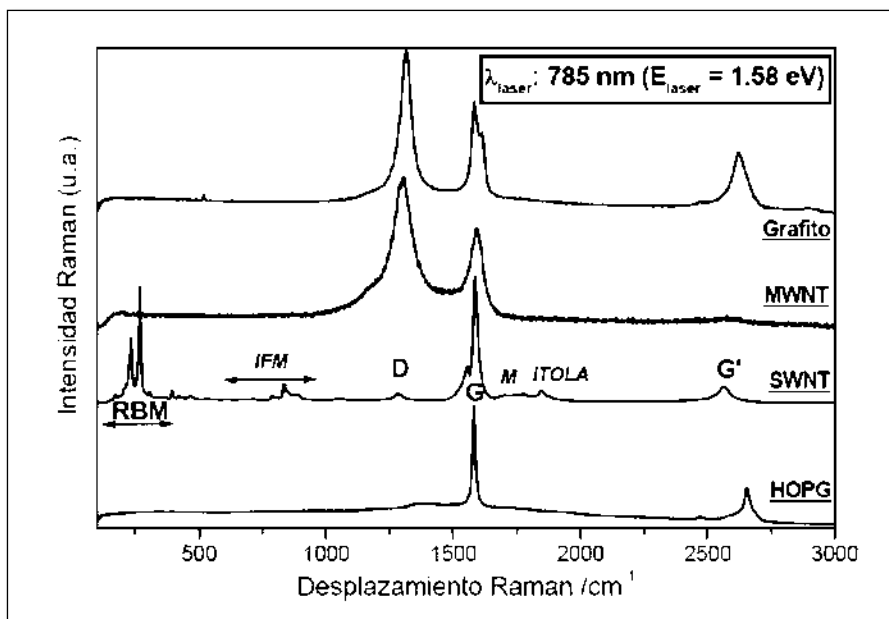


Figura 7. Espectros Raman de diversas estructuras de carbono.

Debido a que la señal Raman es aproximadamente un millón de veces más débil que la intensidad de la luz incidente, el desarrollo de la espectroscopia Raman no ocurrió sino hasta la invención de fuentes de luz muy intensas. Fue el advenimiento del rayo *láser* (*light amplification of stimulated emission or radiation*) el que dio un impulso formidable a la espectroscopia Raman.

En la tabla 1 mostramos las principales líneas de emisión (longitud de onda y número de onda) de dos tipos de láser de gas comúnmente utilizados en espectroscopia Raman; el de iones de argón Ar^* y el de iones de kriptón Kr^* . Con estos dos tipos de láseres se cubren la región visible del espectro electromagnético. Cabe mencionar que en la actualidad se utilizan, cada vez más, láseres de estado sólido que son más compactos y fáciles de usar. También, láseres de gas como los de He-Ne y He-Cd son buenas opciones para los sistemas Raman.

Tabla 1. Principales líneas de emisión de los láseres de argón y kriptón.

TIPO DE LASER		LINEAS DE EMISION				
Ar*	λ (nm)	514.5	488	476.5	457.9	454.5
	Color	Verde	Azul	Azul-Verde	Azul-Verde	Azul-verde
Kr*	λ (nm)	647.1	568.1	530.9	482.5	415.4
	Color	Rojo	Verde-amarillo	Verde-amarillo	Azul-verde	Violeta

En general, los elementos que constituyen un sistema Raman (figura 8) son :

1. Una fuente de luz monocromática y colimada (laser).
2. Un sistema óptico eficiente que permita coleccionar la dispersión Stokes y anti-Stokes que es extremadamente débil en intensidad.
3. Un espectrómetro para analizar la luz dispersada.
4. Un detector sensible a la luz dispersada Stokes y anti-Stokes.
5. Un sistema de procesamiento de datos.

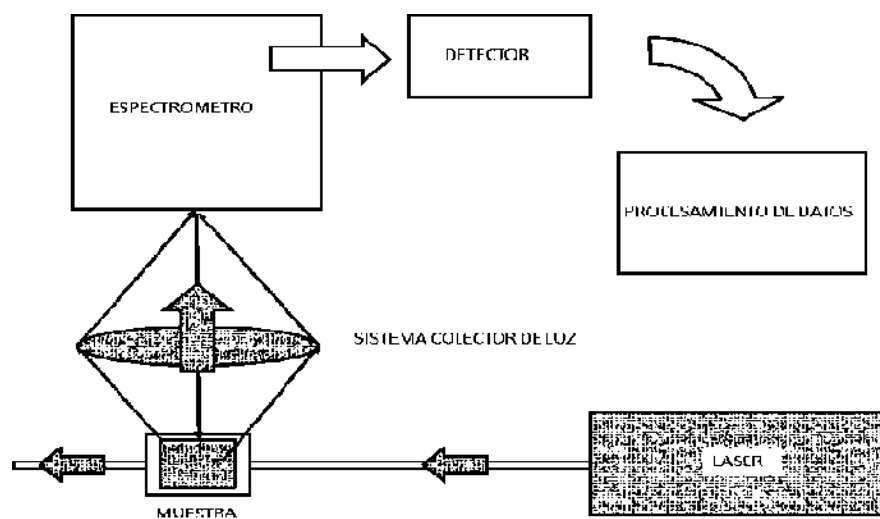


Figura 8. Diagrama general de un espectrofotómetro Raman

A continuación se describen los componentes de un sistema microraman típico. En la figura 9 se presentan los componentes principales de un sistema microraman. Además se presentan, en línea continua, el camino óptico seguido por el haz laser hasta el punto donde incide sobre la muestra. Así mismo, con línea entrecortada se representa el camino óptico seguido por la luz dispersada (Stokes y anti-Stokes), que se genera en la muestra y llega al detector.

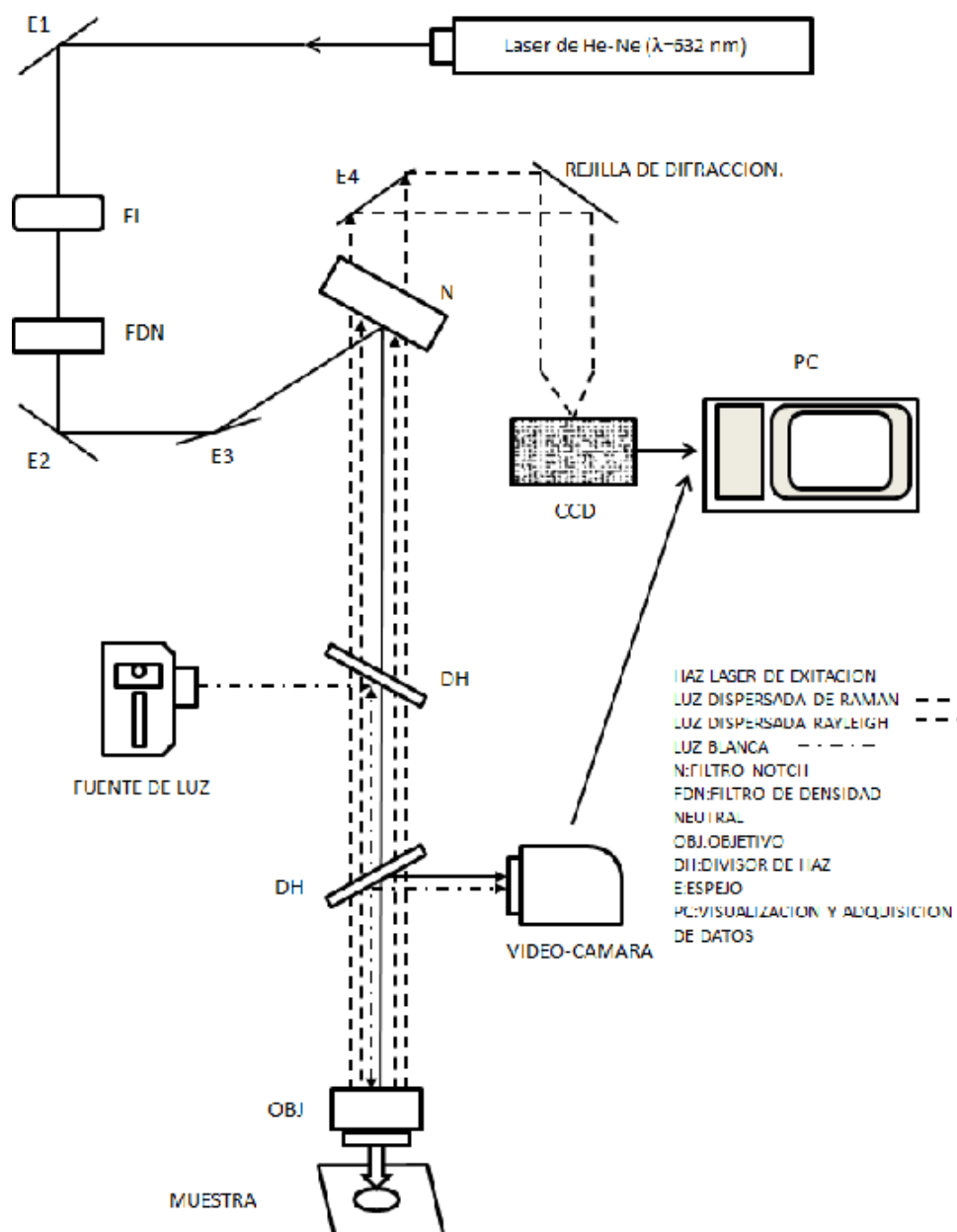


Figura 9. Componentes de un espectrofotómetro Raman.

La figura 10. muestra un espectro Raman para tetracloruro de carbono, el cual se adquirió utilizando un láser de iones Ar con una longitud de onda de excitación de 514.5 nm que equivale a un número de onda de 19436.3 cm^{-1} (ver tabla 1). Para construir el espectro de Raman, este número se toma como el origen de nuestro espectro y de cada lado (anti-Stokes y Stokes) aparecen los picos o bandas con sus respectivos corrimientos ($\Delta\tilde{\nu}_0$) referidos a este origen. El corrimiento o desplazamiento Raman se puede calcular utilizando la ecuación (1).

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v$$

Donde $\tilde{\nu}_0$ es el número de onda para la luz incidente y $\tilde{\nu}_v$ es el número de onda del pico Stokes o anti-Stokes.

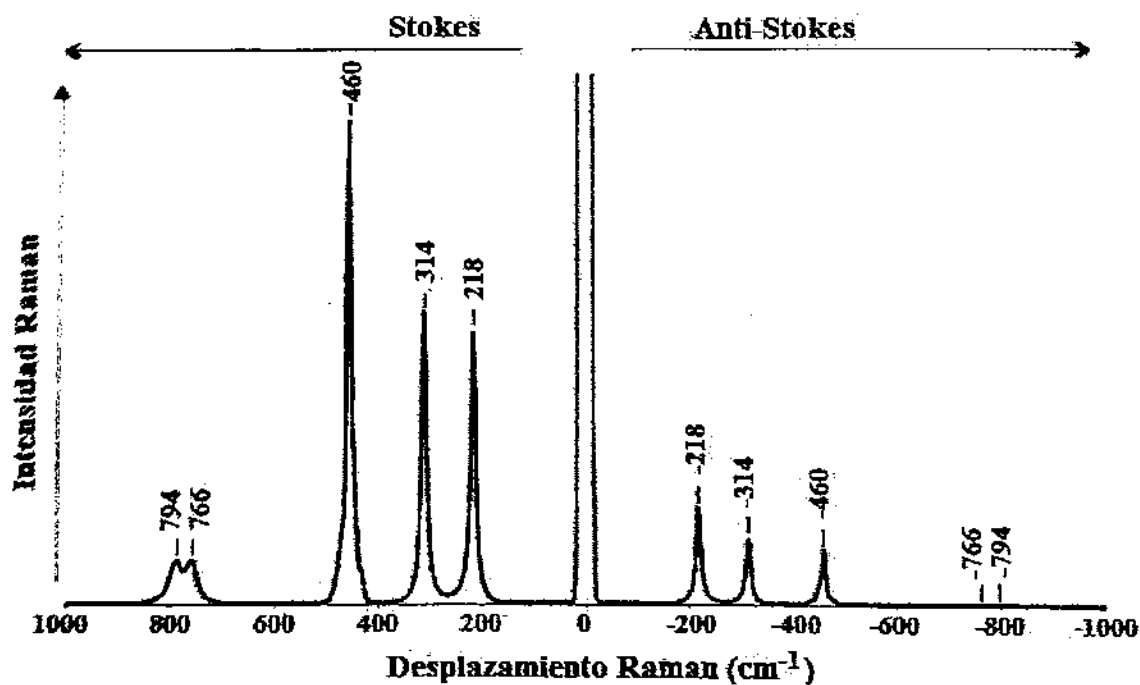


Figura 10. Espectro Raman del tetracloruro de carbono.

Métodos de Difracción de Rayos X.

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo,

cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Como incluso los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal viene determinada por la expresión de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción q y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina d , según $m \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin q$, donde m representa el orden de difracción.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celdilla unidad.

En base a lo anterior, no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados; sin embargo, algunos compuestos orgánicos complejos de tipo similar producen modelos muy parecidos. Esto quiere

decir que el modelo de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes cristalinos de una mezcla.

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de los rayos X, se pueden distinguir dos aspectos diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla elemental del cristal, de modo que conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

El fenómeno de difracción puede interpretarse de un modo más fácil siguiendo el concepto del retículo recíproco, en el que un plano se representa por una línea dibujada perpendicular al plano y la orientación espacial de esta línea describe la orientación del plano. La longitud de la línea puede ser fijada en proporción inversa al espaciamiento interplanar del plano que representa. Cuando se traza una normal para cada plano de un cristal y las normales se dibujan a partir de un origen común, los puntos terminales de estas normales constituyen el orden reticular, de modo que la distancia de cada punto al origen es la recíproca del espaciamiento interpolar de los planos que representa.

El cristal, en un experimento de difracción, se puede dibujar en el centro de una esfera de radio unitario, con el retículo recíproco de este cristal centrado en el punto en donde el haz directo sale de la esfera. Como la orientación del retículo recíproco es constante con respecto a la del cristal, si éste se hace girar, el retículo también puede representarse en posición rotatoria. Cuando un punto del retículo recíproco interseca a la esfera, el cristal emite una reflexión en el centro de la esfera que pasa por el punto de intersección señalado. Si un haz de rayos X es

monocromático, habrá sólo un número limitado de ángulos en los cuales ocurrirá la difracción del haz, de modo que los ángulos reales están determinados por la longitud de onda y el espaciamiento entre los diversos planos del cristal. De ahí surgen los distintos modelos de difracción, que han originado los distintos métodos para su resolución completa.

En general, existen tres grandes grupos de técnicas de difracción de rayos X, las cuales van a ser descritas brevemente en los apartados siguientes:

1. Con radiación policromática y monocristal estacionario. Se trata del método de Laue.
2. Con radiación monocromática y monocristal móvil (movimiento de rotación total o parcial, o de precesión, alrededor de ejes convenientemente elegidos, y sobre película fotográfica o contador, estacionaria o móvil).
3. Se trata de los métodos del cristal giratorio, cristal oscilatorio, de Weissenberg, de precesión y el difractómetro de monocristales. Con radiación monocromática y polvo cristalino (existen simultáneamente todas las posibles orientaciones en los cristalitos). Se trata de las cámaras de polvo de película plana, cilíndrica o de focalización, junto con el difractómetro de polvo [32].

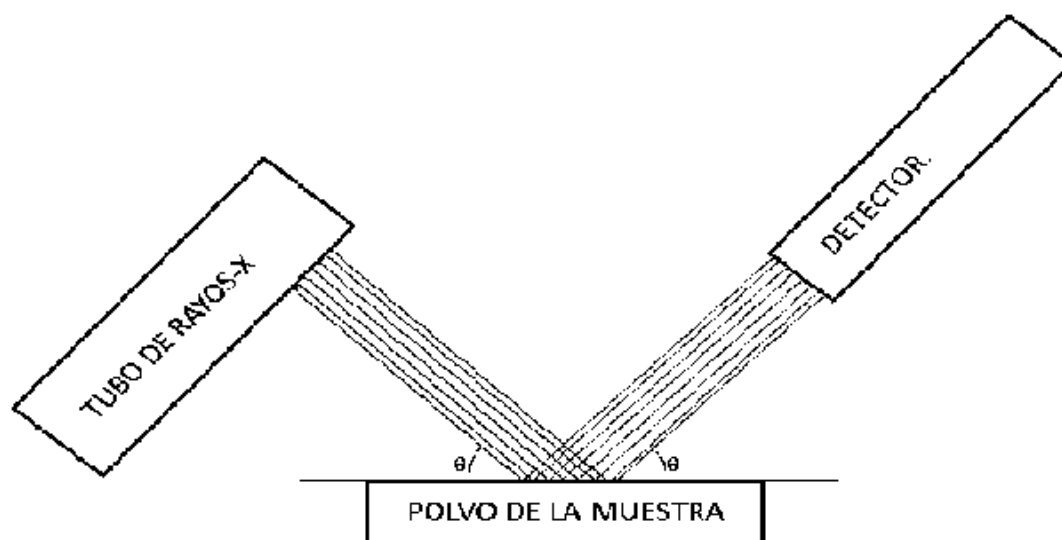


Figura 11. Esquema general de un analizador de difracción de rayos-X.

METODOLOGÍA

Síntesis de nanotubos de carbono.

El proceso de rocío pirolítico utilizado en este trabajo ha sido descrito previamente [33]. En pocas palabras, un tubo vycor se une a un dispositivo neumático utilizado como un atomizador de la solución precursora de NTC. Las dimensiones totales del tubo son 0,9 cm de diámetro interno y 23 cm de longitud. Un horno cilíndrico (Thermolyne 1200) equipado con un controlador de temperatura de alta precisión (± 1 K) se utilizó para lograr las temperaturas de reacción deseadas. α -pineno (Aldrich, 98,00%) se utilizó como fuentes de carbono. Las películas de NTC producidos durante cada reacción en la superficie interior del tubo vycor fueron retirados y almacenados adecuadamente para su caracterización. Cada muestra se analizó por microscopía de transmisión de electrones de alta (HR-TEM), espectroscopia Raman, análisis termo gravimétrico (TGA) y de difracción de rayos X (XRD).

Análisis por microscopía de transmisión.

Las micrografías HR-TEM se obtuvieron en un microscopio de transmisión marca Jeol modelo JEM-2200FS que opera con un voltaje de 200 kV. Las muestras de nanotubos de carbono se prepararon mediante la dispersión de ellos en acetona y sonicación durante 2 minutos. Una gota de la suspensión se colocó en una rejilla de cobre recubierta de carbono perforada y se deja secar.

Análisis por espectroscopía Raman.

La espectroscopia Raman se realizó con un modelo de sistema de Labram Dilor micro-Raman equipado con un 20 mW He-Ne que emite láser a 632.8 nm y un filtro de muesca holográfica hizo por Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo supertNotch-Plus) con un 256 X 1024 -píxel dispositivo de carga acoplada (CCD) que

se utiliza como el detector. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente sin ninguna preparación especial de la muestra.

Análisis termogravimétricos.

Análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo marca Perkin Elmer modelo Elmer Pyris 1. Las muestras se analizaron en una velocidad de calentamiento de 1 ° C / min a 800 ° C en una atmósfera de oxígeno que fluye a 75 ml / min °. El tamaño de muestra analizada osciló entre 5-10 mg y ninguna preparación especial fue requerida.

Análisis por difracción de rayos x.

Los análisis de XRD se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Philips XPert MPD equipado con un monocromador de haz difractado curvo de grafito utilizando una radiación Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) a 43 kV y 30 mA.

RESULTADOS.

En este capítulo se presenta un estudio paramétrico del crecimiento de los nanotubos de carbono (CNTs) por rocío pirolítico de alfa-pineno. Las variables analizadas fueron el tipo de catalizador, concentración de catalizador, el flujo de los reactivos y el tiempo de reacción, todos a una temperatura fija de 800 ° C. Se realizó la evaluación y optimización de estos parámetros en función del rendimiento y de la cristalinidad de los nanotubos de carbono producidos que se controló mediante espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y microscopía de alta resolución de la transmisión de electrones.

Los criterios para establecer el efecto de estos parámetros fueron el rendimiento las relaciones de las intensidades de las bandas D, G y G' obtenidos por espectroscopia Raman (I_D / I_G e $I_{G'}/ I_G$), la estabilidad térmica obtenida por TGA, el ancho de banda y la posición de los planos cristalinos (002) de los nanotubos de carbono obtenidos por difracción de rayos X y las características estructurales obtenidos a partir de imágenes HR-TEM.

TIPO DE CATALIZADOR.

Los nanotubos de carbono fueron sintetizados utilizando tres catalizadores diferentes: ferroceno (FeCH), ftalocianina de hierro (FePc) y ftalocianina de cobalto (CoPc). Todos los otros parámetros tales como la concentración del catalizador, temperatura, flujo de inyección y el tiempo se mantuvieron constantes a 4,27% de metal para cada catalizador, 800 °C, 5 litros por minuto y 30 minutos respectivamente. Las figuras 13 a-f muestran las imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución de los nanotubos de carbono obtenidos para cada catalizador y el análisis correspondiente de las imágenes por transformada de Fourier (FFT).

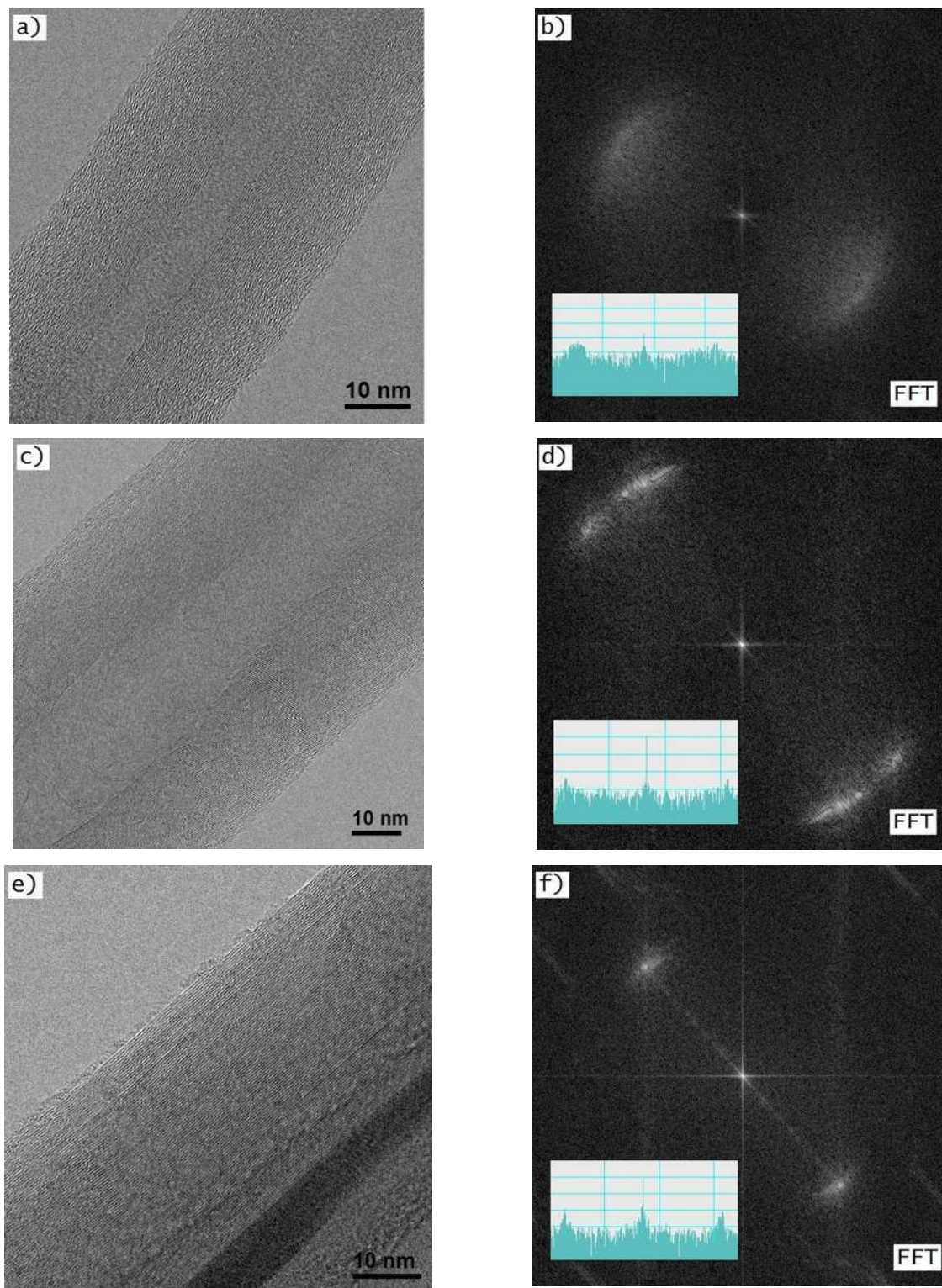


Figure 13. Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos con diferentes catalizadores: (a y b) ftalocianina de cobalto, (c y d) ftalocianina de hierro (e y f) ferroceno.

Las figuras 13a y 13c corresponden a nanotubos de carbono producidos con la pftalocianina de cobalto, CoPc y pftalocianina de hierro, FePc respectivamente. La característica principal de estos nanotubos de carbono es el alto grado de desorden debido a la falta de alineación de las capas de carbono a lo largo de toda la estructura del tubo. El análisis FFT correspondiente (Figura 13b y 13d) muestra manchas difusas y los perfiles de las distancias entre los puntos brillantes (figura en el recuadro) muestran una baja intensidad y gran amplitud de las manchas demostrando la pobre cristalinidad de los nanotubos formados con estos dos catalizadores. Nanotubos de carbono de alta cristalinidad se obtuvieron utilizando ferroceno, FeCH, como catalizador. La imagen de HR-TEM correspondiente y el análisis FFT se muestran en la Figura 13e y 13f. Claramente, los tubos presentan un grado extremadamente alto de cristalinidad basado en el hecho de que las capas de carbono están altamente alineados, además de la presencia de puntos brillantes y estrechos en el perfil de la distancia entre los puntos brillantes en el análisis FFT (recuadro)[34].

La espectroscopía Raman identifica la presencia de nanotubos de carbono en relación con otros alótopos de carbono. La Figura 14a muestra los espectros Raman de los nanotubos de carbono sobre un substrato de cuarzo preparado con FeCH, FePc y CoPc como catalizadores. Todos los espectros muestran los tres picos característicos de los nanotubos de carbono: la banda D a $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al modo de vibración A_{1G} característico de defectos estructurales en la muestra de carbono, la banda G a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ asignado al modo de vibración E_{2G} y la banda de G' en $\sim 2660 \text{ cm}^{-1}$ asignada al primer armónico del modo D. La relación de intensidades de las bandas D/G (I_D/I_G) aumenta con el aumento de desorden estructural. La relación de bandas G'/G ($I_{G'}/I_G$) aumenta a medida que se incrementa la alineación de las capas de grafito en los nanotubos de carbono [35, 36]. La tendencia de estas relaciones de banda se muestra en la Figura 19b, donde se puede determinar que el valor de I_D / I_G fue el más bajo ($\sim 0,46$) y la $I_{G'}$ / valor I_G fue la más alta ($\sim 1,20$) para los nanotubos producidos con FeCH. Esto indica que la cristalinidad más alta, así como el mayor alineamiento entre capas se obtiene cuando se utiliza este ferroceno como catalizador. Estos resultados están en perfecto

acuerdo con las observaciones realizada por microscopía de transmisión de alta resolución.

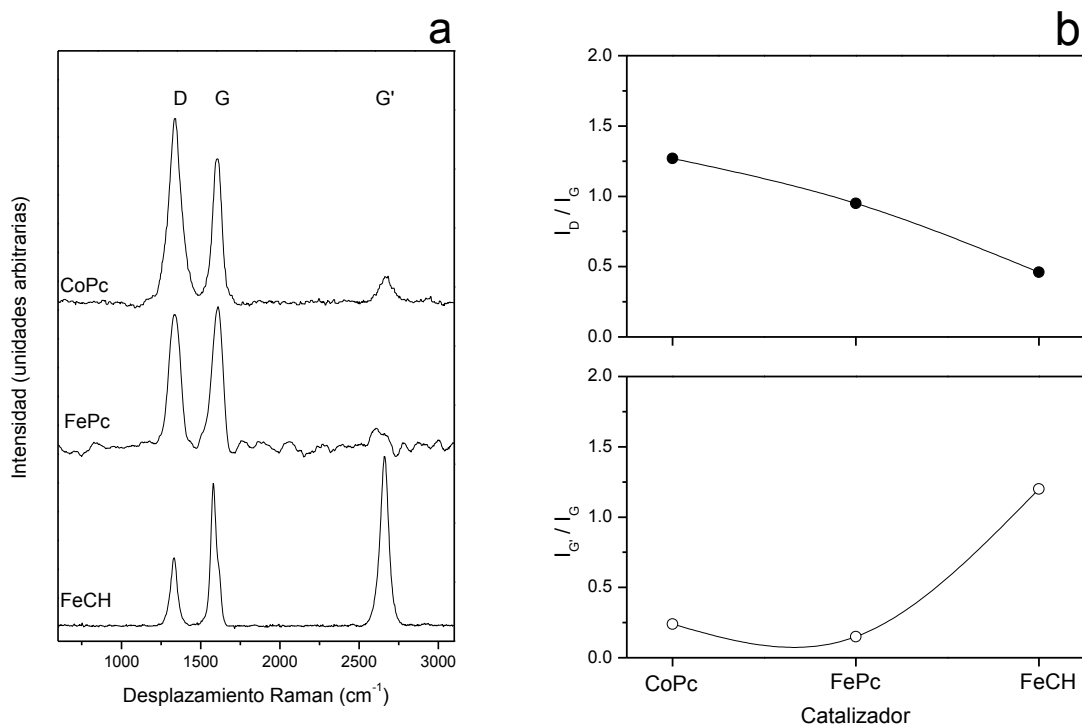


Figura 14. a) Espectros Raman de NTC obtenidos con los catalizadores pftalocianina de cobalto (CoPc), ftalocianina de hierro (FePc) y ferroceno (FeCH), b) Análisis de las relaciones de intensidades I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ para cada catalizador. Las líneas continuas son solo una guía para observar la tendencia.

El análisis termogravimétrico de los nanotubos con estos tres catalizadores se muestra en la Figura 15a. La temperatura a la que los nanotubos comienzan a descomponerse, así como la masa residual, que normalmente se atribuye a la cantidad de metal incorporado a los nanotubos proveniente del catalizador, se pueden obtener directamente a partir de las curvas de pérdida de peso. La figura 15b muestra la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura de la cual se puede obtener la temperatura de oxidación. La temperatura de inicio de descomposición de los nanotubos formados con FeCH fue de 502 °C, un valor mayor en comparación con los 392 °C y 410 °C obtenido con los catalizadores FePc y CoPc respectivamente. La cantidad metal residual obtenido después de la descomposición

completa de los nanotubos fue entre el 3-5% en peso para los tres catalizadores. La temperatura de oxidación se toma como la estabilidad térmica del material. Esta temperatura fue de 635 °C cuando se utiliza FeCH, superior a 492 °C y 460 °C obtenidas para FePc y CoPc respectivamente. Estos resultados demuestran que, mientras más cristalinos son los nanotubos formados, más estables son, corroborando el hecho de los nanotubos formados con FeCH son más cristalinos que los formados con FePc y CoPc.

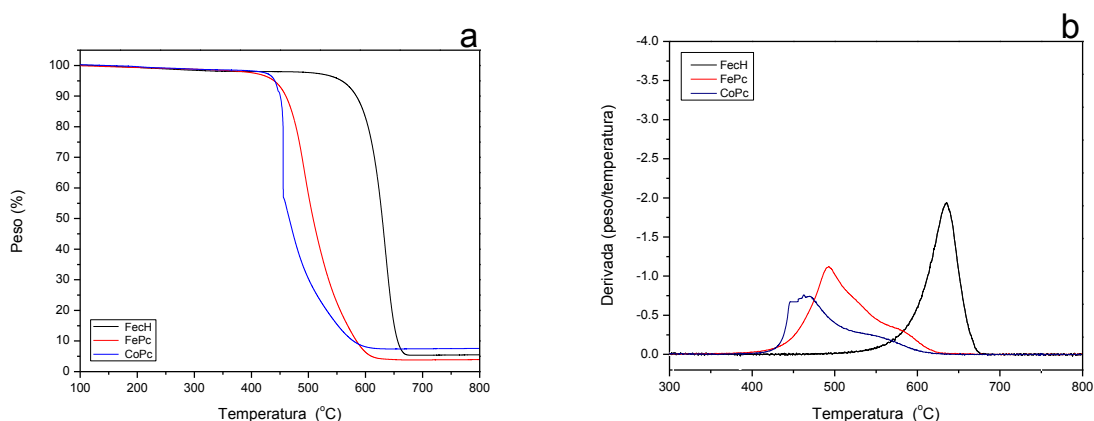


Figure 15. Análisis termogravimétrico de NTC formados con diferentes catalizadores: a) TGA, b) DTGA.

Los difractogramas de rayos X de los nanotubos formados con FeCH, FePc y CoPc se muestran en la Figura 16a. La posición y anchura de la (002) pico proporcionan la información estructural de los nanotubos analizados, específicamente el espaciamiento entre capas entre las láminas de grafeno y el ordenamiento estructural. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) de la (002) de pico y la posición del pico de nanotubos de carbono se reportan en la Figura 16b. Se encontró que el FWHM más pequeño ($0,975^\circ$) fue observado en los nanotubos producidos con FeCH, lo que indica que este catalizador permite la formación de estructuras más cristalinas. Se observó un aumento de la FWHM para los nanotubos formados con FePc y CoPc ($1,937^\circ$ y $2,41^\circ$, respectivamente) lo que indica que FePc produce nanotubos con mayor cristalinidad que CoPc pero no tan cristalinos como los formados con FeCH. La posición 2θ del pico (002) obtenidos fue de $25,95^\circ$,

25.83° y 25.68° para nanotubos producidos con FeCH, FePc y CoPc, respectivamente. Este cambio puede ser explicada en términos del cambio distancia interplanar de las capas de grafito [37, 38].

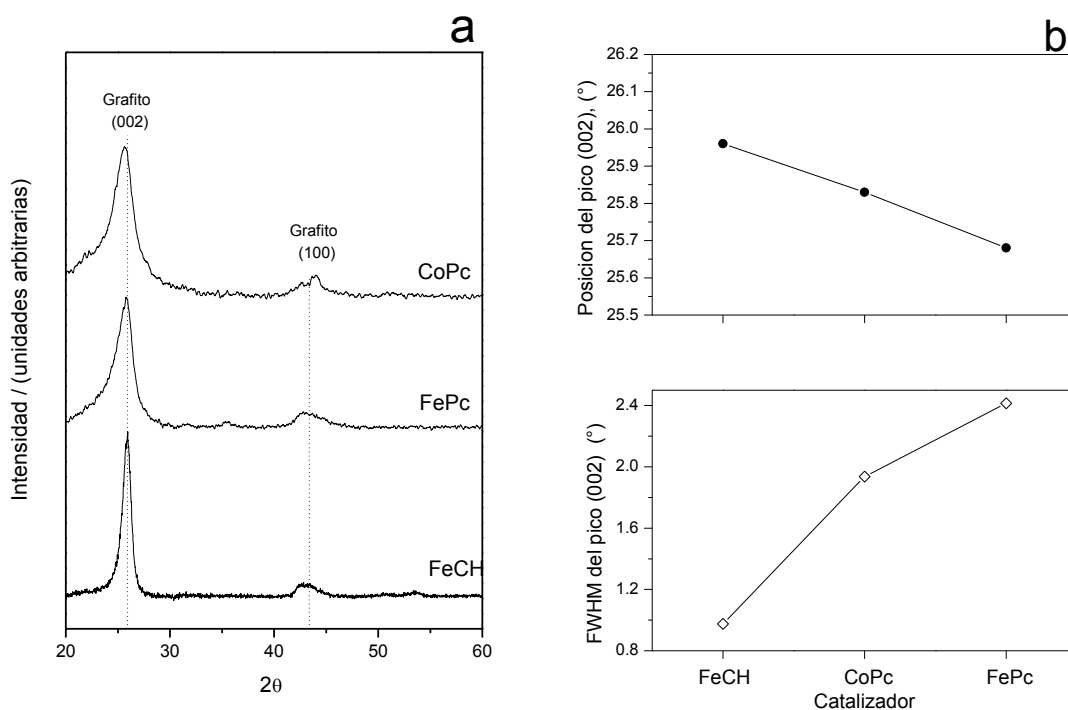


Figura 16. a) Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC producidos con diferentes catalizadores y b) tendencia de la variación de la posición y de la anchura a la altura media (FWMH) del pico (002) para cada catalizador. Las líneas continuas son solo una guía para observar la tendencia.

CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR.

Se evaluó la concentración de ferroceno para la síntesis de nanotubos de carbono entre 4 y 62 miligramos/litro de alfa-pineno. El análisis Raman se muestra en la Figura 17a y proporciona una visión clara de los cambios estructurales de los nanotubos de carbono en función de la concentración de ferroceno. Se observan claramente los tres picos característicos de nanotubos de carbono que está situado en 1328 cm⁻¹, 1578 cm⁻¹ y 2657 cm⁻¹ correspondientes a las bandas D, G y G'

respectivamente. Además, la banda D' (1615 cm^{-1}), típica de grafito desordenado, se detecta débilmente en todas las muestras. En el análisis de las relaciones de intensidades de las bandas detectadas, la relación I_D / I_G más baja así como la relación $I_{G'} / I_G$ más alta se encontraron en los nanotubos de carbono producidos usando 25 mg de ferroceno. Sin embargo, cuando se utilizan 37 mg de ferroceno, la relación I_D / I_G de los nanotubos de carbono es esencialmente la misma y la relación de la $I_{G'} / I_G$ es ligeramente más baja pero el rendimiento a esta concentración es mayor que las formadas con 25 mg. La figura 17b muestra la tendencia de las relaciones de intensidades I_D / I_G e $I_{G'} / I_G$ para la concentración utilizadas.

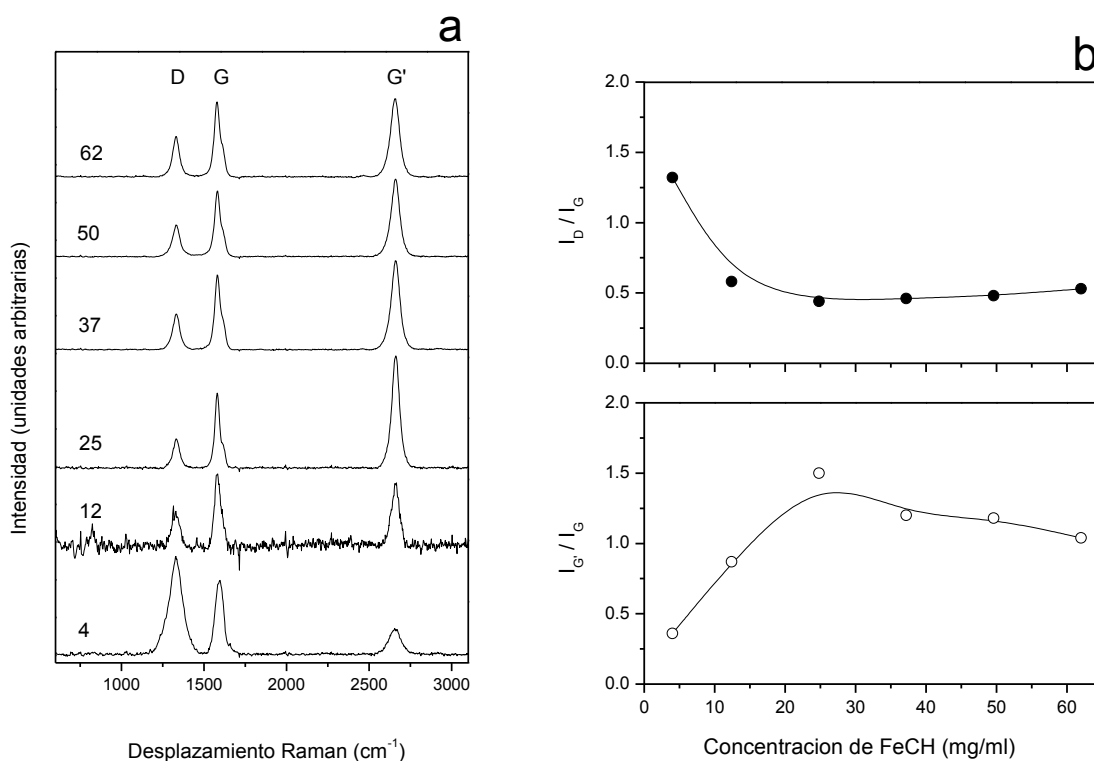


Figura 17. a) Espectros Raman de NTC obtenidos utilizando diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), la concentración correspondiente en mg/ml se indica adyacente a cada espectro, b) Análisis de las relaciones de intensidades I_D / I_G e $I_{G'} / I_G$ para cada concentración evaluada. Las líneas continuas son una guía para observar la tendencia.

Las imágenes de HR-TEM y análisis FFT de nanotubos de carbono formadas con 4 mg y 37 mg se muestran en la Figura 18. Los nanotubos de carbono

producidos con la concentración de ferroceno más bajo muestran un alto grado de desorden (Figura 18a). El análisis FFT correspondiente (figura 18b) muestra señales difusas y el perfil de la línea entre señales (figura en el recuadro) revelan la mala cristalinidad de los nanotubos de carbono formados con esta concentración de catalizador. Los nanotubos de carbono altamente cristalinos se obtuvieron cuando se utiliza 37mg de ferroceno como catalizador. La imagen de HR-TEM correspondiente y análisis FFT se muestran en la Figura 18c y 18d. Claramente, los nanotubos presentan un grado extremadamente alto de cristalinidad basado en el hecho de que las capas de carbono están altamente alineadas. La presencia de puntos brillantes y estrechos en el análisis FFT así como el análisis del perfil de la línea entre estos puntos (figura en el recuadro) comprueban este hecho.

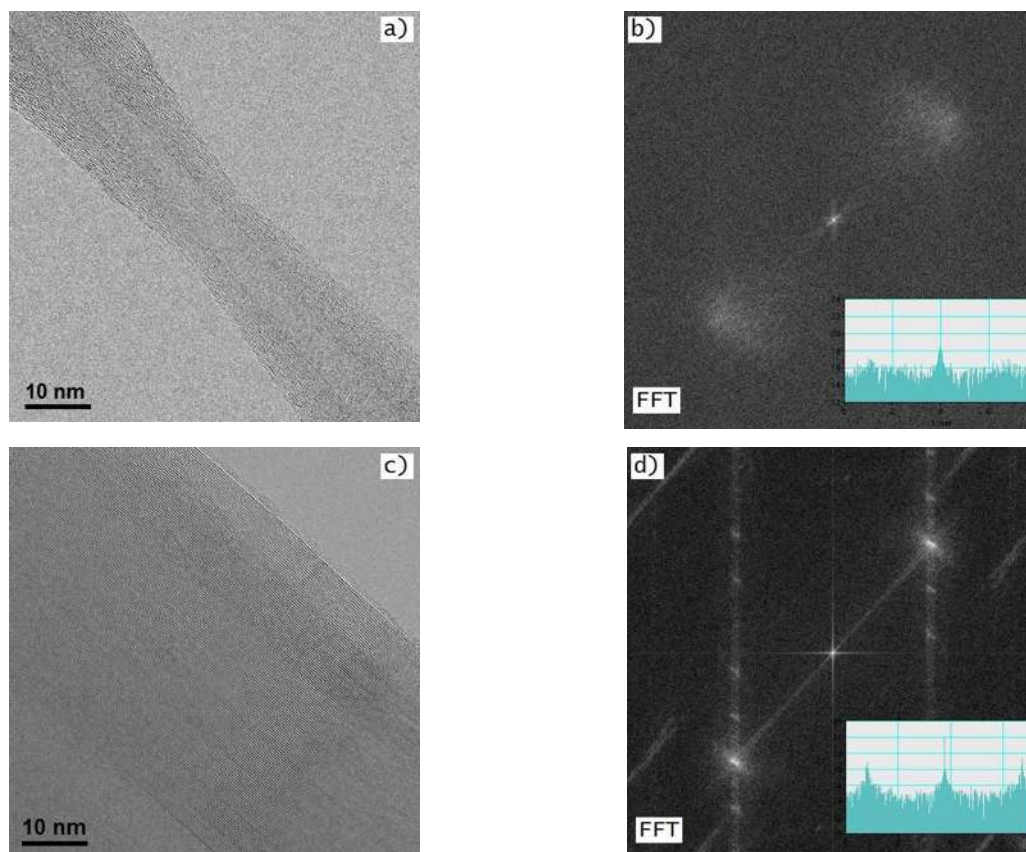


Figura 18. Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos con diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), (a y b) 4 mg / ml y (c y d) 37 mg / ml.

El análisis termogravimétrico de los nanotubos de carbono sintetizados a diferentes concentraciones de ferroceno se muestra en la Figura 19. El análisis correspondiente indica que los nanotubos de carbono sintetizados con una concentración de 37 mg de ferroceno poseen la temperatura más alta de oxidación, 635 ° C, mientras que con concentraciones por debajo y por encima de 37 mg disminuye la temperatura de oxidación. El mismo efecto se produce con la temperatura de iniciación. El contenido de metal residual fue menor para concentraciones intermedias.

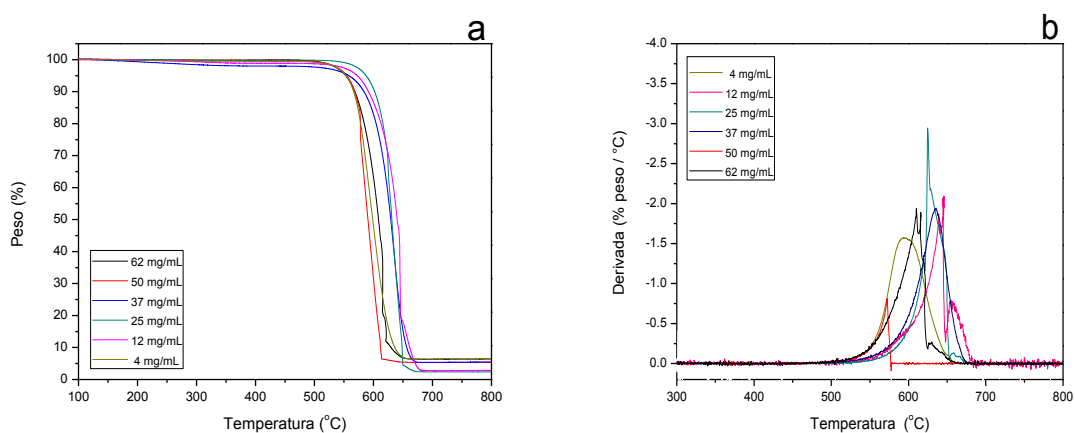


Figura 19. Análisis Termogravimétrico de NTC formado con diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), a) TGA, b) DTGA.

Los patrones de difracción de rayos X de los nanotubos de carbono producidas con todas las concentraciones probadas del ferroceno se muestran en la Figura 20. Se ve claramente que en la concentración de catalizador más baja, el pico (002) es más ancho y se hace más angosto conforme la concentración de catalizador se incrementa. Esto indica que la cristalinidad de los nanotubos de carbono sintetizados aumenta a medida que la concentración de catalizador se incrementa.

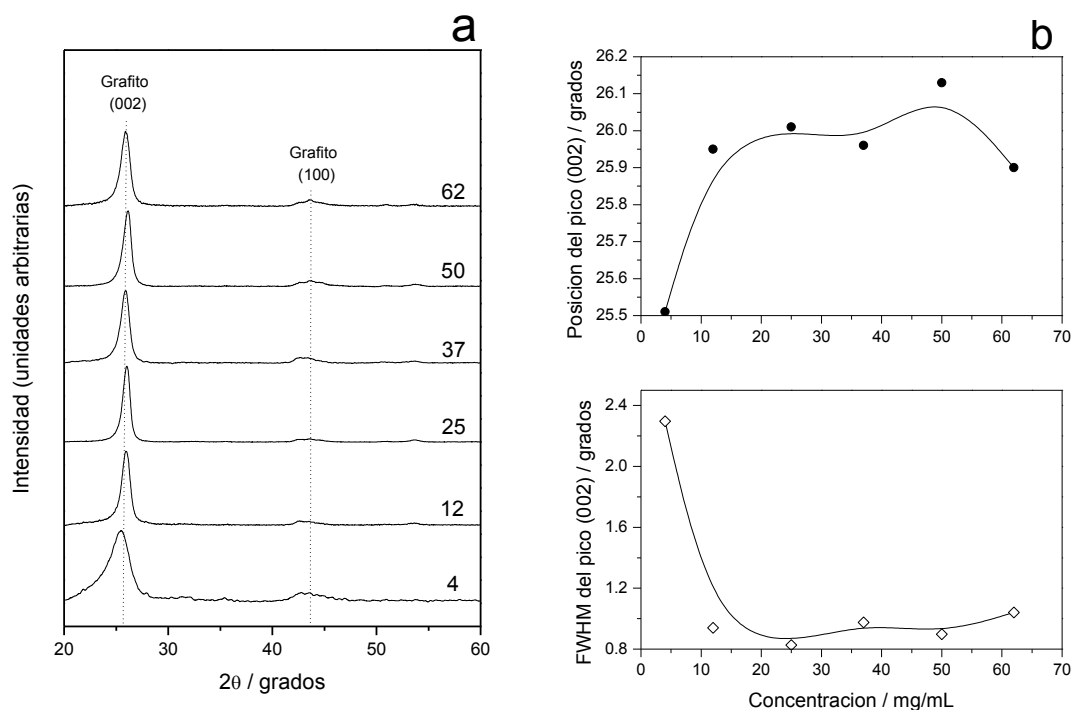


Figura 20. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC obtunidos utilizando diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), la concentración correspondiente en mg/ml se indica adyacente a cada patrón y b) Tendencia de la variación de la posición y de la anchura a la altura media (FWHM) del pico (002) para cada concentración de catalizador evaluada. Las líneas continuas son solo una guía para observar la tendencia.

FLUJO DE REACTIVOS.

Los tres diferentes flujos de reactivos utilizando argón como gas portador fueron probados: 2.5, 5.0 y 7.5 litros por minuto. El análisis de espectroscopia Raman correspondiente se presenta en la Figura 21a. Todos los espectros de Raman muestran las características de los tres picos de nanotubos de carbono: la banda D en 1333 cm^{-1} , G en la banda de 1580 cm^{-1} y la banda de G 'a 2660 cm^{-1} . El más bajo de I_D/I_G , así como el más alto $I_{G'}/I_G$ se encontraron resultados para el flujo 5.0 litros por minuto (Figura 21b).

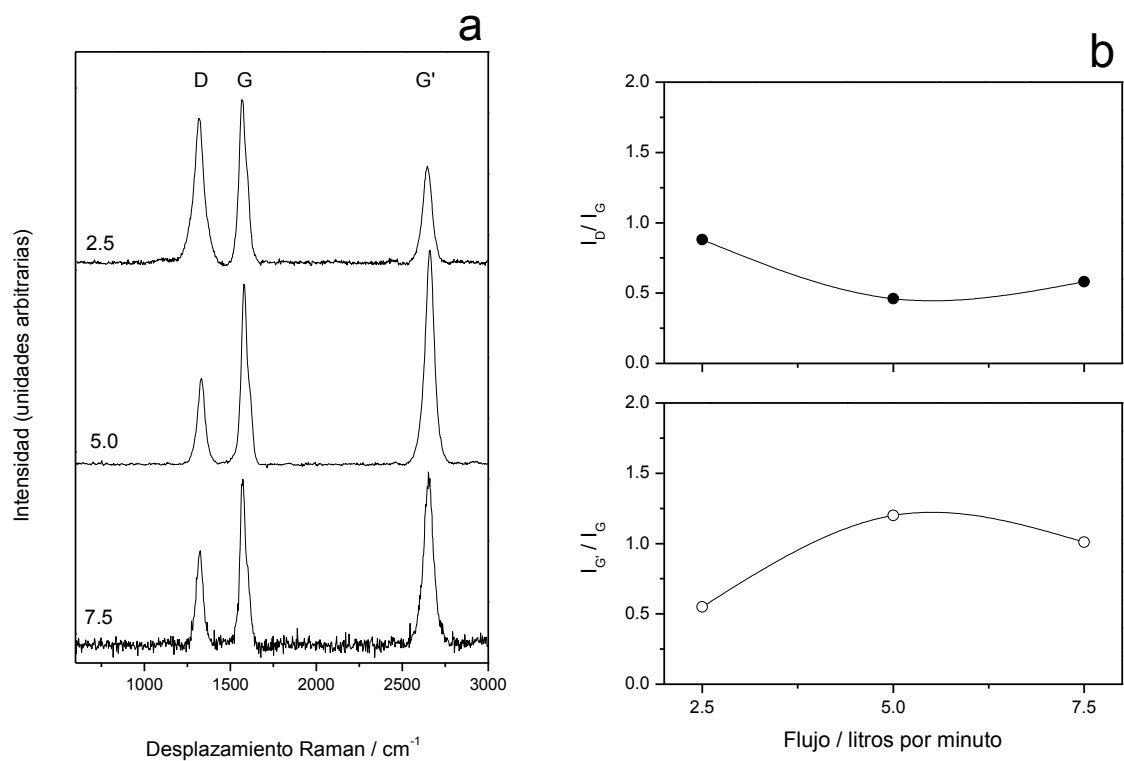


Figura 21. a) Espectros Raman de NTC sintetizados a diferentes flujos de reactivos, el flujo, en litros por minuto, se indica adyacente cada espectro. b) Análisis de las relaciones de intensidades I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ para cada flujo evaluado. Las líneas continuas son solo una guía para observar la tendencia.

Las imágenes de HR-TEM correspondientes y el análisis FFT de nanotubos de carbono producidas al variar el flujo se muestran en la Figura 22.

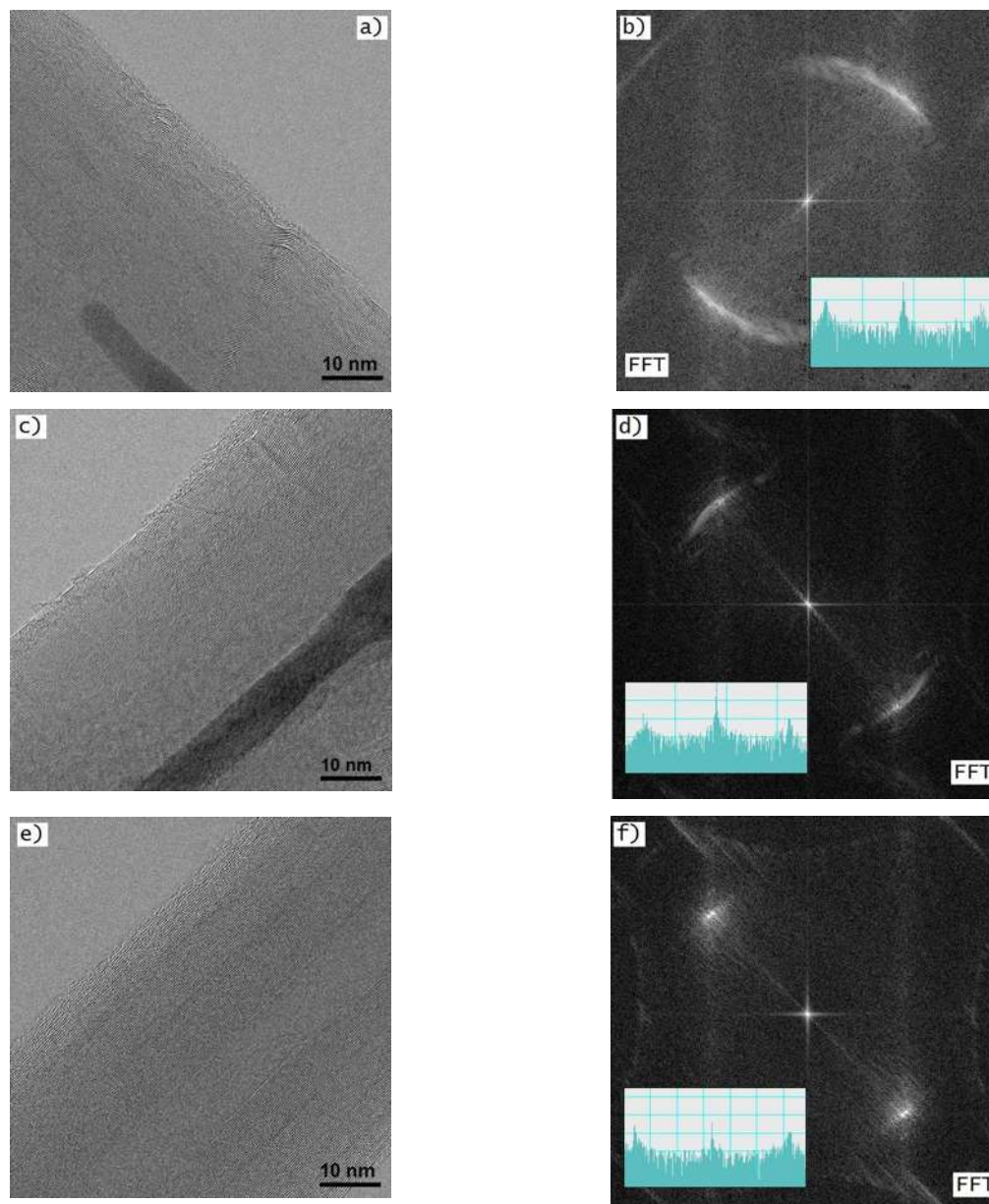


Figura 22. Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos a diferentes flujos: (a y b) 2.5 litros por minuto, (c y d) 5.0 litros por minuto y (e y f) 7.5 litros por minuto.

La Figura 23 muestra el efecto del flujo en la síntesis de los nanotubos de carbono. Los tres diferentes flujos fueron probados (2.5, 5.0 y 7.5 litros por minuto). Para los nanotubos de carbono producidos en 5 lpm la temperatura de iniciación (502 °C) y la temperatura de oxidación (635 °C) fueron más altos en comparación con las temperaturas de los nanotubos de carbono formadas con los otros flujos. Los

nanotubos de carbono obtenidos a 7.5 lpm muestran la temperatura de iniciación más baja (433 °C) y por lo tanto la temperatura de oxidación más baja. Se observa en esta figura que la cantidad de metal residual para los diferentes flujos es similar.

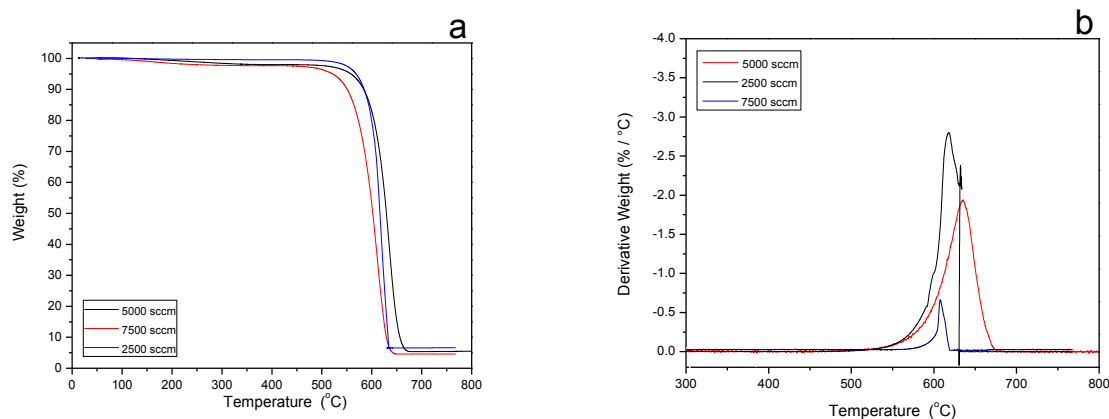


Figure 23. Análisis termogravimétrico de los NTC formado con ferroceno (FeCH) los diferentes flujos de reactivos evaluados: a) TGA, b) DTGA.

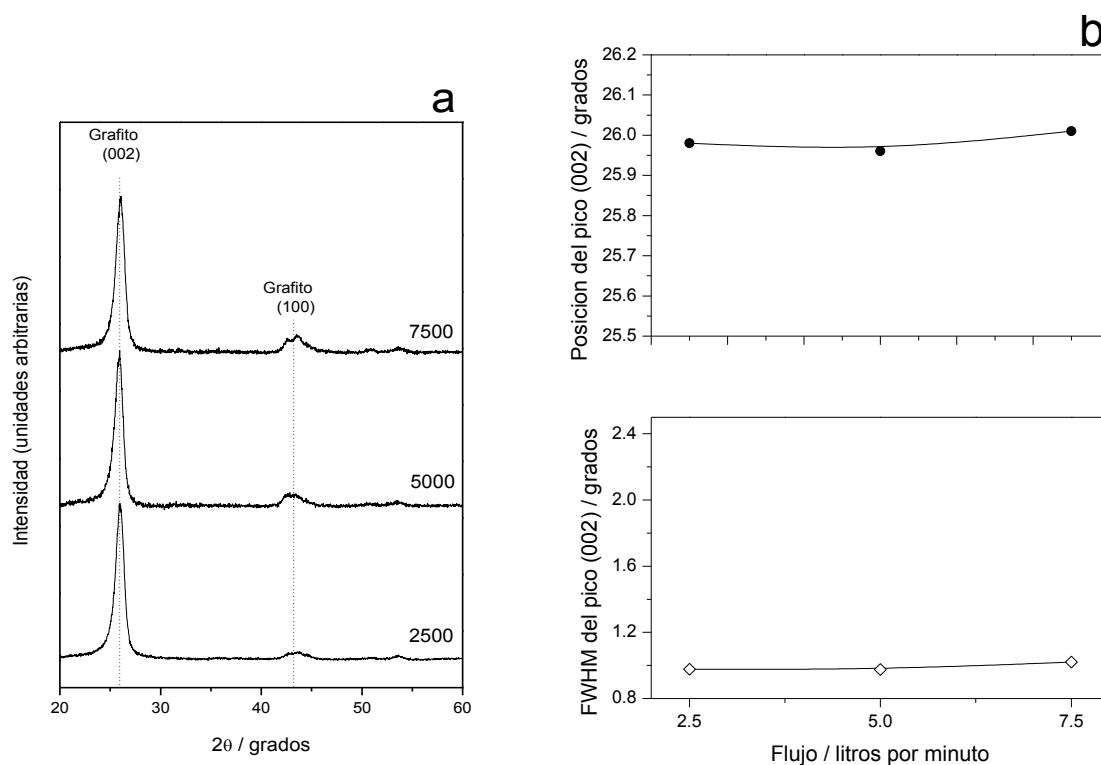


Figura 24. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC obtunidos utilizando diferentes flujos de reactivos, el flujo correspondiente, en litros por minuto, se indica adyacente a cada patrón y b) Tendencia de la variación de la posición y de la anchura a la altura media (FWHM) del pico (002) para cada flujo evaluado. Las líneas continuas son solo una guía para observar la tendencia.

Este estudio demuestra que para los tres catalizadores evaluados, el FeCH es más activo que FePc y CoPc en la producción de nanotubos de carbono cristalinos cuando se utiliza α -pineno como fuente de carbono. Se tienen reportes de que cuando utilizan ftalocianinas de metales (Fe , Co y Ni), se generan átomos de N los cuales interactúan con el catalizador y la fuente de carbono produciendo nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, esto es, los átomos de nitrógeno se incorporan a la estructura de las paredes de los nanotubos [39] . La incorporación de átomos de N en las capas de grafito de los nanotubos de carbono puede ser la razón por la cual la cristalinidad es más baja cuando se utiliza FePc y CoPc como catalizadores. El FeCH no proporciona átomos de N , por lo tanto, producir nanotubos de carbono más cristalinos lo que quedó de manifiesto en las caracterizaciones realizadas por HR-TEM ,espectroscopia Raman , análisis termogravimétrico y análisis de difracción de rayos X .

La concentración del catalizador juega un papel importante en la formación de las agrupaciones de metales en estado de oxidación cero que promueven la adsorción, disociación, difusión y condensación de fragmentos carbonosos creados por la descomposición térmica de α -pineno. Los tamaños de las aglomeraciones de metales dictan si se formarán nanotubos de una sola pared, de pared doble o multipared. En nuestro caso, se forman tamaños de aglomerados entre ~8 y ~10.5 nm como se indica por el diámetro interior de los nanotubos de carbono producidos en el rango de concentración de catalizador probado. Basado en la espectroscopia Raman y los resultados de difracción de rayos X los nanotubos de carbono más defectuosos se producen en la concentración más baja (4 mg/litro). Podemos suponer que a esta concentración hay un exceso de carbono con respecto a hierro catalítico y de carbono no se pueden incorporar de forma eficaz en el crecimiento los nanotubos de carbono. En concentraciones más altas, la relación de hierro -carbono se aumenta favoreciendo los pasos fundamentales (adsorción, disociación, difusión y la condensación) hacia la formación de los nanotubos de carbono cristalinos.

Se ha demostrado que el diámetro de los nanotubos de carbono disminuye a medida que la velocidad de flujo de la mezcla reactiva se aumenta [40, 41]. En nuestro caso, no se observó este efecto, por el contrario, se obtuvo un diámetro máximo en el flujo intermedio probado (5.0 litros por minuto) y diámetros inferiores a los flujos mínimos y máximos evaluados. Más importante aún, también se obtuvo la más alta cristalinidad para nanotubos de carbono obtenidos en 5 litros por minuto. Estos resultados sugieren que a este flujo la formación de nanotubos de carbono se produce de una manera más eficiente debido a una mejor distribución de las partículas catalíticas y los fragmentos de carbono producidos en el interior del reactor durante la síntesis.

CONCLUSIONES.

Del análisis de los resultados mostrados se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. De los tres catalizadores evaluados, ferroceno, la ftalocianina de hierro y la ftalocianina de cobalto, el que produce nanotubos de carbono de mayor cristalinidad es el ferroceno.
2. La concentración de ferroceno óptima para la producción de nanotubos de carbono es de 37 miligramos/litro.
3. El flujo óptimo para producción de nanotubos de carbono es de 5 litros por minuto.

RECOMENDACIONES.

Algunas recomendaciones que se pueden realizar para dar continuidad al presente trabajo son las siguientes:

1. Evaluar otros catalizadores para la producción de NTC con estructura química diferente como podrían los complejos de carbonilos de metales (Fe, Co).
2. Evaluar las cinéticas de crecimiento de los NTC realizando su síntesis a diferentes tiempos utilizando las condiciones óptimas de reacción encontradas en el presente estudio.
3. Evaluar el efecto de ciertos aditivos que contienen azufre (tiofeno, disulfuros, mercaptanos) en el control del número de paredes en la síntesis de NTC.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] **Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Aveouris Ph.**, “Carbon nanotubes: synthesis, Structure, properties and applications” Springer, Primera Edición, Alemania 2006, Capitulo 1, 14-17
- [2] **Popov V.N.** “Carbon nanotubes properties and applications”, Materials Science and Engineering R, 45 3 (2004) 61-102
- [3] **Yildirim T., Gülseren O., Kılıç C., Ciraci S.** “Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes”, Phys. Rev. B, 62 (2000) 12648 – 12651
- [4] **Sun X., Bao W., Wang X., Deng J.** “Synthesis of high quality single walled carbon nanotubes by thermal controlled arc discharge” Materials Letters, 61 18 (2007) 3956-3958
- [5] **Braidy M., Botton G.A, El Khakani M.A.** “Single wall carbon nanotube synthesis by means UV Laser Vaporization” Chem. Phys. Lett., 354 (2002) 88-92
- [6] **Yacamán M. J., Miki. Yoshida M., Rendón L., Santiesteban J. G.** “Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure”, Appl Phys lett., 62 (1993) 657-659
- [7] **Vivekchan S. R. C., Cele L. M., Deepak F. I., Raju A. R.** “Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis”, Chem. Phys. Lett., 386 (2004) 313-318
- [8] **Fan S., Chapline M. G., Franklin N. R., Tomblor T. W., Cassell A. M., Dai H.** “Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties”, Science, 283 (1999) 512-514
- [9] **Sharon M., Pradhan D., Ando Y., Zhao X.** “Electrical and optical properties of semiconducting camphoric carbon films” Curr. Appl. Phys., 2 (2002) 445–450
- [10] **Sharon M., Hsu W. K., Kroto H. W., Walton D. R. M., Kawahara A., Ishihara T., Takita Y.** “Camphor-based carbon NTC as an anode in lithium secondary batteries”, J. of Power Sources, 104 (2002)148-153

- [11] **Kumar M., Ando Y.** “Camphor a botanical precursor producing garden of carbon nanotubes”, *Diamond and related materials*, 12 (2003) 998-1002
- [12] **Andrews R.J., Smith C.F., Alexander A.J. 2006** “Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition”, *Carbon*, 44 2 (2006) 341-247
- [13] **Ghosh P., Soga T., Afre R.A., Jimbo T.** “Simplified synthesis of single-walled carbon nanotubes from botanical hydrocarbon: Turpentine oil” *Journal of Alloy and Compounds*, 462 1 (2008) 289-293.
- [14] **G. Alonso-Nuñez, J. Lara-Romero, F. Paraguay-Delgado, M. Sánchez-Castañeda, S. Jimenez-Sandoval** “Temperature Optimization of CNT Synthesis by Spray Pyrolysis of Alpha-pinene as the Carbon Source”, *Journal of Experimental Nanoscience*, 5 1 (2010) 52-60
- [15] **J. Lara-Romero, G. Alonso-Nuñez, S. Jimenez-Sandoval, M. Avalos-Borja** “Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Nebulized Spray Pyrolysis of a Natural Precursor: Alpha-Pinene”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (2008) 6509-6512
- [16] **Afre R. A., Soga T., Jimbo T., Kumar M., Ando Y., Sharon M., Somani P. R., Ameno M.** “Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 (2006) 184–190
- [17] **Dario Venegonia, Philippe Serpa ,Roselyne Feurerb, Yolande Kihnc, Constantin Vahlas, Philippe Kalck.** “Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor”, *Carbon* 40 (2002) 1799–1807.
- [18] **Nagaraju, N., Fonseca, A., Konya, Z., & Nagy, J. B.** “Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 18 1 (2002) 57-62

- [19] **Chee Howe See, Kieran J. MacKenzie, Oscar M. Dunens, Andrew T. Harris.** "Multi-parameter optimization of carbon nanotube synthesis in fluidised-beds", *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 3614-3621.
- [20] **S. Chaisitsak, J. Nukeaw, A. Tuantranont.** "Parametric study of atmospheric-pressure single-walled carbon nanotubes growth by ferrocene–ethanol mist CVD", *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 1958-1966.
- [21] **Gregg S.B. McKee, Christian P. Decker, Kenneth S. Vecchiob.** "Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis". *Carbon* 47 (2009) 2085-2094.
- [22] **Mihnea Ioan Ionescu, Yong Zhanga, Ruying Li a, Xueliang Suna,*, Hakima Abou-Rachidb, Louis-Simon Lussierb.** "Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: Parametric studies", *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6843-6849.
- [23] **Afre, R. A., Soga, T., Jimbo, T., Kumar, M., Ando, Y., & Sharon, M.** "Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon and quartz substrate by spray pyrolysis of a natural precursor: Turpentine oil". *Chemical physics letters*, 414 1 (2005) 6-10.
- [24] **Pradip Ghosh, Tetsuo Soga, Kaushik Ghosh, Rakesh A. Afre, Takashi Jimbo, Yoshinori Ando,** "Vertically aligned N-doped carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil and pyridine derivative with dissolved ferrocene", *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4101 4106.
- [25] **Pradip Ghosh, Tetsuo Soga, Kaushik Ghosh, Takashi Jimbo, Ryoji Katoh, Kenji Sumiyama, Yoshinori Ando.** "Effect of Sulfur Concentration on the Morphology of Carbon Nanofibers Produced from a Botanical Hydrocarbon". *Nanoscale Res Lett*, 3 (2008) 242 248.

[26] **Kumar, M., & Ando, Y.** “Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 6 (2010). 3739-3758.

[27] **Lara-Romero, Javier; Calva-Yañez, Julio Cesar; Lopez-Tinoco, Julian; Alonso, Gabriel; Jimenez-Sandoval, Sergio; Paraguay-Delgado, Francisco;.,** “Temperature effect on the synthesis of multi-walled carbon nanotubes by spray pyrolysis of botanical carbon feedstocks: turpentine, α -pinene and β -pinene”. *Journal: Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 19(6), 483-496, 2011.

[28] **Zhang X.F., Zhang Z.**, “Progress in transmission electron microscopy: Applications in materials science” Springer, China 2001 Capitulo 2, 25-30

[29] **Grerr. SB., Mc Keek., Vecchino.** “Thermogravimetric Analysis of synthesis variation effects on CVD generated multiwalled carbon nanotubes” *J Phys. Chem. B*, 110 (2006) 1179-1186.

[30] **Domingo C., Santoro G.** “Espectroscopia de Raman de nanotubos de carbon”, *Opt. Pura Apl.*, 40 2 (2007) 175-186

[31] **Lefrant S., Baibarac M., Baltoc I., Buisson J.P., Chauvet O.** “Raman and SERS studies of carbon nanotubes” *Mol. Cryst. Liq.*, 374 (2002) 325-334

[32] **Goldstein J., Lyman Ch., Sawyer., Michael J.**, “Scanning electron microscopy and X-RAY microanalysis” *Spinyen E.U.A.* 2003, Capitulo 2 221-25.

[33] **A. Aguilar-Esguezabal A, W. Antunez, G. Alonso, F. Paraguay-Delgado, F. Espinosa, M. Miki-Yoshida,** “Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth”, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 1329-1335.

[34] **Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., & Meunier, V.** “Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes”. *Carbon*, 49, 8 (2011) 2581-2602.

[35] **Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cancado, L. G., Jorio, A., & Saito, R.** “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), 1276-1290, 2007.

[36] **Santangelo, S., Messina, G., Faggio, G., Lanza, M., Pistone, A., & Milone, C.** “Calibration of reaction parameters for the improvement of thermal stability and crystalline quality of multi-walled carbon nanotubes”. *Journal of materials science*, 45(3), 783-792, 2010.

[37] **Singh, D. K., Iyer, P. K., & Giri, P. K.** “Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies”. *Diamond and Related Materials*, 19(10), 1281-1288, 2010.

[38] **Gong, Q. M., Li, Z., Wang, Y., Wu, B., Zhang, Z., & Liang, J.** “ The effect of high-temperature annealing on the structure and electrical properties of well-aligned carbon nanotubes”. *Materials research bulletin*, 42(3), 474-481, 2007.

[39] **Kim, N. S., Lee, Y. T., Park, J., Han, J. B., Choi, Y. S., Choi, S. Y., ... & Lee, G. H.** “Vertically aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of iron, cobalt, and nickel phthalocyanines”. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(35), 9249-9255, 2003.

[40] **McKee, G. S., Deck, C. P., & Vecchio, K. S.**” Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis”. *Carbon*, 47(8), 2085-2009.

[41] **Raji, K., & Sobhan, C. B.** "Simulation and modeling of carbon nanotube synthesis: current trends and investigations". *Nanotechnology Reviews*, 2(1), 73-105, 2013.