



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOTUBOS DE CARBONO POR MEDIO
DE ARCO ELÉCTRICO EN ATMÓSFERA
DE NITRÓGENO LÍQUIDO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
ESTEBAN FREGOSO ISRAEL



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2004.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Jurado asignado:

Presidente Prof. José Luz González Chávez
Vocal Prof. David Díaz
Secretario Prof. José Ocotlán Flores Flores
1er. Suplente Prof. José Guadalupe Pérez Ramírez
2º. Suplente Prof. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México.
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.
Laboratorio de Materiales y Sensores.

Asesor:



M. en C. José Ocotlán Flores Flores

Sustentante:



Esteban Fregoso Israel

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Esteban Fregoso Israel
FECHA: 26 Enero 2004
FIRMA: 

*A mis padres Diana y Alberto
por su amor, apoyo y paciencia.*

*A mi mamá Martha y a mi Tita Angelita por
su ejemplo de perseverancia en la vida.*

*A mis hermanos Ximena, Andrik, Gabriel,
Omar y Alberto por su cariño y aliento.*

*A Kena, que me ha dado todo su amor,
ternura, paciencia y apoyo a lo largo de
todo este tiempo. Te amo borazón.*

*A mi niña, que esta por llegar a este
mundo, te dedico este trabajo con mucho
amor.*

A todos mis familiares.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a mi querida Facultad de Química por darme la oportunidad de pertenecer a tan dignas instituciones.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por permitirme llevar a cabo el trabajo experimental en sus instalaciones.

Al M. en C. José Ocotlán Flores Flores, por toda la guía, consejos y apoyo a lo largo de este trabajo.

Al Dr. José Saniger Blesa por su gran apoyo y confianza a ésta tesis.

Al Fis. Arturo Nogueira Jiménez por su ayuda en el desarrollo de los componentes eléctricos utilizados para el sistema de reacción.

Al Sr. Jorge Sepúlveda Sánchez del laboratorio de microscopia electrónica del Instituto de Fisiología de la UNAM por las fotografías de microscopia electrónica de transmisión.

Al I.Q. Iván Puente Lee del laboratorio de microscopia electrónica de alta resolución de la Facultad de Química de la UNAM por las fotografías de microscopia electrónica de transmisión de gran resolución.

Al Dr. Claudio Frausto Reyes del Centro de Investigaciones en Óptica, Unidad Aguascalientes por su ayuda con el análisis de las muestras por espectroscopia Raman.

Al Dr. Charanjeet Singh del *Polymer Research Group* de la Universidad de Cambridge por su ayuda en la descripción de los resultados de espectroscopia Raman.

A la Dra. Elena Golovataya Dzymbееva por su ayuda en la parte de funcionalización de nanotubos y espectroscopia de infrarrojo.

A mi sinodales el Dr. José Luz González Chávez y el Dr. David Díaz por sus recomendaciones y ayuda al enriquecimiento de ésta tesis.

A todos y cada uno de los integrantes del Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM: América, Esther, Rocío, Norma, Josefina, Angeles, Marel, Hugo, Jorge, José Guadalupe, Edgar, Arturo, Alfredo y Rodolfo.

A mis amigos Aris, Christian y Erick por esta larga amistad que hemos formado.

A mis amigos y compañeros de la generación 97: Gerónimo Rivera, Diego Celis, Alejandro Lara, Sofía Murillo, Andrea Díaz, Jimena Aguirre, Heidi Colmenares, Luis Corona, Víctor Arriaga, David Uribe, Leonardo De Silva, Ricardo Robles, Gustavo Gómez, Blanca Salas, Guillermo Reyes, Mauricio Chávez, Mina Kooh y todos aquellos con los que compartí momentos durante la carrera.

Al Proyecto PAPIIT IN 106900 "Materiales Nanoestructurados para el desarrollo de dispositivos experimentales", por la beca otorgada.

Introducción

Objetivos

1. Antecedentes

1.1 Estructura del carbono	1
1.2 Estructura electrónica y atómica de los nanotubos de carbono	6
1.3 Síntesis de nanotubos de carbono	13
1.3.1 Descarga de arco	14
1.3.2 Ablación láser	15
1.3.3 Depósito químico en fase gas	16
1.4 Mecanismos propuestos de la formación de nanotubos de carbono	19

2. Aplicaciones de los nanotubos de carbono 22

2.1 Microelectrónica	22
2.2 Almacenamiento de gases	24
2.3 Materiales compuestos	26
2.4 Plantillas	30

3. Planteamiento de problema 33

3.1 Descripción del sistema de reacción	34
3.2 Metodología experimental	37
3.2.1 Preparación del sistema de reacción	38
3.2.2 Etapa de reacción	38
3.3 Funcionalización con octadecilamina	40

4. Resultados 45

4.1 Técnicas de caracterización	45
4.1.1 Microscopía electrónica de transmisión y gran resolución en muestras originales	45
4.1.2 Análisis termogravimétrico de referencias y muestras originales	50
4.1.3 Enriquecimiento en nanotubos de muestras 1 y 3 por termogravimetría	57
4.1.4 Microscopía electrónica de transmisión en muestras enriquecidas en nanotubos por termogravimetría	64
4.1.5 Espectroscopía Raman	65
4.2 Análisis de datos experimentales	71
4.2.1 Rendimiento	71
4.2.2 Comportamiento eléctrico	74
4.3 Nanotubos funcionalizados	77
4.3.1 Espectroscopía infrarroja	80

5. Conclusiones	83
Anexo Técnicas de caracterización	86
A.1 Microscopía electrónica de transmisión	86
A.2 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial	89
A.3 Espectroscopía Raman	95
A.3.1 Espectroscopía Raman en alótropos de carbono	101
A.3.2 Espectroscopía Raman en nanotubos de carbono	103
6. Referencias	107
Glosario	113

La ciencia es un juego, pero un juego con la realidad, un juego con los cuchillos afilados... Si alguien corta con cuidado una imagen en mil trozos, puedes resolver el rompecabezas si vuelves a colocar las piezas en su sitio. En un juego científico, tu rival es el Buen Señor. No sólo ha dispuesto el juego, sino también las reglas, aunque éstas no sean del todo conocidas. Ha dejado la mitad para que tú las descubras o las determines. Un experimento es la espada templada que puedes empuñar con éxito contra los espíritus de la oscuridad pero que también puede derrotarte vergonzosamente. La incertidumbre radica en cuántas reglas ha creado el propio Dios de forma permanente y cuántas parecen provocadas por tu inercia mental; la solución sólo se vuelve posible mediante la superación de este límite. Tal vez esto sea lo más apasionante del juego. Porque, en tal caso, luchas contra la frontera imaginaria entre Dios y tú, una frontera que quizás no exista.

Erwin Schrödinger

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono (NTC) están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos con una serie de propiedades fascinantes que fundamentan el interés que han despertado en numerosas aplicaciones tecnológicas. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de composites de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad. Electrónicamente, se ha comprobado que los nanotubos se comportan como hilos cuánticos ideales monodimensionales con comportamiento aislante, semiconductor o metálico dependiendo de sus parámetros geométricos. Otra más de sus interesantes propiedades es su alta capacidad de emisión de electrones. En este campo, su interés radica en que son capaces de emitir electrones a 0.11 eV de energía mientras que los mejores emisores de electrones utilizados en la actualidad emiten en un rango entre 0.6 y 0.3 eV. Además del bajo rango de emisión de energía, los NTC presentan otras ventajas respecto a los cristales líquidos utilizados en las pantallas planas tales como: amplio ángulo de visión, capacidad de trabajar en condiciones extremas de temperatura y brillo suficiente para poder ver las imágenes a la luz del sol. Otra de sus aplicaciones como emisores de electrones es su utilización en la fabricación de fuentes de electrones para microscopios electrónicos. En el campo de la energía, los NTC pueden ser usados para la preparación de electrodos para supercondensadores y baterías de litio, para el almacenamiento de hidrógeno y como soporte de catalizadores de platino en pilas de combustible. En aplicaciones biomédicas están siendo utilizados en sistemas de reconocimiento molecular, como biosensores y para la fabricación de músculos artificiales. Otra de las aplicaciones de los NTC es para la producción de materiales de alto valor añadido, con propiedades estructurales y funcionales mejoradas.

INTRODUCCIÓN

Dado el interés científico y tecnológico de estas estructuras, en el Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, dentro de su campo en investigación sobre nanotecnología, se definió un proyecto con los siguientes

OBJETIVOS:

- Diseñar y poner en operación un sistema prototipo para la síntesis de nanotubos de carbono por descarga de arco en atmósfera de nitrógeno líquido.
- Evaluar el sistema de síntesis y proponer de mejoras para un segundo prototipo.
- Aplicar técnicas de termogravimetría para el enriquecimiento en nanotubos de carbono del producto obtenido.
- Evaluar la calidad de los nanotubos de carbono obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman.

La tesis está organizada de la siguiente manera: en el primer capítulo se describen los alótropos de carbono; la estructura atómica y electrónica, mecanismos de formación de los nanotubos de carbono y las principales técnicas de síntesis. En el segundo capítulo se muestran las propiedades más importantes y las aplicaciones relacionadas a éstas. En el tercer capítulo se describe la metodología experimental realizada para la síntesis de los nanotubos por el método planteado y también la descripción de la funcionalización con octadecilamina. Los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización junto con la discusión respectiva se hallan en el capítulo cuatro. Por último, las conclusiones respectivas al trabajo realizado se encuentran en el capítulo cinco.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de los nanotubos están descritas en el anexo, haciendo referencia a la microscopía electrónica de transmisión, análisis termogravimétrico y espectroscopía Raman.

1. ANTECEDENTES

1.1 ESTRUCTURA DEL CARBONO

El carbono es el elemento más ligero del grupo IV de la tabla periódica siendo un elemento con propiedades únicas, ya que mientras que los demás elementos del grupo: Si, Ge, Sn y Pb forman únicamente enlaces con orbitales híbridos sp^3 , el carbono es capaz de formar enlaces con orbitales híbridos sp^1 , sp^2 y sp^3 , lo que facilita la existencia de varios tipos de formas alotrópicas del carbono. Este elemento es tan importante que tiene una rama específica de la química, la química orgánica. Sin embargo, su estudio en el área de la química inorgánica nunca ha sido menospreciado debido a las inusuales propiedades que posee.

Las diferentes formas alotrópicas del carbono se utilizan comercialmente debido a sus propiedades eléctricas, térmicas, químicas y mecánicas. El carbono, especialmente en su forma de grafito, se utiliza, por ejemplo: para electrodos, equipo de soldadura, elementos resistivos y para la fabricación de acero. Además, debido a su resistencia a las altas temperaturas se utiliza para hacer moldes, intercambiadores de calor y otros equipos que deben trabajar a alta temperatura. Entre sus aplicaciones mecánicas se encuentran como lubricante, para su uso en sellos y empaques, como refuerzo en matrices de plástico y lograr materiales compuestos de alta resistencia mecánica y bajo peso, necesarios en la industria aeronáutica y espacial.

La capacidad del carbono para adoptar diferentes formas alotrópicas se demuestra en las diversas formas en que se presenta como son:

Carbón amorfo.- Está formado por una red de átomos de carbono desordenados con orbitales sp^2 .

Grafito.- La estructura ideal del grafito consiste en varias capas superpuestas de átomos de carbono que forman un arreglo abierto de hexágonos consecutivos semejante a un panel. En condiciones ambientales normales, la forma del grafito, con fuertes enlaces entre orbitales sp^2 , es la fase más estable. El grafito presenta anisotropía en la dirección del plano de carbono ya que tiene ciertas propiedades, mientras que en dirección perpendicular tiene otras. Así, las propiedades singulares del grafito, alto módulo elástico y alta conductividad eléctrica, sólo se presentan en el plano de carbono. En la figura 1.1 se observa un esquema de cuatro planos hexagonales, indicando la superposición de éstos. Entre los planos se ejercen fuerzas de atracción de van der Waals que mantienen la cohesión.

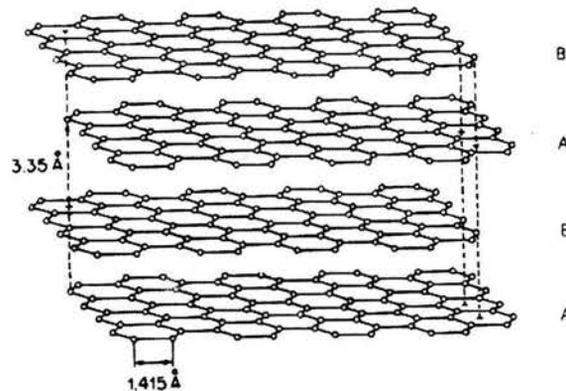


Figura 1.1. Estructura del grafito.

Fibra de carbono.- Las fibras de carbono resultan del crecimiento fibroso de carbón con enlaces entre orbitales sp^2 , esto resulta en una barra cilíndrica, siendo mucho mayor su longitud que su diámetro. A lo largo de su eje longitudinal las propiedades mecánicas son similares a las del grafito, por lo cual presenta un alto módulo elástico, lo que permite que se use como soporte para *compositos*. Su estructura y propiedades varían dependiendo de la forma en que se produjeron, pueden formarse a partir de polímeros o bien, por una técnica de depósito químico en fase gas. Figura 1.2 (a).

Rollos de carbono.- Estos son materiales que están formados por una hoja o capa de grafito enrollada sobre si misma. Se forman por una descarga de arco entre dos electrodos de carbono. Figura 1.2 (b).

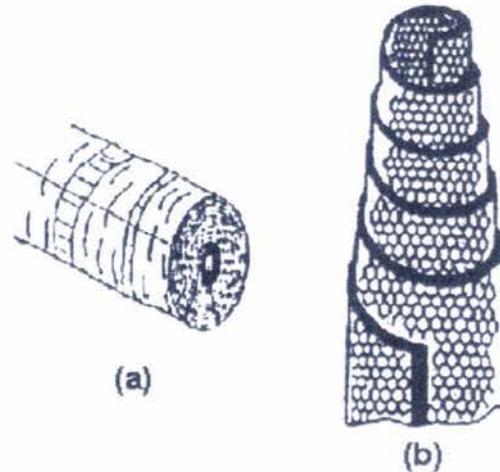


Figura 1.2. Representación de una fibra de carbono (a) y un rollo (b).

Diamante.- La estructura del diamante tiene la singularidad de que cada átomo de carbono está rodeado por otros cuatro átomos de carbono, situados en las aristas de un tetraedro regular. Como se muestra en la figura 1.3, el diamante es muy simétrico en el espacio, teniendo, además la mayor densidad atómica de todos los sólidos. El diamante es el material más duro de todos (el que menos se deforma) y junto con el grafito (en la dirección del plano) presenta la mayor conductividad térmica y el punto de fusión más alto en atmósfera de hidrógeno o argón.

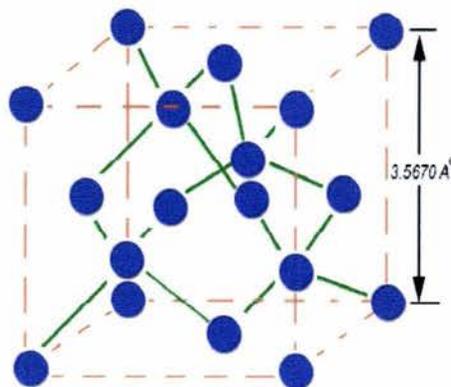


Figura 1.3 Estructura del diamante.

Fullerenos.- El descubrimiento de los fullerenos en 1985 por Harold Kroto, de la Universidad Sussex en Inglaterra y Richard Smalley [1] y colegas en la Universidad de Rice en los EU, animó a los investigadores a explorar el campo de los filamentos de carbono. Los fullerenos son estructuras geométricas de átomos de carbono similares a jaulas, compuestas de caras hexagonales y pentagonales. La primera estructura cerrada formada fue la molécula C60. Nombrada así en honor al arquitecto diseñador de los domos geodésicos, R. Buckminster Fuller, el buckminsterfullereno (figura 1.4) es una jaula cerrada de 60 átomos de carbono, donde cada lado de un pentágono es el adyacente al de un hexágono, similar a un balón de fútbol (la molécula C60 es también conocida como balón Bucky).

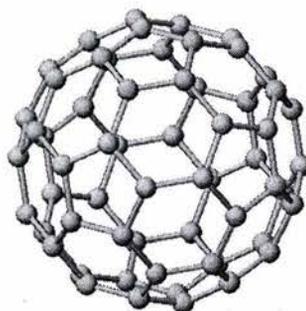


Figura 1.4. Fullereno.

Nanotubo.- Unos años después, el descubrimiento del fullereno condujo a la síntesis de nanotubos de carbono. Los nanotubos son fullerenos largos y delgados con paredes en forma hexagonal (estructura de grafito) y a menudo con los extremos cerrados. Se pueden “imaginar” como una red hexagonal de átomos de carbono que ha sido enrollada para hacer un cilindro sin “costura”.

Los primeros estudios sobre filamentos de carbono de dimensiones nanométricas fueron hechos por Morinobu Endo [2] en 1976, como parte de sus estudios de doctorado en la Universidad de Orleans en Francia. Él realizó pruebas de crecimiento de fibras de carbón de aproximadamente 7 nm de diámetro, usando una técnica de crecimiento por vaporización, pero estos filamentos no fueron reconocidos como nanotubos y no fueron estudiados de manera sistemática.

Fue hasta 1991, cuando Sumio lijima [3] de los laboratorios NEC, en Tsukuba, Japón, usando microscopios de transmisión electrónica de gran resolución, pudo ver los nanotubos de carbono de paredes múltiples en los productos de reacción para sintetizar fullerenos por descarga de arco y dos años después, nanotubos de pared simple, empezando así un nuevo campo de investigación.

Este tipo de estructuras de carbono han mostrado propiedades físicas excepcionales que son consecuencia de su estructura simétrica. Varios investigadores han dado a conocer propiedades mecánicas que exceden las de cualquier material existente. Si bien, hay varios informes con las propiedades exactas de los nanotubos de carbono, los resultados teóricos y prácticos han mostrado módulos elásticos extremadamente grandes, mas allá de 1TPa (el módulo elástico del diamante es 1.2 TPa) y resistencias mecánicas de 10 a 100 veces más grandes que el acero más resistente a la tracción, además de ser extremadamente ligeros. En realidad, si las propiedades mecánicas informadas son exactas, los nanotubos de carbono resultan una clase completamente nueva de materiales avanzados. Para liberar todo el potencial de este material para su aplicación en nanocompositos de polímeros, uno debe entender por completo las propiedades elásticas y de fractura de los nanotubos de carbono, así como las interacciones de la interfase nanotubo/matriz. Cabe mencionar que este requerimiento no es diferente al convencional de los compositos reforzados con fibras, la escala del diámetro del refuerzo de fase ha cambiado de micrómetros (por ejemplo, vidrio y fibras de carbón) a nanómetros. [4]

En adición a las propiedades mecánicas asociadas con los nanotubos de carbono, también poseen propiedades térmicas y eléctricas superiores: son térmicamente estables arriba de los 2800 °C, al vacío, tienen una conductividad térmica aproximadamente del doble que el diamante y su capacidad de conducción eléctrica es 1000 veces más grande que los alambres de cobre [5]. Estas propiedades excepcionales de los nanotubos de carbono han sido investigadas para dispositivos tales como las pantallas de emisión de campo [6] , puntas para microscopía de barrido [7] y dispositivos nanoelectrónicos [8,9].

1.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ATÓMICA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Antes se mencionó que los nanotubos de carbono pueden visualizarse como hojas de grafito que han sido enrolladas para formar un tubo, donde cada átomo de carbono tiene tres "vecinos" a su alrededor. Las propiedades de los nanotubos de carbono dependen de su arreglo atómico (por cómo se "enrollan" las hojas de grafito), del diámetro, de la longitud de los tubos y de la morfología o nanoestructura. Los nanotubos existen como estructuras de pared simple o de pared múltiple. Los nanotubos de pared múltiple o MWCNT (Multi Walled Carbon Nanotubes, por sus siglas en inglés) están compuestos por nanotubos de pared simple o SWCNT (Single Walled Carbon Nanotubes, por sus siglas en inglés) sobrepuestos de manera concéntrica.

Algunos estudios clave han ayudado a explorar la estructura de los nanotubos usando técnicas de microscopía de gran resolución. Estos experimentos han confirmado que los nanotubos son estructuras cilíndricas basadas en una red hexagonal, de manera similar a la que forma al grafito cristalino. Los nanotubos exhiben tres tipos de estructura, llamados brazo de silla, zig-zag y quirales, dependiendo en cómo se enrolla la hoja de grafito de dos dimensiones.

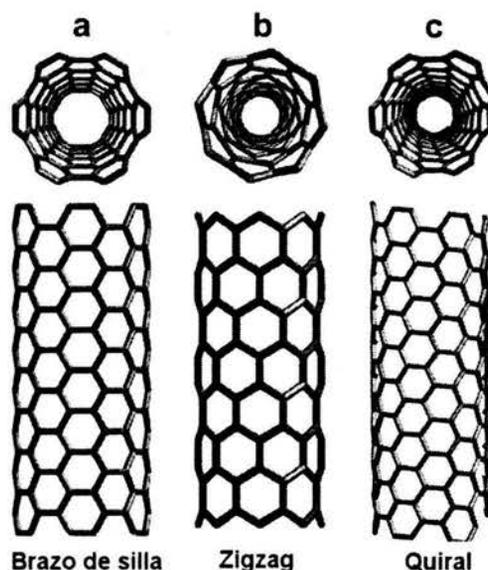


Figura 1.5. Modelos moleculares de nanotubos de pared simple con diferentes quiralidades: (a) configuración brazo de silla, (b) arreglo en zigzag, y (c) conformación quiral [10].

Los tres diferentes tipos se pueden explicar mejor en términos de una celda unitaria de un nanotubo de carbono, en otras palabras, el grupo más pequeño de átomos que definen su estructura.

El vector quiral de los nanotubos, \bar{C}_h , está definido por la siguiente ecuación:

$$\bar{C}_h = n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2$$

y la longitud de este vector es

$$|\bar{C}_h| = \sqrt{3}a_{C-C}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

$$\text{Brazo de silla (m = n)} : 3na_{C-C}$$

$$\text{Zigzag (m = 0)} : \sqrt{3}na_{C-C}$$

donde las literales (n,m) son el número de pasos a través de los enlaces de carbono del enrejado hexagonal, \bar{a}_1 y \bar{a}_2 son vectores unitarios mostrados en la figura 1.6. El ángulo quiral es el que se forma entre \bar{C}_h y \bar{a}_1 determinando la cantidad de "torsión" en el tubo.

Las propiedades de los nanotubos están determinadas por su diámetro y su ángulo quiral, en donde ambos dependen de n y m. El diámetro, es el módulo del vector quiral dividido entre π resultando:

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}}{\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}$$

$$\text{Brazo de silla (m = n)} : d_t = \frac{3n}{\pi} a_{C-C}$$

$$\text{Zigzag (m = 0)} : d_t = \frac{\sqrt{3}n}{\pi} a_{C-C}$$

donde a_{C-C} es la distancia entre los carbonos más cercanos de la hoja de grafito. Para el grafito, $a_{C-C}=1.421\text{Å}$, este valor también es usado para los nanotubos de carbono, aunque $a_{C-C}=1.44\text{ Å}$ es una mejor aproximación para nanotubos por que depende de la curvatura del tubo. A mayor curvatura, la distancia a_{C-C} aumenta.

El vector T del enrejado (vector traslacional), perpendicular al vector quiral es expresado como:

$$T = [(2m + n)a_1 - (2n + m)a_2] / d_R$$

la longitud T es la longitud del enrejado a lo largo del eje del tubo.

$$T = \sqrt{3}C_h / d_R = 3a_{C-C} \sqrt{n^2 + nm + m^2} / d_R$$

aquí

$$d_R = \begin{cases} d & \text{si } n - m \text{ no es múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{si } n - m \text{ es múltiplo de } 3d \end{cases}$$

y d es el común divisor más grande de (n,m).

Para un brazo de silla (m=n): $d = n, d_R = 3d = 3n, T = \sqrt{3}C_h / (3n)$

y queda $T = \sqrt{3}(3na_{C-C}) / (3n) = \sqrt{3}a_{C-C}$

Para un zigzag (m=0): $d = n, d_R = d = n, T = \sqrt{3}C_h / n = \sqrt{3}(\sqrt{3}na_{C-C}) / n = 3a_{C-C}$

El ángulo quiral está dado por:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \right)$$

Brazo de silla $m = n : \theta = \tan^{-1}(1/\sqrt{3}) = 30^\circ$

Zigzag $m = 0 : \theta = \tan^{-1}(0) = 0^\circ$

Para tubos quirales : $0 < \theta < 30^\circ$

Las mediciones del diámetro de los nanotubos y del ángulo quiral se han realizado con microscopía de barrido por tunelaje y microscopía de transmisión electrónica. Sin embargo, representa un gran reto determinar d_t y θ al mismo tiempo, donde se esté midiendo una propiedad física como la resistividad. Esto se debe a que los nanotubos son muy pequeños y a que los átomos de carbono están en constante movimiento térmico. También, los nanotubos se pueden dañar por el rayo de electrones en el microscopio.

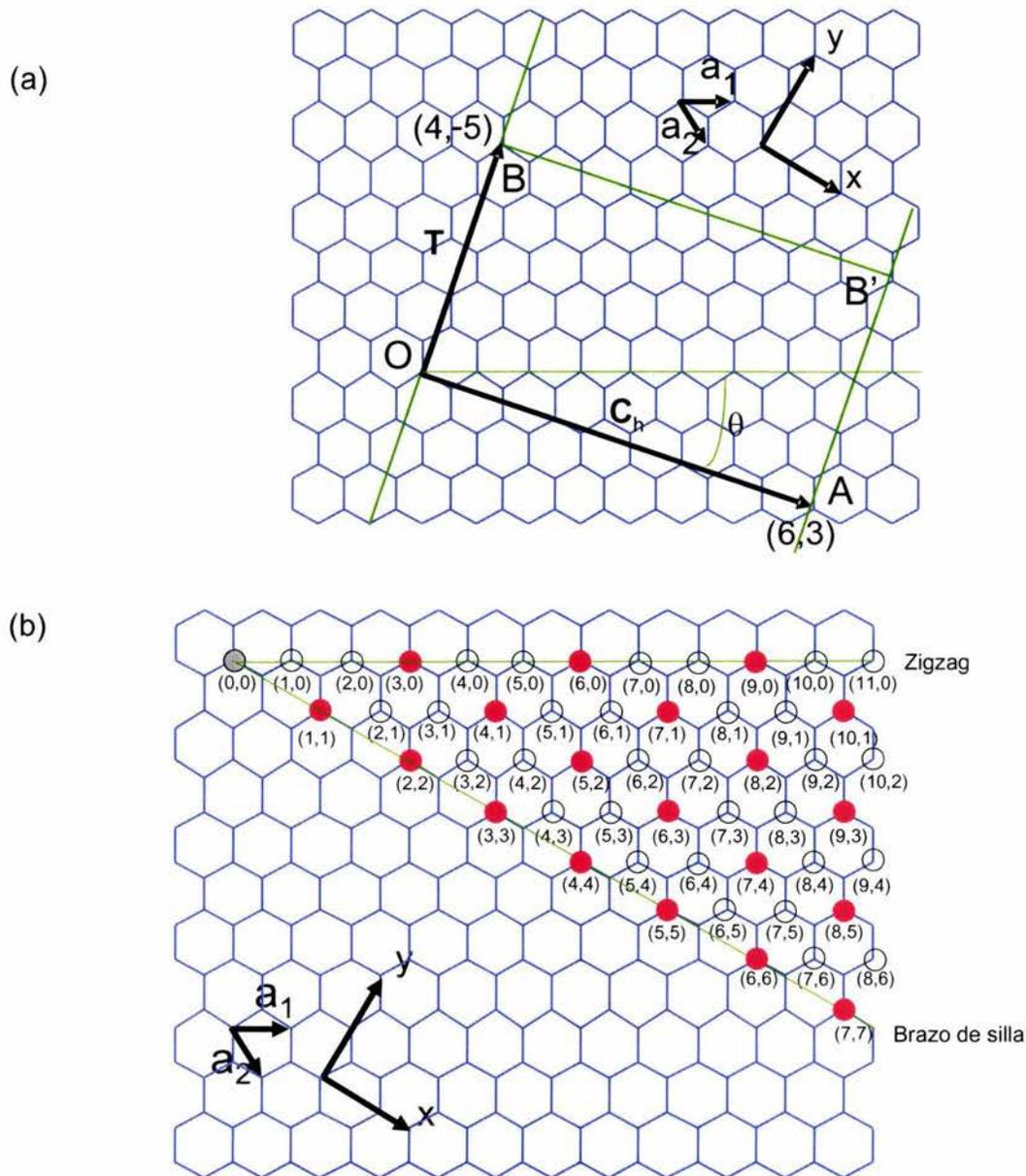


Figura 1.6. Esquema mostrando cómo una hoja de grafito hexagonal es "enrollada" para formar un nanotubo de carbono.

La figura 1.6 (a) es una configuración $(n,m) = (6,3)$, y la celda unitaria de este nanotubo está delimitada por OAB'B. Para formar el nanotubo se tiene que imaginar que ésta celda se enrolla para que O quede junto con A y B con B'.

La figura 1.6 (b) muestra los nanotubos zig-zag que corresponden a $(n,0)$ o $(0,m)$ y tienen un ángulo quiral de 0° , los nanotubos brazo de silla tienen (n,n) y un ángulo quiral de 30° , mientras que los nanotubos quirales tienen en general valores (n,m) y ángulo quiral entre 0° y 30° . La quiralidad de los nanotubos de carbono tiene importantes implicaciones en las propiedades del material. En particular, la quiralidad del tubo tiene un fuerte impacto en las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono. El grafito se considera semiconductor, pero se ha visto que los nanotubos pueden ser metálicos (círculos rojos) o semiconductores (círculos negros), dependiendo de la quiralidad del tubo [10]. La condición para un nanotubo metálico es $\frac{n-m}{3} = N$, donde N es un entero.

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono se deben al confinamiento cuántico de los electrones a lo largo del eje axial del tubo. En dirección radial los electrones están confinados en el espesor de la monocapa de la hoja de grafeno, como consecuencia, los electrones solo se propagan a lo largo del nanotubo.

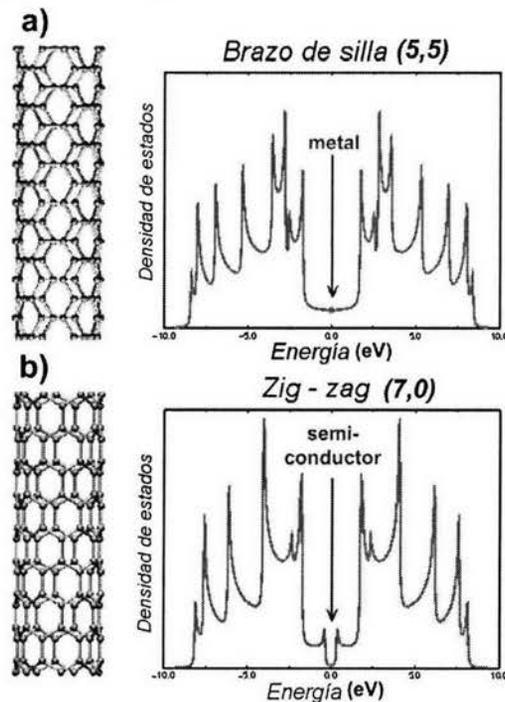


Figura 1.7. Densidad de estados de un nanotubo brazo de silla (a), y un nanotubo zigzag (b) [10].

La densidad de estados muestra las bandas de valencia (valores negativos), las bandas de conducción (valores positivos) y la energía de Fermi (E_f , al centro en 0 eV) para (Fig. 1.7 a) un tubo brazo de silla (5,5) metálico, el cual tiene estados electrónicos en la E_f siendo característico de un metal; (Fig. 1.7 b) un tubo zigzag (7,0) mostrando comportamiento semiconductor causado por el *gap* de energía localizado entre la banda de conducción y la banda de valencia siendo característico de un semiconductor. Los picos mostrados en las graficas de densidad de estados de los tubos son llamados *singularidades de van Hove* y son el resultado de la conducción cuántica unidimensional, la cual no está presente en un cristal infinito de grafito [11].

Las investigaciones han revelado que la quiralidad de los nanotubos, también tiene influencia sobre las propiedades mecánicas. El trabajo analítico de Yakobson et al. [12,13] por ejemplo, donde examinaron la inestabilidad de los nanotubos de carbono más allá de una respuesta lineal; las simulaciones mostraron que los nanotubos de carbono son extremadamente resistentes, soportan tensiones extremas sin mostrar signos de fragilidad o plasticidad. Aunque la quiralidad tiene relativamente poca influencia en la rigidez elástica, los autores concluyeron que la transformación Stone-Wales, la cual es un intercambio atómico reversible donde la estructura resultante son dos pentágonos y dos heptágonos en pares, juegan un papel importante en la deformación plástica de los nanotubos bajo tensión. La transformación Stone-Wales, se muestra en la figura 1.8, cuando un nanotubo brazo de silla es tensado en dirección axial.

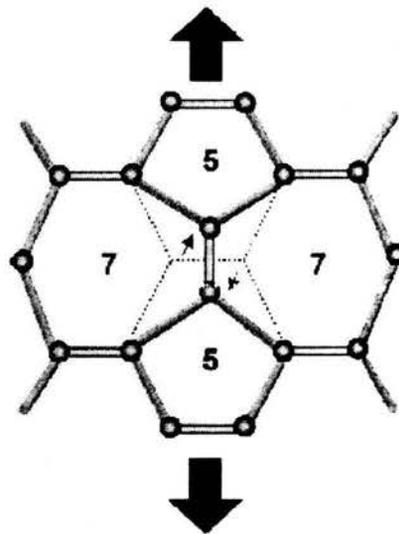


Figura 1.8. La transformación Stone-Wales en un nanotubo brazo de silla cuando está bajo tensión axial [12].

Como se mencionó antes, los fullerenos son estructuras alotrópicas de carbono cerradas, jaulas convexas que están compuestas de pentágonos y hexágonos. La transformación Stone-Wales introduce un nuevo defecto en la estructura de los nanotubos, el heptágono. Los heptágonos permiten áreas cóncavas en el nanotubo. Así, los defectos heptagonales en los nanotubos pueden resultar en muchas formas equilibradas. De hecho, la mayoría de los nanotubos no son cilindros completamente derechos con puntas hemisféricas. Debido a las diferentes morfologías resultantes de estos defectos, los nanotubos de carbono pueden ser estructuras de pared sencilla o multipared. La figura 1.9 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión, mostrando la nanoestructura de un nanotubo de carbono de pared múltiple en donde varias capas de carbón gráfico y un centro hueco son evidentes; cada tubo puede tener diferente quiralidad, manteniéndose juntos gracias a fuerzas de van der Waals. Los nanotubos de carbono de pared simple son los más utilizados para la investigación de las relaciones estructura/propiedades porque permiten estudiar las propiedades en un solo tubo.

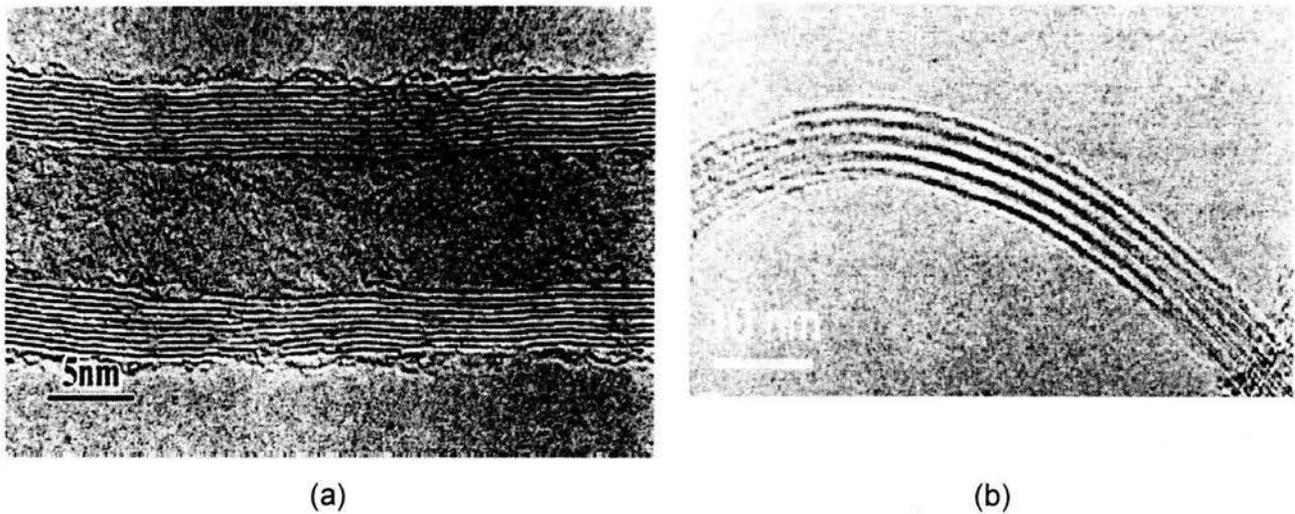


Figura 1.9. Micrografías por TEM mostrando la estructura de capas de un nanotubo de paredes múltiples (a) y de nanotubos de pared simple (b).

1.3 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Desde que los nanotubos de carbono fueron descubiertos hace poco más de una década por Iijima [3], han surgido una serie de técnicas para producirlos; así, Iijima et al. [14] y Bethune et al. [15] reportaron independientemente la síntesis de nanotubos de pared simple unos años después. Los métodos principales para la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple y múltiple son:

- Descarga de arco [1,16]
- Ablación Láser [17]
- Deposito químico en fase gas o en vapor [18-20]

Para la aplicación de nanotubos de carbono en materiales compuestos, se requieren grandes cantidades de éstos, y las limitantes de escalamiento de las técnicas de descarga de arco y ablación láser podrían hacer que el costo de los composites que están basados en nanotubos sea extremadamente elevado. En estos métodos, durante la síntesis, las

impurezas en forma de partículas catalíticas, carbón amorfo y fullerenos no tubulares también se producen, por lo que, es necesario purificar el producto para tener los tubos. Los procesos en fase gas tienden a producir nanotubos con pocas impurezas y son más factibles de realizarse a gran escala. En seguida se revisarán los pros y contras de cada una de las técnicas.

1.3.1 DESCARGA DE ARCO

Iijima [3] fue el primero en observar los nanotubos a partir de la técnica de descarga por arco eléctrico cuyo arreglo experimental se muestra en la figura 1.10. La técnica de descarga de arco generalmente involucra el uso de dos electrodos de grafito de gran pureza para que funcionen como cátodo y ánodo. Los electrodos son alineados a una distancia que permita la formación del arco eléctrico estable al aplicar una diferencia de potencial eléctrico. Conforme el ánodo se consume, el arco se mantiene entre los electrodos ajustando la distancia de separación. El material que se deposita en el cátodo forma un cúmulo de aglomerado que consiste en una capa exterior de material fundido y un núcleo suave y fibroso que contiene los nanotubos y otras partículas de carbón. Para obtener nanotubos de pared sencilla, los electrodos se combinan mecánicamente con pequeñas cantidades de partículas metálicas que actúan como catalizador [14-15,21,22].

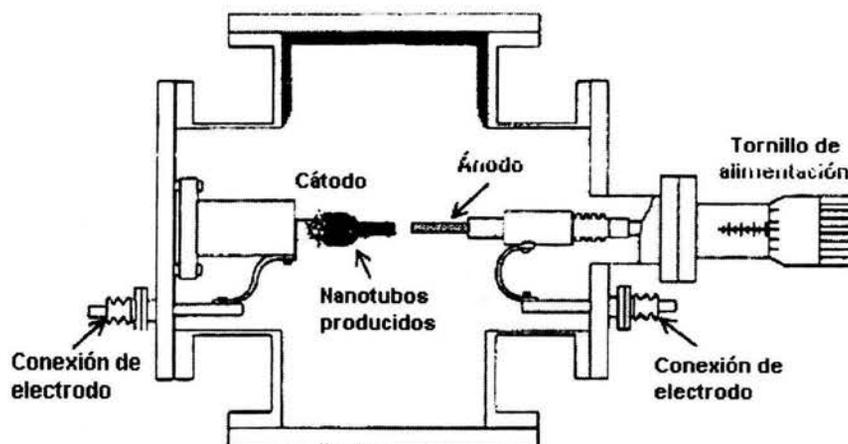


Figura 1.10. Esquema representativo del sistema de descarga de arco [3].

1.3.2 ABLACIÓN LÁSER

La ablación láser fue la técnica que se utilizó primero para la síntesis de fullerenos y con los años se ha utilizado para obtener nanotubos de pared sencilla [17,23,24]. En esta técnica, que se muestra en la figura 1.11, se usa un láser para vaporizar el objetivo de grafito contenido en un horno de atmósfera controlada y temperaturas cercanas a los 1200°C. Para producir nanotubos de pared sencilla, el objetivo de grafito se dopa con catalizadores como níquel o cobalto [17]. El material condensado se transporta por una corriente de gas inerte a un colector enfriado exteriormente por agua.

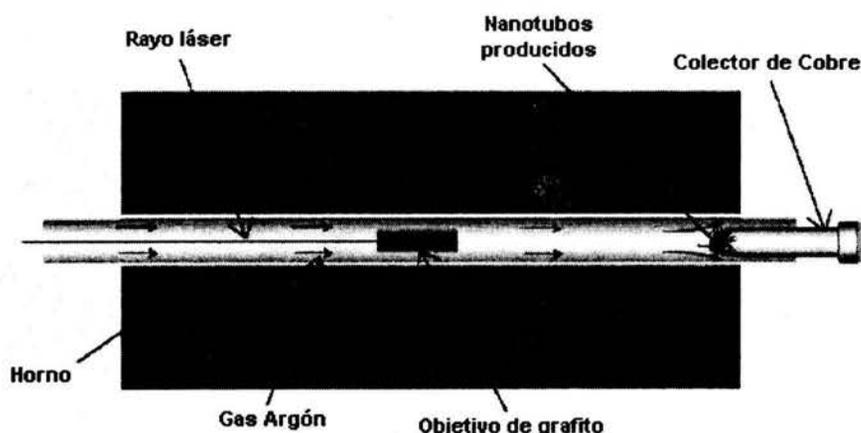


Figura 1.11. Esquema representativo de la técnica de ablación por láser [17].

Las dos técnicas mencionadas anteriormente, están limitadas por el volumen de muestra que pueden producir en relación al tamaño de la fuente de carbono (el ánodo en la descarga de arco y el objetivo en la ablación por láser). Además el producto se debe purificar para separar los tubos de los demás productos de reacción. Estas limitantes motivaron el desarrollo de las técnicas en fase gaseosa, como el depósito químico en fase gas (Chemical Vapour Deposition por sus siglas en inglés), donde los nanotubos se forman por la descomposición de gas rico en carbono.

1.3.3 DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE GAS

Las técnicas en fase gaseosa son convenientes para la producción continua, porque la fuente de carbono se está renovando continuamente mediante el flujo del gas. Además, la pureza final de los nanotubos producidos por este método es muy grande, minimizando las purificaciones subsecuentes.

Nikolaev y sus colaboradores [25] describen el crecimiento de nanotubos de pared sencilla en fase vapor con dióxido de carbono como fuente, figura 1.12. Ellos reportaron que la producción de nanotubos más alta se da a la temperatura y presión de 1200°C y 10 atm respectivamente. Smalley y sus investigadores en la Universidad Rice, redefinieron el proceso para producir grandes cantidades de nanotubos de pared sencilla de gran pureza.

Una característica técnica del CVD, asistida por plasma, es su capacidad para sintetizar arreglos alineados de nanotubos de carbono con diámetro y longitud controlada, en una variedad de sustratos, donde el plasma es excitado por una fuente de corriente directa [18-20] o una fuente de microondas [26-30]. La figura 1.13 a y b muestran la capacidad para favorecer el crecimiento de nanotubos derechos sobre grandes áreas con una excelente uniformidad en diámetro, longitud, rectitud y densidad. Ajustando el espesor de la capa de catalizador se controla el diámetro de los tubos, según se muestra en la figura 1.14 a y b.

En el crecimiento por CVD de arreglos de nanotubos de carbono derechos, descrito por Ren [19], el sustrato se cubre primero con una capa de níquel que funciona como catalizador, después se usa amoníaco purificado, como gas catalizador y acetileno como fuente de carbono. Mediante una fuente de poder de corriente directa, se genera el plasma requerido, y un filamento de tungsteno con gran contenido de carbono, asiste la disociación de los gases reactivos y provee calor al sustrato. Para controlar la longitud de los nanotubos y la grafitización, se cambia el tiempo de crecimiento y la temperatura respectivamente; la aplicación del plasma determina la dirección de crecimiento de los nanotubos.

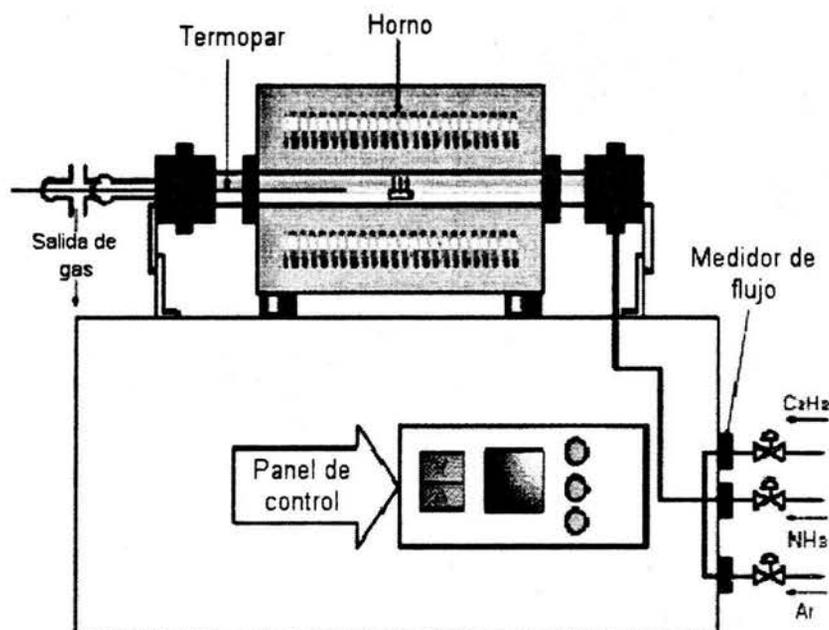


Figura 1.12. Esquema representativo de la técnica por descomposición química en vapor [19]

Tabla 1.1. Comparación de métodos principales para producción de nanotubos [11].

Método	Descarga de arco	Ablación Láser	Deposito químico en fase gas
Descripción	Evaporación de grafito por un plasma y altas corrientes.	Grafito vaporizado con pulsos de láser intensos	Descomposición de un gas rico en carbono.
Rendimiento	30 %	Arriba del 70 %	20 -100%
Ventajas	Nanotubos de pared simple y de múltiples paredes con pocos defectos estructurales	Producción de nanotubos de pared simple de diámetro controlado por temperatura	Facilidad para llevarse a producciones industriales
Desventajas	Los nanotubos son de diferentes tamaños y están enredados	Es el más caro de todos los métodos	Por lo general, nanotubos multipared con alta densidad de defectos

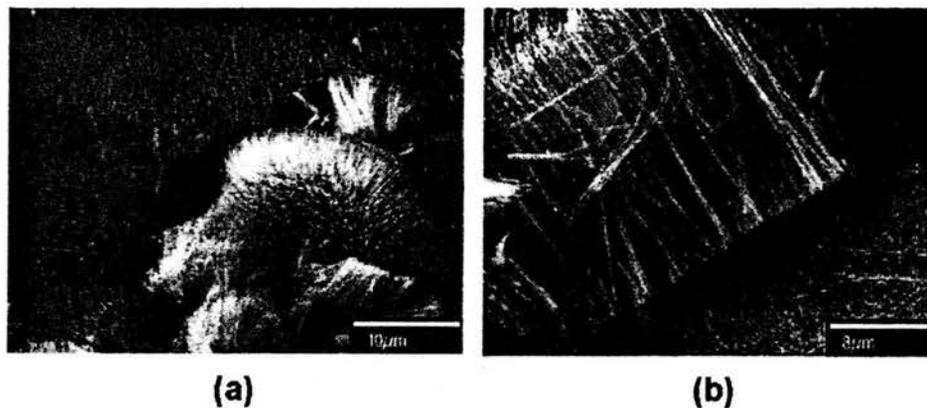


Figura 1.13 a y b. Micrografías de barrido mostrando arreglos de MWCNT por CVD [19].

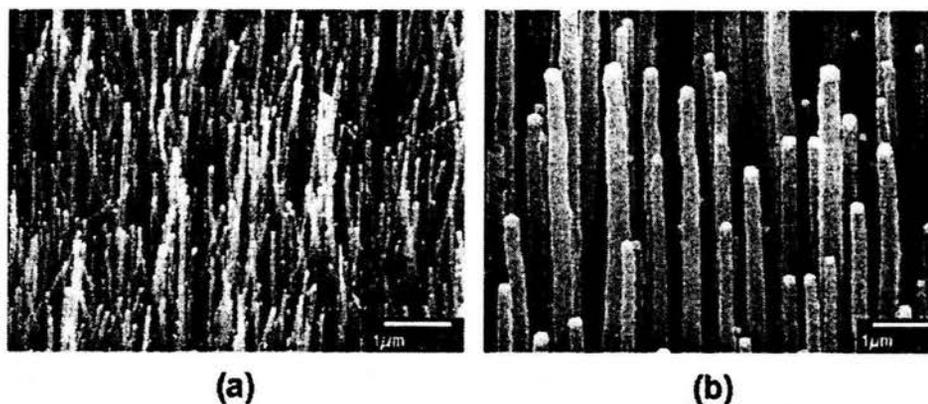


Figura 1.14 a y b. Microscopía de barrido mostrando el control que se tiene sobre el diámetro de los nanotubos (a) 40-50 nm, (b) 200-300 nm [19].

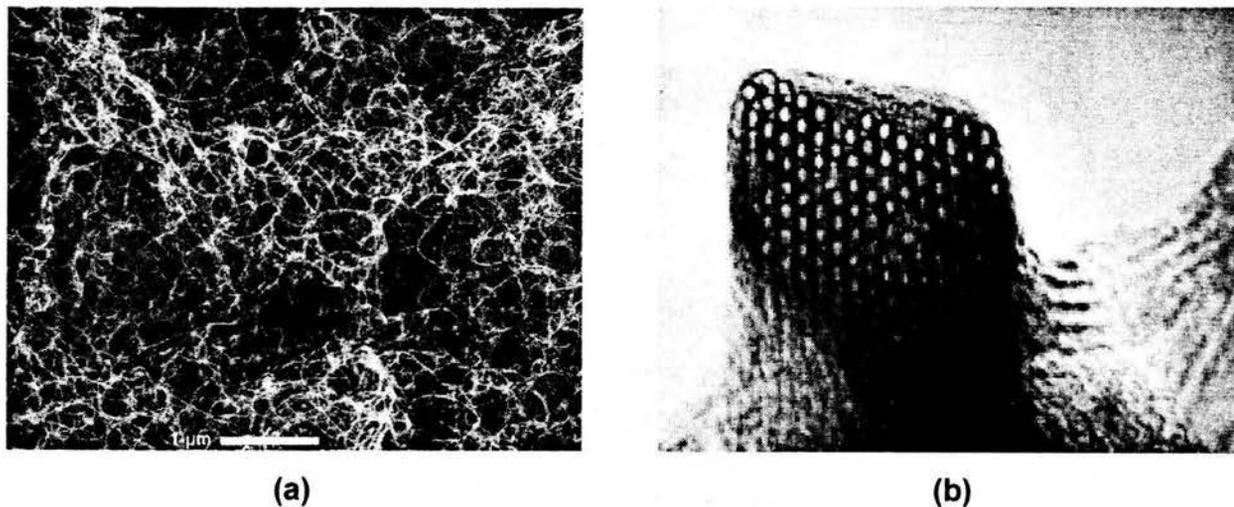


Figura 1.15. Micrografía de barrido de grupos de nanotubos de una pared hechos con descarga de arco (a) [16] y nanotubos de pared simple hechos por ablación láser (b) [24].

1.4 MECANISMOS PROPUESTOS DE LA FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Las técnicas citadas anteriormente nos llevan a formularnos preguntas de cómo se lleva a cabo el proceso mediante el cual los fullerenos y los nanotubos se forman, ya que la respuesta a estas preguntas nos llevarían a plantear mejores formas de síntesis.

El estudio de los fullerenos y nanotubos de carbono es bastante reciente y aunque se ha estudiado mucho, no se conocen los mecanismos exactos de su formación, aunque los experimentos dan pie a muchas teorías y posibles explicaciones.

Para la formación de fullerenos y nanotubos, por medio de descarga de arco, se han formulado ciertos pasos que parecen lógicos para el proceso de formación de estas estructuras:

1. La formación de una semilla estructural durante la estabilización de la corriente en el cátodo.
2. Crecimiento del tubo multipared por adición de carbono a la semilla (aplicable sólo en caso de nanotubos).
3. Terminación del crecimiento debido a inestabilidades de la corriente.
4. Cierre del tubo por rearrreglos de los átomos debido a la ausencia de energía (falta de corriente).

La formación de la semilla y cierre se representa en los siguientes esquemas:

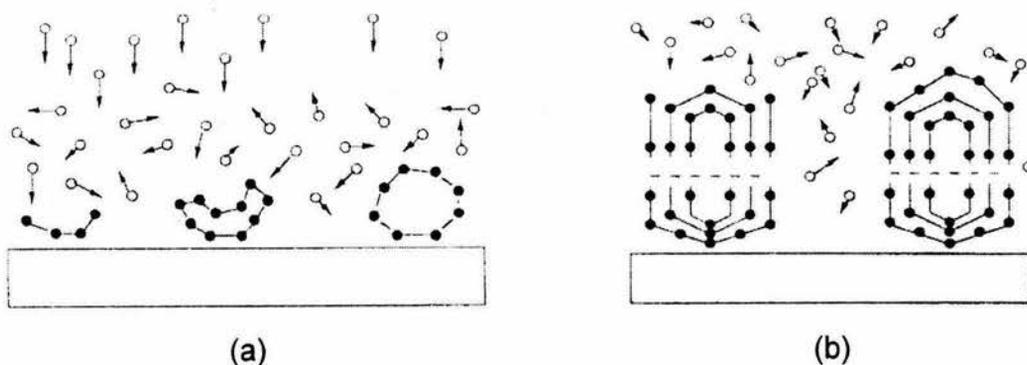


Figura 1.16. Esquema de iniciación (a) y terminación o cierre (b) de nanotubos de carbono por el método de descarga de arco [31].

La formación de nanotubos de pared simple requiere la presencia de un catalizador y ocurre según los siguientes pasos:

1. Creación de una semilla del metal catalizador como resultado de la reducción provista por H_2 , CO o HNO_3 .
2. Creación de una fuente de carbono por la descomposición de un gas rico en carbono.
3. Condensación de los átomos de carbono en la partícula metálica y la formación de los tubos.
4. Terminación del crecimiento y cierre del mismo.

El crecimiento del nanotubo cuando hay un catalizador metálico presente está ilustrado en la siguiente figura:

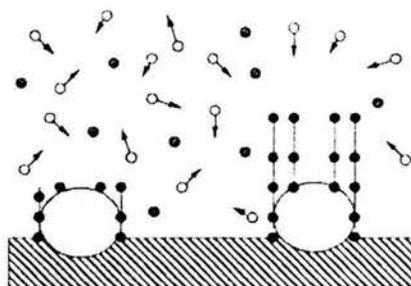


Figura 1.17. Crecimiento de nanotubos sobre partícula metálica [31].

Respecto a los mecanismos de formación de los nanotubos de carbono es necesario esclarecer porqué se vuelve curva la estructura de carbono hasta cerrarse o porqué a veces se cierra prematuramente formando fullerenos o tardíamente formando nanotubos [31].

La razón de la curvatura de la estructura se debe a la adición de pentágonos, basada en el costo energético de un pentágono (que es un defecto en una red de hexágonos), el cual es menor al correspondiente para tener los bordes abiertos de la estructura en formación. Entonces, si permitimos que en los bordes de la estructura en formación los átomos de carbono se reacomoden, de tal manera que adquieran su estado de menor energía, se formarán tantos pentágonos como sea necesario (máximo 12) para obtener una estructura cerrada, figura 1.18 [32].

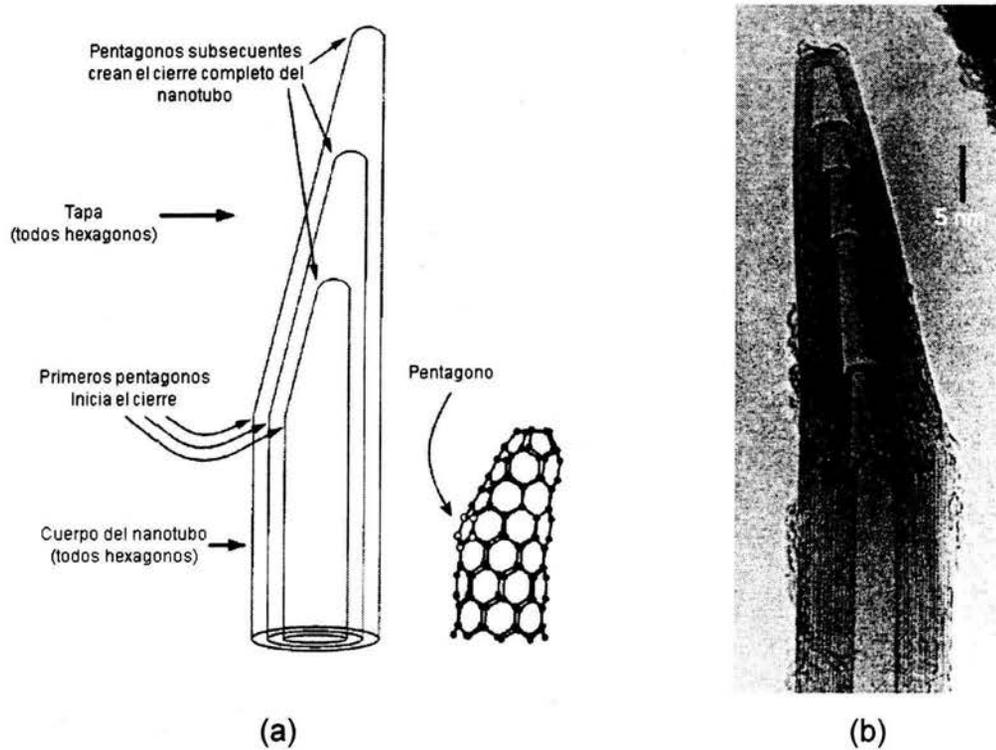


Figura 1.18. (a) Esquema del cierre de un nanotubo por defectos estructurales de tipo pentágono. (b) Imagen de TEM mostrando el efecto de los pentágonos [32].

2. APLICACIONES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

2.1 MICROELECTRÓNICA

La emisión de campo es una fuente atractiva de electrones, comparada con la emisión termoiónica. Es un efecto cuántico donde se somete a los electrones, cercanos al nivel Fermi, a un campo eléctrico suficientemente intenso para que pasen la barrera de energía y escapen al vacío.

Los materiales para la emisión electrónica de campo se han investigado de manera extensa para aplicaciones tecnológicas, tales como las pantallas planas, generadores de electrones en microscopios electrónicos y amplificaciones de microonda. Para estas aplicaciones, los materiales deben tener campos límite de emisión bajos y deben ser estables a altas densidades de corriente. Se requiere de una densidad de 1-10 mA/cm² para las pantallas y >500 mA/cm² para un amplificador de microondas [33].

Los nanotubos de carbono tienen la combinación adecuada de propiedades: tamaño nanométrico, integridad estructural, gran conductividad eléctrica y estabilidad química que los hacen buenos emisores de electrones. La emisión de electrones en los nanotubos se demostró por primera vez en 1995 y desde entonces se ha probado en diversos materiales de carbono. Comparado con los emisores convencionales, los nanotubos muestran un campo de emisión límite bajo (1-3 V/μm) a 10 mA/cm². Cabe señalar que los nanotubos de pared simple tienen un grado mayor de perfección estructural que los de multipared o los obtenidos por CVD y tienen la capacidad de alcanzar mayores densidades de corriente y mayor tiempo de vida.

TUBOS DE RAYOS CATÓDICOS

Este tipo de elementos con materiales de nanotubos de carbono como emisores de campo han sido fabricados por Ise Electronic Co. en Japón [34]. Como se ilustra en la figura 2.1, estos dispositivos tienen un diseño de tipo triodo. En modelos recientes, barras cilíndricas con nanotubos multipared, sintetizados por el método de descarga de arco, se cortan en discos delgados y se adhieren en placas de acero inoxidable con soldadura de plata. Una pantalla de fósforo está en un soporte de vidrio y es así como se obtienen varios colores usando diferentes materiales fluorescentes. La luminosidad medida de las pantallas de fósforo en el tubo es de 6.4×10^4 cd/cm² para obtener luz verde con una corriente en el ánodo de 200 μ A, el cual es dos veces más intenso que los dispositivos convencionales de tubo de rayos catódicos operados en condiciones similares.

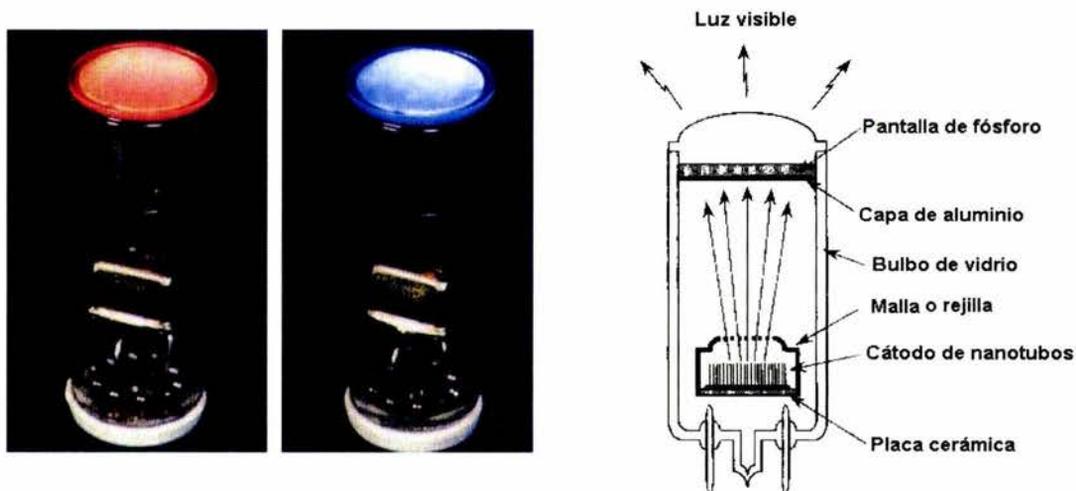


Figura 2.1. Demostración de la emisión de campo usando como fuente cátodos de nanotubos de carbono [34].

PANTALLAS PLANAS

Las pantallas planas de nanotubos fueron ideadas como alternativas de emisores delgados. En 1998 apareció la primera pantalla de 32 x 32 píxeles de matriz direccionable con configuración de diodo realizada por Wang [35]. Choi y colaboradores [36] mostraron en 1999 una pantalla de 4.5" de emisión de campo con tres colores completamente portátil. La pantalla mostrada en la figura 2.2 tiene 128 líneas direccionables y trabaja con una configuración de diodo.

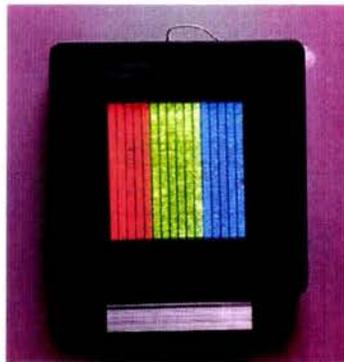


Figura 2.2. Pantalla de 4.5 " a colores, marca Samsung [35].

2.2 ALMACENAMIENTO DE GASES

Los nanotubos de carbono están siendo considerados como una alternativa para la producción y almacenamiento de energía gracias a la reputación del grafito y materiales de carbono que se han usado por décadas para celdas de combustible, baterías y otras diversas aplicaciones electroquímicas. Los nanotubos son especiales por que tienen dimensiones pequeñas, una superficie topológica uniforme y completamente específica ya que únicamente los planos basales del grafito están expuestos en la estructura. El rendimiento de transferencia de electrones en electrodos de carbono es el que determina la eficiencia de las celdas de combustible y depende de varios factores, como son la estructura y la morfología del material de carbón que se está utilizando. Diversos experimentos han demostrado que en comparación con la transferencia de electrones en los materiales comunes de carbono, en los nanotubos se lleva a cabo más rápido.

Los nanotubos de paredes múltiples puros y depositados con metales catalíticos (Pd, Pt,Ag) se han usado para electrocatalizar una reacción de reducción de oxígeno, la cual es importante para las celdas de combustible. De manera similar, la selectividad de los catalizadores basados en nanotubos ha demostrado una alta efectividad en catálisis heterogénea.

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El área de estudio respecto al hidrógeno en nanotubos de carbono permanece activa y controversial. Se ha informado la gran capacidad de absorción reversible de hidrogeno en materiales que contienen nanotubos de pared sencilla y nanofibras de grafito (NFG), lo que ha atraído un interés considerable para la investigación y la industria. La tabla 2.1 muestra la capacidad en % peso informada por varios grupos:

Tabla 2.1. Reporte del almacenaje gravimétrico de H₂ en varios materiales de carbono [37].

Material	% peso máximo H ₂	T(K)	P(MPa)
SWCNT (baja pureza)	5-10	133	0.040
SWCNT (alta pureza)	~4	300	0.040
NFGs (tubulares)	11.26	298	11.35
NFGs (espinas)	67.55	298	11.35
NFGs (placas)	53.68	298	11.35
Grafito	4.52	298	11.35
NFGs	0.4	298-773	0.101
K-Grafito	5.0	<313	0.101
SWCNTs (alta pureza)	8.25	80	7.18
SWCNTs (~50% puros)	4.2	300	10.1

Gracias a su geometría cilíndrica hueca y a sus diámetros de escala nanométrica, se ha visto que los nanotubos de carbono pueden almacenar hidrógeno en estado líquido y gaseoso, gracias a la capilaridad. Además del hidrógeno, los nanotubos de carbono pueden absorber fácilmente otras especies gaseosas bajo condiciones ambientales, lo cual lleva a cambios drásticos en sus propiedades electrónicas. Esta sensibilidad ambiental es un arma de dos filos: desde el punto de vista tecnológico, se pueden usar potencialmente para la detección de gases y por otro lado, esto hace difícil deducir las propiedades intrínsecas de los nanotubos.

2.3 MATERIALES COMPUESTOS

Las fibras tradicionales de carbón poseen aproximadamente cincuenta veces la resistencia específica (resistencia/densidad) del acero y son buenos refuerzos para soporte de cargas, lo que los hacen los candidatos ideales para aplicaciones de tipo estructural. Por ejemplo, la NASA está trabajando e invirtiendo muchos recursos en la investigación de materiales con nanotubos de carbono para aplicaciones como por ejemplo las misiones a Marte.

Estudios teóricos y experimentales en nanotubos individuales (principalmente de paredes múltiples) han confirmado que los nanotubos son las estructuras más rígidas, gracias a que el enlace covalente de C-C es uno de los más fuertes en la naturaleza y una estructura basada en un arreglo perfecto de estos enlaces orientados a lo largo del eje del nanotubo puede producir un material extremadamente resistente. Los estudios teóricos sugieren que los nanotubos de pared sencilla tienen un módulo de Young de aproximadamente 1 TPa, mientras que para los de pared múltiple la resistencia obtenida en situaciones prácticas se ve afectada por el deslizamiento de los cilindros individuales de grafeno uno respecto a otro.

Rodney Ruoff [38] de la Universidad de Washington y colegas fijaron las puntas de un nanotubo multipared a un par de puntas de microscopio de fuerza atómica, estirándolo hasta que se rompió y encontraron que el esfuerzo de tensión, es al menos un orden de magnitud menor al que se esperaba, si el esfuerzo se distribuyera uniformemente sobre todas las capas del nanotubo, debido a que la capa externa es la que absorbe la mayor parte del esfuerzo ya que las puntas de microscopio sólo hacen contacto con el exterior del nanotubo.

Por último, encontraron que el tubo exterior se rompe en el límite de tensión y que es seguido por una elongación. Este mecanismo de falla telescópica de los nanotubos se asemeja a un “desenvaine de espada” y se muestra también en la figura 2.3.

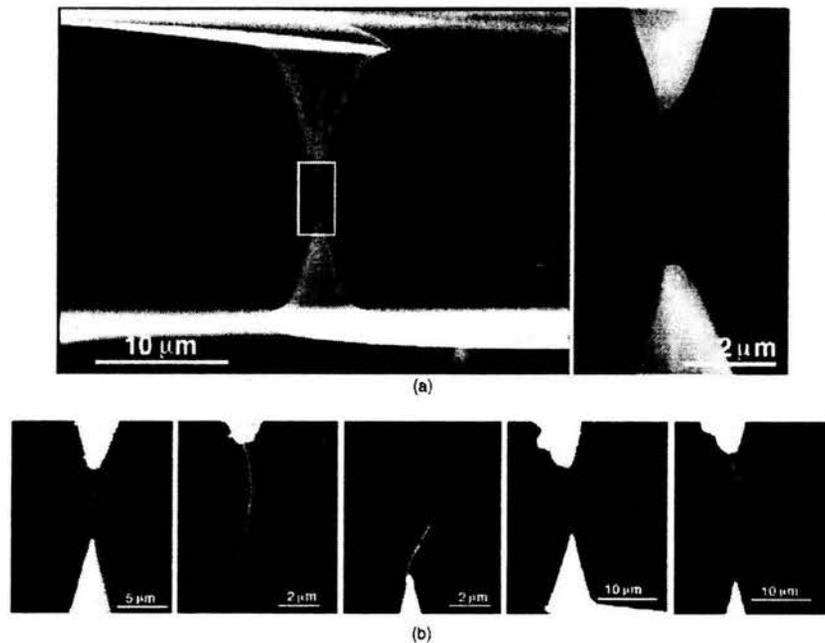


Figura 2.3. Micrografías mostrando (a) el aparato para determinar la tensión en los nanotubos multipared y (b) el comportamiento “telescópico” de los nanotubos de pared múltiple [38].

Las fuerzas de tensión calculadas experimentalmente de la capa exterior varían entre 11 y 63 GPa y el módulo elástico está entre 270 y 950 GPa. Para investigaciones de nanotubos simples se encontró una fuerza de tensión entre 13 y 52 GPa y un módulo de elasticidad promedio de 320 a 1470 GPa.

Iijima y sus colaboradores [14] examinaron la respuesta de los nanotubos bajo compresión usando simulaciones de dinámica molecular, en donde simularon las propiedades de deformación de un nanotubo de pared simple y uno de pared múltiple, descubriendo que tienen grandes ángulos de doblamiento. Sus resultados experimentales y teóricos mostraron que los nanotubos de carbono son notablemente flexibles.

Los dobleces son completamente reversibles aún en ángulos de 110° a pesar de la formación de estructuras complejas y peculiares. La figura 2.4 muestra una comparación entre la simulación de un doblez en un nanotubo de pared sencilla y un micrografía de un nanotubo de paredes múltiples doblado, demostrando la flexibilidad excepcional de los nanotubos de carbono a grandes tensiones.

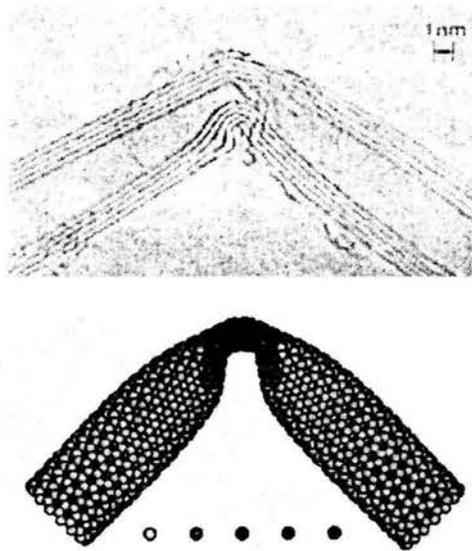


Figura 2.4 Micrografía por TEM y simulación por computadora de un nanotubo doblándose [14].

Cabe señalar que la rigidez de torsión de un nanotubo de pared sencilla real, es mucho menor que la obtenida por el modelo teórico si es empleado el espesor promedio. Para esto, se propuso usar una rigidez de torsión efectiva, como un parámetro para el material, sin que esté relacionada con un espesor promedio. Con la ayuda de este concepto, las ecuaciones de elasticidad de capa se pueden modificar y después aplicar para simular a los nanotubos de pared sencilla. Los resultados computacionales que se basaron en este concepto, mostraron un mejor comportamiento en las simulaciones de dinámica molecular.

Vaccarini y sus colaboradores [39] investigaron la influencia de la estructura de los nanotubos y la quiralidad en las propiedades elásticas de tensión, rigidez y torsión. Encontraron que la quiralidad tiene una pequeña influencia en el módulo de tensión del

nanotubo. Sin embargo, los tubos quirales muestran un comportamiento torsional asimétrico, con respecto a las torsiones a la derecha o izquierda, en cambio, los tubos brazo de silla y zig-zag, no muestran este comportamiento asimétrico torsional. La flexibilidad de los nanotubos de carbono bajo cargas mecánicas, es de especial importancia para su aplicación como puntas para microscopios de barrido.

La aplicación más importante de los nanotubos basada en sus propiedades mecánicas es la de reforzamiento de materiales. Por ejemplo, compuestos de polímeros con nanotubos. El principal problema es crear una buena interfase entre los nanotubos y la matriz de polímero para mantener una transferencia equitativa cuando están sometidos a una carga. Este problema se debe principalmente a que los nanotubos son atómicamente lisos y tienen diámetros y longitudes similares a las cadenas de polímeros, y por otra parte, los nanotubos están casi siempre organizados en agregados que se comportan de manera diferente ante una carga, en comparación con los nanotubos individuales.

Para maximizar la ventaja como estructuras de refuerzo en compuestos de alta resistencia, los agregados necesitan separarse, mientras que los nanotubos de carbono se necesitan dispersar para prevenir el traslape. Además, las superficies de los nanotubos se modifican químicamente (funcionalización) para obtener interfases estables entre las cadenas de polímeros.

Otra aplicación de compuestos estructurales, basados en nanotubos, es la de llenar nanotubos con polímeros fotosensibles y se demostró esto en nanotubos multipared y simples, con un polímero luminiscente compuesto, poli(m-fenilvinil-co-2,5-diocto-p-fenilvinil) (PPV) [40]. Los compuestos de nanotubos y PPV mostraron tener una gran conductividad eléctrica comparado contra los polímeros puros (cerca de 8 órdenes de magnitud), con poca pérdida de fotoluminiscencia. Mientras se experimentaba con este tipo de compuestos, se observó un fenómeno interesante en el cual el polímero ayuda a envolver a los nanotubos, suspendiéndolos en las soluciones. Este efecto ha sido usado para separar los nanotubos de otros materiales de carbón presentes en las muestras impuras [41].

2.4 PLANTILLAS

Ya que los nanotubos tienen centros huecos y son estructuras relativamente rectas, se han hecho trabajos para llenar estas cavidades con materiales diferentes para fabricar nanoalambres unidimensionales. Los estudios incluyen cálculos que estiman la capilaridad que hay en los nanotubos, suficiente para retener gases y fluidos dentro de ellos [42]. La primera prueba experimental se realizó en 1993, con el llenado y solidificación de plomo fundido dentro de los canales de nanotubos de paredes múltiples [43], de donde se obtuvieron alambres con diámetros de 1.2 nm.

La parte crítica del llenado de los nanotubos, depende de las características de éstos, que parecen ser un poco diferentes respecto al del grafito plano, debido a las curvaturas que presentan. Llenarlos con aleaciones de bajo punto de fusión y disolventes ocurre fácilmente en las paredes internas de los nanotubos de los dos tipos. En los extremos, donde los poros son más pequeños, el llenado es más difícil y sólo se ha podido hacer con unos cuantos compuestos. La topología de los nanotubos cerrados provee un tema de investigación relacionado con la manera de abrirlos, mediante reacciones simples de oxidación. Como en los fullerenos, los defectos pentagonales que están concentrados en las puntas, son más reactivos que los arreglos de hexágonos de las partes cilíndricas de los nanotubos, por lo que, durante la oxidación, esto es una ventaja para remover las tapas, sin dañar el cuerpo del nanotubo.

El llenado de nanotubos también se puede llevar a cabo *in situ*, durante el crecimiento de éstos, bajo la acción del arco eléctrico o ablación con láser. Cuando se usa el arco eléctrico, se forman diferentes especies de carbón y también, estructuras nanotubulares encapsuladas. Con esta técnica se pueden producir nanotubos encapsulados con nanoalambres de carburos dentro. La ablación con láser también produce heteroestructuras que contienen carbono y especies metálicas, tales como SiC, SiO, BN con carbono. Todos estos tipos de estructuras híbridas, con combinaciones de nanoestructuras metálicas, semiconductoras y aislantes, serán, sin duda, de gran utilidad en aplicaciones para producir nanodispositivos electrónicos.

Las estructuras basadas en nanocompositos, también se pueden fabricar envolviendo los nanotubos de manera uniforme con estructuras orgánicas e inorgánicas. Estos compuestos, tienen interesantes propiedades mecánicas y electrónicas. Por ejemplo, se han sintetizado nanotubos cubiertos con capas de pentóxido de vanadio [44], gracias a la interfase formada entre los nanotubos y las capas de óxido. Esto ayuda a remover los nanotubos de carbono fácilmente por oxidación y así tener los nanotubos hechos de óxidos, con paredes de escalas nanométricas. Este tipo de nanotubos cerámicos, hechos con plantillas de nanotubos de carbono, tienen una amplia aplicación en catálisis.

Este principio de envolver los nanotubos, también se ha aplicado sometiendo a los nanotubos de paredes múltiples en soluciones de proteínas, resultando nanotubos cubiertos con monocapas de proteína. Aquí, lo interesante es que la organización de las moléculas de proteína corresponde directamente a la quiralidad del tubo. Esto indica que los nanotubos con quiralidad controlada se pueden usar como puntas especiales para el reconocimiento de moléculas, basándose en la quiralidad y en las dimensiones, que son reconocidas por moléculas orgánicas de escalas comparables.

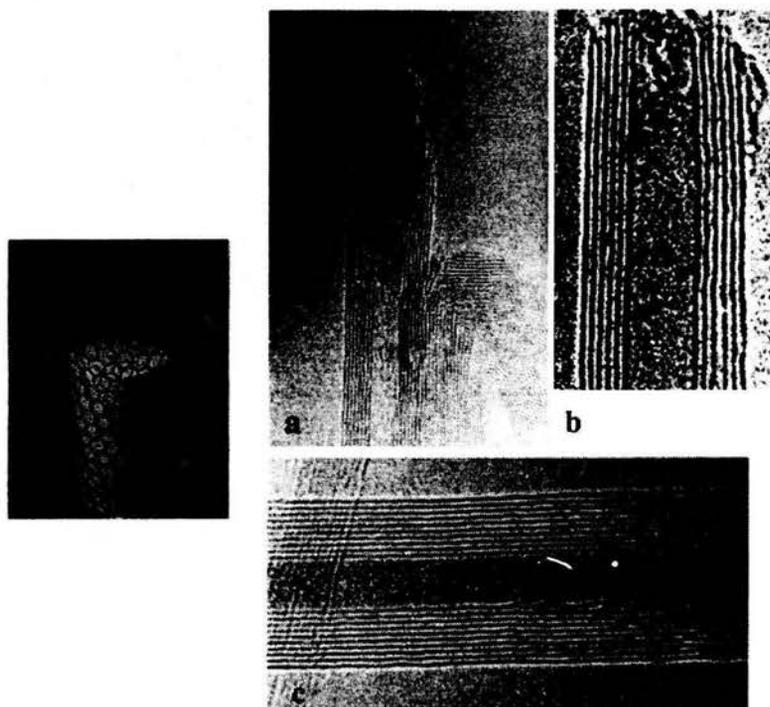


Figura 2.5. Ejemplos del uso de los nanotubos como plantillas [44].

La figura 2.5 es una representación esquemática que muestra el llenado unidimensional del centro del nanotubo. En la figura (a) es una imagen de TEM de alta resolución de una punta de nanotubo que ha sido atacada por oxidación; el ataque es sobre los defectos pentagonales y sirve para abrir los nanotubos. La imagen (b) es de TEM que muestra un nanotubo multipared que ha sido completamente abierto por oxidación. La imagen (c) de TEM mostrando un nanotubo con el centro lleno de óxido de plomo por efecto de la capilaridad [44].

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el Capítulo I se comentaron las principales técnicas para sintetizar nanotubos de carbono. Mientras que estos métodos pueden producir NTC de gran calidad, con rendimientos satisfactorios para la investigación, no se ha desarrollado un método para la producción de NTC en forma continua y fácilmente adaptable a niveles de producción industrial.

El método más común de síntesis es el de crecimiento por descarga de arco, el cual necesita una cámara sellada enfriada por agua y que permita el deslizamiento y enfriamiento continuo de los electrodos, equipos complejos de manejo de gas y tiempos largos de limpieza y purga del sistema. Después de que se termina un experimento, la cámara se debe abrir para extraer los nanotubos producidos. Los métodos de vaporización por láser tienen los mismos inconvenientes. Aún los métodos de deposición química de vapor, que pueden llegar a ser escalables, necesitan sistemas de manejo de gas, hornos de alta temperatura y sustratos catalíticos preparados cuidadosamente.

Este trabajo describe un método simple de síntesis de nanotubos por arco eléctrico, con electrodos de grafito, que elimina la maquinaria compleja y costosa asociada con las técnicas convencionales de crecimiento de nanotubos. De hecho, la reacción se realiza en forma continua y permite escalar a niveles de producción industriales. Con este procedimiento se obtienen nanotubos de carbono de paredes múltiples de gran calidad con excelentes rendimientos.

Las ventajas de este diseño simple son: no se requiere de purgas de gas, el nitrógeno líquido provee un ambiente protector (bajo en oxígeno). El nitrógeno líquido mantiene el gradiente necesario de temperatura con el plasma. En comparación con las cámaras herméticas, no se requiere vacío, eliminando también los sellos para los electrodos [45].

3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN.

El sistema experimental se divide en seis secciones, en la figura 3.1 muestra el arreglo:

1. Soporte móvil:

Está constituido por un trípode con un brazo móvil que tiene una varilla dentada y una perilla para ajustar la altura del electrodo, así, se puede graduar la distancia para regular el arco eléctrico.

2. Pieza aislante de teflón:

Es una barra cilíndrica de teflón de 4 cm. de diámetro y 6 cm. de largo, que permite sostener el electrodo negativo al soporte móvil. Esta pieza es importante ya que aísla al electrodo térmica y eléctricamente.

3. Electrodo superior. Electrodo negativo o cátodo.

El electrodo superior es un cilindro de cobre de 4.5 cm. de diámetro y 3 cm. de largo, con un electrodo de grafito de 3.3 cm. de diámetro y 2.5 cm. de largo, enroscado en la parte inferior. En los extremos laterales tiene dos tornillos de latón de 5"/16 de rosca estándar, uno para conectar el cable negativo de alimentación de energía eléctrica y otro para conectar un cable para el voltímetro. En la parte superior está soportado por una barra de cobre de 5 mm de diámetro y 20 cm. de largo, que está cubierta con un tubo de alúmina de 1 cm. de diámetro y 18 cm. de largo, para evitar el contacto eléctrico. Adicionalmente, provee aislamiento térmico.

4. Electrodo inferior. Electrodo positivo o ánodo.

El electrodo inferior es un cilindro de cobre de 7.5 cm. de diámetro y 5 cm. de largo. En la parte superior tiene un orificio de 6 mm de diámetro, donde se sujeta con un tornillo tipo Allen de 4"/16 una barra de grafito de 5mm de diámetro, a 90°, la cual funciona como electrodo positivo, que reacciona cuando se forma el arco. También tiene un tornillo de latón en la parte lateral, de 5"/16 de rosca estándar, para conectar el cable positivo de alimentación de energía eléctrica.

5. Vaso de reacción

Vaso interno. Es un tubo de acrílico de 10 cm de diámetro, por 30 cm de largo con 6 mm de espesor y un volumen total de 2000 cm³. En la parte inferior tiene una rosca para sujetarlo a la base de Celorón. En este vaso es donde se almacena el nitrógeno líquido para llevar a cabo la reacción.

Vaso externo. Es un tubo de acrílico de 15.5 cm de diámetro, por 30 cm de alto con 4 mm de espesor, sin rosca inferior y sirve para brindar aislamiento térmico al sistema mediante la capa de aire que hay entre los dos vasos. También funciona como trampa para capturar el nitrógeno que se derrama durante la reacción.

Tapa Inferior. Es una base de acrílico de 9.5 cm. de diámetro, con 1 cm. de espesor y soporta la pieza de cobre del electrodo positivo; sirve para recibir el producto de reacción una vez que se evaporó todo el nitrógeno.

Base de Celorón. Tiene 17.5 cm de diámetro, por 4.5 cm de largo y provee el soporte para la tapa inferior y los dos vasos de acrílico. Este material resiste muy bien la temperatura de -196 °C del nitrógeno líquido. Con el fin de disipar la tensión generada por la contracción de la base, al estar en contacto con el nitrógeno líquido, entre los dos vasos existe un anillo de disipación de 15 cm de diámetro y 2.5 cm de profundidad; esto ayuda a evitar que se acumule la tensión y rompa el vaso interno.

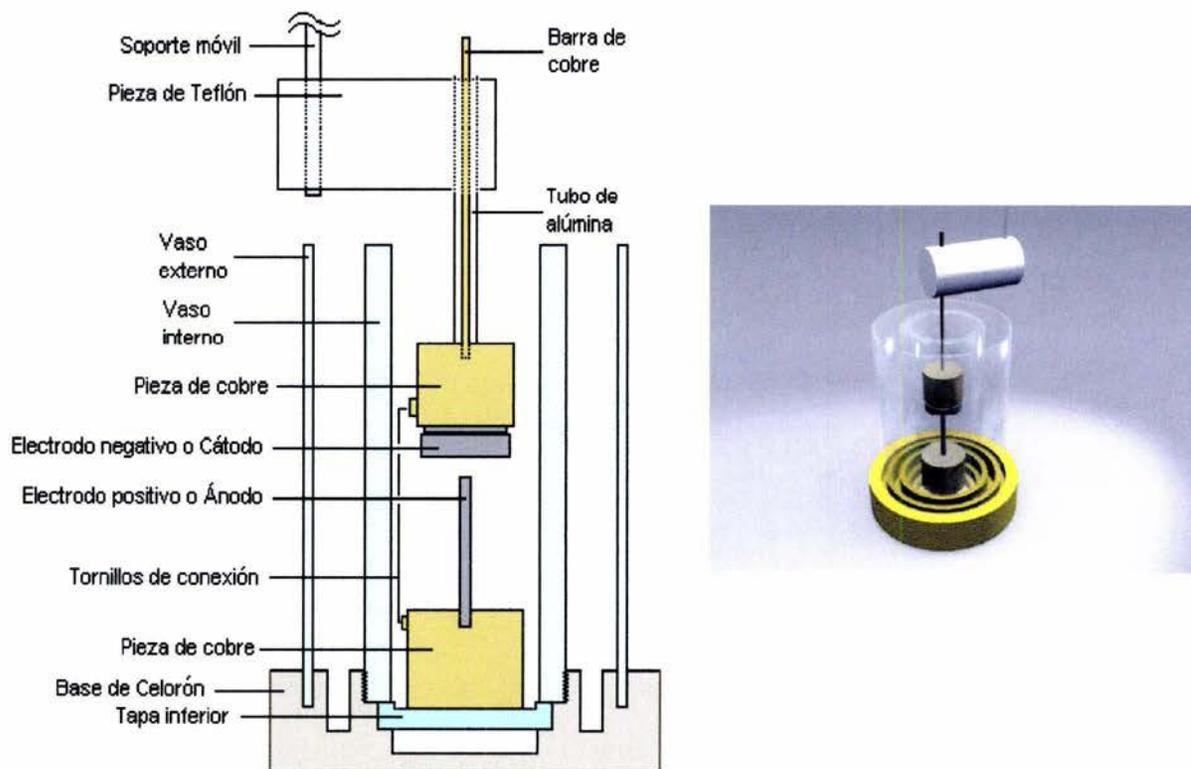


Figura 3.1. Diagrama del sistema experimental para la obtención de nanotubos de carbono por descarga de arco en atmósfera de nitrógeno líquido (izq.). Vista del sistema.

6. Para suministrar la corriente necesaria para el experimento, se utilizan dos baterías marca LTH modelo L-75-575.

El diagrama eléctrico del sistema se ilustra en la siguiente figura:

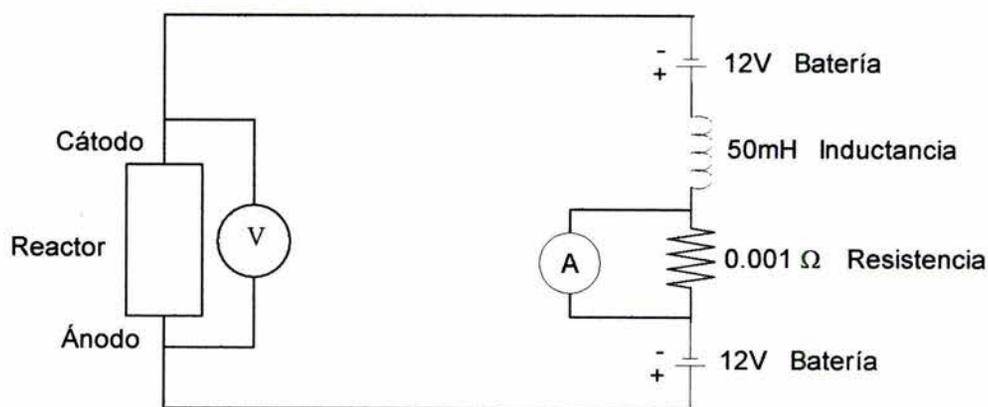


Figura 3.2. Diagrama eléctrico del sistema.

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para utilizar el sistema se deben tener en cuenta las siguientes recomendaciones de seguridad:

- Usar bata completamente cerrada.
- Usar guantes de algodón para protección del nitrógeno líquido.
- Usar lentes de protección.
- Nunca introducir cualquier parte del cuerpo en el nitrógeno líquido, ya que puede causar graves lesiones.

A continuación, se describe la preparación de cada parte del sistema experimental:

Cátodo

Antes de cada reacción, el cátodo se limpia con una lija de carburo de silicio 600 y un poco de agua, haciendo movimientos circulares, de modo que la superficie quede libre de residuos y tersa. Después, se seca en una mufla, a 100° C, para que seque completamente y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Ánodo

Este electrodo proviene de una barra de grafito para soldar recubierta de cobre, el cual se retira manualmente, con cuidado. La longitud original de una barra es de 40 cm. y por comodidad, se corta en piezas de 15 cm. aproximadamente. La pieza que se va a utilizar se mide antes y después de efectuar la reacción.

Baterías.

El paso siguiente es verificar la carga de las baterías que se utilizan durante la reacción, por lo que se procede a conectar cada una, por separado, al cargador de baterías, hacer la lectura de carga y deben tener por lo menos el 90% para obtener un arco estable y continuo. Una vez hecho esto, las baterías se conectan en serie, con una inductancia de 50 mH, la cual sirve para limitar la corriente inicial, protegiendo las baterías al inicio de la reacción y para mantener un paso estable de corriente. Dentro del circuito de conexión de las baterías, hay una resistencia de 0.001 ohms, capaz de soportar 20 Watts y hecha de Constantan, para determinar la corriente cuando está formado el arco, mediante la lectura de potencial a los

extremos de la resistencia; al paso de 100 A, el voltímetro de la resistencia marca 100 V. Los multímetros o dispositivos para medir los potenciales están en un lugar visible y seguro, por lo que se evitan problemas si se llega a derramar nitrógeno líquido.

3.2.1 PREPARACIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

Para realizar un experimento se ensambla el sistema y lentamente se enfría, vertiendo pequeñas cantidades de nitrógeno líquido, con un vaso Dewar, para que los cambios de temperatura no generen gradientes muy grandes de dilatación de los materiales para evitar que se fracturen. La etapa de enfriamiento inicial culmina cuando se aprecia poca evaporación de nitrógeno líquido, empleando aproximadamente de 3 a 5 litros para alcanzar este estado. Por último se reajusta la rosca del vaso interno, para evitar fugas de líquido con producto.

3.2.2 ETAPA DE REACCIÓN

Para realizar la reacción, se revisa que no estén en contacto los electrodos para evitar que se forme el arco cuando se conecten las tenazas de alimentación de energía eléctrica a cada uno de los polos correspondientes en las baterías. Una vez conectado el sistema, el cátodo se acerca lentamente al ánodo, girando la perilla de ajuste de altura para poder generar el arco eléctrico. En la figura 3.3, se muestra el ciclo de operación del reactor, en este caso, el proceso descrito anteriormente corresponde a la etapa A-B. Es necesario hacer contacto con los electrodos para iniciar la ionización (donde se tienen registros de corriente tan altos como ≈ 230 A) lo cual corresponde a la etapa B; y a continuación separarlos hasta alcanzar la distancia necesaria para tener un paso de corriente que mantenga el plasma y favorecer la síntesis de los nanotubos, ésta es la etapa B-C. En la etapa B es recomendable no dejar mucho tiempo el corto circuito en el sistema, que se caracteriza por una luz color naranja y el sobrecalentamiento de los electrodos; además de evaporar y derramar el nitrógeno líquido y fundir los nanotubos, afecta las celdas de las baterías y rompe la barra del ánodo en pequeños trozos que caen al fondo del reactor.

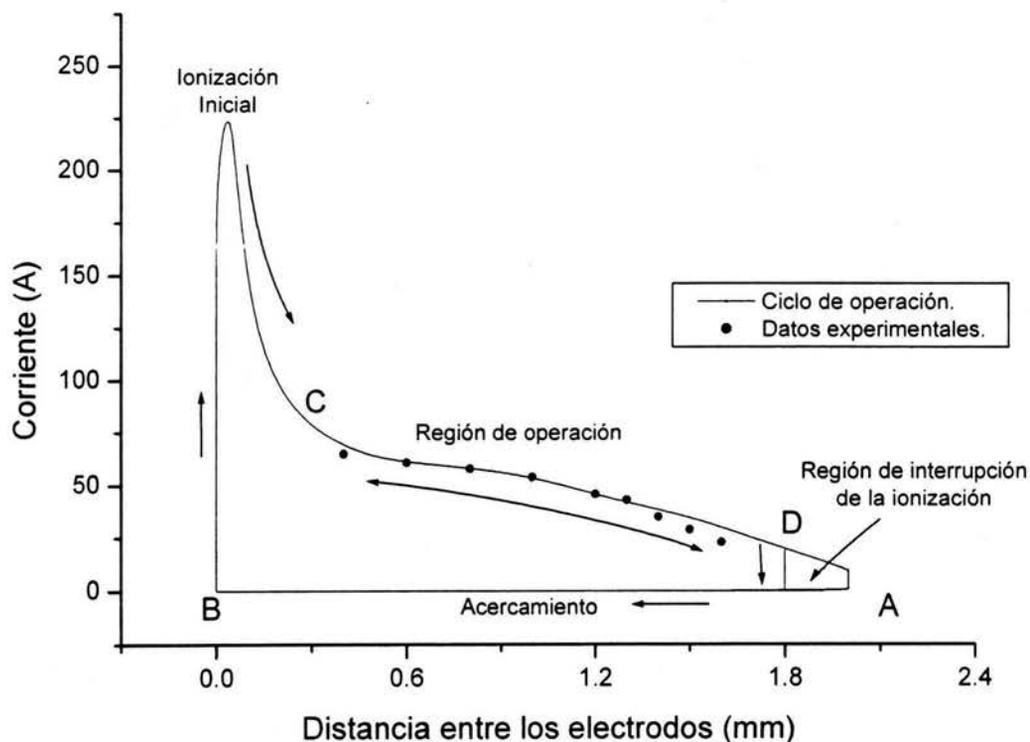


Figura 3.3. Regiones de operación del reactor para 24 V de alimentación. Se muestra el ciclo de operación del sistema experimental.

Una vez logrado un arco estable (de 70 a 40 A), en la etapa C-D de la gráfica, la luz que emite el arco es intensa y de color blanco, se debe verificar que el nivel de nitrógeno no disminuya más allá de la parte alta de la base del cátodo, para asegurar una atmósfera neutra. Es en esta etapa donde se realiza la lectura de los valores de potencial eléctrico e intensidad de corriente.

El criterio para decidir si se puede seguir llevando a cabo la reacción, es la lectura de intensidad de corriente de la reacción, cuando ésta disminuye a valores de 30 amperes o menos, punto A, indica que la distancia entre los electrodos es tal que ya no se mantiene estable el plasma o también, que la carga de las baterías ya no es suficiente y es necesario detener el proceso.

El paso a seguir, es separar los electrodos a una distancia segura y desconectarlos de las baterías. Posteriormente, extraer con cuidado la base del ánodo, para que el producto quede en la base inferior al evaporarse el nitrógeno. El soporte móvil con la base del cátodo se retira y se cubre con papel aluminio para evitar que se contamine con polvo el producto que queda adherido a la pieza de grafito. Es recomendable no tocar sin guantes las piezas que estuvieron expuestas al nitrógeno líquido debido a que se puede pegar la piel o sufrir graves quemaduras.

Por último, el reactor se cubre con una tapa que permite que salga el nitrógeno y se deja que alcance la temperatura ambiente, para poder desarmarlo y recoger los productos, clasificándolos de la siguiente manera:

Muestra 1 (M1): trozos grandes de ánodo que se encuentran en la tapa inferior del reactor.

Muestra 2 (M2): polvo adherido a la superficie del cátodo.

Muestra 3 (M3): polvo restante que queda en la tapa inferior del reactor.

Cada producto fue molido por separado con un mortero de ágata hasta tener un polvo fino. La masa obtenida de cada producto se mezcló con la obtenida en cada uno de los experimentos, a fin de tener una mezcla homogénea.

3.3 FUNCIONALIZACIÓN CON OCTADECILAMINA

La funcionalización química de los nanotubos de carbono es una alternativa como método de separación de nanotubos de carbono mediante el uso de compuestos afines a ciertos disolventes para dispersar los grupos de nanotubos y mantenerlos en suspensión. Para llevar a cabo una funcionalización, se aprovechan los defectos estructurales mostrados en la figura 3.4: A. Pentágonos o heptágonos, B. Defectos de hibridación sp^3 , C. Generación de grupos COOH por oxidación, D. Punta abierta del nanotubo con grupos COOH [46].

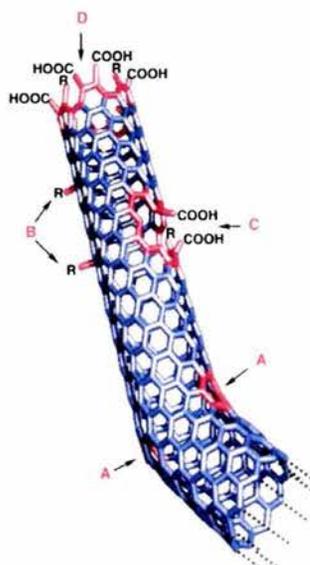


Figura 3.4 Principales defectos estructurales en un nanotubo de pared simple [46].

Los mecanismos posibles de funcionalización de nanotubos son cinco:

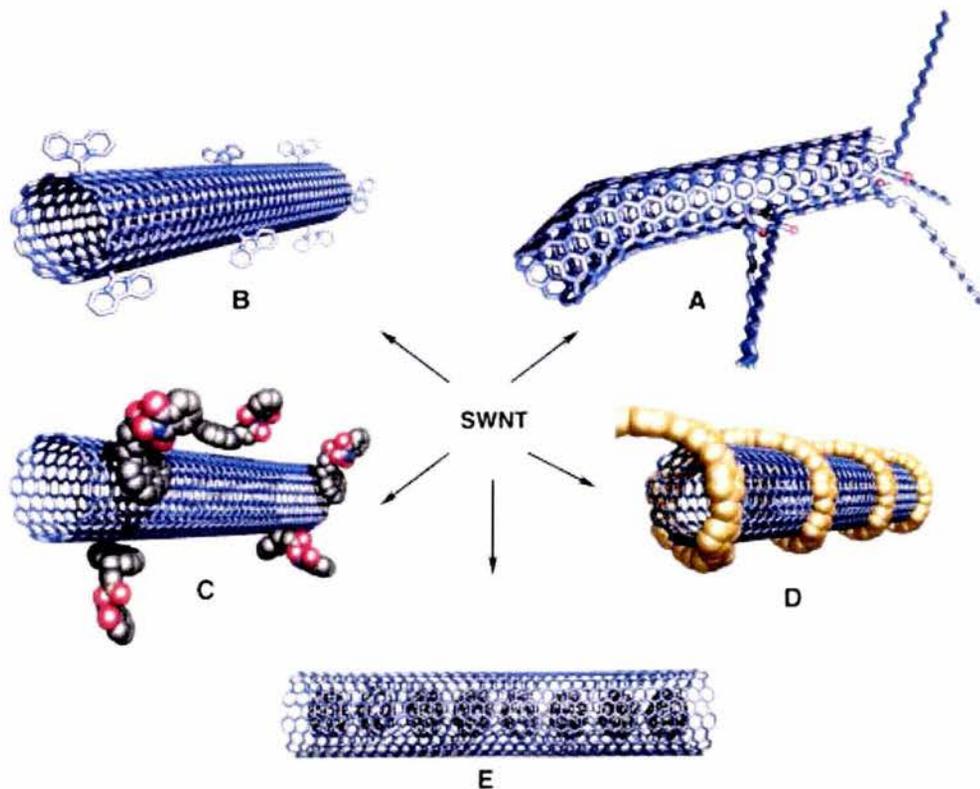


Figura 3.5 Mecanismos de funcionalización en nanotubos de pared sencilla [46].

- A. Funcionalización en defectos estructurales con grupos funcionales
- B. Funcionalización covalente en la pared del nanotubo
- C. Funcionalización no covalente en la pared del nanotubo con surfactantes
- D. Funcionalización no covalente en la pared del nanotubo con polímeros
- E. Funcionalización interna con, por ejemplo, fullerenos

El mecanismo propuesto para la funcionalización con octadecilamina, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, corresponde al A y consiste en dos etapas: oxidación de los nanotubos con ácido nítrico concentrado para la generación de grupos carboxílicos en las puntas y en los defectos en las paredes (fig. 3.4 , y la reacción de estos nanotubos oxidados con la amina. Para la reacción mencionada se utilizan aminas de cadena larga, por que entre más grande es la cola alifática, la disolución de los grupos de nanotubos es mejor [47].

La reacción es:

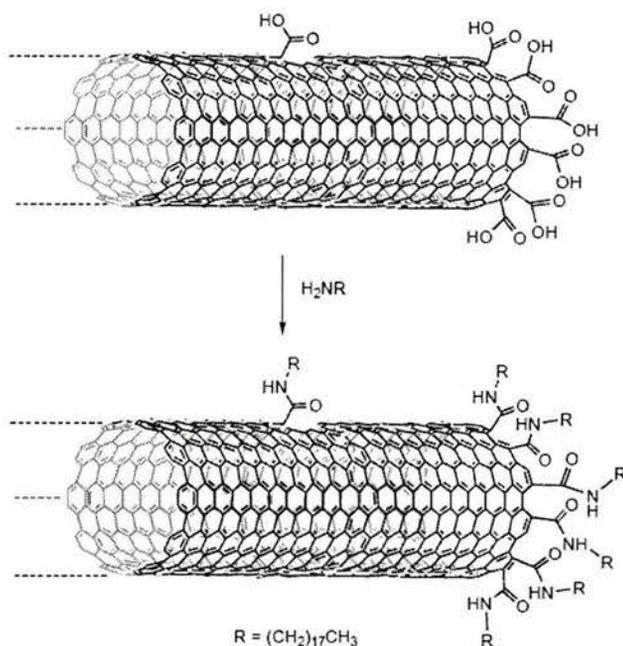
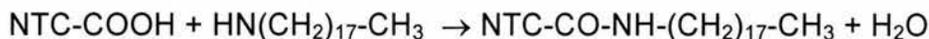


Figura 3.6 Reacción de oxidación y funcionalización [46].

La oxidación de los nanotubos se llevó a cabo con 300 mg de muestra 3 enriquecida térmicamente hasta 650 °C durante 50 minutos. La muestra se pone con ácido nítrico al 30% en un sistema con reflujo durante una hora. Después, es lavada con agua destilada y separada de ésta mediante centrifugación para eliminar todo el ácido. Posteriormente se hierve en agua destilada durante una hora para separar los nanotubos agrupados por fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos [48]. Por último, la muestra es secada a 100°C durante 24 h. A esta muestra se le denomina nanotubos oxidados (Nanotubos Oxidados).

La funcionalización se realizó en un reactor de vidrio Pirex fabricado para este propósito específico [48], usando línea de vacío sencilla y tubos Schlenk.

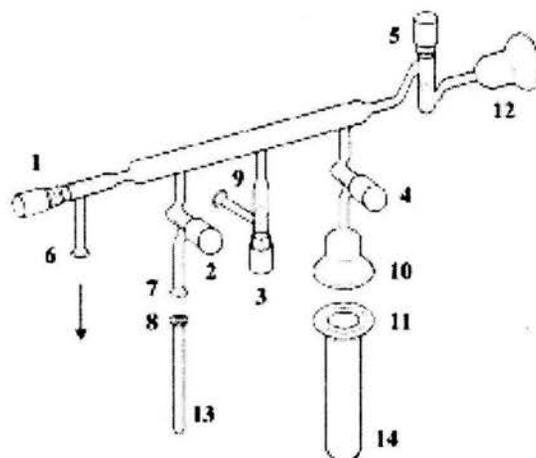
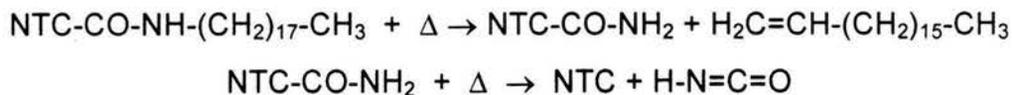


Figura 3.5. Sistema de reacción para la funcionalización de nanotubos. (1-5) Válvulas de Teflón; (6-9) Uniones tipo O-ring de 10 mm; (10-12) Uniones tipo O-ring de 41.4 mm.; (13) reactor pequeño; (14) reactor grande [49].

En el experimento se pusieron 100 mg de nanotubos oxidados en el reactor (14) y para remover contaminantes volátiles en la muestra, el reactor se llevó a vacío de 10^{-2} Torr. (válvulas 1 y 4 abiertas; 2, 3, y 5 cerradas), mientras el fondo es calentado por media hora a 100-120°C con un calentador. Después, el reactor se deja enfriar para llevarlo a presión ambiental y agregar 100 mg de octadecilamina a los nanotubos. Se hace vacío en el reactor

a presión de 1 Torr. a temperatura ambiente, la válvula 4 se cierra, y el fondo del reactor se calienta a 160°C durante una hora. Durante este paso, la amina es evaporada y reacciona con los nanotubos, el exceso se condensa en la parte superior del reactor. Cuando termina el tiempo de reacción, se abre la válvula 4 para que tenga presión ambiental y se deja encendida la bomba de vacío por 15 minutos para que remueva los volátiles. Por último, se remueve el calentador, se deja enfriar el reactor y se desconecta del sistema. Antes de extraer los nanotubos funcionalizados, la parte superior del reactor se limpia con algodón y etanol para remover el exceso de amina condensada [49].

Para desfuncionalizar los nanotubos deben ser calentarlos a 325 °C para retirar la parte alifática de la amina, formando el alqueno correspondiente y quedando el nanotubo con un grupo amida. Si se sigue calentando hasta 400°C, el grupo amida se descompone dando como productos el nanotubo e isocianato. El hidrógeno restante de la amina compensa la valencia libre que está en el nanotubo [50].



Una vez obtenidos los nanotubos funcionalizados, 10 mg se dispersan en 10 ml de cloroformo [51] con la ayuda de ultrasonido por 20 minutos y después se separan por centrifugación durante 20 minutos a 10 000 rpm.

4. RESULTADOS

Los resultados se dividen en:

- Técnicas de caracterización
 - Microscopía electrónica de transmisión y gran resolución en muestras originales.
 - Análisis termogravimétrico de referencias y muestras originales.
 - Enriquecimiento de nanotubos en muestras 1 y 3 por termogravimetría.
 - Microscopía electrónica de transmisión de muestras enriquecidas en nanotubos por termogravimetría
 - Espectroscopía Raman
- Análisis de datos experimentales
 - Rendimiento
 - Comportamiento eléctrico
- Funcionalización de nanotubos.
 - Espectroscopia infrarroja

4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y GRAN RESOLUCIÓN EN MUESTRAS ORIGINALES

A continuación se presentan las micrografías de TEM Y HRTEM de los tres productos obtenidos y del grafito utilizado durante la reacción, con la finalidad de conocer las especies presentes en cada producto.

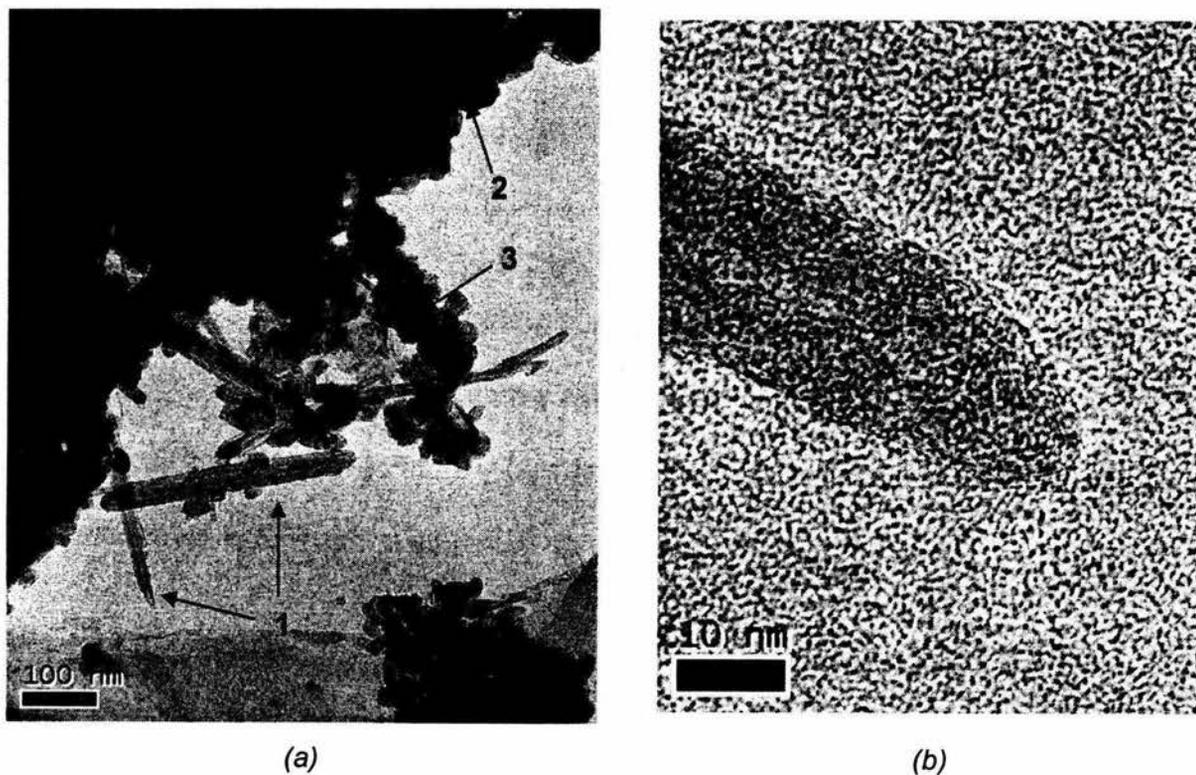


Figura 4.1 Micrografías de Muestra 1

En la figura 4.1 están las micrografías realizadas en la Muestra 1 (trozos grandes de ánodo en la tapa inferior del reactor). La fig. 4.1 (a) es de TEM a 50 mil aumentos y se aprecian grupos de nanotubos (señalados con el número 1), junto con grafito (zonas oscuras señaladas como número 2) y partículas de carbono amorfo (partículas redondas señaladas como número 3). La figura 4.1 (b) es de HRTEM a 400 mil aumentos sobre una de las puntas de un nanotubo, comprobando que es de paredes múltiples y que esta cerrado.

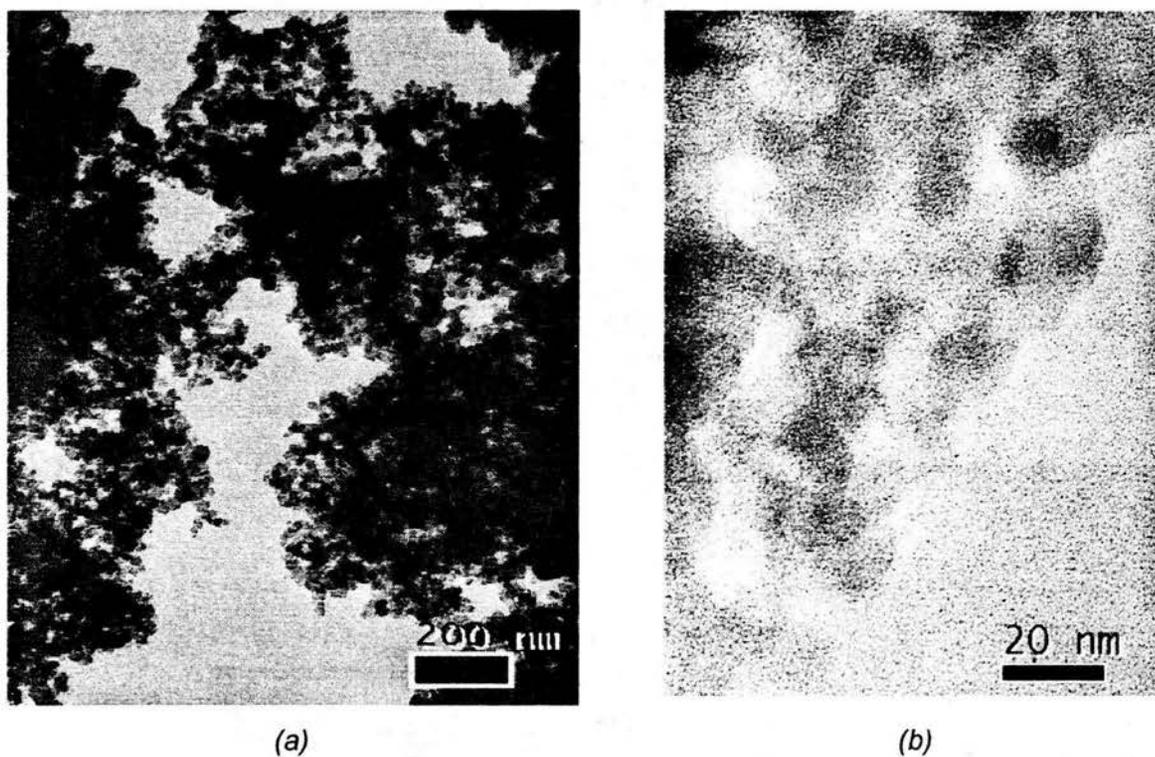


Figura 4.2 Micrografías de Muestra 2

En la figura 4.2 están las micrografías realizadas en la Muestra 2 (polvo adherido a la superficie del cátodo). La fig. 4.2 (a) es de TEM a 15 mil aumentos y se aprecian grandes grupos de partículas de carbono amorfo, la fig. (b) es de HRTEM a 400 mil aumentos comprobando que al no haber arreglo en capas de las partículas, es carbono amorfo. De manera general, este producto de reacción es muy pobre en nanotubos de carbono.

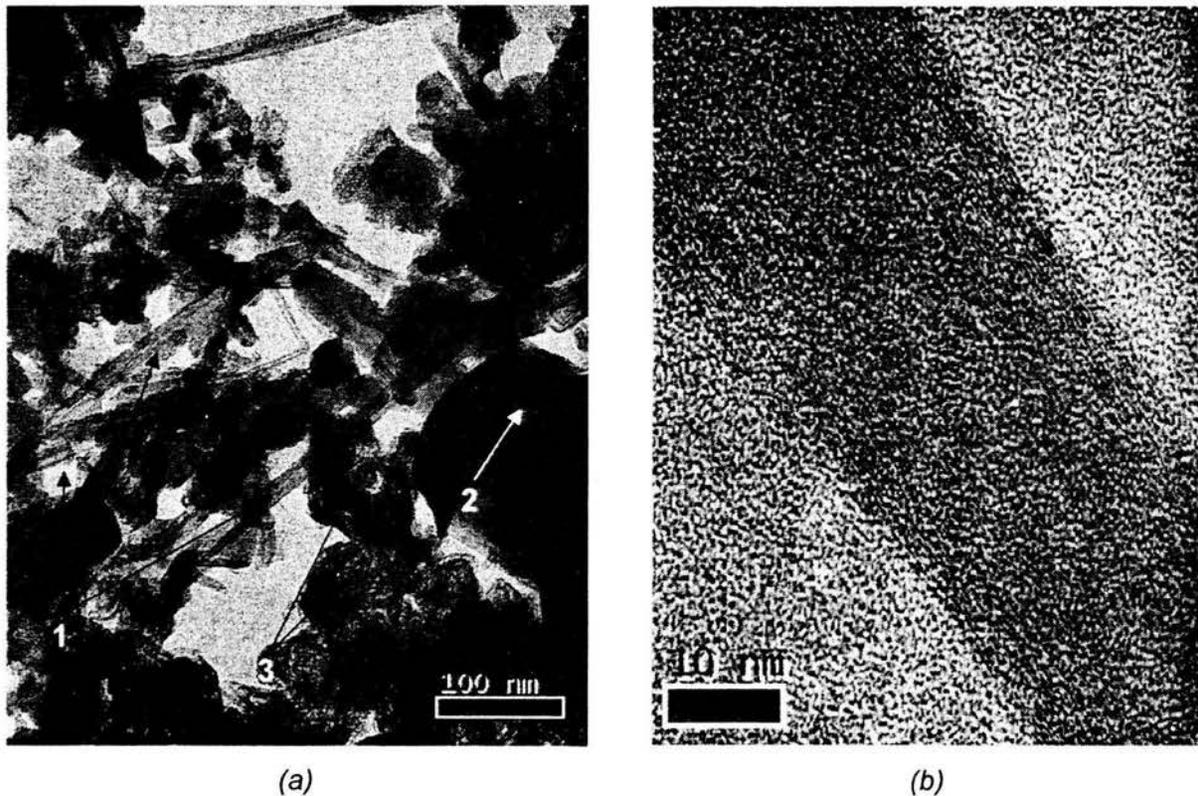


Figura 4.3 Micrografías de Muestra 3

En la figura 4.3 están las micrografías realizadas en la Muestra 1 (polvo restante que queda en la tapa inferior del reactor). La fig. 4.3 (a) es de TEM a 80 mil aumentos y se aprecian grupos de nanotubos (señalados con el número 1), junto con grafito (zonas oscuras señaladas como número 2) y partículas de carbono amorfo (partículas redondas señaladas como número 3). La figura 4.3 (b) es de HRTEM a 400 mil aumentos sobre el cuerpo de un nanotubo, comprobando que es de paredes múltiples.



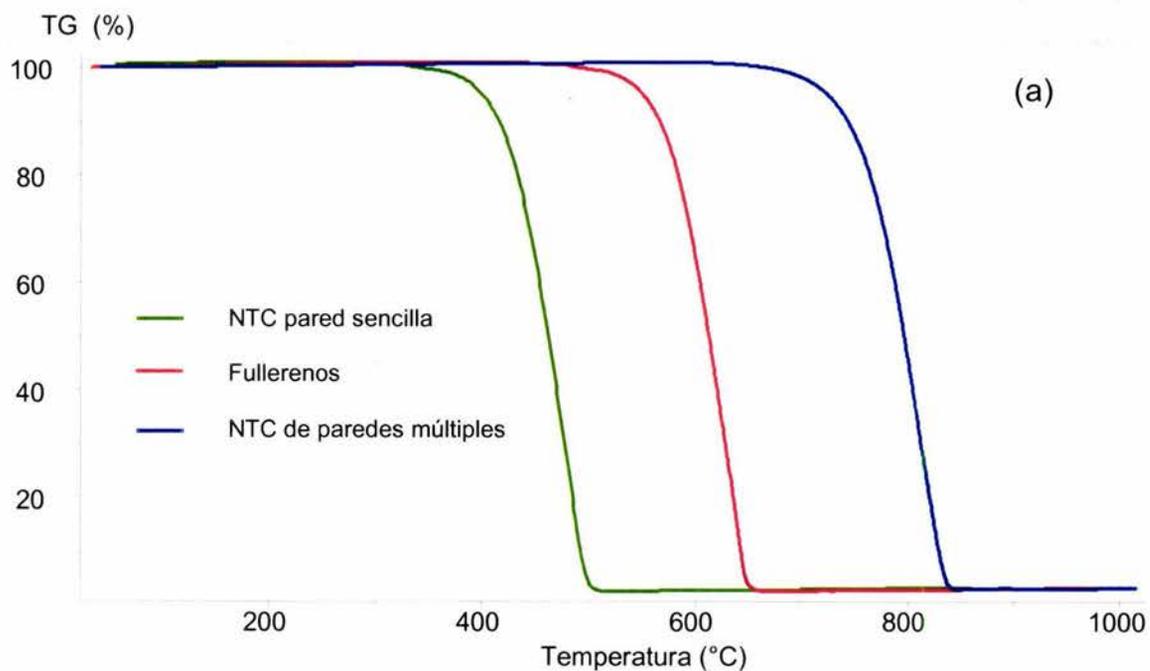
Figura 4.4 Micrografía del grafito utilizado como ánodo.

La figura 4.4 es una micrografía en TEM a 120 mil aumentos del grafito utilizado como ánodo y confirma (como es de esperar) que no existen nanotubos, lo que demuestra que realmente se sintetizan durante la reacción.

4.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE REFERENCIAS Y MUESTRAS ORIGINALES

La finalidad del ATS sobre los diferentes productos obtenidos, es la de conocer los procesos de combustión relacionados con los distintos componentes (grafito, carbono amorfo y nanotubos) y con base en los resultados, establecer un procedimiento para el enriquecimiento en nanotubos de carbono de las muestras.

Los análisis se realizaron con 10 mg. de muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con flujo de aire extraseco de 50 ml/min, en el intervalo de temperatura de 25 hasta 1100 °C para asegurar una completa combustión.



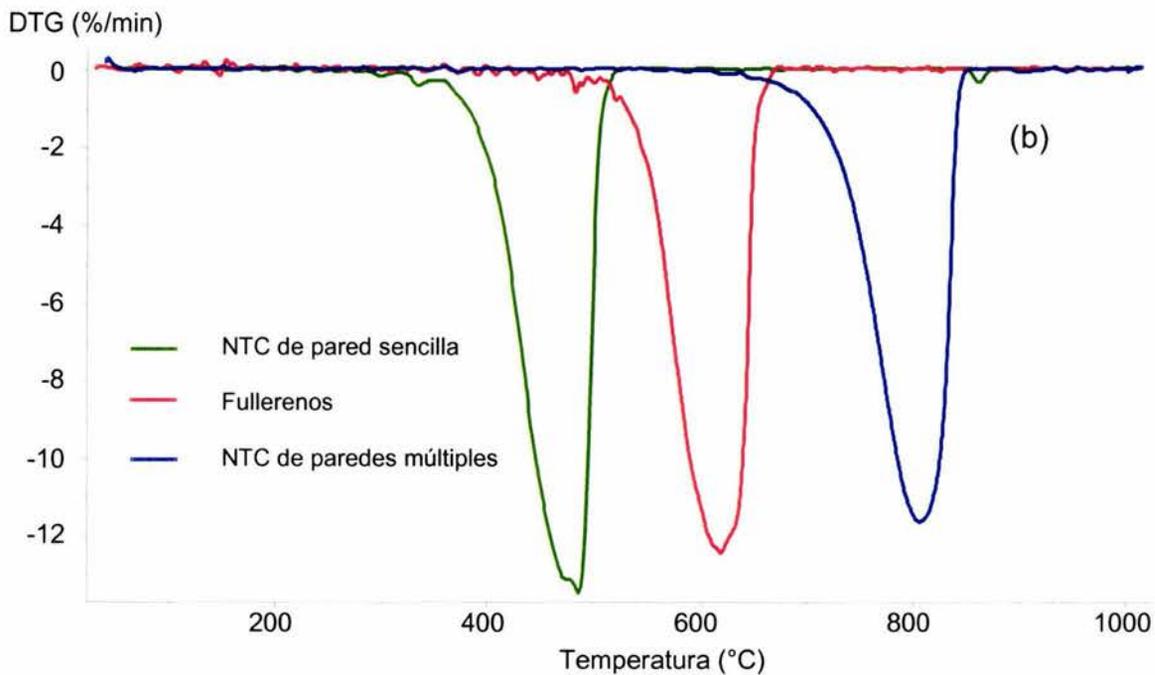


Figura 4.5 Comparación de ATG (a) y DTG (b) de referencias.

La figura 4.5 presenta una gráfica de comparación de ATG y DTG entre nanotubos de pared múltiple MER (Materials and ElectroChemical Research Corp.) (azul), Fullerenos MER (rojo), nanotubos de pared sencilla MER (verde). Aquí pueden observarse las temperaturas de velocidad máxima de combustión: los nanotubos de pared múltiple a los 808 °C, los nanotubos de pared sencilla a los 487°C y los fullerenos a partir de los 620 °C.

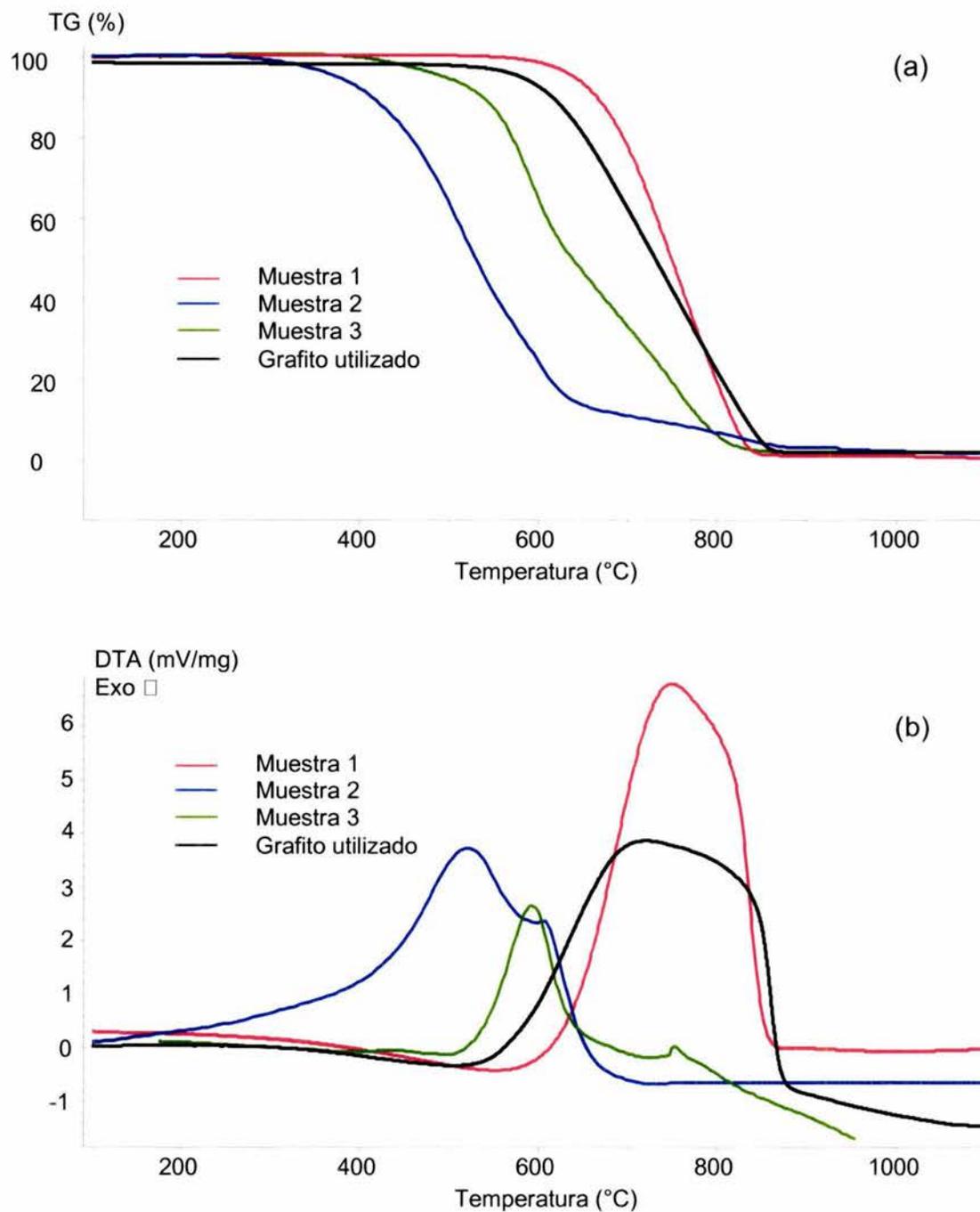


Figura 4.6 Comparación ATG (a) y ATD (b) de los productos obtenidos: Muestra 1 (rojo), Muestra 2 (azul), Muestra 3 (verde) y grafito utilizado (negro).

La figura 4.6 muestra los análisis térmicos simultáneos de los productos obtenidos y el grafito utilizado, donde se comparan las curvas de termogravimetría y diferencial térmica. Comparando el ATD de la muestra 1 y el grafito utilizado, se observa que están en el mismo intervalo de temperatura, lo que refleja que este producto está compuesto en su mayoría por grafito. Siguiendo con esta comparación, ahora tomando en cuenta la diferencia de intensidades, puede explicarse considerando que el material de la muestra al haber estado sometido al calentamiento producido por la descarga del arco, presenta propiedades termodinámicas diferentes a las del grafito original del electrodo y también por la presencia de nanotubos.

Comparando el ATD de la Muestra 2 con la Muestra 3, se observa que ésta tiene carbono amorfo al poseer un proceso exotérmico común con la muestra 2 alrededor de los 600°C. Respecto al proceso exotérmico cercano a los 750°C presente en la muestra 3 se atribuye a la presencia de nanotubos de carbono.

Ahora, si se comparan los ATD de la Muestra 1 y la 3, en la muestra 3 los dos procesos de combustión presentes están mejor definidos que los procesos de combustión en la muestra 1. Esto influye directamente con la facilidad para eliminar las especies existentes en estos dos productos y obtener así nanotubos libres de impurezas.

A continuación se presenta el análisis general de termogravimetría en cada producto a fin de conocer las temperaturas características de cada proceso de combustión para llevar a cabo el enriquecimiento por tratamiento térmico.

MUESTRA 1

La figura 4.7 corresponde a la muestra 1, presenta el ATG y su primera derivada. Dentro de la grafica, está la deconvolución sobre el DTG (figura 4.13 a) de los procesos de combustión existentes. Como puede apreciarse, esta muestra presenta dos componentes. La primera de ellas (rojo) inicia la pérdida de peso a 520°C con un máximo en 742 °C y finaliza hasta los 920 °C. Mientras que la segunda componente (verde) representa el proceso de combustión de los nanotubos y comienza a 700 °C con un máximo en 808 °C finalizando hasta 905 °C.

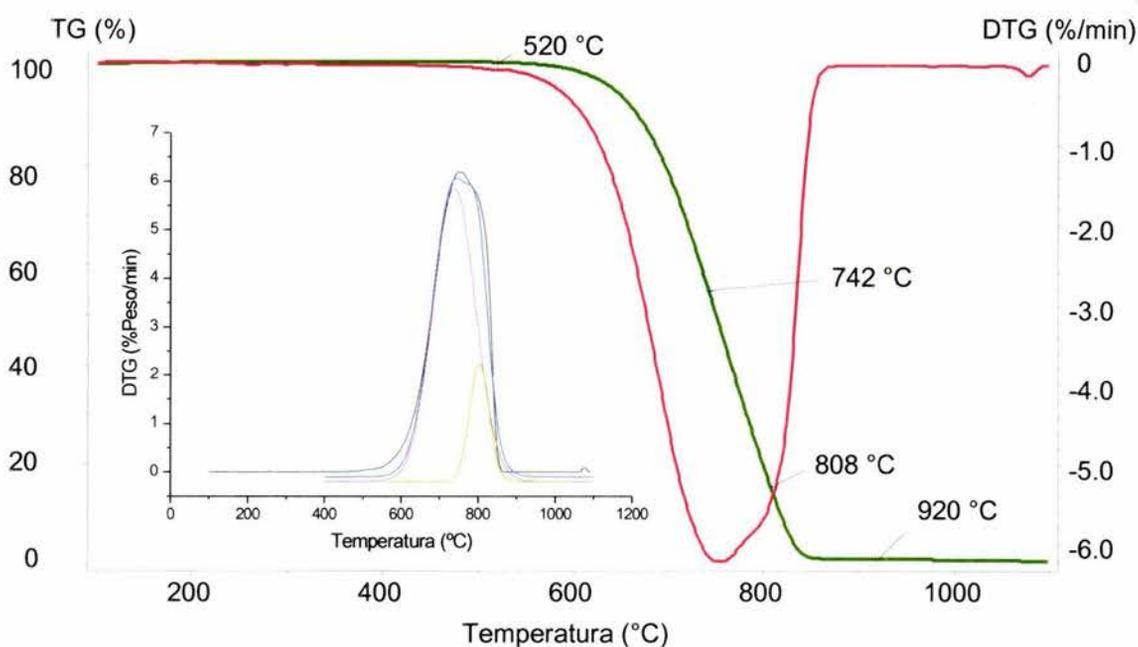


Figura 4.7 ATG y DTG con deconvolución de la muestra 1

El conocer las temperaturas a las que se llevan a cabo los procesos térmicos en la muestra 1 sirve para saber a que temperatura se debe llevar a cabo el tratamiento térmico para enriquecerla en nanotubos. Las temperaturas máximas indican la máxima velocidad de combustión del proceso, sin embargo para el tratamiento térmico se toma como referencia la temperatura de inicio del proceso de combustión, esto es, las temperaturas de 500°C y 700°C para conocer el avance del enriquecimiento en nanotubos.

MUESTRA 2

El ATS de la muestra 2 ilustrado en la figura 4.8 indica que no hay presencia probable de nanotubos ya que los procesos de combustión existentes presentan sus máximos en 520°C y 600°C y no a 800°C que correspondería a los nanotubos. Por los estudios de esta muestra con TEM y HRTEM (Fig. 4.2), la combustión observada en la curva de DTG corresponde a partículas de carbono amorfo.

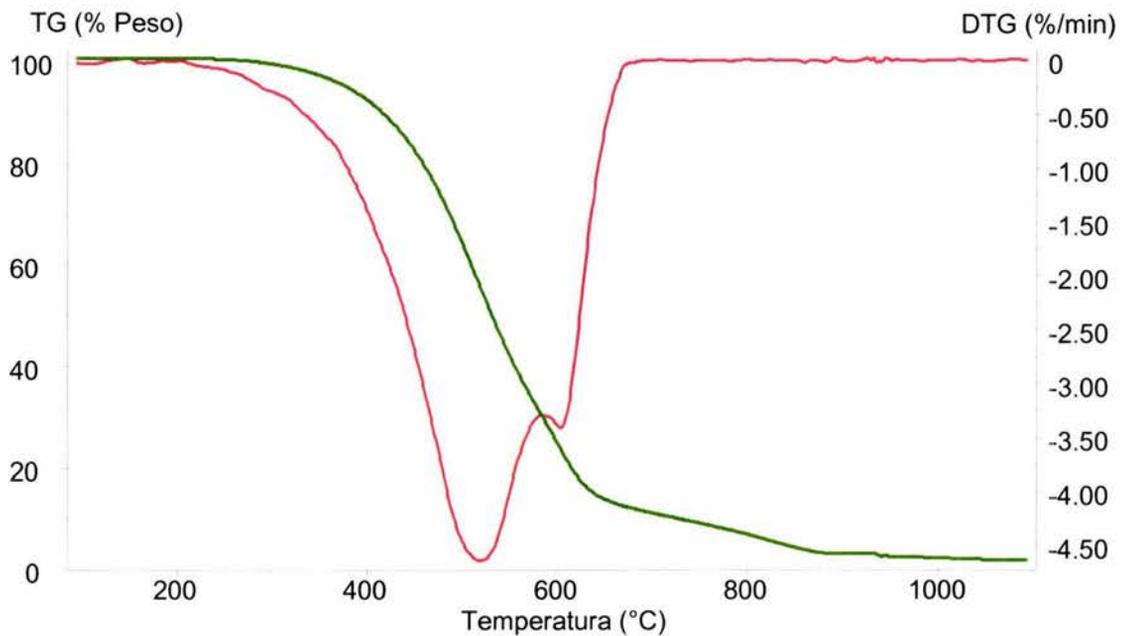


Figura 4.8 ATG y primera derivada Muestra 2

Debido a que en esta muestra hay muy pocos nanotubos, no se realizará ningún tratamiento térmico para enriquecerla en éstos.

MUESTRA 3

La figura 4.9 corresponde a la muestra 3, presenta el ATG y su primera derivada. Dentro de la grafica, está la deconvolución sobre el DTG (figura 4.15 a) de los procesos de combustión existentes. Como puede apreciarse, esta muestra presenta dos componentes. La primera de ellas (rojo) inicia la pérdida de peso a 470 °C con un máximo en 590 °C y finaliza hasta los 714 °C correspondiente al carbono amorfo, mientras que la segunda componente (verde) representa el proceso de combustión de los nanotubos y comienza a 650 °C con un máximo en 755 °C finalizando hasta 909 °C.

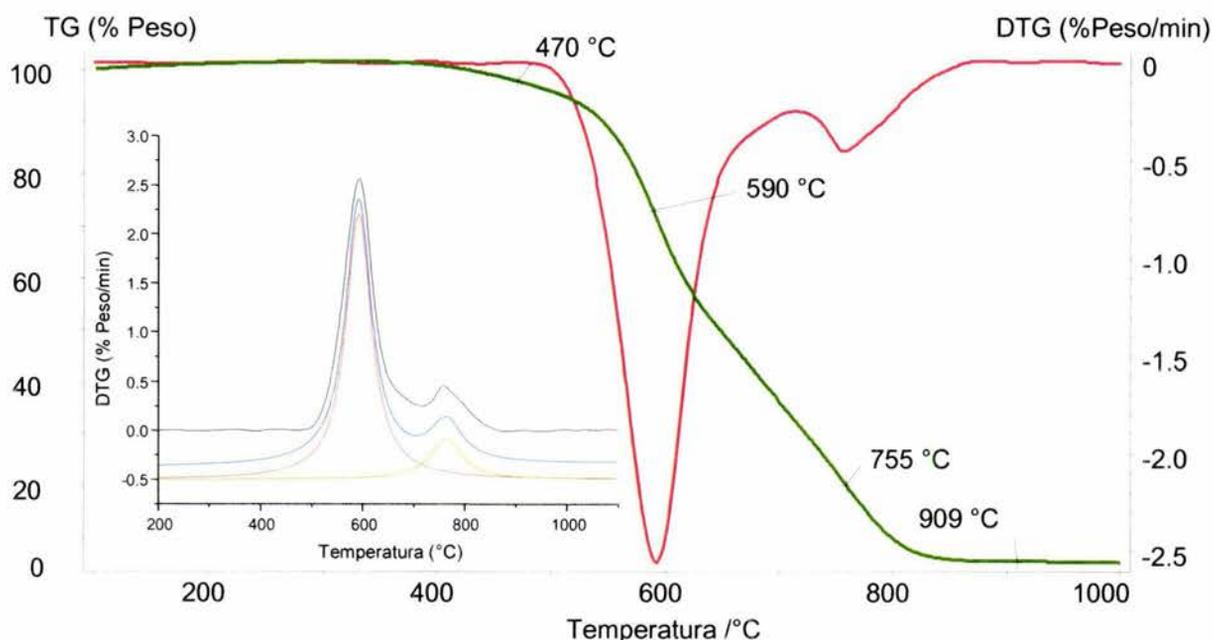


Figura 4.9 ATG y DTG con deconvolución de la muestra 3

Las temperaturas máximas de los procesos indican la máxima velocidad de combustión, sin embargo, para el tratamiento térmico se toma como referencia la temperatura de inicio del proceso de combustión, esto es, las temperaturas de 500°C y 650°C para conocer el avance del enriquecimiento en nanotubos.

Con base en la determinación de los procesos de combustión en cada producto y en las fotografías de transmisión electrónica, el enriquecimiento de nanotubos por termogravimetría se realizó sobre las muestras 1 y 3.

4.1.3 ENRIQUECIMIENTO EN NANOTUBOS DE MUESTRAS 1 Y 3 POR TERMOGRAVIMETRÍA

El objetivo del enriquecimiento en nanotubos es de obtener un producto que esté compuesto en su mayoría por éstos y eliminar el grafito y carbón amorfo. Los análisis se realizaron con 10 mg. de muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta la temperatura a la que se lleva a cabo el enriquecimiento continuando con una etapa isotérmica durante 50 minutos para asegurar una combustión de la mayoría de los productos que se desean eliminar. En las figuras 4.10 y 4.11 se tienen las rampas de calentamiento aplicadas a las muestras 1 a 700 °C y 3 a 650 °C y se observa que la pérdida de peso podría continuar si el tiempo de la rampa isotérmica fuese mayor, sin embargo el tiempo de 50 minutos se estimó como recomendable ya que más allá de este tiempo se estaría perdiendo una cantidad importante de nanotubos. Todo el proceso es alimentado con un flujo de aire extraseco de 50 ml/min. Después del tratamiento de enriquecimiento se realiza un ATS en el intervalo de temperatura de 25 hasta 1100 °C de 10 mg de muestra enriquecida para asegurar una completa combustión y así poder conocer el avance del enriquecimiento.

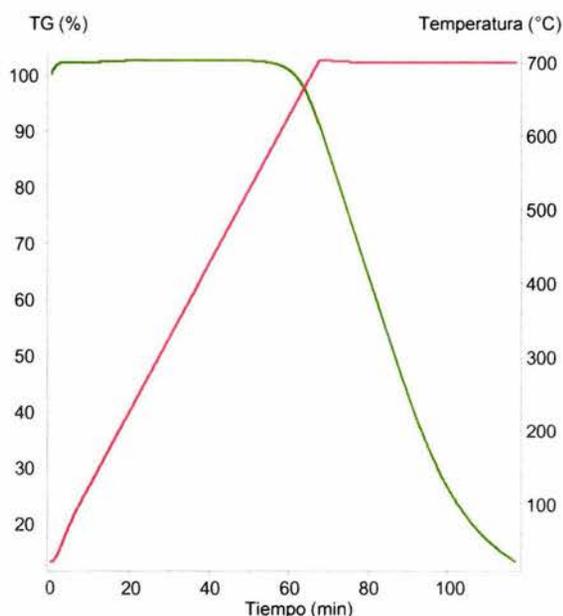


Figura 4.10 Muestra 1 a 700°C por 50 min.

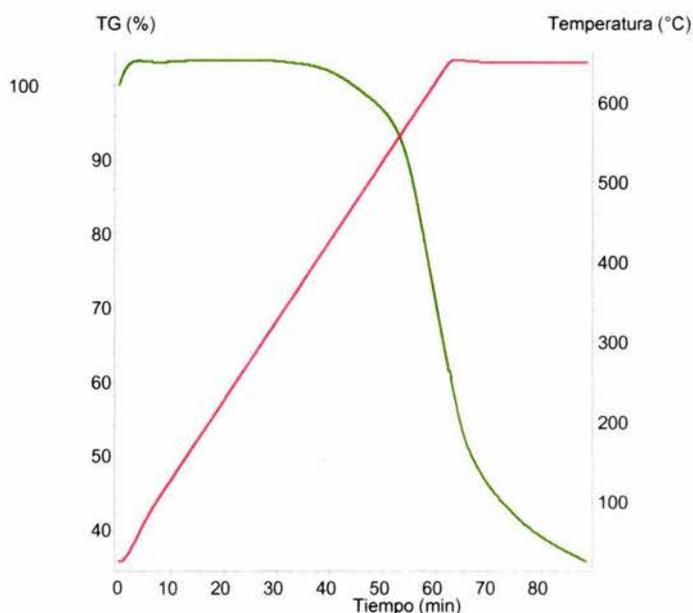


Figura 4.11 Muestra 3 a 650°C por 50 min

MUESTRA 1

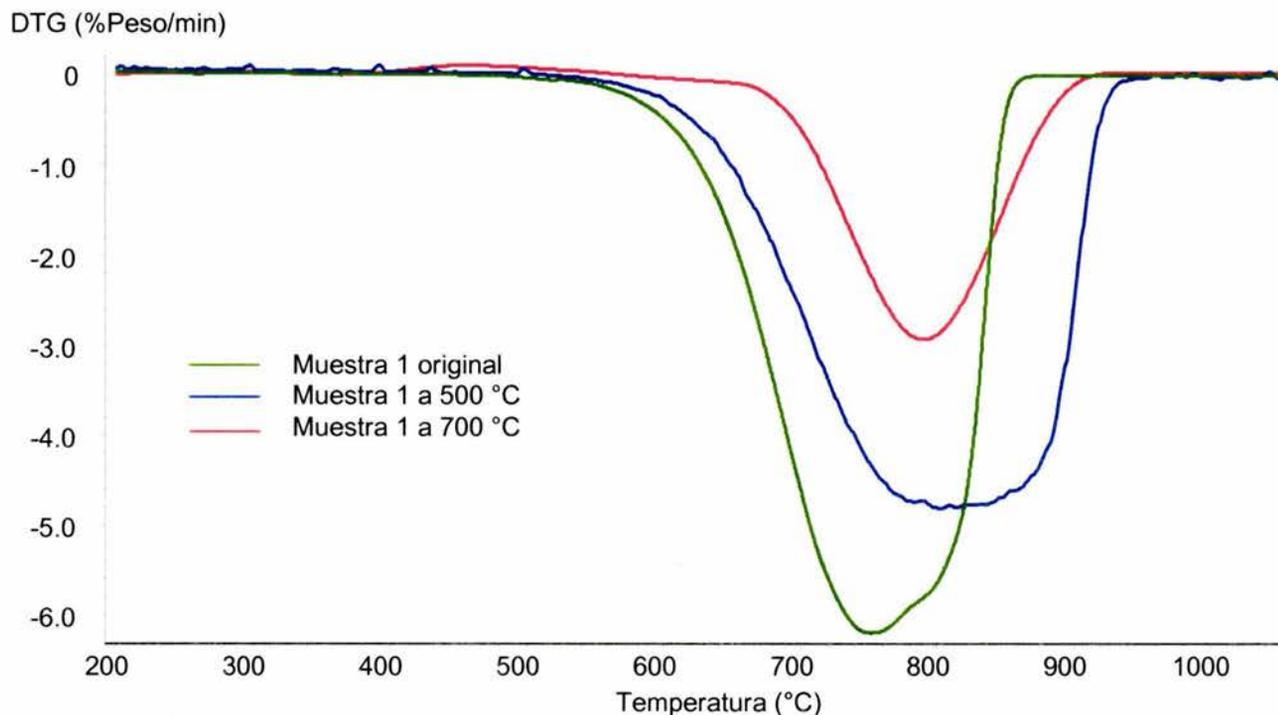
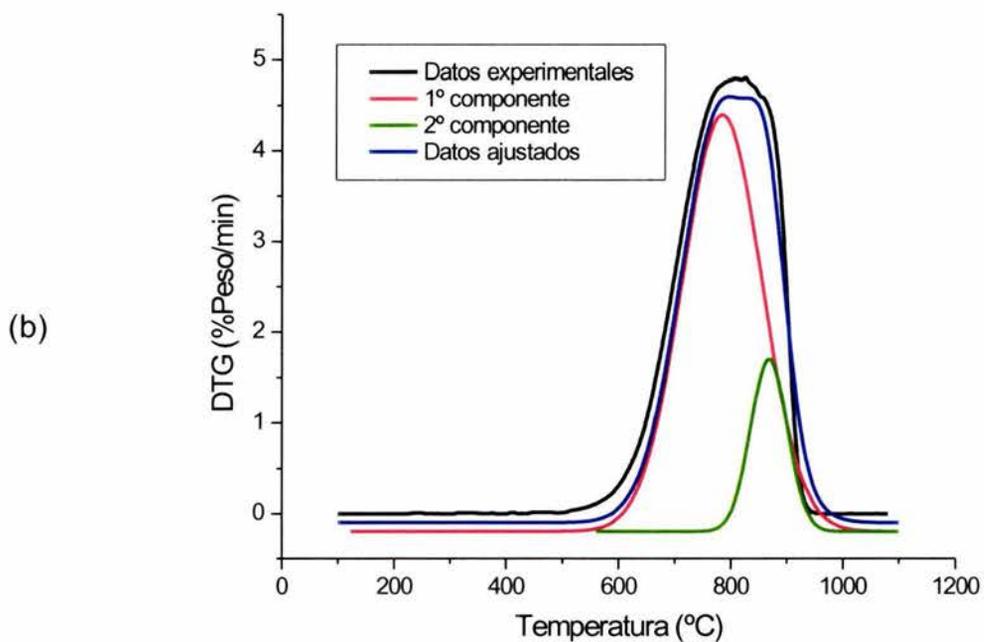
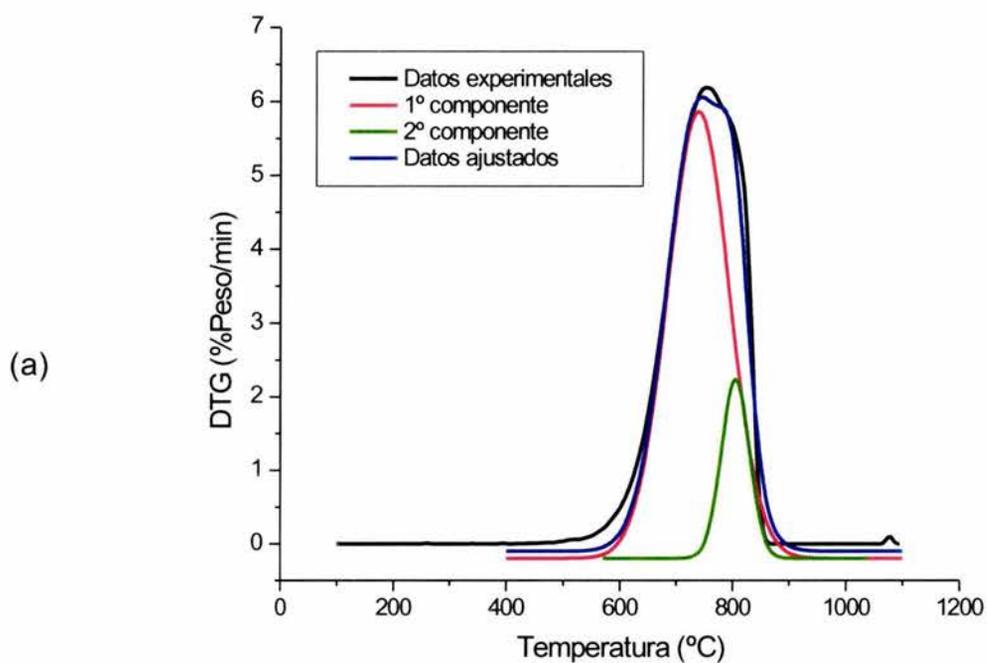


Figura 4.12 Primera derivada de termogravimetría (DTG) de la muestra 1 original (verde), tratada a 500°C (azul), tratada a 700°C (rojo).

En la figura 4.12 se aprecia el avance del enriquecimiento en nanotubos de la muestra 1 hasta obtener un máximo en 800°C que concuerda con la referencia de nanotubos de pared múltiple en la figura 4.5 (a).

Una vez obtenidas las curvas de DTG de cada etapa, se hizo una deconvolución de cada una de ellas empleando el programa PeakFit v4.11 con curvas Gaussianas (G) o Lorentzianas (L) según se indique. Los datos fueron ajustados hasta obtener un coeficiente de correlación de 0.95 o mayor (Fig. 4.13).



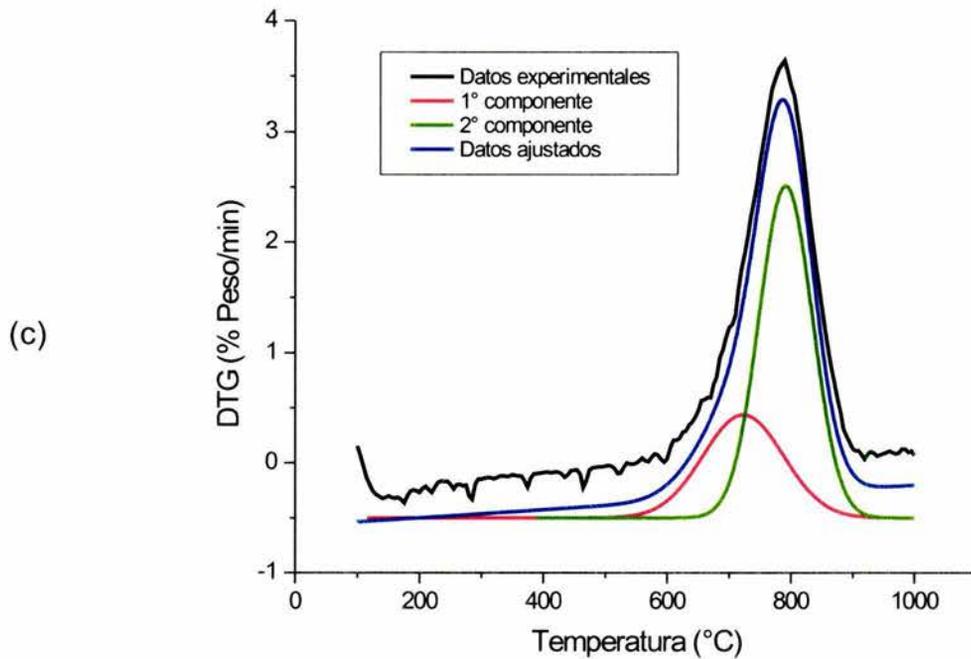


Figura 4.13 Deconvolución de las etapas de enriquecimiento de Muestra 1

Tabla 4.1 Porcentajes de nanotubos en cada etapa de enriquecimiento en la Muestra 1.

Componente	% área		error	r^2
	1	2		
A) M1 (G)	82	18	0.15924	0.99366
B) M1 500 (G)	71	29	0.16299	0.99113
C) M1 700 (G)	32	68	0.06445	0.99631

En la tabla 4.1 está registrado el avance en porcentaje del enriquecimiento de nanotubos, de 18% en M1 hasta 68% en M1 tratada térmicamente a 700°C.

MUESTRA 3

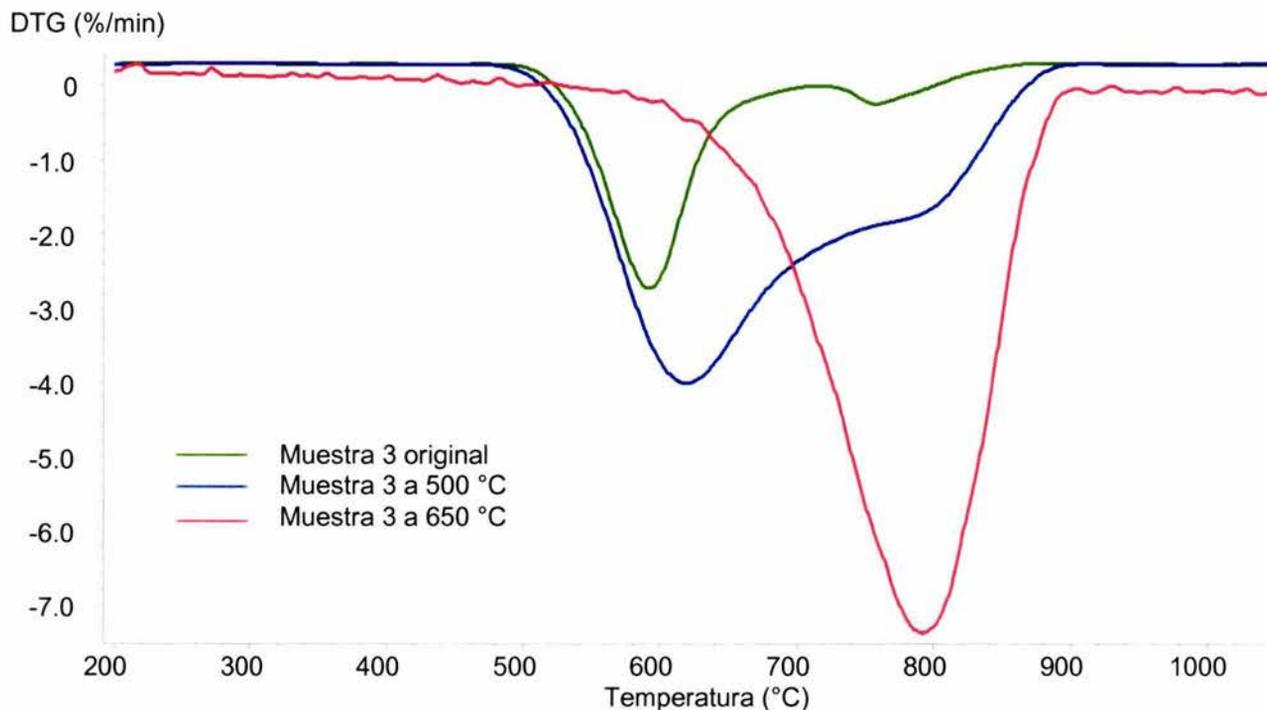
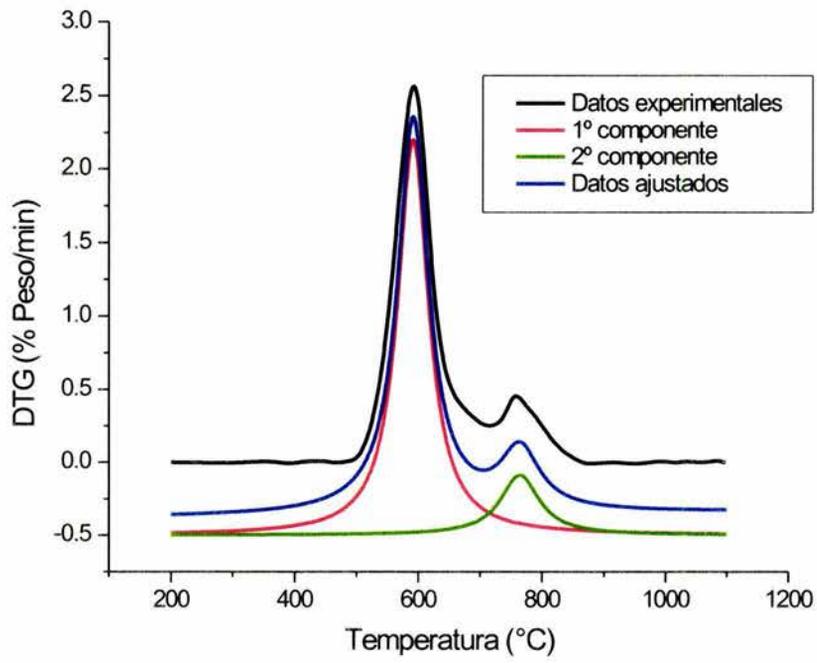


Figura 4.14. Primera derivada de termogravimetría (DTG) de la muestra 3 original (verde), tratada a 500°C (azul), tratada a 650°C (rojo).

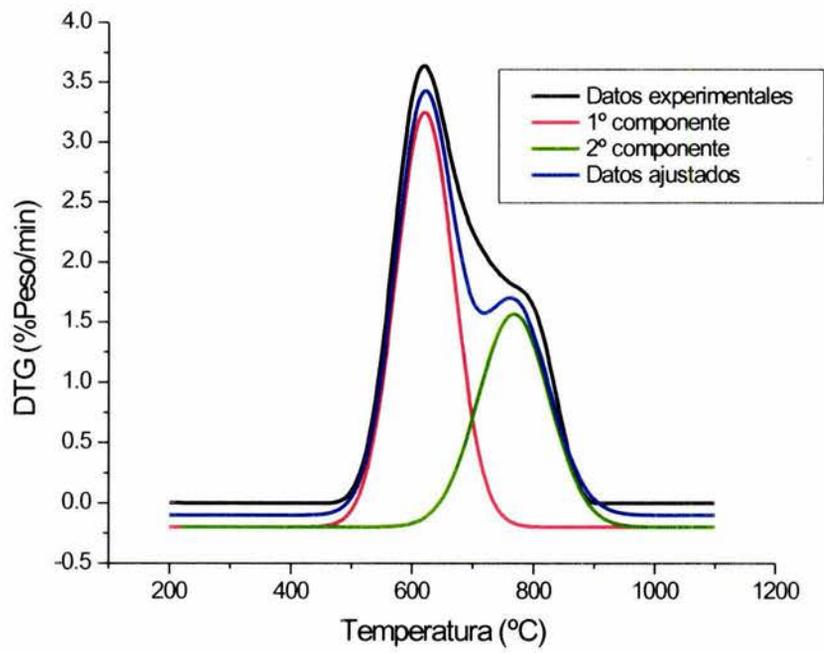
En la figura 4.14 se aprecia el avance del enriquecimiento en nanotubos de la muestra 3 hasta obtener un máximo en 800°C que concuerda con la referencia de nanotubos de pared múltiple en la figura 4.5.

Una vez obtenidas las curvas de DTG de cada etapa, se hizo una deconvolución de cada una de ellas empleando el programa PeakFit v4.11 con curvas Gaussianas (G) o Lorentzianas (L) según se indique. Los datos fueron ajustados hasta obtener un coeficiente de correlación de 0.95 o mayor (Fig. 4.15).

(a)



(b)



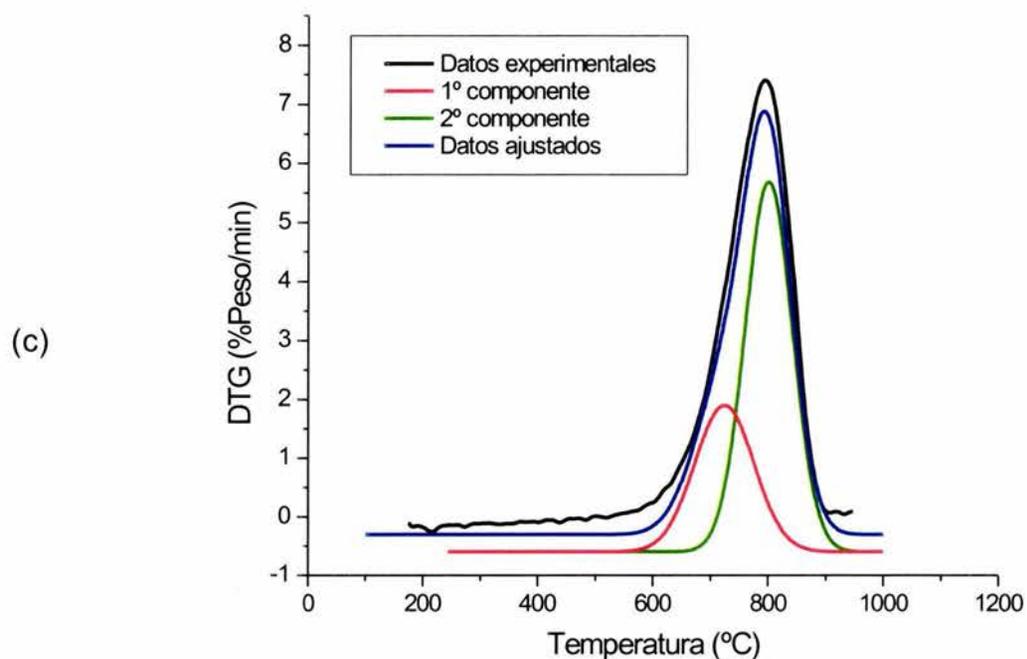


Figura 4.15 Deconvolución de las etapas de enriquecimiento de Muestra 3.

Tabla 4.2 Porcentajes de nanotubos en cada etapa de enriquecimiento de Muestra 3.

Componente	% área		error	r^2
	1	2		
A) M3 (L)	74	26	0.05398	0.99006
B) M3 500 (L)	60	40	0.09550	0.99290
C) M3 650 (G)	28	72	0.17405	0.99419

En la tabla 4.2 está registrado el avance en porcentaje del enriquecimiento de nanotubos, de 26% en M3 hasta 72% en M3 tratada térmicamente a 650°C.

4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN EN MUESTRAS ENRIQUECIDAS EN NANOTUBOS POR TERMOGRAVIMETRÍA

En las siguientes fotografías se muestra el avance del enriquecimiento térmico en las muestras 1 y 3.

MUESTRA 1

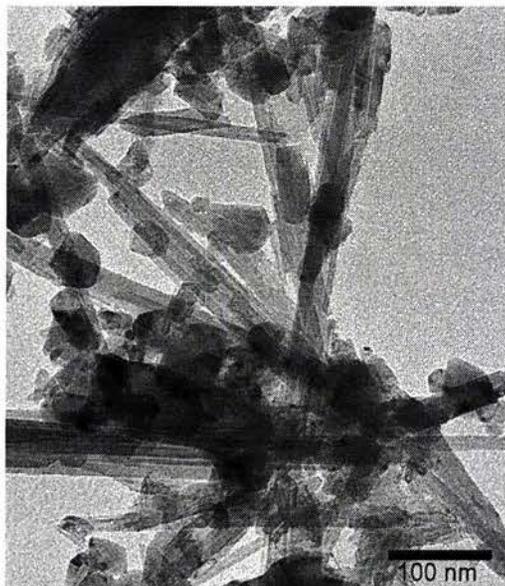


Fig. 4.16 Muestra 1 a 500°C

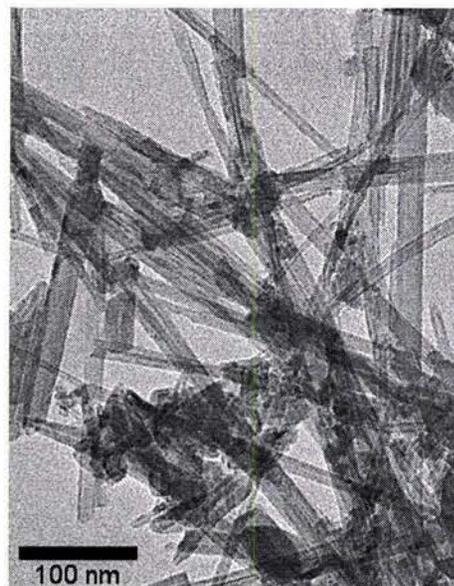


Fig. 4.17 Muestra 1 a 700°C

MUESTRA 3

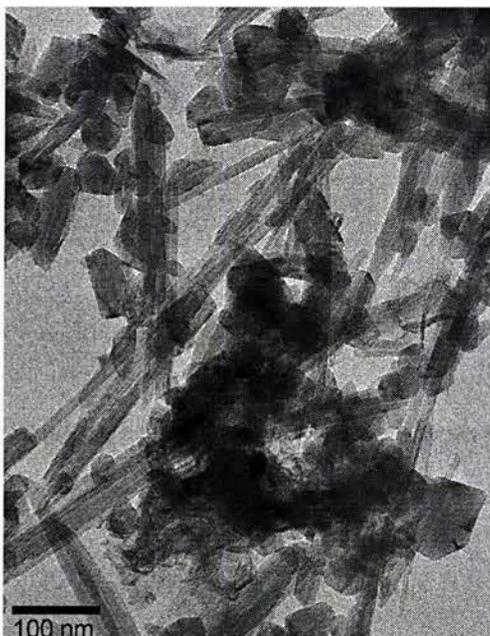


Fig. 4.18 Muestra 3 a 500°C

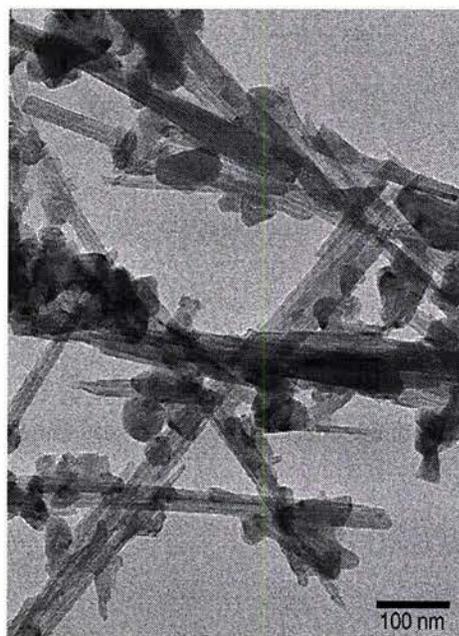


Fig. 4.19 Muestra 3 a 650°C.

En la serie anterior de fotografías, se comprueba el avance del enriquecimiento térmico de las muestras a las distintas temperaturas establecidas. Los diámetros de los nanotubos presentes en las figuras anteriores van de 10 a 25 nm aproximadamente con base a las mediciones realizadas en fotografías de las muestras M1 a 700°C y M3 a 650 °C.

4.1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

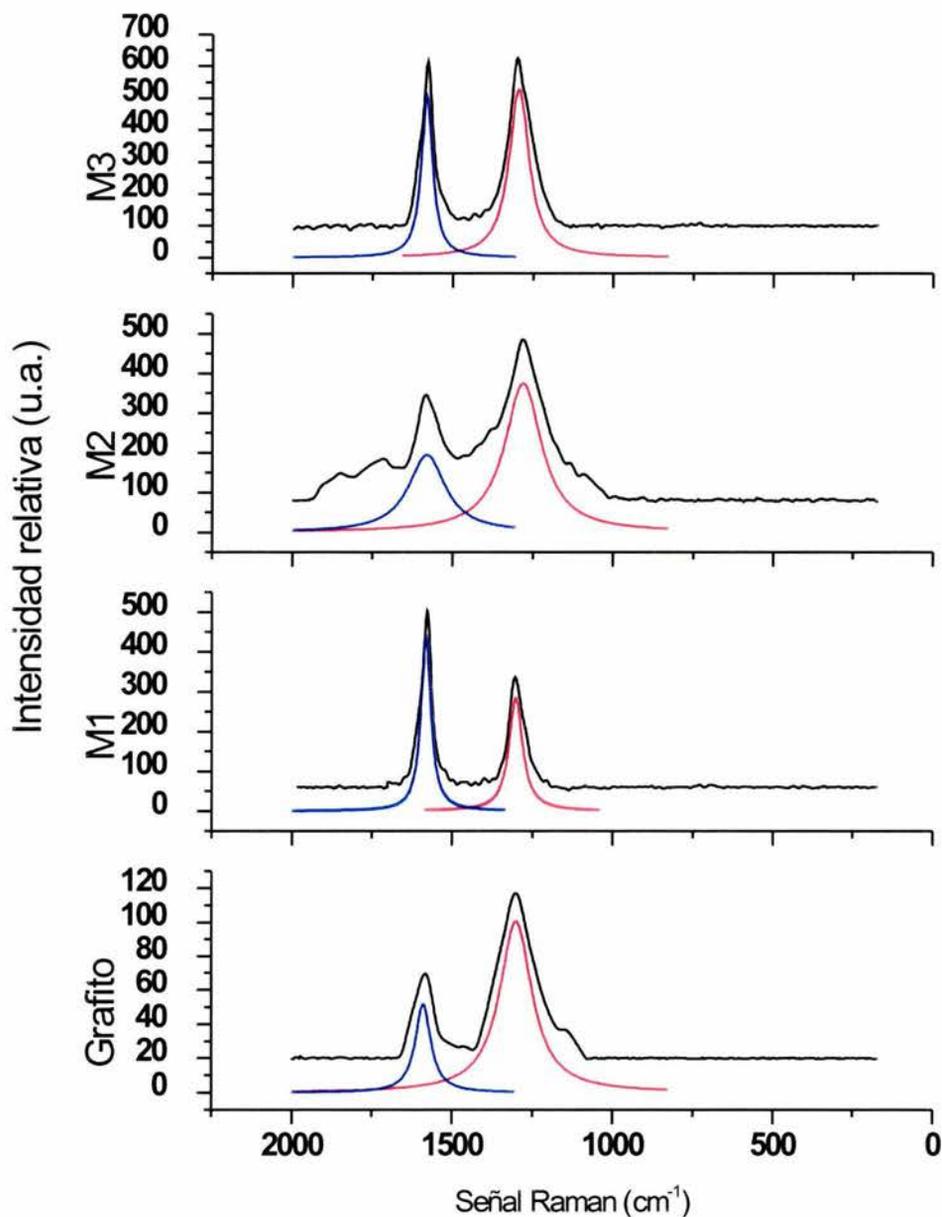


Figura 4.20. Espectros Raman de grafito utilizado y productos obtenidos. La banda G está en color azul y la banda D está en color rojo.

Tabla 4.3 Resultados de espectroscopía Raman de productos obtenidos y grafito utilizado.

	G			D			I_D/I_G	r^2
	Intensidad	Señal	Anchura	Intensidad	Señal	Anchura		
Grafito	52	1587	58	100	1298	121	1.9464	0.9842
M1	438	1580	37	283	1299	51	0.6466	0.9888
M2	194	1578	140	374	1278	140	1.9309	0.9702
M3	510	1580	43	528	1293	76	1.0362	0.9886

En la figura 4.20 se presentan los espectros Raman de las muestras 1, 2 y 3 originales y del grafito utilizado como electrodo observándose en todos ellos la banda G ($\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$) y la banda D ($\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$).

Como se aprecia en la tabla 4.3, el espectro del grafito presenta una relación I_D/I_G de 1.94, esto refleja que la calidad del grafito utilizado como electrodo es muy baja, si se compara contra los valores de la relación del grafito pirolítico muy orientado, los cuales son cercanos a cero. Esto puede entenderse ya que, el grafito utilizado, al provenir de barras de grafito para soldar, la calidad se ve afectada por el proceso de fabricación, el cual consiste en un tratamiento térmico a altas temperaturas para lograr una sinterización del material y darle la forma deseada.

Para el espectro de la muestra M2 se puede observar que tiene una relación I_D/I_G muy grande que concuerda con los valores esperados para carbono amorfo (≈ 2). La anchura de ambas bandas en la muestra nos indica una amplia distribución de los tamaños de partícula y un gran número de defectos estructurales.

Por el contrario, los espectros de las muestras M1 y M3 son muy similares entre sí y difieren bastante del espectro del grafito utilizado, tanto en las anchuras como en la relación I_D/I_G . Esto confirma que tienen un grado de grafitización y mayor orden, lo que se atribuye a la presencia de nanotubos de carbono. La muestra M1 presenta bandas más estrechas y una menor relación I_D/I_G que la muestra M3, lo que pudiera explicarse pensando que los nanotubos de la muestra 1 van acompañados de partículas gráficas (Fig 4.5) mientras que los nanotubos de la muestra 3 están mezclados con partículas de carbono amorfo.

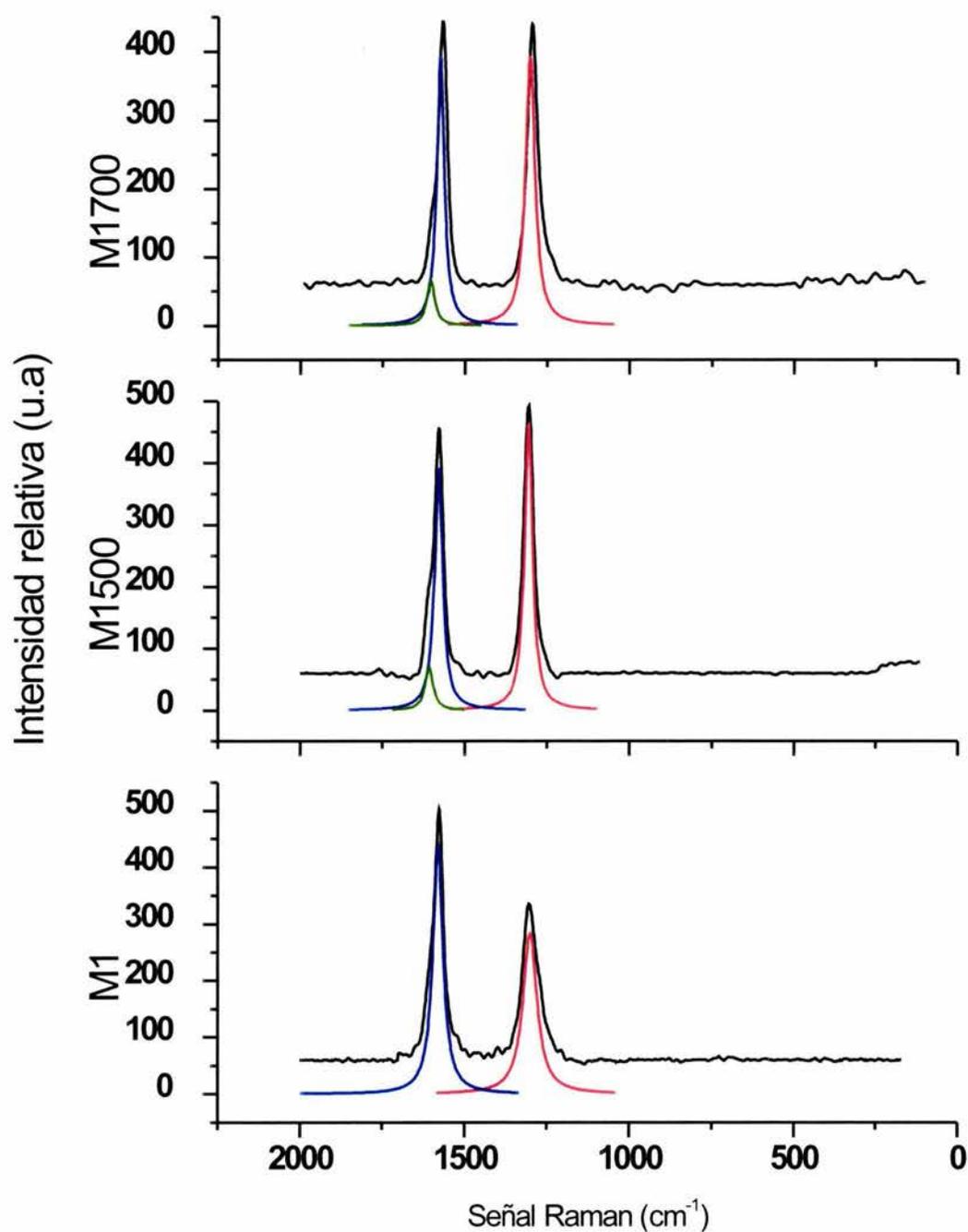


Figura 4.21. Espectros Raman de la Muestra 1 original, tratada térmicamente a 500 °C (M1 500) y a 700°C (M1 700). La banda G está en color azul, la banda D en color rojo y la banda D' (carbono vítreo) en color verde.

Tabla 4.4 Resultados de espectroscopía Raman en la Muestra 1 y su tratamiento térmico.

	D			G			D'			I_D/I_G	r^2
	Intensidad	Señal	Anchura	Intensidad	Señal	Anchura	Intensidad	Señal	Anchura		
M1	283	1299	51	438	1580	37	-	-	-	0.6466	0.9888
M1 500	466	1305	29	394	1579	29	70	1607	29	1.1813	0.9771
M1 700	392	1302	35	393	1575	27	66	1604	29	0.9975	0.9827

La figura 4.21 presenta los espectros de la muestra M1 original y después de ser tratada a 500 °C y 700 °C. En términos generales se observa en la tabla 4.4, que la anchura de las bandas D y G tiende a disminuir al llevar a cabo el enriquecimiento en nanotubos por tratamiento térmico, lo que indica una mayor distribución de sitios sp^2 . No obstante, contrario a lo que se esperaba, la relación I_D/I_G aumenta al tratar térmicamente las muestras. Este efecto podría deberse a que la relación I_D/I_G de la muestra 1 original viene dada principalmente por las partículas de grafito presentes. Al enriquecer la muestra en nanotubos, esta relación aumenta, indicando que los nanotubos tienen menor grado de grafitización que las partículas de grafito.

Adicionalmente se observa la aparición de la banda D' en la posición de 1607 cm^{-1} para la muestra M1 500 y en 1604 cm^{-1} para la muestra M1 700, que se atribuye a la formación de carbono vítreo por efecto del tratamiento térmico.

Por lo anterior y tomando en cuenta los resultados ya presentados del tratamiento térmico, se concluye que la cantidad relativa de nanotubos de carbono en M1 aumenta al efectuar los tratamientos térmicos a 500 y 700 °C, aunque la calidad estructural de dichos nanotubos no se beneficia.

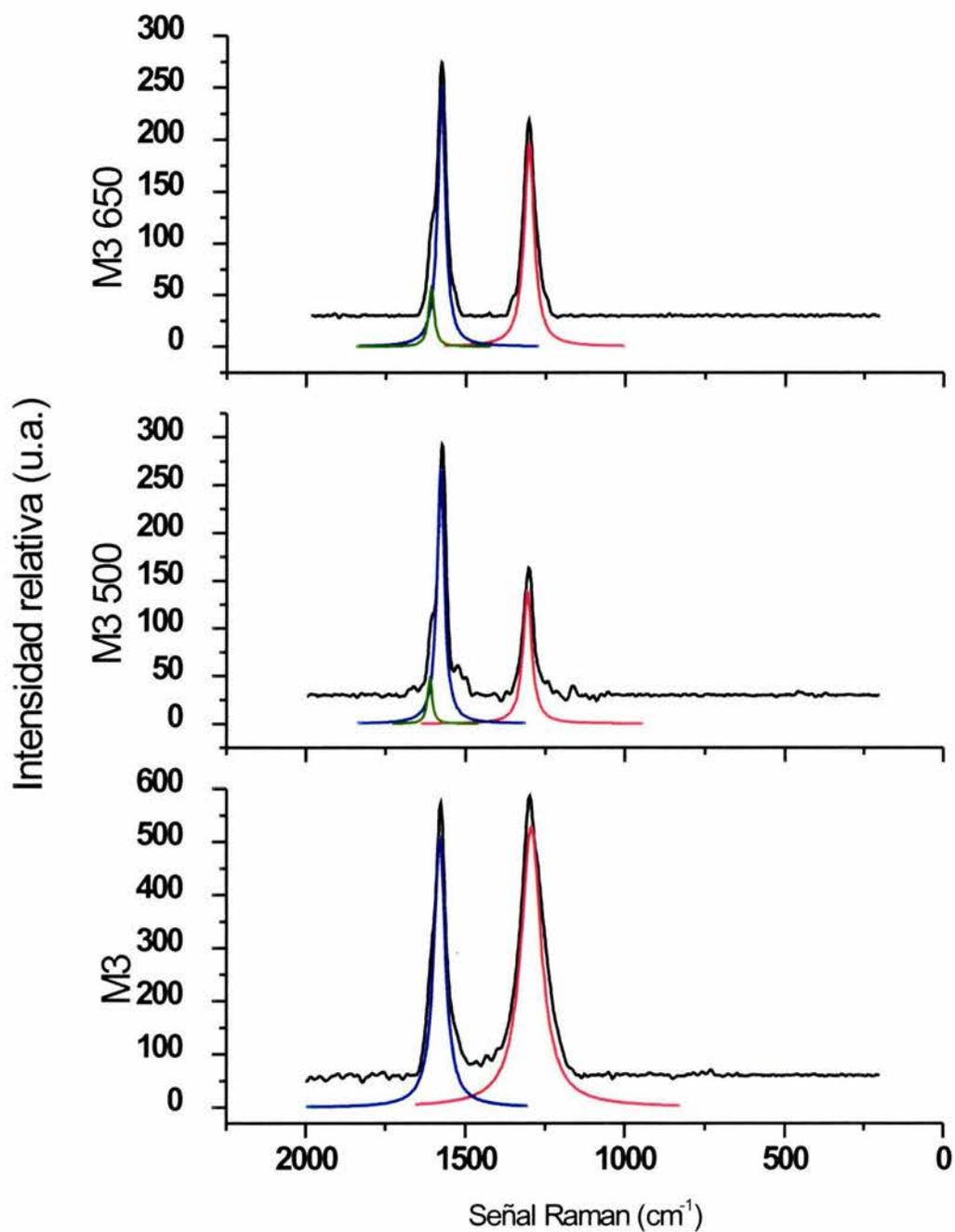


Figura 4.22. Espectros Raman de la Muestra 3 original, tratada térmicamente a 500 °C (M3 500) y a 650 °C (M3 650). La banda G está en color azul, la banda D en color rojo y la banda D' (carbono vítreo) en color verde.

Tabla 4.5 Resultados de espectroscopía Raman en la Muestra 3 y su tratamiento térmico.

	D			G			D'			I_D/I_G	r^2
	Intensidad	Señal	Anchura	Intensidad	Señal	Anchura	Intensidad	Señal	Anchura		
M3	528	1293	76	510	1580	43	-	-	-	1.0362	0.9886
M3 500	139	1306	33	268	1578	27	47	1611	18	0.5184	0.9560
M3 650	196	1302	38	250	1577	29	56	1608	21	0.7841	0.9915

Al efectuar un análisis similar de los espectros Raman obtenidos al tratar térmicamente la muestra M3, figura 4.22 y tabla 4.5, se observa asimismo un estrechamiento de las bandas D y G, pero en este caso la relación I_D/I_G sí disminuye con este tratamiento. Esto indica que se eliminan muchos de los sitios sp^3 existentes correspondientes al carbono amorfo, al tener una banda D más estrecha, al igual que la grafitización de los tubos mejora, al reflejarse una banda G también más estrecha.

Adicionalmente, se observa la aparición de la banda D' en la posición de 1611 cm^{-1} para la muestra M3 500 y en 1608 cm^{-1} para la muestra M3 650, que se atribuye a la formación de carbono vítreo por efecto del tratamiento térmico.

Por lo tanto, puede concluirse que el tratamiento térmico de la muestra 3, además de aumentar la cantidad relativa de nanotubos de carbono en la muestra, la calidad estructural de los mismos aumenta al tratarlos a 500 °C , y al tratarlos a 650 °C se enriquece la muestra en nanotubos pero también se forma una mayor cantidad de defectos estructurales comparando con los tratados a una temperatura menor.

4.2 ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES

4.2.1 RENDIMIENTO

Una vez estudiado el método de enriquecimiento de los nanotubos de carbono, es conveniente llevar a cabo una evaluación de los rendimientos de producción. Para cada experimento se registraron los datos siguientes:

Tabla 4.6 Consumo de nitrógeno líquido

Experimento	Tiempo de reacción (min.)	Volumen de nitrógeno utilizado (l)	V/min. (ml/min.)
1	20	4.5	225
2	25	5.5	220
3	30	7.5	250
4	35	9.2	262.86
5	40	11	275
6	45	13	288.89
7	50	14	280
8	55	15.5	281.82
TOTAL	300	80.2	

Tabla 4.7 Consumo de grafito.

Experimento	Tiempo de reacción (min)	Peso inicial ánodo (mg)	Peso final ánodo (mg)	Peso grafito consumido (mg)
1	20	5170	5030	140.00
2	25	5165	4680	485.47
3	30	5184	4520	664.23
4	35	5150	4270	880.00
5	40	5146	4190	956.27
6	45	5175	4040	1135.23
7	50	5184	4010	1174.11
8	55	5186	3970	1216.23
TOTAL	300	41362	34710	6651.54

Tabla 4.7 (continuación)

Peso Muestra 1 (mg)	Peso Muestra 2 (mg)	Peso Muestra 3 (mg)	Grafito perdido (mg)
90	1.24	41.45	7.31
390	3.45	82.45	9.57
540	5.41	102.43	16.39
710	8.28	133.75	27.97
790	10.45	135.47	20.35
970	11.24	145.32	8.67
950	13.64	149.85	60.62
940	15.47	153.45	107.31
5380	69.18	944.17	258.19

Tiempo	Producción M3 (mg/min)
20	2.07
25	3.30
30	3.41
35	3.82
40	3.39
45	3.23
50	3.00
55	2.79

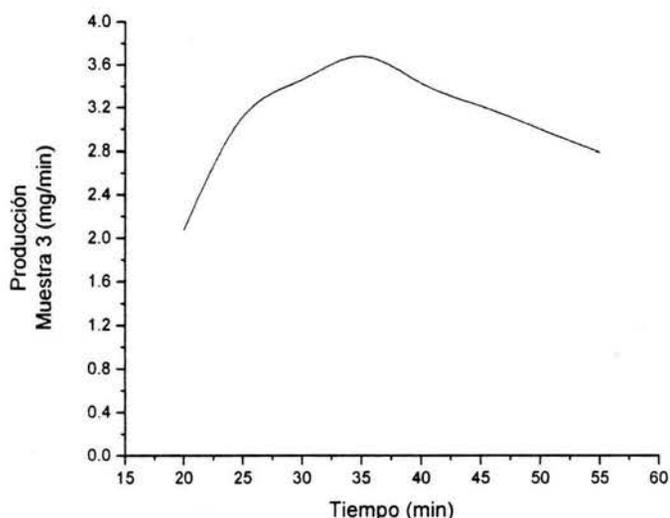


Tabla 4.8 Producción de M3

Figura 4.23 Gráfica de producción de muestra 3

En la tabla 4.8 y figura 4.23 se representa la producción de la muestra 3 en función del tiempo de reacción, en donde se aprecia un máximo entre 30 y 40 minutos, el cual llega a 3.82 mg/min. Este comportamiento se debe a lo siguiente: de los 20 a los 30 minutos se tiene una producción en aumento, ya que las baterías proveen energía de forma continua y estable, mientras el ánodo se consume ligeramente. En la etapa de 30 a 40 minutos, las baterías están al 80% de su capacidad y el ánodo se encuentra en condiciones térmicas adecuadas para su vaporización; a esto se debe el máximo en la producción. Por último, en

la etapa de 45 a 55 minutos la capacidad de las baterías está por debajo del 50% y esto se refleja en un arco menos intenso y más difícil de mantenerlo estable, debido a que la cantidad de amperaje (60 A) necesario para producir nanotubos, ya no es suficiente para vaporizar el ánodo; además que es conveniente no descargar completamente las baterías para prolongar su vida útil.

Tabla 4.9 Rendimiento de nanotubos de carbono en Muestra 1 (trozos en tapa inferior).

TOTAL	Grafito utilizado (mg)	Muestra 1 (mg)	68 % nanotubos (mg)	Rendimiento (%)
	6393.35	5380.0	3658.4	57.2

Tabla 4.10 Rendimiento de nanotubos de carbono en Muestra 2 (polvo en sup. del cátodo).

TOTAL	Grafito utilizado (mg)	Muestra 2 (mg)	0% nanotubos (mg)	Rendimiento (%)
	6393.35	69.18	0	0

Tabla 4.11 Rendimiento de nanotubos de carbono en Muestra 3 (polvo en tapa inferior).

TOTAL	Grafito utilizado (mg)	Muestra 3 (mg)	72 % nanotubos (mg)	Rendimiento (%)
	6393.4	944.17	679.80	10.6

Tabla 4.12 Producción total de nanotubos.

Experimento	Tiempo de reacción (min)	Nanotubos en M1 (mg)	Nanotubos en M3 (mg)	TOTAL (mg)	Rendimiento (%)
TOTAL	300	3658.4	679.8	3154.6	67.8

Para conocer el rendimiento en cada muestra se calcula la masa de grafito utilizado como la diferencia entre el grafito consumido y el grafito perdido. El grafito consumido es la diferencia del peso inicial y final de la barra de grafito utilizada; y la masa de grafito perdido es la diferencia del total de masa obtenida de las muestras 1, 2 y 3 y la masa de grafito consumido.

Una vez conocido el porcentaje de nanotubos que tiene cada muestra, la masa total obtenida de cada una se multiplica por este valor para determinar la cantidad real de nanotubos obtenida; para el caso de la Muestra 1 a 700 °C, el porcentaje es de 68 % (tabla 4.) y para la Muestra 3 a 650 °C, es de 72% (tabla 4.2), mientras que para la Muestra 2 hay muy pocos nanotubos.

Conocida la masa de grafito utilizada y la de nanotubos obtenidos, el rendimiento se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ rendimiento} = \left(\frac{\text{masa nanotubos obtenidos}}{\text{masa total grafito utilizado}} \right) \times 100\%$$

La tabla 4.12 refleja el rendimiento total de nanotubos obtenidos en 300 minutos de reacción, dando como valor un 67.8 %.

4.2.2 COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO

Para cada experimento se registraron los valores de corriente y voltaje durante la reacción; cada experimento tiene de 10 a 15 pares de valores y todos están graficados para saber la relación entre estas dos variables.

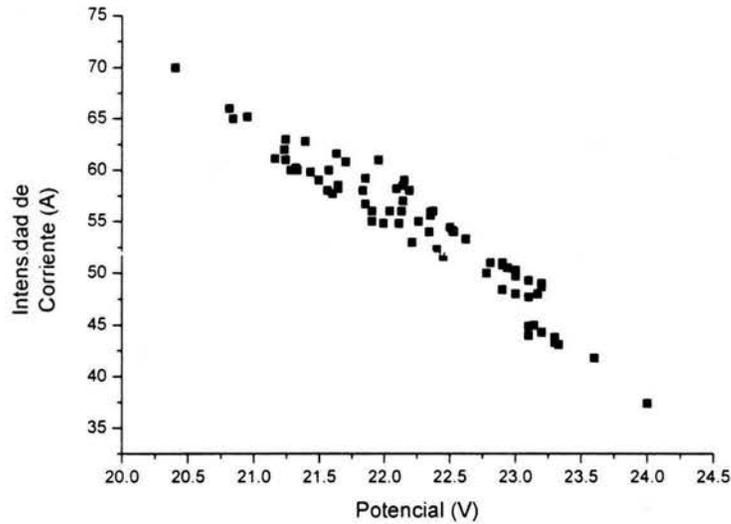


Figura 4.24 Relación entre la intensidad de corriente y el potencial eléctrico en la producción de nanotubos.

La tendencia de la gráfica en la figura 4.24 muestra el comportamiento de la relación entre la intensidad de corriente y el potencial del sistema experimental durante la reacción. Si se toma en cuenta la Ley de Ohm para un circuito eléctrico, en donde el potencial es directamente proporcional a la intensidad de corriente, para una resistencia conocida, el sistema experimental no cumple esta ley, ya que, como se puede apreciar la relación entre estas dos variables es inversamente proporcional, esto es, que la intensidad de corriente aumenta conforme disminuye el potencial, lo que se atribuye al ambiente ionizado del plasma que se forma durante el arco eléctrico y está fuertemente influenciado por la distancia de separación entre los electrodos.

Para poder conocer esta dependencia, se procedió a ajustar la separación entre los electrodos con láminas de calibración para bujías y poner en funcionamiento el sistema de reacción para monitorear el valor de amperaje. Las separaciones y las corrientes medidas se muestran en la tabla 4.13 y su gráfica correspondiente:

Separación (mm)	Corriente (A)
0.4	67
0.6	61
0.8	58
1	54
1.2	46
1.3	43

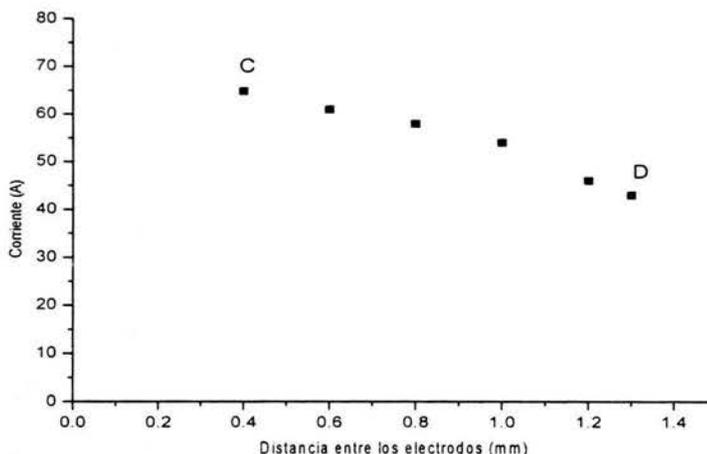


Tabla 4.13 Consumo de corriente vs. distancia entre los electrodos

Figura 4.25 Comportamiento experimental de la corriente con la distancia de separación entre los electrodos (Etapa C-D).

La potencia generada en la región de operación, como función de la distancia entre electrodos, se calcula multiplicando la corriente por el voltaje. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.14, mientras que la figura 4.26 ilustra el comportamiento de la potencia:

D (mm)	Potencia (W)
0.4	1386
0.6	1308
0.8	1265
1	1204
1.2	1072
1.3	1018
1.4	863
1.5	737
1.6	601

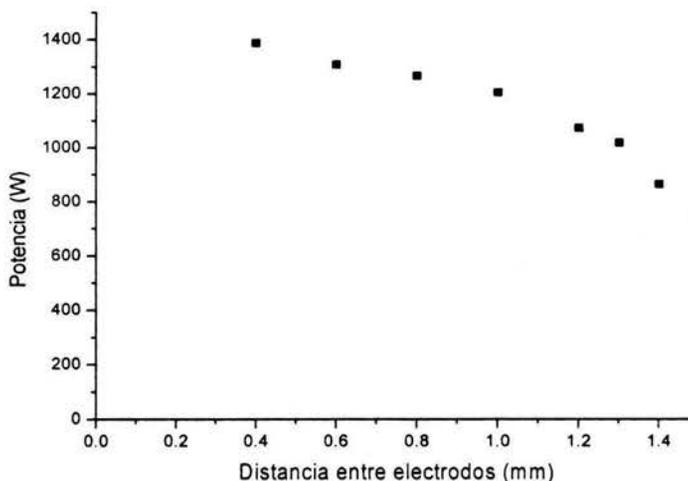


Tabla 4.14 Potencia generada relacionada con la distancia entre electrodos.

Figura 4.26 Curva de potencia del sistema

4.3 FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS

NANOTUBOS OXIDADOS



Figura 4.27 Micrografía de nanotubos oxidados, tratada con ácido nítrico, se observa que los nanotubos están más separados uno de otro y las partículas de carbono amorfo y grafito oxidadas.

NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS

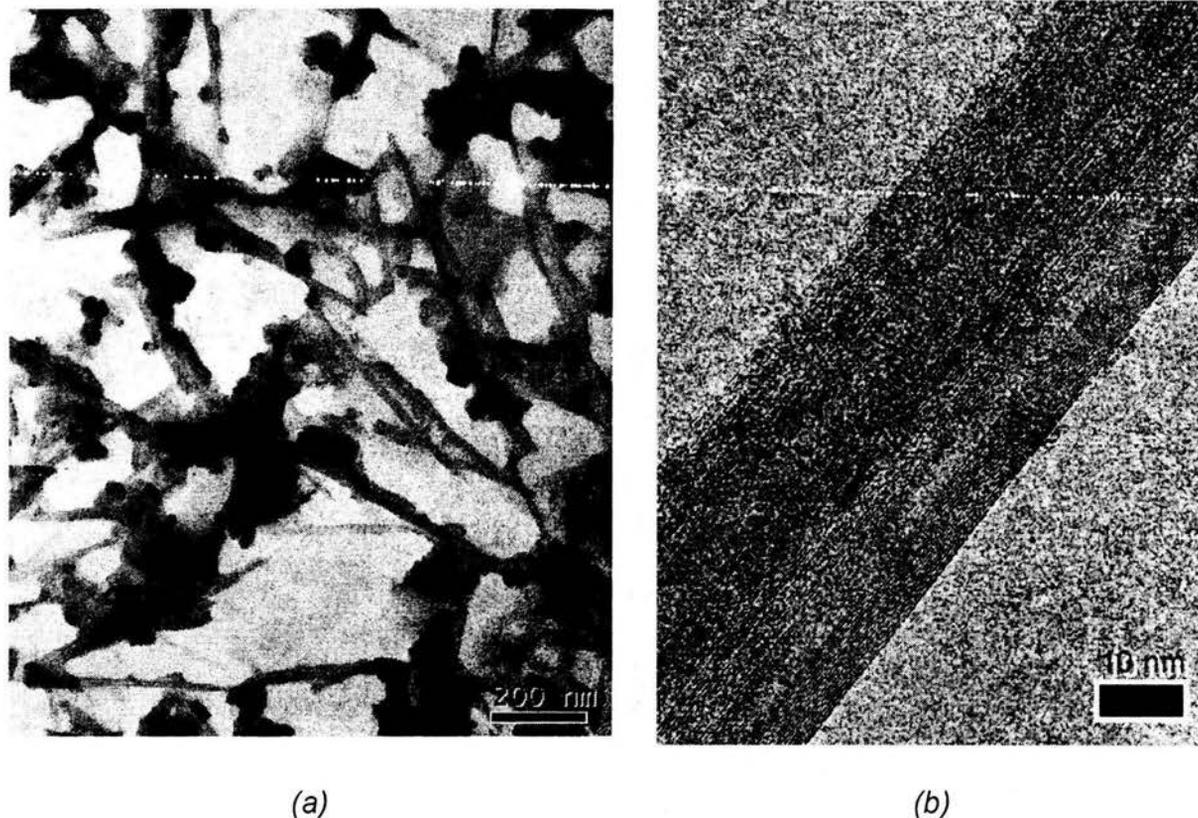


Figura 4.28 Nanotubos funcionalizados con octadecilamina (a), donde se aprecian grupos grandes de nanotubos con poco grafito y carbono amorfo. HRTEM de nanotubos funcionalizados a 400k de aumento (b).

RESIDUOS DEPOSITADOS

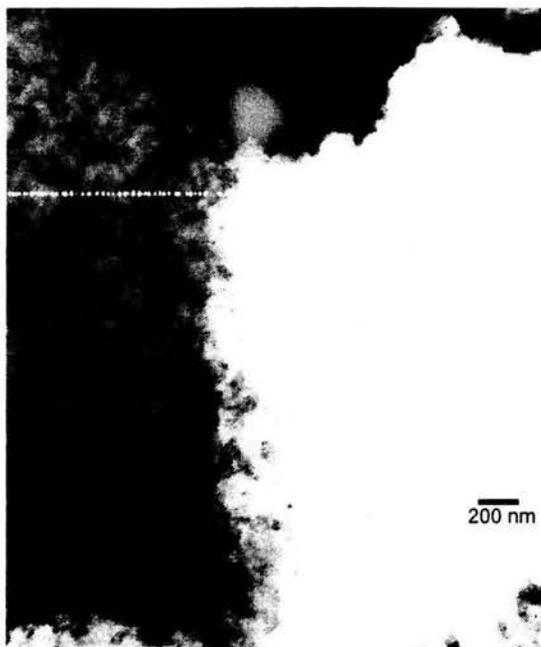


Figura 4.29 Micrografía de los residuos de la funcionalización.

En las figuras 4.27, 4.28 y 4.29 están representadas cada una de las etapas de la funcionalización sobre los nanotubos: en la primera se tienen grupos de nanotubos de carbono más separados ya que el ácido nítrico oxida las partículas de grafito y carbono amorfo presentes de la muestra; en la figura 4.28 se tienen fotografías de TEM y HRTEM en nanotubos funcionalizados. En la figura 4.29 se tiene una fotografía de los residuos depositados al realizar la dispersión de los nanotubos en cloroformo, en su mayoría son partículas gráficas y pocos nanotubos.

La cantidad final de nanotubos extraídos por cada 10 mg de producto funcionalizado fue de 3.7 mg, lo que representa un rendimiento del 37% en la extracción. El contenido en nanotubos de carbono no pudo determinarse por ATG, sin embargo en la figura 4.28 (a) se observa una gran cantidad de los mismos.

4.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

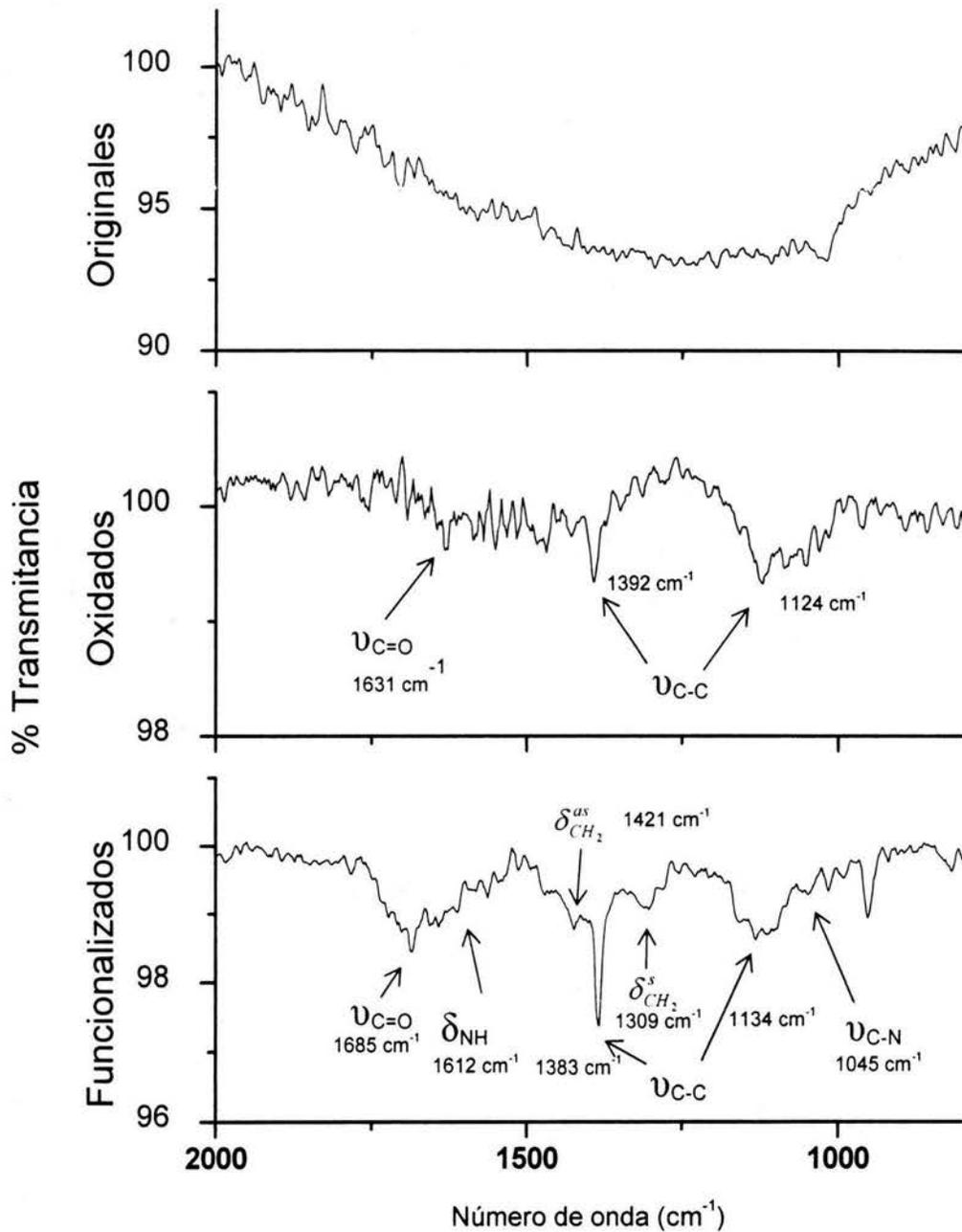


Figura 4.30. Comparación de espectros infrarrojo de las diferentes etapas de funcionalización de nanotubos.

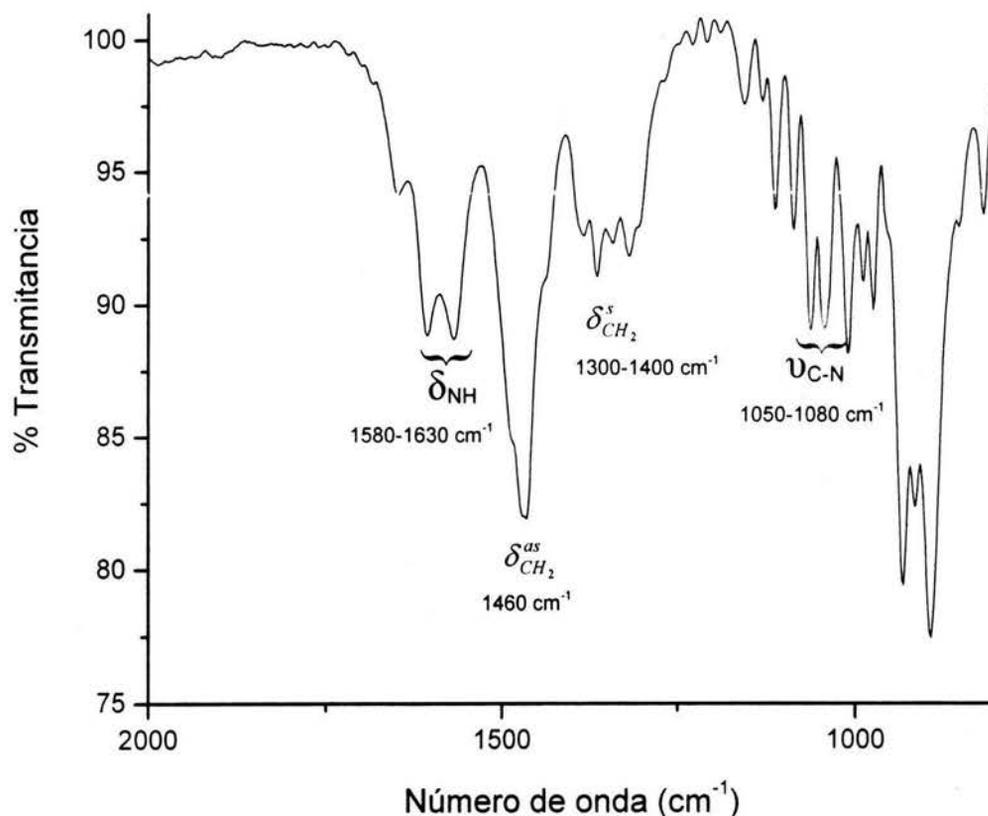


Figura 4.31. Espectro infrarrojo de la octadecilamina.

La figura 4.30 es una comparación de espectros infrarrojos entre los nanotubos enriquecidos térmicamente, oxidados con ácido nítrico y funcionalizados con octadecilamina. En el primero se comprueba que los nanotubos de pared múltiple son poco activos en infrarrojo al no mostrar bandas que indiquen la presencia de enlace C-C.

En el segundo espectro, las bandas de interés son la del estiramiento del carbonilo del grupo carboxílico en 1631 cm^{-1} , lo cual indica la formación de éste para que reaccione la amina. También se señalan las bandas a 1124 cm^{-1} y a 1392 cm^{-1} que corresponden a la contribución por las vibraciones de estiramiento del enlace C-C.

Para el espectro de nanotubos funcionalizados, las bandas de interés están en 1685 cm^{-1} atribuida a $\nu_{\text{C=O}}$, así como también en 1612 cm^{-1} atribuida a δ_{NH} y la banda correspondiente en 1045 cm^{-1} debido a $\nu_{\text{C-N}}$. Así mismo, se indican también las deformaciones simétricas y asimétricas en 1309 cm^{-1} y 1421 cm^{-1} respectivamente que corresponden a los grupos CH_2 pertenecientes a la parte alifática de la octadecilamina. Las bandas respectivas al enlace C-C están en 1383 cm^{-1} y 1134 cm^{-1} .

Por último, la figura 4.31 es el espectro de la octadecilamina empleada para la reacción, en donde las características principales es la presencia de las deformaciones simétricas (1300 cm^{-1} - 1400 cm^{-1}) y asimétricas (1460 cm^{-1}) de los grupos CH_2 , el estiramiento del enlace C-N (1050 - 1080 cm^{-1}) y finalmente las deformaciones del enlace N-H entre 1580 - 1630 cm^{-1} [49].

5. CONCLUSIONES

Sistema de reacción

Mediante el arreglo experimental propuesto, se demostró la factibilidad de obtener nanotubos de carbono de pared múltiple. El sistema presenta como ventajas su fácil manejo, es didáctico y portátil, además de su bajo costo de fabricación y mantenimiento.

La desventaja principal radica en el control manual poco eficiente de la distancia de separación entre los electrodos para producir el arco eléctrico. Esto repercute directamente en el rendimiento del proceso porque cuando el ánodo y el cátodo se tocan, se genera un corto circuito, provocando pérdidas de reactivo e impurezas de carbono provenientes del grafito que no reacciona en el arco eléctrico.

Otras desventajas que se pueden señalar es que la capacidad de producción está limitada por el diseño y el tamaño del sistema, pues el reactor es tipo batch, adicionalmente la alimentación de corriente mediante baterías limita el tiempo de experimentación en función del estado de carga de las mismas.

Por lo tanto, para futuros trabajos deberá ponerse especial atención en el diseño de un sistema sencillo y eficiente que mantenga constante la distancia entre los electrodos de grafito durante la descarga del arco. Asimismo, sería muy conveniente contar con fuentes de corriente continua que permita una operación por periodos de tiempo mayores.

Técnicas de caracterización

El análisis por microscopía electrónica de transmisión de los productos recogidos en distintas partes del reactor, mostró que en dos de las regiones (muestras M1 y M3) se obtienen nanotubos de carbono de pared múltiple, mientras que en la restante (muestra M2) se forma básicamente partículas de carbono amorfo. Respecto a los productos que contienen nanotubos de carbono, están acompañados por partículas de carbono amorfo formado durante la reacción y por partículas de grafito, atribuidas al reactivo que no reaccionó. Esta técnica de caracterización también fue utilizada para visualizar el avance del proceso de enriquecimiento en nanotubos por termogravimetría y funcionalización con octadecilamina.

Se demostró la utilidad de la técnica de termogravimetría para enriquecer el contenido de NTC de los productos obtenidos. Para ello se desarrolló el método basado en la deconvolución de las curvas de DTG, lo que permitió definir el número de componentes de las diferentes muestras, las temperaturas óptimas de tratamiento para la combustión selectiva del componente no deseado, y finalmente la evaluación del contenido de NTC en las muestras ya tratadas térmicamente. La efectividad de los tratamientos térmicos depende, como era de esperar, de las diferencias entre las temperaturas de combustión de los componentes de cada muestra, así, el máximo enriquecimiento se consiguió en el caso de la muestra M3 formada por partículas de carbono amorfo con una temperatura de combustión de 600 °C, aproximadamente 200 °C por debajo de la temperatura de combustión de los NTC.

Por otro lado, se puso de manifiesto, la eficacia del procedimiento de funcionalización de los nanotubos de carbono con octadecilamina para la purificación de nanotubos de carbono. Este método puede utilizarse adicionalmente a los tratamientos térmicos para mejorar el enriquecimiento final y resulta de especial interés para la separación de componentes que tengan una temperatura de combustión cercana a la de los NTC. El estudio por espectroscopía infrarroja de las muestras de nanotubos obtenidos permite comprobar la presencia de grupos químicos funcionales en ellos. Una alternativa a la técnica de IR es la de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos para detectar carbono e hidrogeno a 400Mhz.

Mientras que los tratamientos térmicos permitieron aumentar la proporción relativa de nanotubos de carbono en las muestras, la espectroscopía Raman permitió evaluar la evolución de la calidad estructural de los NTC en relación con dichos tratamientos. En general, puede decirse que los tratamientos prolongados a temperaturas alrededor de los 700°C, si bien aumentan la concentración de NTC en las muestras tienden a inducir defectos estructurales en los mismos. Por el contrario, los tratamientos a temperatura entre 500 y 600°C, parecen mejorar la calidad estructural de los NTC. La espectroscopía Raman muestra asimismo que la calidad de los nanotubos obtenidos está relacionada directamente con la calidad del grafito utilizado como reactivo, por lo que en futuros trabajos deberá ponerse especial atención a este punto.

Rendimiento

El rendimiento de nanotubos de carbono obtenido siguiendo la metodología expuesta en este trabajo es de 67.8 %. Esto representa un rendimiento de casi 40 % más en comparación con los rendimientos de descarga de arco reportados, los cuales, son cercanos a un 30%. Por lo anterior, este procedimiento resultó ser más eficiente, tomando en cuenta que es necesaria una etapa de enriquecimiento de los productos obtenidos.

A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electronic Microscopy, TEM por sus siglas en inglés) es una técnica fundamental en la ciencia moderna. Desde su desarrollo en los años treinta, ha dado lugar a una infinidad de descubrimientos en áreas como física, biología, medicina, geología y materiales, entre otras.

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones al vacío (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetivo, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás, son lentes electromagnéticas. La amplificación de la imagen se lleva a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetivo sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez se amplifica por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X.

La figura A.1 muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se generan.

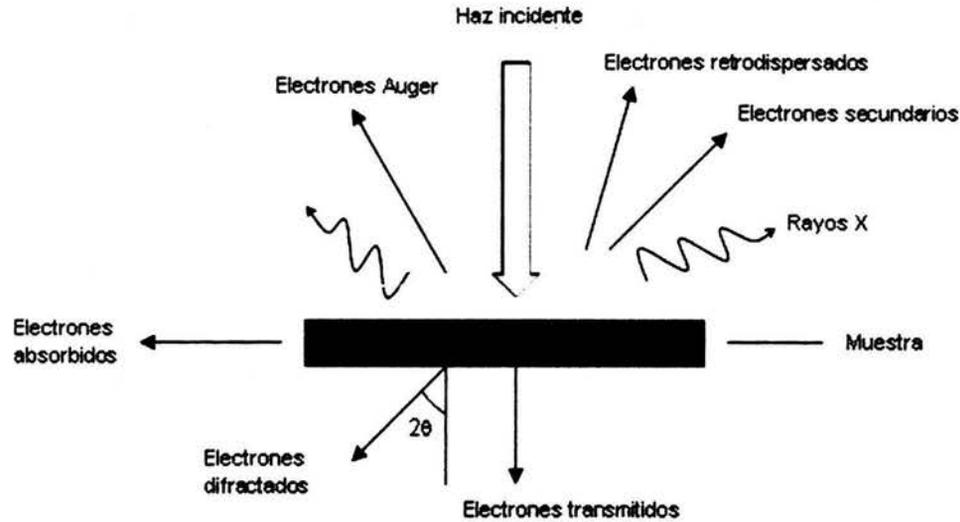


Figura A.1 Interacción haz electrónico-muestra y señales generadas.

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella; estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan a través de la muestra; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. El haz transmitido es el que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, mientras que los electrones difractados aportan información sobre las características estructurales de ésta.

A continuación se muestra una tabla comparativa entre algunas de las técnicas de microscopía actuales:

Tabla A.1 Tabla comparativa de microscopías.

Microscopio	Resolución Aproximada	Aumentos	Fuente de luz	Tipo de muestra
Simple vista	100 μm	--	Luz visible	Cualquiera
Microscopio óptico	100 nm	0 – 1500 X	Luz visible	Superficies
Microscopio Electrónico de Barrido	10 nm	100 – 200,000 X	Haz de electrones	Superficies
Microscopio Electrónico de Transmisión	0.5 nm	1000 – 300,000 X	Haz de electrones	Capas delgadas (~ 100 nm)
Microscopio Electrónico de Transmisión de Gran Resolución	0.1 nm	3000 – 1,000,000 X	Haz de electrones	Capas delgadas (~ 100 nm)

Las muestras se prepararon para microscopía electrónica de transmisión haciendo una suspensión de la muestra a estudiar en metanol o cloroformo, según se indique, y se colocó una gota en una gradilla de cobre conductora con recubrimiento de carbón, especial para su uso en el microscopio.

Las microscopías se realizaron en dos microscopios: uno electrónico de transmisión y otro electrónico de transmisión de gran resolución (High Resolution Transmission Electronic Microscopy, por sus siglas en inglés) con las características siguientes:

Equipo:	Jeol 1200EXII Baja Resolución (TEM)
Magnificación:	50x - 600 000 X
Resolución:	aprox. 4 Å
Voltaje:	40 - 120kV
Cámara digital:	Gatan 673, resolución 581 x 756 pixeles
Placa fotográfica:	Placas de 3" $\frac{1}{4}$ x 4" (Película 4489 y SO-163)

Equipo:	Jeol 2010 Gran Resolución (HR-TEM)
Magnificación:	50x – 1500K X
Resolución:	aprox. 1.9 Å
Voltaje:	40 – 200kV
Cámara digital:	Gatan 622
Placa fotográfica:	Placas de 3" ¼ x 4" (SO-163)

A.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL

El término de análisis térmico, se aplica a cualquier medición de una propiedad que varíe conforme cambia la temperatura de la muestra que se está analizando. Entre las técnicas más comunes de análisis térmico se encuentran el Análisis Termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis, por sus siglas en inglés) que mide la variación del peso de una muestra en función de la temperatura en una atmósfera controlada y el Análisis Térmico Diferencial (Differential Thermal Analysis, por sus siglas en inglés) con el que se observa la temperatura a la que una sustancia tiene cambios de tipo endotérmico (evaporación de agua, por ejemplo) o exotérmicos (combustión, por ejemplo) respecto a una sustancia de referencia.

El equipo utilizado para el análisis térmico simultáneo de ATG y ATD es un NETZSCH STA 449 C Júpiter, que tiene entre sus características el ser extremadamente confiable y de fácil configuración y uso.

Las características del equipo son las siguientes:

BALANZA

La balanza que se usa en este equipo es de gran exactitud, sensibilidad y reproducibilidad, junto con estabilidad y rapidez de respuesta; es una balanza de punto nulo. Las balanzas de punto nulo tienen un sensor que detecta cualquier deflexión del rayo causado por un cambio de masa en la muestra. La posición original se restablece por compensación electromagnética, manteniendo la escala del sensor en la posición cero. La señal eléctrica requerida para mantener esta posición es medida como el cambio de masa en la muestra. Este es el tipo más común de balanza usada para este tipo de equipos. Aquí va montado el porta muestra doble, para hacer el análisis térmico simultáneo de ATG y ATD. En uno se coloca un crisol con el material de referencia (Alúmina) y en el otro la muestra a analizar.

HORNO

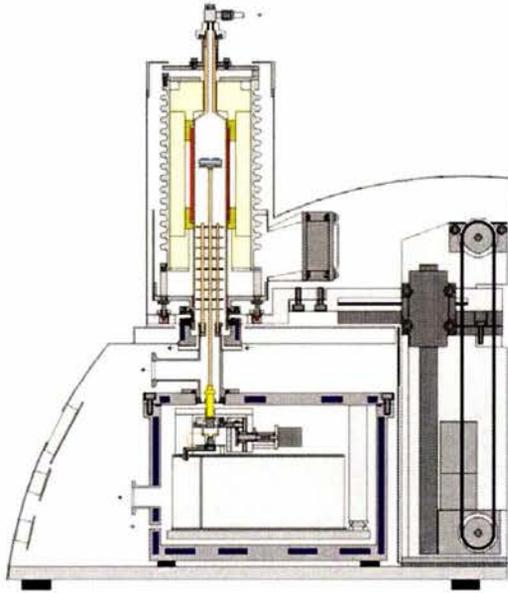
En el horno se acomoda el portamuestra y realiza un calentamiento lineal en un intervalo amplio de temperaturas, incluso es posible mantener la temperatura constante.

El calentamiento se logra mediante un horno con un embobinado no inductivo, esto es un alambre de material apropiado enrollado alrededor de un núcleo cerámico recubierto por un aislante y situado dentro de una carcasa.

El horno se conecta directamente al control de temperatura. Para hornos que trabajan hasta 1000°C el embobinado está hecho de alambre de "Nichromel" mientras que los hornos que llegan hasta 1500°C tienen resistencias de platino o de una aleación de Pt-Rh.

Es muy importante que el horno posea una zona caliente uniforme. Las dificultades que esto representa para hornos tan pequeños hace que esto varíe considerablemente de fabricante en fabricante. Algunos hornos están diseñados para manejar diferentes atmósferas.

El horno utilizado para obtener los resultados es un horno de alta temperatura con un intervalo de operación de 25 a 1500 °C, resistencia de Pt-Rh y un termopar de tipo S.



Esquema transversal del equipo NETZSCH STA 449 C Júpiter. Sistema de balanza y horno de alta temperatura.



Equipo NETZSCH STA 449 C Júpiter. (1) Brazo para posición del horno. (2) Horno. (3) Válvulas para flujo de gases. (4) Display y panel de funciones. (5) Botones para funcionamiento del brazo.

Figura A.2 Esquema transversal y fotografía del equipo Netzsch STA 449 C Júpiter.

CONTROL DE TEMPERATURA

El controlador de temperatura sirve para controlar el horno y permitir que se siga el programa de calentamiento que se le haya alimentado previamente, está conectado directamente al horno y a la computadora y recibe la lectura del termopar del horno y los termopares de la muestra.

REGISTRO

En esta parte se registra continuamente la temperatura, masa y el tiempo transcurrido durante toda la medición. Hoy en día la mayoría de los controladores pueden conectarse a una computadora para facilitar el posterior análisis de los datos obtenidos.

Los resultados de los ATG se pueden presentar en diferentes formas, los datos de masa se pueden presentar directamente, en % en peso o en peso. Las curvas de estos datos y sus derivadas se pueden trazar contra la temperatura o contra el tiempo.

Como se describió anteriormente, en la termogravimetría se registra continuamente la masa (m) de la muestra en función de la temperatura (T) o del tiempo (t) en caso de régimen isotérmico. Si se registra la derivada de la masa respecto a la temperatura (dm/dT) se logra una serie de ventajas prácticas, en tal caso, el método toma el nombre de PRIMER DERIVADA DE TERMOGRAVIMETRIA (DTG).

La curva DTG no contiene mayor información que la reflejada por la curva TG y las mismas sólo difieren en la forma en que se presentan a nuestra vista. No obstante, la curva DTG resulta muy útil al detectar cambios de muy pequeñas variaciones de masa y disminuir el traslape de dos cambios muy cercanos entre sí. La temperatura del pico de una curva DTG coincide con la temperatura de máxima velocidad de reacción y el área encerrada por el mismo es proporcional a la altura de "escalón" TG que refleja la variación de masa en la muestra.

El Análisis Térmico Diferencial consiste en colocar la muestra en un crisol de material resistente y no reactivo a la muestra que se va a analizar, que está en contacto con un termopar, junto con otra sustancia de referencia también en un crisol igual sobre otro termopar independiente en el interior de un horno con un control de temperatura programable. La temperatura asociada a la muestra se registra como T_m , mientras que la temperatura de la referencia es T_r . El equipo toma simultáneamente ambas temperaturas y las resta obteniendo una diferencia de temperatura representada por $\Delta T = T_m - T_r$. Finalmente se obtiene un gráfico de ΔT vs T , donde T es la temperatura del experimento en cada momento durante el calentamiento.

La muestra de referencia es inerte y no sufre ninguna transición o descomposición a lo largo del proceso térmico. Puesto que las dos muestras se encuentran en el interior del mismo horno a distancias semejantes de la pared, ambas reciben en una primera aproximación la misma cantidad de energía, y ya que las capacidades caloríficas de los dos sólidos difícilmente son las mismas, el aumento de temperatura que registra cada muestra es diferente. Para conseguir que las temperaturas de la muestra y la referencia se mantengan muy próximas se debe cuidar que la "masa térmica" (producto del C_p por la masa) de cada una de ellas sea equivalente. Cuando se llega a una temperatura donde la muestra presenta

alguna transición de fase, se descompone o le ocurre cualquier tipo de cambio, éste viene asociado con un cambio de energía, lo que se traduce como un cambio de la temperatura en la muestra, lo que se verá como un pico hacia arriba o hacia abajo, dependiendo de si se está llevando a cabo un proceso exotérmico o endotérmico. Ya que todos estos cambios tienen asociada una cierta energía, si el cambio es exotérmico se ve como una diferencia de temperaturas positiva, es decir se observará un pico hacia arriba, por el contrario si el cambio es endotérmico, se registra una diferencia de temperaturas negativa, y aparece un pico hacia abajo.

Suponiendo que la capacidad calorífica de la muestra se mantiene prácticamente igual a la de la referencia en todo momento. En tal situación el registro ΔT vs. T sólo puede tomar tres cursos diferentes: a) La muestra no experimenta transformaciones ni endotérmicas ni exotérmicas, permanece inalterable y se registra una línea recta $\Delta T = \text{constante}$. b) En la muestra tiene lugar una transformación exotérmica por lo que ésta se calienta más rápidamente que la referencia por el calor adicional que genera. Cuando cesa la transformación, las temperaturas de la muestra y referencia se igualan rápidamente y el registro de ΔT retorna a la línea del perfil de calentamiento del sistema, por lo que se ha registrado un efecto exotérmico en forma de pico hacia arriba (por convenio). c) Transformación endotérmica, durante la cual la muestra se calienta más lentamente que la referencia por la cantidad de energía adicional que consume. Se registra el efecto endotérmico en forma de pico hacia abajo (convenio).

La figura A.3 muestra dos transformaciones sucesivas en un registro hipotético de ATD. Los puntos 1 y 4 se asocian a las temperaturas de inicio de dichas transformaciones y son las de mayor interés por cuanto resultan las más cercanas a los valores que se obtendrían para estos cambios en condiciones reversibles. Los puntos 2 y 5 se conocen como temperaturas de pico. Los puntos 3 y 6 señalan el final de cada transformación y también se conocen como puntos de retorno a línea base.

Los puntos 1, 2 y 3 corresponden a un proceso endotérmico (pérdida de agua por ejemplo).
 Los puntos 4, 5 y 6 corresponden a un proceso exotérmico (combustión por ejemplo).

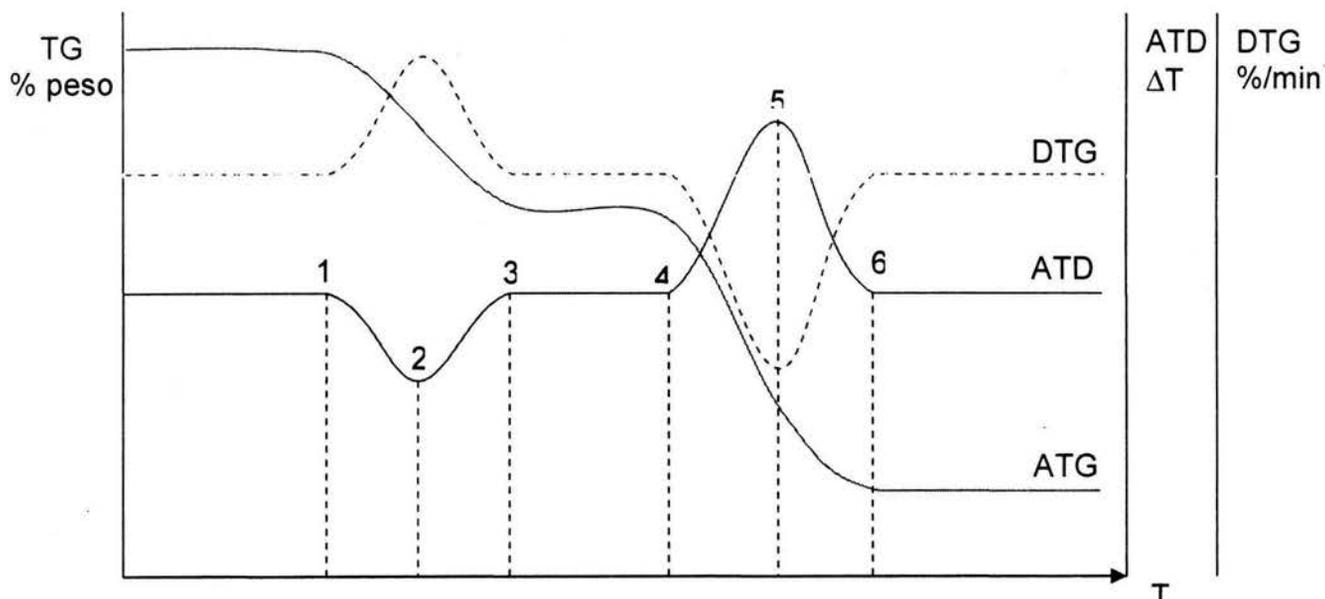


Figura A.3 Esquema de un análisis simultáneo de ATG y ATD mostrando un proceso endotérmico y un exotérmico.

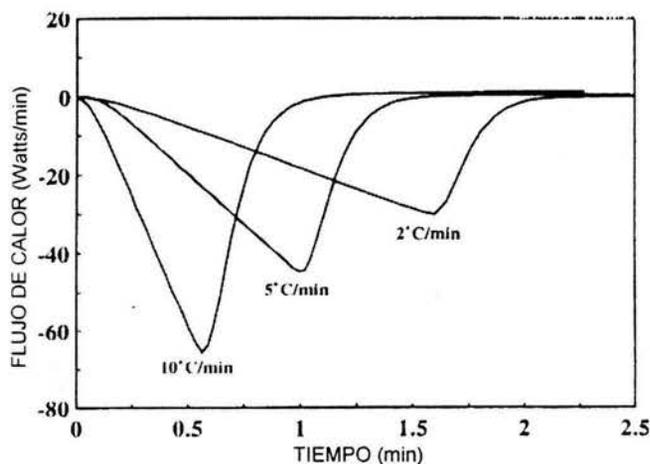
La velocidad de calentamiento en un análisis térmico, está relacionado con la información que se obtiene al emplear distintos valores de ésta. Como ejemplo, en la figura A.4 se muestra la fusión del elemento Indio a tres diferentes velocidades representado en tiempo y temperatura.

A velocidades mayores o iguales a 10 °C/min ocurre lo siguiente:

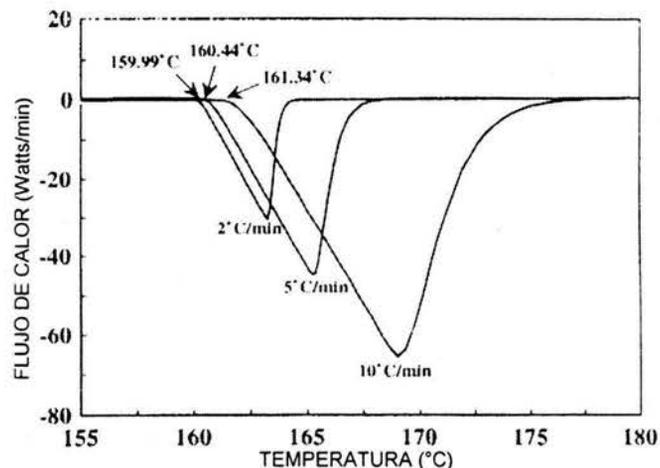
- Inicio del proceso en cuestión se corre a mayores temperaturas
- Aumenta la intensidad de los picos
- Se obtienen picos más estrechos al graficarlos frente al tiempo y más anchos frente a la temperatura.

A velocidades menores a 10 °C/min:

- Se determina con mayor exactitud la temperatura de inicio del proceso
- Mayor capacidad de resolución entre eventos térmicos próximos
- La intensidad de los picos disminuye y se pierde sensibilidad



(a)



(b)

Figura A.4 Efecto de la velocidad de calentamiento del proceso endotérmico de la fusión del Indio. Representación en función del tiempo (a) y de la temperatura (b).

A.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Cuando luz de alta energía se dirige a una molécula, algunos de sus estados vibracionales se excitan, lo que significa que la molécula se promueve a un estado de mayor energía en el que la amplitud vibracional se incrementa. Ambas, la espectroscopía infrarroja (IR) y Raman, estudian los estados vibracionales de las moléculas y son las más utilizadas en lo que se llama espectroscopía vibracional.

En la espectroscopía IR, la luz de diferentes frecuencias en el intervalo infrarrojo (generalmente el infrarrojo medio) se pasa a través de la muestra, la intensidad de la luz transmitida se mide a cada frecuencia. A frecuencias correspondientes a las energías vibracionales de la muestra, algo de luz se absorbe y menos luz se transmite para frecuencias que corresponden a este tipo de energías en la molécula. Mediante la medición y registro de la transmitancia, o la cantidad de luz que pasa a través de la muestra para cada frecuencia y teniendo como comparación un rayo de luz en una celda de referencia, se obtiene un espectro IR.

En la espectroscopía Raman, la luz transmitida no se observa, en cambio, la luz dispersada por la muestra es la de interés. Una luz monocromática, o luz de una sola frecuencia, se utiliza para esta técnica.

Comúnmente, cuando luz de frecuencia ν_0 se dirige a través de una disolución homogénea, la mayoría de la luz pasa directamente por la muestra. Sin embargo, algo de luz con aproximadamente 1/1000 de la intensidad incidente se dispersa en todas las direcciones y se puede detectar. Cuando la luz dispersada es de la misma intensidad que la incidente (ν_0), el fenómeno se llama dispersión Rayleigh.

No obstante, una pequeña fracción ($\sim 10^{-6}$) de la luz dispersada no tiene la misma frecuencia que la incidente. Esto es, la luz tiene diferentes frecuencias ν_v y tomando la diferencia $\Delta E = h(\nu_0 - \nu_v)$ corresponde a la energía que es absorbida por la muestra y el valor $h(\nu_0 - \nu_v)$ es la frecuencia vibracional. Este proceso que produce luz dispersada de otra frecuencia que ν_0 se llama dispersión Raman. Cuando la frecuencia de la luz dispersada es menor que la frecuencia de la luz incidente, se le llama radiación Stokes. La frecuencia que es mayor que la incidente es llamada radiación Anti-Stokes. A continuación se muestran los efectos de estos dos tipos de radiaciones.

Considerando una molécula diatómica heteronuclear vibrando a una frecuencia particular, el momento bipolar molecular también oscila alrededor de su valor de equilibrio, de modo que sus átomos se mueven hacia atrás y adelante. Este dipolo oscilatorio puede absorber energía de un campo eléctrico oscilatorio sólo si el campo también oscila a la misma frecuencia. La absorción de energía de la onda de luz por el dipolo oscilante permanente es una explicación molecular para la espectroscopía IR.

Si una molécula se pone en un campo eléctrico $E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t)$, donde E_0 es la amplitud de la onda, y ν_{ex} es la frecuencia de la radiación, induce un momento bipolar m en la molécula, porque el núcleo, es atraído hacia el polo negativo del campo, y los electrones son atraídos en la dirección opuesta. El dipolo inducido es proporcional a la fuerza del campo por $m = \alpha E$, donde la constante de proporcionalidad α se llama polarizabilidad de la molécula. Todos los átomos y moléculas, tienen una polarizabilidad diferente de cero, aún si no tienen momento dipolar permanente.

Las diferencias que separan la espectroscopía IR de la Raman vienen de procesos que son mecánicamente diferentes. Para la absorción IR, los modos vibracionales de la molécula deben tener un cambio en el momento dipolar o en la distribución de carga, mientras que Raman involucra una desorción temporal de electrones alrededor de un enlace molecular, seguido de una reemisión de la radiación en la que el enlace regresa a su estado normal. Cuando la molécula se distorsiona, se dice que está polarizada, lo que significa que desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que desaparece cuando hay relajación y reemisión. En la figura A.6 se presenta un esquema de la molécula de CO_2 y su comportamiento en IR y Raman.



Figura A.6 Estiramiento de dióxido de carbono

Las diferencias entre IR y Raman están bien ilustradas en este ejemplo. Si una molécula de dióxido de carbono tiene un estiramiento simétrico, no hay cambio en el momento dipolar debido a que los dos átomos de oxígeno se separan o acercan al mismo tiempo al átomo de carbono. Así, este modo vibracional es inactivo en IR.

Sin embargo, los cambios en la polaridad sumados con los vibracionales debidos a la desorción de los enlaces se favorece cuando éstos se alargan, y se dificulta cuando se acortan. Es así como este modo es activo en Raman.

En contraste, cuando el dióxido de carbono tiene un estiramiento asimétrico, el momento dipolar fluctúa y este modo es activo en IR. Por otro lado, la polaridad general no cambia por que mientras la polaridad de uno de los enlaces incrementa y se alarga, la polaridad del otro enlace disminuye. Es así como este modo es inactivo en Raman.

A medida que el acceso a equipos láser se ha vuelto más fácil con el paso del tiempo, la espectroscopía Raman ha crecido mucho. Hablando en general, cualquier compuesto se puede estudiar con métodos Raman incluyendo polímeros, compuestos orgánicos e inorgánicos, y especies biológicas. Una de las mayores ventajas de Raman sobre la espectroscopía IR es su baja sensibilidad a la interferencia por agua. Debido a esto, se pueden probar muestras acuosas en Raman que no se podrían examinar en IR.

El rango de frecuencia de los métodos Raman, incluyendo la radiación Stokes y anti-Stokes, es aproximadamente de 4000 a 100 cm^{-1} . Esto es mayor que el rango de 4000 a 400 cm^{-1} mostrado en los métodos IR, generalmente utilizados.

Hay tres componentes en la instrumentación Raman: una fuente láser, un sistema para la iluminación de la muestra y un espectrómetro. Debido a la débil intensidad de la señal Raman, el requerimiento de desempeño en estos componentes es muy alto.

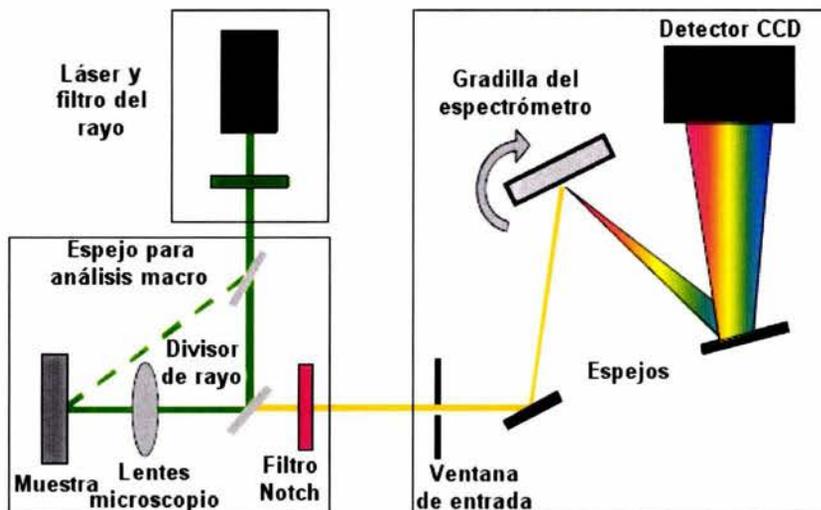


Figura A.7 Partes principales de un equipo Raman.

Los componentes básicos de un espectrómetro Raman monodispersivo se muestran en la figura A.6, la cual da una idea general de lo necesario para medir espectros Raman. Las partes principales son la fuente de iluminación láser, el microscopio donde se colocan las muestras para hacer análisis micro o el portamuestra para hacer análisis macro y por último el espectrómetro o policromador.

La luz en forma de rayo definido desde la fuente láser pasa a través de un filtro de líneas para remover cualquier línea láser no deseada y bandas laterales como luz intermitente de un diodo láser o líneas de plasma en láser de gas, antes de pasar por un divisor de rayo para análisis micro o un espejo antes del divisor para análisis macro (línea verde punteada). El microscopio Raman puede ser un microscopio normal con objetivos intercambiables para enfocar el rayo láser en un punto pequeño generalmente $< 1\mu\text{m}$ de diámetro. La muestra dispersa esta luz, la que es colectada por el objetivo y regresa al divisor de rayo pasando a través de él llegando a un filtro Notch capaz de bloquear luz con $\pm 50\text{ cm}^{-1}$ y sirve para retener la dispersión elástica (Rayleigh). El espectrómetro consiste en una gradilla y un detector específico para el láser que se está utilizando.

A.3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN EN ALÓTROPOS DE CARBONO.

La espectroscopía Raman es una herramienta muy útil para distinguir entre las diferentes fases de carbono ya que cada una tiene bandas características.

Tuinstra y Koenig realizaron uno de los primeros estudios experimentales de Raman sobre materiales de carbono [52]. El espectro de un cristal de grafito tiene una sola banda característica en 1581cm^{-1} conocida como banda G y está presente en todos los materiales de grafito tales como el grafito pirolítico muy orientado (HOPG, por sus siglas en inglés), el grafito pirolítico y el carbón vegetal. El espectro Raman de primer orden comprende el intervalo de 1000 a 1800cm^{-1} y está compuesto por dos bandas, a 1350 y 1580cm^{-1} , mientras que el de segundo orden está en el intervalo entre 1800 y 4000cm^{-1} [50]. La banda a 1350cm^{-1} aparece cuando el material contiene defectos en los planos de grafeno o en los bordes de los cristales de grafito, no así para el espectro del diamante, ya que esta banda en este material es característica de los enlaces sp^3 . Esta banda es comúnmente llamada banda D y su posición depende de la longitud de onda del láser utilizado [54,55], entre más corta sea la longitud de onda, la posición de la banda aumenta. El espectro de segundo orden también depende del tamaño de cristal, donde las bandas se ensanchan a medida que el tamaño de cristal disminuye [56].

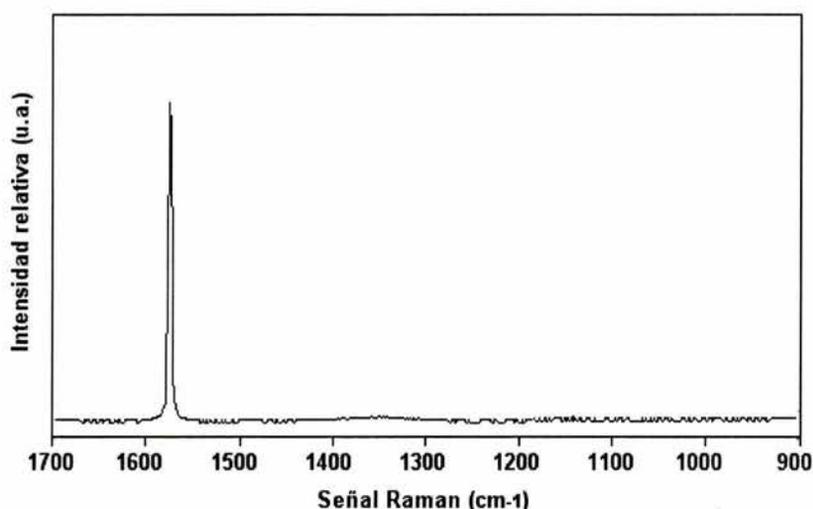


Figura A.8 Espectro Raman de un cristal de grafito. Banda G en 1581cm^{-1}

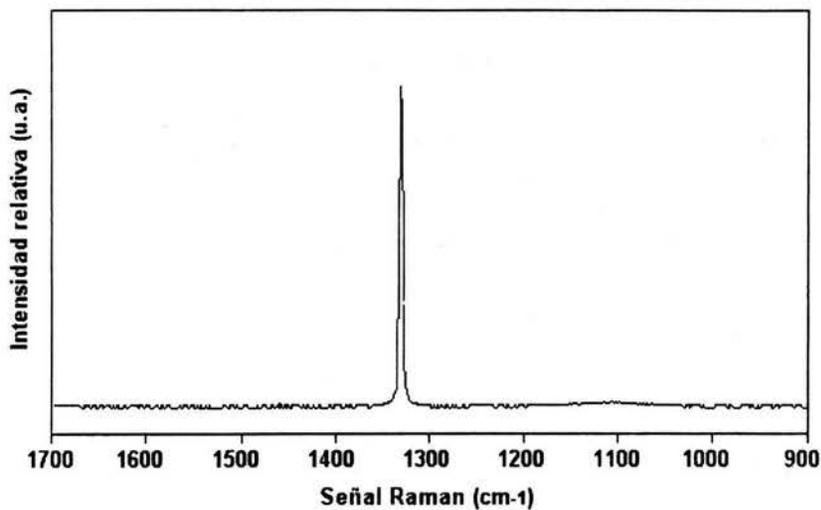


Figura A.8 Espectro Raman de diamante natural. Banda D en 1332 cm^{-1}

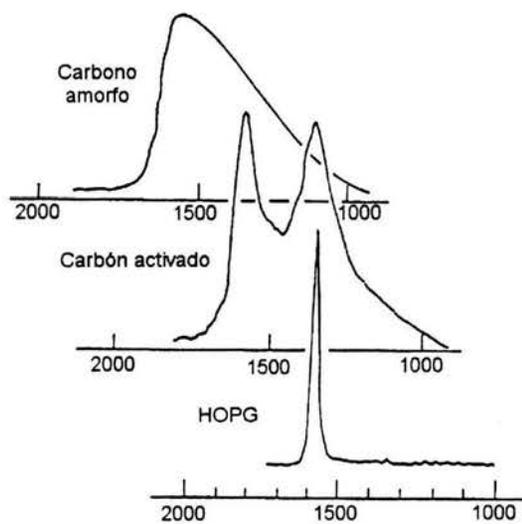
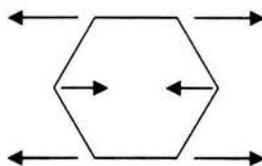
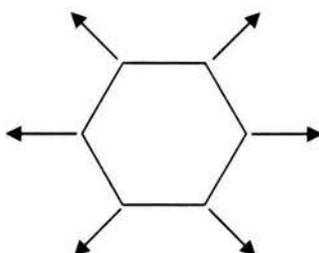


Figura A.9 Espectros Raman de carbono amorfo, activado y grafito muy orientado

La figura A.9 muestra el movimiento de los átomos de carbono en los modos activos en Raman para las bandas G y D.



A) Banda G



B) Banda D (desplazamiento radial)

Figura A.9 Movimiento de los átomos de carbono en las bandas G y D.

A.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN EN NANOTUBOS DE CARBONO

Los espectros Raman de nanotubos de carbono de pared simple y multipared tienen señales particulares para poder distinguirlos. Los espectros de nanotubos de pared simple presentan modos radiales de respiración (Radial Breathing Mode) en la zona de baja frecuencia ($100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) [56], los cuales están relacionados directamente con el diámetro de los nanotubos por la ecuación

$$\omega_{RBM} = \frac{248}{d_t}$$

donde ω_{RBM} es la posición de la señal Raman del modo radial de respiración en cm^{-1} y d_t el diámetro del nanotubo individuales en nm. Para grupos de nanotubos de pared simple el valor de $248\text{ cm}^{-1}\text{ nm}$ cambia a $223.75\text{ cm}^{-1}\text{ nm}$. Estos modos también sirven para determinar los parámetros (n,m) del nanotubo [57].

En nanotubos de pared sencilla, la posición de la banda D está entre 1320 a 1325 cm^{-1} y la banda G entre 1585 y 1590 cm^{-1} presentando un ensanchamiento a comparación de la banda G en nanotubos de pared múltiple [58].

Los espectros de nanotubos de pared múltiple también presentan modos radiales de respiración relacionados con los nanotubos centrales del arreglo concéntrico, con la variante de que la intensidad de estos modos es mucho menor que en los nanotubos de pared simple. La posición de la banda D en estos nanotubos está entre 1300 y 1330 cm^{-1} , mientras que la posición de la banda G está entre 1570 y 1580 cm^{-1} [59].

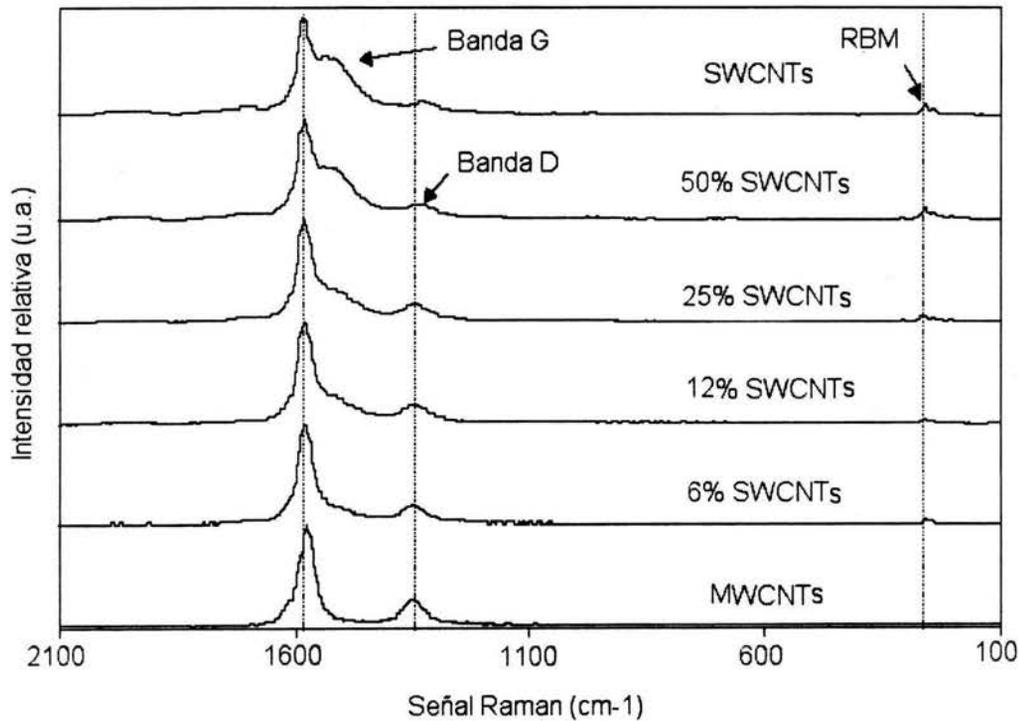


Figura A.10 Diferencia entre espectros Raman de nanotubos de pared sencilla y multipared.

Además de la posición de las bandas D y G, existen dos características más de los espectros Raman para determinar el grado de cristalinidad en materiales de carbono: la intensidad de las bandas y su anchura.

Con respecto a las intensidades de las dos bandas se usa la relación de intensidades I_D/I_G [52], donde los valores de las intensidades y anchura se obtienen con ajustes de curvas Lorentzianas y de la anchura a la mitad de la altura (FWHM), para asegurar un ajuste conveniente de las bandas Raman. Un valor bajo de esta relación indica que el material es extremadamente cristalino y grafitizado. El grafito pirolítico muy orientado (HOPG) tiene una relación cercana a cero, mientras que el carbón amorfo tiene un valor aproximado de 3.3 [60]. Endo et.al. estudiaron el efecto del tratamiento térmico aplicado a varios tipos de fibras de carbono y nanotubos multipared por espectroscopía Raman [61]. Las bandas D y G se vuelven más definidas, y el ancho disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento, indicando la transformación de material semicristalino a muy cristalino, debido al proceso de grafitización. La banda D' (entre 1600 y 1620 cm^{-1}) se acentúa debido al tratamiento térmico. La relación I_D/I_G disminuye con el incremento del tratamiento térmico.

En muestras con nanotubos de carbono, si esta relación disminuye quiere decir que la muestra tiene un mayor grado de grafitización y mayor orden, lo que se traduce en la reducción de defectos en las paredes de los nanotubos. Por el contrario, si el valor aumenta, quiere decir que el grado de desorden, o la presencia de defectos estructurales, en las paredes de los nanotubos es mayor [62].

El ancho de las bandas, al igual que su intensidad, están relacionados con la calidad de los nanotubos. El ancho de la banda D está relacionado a la distribución de clusters con diferentes ordenamientos y dimensiones, entre más ancha sea la banda, mayor es la distribución de tamaños en los clusters.

Para la banda G, el ancho está relacionado con la distribución de sitios con enlaces de tipo sp^2 [63]. En nanotubos de carbono fabricados por descarga de arco se presentan bandas más delgadas que en nanotubos hechos por CVD.

El espectrómetro Raman utilizado en esta tesis es un microRaman Renishaw, con láser de longitud de onda de 830 nm, 0.6 mW de potencia en muestra, Objetivo de microscopio de 50x, tres acumulaciones y 10 segundos por cada acumulación. La calibración del equipo se hace con una oblea de silicio, el valor de FWHM se determina en 1 cm^{-1} y el valor de la banda del silicio está en 520 cm^{-1} . Este equipo se encuentra en el Centro de Investigaciones en Óptica en la ciudad de Aguascalientes, Ags.

El espectrómetro infrarrojo utilizado en esta tesis es un Nicolet 5SX, con transformada de Fourier y detector TGS. El intervalo de barrido comprende de 300 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} , realizando 30 barridos por cada análisis. Las muestras se prepararon utilizando pastillas de KBr con un 3% en peso de nanotubos de carbono.

Los programas de computación empleados para diferentes propósitos en la tesis son:

PeakFit v. 4.11. Para llevar a cabo el análisis de deconvolución sobre las graficas de DTG

Origin v. 6.1 Para generar las graficas de termogravimetría, deconvolución, espectroscopía Raman e infrarroja y análisis de datos experimentales.

3D Studio Max R5 Para generar la imagen del sistema de reacción en tres dimensiones.

Gatan Digital Para poner las escalas en las fotografías de microscopía electrónica.
Micrograph
(versión libre)

- [1] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., *C₆₀:Buckminsterfullerene*, Nature, Vol. 318, pp. 162, 1985.
- [2] Koyama T., Endo M., Murayama S., *Carbon Fibers Obtained by Thermal Decomposition of Vaporized Hydrocarbon*, The 14th Japan Congress on Materials Research, pp.96-98, 1971.
- [3] Iijima S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, Vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [4] Chou T. W., *Microstructural design of fiber composites*, Cambridge University Press, 1992.
- [5] Collins P. G., Avouris P., *Nanotubes for electronics*, Scientific American, Vol. 283 (6), pp. 62–69, 2000.
- [6] 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, Vol. 283, pp. 512–514, 2000.
- [7] Wong S. S., Joselevich E., Woolley A. T., Cheung C. L., Lieber C. M., *Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology*, Nature, Vol. 394, pp. 52–55, 1998.
- [8] Rueckes T., Kim K., Joselevich E., Tseng G. Y., Cheung C. L., Lieber C. M., *Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing*, Science, Vol. 289, pp. 94–97, 2000.
- [9] Yao Z., Postma H. W. C., Balents L., Dekker C., *Carbon Nanotube Intramolecular Junctions*, Nature, Vol. 402, pp. 273-276, 1999.
- [10] Terrones M., *Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties and Applications of Carbon Nanotubes*, Annu. Rev. Mater.Res., Vol. 33, pp. 419–501, 2003.
- [11] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C., *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, San Diego Academic Press, 1996.
- [12] Yakobson B. L., Brabec C. J., Bernholc J., *Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear range*, Phys. Rev. Lett., Vol. 76(14), pp. 2511–2514, 1996.
- [13] Yakobson B. L., Samsonidze G., *Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes*, Carbon, Vol. 38, pp. 1675–1680, 2000.

-
- [14] Iijima S., Ichihashi T., *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature, Vol. 363, pp. 603–605, 1993.
- [15] Bethune D. S., Kiang C. H., Devries M. S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., *Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature, Vol. 363, pp. 605–607, 1993.
- [16] Journet C., Maser W. K., Bernier P., Loiseau A., de la Chapelle M. L., Lefrant S., *Large-scale production of single walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*. Nature, Vol. 388, pp. 756–758, 1997.
- [17] Rinzler A. G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C. B., Rodriguez-Macias F. J., *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product and characterization*, Applied Physics A, Vol. 67(1), pp. 29–37, 1998.
- [18] Ren Z. F., Huang Z. P., Xu J. W., Wang D. Z., Wen J. G., Wang J. H., *Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot*, Applied Physics Letters, Vol. 75(8), pp. 1086–1088, 1999.
- [19] Ren Z. F., Huang Z. P., Xu J. W., Wang J. H., Bush P., Siegal M. P. *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass*. Science, Vol. 282, pp. 1105–1107, 1998.
- [20] Huang Z. P., Xu J. W., Ren Z. F., Wang J. H., Siegal M. P., Provencio P. N., *Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters, Vol. 73(26), pp. 3845–3847, 1998.
- [21] Shi Z., Lian Y., Liao F. H., Zhou X., Gu Z., Zhang Y., *Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 61(7), pp. 1031–1036, 2000.
- [22] Saito Y., Nishikubo K., Kawabata K., Matsumoto T., *Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum- group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge*, Journal of Applied Physics, Vol. 80(5), pp. 3062–3067, 1996.
- [23] Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H. J., Petit P., Robert J., *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*, Science, Vol. 273, pp. 483–487, 1996.
- [24] Zhang Y., Iijima S., *Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperatures.*, Applied Physics Letters, Vol. 75(20), pp. 3087–3089, 1999.

- [25] Nikolaev P., Bronikowski M. J., Bradley R. K., Fohmud F., Colbert D. T., Smith K. A., *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, Chemical Physics Letters, Vol. 313(1-2), pp. 91–97, 1999.
- [26] Bower C., Zhu W., Jin S., Zhou O., *Plasma-induced alignment of carbon nanotubes*, Applied Physics Letters, Vol. 77(6), pp. 830–832, 2000.
- [27] Bower C., Zhou O., Zhu W., Werder D. J., Jin S., *Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters, Vol. 77(17), pp. 2767–2769, 2000.
- [28] Cui H., Zhou O., Stoner B. R., *Deposition of aligned bamboo-like carbon nanotubes via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics, Vol. 88(10), pp. 6072–6074, 2000.
- [29] Okai M., Muneyoshi T., Yaguchi T., Sasaki S., *Structure of carbon nanotubes grown by microwave-plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters, Vol. 77(21), pp. 3468–3470, 2000.
- [30] Choi Y. C., Shin Y. M., Lee Y. H., Lee B. S., Park G. S., Choi W. B., *Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters, Vol. 76(17), pp. 2367–2369, 2000.
- [31] Gamaly E. B., Ebbesen T. W., *Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge*, Phys. Rev. B, Vol. 52, pp. 2083-2089, 1995.
- [32] Crespi V. H., *Local Temperature during the Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters, Vol. 82, pp. 14-19, 1999.
- [33] Dekker C., *Carbon nanotubes as molecular wires*, Phys. Today, Vol. 52, pp. 22, 1999.
- [34] Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K., *Cathode Ray Tube Lighting Elements with Carbon Nanotube Field Emitters*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. L346, 1998.
- [35] Wang Q. H., Setlur H. H., Lauerhaas J. M., Dai J. Y., Seelig E. W., Chang R. H., *A nanotube-based field-emission flat panel display*, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, pp. 2912-2918, 1998.
- [36] Choi W. B., et al., *Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display*, Appl. Phys. Lett., Vol. 75, Num. 20, pp. 3129-3131, 1999.

- [37] Dresselhaus M. S., Williams K. A., Eklund P. C., MRS Bull., 24 (11), 45, 1999.
- [38] Ruoff R. S., Lorents D. C., Chan B., Malhotra R., Subramoney S., *Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles*, Science, Vol. 259, pp. 346-348, 1992.
- [39] Vaccarini L., Goze C., Henrard L., Hernández E., Bernier P., Rubio A., *Mechanical and electronic properties of carbon and boron–nitride nanotubes*, Carbon, Vol. 38, pp. 1681-1690, 2000.
- [40] Curran S., Ajayan P. M., Blau W., Carroll D. L., Coleman J., Dalton A. B., Davey A. P., McCarthy B., Strevens A., *Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: a Novel Material for Molecular Optoelectronics* Adv. Mater., Vol. 10, pp. 1091-1093, 1998.
- [41] Coleman J. N., Dalton A. B., Curran S., Rubio A., Davey A. P., Drury A., McCarthy B., Lahr B., Ajayan P. M., Roth S., Barklie R. C., Blau W., *Phase Separation of Carbon Nanotubes and Turbostratic Graphite using a Functional Organic Polymer*, Adv. Mater., Vol. 12, pp. 213-216, 2000.
- [42] Pederson M. R., Broughton J. Q., *Nanocapillarity in fullerene tubules*, Phys. Rev. Lett., Vol. 69, pp. 2689-2692, 1992.
- [43] Ajayan P. M., Iijima S., *Capillarity-induced filling of carbon nanotubes*, Nature, Vol. 361, pp. 333, 1993.
- [44] Ajayan P. M., Stephan O., Redlich P., Colliex C., *Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures*, Nature, Vol. 375, pp. 564, 1995.
- [45] Ishigami M., Cumings J., *A simple method for the continuous production of carbon nanotubes*, Chem Phys Lett., Vol. 319, pp. 457-459, 2000.
- [46] Hirsch A., *Functionalization of Single Walled Carbon Nanotubes*, Angew. Chem. Int., Vol. 41, pp. 1853-1859, 2002.
- [47] Chen J., Hamon M. A., Hu H., Chen Y., Rao, A. M., Eklund P. C., Haddon R. C., *Solution properties of single-walled carbon nanotubes*, Science, Vol. 282, pp. 95-98, 1998.
- [48] Ya-Ping S., Kefu F., Yi L., Weijie H., *Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications*, American Chemical Society, A-I, 2002.

[49] Basiuk E., Basiuk V., *Interaction of Oxidized Single-Walled Carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines*, J. Phys. Chem. B, Vol. 106, pp. 1588-1597, 2002.

[50] Zhijie J., Zhengyuan W., Ji L., Bingqing W., Dehai W., *Production of short multi-walled carbon nanotubes*, Carbon, Vol. 37, pp. 903-906, 1999.

[51] Bahr J., Mickelson E., Bronikowski M., Smalley R., Tour J., *Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?*, ChemComm, pp. 193-194, 2001.

[52] Tuinstra F., Koenig J. L., *Raman Spectrum of Graphite*, Journal of Chemical Physics, Vol. 53, pp. 3, 1970.

[53] Cataldo F., *A Raman study on radiation-damaged graphite by γ -rays*, Carbon, Vol. 30, pp. 623-641, 2000.

[54] Brown S. D. M., Jorio A., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., *Observations of the D-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, Vol. 64, 073403, 2001.

[55] Matthews M. J., Pimienta M. A., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Endo M., *Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials*. Phys. Rev. B, Vol. 59(10), pp. R.6585-6588, 1999.

[56] Nemaich R. J., Solin S. A., *First and second order Raman scattering from finite-size crystals of graphite*, Phys. Rev. B, Vol. 20, pp. 392, 1979.

[57] Quian W., Liu T., *Quantitative Raman characterization of the mixed samples of the single and multi-wall carbon nanotubes*, Carbon, Vol. 41, pp. 1851-1864, 2003.

[58] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Jorio A., *Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes*, Carbon, Vol. 40, pp. 2043-2061, 2002.

[59] Anyuan C., Chen X., Wei B., Ajayan P. M., *Grapevine-like growth of single walled carbon nanotubes among vertically aligned multiwalled nanotube arrays.*, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, Num. 9, 2001.

[60] Tan P. H., Zang S. L., Yue K. T., Huang F. M., Shi Z. J., Zhou X. H., Gu Z. N., *Comparative Raman Study of carbon nanotubes prepared by arc discharge and catalytic methods*, Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 28, Num. 5, pp. 369-372, 1997.

[61] Endo M., Kim Y. A., Fukai Y., Hayashi T., Terrones M., Terrones H., Dresselhaus M. S., *Comparison study of semi-crystalline and highly crystalline multiwalled carbon nanotubes*. Appl. Phys. Lett., Vol. 79, Num. 10, pp. 1531-1533, 2001.

[62] Moroz T., Federova E., *Investigation of various carbon modifications by means of Raman spectroscopy*, Chemistry for Sustainable Development, Vol. 8, pp. 43-47, 2000.

[63] Ferrari A. C., Robertson J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B, Vol. 61, Num. 20, 2000.

<i>Ablación Láser</i>	Remoción de una porción de material mediante un pulso láser.
<i>ATD</i>	Análisis Térmico Diferencial o Differential Thermal Analysis en inglés.
<i>ATG</i>	Análisis Termogravimétrico o Thermogravimetric Análisis en inglés.
<i>ATS</i>	Análisis Térmico Simultáneo de termogravimetría y térmico diferencial o Simultaneous Thermal Analysis en inglés.
<i>Celoron</i>	Material termoestable laminado a presión a base de nylon y resina.
<i>Compósito</i>	Material constituido por más de un componente.
<i>Constantan</i>	Aleación de níquel y cobre.
<i>CVD</i>	Chemical Vapour Deposition o deposito químico en fase gas.
<i>Deconvolución</i>	Análisis que se aplica a una función para separarla en funciones de parámetros y características conocidas.
<i>DTG</i>	Primer derivada de termogravimetría.
<i>Espectroscopía</i>	Estudio de la interacción de la luz, o de cualquier radiación electromagnética con la materia.
<i>FWHM</i>	Full Width Half Maxima o anchura total a la mitad de la altura.
<i>GPa</i>	Giga pascales ó 10^9 pascales
<i>Grafitización</i>	Formación de estructuras similares al grafito.
<i>HOPG</i>	Highly Oriented Pyrolytic Graphite o grafito pirolítico muy orientado.
<i>HRTEM</i>	High Resolution Transmission Electronic Microscopy o microscopía electrónica de transmisión de gran resolución.
<i>MWCNT</i>	Multi Walled Carbon Nanotube, Nanotubo de pared múltiple.
<i>nm</i>	nanometro. Una mil millonésima parte de metro
<i>NTC</i>	Nanotubo de carbono.
<i>SWCNT</i>	Single Walled Carbon Nanotube, Nanotubo de pared simple.
<i>TEM</i>	Transmission Electronic Microscopy o microscopía electrónica de transmisión.
<i>TPa</i>	Tera pascales ó 10^{12} pascales

Jurado asignado:

Presidente Prof. José Luz González Chávez
Vocal Prof. David Díaz
Secretario Prof. José Ocotlán Flores Flores
1er. Suplente Prof. José Guadalupe Pérez Ramírez
2º. Suplente Prof. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México.
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.
Laboratorio de Materiales y Sensores.

Asesor:



M. en C. José Ocotlán Flores Flores

Sustentante:



Esteban Fregoso Israel

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Esteban Fregoso Israel
FECHA: 26 Enero 2004
FIRMA: 