



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS
DE CARBONO MULTIPARED

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:
GUSTAVO ROBERTO PÉREZ LEMUS

DIRECTOR DE TESIS:
DR. VICENTE GARIBAY FEBLES



2013



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.

*A mis padres, hermanos y amigos que me
apoyaron para lograrlo.*

Lista de abreviaturas

- MET: Microscopía electrónica de transmisión.
- MEB: Microscopía electrónica de barrido.
- SWNT: Nanotubo de pared simple.
- MWNT: Nanotubo de pared múltiple.
- HRTEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
- CVD: Depósito químico de vapor.
- RBM: *Radial breathing mode*. Región del espectro Raman de un nanotubo de carbono de pared simple.

Resumen

En este trabajo se busca comprender el papel que juega la concentración de azufre en la producción de nanotubos de carbono con defectos en un reactor de descarga de arco eléctrico. La primera parte de este trabajo fue examinar la producción de nanotubos de pared simple (SWNT) en el reactor de descarga de arco eléctrico (David Saucedo, Tesis de Maestría. ESFM, IPN 2008[1]) con un experimento que involucraba una descarga eléctrica pulsada y un plasma giratorio para producir defectos en los nanotubos. Los resultados muestran que sí existe producción de SWNT con las condiciones impuestas en el experimento con una concentración de azufre de 0.007molar (experimento 1D), pero no se aprecian defectos en la estructura a esa concentración de azufre. El análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET) confirma a los nanotubos de carbono creciendo desde las partículas catalizadoras. Se obtuvo una distribución de diámetros con esta técnica. Se encontró un valor medio de 4.51nm y una desviación estándar de 1.00nm. El análisis por Raman sustenta aún más la existencia de SWNT en las muestras obtenidas en el experimento. El espectro obtenido contiene las bandas características de los nanotubos, así como la región RBM, donde se calcularon posibles diámetros basados en la ecuación $D_{SWNT} = \frac{227cm^{-1}nm}{\omega}$ a partir del análisis de frecuencias en la región RBM. La discrepancia en los diámetros obtenidos en las dos técnicas es atribuida a la diferencia en la forma y el tamaño de muestreo en cada técnica, por lo que sus datos se consideran complementarios entre sí, no contradictorios.

La segunda parte de este trabajo está en la variación de la concentración de azufre en la mezcla catalítica manteniendo las demás condiciones fijas (presión de 200torr, corriente eléctrica de 150 A, velocidad angular de 360rpm y composición de los demás componentes en la mezcla (Fe 0.014, Co 0.007 y Ni 0.025 molar), se resume esto en los experimentos 2S, 3S y 4S. Tales experimentos se caracterizaron con las técnicas de MEB y MET. La primera concentración de 0.015molar (2S) junto con las demás condiciones impuestas en el reactor favorecen la producción de una gran cantidad y variedad de nanoestructuras de carbono, desde nanocebollas rellenas de metal hasta nanotubos tipo Y. Se sintetizó la información obtenida en la tabla 4.1 que muestra las propiedades (diámetro, tipo de paredes y distancia entre capas) de cada tipo de nanoestructura. El nanotubo tipo Y-3 resulta muy similar a los estudiados por Romo-Herrera *et al.*[2] sintetizados por CVD, por lo que podemos ofrecer una alternativa distinta a la producción de tales nanotubos. El experimento 3S (0.022molar) se distingue por la producción de un único tipo de nanoestructuras de carbono: nanocebollas rellenas de metal. Estas estructuras fueron analizadas dando intervalos de diámetro de 80-120nm, grosor de paredes de 6-13nm y distancia entre capas de grafeno de 0.36nm. Finalmente, para el experimento 4S se tiene una nula formación de nanoestructuras de carbono, se estableció con ello un primer umbral de concentración de azufre (0.029molar) en el

cual se envenenan los catalizadores y ya no hay producción de nanotubos de carbono pasando de esta concentración. Se termina este escrito con las conclusiones y la perspectiva de trabajos futuros dentro de la misma línea de investigación.

Agradecimientos

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo por los apoyos recibidos para la realización de esta tesis, al Dr. Vicente Garibay por guiarme y permitirme realizar este trabajo. Agradezco al Dr. Eduardo Terrés por sus comentarios que me ayudaron a despejar dudas, al Dr. Eduardo Palacios por su apoyo en las micrografías, a Araceli Contreras, a la Dra. Norma Icoquih Zapata por sus comentarios en la redacción de este trabajo y en especial al Dr. Florentino Leyte por toda la ayuda y consejos que me brindó desde que llegué al instituto. Quisiera agradecer también a mis compañeros dentro del instituto que me apoyaron en diversas ocasiones: Selene Cápula, Claudia Ponce y Josefina Porras. Agradezco a Diego Ruiz y a Rafael Villaurrutia de FEI por su apoyo en TEM y sus comentarios. Agradezco al Dr. Leonardo González Reyes de la UAM-Azcapotzalco, a la Dra. Patricia Santiago y a Luis Rendón del Instituto de Física de la UNAM por el apoyo dado en microscopía de transmisión. Agradezco a M. en C. Luis Alberto Moreno Ruiz del Centro Nano del IPN por su apoyo en la parte de espectroscopía Raman. Le doy las gracias en especial a M. en C. David Saucedo del IPN por su apoyo durante toda la realización de esta tesis. Un agradecimiento especial a María Guadalupe por ayudarme a corregir errores y darme sus comentarios en este trabajo. Finalmente, quisiera agradecer a mis profesores y a la Universidad Nacional Autónoma de México por ayudarme a formarme como el profesionista que soy en estos momentos.

Gustavo Roberto Pérez Lemus

Índice general

Índice general	v
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	ix
1. Antecedentes	1
1.1. El enlace químico: la hibridación de orbitales atómicos.	2
1.2. Carbono: consideraciones generales.	5
1.3. Nanotubos de carbono	6
1.3.1. Historia	6
1.3.2. Síntesis de nanotubos de carbono: panorama general	7
1.3.3. Modelos de crecimiento de los nanotubos	8
1.3.4. Estructura	9
1.3.5. Propiedades físicas	12
1.4. Otras nanoestructuras no convencionales de carbono.	15
1.4.1. Defectos en la estructura.	15
1.4.2. Fullerenos concéntricos: <i>nanocebollas</i>	15
1.4.3. Nanotubos con múltiples terminaciones.	17
2. Parte experimental	19
2.1. Condiciones iniciales	19
2.1.1. Reactor	19
2.1.2. Atmósfera del reactor	20

2.1.3. Catalizadores	21
2.2. Variación de la concentración de azufre	22
2.3. Caracterización	23
2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión	23
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido	27
2.3.3. Espectroscopía Raman	28
3. Concentración 1D.	
Resultados y discusión.	31
3.1. Microscopía electrónica de transmisión.	31
3.2. Espectroscopía Raman	35
4. Concentración 2S.	
Resultados y discusión.	41
4.1. Microscopía electrónica de barrido.	41
4.2. Microscopía electrónica de transmisión	42
4.2.1. Propiedades de las nanoestructuras	54
5. Concentración 3S y 4S.	
Resultados y análisis.	57
5.1. Concentración 3S	57
5.1.1. Microscopía electrónica de barrido	57
5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión	58
5.2. Concentración 4S	61
5.3. Microscopía electrónica de barrido	61
6. Conclusiones	63
Bibliografía	67

Índice de figuras

1.1. Hibridación sp	4
1.2. Hibridación sp^2	4
1.3. Hibridación sp^3	4
1.4. Estructura de los alótopos de carbono.	6
1.5. Representación de la red hexagonal de los nanotubos junto con los vectores quiral y de traslación.	10
1.6. Nanotubo de carbono multipared del tipo c-MWNT.	12
1.7. Nanotubo de carbono multipared del tipo h-MWNT.	12
1.8. Estructura de bandas electrónicas en el grafeno.	13
1.9. Fullerenos gigantes con 12 anillos pentagonales.	16
1.10. Fullerenos gigantes con defectos heptagonales y pentagonales.	17
1.11. Nanotubo tipo Y sintetizado por arco eléctrico.	18
2.1. Esquema del reactor.	20
2.2. Resolución óptica.	25
2.3. Disco de Airy.	25
2.4. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.	27
2.5. Señales producidas en un MEB.	28
2.6. Ejemplo de un espectro Raman de nanotubos de carbono.	30
3.2. Imágenes de MET de partículas catalizadoras en la concentración 1D.	33
3.1. Imágenes de nanotubos producidos en la concentración 1D.	34
3.3. Distribución de diámetro de nanotubos	35
3.4. Espectro Raman de los nanotubos sintetizados en la concentración 1D.	38

3.5. Espectro RBM de SWNT aislados y aglomerados.	39
4.1. Muestra 2S observada en MEB.	42
4.2. Vista general de diversas nanoestructuras producidas.	43
4.3. Nanotubos del tipo h-MWNT encontrados en la concentración 2S.	45
4.4. Nanotubo h-MWNT-2.	46
4.5. Nanotubo del tipo c-MWNT encontrado en la concentración 2S.	47
4.6. Nanocebolla rellena encontrada en 2S.	48
4.7. Nanotubos tipo Y sintetizados en la concentración 2S.	50
4.8. Nanotubo con forma de bulbo MWNT-2.	51
4.9. Nanotubo tipo Y multipared sintetizado en la concentración 2S.	52
4.10. Nanotubo multipared abierto sintetizado en la concentración 2S.	53
4.11. Nanotubos helicoidales sintetizados en la concentración 2S.	54
5.1. Imágenes de MEB de la concentración 3S.	58
5.2. Nanocebollas sintetizadas en la concentración 3S.	60
5.3. Modelo de la formación de nanocebollas rellenas de metal.	61
5.4. Imágenes de MEB de la concentración 4S.	62

Índice de tablas

2.1. Mezcla catalítica 1D	22
2.2. Mezcla catalítica 2S	22
2.3. Mezcla catalítica 3S	23
2.4. Mezcla catalítica 4S	23
3.1. Distribución de nanotubos de carbono encontrados por MET	35
3.2. Diámetros de SWNT a partir del espectro RBM de Raman para la muestra 1D. . .	37
4.1. Propiedades de las nanoestructuras de la concentración 2S	56

Capítulo 1

Antecedentes

Motivación

Con el rápido desarrollo de la ciencia y las aplicaciones de los nanotubos de carbono, se hace necesario tener procedimientos de producción controlados que garanticen la obtención de muestras con las características deseadas para la investigación y/o aplicación buscada. En la literatura científica correspondiente a la producción de nanotubos de carbono existen numerosos autores que han desarrollado métodos que buscan disminuir costos en la producción y aumentar la cantidad junto con la selectividad en los nanotubos sintetizados (Huang *et al.*[3]). Para poder llevar a cabo estos procedimientos primero es necesario una correcta clasificación de las nanoestructuras producidas en un determinado método de producción una vez definidos los parámetros a usar (presión, temperatura, composición de los reactivos, etc.) Esta especificación de las nanoestructuras producidas a ciertas condiciones de producción constituye un paso importante para acercarse a la deseada producción a gran escala de nanotubos de carbono. Las técnicas para el estudio de las nanoestructuras de carbono constituyen ya una propia metrología en los nanotubos de carbono (Torio *et al.* [4]). Este trabajo es continuación del desarrollado por David Saucedo en [1]. En él, Saucedo buscó la síntesis de nuevas nanoestructuras de carbono a partir de la modificación de un sistema de producción de nanotubos de carbono conocido como descarga de arco eléctrico. La modificación hecha fue la posibilidad de realizar descargas eléctricas periódicas y no continuas como es en un reactor tradicional de ese tipo. Como continuación a su trabajo, se planteó la modificación de la concentración de azufre en la mezcla catalítica del reactor. Existen numerosos estudios llevados a cabo donde se observa la influencia del azufre en la formación de nanoestructuras no convencionales de carbono (nanotubos rellenos de partículas de metal, nanotubos con múltiples terminaciones, nanocebollas, etc.). Romo-Herrera *et al.* en [2] estudiaron la influencia del azufre en la formación de nanotubos con múltiples terminaciones en reactores de depósito químico de vapor (CVD). Demoncey *et al.* en [5] estudiaron como el azufre influye en la inclusión de metal dentro de nanotubos de carbono. Qiu *et al.* en [6] y [7] estudió la formación de nanocebollas rellenas de metal en reactores de descarga de arco eléctrico con azufre dentro de sus electrodos. Wang *et al.* en [8] estudió la formación de nanotubos de múltiples terminaciones en un reactor de descarga de arco eléctrico con

azufre en sus catalizadores. Este trabajo investiga en primera aproximación, la optimización de la producción de nanoestructuras no convencionales de carbono por la concentración de azufre. Esto involucra la confirmación de resultados obtenidos anteriormente por otros investigadores y avanza hasta qué punto el azufre favorece la producción de las nanoestructuras.

Objetivo

El objetivo de este trabajo se dividió en dos etapas: una es observar y caracterizar la producción de nanotubos de pared simple con una concentración inicial (0.007 molar, llamada 1D en este trabajo) y la otra es analizar la dependencia de la concentración de azufre en la mezcla catalítica para la producción de nanoestructuras de carbono en el cátodo del reactor mediante la duplicación sucesiva en la concentración de azufre (concentraciones 0.015, 0.022 y 0.029 molar, llamadas 2S, 3S y 4S respectivamente). Todo esto con la finalidad de marcar una pauta para introducir una metodología en la producción de nanoestructuras de carbono no rectas por descarga de arco eléctrico, pues éste es de los métodos de menor costo y más sencillos para su modificación.

1.1. El enlace químico: la hibridación de orbitales atómicos.

Se puede considerar que la razón para la complejidad de las diversas nanoestructuras que se han encontrado y sintetizado radica en esa propiedad tan fascinante que tienen los átomos de unirse entre ellos: *el enlace químico*. Hacer una descripción detallada de lo que se entiende por enlace químico resultaría imposible de cubrir en la introducción de esta tesis; sin embargo, tener un breve acercamiento a la teoría que se tiene del fenómeno, en especial a la hibridación de los orbitales atómicos, puede señalar un camino para comprender que es lo que sucede entre los átomos de carbono que son capaces de organizarse en las múltiples maneras como los conocemos.

Para explicar el enlace químico, la mecánica cuántica se vale de dos modelos: la teoría de enlace valencia y la teoría de orbitales moleculares. En la teoría de orbitales moleculares, un enlace químico entre 2 átomos se define como el traslape de los orbitales atómicos de cada uno. Esto se logra mediante una combinación lineal de las funciones de onda de los electrones en los átomos. Por ejemplo, en el átomo de hidrógeno, que tiene un electrón en el orbital $1s$, el enlace químico que se daría para formar la molécula H_2^+ está dada como la combinación: $\Phi = 1/\sqrt{2}(\phi_1 \pm \phi_2)$ donde ϕ_1 y ϕ_2 son las funciones de onda de cada átomo. Esta combinación da dos funciones de onda: la llamada de enlace cuando las funciones se suman, y la de antienlace cuando se restan. Cuando los orbitales forman ese enlace en la misma línea recta que une los núcleos de los átomos involucrados (por ejemplo un s y s o un s y p_x), el enlace se llama enlace σ . Por otra parte, cuando la combinación se da en orbitales que no están en la línea que une los núcleos y forman un plano nodal en ésta (combinación de orbitales p_y y p_z), se llama un enlace π . Esta teoría por sí sola no es capaz de explicar completamente el enlace químico. Para el carbono, la configuración electrónica en su estado base es $1s^2 2s^2 2p^2$. Esto le daría una valencia química de 2 al carbono al sólo poder

combinar los 2 electrones en los orbitales $2p$ que tiene, pues los demás electrones formarían una capa cerrada que no podría interactuar. Para explicar como es que el carbono puede tener una valencia de 4, por ejemplo en el diamante, se necesita de la teoría del enlace valencia. En la teoría de enlace valencia, los orbitales atómicos de cada átomo se combinan linealmente entre sí (se *hibridizan*). Los orbitales híbridos tienen todos igual energía, están normalizados y el número de orbitales híbridos es igual al número de orbitales atómicos que se combinan. Para el carbono, este modelo explica la expansión de la capa de valencia mediante la hibridación de los orbitales s , p . Ejemplos de hibridación:

1. Hibridación sp . En esta hibridación, se combinan linealmente los orbitales $2s$ y $2p_x$. Esta combinación da dos orbitales híbridos $\chi = 1/\sqrt{2}(2s \pm 2p_x)$. Los dos orbitales formados se encuentran sobre una línea recta (fig. 1.1).

2. Hibridación sp^2 . Esta hibridación toma el orbital $2s$, $2p_x$ y $2p_y$. Forma tres orbitales híbridos:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s + \sqrt{\frac{2}{3}}2p_x \quad (1.1)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s - \sqrt{\frac{1}{6}}2p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}2p_y \quad (1.2)$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s - \sqrt{\frac{1}{6}}2p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}2p_y \quad (1.3)$$

que se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero (fig. 1.2).

3. Hibridación sp^3 . En este caso, se combinan todos los orbitales $2p$ con el orbital $2s$:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) \quad (1.4)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) \quad (1.5)$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) \quad (1.6)$$

$$\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) \quad (1.7)$$

los cuatro orbitales híbridos apuntan a los vértices de un tetraedro regular (fig. 1.3).

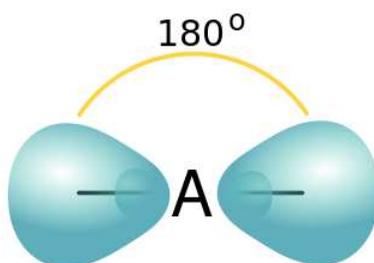


Figura 1.1. Hibridación sp

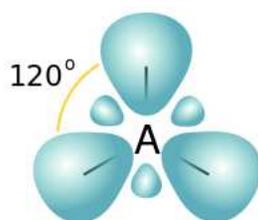


Figura 1.2. Hibridación sp^2

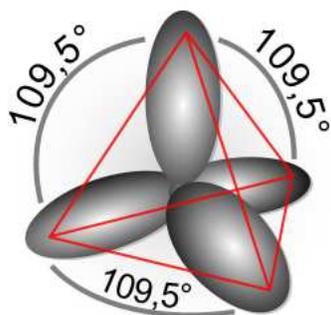


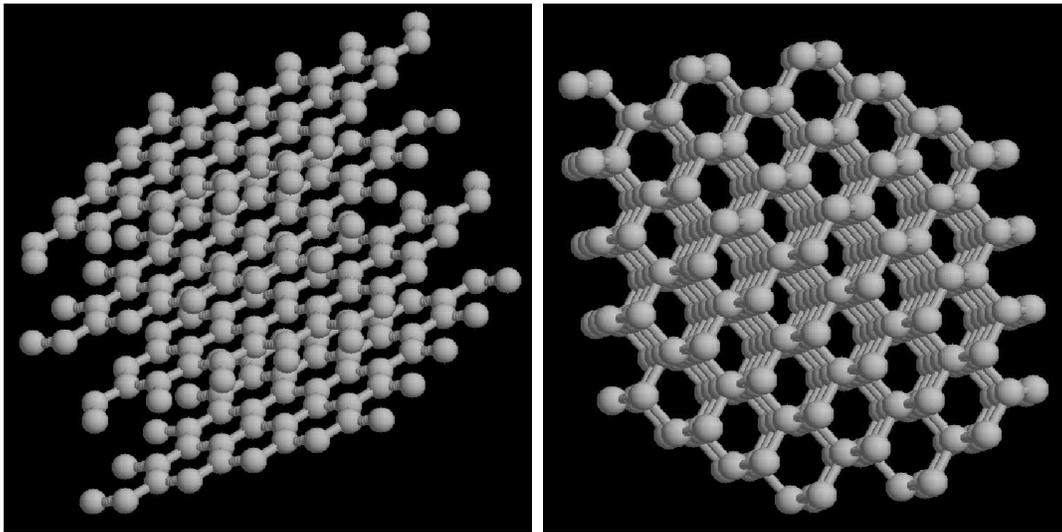
Figura 1.3. Hibridación sp^3

En un átomo de carbono con hibridación sp^2 , el orbital p_z que no participó en la hibridación puede formar un enlace π con otro orbital p_z del otro átomo con el que se enlace. Por ejemplo, el enlace doble de carbono-carbono consiste en un enlace σ y un enlace π . Esta forma de descripción de los enlaces explica por qué los cristales de grafito o diamante tienen una distribución espacial en hexágonos o en tetraedros. Después de esta breve descripción general del enlace químico, lo que sigue es describir con más detalle cómo este fenómeno influye en la fabricación de las diversas nanoestructuras de carbono que se busca estudiar en esta tesis.

1.2. Carbono: consideraciones generales.

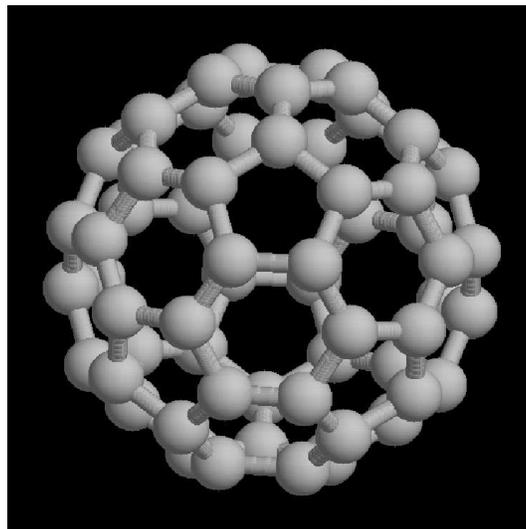
El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes en el universo, ocupa el sexto lugar en la tabla periódica de los elementos, perteneciendo al grupo 14 de la misma. Su isótopo más común está formado por 6 protones y 6 neutrones: el ^{12}C . Este isótopo fue designado por la IUPAC como el estándar para la medición de los pesos atómicos. El carbono es el elemento químico fundamental para los organismos biológicos y su utilidad para la humanidad ha crecido en los últimos 200 años al ser la base para la producción de compuestos vitales para la sociedad moderna, ya sean medicamentos, plásticos, combustibles, etc. Con los nuevos descubrimientos, es posible que el carbono incursione en áreas de la industria que antes no era considerado. La versatilidad del carbono como elemento en la síntesis de compuestos radica en sus propiedades electrónicas para formar múltiples y distintos enlaces entre sí y con otros elementos. El carbono posee 4 electrones en su capa de valencia con un estado base dado por: $2s^2 2p^2$. Las formas cristalinas del carbono, consideradas como naturales, son el grafito (fig. 1.4a) y el diamante (fig. 1.4b). Tales estructuras resultan ser completamente diferentes en sus propiedades físicas, las cuales pueden ser explicadas mediante el tipo de enlace que hace el átomo de carbono con sus vecinos dentro del cristal. Para formar el diamante, el carbono realiza una hibridación sp^3 , con la cual forma 4 enlaces que apuntan a los vértices de un tetraedro regular con el átomo de carbono en el centro. Esta red, con una distancia interatómica de 1.56 Å, resulta ser extremadamente rígida, dando así su dureza característica. En cambio, para formar grafito, el átomo de carbono realiza una hibridación sp^2 , donde 3 electrones yacen en un plano formando ángulos iguales de 120 grados, al tiempo que el electrón restante forma el enlace π perpendicularmente al plano de los otros electrones. El enlace sp^2 tiene una longitud de 1.42 Å, menor a la longitud del enlace sp^3 . La estructura del grafito consiste en láminas hexagonales de carbono (llamadas grafeno), formadas por enlaces sp^2 que se apilan unas sobre otras, las cuales se unen mediante el orbital que queda libre, p_z , dando lugar a fuerzas del tipo van der Waals entre las capas, que las mantiene a una distancia de 3.35 Å. Debido a lo débil del enlace entre capas, éstas pueden deslizarse unas sobre otras con relativa facilidad al aplicarles un esfuerzo; al mismo tiempo, los electrones del enlace entre capas están deslocalizados, brindando al grafito la posibilidad de conducir la electricidad a lo largo de las capas de grafeno. Estas propiedades contrastan con las del diamante, que resulta ser el material natural más duro que se conoce y simultáneamente es un gran aislante, debido a lo localizado de los enlaces sp^3 , que impiden a los electrones moverse con facilidad dentro de la red cristalina (Terrones [9]).

A raíz del trabajo de Harold Kroto *et al.* en 1985[10] se descubrió y sintetizó una nueva forma del carbono: C_{60} , el fullereno. Esta molécula, parecida a un balón de fútbol, está formada por 60 átomos de carbono unidos por enlaces sp^2 ligeramente curvados debido a los 12 pentágonos inmersos entre 20 hexágonos en la malla que forma la molécula para tener una estructura cerrada, algo totalmente distinto al grafito, pues se trata de láminas sin ninguna curvatura y con hexágonos solamente en sus capas. Estos pentágonos que no aparecen en la red del grafeno se pueden explicar como vacancias en la red, es decir, si un átomo de carbono desaparece de la red hexagonal, sus átomos vecinos se enlazarán entre ellos formando un pentágono debido a la falta de ese átomo. Esta nueva forma del carbono cristaliza en una estructura cúbica simple con una densidad de 1.72 g/cm^3 y un parámetro de red de 14.17 Å.



(a) Estructura del grafito.

(b) Estructura del diamante.

(c) Molécula de C_{60} .**Figura 1.4.** Estructura de los alótopos de carbono.

1.3. Nanotubos de carbono

1.3.1. Historia

Después del descubrimiento de los fullerenos, en 1991 Iijima [11], publica la existencia de estructuras parecidas a fullerenos alargados, los llamados nanotubos, encontrados en un reactor diseñado para producir C_{60} . Estos tubos consisten en varias capas de grafeno enrolladas una sobre otra, que forman un nanotubo multipared (MWNT por sus siglas en inglés). Es de sorprender que

la distancia entre cada cilindro sea de 3.4 \AA , un valor ligeramente mayor a la distancia entre planos del grafito (3.35 \AA). Iijima le atribuye esta diferencia a la curvatura de los cilindros y a las fuerzas de van der Waals entre las capas.

En la actualidad, los nanotubos sintetizados en distintos laboratorios del mundo forman una gran familia, con longitudes y grosores muy variados. En general, los nanotubos tienen grosores de tamaño nanométrico, con longitudes de varias micras; en caso extremo, el más delgado puede tener un diámetro de 0.4 nm , formado por sólo 10 átomos de carbono en su circunferencia. Estas cualidades les dan una razón longitud/diámetro alrededor de 10^4 , haciendo que se puedan considerar como ejemplos físicos de sistemas unidimensionales. Pocos años después del artículo de Iijima, varios grupos de investigación alrededor del mundo se dieron a la tarea de sintetizar nanotubos que no fueran multipared como los de Iijima, sino que sólo tuvieran una capa de grafeno en su estructura, los llamados nanotubos de pared simple (SWNT por sus siglas en inglés) debido a que los modelos realizados predecían propiedades electrónicas muy interesantes.

1.3.2. Síntesis de nanotubos de carbono: panorama general

Todos los métodos actuales para la síntesis de nanotubos de carbono surgieron a partir de investigaciones del tipo de prueba y error. La idea general detrás de estos métodos es usar algún tipo de fuente energética para crear una gran concentración de especies reactivas de carbono (carbono que pueda combinarse químicamente entre sí), que al llegar al equilibrio termodinámico, puedan formar las estructuras deseadas. Durante este proceso, las especies reactivas de carbono comienzan a agruparse en las diversas estructuras posibles, aumentando éstas su tamaño hasta que los tiempos característicos del proceso se lo permitan, terminando en la síntesis de los nanotubos (Monthieux *et al.* [12]).

Los tres principales métodos de síntesis de nanotubos son: la descarga de arco eléctrico, la ablación láser y el depósito químico de vapor (CVD). Si bien podemos considerar que la base para la producción de nanotubos en los tres métodos es la misma, en la práctica tales métodos resultan muy distintos por el grado inicial de excitación y las etapas intermedias que suceden durante las reacciones que llevan a los productos finales. Los métodos que ya se utilizan en escala industrial son los de HiPCO y CoMoCAT (Agboola *et al.*[13]). Estos métodos son variantes del CVD. En HiPCO, se trata de una descomposición de monóxido de carbono sobre un sustrato con nanopartículas de hierro a altas presiones ($30\text{-}50 \text{ atm}$ de presión). Por otra parte, en el método de CoMoCAT, la descomposición de CO se realiza con catalizadores de Cobalto y Molibdeno a presiones menores que en HiPCO[13]. La razón de usar catalizadores en estos métodos es debido a que la formación de SWNT no ocurre en cualquier condición durante una reacción con carbono (de ahí que no fueran descubiertos antes) y es necesario que haya lugares donde los átomos de carbono al depositarse formen nanotubos y no otro de los alótropos del carbono. De esta manera, podemos considerar a una partícula catalizadora como los centros de nucleación de los SWNT.

Una consecuencia directa de las altas temperaturas alcanzadas en la descarga de arco eléctrico y la ablación láser es la formación de una gran variedad de nanoestructuras de carbono aparte de los nanotubos de pared simple. Además, se sabe que es necesario agregar pequeñas cantidades ($\approx 1 \%$) de metales de transición (Fe, Co, Ni) para sintetizar SWNT.

Los típicos subproductos de estos métodos son fullerenos, nanocebollas y carbono amorfo, ya sea en forma de partículas o como recubrimiento de los nanotubos de carbono sintetizados. Dichos subproductos le dan la desventaja a estos métodos de tener que llevar un proceso de purificación si el objetivo es sintetizar solamente SWNT de alta calidad y libres de defectos.

1.3.3. Modelos de crecimiento de los nanotubos

Los modelos de crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) por descarga de arco eléctrico y vaporización láser son semejantes, en ambos métodos el carbono es evaporado junto con partículas catalizadoras en una atmosfera controlada. El producto obtenido es un hollín, el cual contiene en su mayoría manojos de nanotubos de carbono de pared simple, en menor proporción manojos de nanotubos de carbono de pared múltiple, fullerenos, carbono amorfo y partículas metálicas. Un modelo que tuvo mucha aceptación es el modelo vapor-líquido-sólido (VLS) que propuso Saito en 1995[14] para explicar el crecimiento de nanotubos de carbono por descarga de arco eléctrico. El modelo asume que la primera etapa de la formación del nanotubo involucra una condensación de átomos metálicos presentes en los catalizadores y de carbono de la fase de vapor para formar una partícula líquida de carburo metálico. Estas partículas se encuentran sobresaturadas de carbono, y los nanotubos comienzan a crecer a partir de la partícula.

Distintos resultados experimentales indican que el crecimiento de los nanotubos de carbono, ocurre a través de una reacción química en estado sólido. La primera evidencia de este crecimiento fue reportada por Geohegan *et al.* en 2001[15]. Este grupo estudió la preparación de nanotubos de carbono de pared simple por vaporización láser de un blanco de grafito con Ni/Co y sugirieron que el crecimiento del nanotubo no ocurría en las primeras etapas del proceso cuando el carbono está en fase de vapor, sino en una etapa posterior cuando ya existen aglomerados de carbono y nanopartículas. Pusieron en marcha un experimento en el que por medio de tratamientos térmicos (en el rango de $1000 - 1300^{\circ}C$) de hollín que contenía pequeñas semillas de nanotubos (50 nm de longitud) produjeron nanotubos de gran longitud. Concluyeron que la tasa de calentamiento (temperatura vs. tiempo) es de suma importancia, pues cuando esta razón es lenta los nanotubos de carbono no tienen un crecimiento a partir de las semillas.

Geohegan y colaboradores propusieron que el mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple por vaporización (ablación) láser inicialmente produce un vapor atómico-molecular que contiene ambas especies: carbono y átomos del metal catalizador. El material evaporado, permanece en esta fase por alrededor de $100 \mu s$. El plasma producido por el láser entonces se enfría rápidamente y el carbono condensa formando aglomerados en aproximadamente $200 \mu s$ después de la ablación. Las partículas de metal catalítico condensan mucho más tarde en alrededor de 2 ms. El tamaño de las partículas de carbono dentro del plasma en este tiempo no exceden los 20 nm a temperaturas de $1100^{\circ}C$. Geohegan estima que el comienzo del crecimiento ocurre a 2 ms después de la ablación, en este tiempo el carbono y átomos de metal catalítico ya han condensado, de manera que el crecimiento es un proceso de estado sólido[15].

Estudios similares a los de Geohegan, fueron llevados a cabo por Gorbunov *et al.*[16]. Prepararon hollín usando vaporización láser pero a una temperatura más baja para inducir formación de nano-

tubos. Este hollín fue calcinado a 1200°C en una atmósfera de Ar, lo que resultó en la formación de grandes nanotubos de carbono de pared simple. Sobre estos resultados ellos propusieron un modelo en el cual tomaba parte una conversión de carbono amorfo en nanotubos, por medio de partículas metálicas en fase líquida. El modelo fue llamado sólido-líquido-sólido (SLS). En la primera etapa, partículas catalizadoras fundidas disuelven agregados de carbono amorfo, precipitan los átomos de carbono en la superficie opuesta y entonces los átomos de carbono forman una hoja de grafeno. Un defecto local en esta hoja de grafeno puede provocar una curvatura y a su vez la formación del núcleo del nanotubo de carbono, pues energéticamente no es favorable la permanencia de hojas de grafeno planas a la superficie de las partículas catalizadoras.

Un tercer estudio, el cual independientemente demostró el crecimiento de nanotubos de carbono por fase sólida fue descrito por Kataura *et al.*[17]. Se produjo hollín por medio de ablación laser con temperaturas de $25 - 700^{\circ}\text{C}$, el hollín fue entonces calentado a 1200°C en Ar. Encontraron que el hollín preparado a 550°C producía nanotubos de pared simple después de un tratamiento de 1200°C , pero el hollín preparado a temperaturas más bajas no. Kataura y colaboradores propusieron el siguiente modelo para el crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple, el cual es en general similar al mecanismo propuesto por Gehegan, pero enfatizando el rol que juegan los fragmentos de carbono con una estructura similar a la de los fullerenos en la nucleación.

En la primera etapa, la cual ocurre rápidamente (μs) y a muy altas temperaturas ($2000 - 3000^{\circ}\text{C}$), pequeños aglomerados de carbono nuclean. Estos tienen estructura de fullereno, ricos en anillos pentagonales. En esta etapa los átomos de metal permanecen en fase gaseosa. Cuando el sistema se enfría, los átomos de metal condensan formando partículas o gotas, las cuales están sobresaturadas de carbono alrededor del punto eutéctico (punto donde la temperatura de fusión de la solución es menor que el punto de fusión de los componentes). Las partículas son cubiertas por fragmentos de carbono con estructura de fullereno. Los bordes abiertos de estos fragmentos tienden a enlazarse a las partículas para eliminar los enlaces libres. Los fragmentos actúan como precursores del crecimiento de nanotubos de carbono.

1.3.4. Estructura

Un nanotubo de pared simple (SWNT) puede ser descrito como una capa de grafeno cerrada en sí misma formando un cilindro hueco de 10 a 40 átomos en la circunferencia. Este nanotubo es descrito a través de su vector quiral[9]:

$$\mathbf{C}_h = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \equiv (m, n) \quad (1.8)$$

donde los índices (m, n) son ampliamente utilizados como notación abreviada de los vectores $m\mathbf{a}_1$ y $n\mathbf{a}_2$ (múltiplos escalares de los vectores base de la red hexagonal \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2) en la red hexagonal donde vive el vector quiral \mathbf{C}_h . Como se muestra en la fig. 1.5

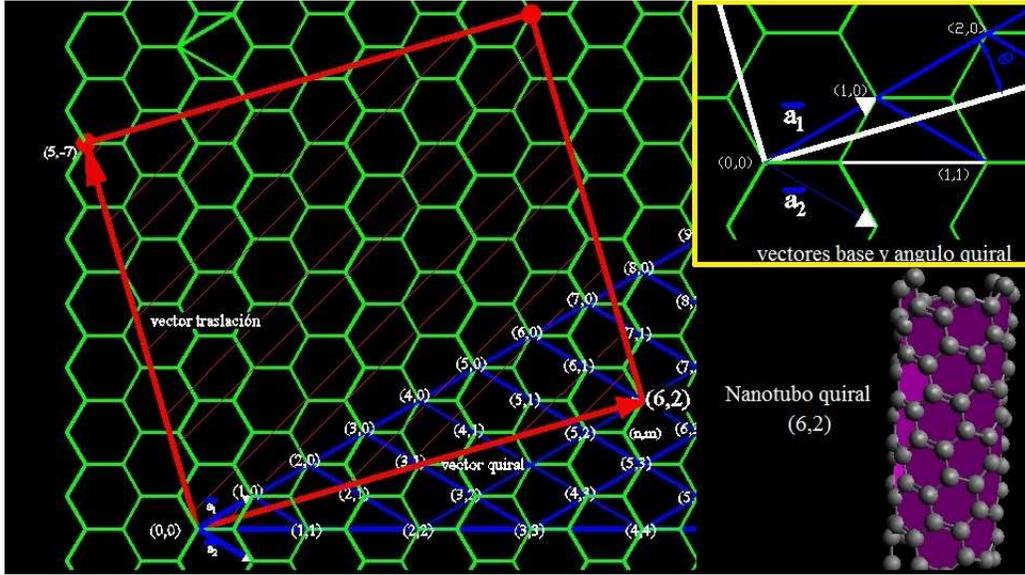


Figura 1.5. Representación de la red hexagonal de los nanotubos junto con los vectores quiral y de traslación. Imagen de David Saucedo.

el vector quiral hace un ángulo θ , el ángulo quiral, con la dirección del vector \mathbf{a}_1 . El vector \mathbf{C}_h conecta dos sitios equivalentes cristalográficamente O y A ($(6,2)$ en la imagen, los puntos donde se pega la hoja de grafeno para formar un tubo) en la hoja de grafeno donde a cada vértice de un hexágono corresponde un átomo de carbono. Con este vector, es posible describir la forma en que se enrolló el grafeno en el nanotubo al señalar que puntos son equivalentes entre sí. La quiralidad en los nanotubos está dada de la siguiente manera: cuando un nanotubo es reflejado respecto a un plano perpendicular al eje del nanotubo, este será quiral si su imagen no es superponible al original. Los vectores \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 se usan como una base vectorial para describir la hoja de grafeno. Con los enteros (m, n) , se calcula el diámetro de los nanotubos con la siguiente ecuación:

$$d = \frac{a(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi} \quad (1.9)$$

donde $a = 1.42\sqrt{3}\text{Å}$ corresponde a la constante de red del grafeno. De la gran cantidad de combinaciones posibles de índices (m, n) que describen un nanotubo de carbono, existen dos que se diferencian del resto por no ser quirales: la configuración “zigzag” y la “armchair”. Esos nanotubos aquirales aparecen cuando las relaciones entre el ángulo quiral y los índices (m, n) son las siguientes:

1. Zigzag: $\theta = 0$, $(m, n) = (p, 0)$, donde p es un entero.
2. Armchair: $\theta = \pm 30^\circ$, $(m, n) = (2p, p)$ o (p, p) .

con el ángulo θ definido como:

$$\theta = \arctan \left(-\frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \right) \quad (1.10)$$

Para los MWNT, la forma de clasificarlos mediante los índices (m, n) resulta inadecuada debido a que cada capa de grafeno puede tener una orientación distinta, haciendo que una posible clasificación por índices termine siendo ambigua o incluso incorrecta pues la estructura de los nanotubos multipared es más complicada que la de los de una sola capa. Un primer ejemplo de estructura de MWNT es la estructura concéntrica (c-MWNT), que consiste en SWNT contenidos uno dentro de otro como muñecas rusas (fig. 1.6). Pueden tener cualquier número de paredes o capas empezando por 2. Como sabemos anteriormente, la distancia entre capas de grafeno en los tubos es mayor que en el grafito; sin embargo, estas distancias se puede acercar bastante en un MWNT hasta hacerse iguales si suceden 2 cosas:

Una es considerar un número muy grande de capas de grafeno concéntricas, pues tendríamos capas de grafeno con un radio tan grande que serían localmente planas para los átomos de carbono, teniendo regiones muy similares al grafito. El otro caso para los c-MWNT es cuando se tiene un facetamiento en las fronteras del tubo; es decir, cuando regiones de los tubos tienen una forma plana en lugar de seguir la curvatura de un cilindro. En tales casos, los átomos de carbono se acomodan como si estuvieran dentro de la red de grafito disminuyendo la distancia interplanar, cambiando la morfología local del nanotubo y por ende, sus propiedades físicas.

Otro tipo de estructura común en los MWNT es cuando las capas de grafeno forman un ángulo con el eje del tubo, es decir, no crecen paralelas como en los MWNT comunes (fig. 1.7). Estos nanotubos son llamados nanotubos de conos apilados (h-MWNT). El ángulo que forman las capas de grafeno varía entre 0 (donde están los c-MWNT) y 90° , en los que no se que se podría llamar propiamente un nanotubo sino más bien un nanofilamento. Otra característica que aparece generalmente en los nanotubos, es la formación de franjas periódicas de grafeno transversales al eje del tubo, dando una apariencia semejante al bambú, pues como en él se observan segmentos de nanotubos unos apilados sobre otros. Tal característica no es única de un tipo de nanotubo, sino aparece tanto en c-MWNT (cb-MWNT) como en h-MWNT (hb-MWNT). La cuestión en tales nanoestructuras es si se pueden seguir llamando nanotubos, pues es evidente que ya no tienen un interior completamente hueco como se esperaría de un tubo común, ya que se tienen segmentos huecos separados por las franjas transversales de grafito. Por tal motivo, parte de la comunidad científica considera mejor llamarlos nanofibras.



Figura 1.6. Nanotubo de carbono multipared del tipo c-MWNT. Monthioux *et al.*[12].

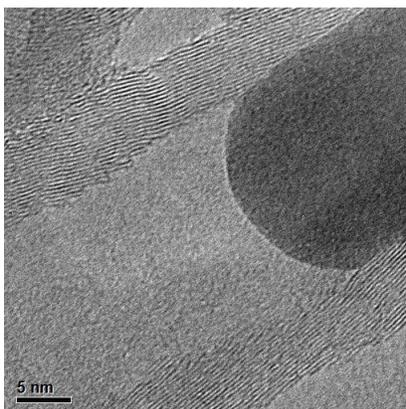


Figura 1.7. Nanotubo de carbono multipared del tipo h-MWNT.

1.3.5. Propiedades físicas

Una vez clasificados los nanotubos de carbono por su estructura, la siguiente tarea es hacer una descripción general de las propiedades de estos materiales.

Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono se derivan de las que se han estudiado en el grafeno. En el grafeno, de los cuatro orbitales que posee el carbono; un s y tres p , tres están

formando el enlace covalente entre sus vecinos y el que queda solo, un orbital p perpendicular al plano del grafeno, se combina con los demás orbitales p de la red formando las bandas de valencia y de conducción. Por su estructura hexagonal, estas bandas se tocan en el espacio recíproco, en los puntos K y K' de la zona de Brillouin (el punto medio entre las caras hexagonales en la red recíproca hexagonal), lo que hace al grafeno ser un semiconductor de gap cero (Belluci *et al.*[18]) (fig.1.8).

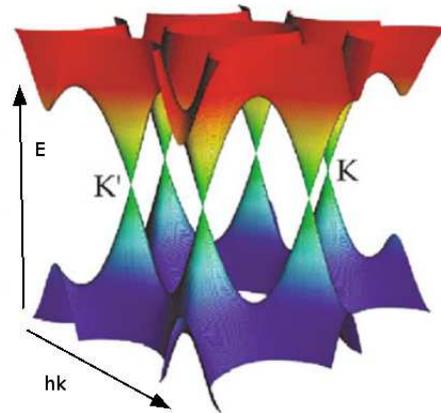


Figura 1.8. Estructura de bandas electrónicas en el grafeno. [18].

Cerca de esos puntos, las bandas tienen forma de cono (en contra de la relación común para electrones en un metal donde $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, los cuales forman paraboloides), donde la energía varía linealmente con el momento ($E = v_f \hbar k$), haciendo que los electrones tengan una velocidad independiente de su momento ($v_f = \frac{dE}{dk}$), una especie de constante c como la luz. Debido a esto, junto con la interacción de los electrones con el potencial del grafeno, aparecen nuevas cuasipartículas portadoras de carga, las cuales se mueven obedeciendo la ecuación de Dirac con una velocidad efectiva $v_f \approx c/300$, con c la velocidad de la luz. Estas partículas son llamadas fermiones de Dirac sin masa y pueden ser interpretados como electrones que perdieron su masa en reposo o neutrinos que adquirieron carga e .

Con estas características, la conducción eléctrica en el grafeno resulta ser muy alta, un transporte del tipo balístico (Geim y Novoselov [19]).

Ahora, para los SWNT los estudios teóricos sobre ellos muestran que sus propiedades eléctricas dependen de la forma en que se enrolló el grafeno para formar el nanotubo. Todos los nanotubos del tipo “armchair” son conductores metálicos y del tipo “zigzag” lo son aquéllos que cumplan que $m - n$ sea un múltiplo de 3, donde n , m son sus índices quirales[9]. De esto se puede obtener una ecuación que prediga cuando un nanotubo de carbono tiene comportamiento metálico en su conducción:

$$\frac{2m + n}{3} = \text{entero} \quad (1.11)$$

Los c-MWNT tienen una estructura electrónica más compleja debida a la interacción entre

cada SWNT contenido uno en otro. Medidas de resistencia efectuadas en c-MWNT muestran una relación logarítmica entre la disminución de la conductancia y el decremento en la temperatura, seguido de una saturación debajo de $T \approx 0.3K$ (Langer *et al.*[20]). Un experimento mostró que todos los c-MWNT tienen casi la misma conductividad de $G_0 = 2e^2/h$ [21], donde e es la carga del electrón y h la constante de Planck. Los c-MWNT aparentemente son conductores balísticos (el camino libre medio de un electrón en un nanotubo es mayor que la longitud de éste) a pesar de la interacción entre capas de grafeno.

Para los h-MWNT se ha encontrado que se comportan como semiconductores con un gap de banda de $0.44eV$ (Liu *et al.*[22]). Este comportamiento distinto a los c-MWNT puede ser explicado debido a que las capas de grafeno no se acomodan en forma paralela al eje del tubo, apareciendo una contribución eléctrica de la interacción entre capas a lo largo del tubo.

Propiedades mecánicas

Estudios con microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) han mostrado que los nanotubos de carbono son extraordinariamente flexibles y no se rompen fácilmente bajo una deformación mecánica. Por ejemplo, pueden ser doblados por molienda mecánica o introduciéndolos en resinas poliméricas (Bortz *et al.*[23]). Usando HRTEM para medir las amplitudes de la vibración de los tubos a diferentes temperaturas, investigadores pudieron medir indirectamente el módulo de Young de los nanotubos (Treacy *et al.*[24]). Ellos encontraron que los MWNT tienen un módulo de Young de $1.8TPa$, que es mucho más grande que el módulo de las fibras de carbono ($800GPa$). Mediciones directas usando microscopía de fuerza atómica encontraron valores en los MWNT de alrededor de $1.28TPa$ (Terrones y Terrones[25]).

Los nanotubos del tipo de conos apilados mantienen también una gran resistencia mecánica y han sido utilizados para reforzar matrices poliméricas, obteniendo mejoras en alrededor de un 30 por ciento de su resistencia[23].

Propiedades ópticas

El color aparente de los nanotubos de carbono es negro, pero cualidades del color o reflectancia respecto a la longitud de onda dependen de la topología y de la estructura electrónica. Por tanto, los nanotubos multipared son muy distintos ópticamente de los nanotubos de una sola capa, así como también del grafito o del carbono amorfo. A diferencia de los SWNT, el espectro óptico en el visible y el infrarrojo de los tubos multipared, no dependen de la quiralidad de la capa más externa o del radio o de la longitud del nanotubo (Lehman *et al.*[26]). Los SWNT poseen un espectro Raman muy rico en información sobre su estructura que ha sido utilizado como una forma de caracterización desde su descubrimiento (Thomsen *et al.*[27]).

1.4. Otras nanoestructuras no convencionales de carbono.

Los nanotubos de carbono no son las únicas estructuras que se pueden formar cuando las capas de grafito se deforman y curvan. Como se mencionó anteriormente, la confirmación de la existencia de fullerenos fue anterior al inicio del estudio exhaustivo de los nanotubos y posterior a ellos han aparecido cada vez más estructuras curvadas de carbono, todas ellas con propiedades y formas fascinantes, que involucra cada vez más estudios y métodos para su síntesis y caracterización.

1.4.1. Defectos en la estructura.

Una forma de visualizar la formación del C_{60} a partir del grafito, es imaginar que en una hoja de grafeno (una monocapa de grafito), se introducen defectos en la red de manera que en lugar de tener siempre anillos hexagonales a lo largo de la malla, aparecen ciertos anillos pentagonales sobre ésta, produciendo una ligera curvatura respecto al plano donde yacen los átomos y si son exactamente 12 pentágonos, la estructura se cierra de forma que se obtiene la molécula del fullereno (fig.1.4c). Usando este tipo de defectos es posible curvar el grafeno en muchas formas. Formalizando lo anterior con la ayuda de la geometría y la topología, se puede proponer una variedad de estructuras con propiedades sumamente interesantes. Para una superficie de grafito cerrada en la que no hay enlaces sueltos (cada átomo tiene 3 primeros vecinos) tiene que cumplirse la siguiente ecuación:

$$N_5 - N_7 - 2N_8 = 12(1 - g) \quad (1.12)$$

donde N_5 , N_7 y N_8 corresponden al número de anillos pentagonales, heptagonales y octagonales de carbono, respectivamente; g es el género de la estructura y se refiere a la topología o forma de la misma (Terrones[28]). Al aumentar el valor de g obtenemos estructuras cada vez más complicadas. El valor de g para una esfera es 0, mientras que para una dona es 1. De esta manera, g nos dice el número de agujeros que podemos tener en un arreglo. El que no aparezca el número de anillos hexagonales en esta ecuación es consecuencia de que tales anillos no modifican la curvatura de la red y por tanto tampoco su estructura. Ejemplo: si $g = 0$ y no hay anillos heptagonales ni octagonales, entonces el número de anillos pentagonales es 12, precisamente el número de anillos que hay en la molécula del fullereno. De hecho, se puede construir una estructura cerrada de grafito del tamaño que se quiera con solo tener 12 anillos pentagonales en la malla pues, como vimos, no importa qué tantos anillos hexagonales se tengan a excepción que sean más de 1.

1.4.2. Fullerenos concéntricos: *nanocebollas*

La formación de nanoestructuras de carbono constituidas por capas esféricas concéntricas de grafenos ha sido estudiada por varios grupos de investigación en el mundo[28]. Estas estructuras tipo “cebolla” constaban de capas sobre capas de grafeno, donde el centro de las “cebollas”, la molécula más pequeña era el C_{60} , lo cual implicaba que las moléculas mayores eran fullerenos gigantes. Sin embargo, como sabemos de la ecuación 1.12, para obtener una estructura cerrada de grafito basta con incluir 12 anillos pentagonales en una red hexagonal; el problema es que,

a tamaños grandes, estos fullerenos presentan un facetamiento (las caras se hacen planas) que se acentúa conforme el fullereno crece (fig. 1.9), lo que contrasta con las estructuras reportadas por los investigadores. Para solucionar esta discrepancia, varios grupos en el mundo empezaron a abordar este problema y se sugirió que posiblemente otro tipo de anillos de carbono o enlace era el responsable. En 1997, el problema de la esfericidad fue explicado por un mecanismo que demostraba cómo las partículas poliédricas se podían transformar en “cebollas”. Este mecanismo, propuesto por [25], consiste en mantener la topología esférica de un fullereno ($g = 0$ en la ecuación) añadiendo anillos heptagonales y también anillos pentagonales, además de los doce que ya existían (fig. 1.10). Este tipo de cambios en la estadística de los anillos puede tener lugar porque cuando se obtienen las “cebollas” gráficas se introduce mucha energía en el sistema.

De esta manera ha sido posible observar además de las “cebollas” huecas, nanocebollas rellenas de metales y carburos que podrían tener futuras aplicaciones informáticas ya que pueden ser utilizadas como centros de memoria magnética (al utilizar metales como Fe, Ni o Co) con la ventaja de tener una resistencia a la corrosión por las capas de fullerenos.

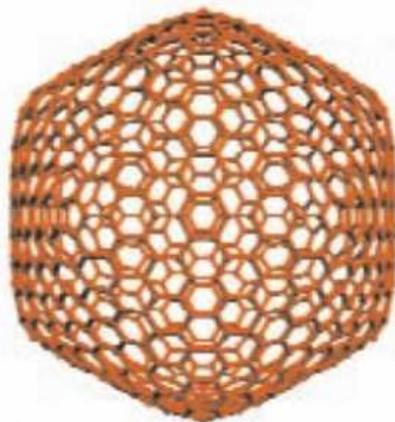


Figura 1.9. Fullereno gigante con 12 anillos pentagonales.[25].

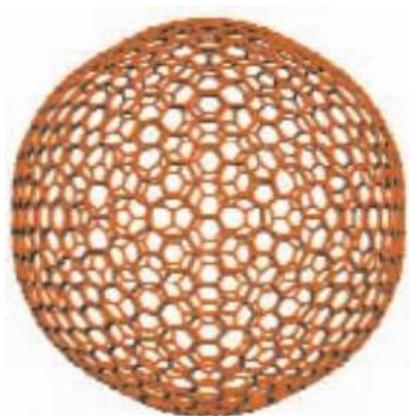


Figura 1.10. Fullerenos gigantes con defectos heptagonales y pentagonales.[25].

1.4.3. Nanotubos con múltiples terminaciones.

Los nanotubos de carbono con múltiples terminales fueron propuestos teóricamente como uniones tipo “Y” [2]. Estas estructuras tuvieron un gran interés debido a su potencial para ser usados en dispositivos electrónicos y de otros tipos. Hoy en día se busca producirlos en gran cantidad y así estudiar sus propiedades electrónicas.

La búsqueda del mejor método para la síntesis de estas estructuras ha llevado a recorrer los más diversos caminos, terminando con el reconocimiento de 3 principales rutas para la síntesis de estos materiales:

Primero, el uso de sustratos o moldes nanométricos. Segundo, el uso de haces de electrones para fusionar nanotubos de pared simple y así obtener estructuras tipo Y o X. Finalmente, diferentes síntesis con descarga de arco eléctrico o depósito químico de vapor (CVD) han producido los tipos de estructuras buscadas (Romo-Herrera [2]).

Ahora bien, la calidad y viabilidad en la producción de estos productos varía considerablemente: los nanotubos con múltiples terminaciones sintetizados con la técnica de molde presentan una pobre cristalinidad en sus paredes, es decir, las paredes no tienen estructura grafitica, están formadas de carbono amorfo, afectando profundamente el uso electrónico que se les pretendía dar. Por otro lado, la síntesis con haz de electrones es la única que ha mostrado la producción de “Y” y “X” con nanotubos de pared simple; sin embargo, su producción a gran escala está prácticamente descartada debido al alto costo que involucra la irradiación de electrones sobre cada par de nanotubos para formar un nanotubo tipo Y. Todo esto deja como vía más probable de síntesis de estas estructuras la utilización de métodos de crecimiento controlado con la ayuda de elementos que puedan actuar como precursores de la formación de múltiples terminales en las redes de nanotubos fabricados. Entre los elementos precursores de este tipo de nanoestructuras están el azufre [2] y el nitrógeno (Blank *et al.* [29]).

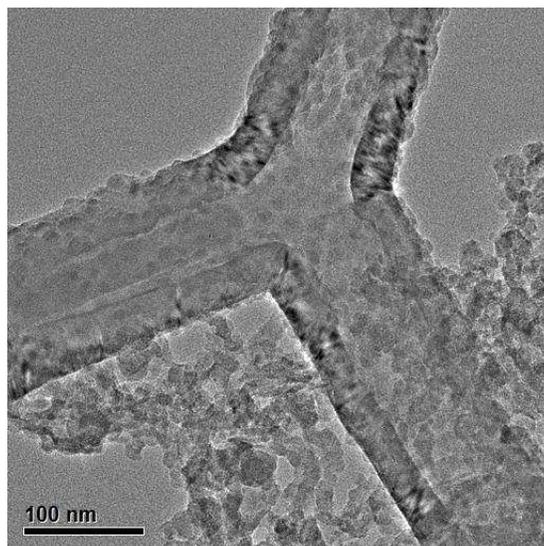


Figura 1.11. Nanotubo tipo Y sintetizado por arco eléctrico.

Capítulo 2

Parte experimental

2.1. Condiciones iniciales

El procedimiento utilizado en esta tesis fue diseñado por Saucedo *et al.*[30] para producir diferentes nanoestructuras de carbono, éste se sustenta en la creación de inestabilidades mecánicas y térmicas en el plasma del reactor al generar descargas de arco pulsadas y periódicas. Esto se logra introduciendo un ánodo discontinuo rotatorio de tal forma que controlando la velocidad angular, regulamos el tiempo de descarga eléctrica, obteniendo distintas frecuencias de descarga. La idea principal es mantener una inestabilidad en el plasma de manera que el ambiente que rodea a una partícula catalizadora (las partículas de metal que forman la mezcla catalítica y se evaporan al ocurrir la descarga eléctrica) contenga una variedad de gradientes de temperatura y de concentración de elementos químicos. Estos parámetros modificarían directamente la nucleación y el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

2.1.1. Reactor

La constitución del reactor es como se muestra en la figura 2.1 y a continuación se enlistan sus componentes:

1. Una campana de acero inoxidable, la cual se enfría con agua por medio de unas venas en su superficie externa. Cuenta con una conexión a una sistema de vacío e inyección de gases con el que se puede controlar la presión y el tipo de gas dentro de la campana.
2. Una ventana de observación con la cual también se tiene acceso al interior de la cámara para alinear el sistema. La ventana se cierra por medio de cuatro sujetadores de aluminio (clamp).
3. Una base externa que soporta a un motor eléctrico capaz de imprimir una velocidad angular. El motor puede girar en sentido horario o antihorario. El giro al ánodo es transmitido por el motor eléctrico por medio de una flecha de cobre conectada a un bloque aislante para protección del motor.

4. En el interior del reactor se ubica un sistema de ascenso y descenso de una punta afilada de grafito puro (cátodo). Este sistema puede barrer un pequeño arco sobre la mezcla catalítica depositada en el ánodo. El sistema se controla externamente.

La descarga de arco se lleva a cabo por medio de dos electrodos de carbono puro (grafito) conectados a una planta eléctrica industrial externa que da una corriente directa de 150 A. El cátodo es una punta afilada, mientras que el ánodo es un disco de grafito. El ánodo tiene una cavidad anular donde se deposita la mezcla catalítica. Una característica importante del reactor es que la mezcla catalítica se puede depositar en la cavidad anular del ánodo de en forma tal que se dejen espacios vacíos en la cavidad. Esto provoca que al girar el cátodo haya zonas en la mezcla donde hay descarga eléctrica y zonas donde no ocurre eso, haciendo que el arco eléctrico pueda ser pulsado y no sólo continuo durante los experimentos. La temperatura que se alcanza en el centro de la descarga es de alrededor de 5000°C . Esta temperatura es calculada en base a la temperatura de ebullición del carbono 4827°C , pues no es posible hacer una medición directa sobre el plasma. Medidas hechas con un termopar dan temperaturas de alrededor de 800°C en la superficie interior de la pared del reactor. Esto forma un gradiente de temperatura muy grande ($\approx 28000^{\circ}\text{C}/\text{m}$ promedio) que hace que las condiciones térmicas dentro del reactor sean muy extremas como se pretende.

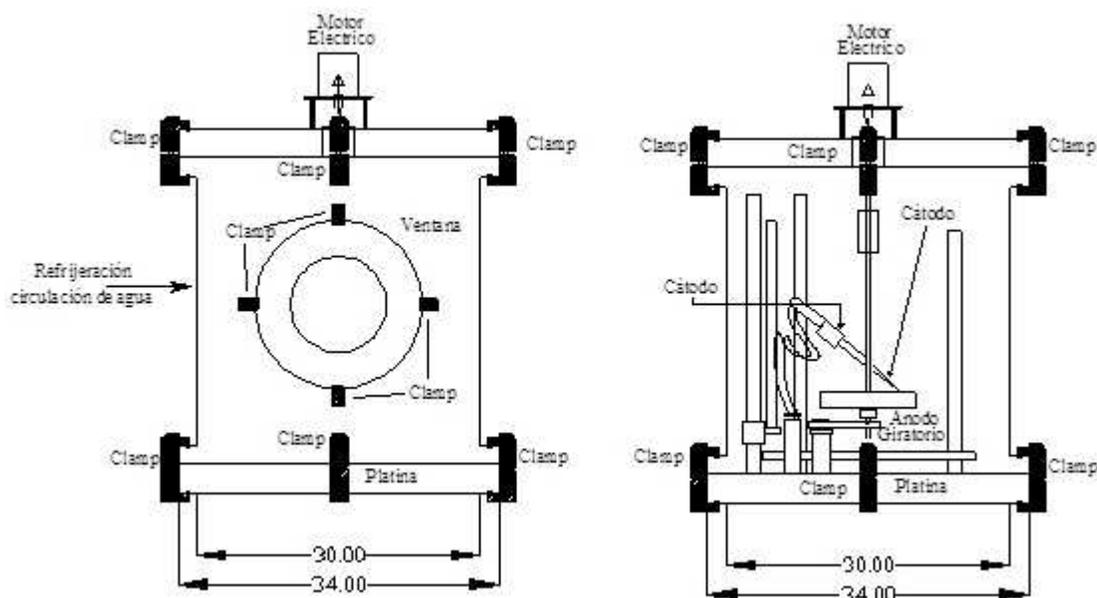


Figura 2.1. Esquema del reactor.

2.1.2. Atmósfera del reactor

Para montar el experimento en el reactor es necesario preparar la atmósfera donde la descarga eléctrica ocurre. Cuando Iijima sintetizó por primera vez nanotubos de carbono, utilizó argón como

atmósfera en su reactor[11], esto fue debido a las propiedades del argón de ser inerte químicamente y una conducción térmica aceptable. La desventaja principal que presenta utilizar este gas es que su costo es privativo para producir en gran escala tales estructuras. Un gas más barato que se puede utilizar para producir nanotubos es el hidrógeno. C. Liu *et al.*[31] utilizaron H_2 por primera vez de forma eficiente para producir nanotubos de carbono. El considerar al hidrógeno como gas de reacción, es debido a su alta conductividad térmica, el flujo de plasma es eficiente y produce un gradiente de temperatura que es crítico para el crecimiento de nanotubos de carbono. Además, el hidrógeno puede promover la vaporización de los metales catalíticos y mantener la superficie del catalizador limpia de encapsulamientos de carbono manteniéndolo activo. El hidrógeno presente puede reaccionar con el carbono para formar hidrocarburos de distinto tipo, esto ayuda a reducir la formación de carbono amorfo y con ello mejorar la calidad de los nanotubos, ya que éstos serán recubiertos en menor medida por el carbono amorfo, pues habrá menor cantidad por la formación de los hidrocarburos, los cuales pueden ser eliminados de forma sencilla mediante purificación con solventes orgánicos.

2.1.3. Catalizadores

Como se dijo anteriormente, la idea principal en este reactor es la producción de nanotubos de pared simple. La producción de estos nanotubos con este método requiere la presencia de catalizadores[31].

La mezcla catalítica se compone de los siguientes elementos:

- Azufre en polvo, Aldrich Chemical Company Inc., 99.999 %
- Grafito en polvo 200 mesh, Alfa Aesar, 99.9995 %
- Cobalto en polvo 325 mesh, Strem Chemicals, 99.8 %.
- Hierro en polvo 200 mesh, Strem Chemicals, 99 %.
- Níquel en polvo 300 mesh, Strem Chemicals, 99.9 %.
- Metil-celulosa, Aglomerante de la mezcla, Kleister.

Para la producción de nanotubos de pared simple la relación entre los elementos está dada en la tabla 2.1. Tal concentración inicial no es arbitraria, pues está basada en los trabajos de Saucedo *et al.*[30] para la producción de SWNT (de 3nm a 0.8nm de diámetro[1]) en el reactor.

Tabla 2.1. Mezcla catalítica 1D

Elemento	Fracción molar	Masa(gr)
C	0.947	10.00
Co	0.007	0.36
Fe	0.014	0.71
Ni	0.025	1.33
S	0.007	0.23

2.2. Variación de la concentración de azufre

Después del primer experimento que busca estudiar la producción de nanotubos de pared simple, se procederá a variar el otro parámetro de estudio, que en este caso es el azufre. Una gran cantidad de estudios señalan que el azufre cumple un papel fundamental en la síntesis y modificación de la estructura de los nanotubos. En este trabajo se modificó la concentración de azufre para ver el efecto que tiene en la síntesis de nanoestructuras de carbono en el cátodo del reactor. Las variaciones fueron aumentando la masa de azufre presente en la mezcla en 0.23g cada vez, de forma que la composición molar aumentara en 0.007 cada paso. Esto se hizo de forma que se pudiera tener un valor constante en el aumento del azufre y observar si se encontraba alguna saturación. La clasificación dada a cada experimento es en función de la concentración de azufre en la mezcla catalítica. De esta manera, los experimentos se clasificaron como: 2S, 3S y 4S. Todos los experimentos (incluyendo el 1D) se efectuaron a 200Torr de presión de hidrógeno, 360rpm de giro en sentido antihorario y con una corriente de 150A, tales parámetros se ajustaron a los que se tenía del trabajo anterior de Saucedo[1]. La temperatura en el reactor sólo es controlable mediante la refrigeración en las paredes del reactor y el tiempo de descarga, ya que tiempos largos en el experimento (alrededor de 1 hora de descarga continua) provocan que las paredes se calienten demasiado y sea necesario detener el experimento para evitar algún accidente.

Tabla 2.2. Mezcla catalítica 2S

Elemento	Fracción molar	Masa(gr)
C	0.939	10.00
Co	0.007	0.36
Fe	0.014	0.71
Ni	0.025	1.33
S	0.015	0.46

Tabla 2.3. Mezcla catalítica 3S

Elemento	Fracción molar	Masa(gr)
C	0.932	10.00
Co	0.007	0.36
Fe	0.014	0.71
Ni	0.025	1.33
S	0.022	0.69

Tabla 2.4. Mezcla catalítica 4S

Elemento	Fracción molar	Masa(gr)
C	0.925	10.00
Co	0.007	0.36
Fe	0.014	0.71
Ni	0.025	1.33
S	0.029	0.92

2.3. Caracterización

Una vez terminada la fase experimental, la caracterización de las muestras obtenidas se llevará a cabo usando 3 técnicas distintas: Microscopía electrónica de transmisión, Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía Raman. Con estas técnicas es posible obtener la mayor cantidad de información disponible para el análisis estructural y morfológico de las nanoestructuras de carbono sintetizadas en cada experimento.

2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión

En microscopía, el límite de resolución está definido como la mínima distancia en la cual dos estructuras pueden estar separadas y aún parecer dos objetos distintos. Ernst Abbe[32] demostró que el límite de resolución depende de la longitud de onda de la fuente de iluminación. A cierta longitud de onda, cuando la resolución excede su límite, la amplificación de la imagen resulta borrosa. Debido a la difracción y la interferencia, no es posible enfocar la luz como un punto perfecto. De hecho, lo que se obtiene al tratar de enfocar la luz es una imagen con un diámetro más grande que la fuente, un disco compuesto de pequeños anillos concéntricos con una intensidad que disminuye

respecto al centro, una difracción de Fraunhofer para una apertura circular. Esto es conocido como el disco de Airy (fig. 2.3a). La intensidad de la luz del disco tiene una distribución radial que sigue como:

$$I = I_0 \left(\frac{J_1(ka\text{sen}\theta)}{ka\text{sen}\theta} \right)^2 \quad (2.1)$$

con k , el número de onda, a el radio de la apertura y θ el semiángulo entre la apertura y el punto donde se hace el enfoque. El primer frente de onda contiene el 84 % de la energía de la luz y la intensidad de los subsecuentes frentes de onda decae rápidamente. Generalmente, el radio del disco de Airy es definido como la distancia entre el pico de primer orden y su frontera, es decir, el primer cero en la función de Bessel de la ecuación 2.1 (fig. 2.3b). Este valor ocurre cuando $ka\text{sen}\theta \approx 1.22\pi$ dando una relación para una lente de diámetro D y distancia focal f como:[33] (fig.2.2)

$$d = 1.22 \frac{\lambda f}{D} \quad (2.2)$$

Cuando el centro de dos picos primarios están separados por una distancia igual al radio del disco de Airy, los dos objetos pueden ser distinguidos entre sí. La resolución en un sistema óptico perfecto puede ser descrito matemáticamente por la ecuación de Abbe (Zhou *et al.*[32]):

$$d = 0.612 \frac{\lambda}{n\text{sen}\theta} \quad (2.3)$$

donde

- d = resolución.
- λ = longitud de onda de la fuente de iluminación.
- n = índice de refracción del medio entre el lente y el punto de observación.
- θ = la mitad de ángulo del cono de luz desde el plano de la muestra aceptado por el objetivo (la mitad del ángulo de apertura en radianes) $n\text{sen}\alpha$ es llamado normalmente la apertura numérica (NA) y es igual a $D/2f$ en una lente esférica.

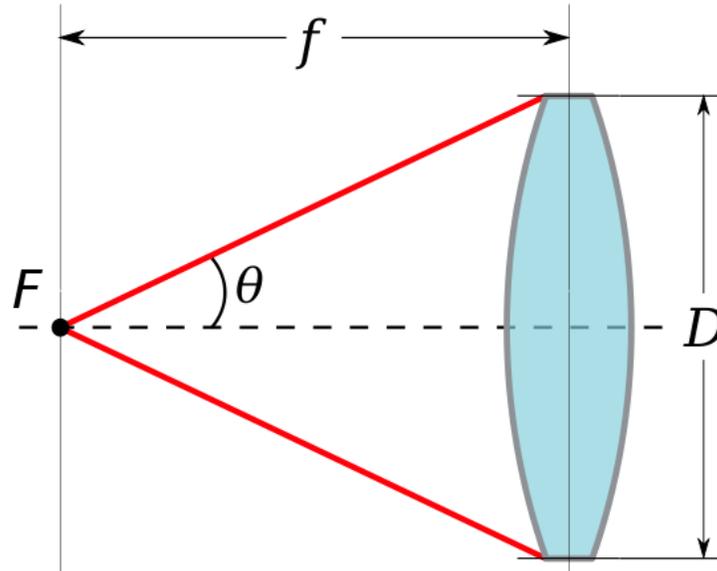


Figura 2.2. Resolución óptica.

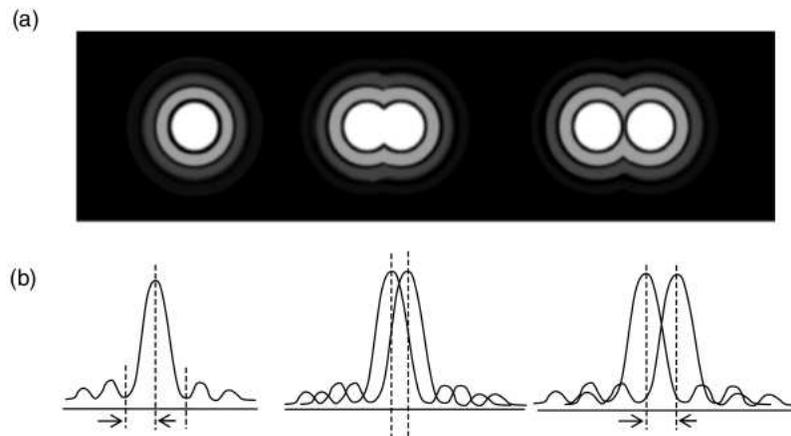


Figura 2.3. Disco de Airy.[32].

Sustituyendo la fuente de iluminación y la lente condensadora en un microscopio de luz por un haz de electrones y lentes electromagnéticas, el primer microscopio electrónico de transmisión fue construido alrededor de 1930 por Ernst Ruska, quien ganó el premio Nobel de Física en 1986. En un microscopio electrónico de transmisión convencional (fig. 2.4), una muestra delgada (5-500nm) es irradiada por un haz de electrones de densidad de corriente constante. El voltaje de aceleración común en un MET oscila entre 100 y 500kV, donde a mayor voltaje se tiene mejor resolución, pues su longitud de onda asociada es menor.

Los electrones en un MET son emitidos por un cañón (ver parte superior de la figura 2.4) mediante efecto termoiónico, Schottky (agregar un voltaje a un cañón termoiónico para aumentar la eficiencia en la emisión) o emisión de campo (emisión de electrones sin calentar el cañón, por efecto de un campo eléctrico aplicado y las dimensiones del sistema). Este último es usado cuando se quiere un gran brillo y coherencia en la emisión, pues tiene un rendimiento superior a los dos anteriores. Después de que el haz de electrones se emite en el cañón, un sistema de tres o cuatro lentes condensadoras permite una variación en la apertura de iluminación y en el área de la muestra que es iluminada. El haz de electrones que atraviesa la muestra y lleva la información de su estructura, se enfoca para formar una imagen en una pantalla fluorescente mediante un sistema de 6 u 8 lentes electromagnéticas (lentes objetivas, lentes proyectoras, lentes magnificadoras y lentes para corregir aberraciones si se dispone de ellas). La imagen se puede guardar ya sea mediante la exposición directa de una placa fotográfica o digitalmente mediante una pantalla fluorescente conectada a una fibra óptica que va a una cámara CCD.

Los electrones interactúan fuertemente con los átomos mediante dispersión elástica e inelástica. Por esto, las muestras deben ser muy delgadas, en una razón de 5-100nm por 100kV de voltaje de aceleración, aunque esto varía de acuerdo a la densidad, composición y resolución buscada. Para los nanotubos de carbono, la mejor preparación para MET consiste en depositar una gota de una solución de nanotubos de carbono en alcohol etílico, previamente dispersada con la ayuda de ultrasonido, sobre una rejilla de cobre para transmisión. Al evaporarse el alcohol, los nanotubos se depositan sobre la rejilla, la cual tiene una película de carbono amorfo con hoyos que sirve de soporte para los nanotubos depositados, pues los nanotubos que queden depositados entre los hoyos, sujetos por sus extremos sobre la película pueden ser observados en el microscopio sin que haya pérdida de contraste por la película.

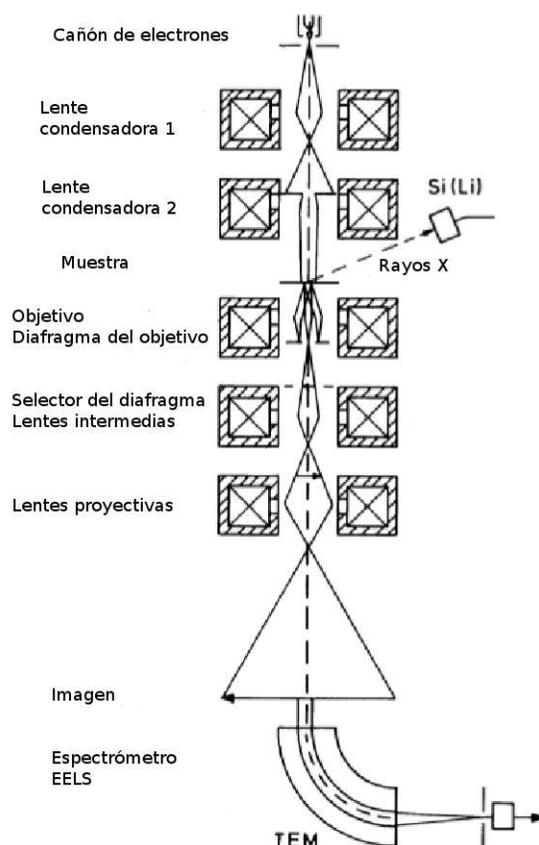


Figura 2.4. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión. (Williams y Carter[34])

El microscopio de transmisión utilizado en esta tesis es Fei Tecnai G2-F30 a 300kV con una resolución de línea de 0.102nm. Las mediciones en las micrografías se hicieron con el programa Digital Micrograph de Gatan.

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido es uno de los más versátiles instrumentos disponibles para el estudio y análisis de la morfología, microestructura y composición química de la infinidad de materiales existentes, pues puede trabajar con muestras desde dimensiones nanométricas, hasta del tamaño de milímetros en condiciones de alto vacío o presión ambiente. Un microscopio electrónico de barrido utiliza un haz enfocado de electrones que barren sistemáticamente la superficie de la muestra analizada, produciendo un gran número de señales (fig. 2.5).

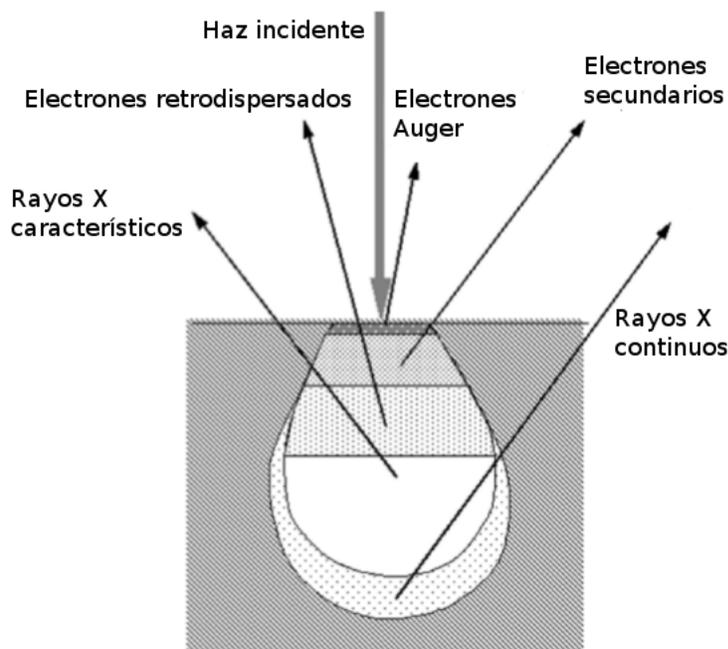


Figura 2.5. Señales producidas en un MEB. [32].

De estas señales, la utilizada en esta tesis es:

1. Electrones secundarios. Éstos se producen debido a los choques que tienen los electrones provenientes del haz que incide sobre la muestra. La energía de un electrón del haz es suficiente para provocar que electrones del material sean expulsados de sus átomos, provocando una emisión de electrones de la muestra. Son utilizados principalmente para la observación topográfica de la muestra, es decir, para ver la textura y morfología. La imagen topográfica depende de cuántos de los electrones secundarios alcanzaron el detector, de modo que en aquellas regiones donde los electrones no llegaron al detector, la imagen generada tendrá sombras o será más oscura en contraste respecto a las otras zonas donde sí hubo señal. Una señal de electrones secundarios puede tener una resolución del orden de 10nm hasta 2nm.

El análisis por MEB en esta tesis se hizo con un microscopio Fei DualBeam NOVA 200 Nanolab.

2.3.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es usada comúnmente para analizar SWNT porque es una de las herramientas más sensibles para estudiar nanoestructuras, ya que permite comprender estructura tamaño y propiedades físicas de éstas y requiere una preparación de muestras mucho más sencilla

que las otras técnicas como MET o MEB.

El análisis por espectroscopía Raman se basa en un examen de la luz que es dispersada por un material al que se le hizo incidir un haz de luz monocromático. Cuando un fotón incide en una molécula con dos niveles E_1 y E_2 , hay tres posibilidades de emisión[33]:

- Un electrón que se encuentra en un estado inicial E_1 brinca a un estado prohibido y después decae a un estado E_2 mayor que el estado E_1 . Esto provoca la emisión de un fotón con una frecuencia menor que la inicial. Esta línea espectral recibe el nombre de Stokes.
- Un electrón en un estado E_1 o E_2 salta a un estado prohibido y después decae a su estado inicial. El fotón emitido tiene la misma frecuencia que el incidente. Esto se le conoce como dispersión Rayleigh.
- Un electrón de un nivel E_2 salta a un nivel prohibido y luego decae a un nivel E_1 más bajo que el inicial. El fotón emitido tiene una frecuencia más alta que el incidente y a esa línea espectral se le conoce como Anti-Stokes.

Este fenómeno en el que una línea espectral se convierte en 3 (o más dependiendo de la molécula) se le conoce como dispersión Raman. El espectro Raman usual involucra solamente interacciones con fonones del material, de forma que será independiente de la estructura electrónica y de la energía del laser. La señal Raman normalmente es débil, pero cuando la frecuencia del láser usado coincide con alguna de las transiciones electrónicas del material, la intensidad de la señal es amplificada [1]. El espectro Raman de los nanotubos de carbono es muy rico en información (fig. 2.6) y puede ser usado para caracterizar aspectos en diferentes tipos de muestras: nanotubos aislados, en racimos y purificados. La señal de un espectrómetro Raman depende fuertemente de la energía de excitación del láser debido a que solo los nanotubos en resonancia con la energía del láser tienen una señal de Raman amplificada (Torio *et al.*[4]). Por esta razón, la espectroscopía Raman es la técnica de caracterización óptica dominante en la investigación.

El espectro Raman típico de un SWNT es en términos generales el siguiente:

1. Un pico de baja frecuencia ($< 200\text{cm}^{-1}$) asignado al modo radial de vibración (RBM). Este pico está ausente en el espectro del grafito y es la firma básica de los SWNT. La frecuencia de este modo depende sólo del diámetro del tubo, pero los índices quirales de los nanotubos pueden ser inferidos mediante la información proporcionada en la tabla de Kataura de excitaciones permitidas y usando la ecuación que relaciona los diámetros con los índices quirales (1.9). Debido a que la frecuencia RBM es inversamente proporcional al diámetro del tubo, ésta no puede ser detectada fácilmente para tubos con diámetro mayor a 2nm.
2. Un grupo de picos alrededor de 1340cm^{-1} , llamada “la banda D”, está asignada a la presencia de desorden en los materiales grafiticos que presentan hibridación sp^2 en sus enlaces. El origen de la banda D en los nanotubos es como la medida del “desorden” al igual que en el grafito, ya que se amplifica al tener vacancias o sustituciones en la red de átomos de carbono que forman el nanotubo. Además, es conocido que para SWNT aislados, la banda D se descompone en 2 bandas cuya separación depende de la energía del haz incidente.

3. Un grupo de picos entre $1550 - 1600\text{cm}^{-1}$ constituye la banda G. En el grafito, existe un único pico a 1582cm^{-1} y corresponde a la vibración tangencial de los átomos de carbono (una vibración en la superficie del nanotubo). Este pico es una buena medida de la “grafitización” de la muestra. En los nanotubos, esta banda se descompone en 2 partes: $G+$ y $G-$ debido al confinamiento de la vibración en la dirección ortogonal al eje del tubo y tangencial a su superficie. Puesto que la banda $G+$ corresponde al desplazamiento a lo largo del eje del tubo, es independiente del diámetro. Lo opuesto a la banda $G-$, que corresponde a los desplazamiento en la circunferencia. La banda $G-$ tiene una forma distinta dependiendo si el tubo es metálico o conductor.
4. Una línea presente a los 2600cm^{-1} que es interpretada como el segundo armónico de la banda D. Es llamado G' o a veces, D' o $2D$. La banda G' es indicativo de un orden de largo alcance en la muestra, es un proceso de dispersión de segundo orden que resulta en la creación de fonones inelásticos.
5. Otros términos de segundo orden están presentes en la región de $1700 - 1800\text{cm}^{-1}$, pero no tienen mucha atención debido a su baja amplitud.

La señal Raman, que se obtiene de los nanotubos dependerá de las características de la muestra analizada, ya que si esta es pobre en SWNT, la intensidad de los picos será muy pequeña para ser observada. La posición de los picos no cambia respecto a la frecuencia del láser y sólo es su intensidad la que se ve afectada[35]. El equipo utilizado para todas las muestras analizadas es de la marca Horiba Jobin Yvon, modelo Labram HR 800.

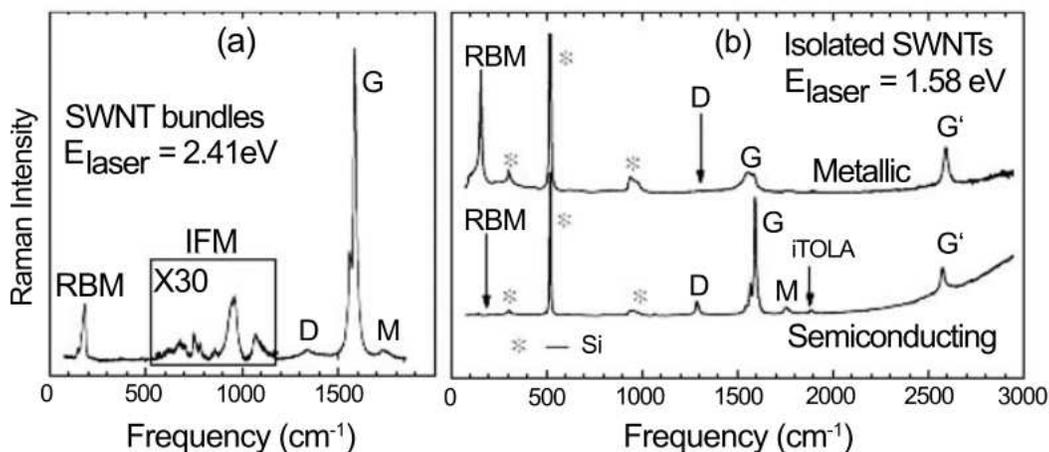


Figura 2.6. Ejemplo de un espectro Raman de nanotubos de carbono. (Thomsen y Reich[27]).

Capítulo 3

Concentración 1D. Resultados y discusión.

Este experimento se hizo a 200torr de presión con 150A de corriente y con 360rpm de giro en sentido antihorario. La mezcla catalítica que se utilizó está reportada en la tabla 2.1 con la concentración de azufre de 0.007 molar.

3.1. Microscopía electrónica de transmisión.

Se prepararon varias rejillas de cobre para transmisión con película de carbono amorfo con hoyos. La muestra se recolectó de la telaraña que se forma en el reactor al realizar el experimento y se depositó en la rejilla mediante una disolución de los nanotubos en alcohol etílico utilizando ultrasonido para dispersarlos.

En la fig. 3.1a se observan los nanotubos saliendo entre dos islas de carbono amorfo con partículas catalizadoras. Se observa una gran producción de carbono amorfo, típico en el método de descarga de arco eléctrico, la muestra se decidió no purificar para tratar de conservar la estructura intacta en los nanotubos y no dañarlos durante la purificación. La presencia de tal cantidad de carbono amorfo habla de una producción parcial de SWNT en el reactor. La telaraña creada en este reactor no es de la mayor calidad posible, pues contiene una gran parte de nanopartículas de metal y carbono no grafitico. La búsqueda del mayor rendimiento con el menor costo ha estado presente desde el descubrimiento de los mismos nanotubos. La utilización de electrodos giratorios ha mostrado un aumento en la producción y calidad de nanotubos sintetizados (Jong Lee *et al.*[36]). En este experimento tenemos producción parcial acorde a las características de la técnica usada y de las condiciones impuestas en el reactor. Estudios por análisis termogravimétricos (que no se hicieron en este trabajo) nos darían una cuantificación de la producción parcial de los nanotubos producidos. En las figuras 3.1b y 3.1c se muestra una amplificación de imagen en los nanotubos de carbono encontrados y se procedió a medir su diámetro por la parte central del nanotubo. Las mediciones iniciales que se ven en las figuras mencionadas anteriormente dan valores promedio entre 4 y

4.40nm para una muestra de 60 SWNT. Las imágenes tomadas por MET muestran una película de carbono amorfo rodeando a los nanotubos, este fenómeno ha sido reportado por varios grupos de investigación, como menciona Eres *et al.*[37], en la producción de nanotubos por descarga de arco eléctrico. La presencia de esta película en los nanotubos de carbono limita considerablemente la observación de su estructura por MET, pues disminuye el contraste que se puede tener en la imagen para discernir si la pared del nanotubo de carbono que se observa consiste en una o pocas capas de grafeno. Este carbono amorfo es un subproducto normal en el método de descarga de arco eléctrico y es eliminado cuando los SWNT son purificados por tratamiento térmico y ácido. No se recurrió aquí a un método de purificación debido a que éstos tienen la desventaja de dañar las paredes de los nanotubos y afectarlos severamente en caso de que tengan defectos, pues se vuelven más reactivos en estas zonas. Además, la purificación con ácidos remueve las partículas catalizadoras, perdiendo la información de cómo surgen los nanotubos ya que los modelos predicen que surgen de las partículas catalizadoras.

Por otra parte, es conocido que en este tipo de síntesis no es posible descartar la formación de nanotubos de pocas paredes, (nanotubos de doble pared, por ejemplo), así que de las mediciones hechas por MET, podemos tomar los diámetros observados como de probables SWNT sin tener certeza completa, pues la distancia entre capas es de 0.34nm y en las imágenes obtenidas, la pérdida de contraste por el carbono amorfo puede cubrir ese intervalo. Otra circunstancia que afecta la medición del diámetro de los nanotubos de carbono es que los nanotubos sintetizados tienden a agruparse formando cuerdas de nanotubos, es decir, varios nanotubos se agrupan entre sí formando un tubo más grande compuesto de nanotubos de carbono, dando una forma semejante a una cuerda y que al ser observados en MET, las fronteras de los nanotubos se traslapan dando imágenes de tubos más grandes o pequeños que los reales. En las imágenes 3.1b y 3.1c, se observan que en los nanotubos donde se hicieron las mediciones los nanotubos se agruparon en cuerdas. El posterior análisis del espectro Raman de la muestra da mayor información respecto a los diámetros y la cualidad de tener una sola capa de grafeno en su pared (SWNT) de los nanotubos sintetizados.

En las imágenes de las figuras 3.2a y 3.2b se observan partículas catalizadoras (encerradas en círculos en las imágenes) que pueden identificarse como las semillas de los nanotubos de carbono tal como los modelos teóricos mencionados en el primer capítulo predicen su crecimiento. Estos modelos sugieren que el crecimiento se da durante el vuelo de la partícula catalizadora en el plasma formado por la descarga, que al enfriarse da la formación de los nanotubos. Tenemos que el depósito de las partículas con los nanotubos en el reactor se realiza al mismo tiempo que la del carbono amorfo que no formó estructuras grafiticas, rodeando a los nanotubos con sus partículas semilla.

Después del análisis de distintas zonas de la muestra, se procedió a construir una distribución de los diámetros encontrados. Los valores de la tabla 3.1 y la gráfica 3.3 muestran que la mayor población de nanotubos están en el diámetro alrededor de 4.39nm y que sigue una distribución cercana a una normal (un valor central y una disminución en la frecuencia simétricamente respecto a los valores mayores o menores al valor central). La media se corre hacia valores mayores a este valor debido a que tenemos producción de nanotubos con diámetros mayores a la moda. Esta distribución en los diámetros habla de una síntesis uniforme, se tiene la mayor producción de los nanotubos en la región de 4.21nm a 4.41nm, un intervalo de 0.20nm donde los nanotubos están siendo sintetizados en mayor parte. Con estos datos se puede hablar de una síntesis parcial de nanotubos, debido a la gran presencia de carbono amorfo, pero un margen estrecho en el diámetro de los mismos. Estas

variables juegan un gran peso en la producción a gran escala de los nanotubos de carbono, pues en este caso tenemos una producción con gran cantidad de subproductos, pero una selectividad en los diámetros de los nanotubos. Los valores obtenidos en este experimento buscan completar los trabajos en [1] donde sólo se tenían registros de diámetros por Raman. El uso único de la microscopía electrónica de transmisión para obtener la distribución de diámetros de SWNT en un experimento está prácticamente descartada debido a lo pequeña del área que puede cubrir el microscopio (el haz de electrones tiene un grosor de $1nm^2$) y lo costoso que es su operación. Por tal motivo, la técnica de MET es más bien un complemento en la estimación de la distribución de diámetros de SWNT obtenidos en algún experimento (que generalmente se hace con Raman), pues de esta forma lo han manejado autores como Su *et al.* en [38] o Jeong *et al.* en [39]. En este trabajo, la idea de utilizar una distribución de diámetros en MET fue poder tener una mejor comprensión en la producción de nanotubos de pared simple. La gráfica de los datos está en la figura 3.3.

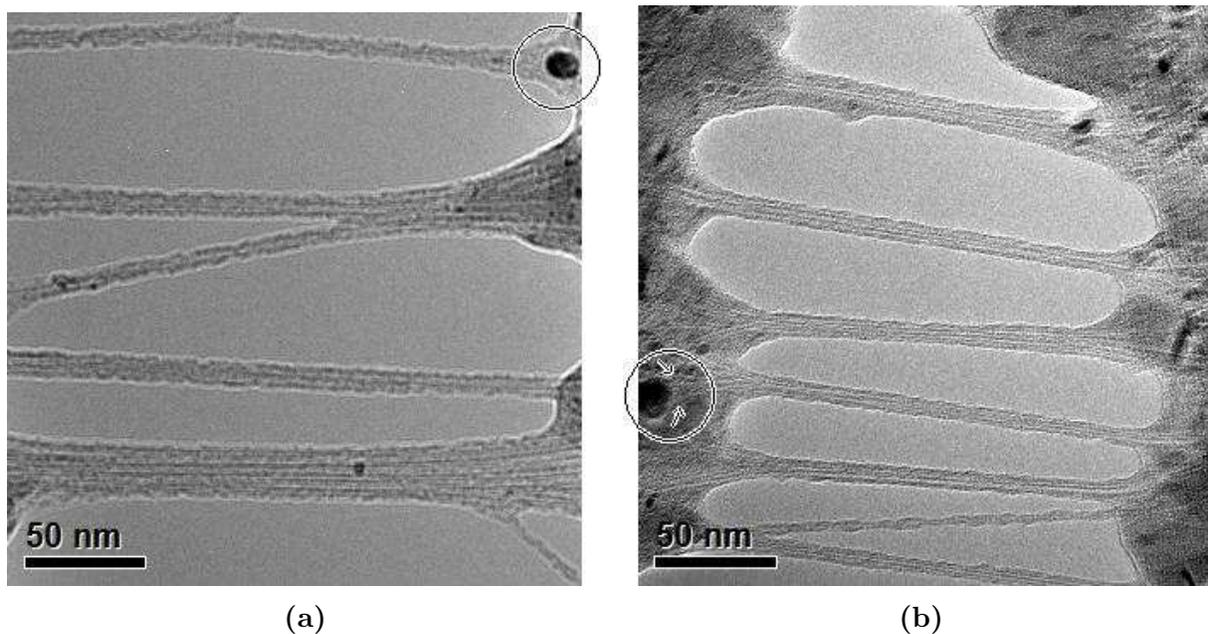


Figura 3.2. Imágenes de MET de partículas catalizadoras en la concentración 1D. En a) y b) se observa el crecimiento a partir del catalizador en distintas áreas de la muestra.

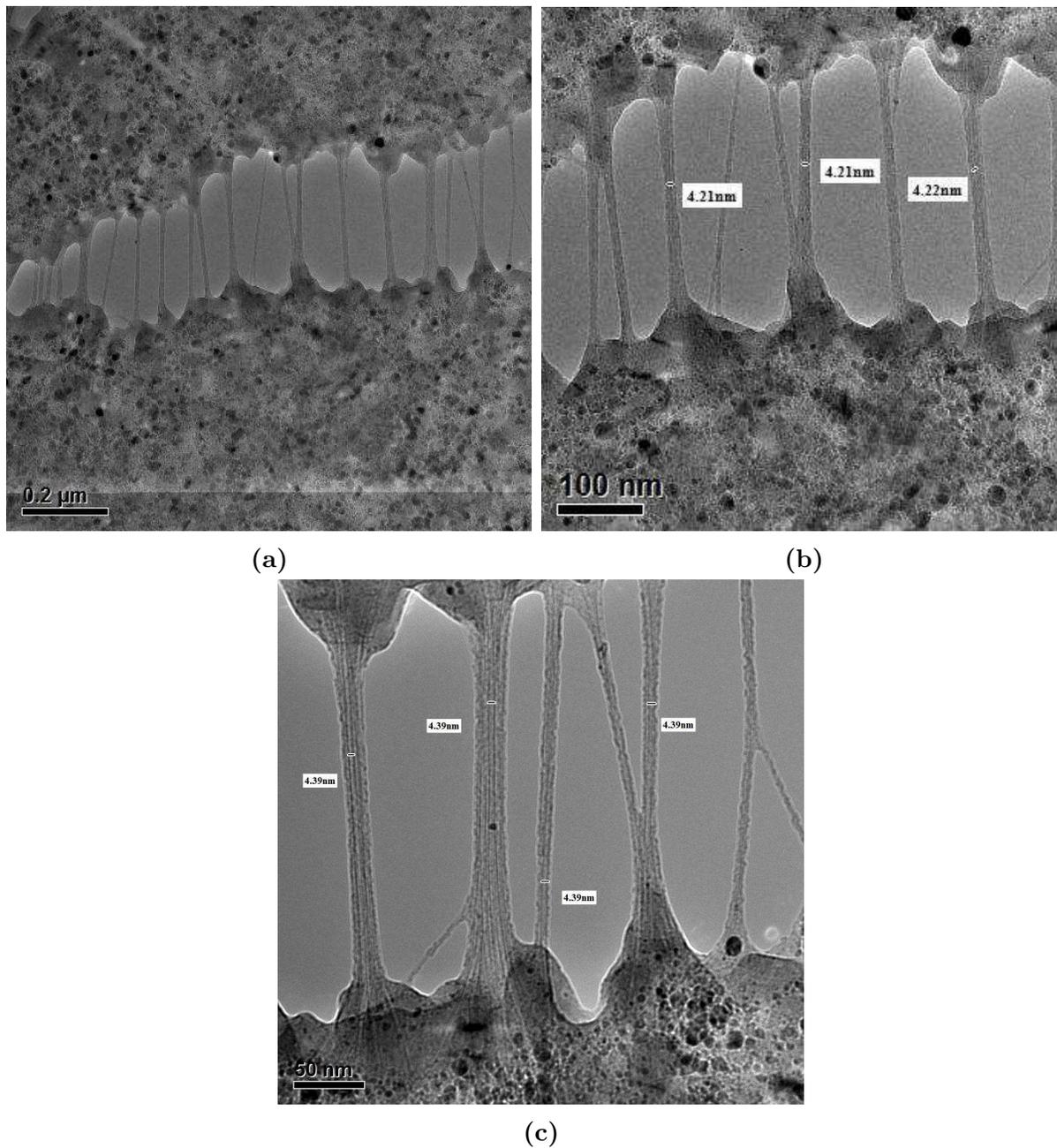


Figura 3.1. Imágenes de nanotubos producidos en la concentración 1D. a) Vista general de los nanotubos. b) y c) Vista particular y medición de diámetros.

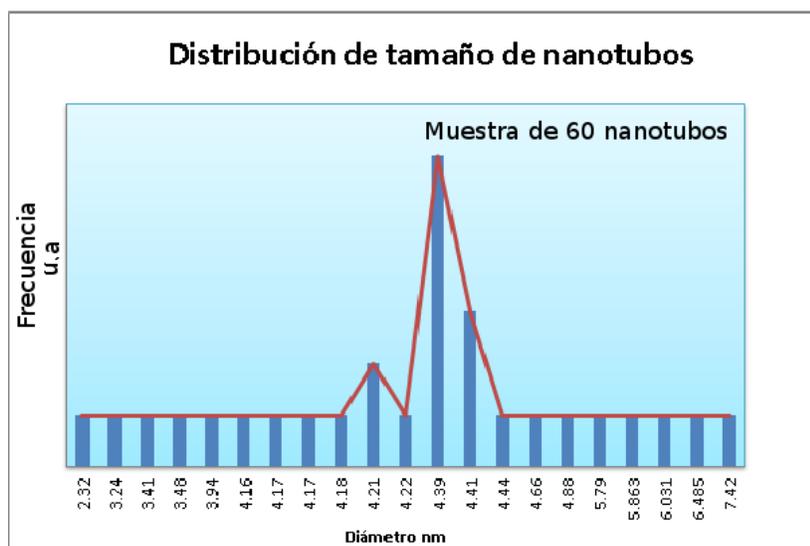


Figura 3.3. Distribución de diámetro de nanotubos

Tabla 3.1. Distribución de nanotubos de carbono encontrados por MET

Diámetro máximo	Diámetro mínimo	Moda	Media ponderada	Desviación estándar
7.42nm	2.32nm	4.39nm	4.51nm	1.00nm

3.2. Espectroscopía Raman

La muestra obtenida directamente (sin ningún tratamiento de purificación) del reactor se llevó a analizar por Raman. Los datos obtenidos se muestran en la figuras 3.4a y 3.4b. La fig. 3.4a muestra el espectro completo de la muestra analizada. En ella están presentes las bandas D y G características de los materiales grafiticos. Al hacer el análisis de tales bandas, notamos que el pico correspondiente a la banda G se descompone en tres componentes: G^+ , G^- y G^0 . Esta descomposición es única para los SWNT y no está presente en el grafito o carbono amorfo, como podría estar la pura banda G o la D[27]. Con esta descomposición de la banda G en tres componentes tenemos una gran evidencia de la presencia de SWNT en la muestra. Una región del espectro Raman que es de mucha ayuda en el análisis de SWNT es la región RBM. En la fig. 3.4b está dicha región. En los SWNT, las vibraciones en el diámetro del tubo (*radial breathing mode*) pueden ser medidas con espectroscopía Raman dando señal en la región descrita. Cada SWNT emitirá una frecuencia distinta que dependerá de su diámetro, lo que permite hacer una primera clasificación en el tamaño de los SWNT por su espectro Raman en la región RBM. Por el origen de esta señal, es evidente

que solo los SWNT pueden tener una respuesta de este tipo de entre todo los materiales grafiticos, haciendo que la región RBM sea una huella de la presencia de tales nanoestructuras.

En la figura 3.4b está presente el espectro RBM de la muestra de esta concentración. En ella se ha hecho el análisis necesario para encontrar las frecuencias que componen la señal. Estas frecuencias corresponden a los picos de las curvas que están en la parte inferior de la gráfica. Con los picos del espectro de la región RBM se obtienen los diámetros de SWNT usando la ecuación[27]:

$$D_{SWNT} = \frac{227cm^{-1}nm}{\omega} \quad (3.1)$$

donde ω es el número de onda (en cm^{-1}) de uno de los picos encontrados por el análisis. Con los datos de Raman y usando la ecuación 3.1 es posible establecer una relación de los valores para los diámetros de los nanotubos. Dicha relación está descrita en la tabla 3.2, donde tenemos diámetros desde 2.29nm hasta 0.57nm.

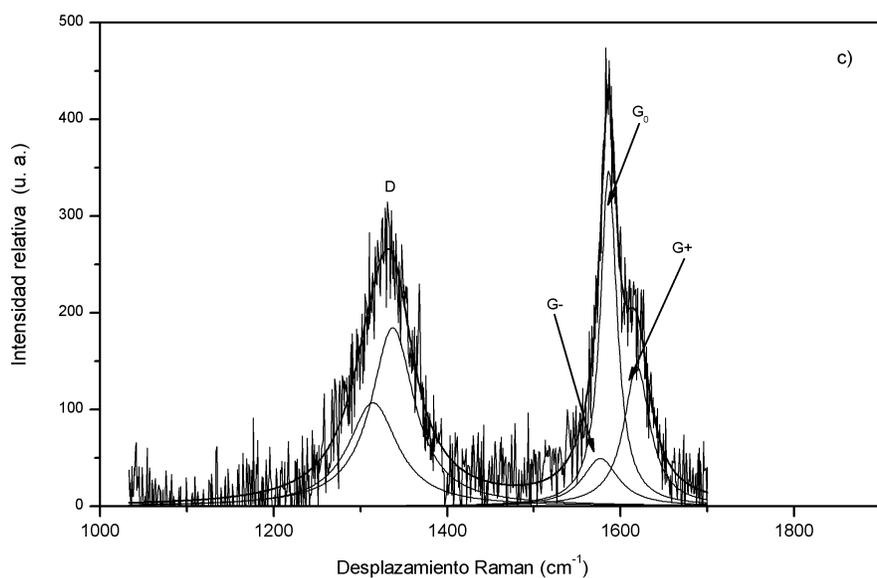
Las imágenes de MET señalan que tenemos evidencia de formación de cuerdas de nanotubos de carbono. El análisis por espectroscopía Raman de SWNT presentes en cuerdas de nanotubos y en forma individual ha sido estudiado por varios investigadores. O'Connell *et al.* en 2004[40] estudiaron los efectos del agrupamiento en cuerdas de los SWNT en la señal RBM de Raman de ellos. En su trabajo se encontró que la formación de cuerdas no modifica sustancialmente el espectro RBM de los SWNT, por lo que los diámetros que se obtuvieron en la tabla 3.2 son confiables. La forma del espectro RBM de este trabajo coincide con el reportado por O'Connell en su artículo (fig. 3.5b) dando la evidencia que los SWNT sintetizados en este trabajo se aglomeraron en cuerdas.

Comparando las tablas 3.1 y 3.2 se ve que no hay diámetros de SWNT que aparezcan en las dos. La desventaja principal de usar RBM para analizar los SWNT presentes en una muestra es que la señal depende en forma inversa al diámetro de los nanotubos, haciendo que tubos de radio mayor a 2nm no puedan ser reconocidos con facilidad con esta técnica, al tiempo que reconocer tubos de diámetros del orden de 2nm o menor por MET resulta un gran desafío por el carbono amorfo presente en la muestra y por el aglomeramiento en cuerdas que presentan los nanotubos. Aún así, la información principal que nos dan ambas técnicas es la fuerte evidencia de la producción de SWNT.

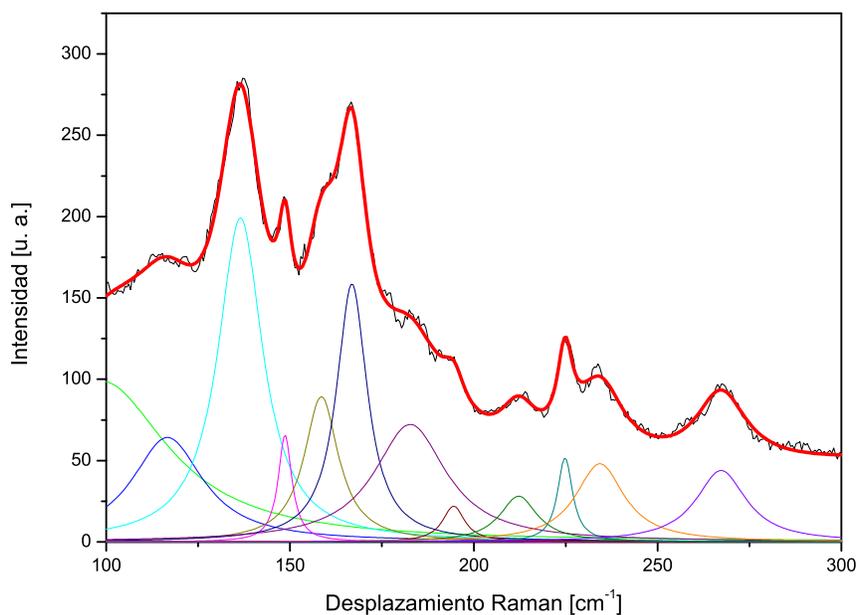
Se tiene que considerar en el análisis que el tamaño de la muestra vista por MET y Raman son distintos. En MET, el diámetro del haz de electrones es del orden de nanómetros, mientras que en Raman el diámetro del láser es de micras, por lo que el área estudiada con Raman es mucho mayor a la de MET. Una primera impresión de esto es que en MET se podrían encontrar con más facilidad los tubos de diámetro igual o menor a 2nm, pero debido a las condiciones en nuestro experimento, tales nanotubos son muy difíciles de distinguir en las imágenes de MET por el carbono amorfo que los recubre y por la superposición entre ellos. Por otra parte, el carbono amorfo no afecta la señal RBM de los SWNT analizada por Raman, por lo que la señal de nanotubos de diámetros pequeños es observable en Raman, cosa que es más complicada en MET y por consecuente, los resultados que se obtuvieron.

Tabla 3.2: Diámetros de SWNT a partir del espectro RBM de Raman para la muestra 1D.

Número de onda (cm^{-1})	Diámetro (nm)
98.720	2.299
116.670	1.946
136.513	1.663
148.640	1.527
158.531	1.432
166.845	1.361
182.722	1.242
194.519	1.167
212.197	1.070
224.829	1.010
234.315	0.969
267.294	0.849
393.185	0.577



(a)



(b)

Figura 3.4. Espectro Raman de los nanotubos sintetizados en la concentración 1D. a) Espectro completo. Se observan las bandas D y G correspondientes a los materiales gráfiticos. En la banda G se aprecia la separación en las bandas G^+ , G^- y G^0 propias de los SWNT. b) Región RBM. En esta gráfica está la región RBM de la muestra. En la parte inferior están las curvas con los picos correspondientes a las frecuencias de vibración de los SWNT presentes en la muestra que dan la forma del espectro obtenido. Con estos datos se construyó la tabla 3.2.

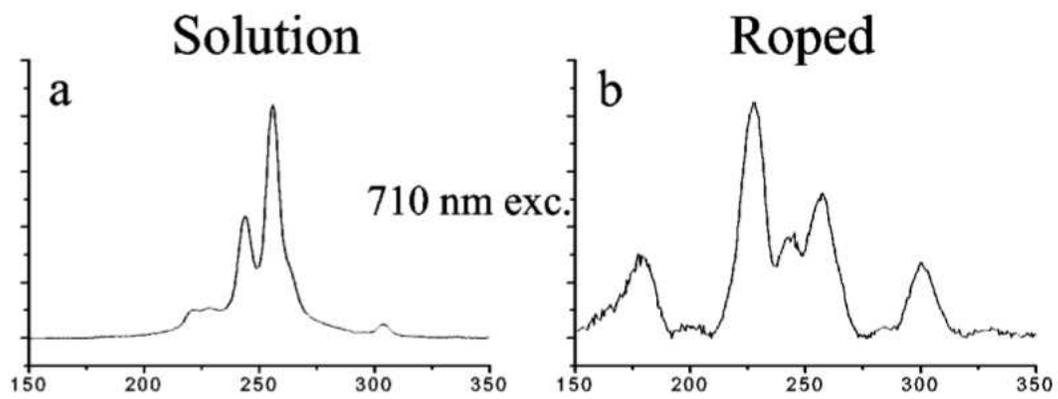


Figura 3.5. Espectro RBM de a) Nanotubos aislados y b) Nanotubos en cuerda.[40]

Capítulo 4

Concentración 2S. Resultados y discusión.

Este experimento se hizo con las condiciones de 200torr de presión. 360rpm de giro en sentido antihorario y con una composición catalítica dada por la tabla 2.2, con una concentración de azufre de 0.015 molar.

4.1. Microscopía electrónica de barrido.

El producto depositado en el cátodo del reactor se analizó por MEB a 15kV de voltaje de aceleración. En las figuras 4.1a, 4.1b, 4.1c y 4.1d se observan las diversas nanoestructuras encontradas. En 4.1a tenemos la vista general de las nanoestructuras de la muestra. Se observan nanofibras y nanotubos enredados entre sí por toda la muestra. En la fig. 4.1b tenemos presencia de nanoestructuras tubulares, posibles nanotubos, con muchos defectos y con cambios de dirección en su crecimiento. En la fig. 4.1c están presentes muchas nanofibras de carbono cortas, este tipo de crecimiento resulta interesante pues se trata de nanofibras de carbono que resultan tener una razón de diámetro con su longitud mucho menor a la que se presenta comúnmente en los SWNT y MWNT. El poder estudiar la estructura interna de este tipo de nanoestructuras es parte de la motivación que llevó a introducir la muestra en MET y buscar examinarlas. En la fig. 4.1d tenemos una nanofibra con múltiple terminación presente en las nanofibras de la imagen d ela fig. 4.1c. Este crecimiento es esperado que ocurra con la presencia de azufre debido a los estudios previos que se han realizado ([2] [8]). Al examinar la morfología de la muestra analizada, se vió que es factible preparar muestras para MET para analizar la estructura interna de las nanoestructuras observadas que no puede ser analizada por MEB.

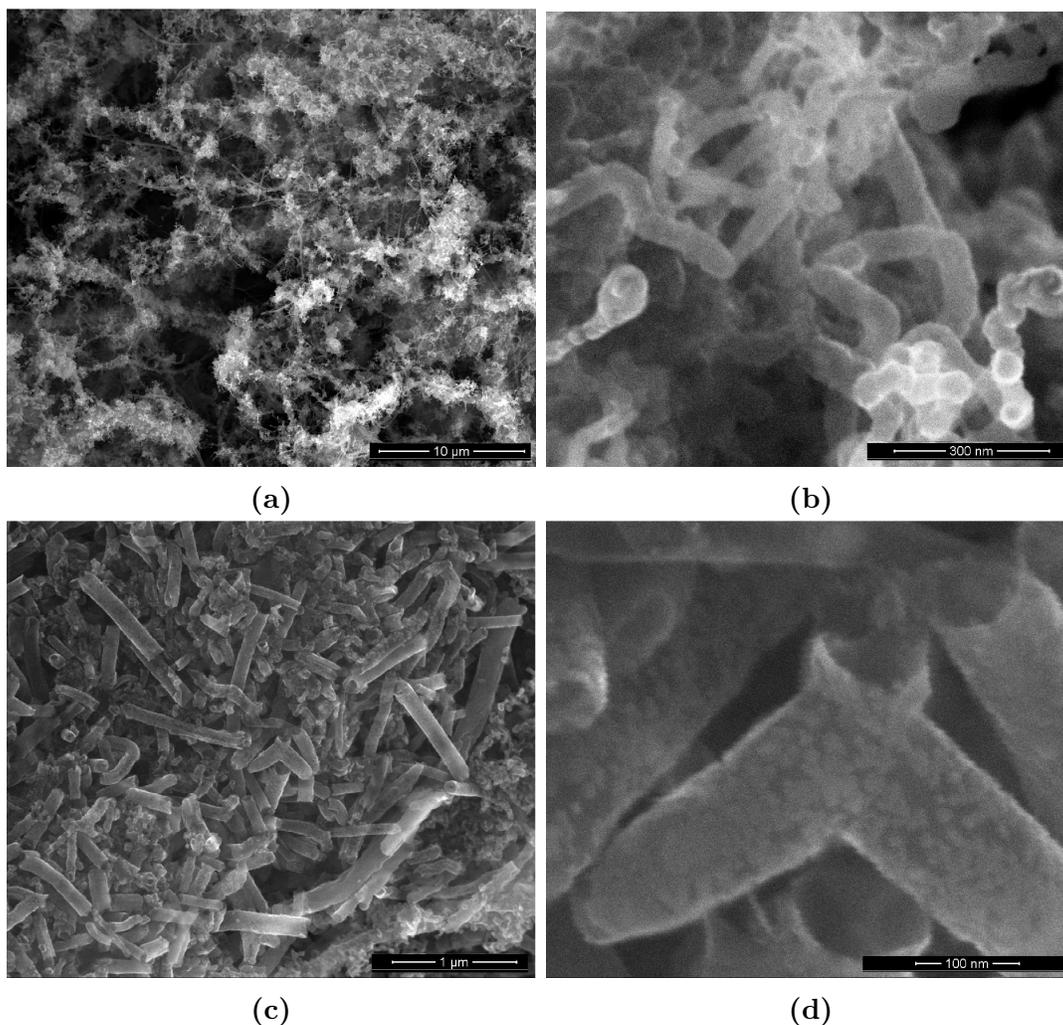


Figura 4.1. Muestra 2S observada en MEB. a) Vista general. b) Posibles nanotubos en la muestra. c) Diversas nanofibras en la muestra. d) Vista particular a una nanofibra tipo Y.

4.2. Microscopía electrónica de transmisión

Con el mismo producto analizado por MEB se prepararon rejillas para MET con el mismo procedimiento realizado para la concentración anterior. Los resultados se muestran en las imágenes siguientes. La clasificación de las nanoestructuras analizadas se hizo en base a su morfología. Los nanotubos de conos apilados se clasificaron como h-MWNT, los de paredes paralelas como c-MWNT, los nanotubos de doble terminación se clasificaron como Y, las nanocebollas como NanoO y en las demás estructuras multipared se utilizó la clasificación MWNT con número seguido del nombre para ordenarlas.

En la fig. 4.2 se tiene una vista general de varias de las nanoestructuras sintetizadas en esta concentración. Se observan varios tipos de nanotubos de pared múltiple curvados como los que

aparecen en la fig. 4.1b. Tenemos MWNT cruzando la imagen del centro hacia la izquierda, se observa que sus paredes parecen decoradas y no son lisas como comúnmente es en los MWNT. Esta forma de las paredes es debida tanto al carbono amorfo presente en la muestra como a un posible decorado en su superficie por la presencia de metales en los catalizadores junto con el hidrógeno y el azufre. En las demás partes de la imagen tenemos diferentes MWNT de distintos tamaños llenando la imagen. La presencia de carbono amorfo en las estructuras sintetizadas por arco eléctrico muestra que siempre se tiene una producción parcial de nanoestructuras de carbono y la manera de cuantificar esa producción es con analisis termogravimétricos que lamentablemente no se pudieron hacer en estas muestras.

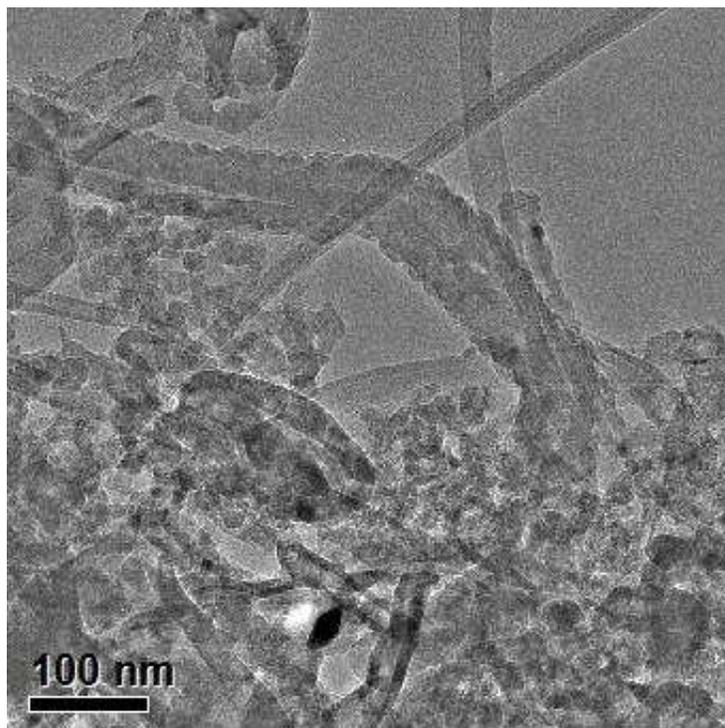


Figura 4.2: Vista general de diversas nanoestructuras producidas.

En las imágenes de las figuras 4.3a, 4.3b y 4.3c se tiene un nanotubo de pared múltiple del tipo de conos apilados. En las figuras 4.3b y 4.3c están las mediciones hechas a la distancia interplanar en las paredes del nanotubo, se muestra que su valor oscila entre 0.35 y 0.36nm. Este nanotubo presenta partículas metálicas en su interior, la medición de la distancia interplanar de la partícula metálica da un valor de 0.2nm, un valor que concuerda con la distancia interplanar de un cristal fcc de níquel (fig. 4.3d). La inclusión de metal dentro de los nanotubos está favorecido por el azufre (Demony *et al.*[5]) y encontramos este fenómeno en varias de las estructuras analizadas a esta concentración. En estos casos, el níquel ingresa dentro del nanotubo en forma líquida junto con el azufre, pero debido a que éste no es soluble dentro del metal, tienden a separarse haciendo que el cristal puro de níquel crezca dentro del nanotubo, formando segmentos de metal puro junto

con segmentos del sulfuro del metal. En la figura 4.3c se puede apreciar como la frontera de la partícula catalizadora se curva dentro del nanotubo evidenciando que el metal ingresó en forma líquida como explican en [5] y que por las altas presiones a las que se encuentra sometida dentro de la estructura pudo mantener esa forma al enfriarse. En la fig. 4.4 tenemos otro nanotubo de conos apilados, en este no se encontró un cristal de metal dentro de su estructura como en el nanotubo anterior, la medición de su distancia interplanar resulta de 0.35nm. La formación de nanoestructuras en el cátodo del reactor tiene condiciones muy distintas de la zona de donde se recolectó la muestra del experimento 1D. Ahí básicamente las estructuras se van formando cuando el plasma se enfría siguiendo los modelos mencionados en el primer capítulo de esta tesis y se depositan en las paredes del reactor, donde fueron recolectadas. En el caso del cátodo, tenemos que las estructuras que se encuentran en la muestra se pudieron formar tanto en el plasma del reactor y se fueron depositando en el cátodo, en un viaje mucho más corto que las de la telaraña junto con temperaturas de formación mucho más altas o crecieron sobre la superficie a partir del vapor de carbono que fuera llegando producto de la descarga sobre partículas metálicas que se depositaron en descargas previas, de forma semejante a un crecimiento por CVD. Esta cualidad del reactor hace que se los productos que se sintetizan aquí puedan ser comparados a los sintetizados por reactores basados en la técnica de CVD, pues las condiciones de crecimiento son semejantes.

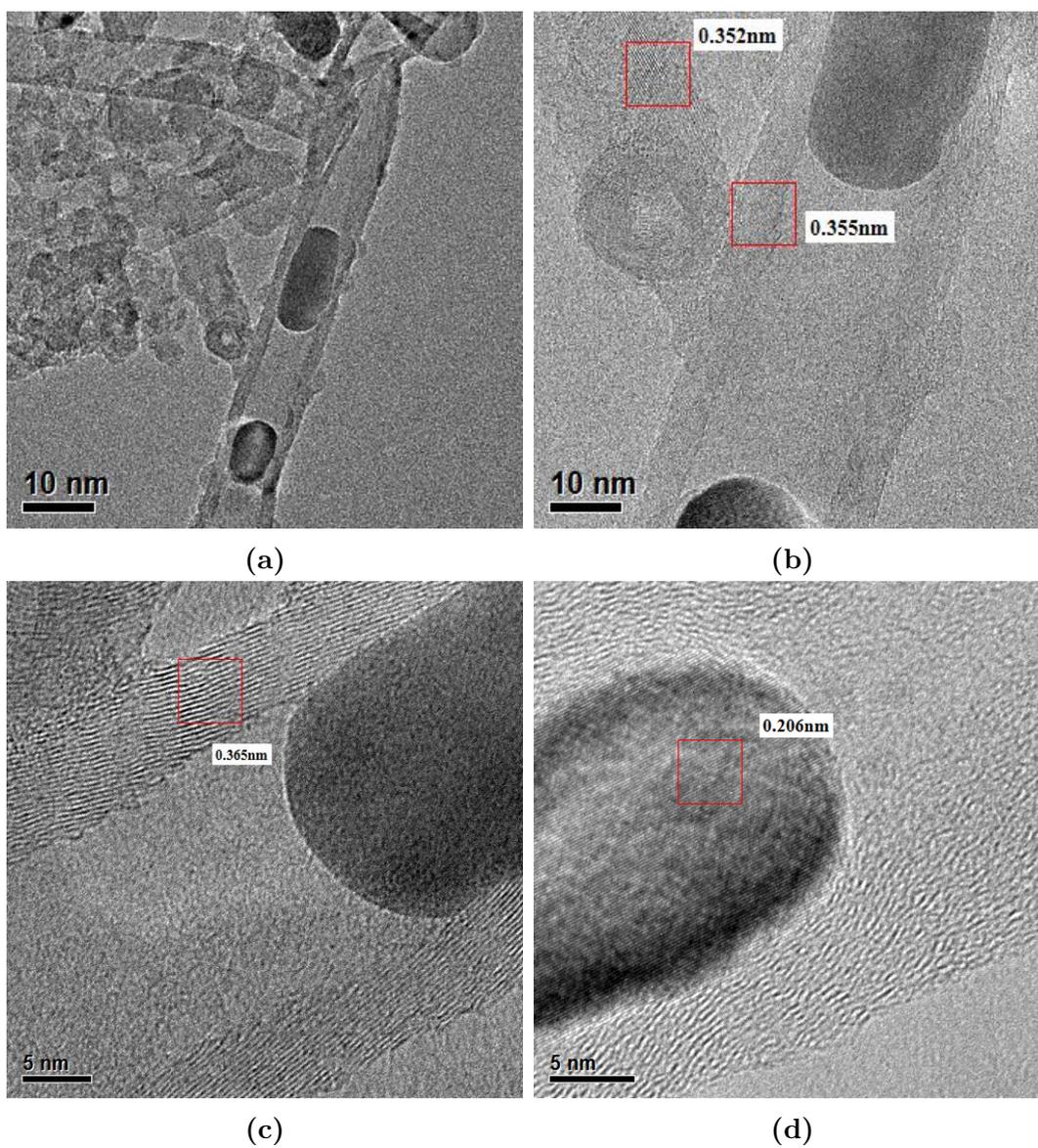


Figura 4.3. Nanotubos del tipo h-MWNT encontrados en la concentración 2S. a) Nanotubo h-MWNT-1. b) Vista particular en h-MWNT-1. c) Vista particular en h-MWNT-1. d) Partícula catalizadora en h-MWNT-1.

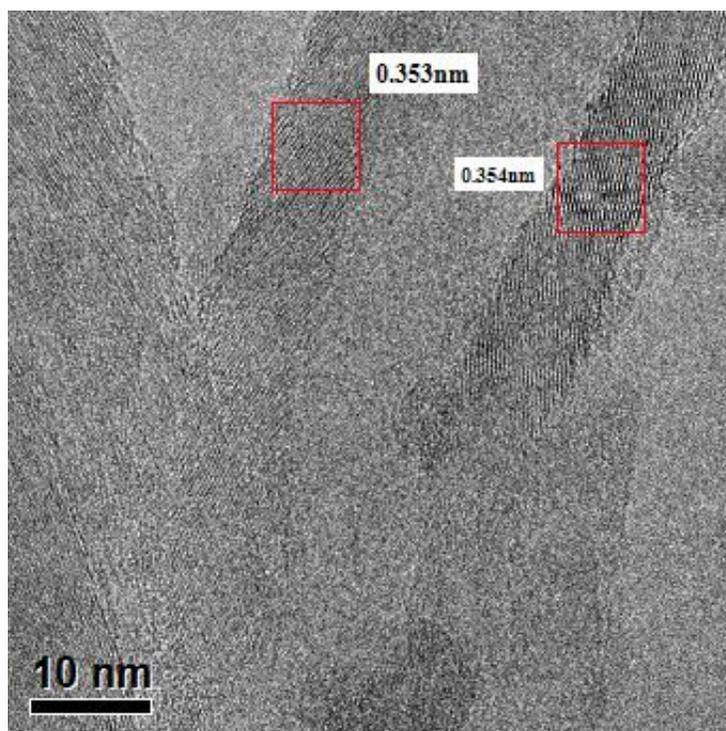


Figura 4.4: Nanotubo h-MWNT-2.

Las imágenes de las figuras 4.5a, 4.5b y 4.5c muestran un nanotubo multipared del tipo concéntrico (c-MWNT). En este nanotubo también se hace presente una partícula de metal en la cavidad del tubo, las mediciones en esta partícula da una distancia interplanar de 0.2nm (fig. 4.5d), que coincide con el níquel y las mediciones de la distancia entre capas de pared resulta ser de 0.35nm. Una diferencia evidente, además del tipo de pared respecto al tubo h-MWNT-1, es que la partícula metálica interna presenta que su frontera es casi perpendicular al eje del tubo, lo que nos muestra la diferencia en la partícula interna respecto al otro tipo de MWNT.

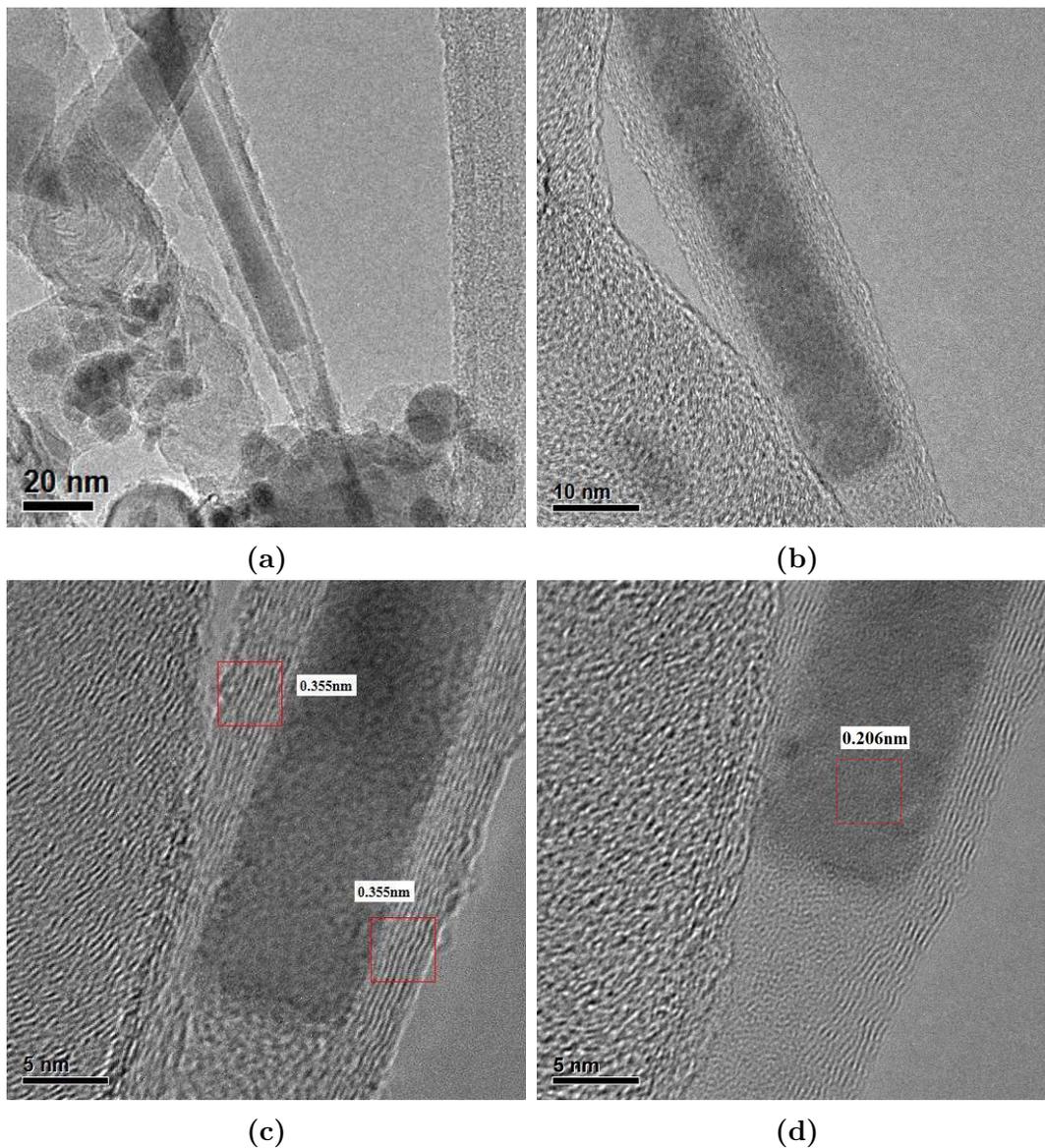


Figura 4.5. Nanotubo del tipo c-MWNT encontrado en la concentración 2S. a) Nanotubo c-MWNT-1. b) Amplificación en c-MWNT-1. c) Amplificación en c-MWNT-1. d) Partícula catalizadora de Níquel.

Otros de los productos del reactor con esta concentración de azufre fueron nanocebollas rellenas. En la imagen 4.6a aparece una nanocebolla rellena de metal. Esta estructura es muy común en reactores de descarga de arco eléctrico, generalmente es considerada como subproducto debido a que lo que se busca obtener en la mayoría de los reactores es la producción de nanotubos y no tanto nanocebollas. Al hacer la amplificación en las figuras 4.6b y 4.6c se observa como es de estructura multipared y tiene una superficie sin facetamientos como en el modelo de la fig. 1.10, donde se presenta un fullereno con forma casi esférica, evidenciando que tiene múltiples defectos en la red hexagonal como en el modelo propuesto. Las medidas de distancia interplanar dan un valor medio

de 0.35nm.

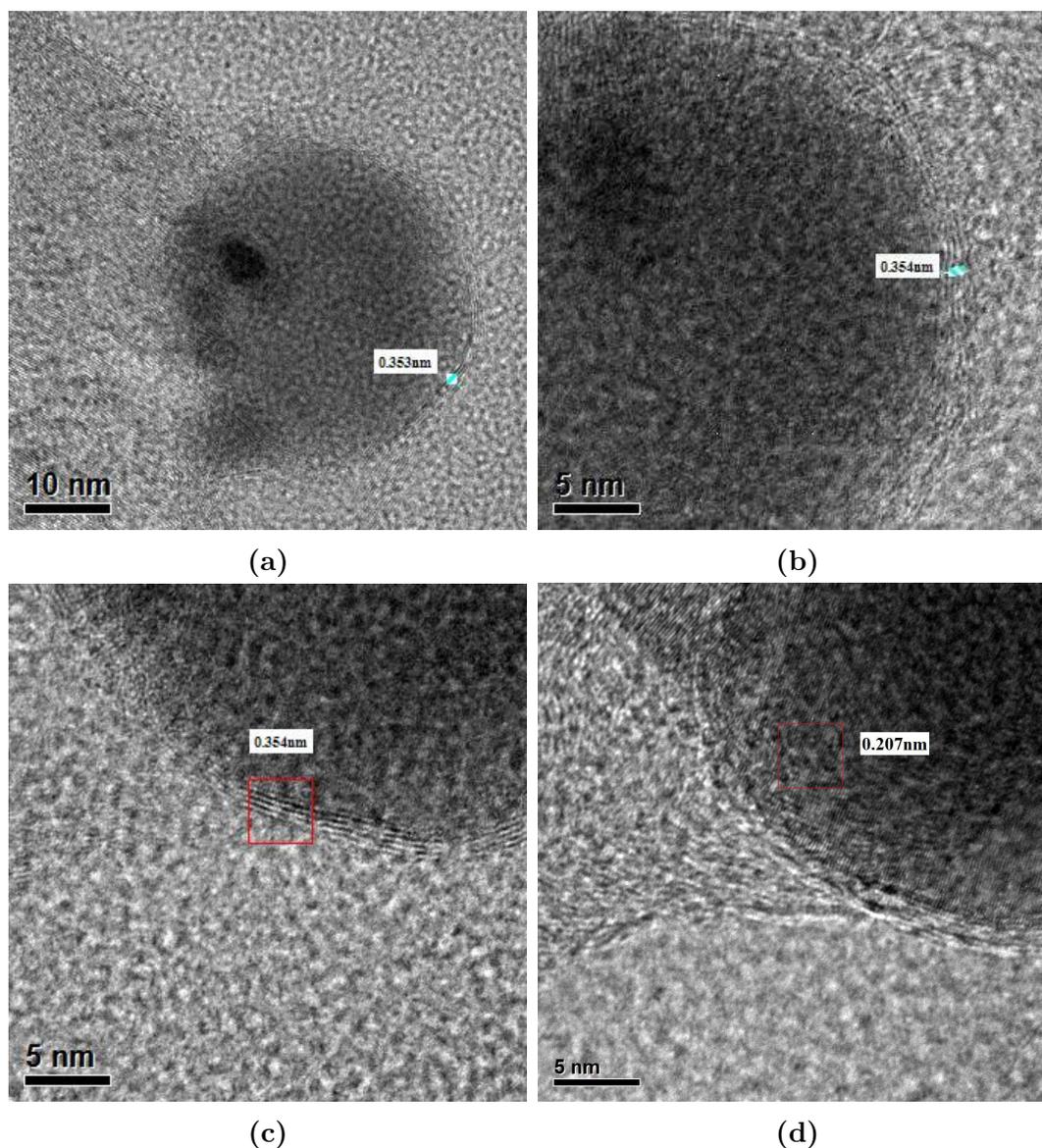


Figura 4.6. Nanocebolla rellena encontrada en 2S. a) Nanocebolla NanoO-1. b) Amplificación en NanoO-1. c) Amplificación en NanoO-1. d) Distancia interplanar en la partícula metálica.

Las imágenes de las figuras 4.7a, 4.7b y 4.7c muestran uno de los nanotubos de carbono tipo Y que se sintetizaron en esta concentración. Este tipo de nanotubos son de pared múltiple y de conos apilados, los ángulos entre los brazos del tubo se midieron y se nota una asimetría, dando la forma característica de la letra Y en la fig. 4.7a, con valores del ángulo menor de 88.02° y el más grande de 153.6° . En la fig. 4.7b el tubo Y tiene un brazo más largo que el otro, donde se nota un cambio abrupto en la dirección del eje del tubo, con un ángulo de 129.9° , tal tipo de cambios de dirección en el crecimiento de los nanotubos es debido a defectos pentagonales y heptagonales en

las paredes del tubo los cuales son promovidos por la presencia de azufre durante la síntesis como se describe en [2]. En la literatura referente a los nanotubos tipo Y, la magnitud de los ángulos entre los brazos no ha sido tomada muy en cuenta debido a que lo primordial ha sido primero la síntesis de los nanotubos. Wang *et al.* en [8] establece que sus nanotubos sintetizados tienen un ángulo entre los brazos pequeños menor a 90° y de 137° entre el brazo más largo para los dos extremos. Blank *et al.* en [29], describen que los ángulos entre sus nanotubos son simétricos, es decir son de casi 120° entre cada brazo, además que llegan a tener tubos con más de tres extremos. Los ángulos reportados para este trabajo permitirán una mejor comparación de los nanotubos que se puedan producir a diferentes condiciones en los experimentos. La formación de nanotubos tipo Y ha sido mayormente estudiada en reactores CVD, donde se han podido sintetizar en mayor cantidad. En el reactor utilizado en este experimento, las condiciones ambientales en el cátodo son similares a las de CVD, pues tenemos el flujo de vapor de carbono por la descarga y sitios donde ocurre la deposición sobre partículas catalizadoras que estaban presentes en la composición de los electrodos. Podemos inferir de esto que la formación de nanotubos tipo Y sea más favorecida por depósito de vapor de carbono sobre un sustrato con catalizadores, que por la formación dentro del plasma formado del arco eléctrico como ocurre con los SWNT.

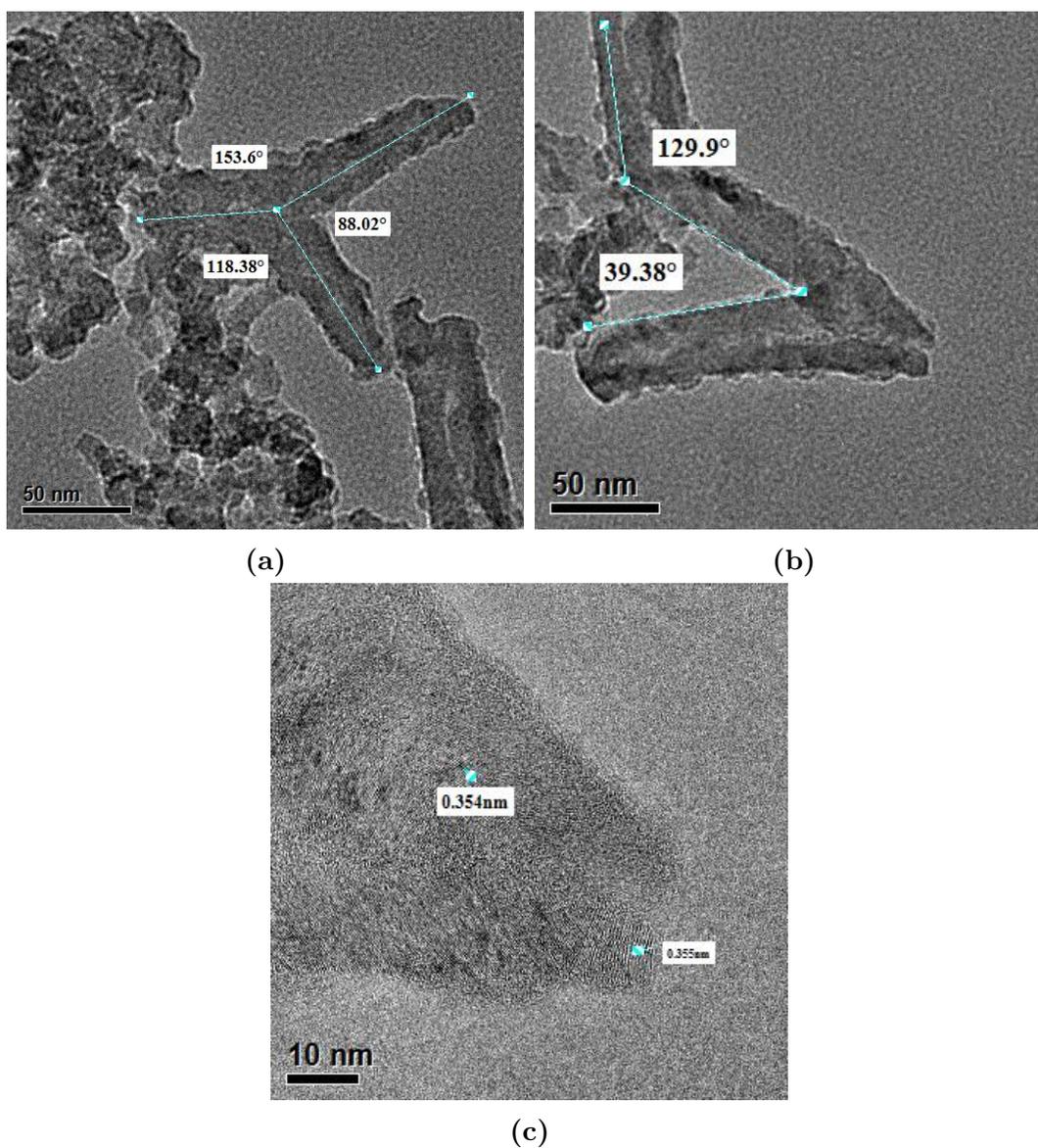


Figura 4.7. Nanotubos tipo Y sintetizados en la concentración 2S. a) Nanotubo Y-1. b) Nanotubo Y-2. c) Vista particular de las paredes de Y-1.

La imagen de la figura 4.8 muestra un nanotubo multipared con forma de bulbo, tales nanoestructuras han sido reportadas como sintetizadas por varios grupos de investigación usando técnicas distintas a la de arco eléctrico (Ajayan *et al.*[41]).

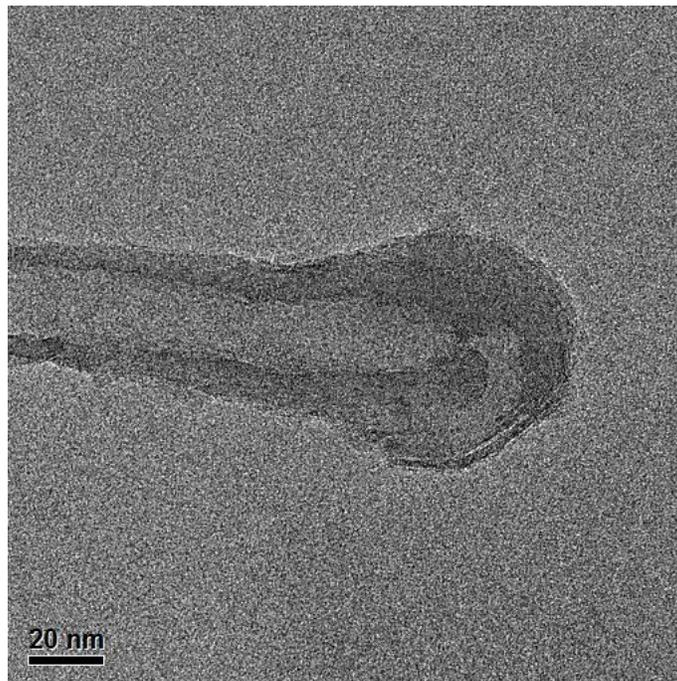


Figura 4.8. Nanotubo con forma de bulbo MWNT-2.

Las imágenes de las figuras 4.9a, 4.9b y 4.9c pertenecen a un nanotubo tipo Y encontrado en la muestra. Este nanotubo se diferencia de los anteriores en que es mucho mayor en tamaño ($\approx 120\text{nm}$ de diámetro contra $\approx 30\text{nm}$ en los casos anteriores) y sus paredes son más delgadas en comparación con su diámetro que en los casos anteriores, pues mientras que en este caso, las paredes representan el 54.78 % del grosor del nanotubo en promedio, para los nanotubos anteriores representan el 84.78 %. Se midieron los ángulos entre los brazos observando otra vez una asimetría, con un valor mínimo de 97.44° y uno máximo de 133.95° . La distancia entre capas es alrededor de 0.36nm . Esto sugiere un crecimiento de los brazos promovido por el azufre, tal como describen en [2]. En el modelo propuesto, los átomos de azufre se posan sobre las capas de carbono modificando los enlaces sp^2 que tienen entre ellos haciendo que los tubos se abran, formando el apilamiento en conos de las capas de grafeno que se observa en las paredes de estos nanotubos y cuando el azufre sustituye a un átomo de carbono en la red, forma un abultamiento en la malla que sirve como semilla para la formación de un nuevo brazo en el nanotubo con el subsecuente depósito de nuevo carbono durante el crecimiento del mismo. Otro grupo de investigación ha reportado la síntesis de nanotubos tipo Y usando arco eléctrico (Wang *et al.*[8]). Ellos lo hacen usando antracita como electrodo en lugar de grafito, helio como gas y cobre como catalizador, que es introducido en el cátodo de antracita, mientras el ánodo es de antracita pura. Debemos resaltar que entre las impurezas que tiene la antracita utilizada por ellos se encuentra el azufre en una proporción de 0.7 % en peso (a comparación de 3 % en nuestro caso). Las características de sus nanotubos son similares a los producidos en esta tesis y a los de [2] donde lo común entre todos es la existencia de azufre en el reactor y el sitio de recolección, pues al igual que nosotros, Wang recolecta la muestra

desde el cátodo de su reactor donde se tienen condiciones similares a un CVD como en el reactor de [2]. De esta manera, es posible comprender la formación de nanotubos tipo Y en un reactor con azufre entre sus catalizadores.

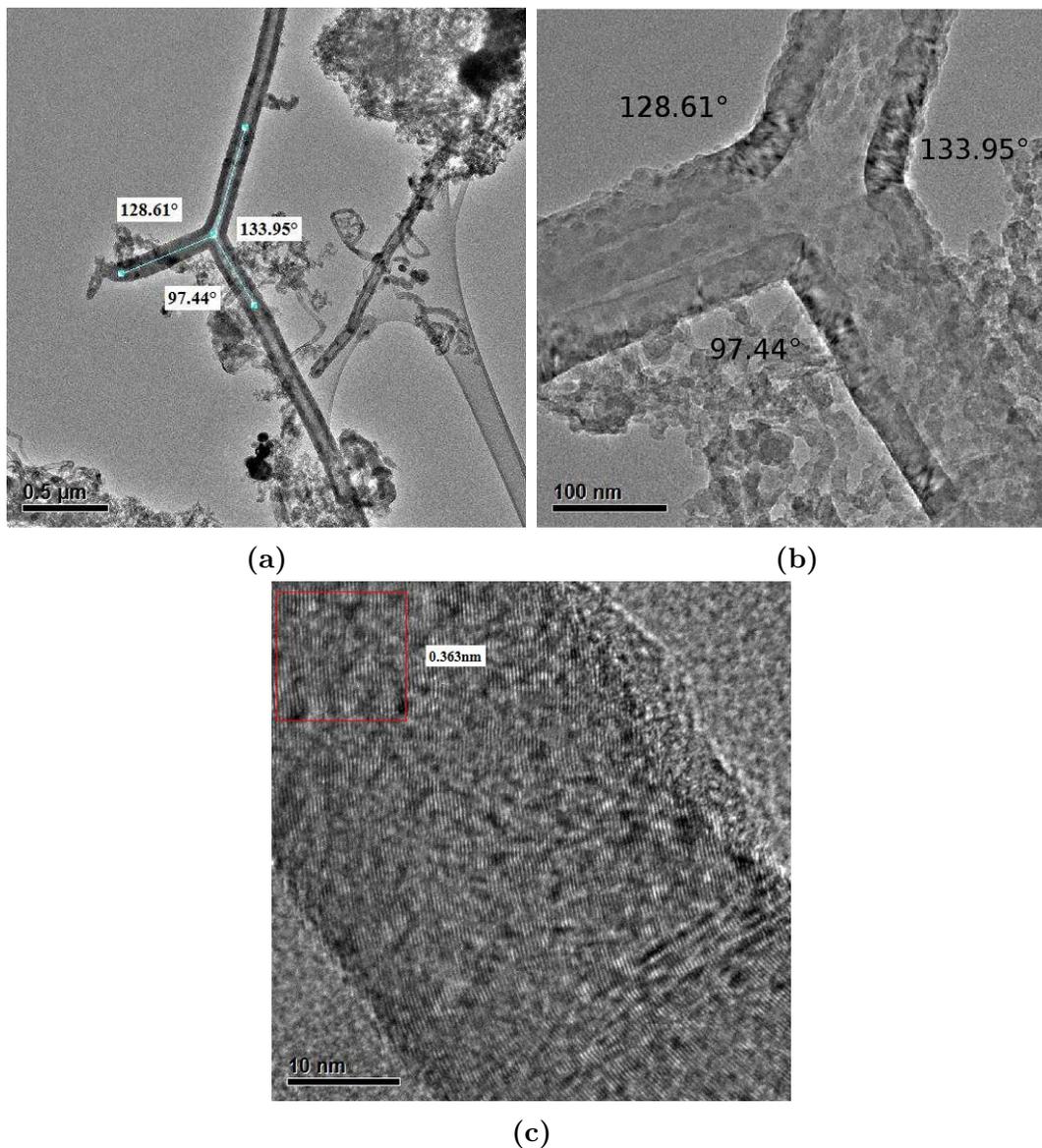


Figura 4.9. Nanotubo tipo Y multipared sintetizado en la concentración 2S. a) Nanotubo Y-3 multipared. b) Vista particular de Y-3. Las manchas oscuras que aparecen en las paredes del nanotubo son debidas a efectos ópticos de las paredes de grafeno al curvarse. c) Vista particular en las paredes.

Las imágenes de las figuras 4.10a, 4.10b y 4.10c muestran un nanotubo de pared múltiple. Este nanotubo tiene una capa de carbono amorfo cubriendo su superficie. Una particularidad de esta nanoestructura es que se trata de un nanotubo abierto, es decir, sus extremos no están cerrados

por capas de grafeno. Si bien esta característica aparece comúnmente cuando los nanotubos son purificados con ácidos, la muestra analizada no fue tratada con algún método para purificarla y sólo tuvo exposición al aire a temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$). Otra forma de daño que ocurre en los nanotubos es en la preparación de la rejilla, pues de nuestra experiencia, se ha visto que el uso de ultrasonido para dispersar a los nanotubos, puede provocar la fractura de éstos, ya que las partículas catalizadoras que normalmente se encuentran en los extremos de los tubos se desprenden de éstos por la vibración a la que son sometidos en el baño de ultrasonido.

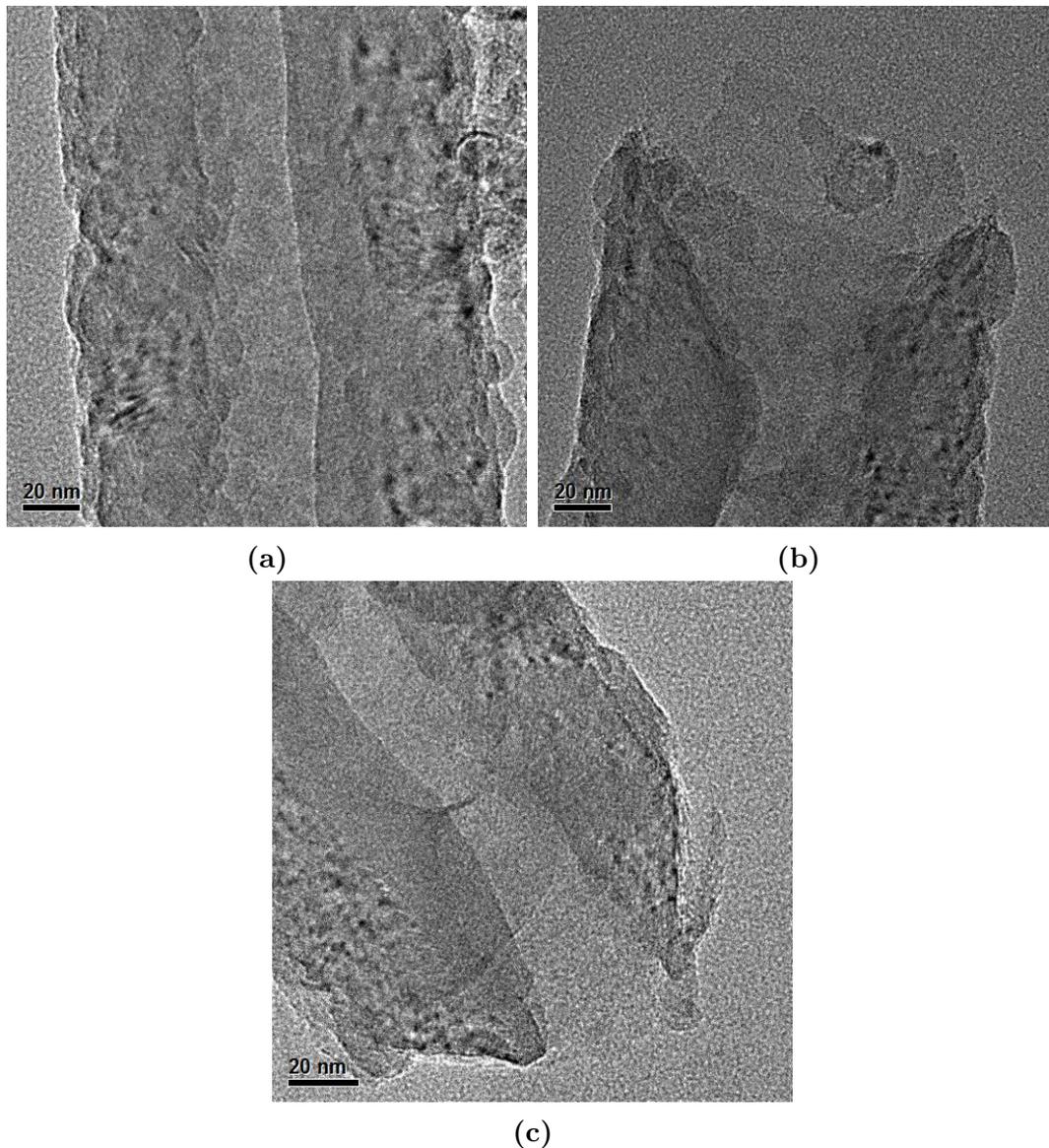


Figura 4.10. Nanotubo multipared abierto sintetizado en la concentración 2S. a) Vista global del nanotubo MWNT-3. b) Extremo superior de MWNT-3. c) Extremo inferior de MWNT-3.

En las imágenes de la fig. 4.11 se observan dos nanotubos helicoidales encontrados en la mues-

tra. Las propiedades físicas encontradas para estas estructuras han sido tan interesantes que se buscan ya varios métodos para su producción a gran escala, pues podrían ser utilizados como nanobobinas electrónicas o para aumentar la resistencia mecánica en composites (Bajpai *et al.*[42]). Generalmente este tipo de nanoestructuras son sintetizadas por CVD y pocas veces se ha intentado sintetizar por descarga de arco eléctrico. Zhang *et al.* en [43] sintetizaron nanotubos helicoidales en un reactor de arco eléctrico con atmósfera de acetileno y electrodos de Ni. Ellos encontraron que impurezas como azufre y fósforo son necesarias para su formación, pues estas impurezas forman enlaces con el carbono y así pueden fijarse en las partículas catalizadoras. Estas últimas condiciones coinciden con nuestro experimento, ya que hay azufre y níquel en nuestra mezcla catalítica que pueden servir para la formación de las nanoestructuras tal como lo mencionan. Otro aspecto a considerar es la forma de la nanopartícula donde crecen los nanotubos helicoidales, pues existen estudios que señalan que las formas puntiagudas o con facetas muy marcadas en las nanopartículas influyen en la formación de este tipo de nanotubos (Shaikjee *et al.*[44]). En la imagen 4.11a (encontrado en círculo) se observa como la partícula catalizadora tiene una cara plana en su morfología, pero no fue posible observar que tan rectas son estas caras y si podemos relacionar esta forma con la helicidad del nanotubo que contiene a la partícula.

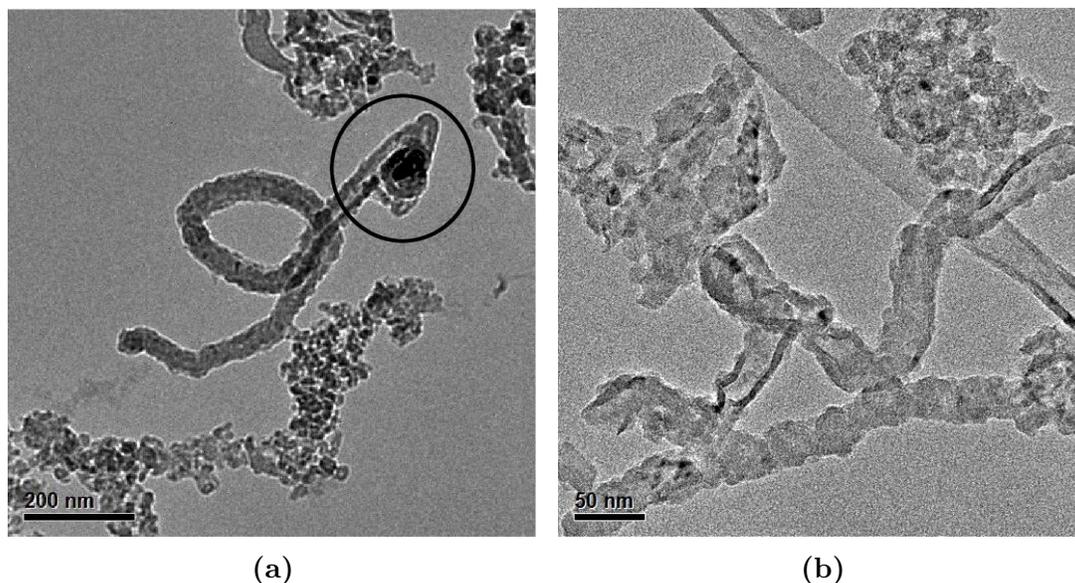


Figura 4.11. Nanotubos helicoidales sintetizados en la concentración 2S. a) Nanotubo helicoidal h-1. b) Nanotubo helicoidal h-2.

4.2.1. Propiedades de las nanoestructuras

A cada una de las nanoestructuras encontradas se le hicieron mediciones en su diámetro, distancia entre capas y ángulo entre capas cuando fue posible, las cuales están contenidas en la tabla 4.1. El nanotubo c-MWNT-1 es el más delgado de los nanotubos multipared encontrados y sus paredes son también más delgadas que los otros nanotubos, junto con la nanocebolla NanoO-1, esto se debe

a que los demás resultaron ser del tipo de conos apilados, lo que hace que aumente el grosor en las paredes del nanotubo y por tanto también el diámetro total. Los nanotubos Y-1 y Y-2 tienen una pared interna que casi cubre todo el interior del tubo, además que el ángulo de inclinación de las capas de grafeno es alrededor de 50° , mucho mayor a los ángulos de los demás nanotubos, haciendo que posean características más cercanas a las nanofibras que a los nanotubos. Los tubos MWNT-3 y Y-3 tienen diámetros similares, son los más gruesos de los nanotubos encontrados y el Y-3 tiene una inclinación de las capas más cercana a los tubos h-MWNT-1 y h.MWNT-2 que a los otros tubos tipo Y. La mayor cantidad de nanoestructuras encontradas corresponden a las del tipo de conos apilados, ya sea en nanotubos tipo Y o en MWNT. Sin embargo, la mayor parte del producto sintetizado resulta ser carbono amorfo, pues la mayoría de las nanoestructuras están recubiertas por este material. Esta gran variedad de nanoestructuras encontradas a esta concentración de azufre y en el sitio del reactor seleccionado muestran que las condiciones ambientales donde ocurre la síntesis tienen mayor influencia que el método utilizado para suministrar la energía que es ocupada en la formación de tales materiales. Tenemos síntesis de nanoestructuras muy semejantes a las reportadas por métodos como CVD donde la energía para la reacción es suministrada en forma distinta a la de arco eléctrico. Al comparar la síntesis de estas nanoestructuras con las reportadas en la literatura encontramos para los nanotubos tipo Y que si bien Wang *et al.*[8] los produce con una pureza de 70 % respecto a los demás productos sintetizados, su producción total respecto a la masa inicial de antracita es menor al 1 %. Blank *et al.* en [29] no reportan eficiencia en su síntesis, pero consideramos que también es de bajo porcentaje pues como reportan en su artículo, el reactor también produce MWNT dopados con nitrógeno. Para la producción de MWNT encontramos que hay abundante literatura sobre reactores que tienen producción muy alta por CVD [3]. Introducirnos en la cuantificación en la producción de determinado tipo de nanoestructuras requiere desarrollar técnicas de purificación que puedan seleccionar por tipo de nanoestructura, como se ha mencionado antes, las técnicas tradicionales tienden a dañar las nanoestructuras con múltiples defectos, por lo que se necesitan desarrollar nuevas técnicas que permitan separar estas nanoestructuras sin dañarlas. El depósito de carbono sobre sustratos con partículas catalizadoras parece ser la ruta correcta para la formación de nanoestructuras de carbono con múltiples defectos como las obtenidas a esta concentración.

Tabla 4.1: Propiedades de las nanoestructuras de la concentración 2S. NA es cuando no se pudo obtener la medición.

t

Clasificación	Diámetro externo	Diámetro interno	Distancia entre capas	Ángulo de las capas
h-MWNT-1	32.41nm	20.06nm	0.36nm	16.68°
h-MWNT-2	31.05nm	15.88nm	0.35nm	13.62°
c-MWNT-1	16.92nm	9.91nm	0.35nm	0.0°
MWNT-2	34.17nm	18.86nm	NA	NA
MWNT-3	143.07nm	31.95nm	NA	NA
NanoO-1	38.99nm	34.77nm	0.35nm	0.0°
Y-1	23.98nm, 24.00nm, 35.23nm	4.35nm	0.35nm	50.05°
Y-2	33.19nm, 31.29nm, NA	4.35nm	0.35nm	50.05°
Y-3	125.18nm, 125.82nm, 127.45nm	57.71nm, 52.02nm, 61.42nm	0.36nm	17.32°

Capítulo 5

Concentración 3S y 4S. Resultados y análisis.

5.1. Concentración 3S

Este experimento se hizo a 200torr de presión con 150A de corriente y con 360rpm de giro en sentido antihorario. La mezcla catalítica que se utilizó está reportada en la tabla 2.3 con la concentración de azufre de 0.022 molar.

5.1.1. Microscopía electrónica de barrido

Se prepararon muestras para MEB las cuales fueron analizadas a 15.0kV. Las imágenes tomadas con esta concentración mostraban una mayor cantidad de nanopartículas metálicas y poca formación de nanoestructuras de carbono. Esto contrasta con las imágenes de MEB de la concentración 2S, donde es posible ver las nanofibras y nanotubos distribuidos por la muestra. La morfología vista no permite asegurar que las fibras que aparecen en las imágenes de las figuras 5.1a y 5.1b son nanotubos de carbono o sólo formaciones de carbono amorfo, pues estas no tienen formas claramente definidas como en las imágenes por MEB del capítulo anterior. Aquí lo que se ve es la formación de nanopartículas metálicas, estas se aglomeran y se ubican sobre una base de carbono amorfo, donde se pueden apreciar algunas formaciones tubulares irregulares. Es de resaltar que a partir de esta concentración, la producción de SWNT que se sintetizan en el plasma y se depositan como telaraña en las paredes del reactor disminuyó considerablemente respecto a las concentraciones anteriores.

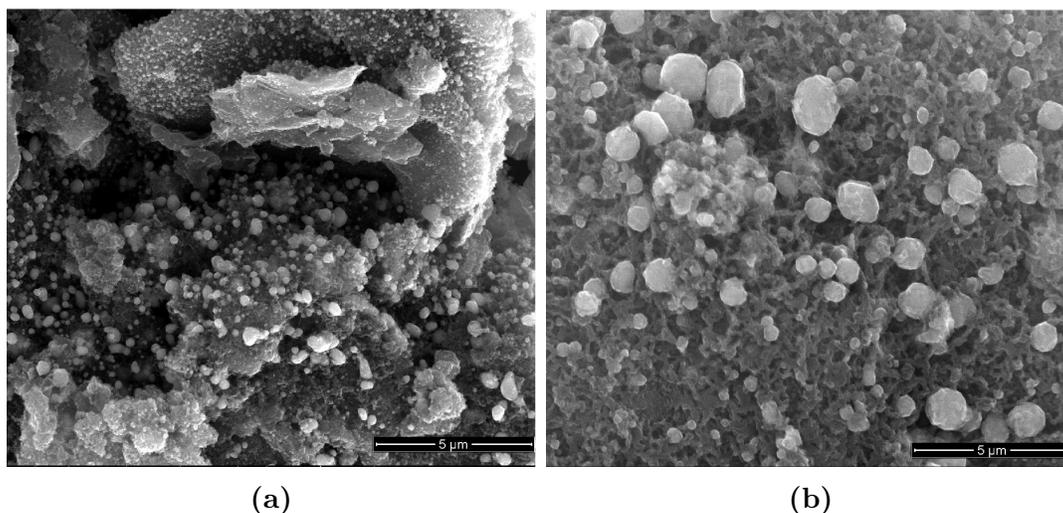


Figura 5.1. Imágenes de MEB de la concentración 3S. a) Vista general de las distintas micro o nanoestructuras producidas. b) Detalles de las estructuras presentes.

5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

Ya con la información dada por MEB, se consideró necesario llevar a MET la muestra analizada pues la morfología indicaba posibles nanoestructuras de carbono para ser caracterizadas.

Las imágenes de las figuras 5.2a, 5.2c y 5.2d muestran las nanocebollas encontradas en la muestra 3S. Se clasificaron en C-1, C-2 y C-3 las nanocebollas presentadas en las imágenes por numeración. Este tipo de nanoestructuras fueron las únicas que pudieron observarse en la muestra aún cuando fueron preparadas varias muestras para ser analizadas por MET. La síntesis de nanocebollas rellenas de metal ha sido estudiada por diversos grupos alrededor del mundo (Tokoro *et al.*[45], Qiu *et al.* [6] y [7]).

El grupo de Qiu *et. al* ([6], [7]) ha buscado sintetizar nanocebollas rellenas de Fe, Co y Ni usando el método de descarga de arco eléctrico. Las nanocebollas producidas por ellos coinciden con los diámetros para las muestras, las cuales oscilan entre 80-120nm con un espesor en la capa de carbono de 6 a 13nm con una distancia entre capas de 0.36nm. La diferencia en las nanoestructuras sintetizadas a esta concentración y en la anterior, es que en ésta última se observan nanocebollas con las caras facetadas (fig. 5.2a). El ángulo entre las caras de la nanocebolla es cercano a los 120° en su parte más aguda, lo que puede ser como consecuencia de un facetamiento del tipo icosaédrico como los mostrados en los modelos de [28]. Los modelos existentes para explicar la formación de nanocebollas comienzan con una mezcla líquida de los componentes, los metales junto con las formas presentes del carbono. Después, debido a la actividad catalítica del metal, se empiezan a formar las capas de grafeno en la superficie, encerrando a la partícula metálica dentro de un poliedro de capas de grafeno concéntricas. Posteriormente, debido a la interacción con los iones y electrones del plasma, las capas de grafeno sufren defectos estructurales (la formación de heptágonos y más pentágonos) que le terminan dando la forma redondeada con la que aparecen finalmente. Un esquema de este proceso se puede ver en la fig.5.3. Con esta información se puede

comparar a las distintas nanocebollas presentadas en la fig. 5.2. En las figs. 5.2a y 5.2b se tiene una nanocebolla con forma poliedral, posiblemente icosaédrica por los ángulos que tiene. Basándose en el modelo propuesto, esta estructura es una etapa intermedia entre una nanocebolla formada como las mostradas en la concentración 2S y en 5.2c, y la mezcla líquida de carbono y metal que se produce al hacer la descarga de arco eléctrico. La estabilidad de esta estructura intermedia esta condicionada respecto al modelo a la cantidad de impactos que reciba por iones y electrones del plasma que le produzcan los defectos estructurales para tener la forma esférica final. En el reactor de arco eléctrico, las nanoestructuras son cubiertas por capas de carbono amorfo, la formación de esta capa sobre la nanocebolla poliédrica, la pudo proteger del medio ambiente y así mantener su estructura. La parte que no ha sido tomada en el modelo de Qiu[6] es la participación del azufre en el proceso. En su síntesis, la antracita utilizada contiene azufre dentro de sus impurezas y es sabido por Demoncey *et al.*[5] que este juega un papel fundamental en la inclusión de metal en estructuras gráficas. El hecho que al aumentar la concentración de azufre en nuestro experimento se dé un aumento en la producción de nanocebollas y un decremento en la producción de las demás nanoestructuras muestra una relación mas estrecha entre el azufre y las nanocebollas que la que se cree actualmente, pues en el modelo de Qiu, no explica cómo ocurre que en algunos casos, se forme la nanocebolla sobre la partícula metálica y en otros se produzcan nanotubos de carbono, siendo que en ambos casos, se tiene las mismas condiciones externas de un reactor de descarga de arco eléctrico. El azufre está ejerciendo una acción, afetando la formación de las capas de grafito que rodea a las partículas catalizadoras limitando un crecimiento radial y manteniendo sólo la forma esférica que exhiben las nanoestructuras encontradas a esta concentración. Finalmente, las fibras que se observaban en la morfología dada por MEB resultaron ser arreglos de carbono amorfo y no tienen alguna estructura gráfica.

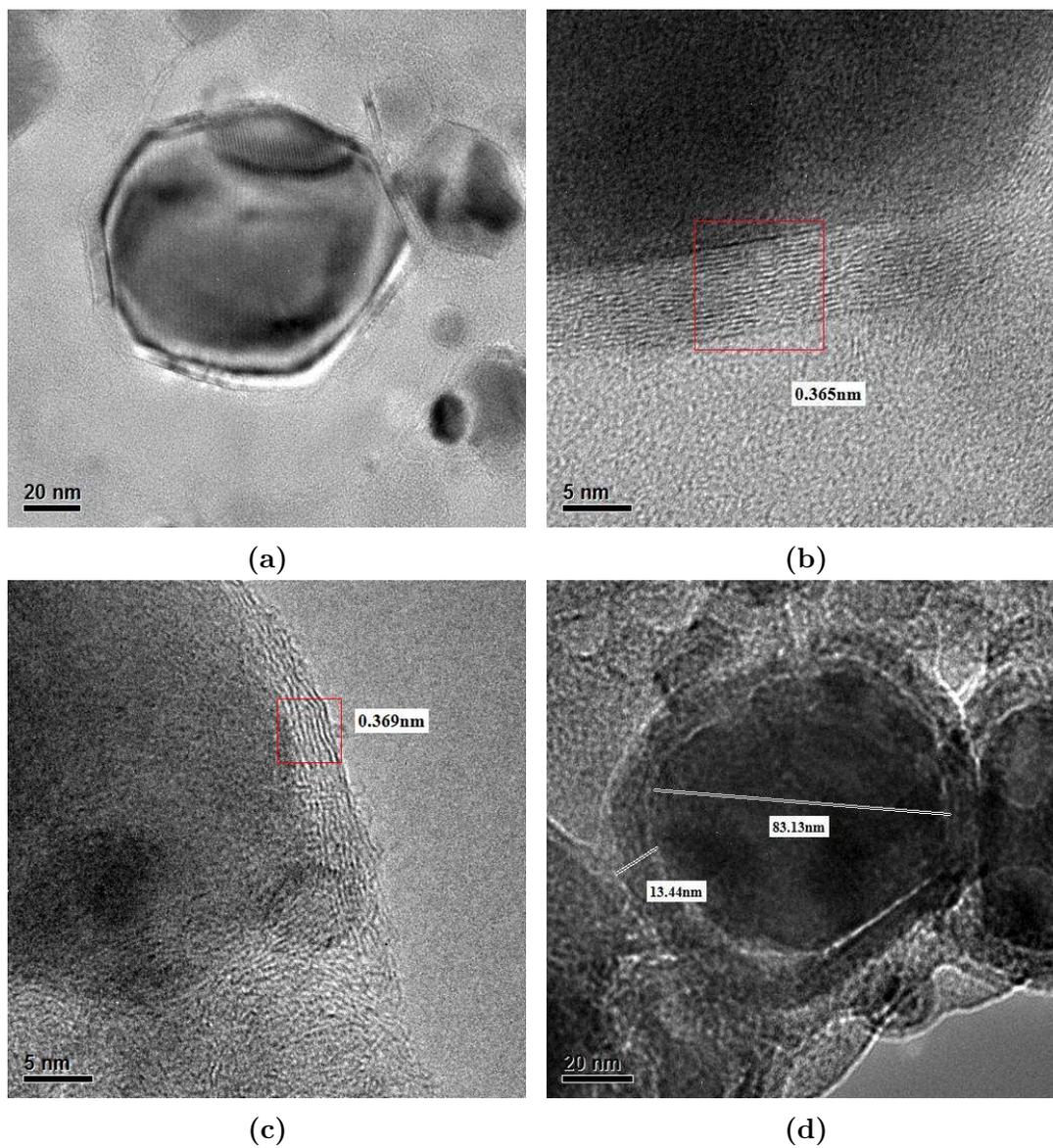


Figura 5.2. Nanocebollas sintetizadas en la concentración 3S. a) Nanocebolla C-1. b) Pared de C-1. c) Pared de nanocebolla C-2. d) Pared de nanocebolla C-3.

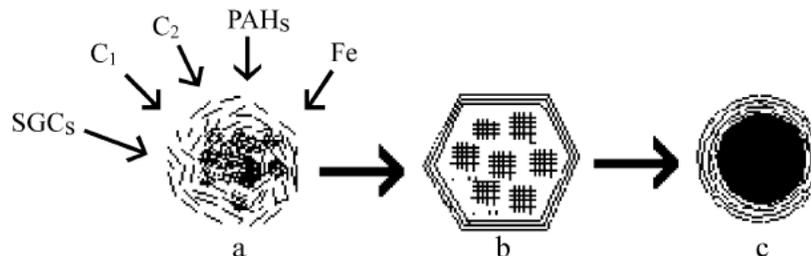


Figura 5.3. Modelos de la formación de nanocebollas rellenas de metal. a) Se tiene una mezcla de metal (Fe en este caso) y carbono en diversas formas: SGCs(carbono en forma de grafito), PAH(hidrocarburos poliaromáticos), monómeros y dímeros de carbono formados por la descarga de arco eléctrico. b)Al enfriarse la partícula, se forma un poliedro alrededor de la partícula metálica por su acción catalítica y la temperatura del reactor. c) Por la interacción de los iones del plasma del reactor con el poliedro de carbono de la partícula, aparecen defectos estructuras, pentágonos y heptágonos, en la superficie del poliedro. Finalmente, se forma una nanocebolla de carbono con la forma común (esférica).[6]

5.2. Concentración 4S

Este experimento se hizo a 200torr de presión con 150A de corriente y con 360rpm de giro en sentido antihorario. La mezcla catalítica que se utilizó está reportada en la tabla 2.3 con la concentración de azufre de 0.029 molar.

5.3. Microscopía electrónica de barrido

En relación a las muestras con contenidos de azufre cercanos a 0.029 molar, se logró observar la inhibición en la formación de nanoestructuras de carbono. Las muestras fueron analizadas con un voltaje de 10kV, menor a las otras observaciones debido a la baja conductividad eléctrica de la muestra. En las imágenes obtenidas encontramos una nula formación de nanoestructuras de carbono. La muestra se ve compuesta en su mayoría de nanopartículas de metal dispersas sobre la superficie del portamuestras. Si bien es cierto que hay carbono, éste también se encuentra disperso y en forma de carbono amorfo o láminas gruesas e irregulares de grafito. No es evidente la presencia de alguna forma cilíndrica o de fibras en las imágenes de MEB de la muestra, las partículas metálicas tienen un diámetro que varía desde los 27nm a 50nm con forma poliédrica y esférica. Ha través de estudios por espectroscopía de energía dispersada (EDS), que no se muestra aquí, se pudo observar como hay una gran concentración de azufre sobre las partículas metálicas, el azufre ha saturado a las partículas catalizadoras evitando que éstas puedan servir como soporte a la formación de nanotubos, pues el carbono ya no tiene superficie para interactuar con el metal y ser catalizado por él. Esto se observa también en la baja conductividad de la muestra, pues

los compuestos de azufre y el azufre mismo son malos conductores, haciendo que fuera necesario disminuir el voltaje de aceleración en el microscopio para tener mejor calidad en las micrografías. El azufre impide la interacción del carbono y los metales por la formación de sulfuros con el metal, de esta forma los catalizadores son *envenenados* por el azufre y ya no pueden producir nanotubos.

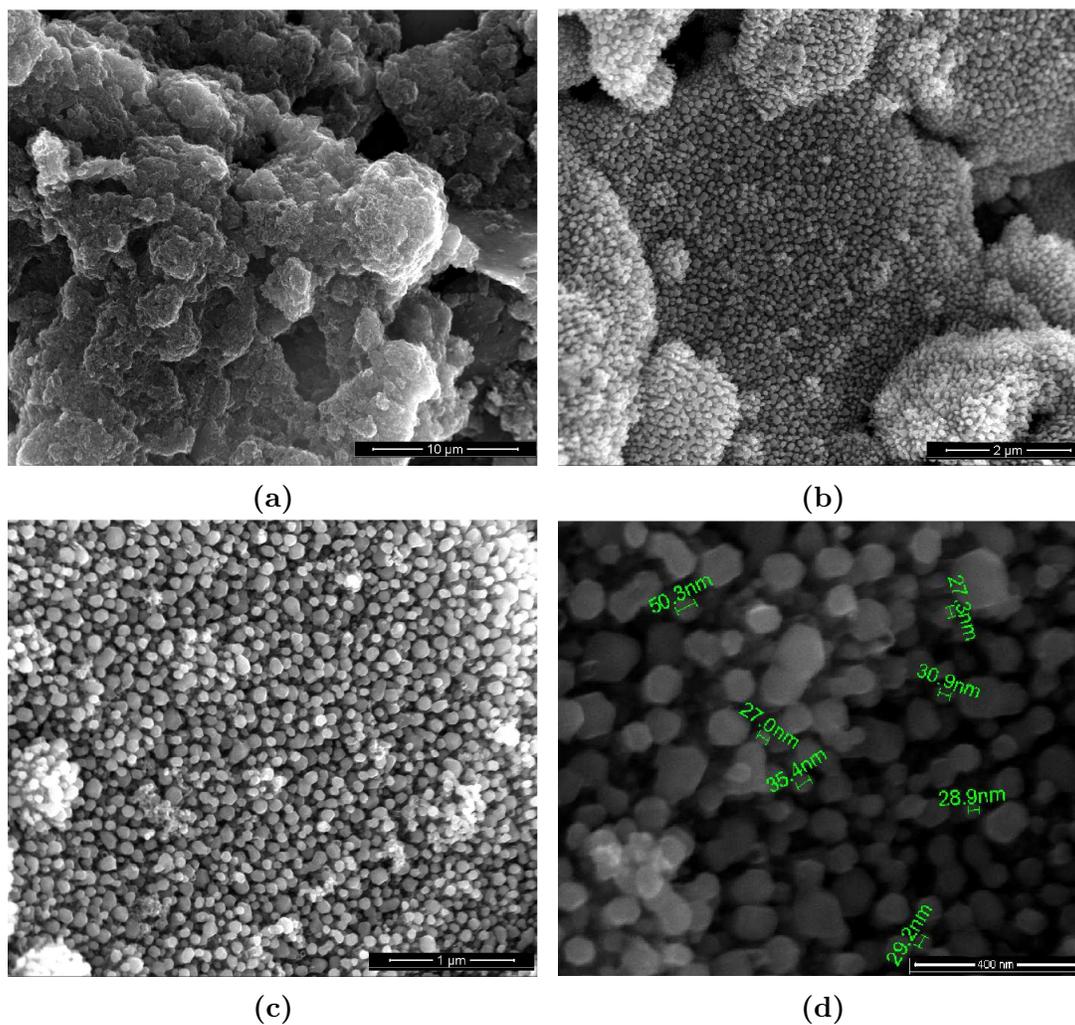


Figura 5.4. Imágenes de MEB de la concentración 4S. a) Vista general. b) Aglomerado de nanopartículas. c) Amplificación de nanopartículas. d) Tamaño de partícula

Capítulo 6

Conclusiones

- En el experimento con la concentración mas baja de azufre, 1D (0.007molar), los análisis por MET y Raman confirman la producción de nanotubos de pared simple, pero no es apreciable la formación de defectos estructurales a esta concentración de azufre en los nanotubos.
- El estudio de nanotubos sin purificar permite analizar los mecanismos de formacion y de estructura sin dañarlos.
- La concentración de azufre 2S (0.015molar) resulta la más adecuada para la síntesis de diversas nanoestructuras de carbono como: nanotubos de pared múltiple, nanocebollas, nanotubos tipo Y, etc.
- El aumento en la concentración de azufre hasta la concentración 3S (0.022 molar) produce nanoestructuras del tipo: nanocebollas rellenas de metal.
- A medida que la concentración de azufre aumenta, se presenta la inhibición en la formacion de nanoestructras de carbono. La concentración de azufre hasta niveles como el de la concentración 4S (0.029 molar), impide la formación de nanoestructuras de carbono. Esto muestra que el azufre juega un papel muy importante en la formación de nanoestructuras de carbono.

Trabajo a futuro

- Hacer variaciones en los parámetros del experimento alrededor de la concentración 2S (porcentaje de azufre, presión, velocidad de giro en el reactor) puede inclinar la producción hacia alguna de las nanoestructuras sintetizadas (tubos Y, nanocebollas, tubos multipared o helicoidales).
- Los distintos tipos de MWNT encontrados en 2S presentan metal dentro de su estructura, sugerimos que continuar el estudio enfocado a la superficie de estas partículas metálicas nos podrá dar mayor información de cómo y cuándo son sintetizados cada tipo de MWNT.
- Se descubrió que la producción de *telaraña* en el reactor se ve disminuida considerablemente a partir de la concentración 3S, lo que nos lleva a la hipótesis de que a esta concentración de azufre, el carbono que se deposita sobre las partículas catalíticas tiende a cerrarse rápidamente formando capas (influenciado por el azufre) que rodean a la partícula, formando la nanocebolla y por tanto ya no es posible el crecimiento que da lugar a los nanotubos. La comprobación de esta hipótesis requerirá además de modelación computacional, más estudios de MET, difracción en las partículas metálicas para discernir las fases presentes en ella y EELS (espectroscopía de pérdida de energía en electrones) para estudiar cómo el azufre está distribuido en las nanopartículas metálicas.
- El experimento 4S no produce nanoestructuras de carbono por la saturación y envenenamiento de los catalizadores. Tenemos a 4S como un primer umbral de la concentración de azufre en la mezcla catalítica utilizada en este reactor. Refinar este umbral permitiría conocer cómo la actividad catalítica del azufre cambia de promotor a inhibidor de nanoestructuras de carbono.

Esta tesis fue un trabajo enfocado a una primera caracterización de las nanoestructuras producidas en el reactor diseñado en [1] al variar la concentración de azufre de la mezcla catalítica. Existe gran cantidad de artículos científicos donde reportan producción de nanoestructuras de carbono en reactores de descarga de arco eléctrico, consideramos que este trabajo busca complementar tanto el trabajo de Saucedo[1], [30], como que sirva como guía para continuar con las investigaciones en este tipo de reactor, que la forma de abordar la caracterización de las muestras reduzca tiempo y costos en las futuras investigaciones al señalar un orden en las técnicas de caracterización y criterios para considerarlas.

Bibliografía

- [1] D. S. Jiménez, “Síntesis de nuevas nanoestructuras de carbono por descarga de arco eléctrico,” Master’s thesis, Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Física y Matemáticas, 2008.
- [2] J. M. Romo-Herrera, B. G. Sumpter, D. A. Cullen, H. Terrones, E. Cruz-Silva, D. J. Smith, V. Meunier, and M. Terrones, “An atomistic branching mechanism for carbon nanotubes: Sulfur as the triggering agent,” *Angewandte Chemie*, vol. 47, pp. 2948–2953, 2008.
- [3] H. J. Qi, Z. Qiang, Z. M. Qiang, and W. Fei, “A review of the large-scale production of carbon nanotubes: The practice of nanoscale process engineering,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 57, pp. 157–166, January 2012.
- [4] A. Torio, G. Dresselhaus, and M. S. D. (Eds.), “Carbon-nanotube metrology,” *Carbon Nanotubes, Topics Appl. Physics*, no. 111, pp. 63–100, 2008.
- [5] N. Demoncey, O. Stephan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, and H. Pascard, “Sulfur : the key for filling carbon nanotubes with metals,” *Synthetic metals*, vol. 103, pp. 2380–2383, 1999.
- [6] J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, Y. An, Z. Zhao, Y. Zhou, and W. Li, “Preparation of carbon-coated magnetic iron nanoparticles from composite rods made from coal and iron powders,” *Fuel Processing Technology*, vol. 86, no. 3, pp. 267 – 274, 2004.
- [7] J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, Z. Zhao, Y. Zhou, and Y. Wang, “Synthesis of carbon-encapsulated nickel nanocrystals by arc-discharge of coal-based carbons in water,” *Fuel*, vol. 83, no. 4-5, pp. 615 – 617, 2004.
- [8] Z. Wang, Z. Zhao, and J. Qiu, “Synthesis of branched carbon nanotubes from coal,” *Carbon*, vol. 44, no. 7, pp. 1321 – 1324, 2006.
- [9] M. Terrones, “Carbon nanotubes:synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications,” *International materials Reviews*, vol. 49, no. 6, pp. 325–377, 2004.
- [10] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “ c_{60} : Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no. 14, pp. 162–163, 1985.
- [11] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.

- [12] M. Monthieux, P. Serp, E. Flahaut, M. Razafinimanana, C. Laurent, A. Peigney, W. Bacsa, and J.-M. Broto, "Introduction to carbon nanotubes," in *Springer Handbook of Nanotechnology* (B. Bhushan, ed.), pp. 47–118, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [13] A. Agboola, R. Pike, T. Hertwig, and H. Lou, "Conceptual design of carbon nanotube processes," *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 9, pp. 289–311, 2007.
- [14] Y. Saito, "Nanoparticles and filled nanocapsules," *Carbon*, vol. 33, no. 7, pp. 979 – 988, 1995.
- [15] D. B. Geohegan, H. Schittenhelm, X. Fan, S. J. Pennycook, A. A. Puzos, M. A. Guillorn, D. A. Blom, and D. C. Joy, "Condensed phase growth of single-wall carbon nanotubes from laser annealed nanoparticulates," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 21, pp. 3307–3309, 2001.
- [16] A. Gorbunov, O. Jost, W. Pompe, and A. Graff, "Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 40, pp. 113–118, 2002.
- [17] R. Sen, S. Suzuki, H. Kataura, and Y. Achiba, "Growth of single-walled carbon nanotubes from the condensed phase," *Chemical Physics Letters*, vol. 349, pp. 383–388, 2001.
- [18] S. Bellucci and A. Malesevic, "Physics of carbon nanostructures," in *Physical Properties of Ceramic and Carbon Nanoscale Structures* (S. Bellucci, ed.), vol. 11 of *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, pp. 155–194, Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [19] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature materials*, vol. 6, pp. 183–191, March 2007.
- [20] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J. Issi, J. Heremans, C. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, "Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube," *Physics Review Letters*, vol. 76, no. 479, 1996.
- [21] S. Frank, P. Poncharal, Z. Wang, and W. de Heer, "Carbon nanotube quantum resistors," *Science*, vol. 280, no. 1744, 1998.
- [22] Q. Liu, W. Ren, Z.-G. Chen, L. Yin, F. Li, H. Cong, and H.-M. Cheng, "Semiconducting properties of cup-stacked carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 47, pp. 731–736, 2008.
- [23] D. R. Bortz, C. Merino, and I. Martin-Gullon, "Mechanical characterization of hierarchical carbon fiber/nanofiber composite laminates," *Composites: Part A*, vol. 42, pp. 1584–1591, 2011.
- [24] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, pp. 678–680, 1996.
- [25] H. Terrones and M. Terrones, "Curved nanostructured materials," *New Journal of Physics*, vol. 5, no. 126, pp. 1–37, 2003.
- [26] J. H. Lehman, M. Terrones, V. Meunier, E. Mansfield, and K. E. Hurst, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, pp. 2581–2602, 2011.

- [27] C. Thomsen and S. Reich, "Raman scattering in carbon nanotubes," in *Light Scattering in Solid IX* (M. Cardona and R. Merlin, eds.), vol. 108 of *Topics in Applied Physics*, pp. 115–234, Springer Berlin / Heidelberg, 2007.
- [28] H. Terrones, "Nanoestructuras con curvatura: un mundo de nuevas posibilidades," *Ciencia*, pp. 40–52, ene-mar 2003.
- [29] V. D. Blank, D. V. Batov, B. A. Kulnitskiy, E. V. Polyakov, I. A. Perezhogin, D. A. Podgorny, and Y. N. Parkhomenko, "Y-junction bamboo-like cnx nanotubes," *Journal of Superhard Materials*, vol. 29, no. 4, pp. 206–212, 2007.
- [30] D. Saucedo J., J. Ortíz L., and V. Garibay F., "Importance of structural defects in carbon nanostructures," *Acta Microscopica*, vol. 18, pp. 59–60, 2009.
- [31] C. Liu, H. Cong, F. Li, P. Tan, H. Cheng, K. Lu, , and B. Zhou, "Semi-continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by hydrogen arc discharge method," *Carbon*, vol. 37, pp. 1865–1868, 1999.
- [32] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (sem)," in *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (W. Zhou and Z. L. Wang, eds.), pp. 1–40, Springer New York, 2007.
- [33] D. Malacara, *Óptica básica*. FCE, 2 ed., 2004.
- [34] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. Springer, second ed., 2009.
- [35] M. Dresselhaus, A. Jorio, L. CanÃ§ado, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Raman spectroscopy: Characterization of edges, defects, and the fermi energy of graphene and sp² carbons," in *Graphene Nanoelectronics* (H. Raza, ed.), NanoScience and Technology, pp. 15–55, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [36] S. J. Lee, H. K. Baik, J. eun Yoo, and J. H. Han, "Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, no. 3-6, pp. 914 – 917, 2002.
- [37] G. Eres, D. Geohegan, A. Puzos, and C. Rouleau, "All carbon nanotubes are not created equal," in *Nanotechnology for Electronics, Photonics, and Renewable Energy* (A. Korkin, P. S. Krstić, and J. C. Wells, eds.), Nanostructure Science and Technology, pp. 131–152, Springer New York, 2010.
- [38] Y. Su, Z. Yang, H. Wei, E. S.-W. Kong, and Y. Zhang, "Synthesis of single-walled carbon nanotubes with selective diameter distributions using dc arc discharge under co mixed atmosphere," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 3123 – 3127, 2011.

- [39] H. J. Jeong, K. H. An, S. C. Lim, M.-S. Park, J.-S. Chang, S.-E. Park, S. J. Eum, C. W. Yang, C.-Y. Park, and Y. H. Lee, "Narrow diameter distribution of singlewalled carbon nanotubes grown on ni-mgo by thermal chemical vapor deposition," *Chemical Physics Letters*, vol. 380, no. 3-4, pp. 263 – 268, 2003.
- [40] M. J. O'Connell, S. Sivaram, and S. K. Doorn, "Near-infrared resonance raman excitation profile studies of single-walled carbon nanotube intertube interactions: A direct comparison of bundled and individually dispersed HiPco nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 235415, Jun 2004.
- [41] P. M. Ajayan, J. M. Nugent, R. W. Siegel, B. Wei, and P. Kohler-Redlich, "Growth of carbon micro-trees," *Nature*, vol. 404, March 2000.
- [42] V. Bajpai, L. Dai, and T. Ohashi, "Large-scale synthesis of perpendicularly aligned helical carbon nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 16, pp. 5070–5071, 2004. PMID: 15099081.
- [43] L. Zhang, Y. Zhu, C. Ge, C. Wei, and Q. Wang, "The synthesis of carbon coils using catalyst arc discharge in an acetylene atmosphere," *Solid State Communications*, vol. 142, no. 9, pp. 541 – 544, 2007.
- [44] A. Shaikjee and N. J. Coville, "The synthesis, properties and uses of carbon materials with helical morphology," *Journal of Advanced Research*, vol. 3, no. 3, pp. 195 – 223, 2012.
- [45] H. Tokoro, S. Fujii, and T. Oku, "Iron nanoparticles coated with graphite nanolayers and carbon nanotubes," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, no. 4-8, pp. 1270 – 1273, 2004. 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide.
- [46] X. Lu, C. Sun, F. Li, and H.-M. Cheng, "Selected absorption behavior of sulfur on single-walled carbon nanotubes by dft," *Chemical Physics Letters*, vol. 454, pp. 305–309, 2008.
- [47] R. Chang, *Química*. McGraw Hill, 10 ed., 2010.
- [48] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, "Unusual properties and structure of carbon nanotubes," *Annual Review Materials Research*, no. 34, pp. 247–278, 2004.
- [49] T. Cui, R. Lv, Z. hong Huang, F. Kang, K. Wang, and D. Wu, "Effect of sulfur on enhancing nitrogen-doping and magnetic properties of carbon nanotubes," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 77, 2011.
- [50] R. Voggu, A. Govindaraja, and C. N. R. Rao, "Selective synthesis of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Indian Journal of Chemistry*, vol. 51A, pp. 32–46, Jan-Feb 2012.
- [51] D. Tománek, A. Jorio, M. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, "Introduction to the important and exciting aspects of carbon-nanotube science and technology," in *Carbon Nanotubes*, vol. 111 of *Topics in Applied Physics*, pp. 1–12, Springer Berlin / Heidelberg, 2008.