



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



División de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Química

**Síntesis y caracterización de nanoestructuras
de carbono formadas sobre sustratos metálicos de
Fe, Co, Ni y Cu usando α -pineno como fuente de
carbono**

Tesis Presentada por:
M.C. Teoxahual Ocampo Macías

Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
EN
INGENIERIA QUIMICA

Asesor: Doctor en Química Javier Lara Romero

Co-Asesor: Dr.en Ciencias de los Materiales
Francisco Paraguay Delgado

Morelia, Michoacán

Agosto 2015

Lista de Acrónimos

NTC	Nanotubos de carbono
NBC	Nanobarras de carbono
NEC	Nanoestructuras de carbono
NCC	Nanocebollas de carbono
CNE	Carbon nanostructures
CF	Catalizador en el flujo
Co	Cobalto
CO	Monóxido de Carbono
CO₂	Dióxido de Carbono
Cu	Cobre
CVD	Deposición Química por Vapor (Chemical Vapor Deposition)
EDAX	Análisis de Dispersión de Rayos X (Energy Dispersive X-ray Analysis)
Fe	Hierro
H₂	Hidrógeno
Ni	Níquel
N₂	Nitrógeno
NEC/Co	Nanoestructuras de carbono sobre cobalto
NEC/Cu	Nanoestructuras de carbono sobre cobre
NEC/Fe	Nanoestructuras de carbono sobre hierro
NEC/Ni	Nanoestructuras de carbono sobre níquel
O₂	Oxígeno
SC	Sin catalizador
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)

Resumen

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO
FORMADAS SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS DE Fe, Co, Ni Y Cu POR
ROCÍO PIROLÍTICO DE α -PINENO**

Por: Teoxahual Ocampo Macías

Agosto 2015

Dirigida por: Dr. Javier Lara Romero; Dr. Francisco Paraguay Delgado

La formación de nanoestructuras cristalinas crecidas directamente sobre sustratos metálicos ha despertado gran interés debido a que al combinar las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de metales con aquellas de las estructuras sintetizadas, se pueden obtener materiales con propiedades mejoradas. En éste trabajo se sintetizaron nanoestructuras de carbono (NEC) sobre sustratos metálicos de Fe, Co, Ni y Cu mediante el rocío pirolítico de alfa-pineno como fuente bio-renovable de carbono. El crecimiento de nanoestructuras de carbono (NEC) sobre los sustratos metálicos se realizó sin pretratamientos superficiales tales como ciclos de oxidación-reducción con hidrógeno o erosión química con ácidos, pre-depósito de nanopartículas catalíticas o el uso de hidrógeno mezclado con la fuente de carbono. Las NEC fueron sintetizadas a 700° C, 750° C y 800° C durante un tiempo de 120 minutos de reacción para cada metal. Para determinar la capacidad catalítica hacia el crecimiento de NEC de los metales propuesto se realizaron las síntesis de dos maneras: sin usar catalizador, solamente la fuente de carbono en contacto con las superficies metálicas y mezclando ferroceno como catalizador con la fuente de carbono. La morfología de las NEC fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Adicionalmente, las características estructurales y superficiales fueron monitoreadas mediante espectroscopia Raman y microscopia electrónica de transmisión.

Palabras clave: Nanoestructuras, carbono, α -pineno, síntesis, pirolisis.

Abstract

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON
NANOSTRUCTURES FORMED ON METALLIC SUBSTRATES OF Fe, Co, Ni
AND Cu BY SPRAY PYROLYSIS OF ALPHA-PINENE**

By: Teoxahual Ocampo Macías

August 2015

Advisors: Ph.D. Javier Lara Romero and Ph.D. Francisco Paraguay Delgado

The formation of crystalline nanostructures grown directly on the metal substrates has attracted much attention due to the fact that the thermal, electrical and mechanics properties can be enhanced by the combination of the individual properties of each material. In this work, carbon nanostructures were synthesized on pure metallic substrates of Fe, Co, Ni and Cu by spray pyrolysis of a bio renewable carbon source, alpha-pinene. The synthesis was carried out without any surface treatments such as oxidation-reduction cycles, acid chemical etching, pre-deposition of catalytic nanoparticles or mixing hydrogen with the carbon source. The carbon nanostructures were synthesized at 700° C, 750° C and 800° C for 120 minutes for each metal tested. In order to establish the catalytic ability of each metal to grow carbon nanostructures two approaches were followed: first, using only alpha-pinene in contact with the metals and second, mixing ferrocene as catalyst with alpha-pinene. The morphology of the CNE was evaluated by scanning electron microscopy. In addition, the structural and surface features of the produced CNE were monitored by Raman spectroscopy and high resolution transmission electron microscopy.

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo de tesis a mi familia, en primer lugar a mis padres Elvia y Eduardo que me han brindado todo su apoyo en la realización de mis proyectos personales, por el amor que me han brindado y los valores que me inculcaron, a mi hermana y mis hermanos Tonatiu, Tupac, Xochiquetzalli y Lenin por compartir mis anhelos y sentirme feliz de contar con ustedes, a mi mejor motivación de superación en todos los aspectos mi querida hija Ayelen, así como a mi compañero con quien compartimos día a día las mejores experiencias de vida en esta familia, gracias por tu incondicional apoyo Guillermo y al resto de mi familia y amigos, que han estado presentes en distintos momentos de mi trayecto profesional, saben todos que los llevo en mi corazón.

Teoxahual

ÍNDICE	
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Origen del problema	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo general	4
1.2.2. Objetivos particulares	4
1.3. Justificación	5
1.4. Alcance del Proyecto	5
1.5. Hipótesis	6
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	7
2.1. Materiales de carbono	7
2.2. Formas alotrópicas de carbono	8
2.2.1. Grafito	8
2.2.2. Diamante	9
2.2.3. Fullerenos	10
2.2.4. Nanotubos de carbono	11
2.3. Descubrimiento de los nanotubos	12
2.4. Tipos de nanotubos	14
2.5. Mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono	15
2.6. Métodos de síntesis de NTC	17
2.6.1. Proceso de descarga de arco	17
2.6.2. Proceso de ablación láser	19

2.6.3. Proceso por deposición catalítica en base vapor 20
2.7. Crecimiento de nanoestructuras de carbono y sus características experimentales	22
2.8. Síntesis de nanoestructuras de carbono sobre sustratos	
Metálicos	25
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
3.1. Reactivos	29
3.2. Equipos	30
3.3. Síntesis de nanoestructuras de carbono	31
3.3.1. Características de las síntesis	31
3.3.2. Preparación de los sustratos metálicos y de la mezcla reaccionante	31
3.3.3. Método de rocío pirolítico	32
3.4. Técnicas de caracterización	33
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDAX)	... 33
3.4.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	34
3.4.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR)	35
3.4.4. Espectroscopia Raman	36
CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
4.1. Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Fe	38

4.1.1. Efecto de la temperatura en la síntesis de NEC sobre Fe a 120 minutos de reacción	38
4.1.2. Efecto del tiempo de síntesis en el crecimiento de NEC a 800°C sin el uso de catalizador externo	45
4.2. Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Co	48
4.2.1. Efecto de la temperatura en la síntesis de NEC sobre Co a 120 minutos de reacción	48
4.3. Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Ni	54
4.3.1. Efecto de la temperatura en la síntesis de NEC sobre Ni a 120 minutos de reacción	55
4.4. Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Cu	60
4.4.1. Efecto de la temperatura en la síntesis de NEC sobre Cu a 120 minutos de reacción	60
4.5. Etapas para el crecimiento de NEC cuando se adiciona ferroceno como catalizador al sistema	65
4.6. Etapas para el crecimiento de NEC sin e uso de catalizador en el sistema	66
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	68
CAPÍTULO 6. APÉNDICES	70
6.1. Espectroscopia Raman	70
6.2. Microscopia electrónica de barrido	72
6.3. Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo ...	73
6.4. Microscopia Electrónica de Transmisión	75

6.5. EDS de MET y MEB de las NEC formadas sobre los sustratos metálicos de Fe, Co, Ni y Cu	78
6.5.1. EDS de NEC sobre Fe	78
6.5.2. EDS de NEC sobre Co	80
6.5.3. EDS de NEC sobre Ni	83
6.5.4. EDS de NEC sobre Cu	86
CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA	88

Lista de Figuras

Fig.		Pág.
2.1	Disposición de las capas de grafito hexagonal	8
2.2	Diamante estructura cúbica, b) diamante estructura hexagonal ó Wurtzite	9
2.3	Estructura de un Fullerenó C60	11
2.4	Estructuras de NTC de capas múltiples y NTC de capa simple ..	12
2.5	Diagrama de NTC de (A) una capa, (B) capas múltiples	14
2.6	Diagrama de las orientaciones de los NTC de pared sencilla A) zig-zag, B) armchair, y C) quiral	15
2.7	Modelos de Baker para el crecimiento de nanofilamentos de carbono	16
2.8	Modelo propuesto por Oberlin, Endo y Koyama para el crecimiento de fibras huecas de carbono	17
2.9	Diagrama del proceso de Descarga de Arco	18
2.10	Diagrama del proceso de Ablación Láser	19
2.11	Diagrama del proceso de CVD	21
2.12	Diagrama del proceso de Rocío pirolítico	22
3.1	Horno tubular eléctrico y aditamentos	30
3.2	Esquema de método de rocío pirolítico	32
3.3	Microscopio electrónico de barrido	34
3.4	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo	35
3.5	Microscopio electrónico de transmisión	36
3.6	Espectroscopio Raman	37
4.1	Imágenes de MEB de NEC/Fe formadas en 120 minutos de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador: a) 700° C con catalizador, b) 700° C sin catalizador, c) 750° C con catalizador, d) 750° C sin catalizador, e) 800° C con catalizador y f) 800° C sin catalizador	39
4.2	Espectros Raman de NEC sintetizadas sobre sustratos de Fe a 120 minutos. Comparación de la temperatura de reacción a 700° C, 750° C	

	y 800° C; a) con uso de catalizador y b) sin uso de catalizador	41
4.3	Imágenes de MET de NEC / Fe a 120 min de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. (a-b) 800° C con catalizador, (c-d) 800° C sin catalizador	43
4.4	Imágenes de MEB de NEC formadas sobre sustratos de Fe a 800° C con variación en el tiempo de reacción. a) 15 min con catalizador, b) 60 minutos con catalizador y c) 3 min, d) 15 min, e) 30 min y f) 60 min sin uso de catalizador	45
4.5	Espectros Raman de NEC sintetizados sobre sustratos de Fe a 800° C. Comparación en el tiempo de reacción a 3, 10, 15, 30 y 60 min; a) con uso de catalizador y b) sin el uso de catalizador	47
4.6	Imágenes de MEB de NEC/Co formadas en 120 minutos de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador: a) 700° C con catalizador, b) 700° C sin catalizador, c) 750° C con catalizador, d) 750° C sin catalizador, e) 800° C con catalizador y f) 800° C sin catalizador	49
4.7	Espectros Raman de NEC sintetizadas sobre sustratos de Co a 120 minutos. Comparación de la temperatura de reacción a 700° C, 750° C y 800° C; a) con uso de catalizador y b) sin uso de catalizador	51
4.8	Imágenes de MET de NEC / Co a 120 min de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. a) 700° C con catalizador, b) 700° C sin catalizador, c) 750° C con catalizador, d) 750° C sin catalizador, e) 800° C con catalizador y f) 800° C sin catalizador	53
4.9	Imágenes de MEB de NEC / Ni formadas en 120 minutos de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador: a) 700° C con catalizador, b) 700° C sin catalizador, c) 750° C con catalizador, d) 750° C sin catalizador, e) 800° C con catalizador y f) 800° C sin catalizador	55
4.10	Espectros Raman de NEC sintetizadas sobre sustratos de Ni a 120 min. Comparación en la temperatura de reacción a 700° C, 750° C y 800° C; a) con uso de catalizador y b) sin uso de catalizador	57
4.11	Imágenes de MET de NEC / Ni a 120 min de reacción, α -pineno	

	como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. a) 750° C con catalizador, b) 750° C sin catalizador, c) 800° C con catalizador y d) 800° C sin catalizador	59
	
4.12	Imágenes de MEB de NEC/Cu formadas en 120 minutos de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador: (a-b) 800° C con catalizador y (c-d) 800° C sin catalizador	61
4.13	Espectros Raman de NEC / Cu a 120 min. Comparación en la temperatura de reacción a 700° C, 750° C y 800° C; a) con uso de catalizador y b) sin uso de catalizador	62
	
4.14	Imágenes de MET de NEC / Cu a 120 min de reacción, α -pineno como fuente y ferroceno como catalizador. (a-b) 800° C con catalizador, (c-d) 800° C sin catalizador y (e-f) 750° C sin catalizador	63
4.15	Mecanismo de crecimiento de los NTC a partir de la descomposición pirolítica de ferroceno y α -pineno.....	65
4.16	Esquema del mecanismo de la formación de NEC por rocío pirolítico	66
4.17	Esquema del mecanismo de la formación de NEC por rocío pirolítico sin el uso de catalizador.	67
Ap.1.1	Esquema del equipo de espectroscopia Raman M.O.L.E.	79
Ap.1.2	Esquema del microscopio electrónico de barrido	80
Ap.1.3	Esquema del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo	83
Ap.1.4	Esquema del microscopio electrónico de transmisión	84
Ap.2	Mecanismo de crecimiento de películas	86
Ap.3.1	Diagrama de fase Carbono-Hierro	88
Ap.3.2	Diagrama de fase Carbono-Cobalto	89
Ap.3.3	Diagrama de fase Carbono-Níquel	90
Ap.3.4	Diagrama de fase Carbono- Cobre	91

Ap.3.5	Diagrama de fase Carbono- Cobre	92
--------	---------------------------------------	----

Lista de Tablas

Tab.		Pag.
4.1	Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e I_G/I_G de las NEC sobre los sustratos metálicos de Fe a 120 minutos, con y sin uso de catalizador	42
4.2	Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e I_G/I_G de las NEC sintetizadas sobre los sustratos de Fe a 800° C. Variación en el tiempo de reacción, con y sin catalizador	28
4.3	Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e I_G/I_G de las NEC sobre los sustratos metálicos de Co a 120 minutos, con y sin uso de catalizador	52
4.4	Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e I_G/I_G de las NEC sobre los sustratos metálicos de Ni a 120 min, con y sin uso de catalizador ...	58
4.5	Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e I_G/I_G de las NEC / Cu a 120 min, con y sin uso de catalizador	62
4.6	EDS para NEC sobre sustratos de Fe a 700° C, 750° C y 800° C ..	78
4.7	EDS para NEC sobre sustratos de Co a 700° C, 750° C y 800° C ..	80
4.8	EDS para NEC sobre sustratos de Ni a 700° C, 750° C y 800° C ...	83
4.9	EDS para NEC sobre sustratos de Cu a 700° C, 750° C y 800° C	86

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

En particular a la Facultad de Ingeniería Química y a su División de Estudios de Posgrado, por la formación académica y humana que recibí durante mi estancia el programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, a los catedráticos que me impartieron clases: los Drs. Javier Lara R., Rafael Maya Yescas, Rafael Huirache A., Horacio González R., Agustín J. Castro M., José Ma. Ponce O., Jaime Espino V., Ma. Carmen Chávez P., Jaime Saucedo L., Salomón R. Vásquez G., Mariana Ramos E., José Luís Rico C., Medardo Serna G., Luis Ignacio Salcedo L., así mismo como al personal administrativo que ha facilitado estancia en la Universidad.

A el Centro de investigación de materiales avanzados CIMAV

Por las facilidades que me otorgaron para llevar a buen fin la parte experimental de mi trabajo de tesis, en especial al Dr. Francisco Paraguay Delgado, quien en todo momento me brindó su apoyo y confianza, a los técnicos: Ing. Carlos Órnelas, Ing. Wilber Antuñez por su apoyo en el desarrollo de la caracterización de mis materiales.

A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Por el apoyo económico que recibí de su parte, para realizar mis estudios de posgrado en el Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.

Al Dr. Javier Lara Romero

Mi asesor principal, quien me brindo su amistad y apoyo incondicional, el cual no vaciló en poner a mi disposición todas las herramientas necesarias para finalizar mi tesis y ante todo, por su gran positivismo que me fortaleció en momentos muy necesarios.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado

Mi Co-Asesor de Tesis, por su apoyo, amistad y confianza, haciendo de mi estancia en la ciudad de Chihuahua una de las experiencias más enriquecedoras en el estudio de mis materiales experimentales, así como la facilidad y tiempo destinado en esta parte de mi proyecto.

Al comité tutorial de este trabajo de tesis

Dr. Javier Lara Romero, Dr. Rafael Maya Yescas, Dr. Horacio González Rodríguez, Dr. Rafael Huirache Acuña, Dr. Francisco Paraguay Delgado, que con su atención y sugerencias a este trabajo me ayudaron a enriquecerlo.

A mis compañeros del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Dr. Julián Tinoco, M.C. Julia Vargas, M.C Manuel Rivera, M.C. Ramón González, M.C. María de Jesús Anguiano, M.C. Jesús Cornelio, M.C. José Luis Cervantes y tantos más que la lista sería bastante larga; a todos ustedes agradezco la amistad que me han brindado y el apoyo con el que siempre he contado, permitiéndome así tener una agradable y solidaria estancia tanto en el posgrado como en aquellos viajes de congresos.

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se hace una breve descripción de las ideas que conformaron el inicio del presente proyecto, en el cual se abordarán aspectos relacionados con la síntesis de distintas formas alotrópicas de carbono sobre sustratos metálicos, los procesos de síntesis, los compuestos y condiciones empleados hasta el momento, así también se define el objetivo a alcanzar en el presente trabajo y se plantea la hipótesis a comprobar.

1.1 Origen del problema

El interés por sintetizar nanotubos de carbono (NEC) que puedan crecer directamente sobre distintas superficies metálicas es una de las líneas de investigación que se desarrollan actualmente para futuras aplicaciones. Aunque las propiedades de los nanotubos de carbono (NTC) sugieren que estos pueden reemplazar, por ejemplo, al cobre en aplicaciones de interconexiones eléctricas, su fabricación sigue sin entenderse completamente, por lo cual su implementación ha sido limitada debido a la dificultad de crecer NTC sobre sustratos metálicos a condiciones más viables en cuanto a costos y seguridad [1].

La mayoría de los reportes encontrados en la literatura sobre síntesis de NEC se enfocan a la tarea de crecer películas de NTC cristalinos sobre sustratos aislantes o no-metálicos, como lo son la alúmina o el óxido de silicio, empleando comúnmente el método de deposición química de vapor térmico (CVD) a temperaturas entre 700 y 900° C [2-5]. A temperaturas más bajas de reacción, frecuentemente los NTC tienden a ser poco útiles ya que su calidad estructural se degrada cuando la temperatura de crecimiento es disminuida, por lo cual es común utilizar temperaturas elevadas para generar el crecimiento de los NTC cristalinos.

Varios investigadores han reportaron el efecto de variar ciertos parámetros en el proceso de síntesis de NTC, como la composición de la mezcla del gas alimentado, la velocidad de flujo del gas, la temperatura de crecimiento, la presión de reacción y la composición del catalizador, los cuales pueden influir en los arreglos y en la calidad de los NTC [6-10]. A pesar de esto, en muchos casos todavía es difícil reproducir el crecimiento de los NTC aun usando condiciones idénticas de proceso. Estos problemas pueden explicar parcialmente el limitado uso de los NTC en aplicaciones reales.

La organización y crecimiento de NTC verticalmente alineados por deposición química de vapor (CVD) requiere de que la descomposición de alguna fuentes de carbono se lleve a cabo sobre sitios activos catalíticos individuales de tamaño nanométrico. De aquí que, el entendimiento de la evolución del desempeño del catalizador, junto con los parámetros termodinámicos experimentales son aspectos importantes que determinarán las características de las NEC formadas.

El crecimiento de NEC formadas directamente sobre sustratos metálicos podría generar muchas ventajas en una gran variedad de aplicaciones [11], tal es el caso en aplicaciones electrónicas, como emisores de campo, electrodos de alta área superficial, y otras aplicaciones en que se requiere de un buen contacto eléctrico NEC-metal [12]. Además, el empleo de carbono en forma de polvo resulta ser tanto inseguro como de difícil manejo cuando el objetivo es lograr mantener las NEC inmovilizadas al sustrato metálico, lo que resulta ser de gran interés en aplicaciones como soportes catalíticos microestructurados, refuerzos de polímeros, sensores y materiales para transferencia de energía o calor [13, 14]. En todos estos casos es deseable obtener una capa de carbono nanoestructurada formada directamente sobre el sustrato metálico, que sea homogénea y que presente buena adherencia al mismo [15].

A pesar de que la síntesis de NEC (NTC, NBC, etc.) se ha descrito en la literatura, se continúan encontrando reportes recientes sobre su crecimiento en superficies metálicas puras y aleaciones que sean capaces de catalizar el crecimiento de NEC por sí solas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad que tienen las superficies metálicas de Fe, Co, Ni y Cu en el crecimiento de nanoestructuras de carbono (NEC), empleando una fuente de carbono bio-renovable (α -pineno), sin el uso de H₂ o pretratamientos realizados a los sustratos metálicos.

1.2.2 Objetivos particulares

- 1) Evaluar el rol de la superficie metálica en el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre metales puros de transición de Fe, Co, Ni y Cu, a un tiempo de reacción de 120 minutos y un flujo de gas de arrastre de 1 lpm.

La síntesis de las nanoestructuras de carbono se llevará a cabo en dos condiciones:

- i) Mezclando ferroceno como catalizador con α -pineno como fuente de carbono en la alimentación reactiva.
- ii) Alimentando únicamente la fuente de carbono (α -pineno) a la alimentación.

- 2) Evaluar el efecto de la temperatura de reacción en la síntesis de NEC sobre los sustratos metálicos a 700° C, 750° C y 800° C.

- 3) Caracterizar las películas de NEC formadas sobre los distintos sustratos empleados (morfología, cristalinidad y composición química) por SEM, TEM, espectroscopia Raman.

1.3 Justificación

Las NEC son ampliamente investigadas por ser materiales que poseen propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas excepcionales con una gran variedad de aplicaciones potenciales en sistemas muy diversos. Sintetizarlos directamente sobre sustratos metálicos promete una revolución en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, por lo que es importante, tanto desarrollar nuevos procesos para el crecimiento de NEC sobre metales, como identificar cuáles son los metales más convenientes sobre los cuales los NEC pueden crecer con facilidad y de manera controlada empleando condiciones de síntesis viables. Para lograrlo es de vital importancia identificar y conocer claramente cuáles son las condiciones de reacción adecuadas, así como el efecto que puede presentar el sustrato metálico en el crecimiento de las NEC, de tal forma que se favorezcan las características físicas, químicas y morfológicas para poder ser utilizados en una gran gama de posibles aplicaciones.

1.4 Alcance del proyecto

Este proyecto busca entender la naturaleza de la reacción química entre los sustratos metálicos de Fe, Co, Ni y Cu con el uso de α -pineno como fuente bio-renovable de carbono para la síntesis de NEC. Además, evaluar el efecto que pueden tener los diferentes parámetros de síntesis (temperatura, tiempo y el uso de catalizador) sobre distintos sustratos metálicos en cuanto a calidad de los NEC con la correspondiente caracterización de los arreglos de NEC formados utilizando técnicas espectroscópicas y microscópicas.

1.5 Hipótesis

El empleo de α -pineno como fuente botánica precursora de carbono promoverá la formación de nanoestructuras de carbono (nanotubos y/o nanobarras de carbono) sobre sustratos metálicos de Fe, Co, Ni y Cu. Las superficies metálicas serán capaces de formar NEC sin el uso de un catalizador externo y sin pretratamientos previos. Las características morfológicas y estructurales de las nanoestructuras de carbono formadas dependerán de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo y uso de catalizador), así como la naturaleza química de cada sustrato.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales de carbono

Los materiales de carbón están compuestos de átomos de carbono, sin embargo, dependiendo de la organización que presenten dichos átomos, se obtendrán características muy variadas de unos materiales respecto a otros. Además, las combinaciones de átomos de carbono de las distintas estructuras formadas pueden llegar a ser muy numerosas.

Los nanotubos de carbono están constituidos por redes hexagonales de carbono, estructuradas en forma de tubos, cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros [16]. Son sistemas ligeros, huecos y porosos, exhiben alta resistencia mecánica e interesantes propiedades eléctricas [17], y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de “compositos” de bajo peso, alta resistencia a la tracción y gran elasticidad. Se presentan en formas diferentes, como en las que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros de tubos abiertos; también existen nanotubos monocapa (un sólo tubo) y multicapa (varios tubos concéntricos) [18].

Una capa de grafito es un semi-metal, esto quiere decir que tiene propiedades intermedias entre semiconductores (como la silicón en microchips de computadora, cuando los electrones se mueven con restricciones) y metales (como el cobre utilizado en cables cuando los electrones se mueven sin restricción) [19]. Cuando se enrolla una capa de grafito en un nanotubo, además de tener que alinearse los átomos de carbono alrededor de la circunferencia del tubo, también las funciones de onda estilo mecánica cuántica de los electrones se ajustan. Dependiendo de la forma en la que se enrolla, el nanotubo puede comportarse como un semiconductor o un metal [20].

Los nanotubos de carbono han sido sintetizados hasta la fecha mediante varios hidrocarburos tales como el alcohol, monóxido de carbono [21], y otros derivados del petróleo como el metano, el benceno, etc. Estos precursores se están encareciendo debido a la escasez petrolera mundial, por lo que es necesario recurrir a fuentes alternas, en este caso botánicas, presentan un menor impacto ambiental, además de ser renovables. Andrews y col. han estudiado la síntesis de los NTC mediante alcanfor y derivados del alcanfor obteniendo NTC de capa simple mediante el método de depósito en fase vapor (CVD) [22].

2.2 Formas alotrópicas de carbono

En la actualidad se conoce al menos cuatro formas alotrópicas de carbono, las cuales serán descritas a continuación.

2.2.1 Grafito

En el grafito los átomos de carbono se encuentran en capas con arreglo lamelar, si semejante a una red de panal, en la que los átomos de carbono son unidos por enlaces σ y π . En la forma más común de grafito, cristal hexagonal, las capas se encuentran dispuestas en secuencia ABAB (apiladas) (figura 2.1).

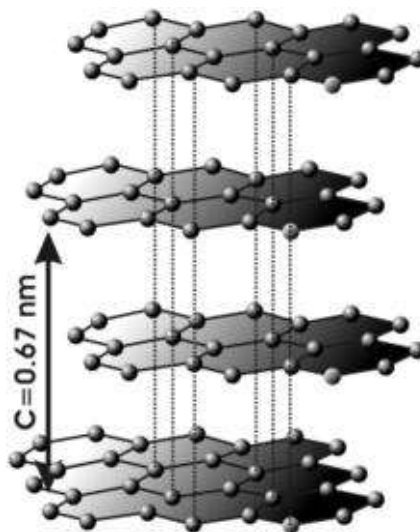


Figura 2.1. Disposición de las capas de grafito hexagonal.

En el plano, la distancia de enlace más corta entre dos átomos de carbono es 1,421 Å y con un parámetro de red $a_0 = 2.461$ Å. La densidad del grafito es $2.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. El enlazamiento débil que vincula las capas de grafito se origina debido a la pequeña superposición de los orbitales π entre átomos de capas adyacentes y no debido a fuerza de Van der Waals [23].

2.2.2 Diamante

El diamante se encuentra en la naturaleza en forma cúbica y hexagonal; la forma cúbica es la más frecuente donde cada átomo de carbono está enlazado a otros cuatro átomos de carbono mediante cuatro enlaces sp^3 en un arreglo tetraédrico, con una longitud de enlace C-C de 1.544 Å, esto es aproximadamente 10% más largo que en el grafito. Sin embargo, la densidad atómica es 56% más alta que en el grafito ya que la estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC) con base di-atómica, el segundo átomo de carbono se encuentra en posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ en la celda unitaria y con un parámetro de red $a_0 = 3.567$ Å (figura 2.2 a).

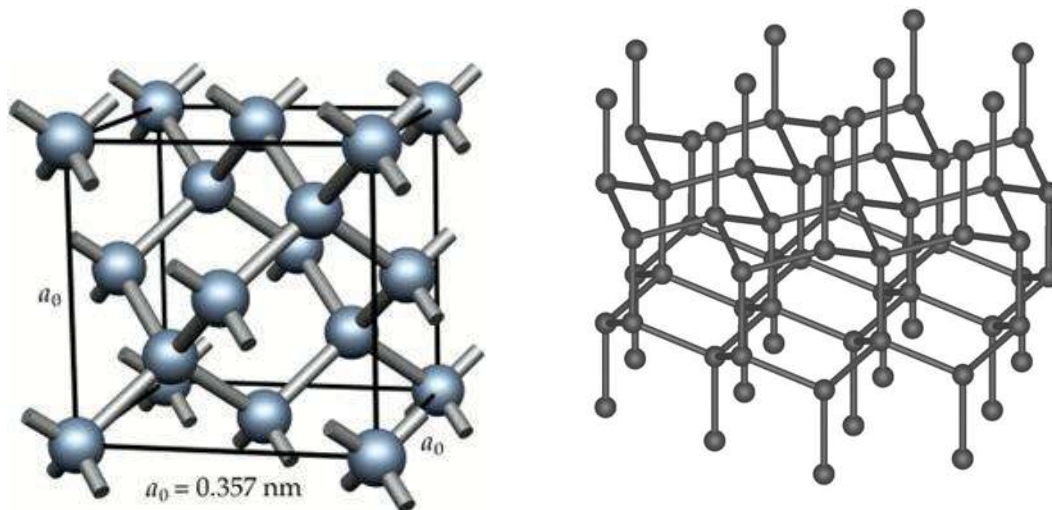


Figura 2.2. a) Diamante estructura cúbica, b) diamante estructura hexagonal ó Wurtzite.

Las propiedades físicas del diamante están dadas por su estructura, entre las que destacan su alta dureza, y en consecuencia es el material más duro en la naturaleza con un índice de dureza en la escala de Mohs de 10, con respecto al grafito presenta, densidad atómica más alta, conductividad térmica más alta ($\sim 25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), y punto de fusión más alto (4500 K). El diamante hexagonal (*Lonsdaleite*) tiene una estructura cristalina de *Wurtzite* (figura 2.2b) y una longitud de enlace C – C de 1.52 Å. La densidad gravimétrica de ambos tipos de diamante es $3.52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [24].

2.2.3 Fullerenos

Los fullerenos son macromoléculas de carbono con estructuras cerradas formadas por varias decenas de átomos, son consideradas formas alotrópicas del carbono. Fueron descubiertos por los grupos de Smalley y Kroto en 1985 mientras empleaban un sistema a vacío con He a una presión de 200 torr con dos electrodos de grafito a una distancia de 1 mm. Ellos encontraron un depósito de carbono en el ánodo al hacer saltar el arco eléctrico que tras ser aislados por disolventes y después de numerosos estudios, se concluyó que la mayoría de este material eran moléculas de C_{60} (figura 2.3), con estructura de balón de fútbol, recibiendo el nombre de Fullerenos o *Buckyballs* en honor al arquitecto Buckminster Fuller, un arquitecto alemán que diseñaba cúpulas con este tipo de estructuras. El fullereno C_{60} es una molécula que consta de 60 átomos de carbono los cuales forman 12 pentágonos y 20 hexágonos. La propiedad más importante de la molécula C_{60} es su alta simetría, tales como rotaciones de eje o reflexiones en el plano. También se han encontrados cantidades menores de C_{70} , C_{76} , C_{84} y otras [18].

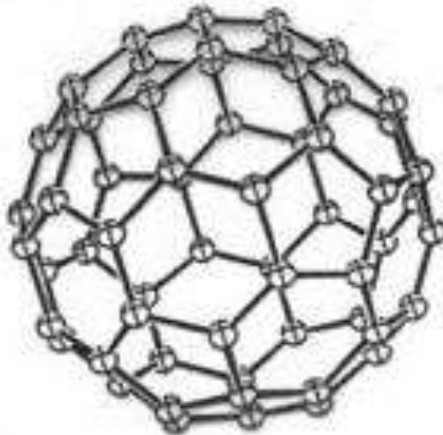


Figura 2.3. Estructura de un Fullereno C60.

2.2.4 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) son moléculas cilíndricas de carbono largas y finas, reportadas en 1991 por S Iijima del laboratorio NEC en Tsukuba Japón. Son macromoléculas únicas por su tamaño, forma, propiedades físicas y químicas; pueden visualizarse como un plano de grafeno enrollado en una capa simple, con diámetro interno de 1-2 nm o bien varios planos de grafeno enrollados en múltiples capas, con diámetro interno de 5-10 nm y el externo de hasta 80 nm (figura 2.4). La partícula catalítica que lo ha formado suele estar en uno de los extremos. De forma general, se obtienen estas estructuras utilizando Fe como catalizador y etileno o acetileno como fuentes de hidrocarburos [20].

La naturaleza del enlace de un NTC, esta descrita por la por la hibridación de orbitales en los átomos de carbono. El enlace químico de los NTC está compuesto enteramente de enlaces sp^2 , semejante a los del grafito, pero con forma cilíndrica. Los NTC se alinean naturalmente a sí mismos mediante fuerzas de Van der Waals. A altas presiones, estos se pueden unir cambiando algún

enlace sp^2 por un sp^3 , dando la posibilidad de producir fibras fuertes y de longitud ilimitada [21].

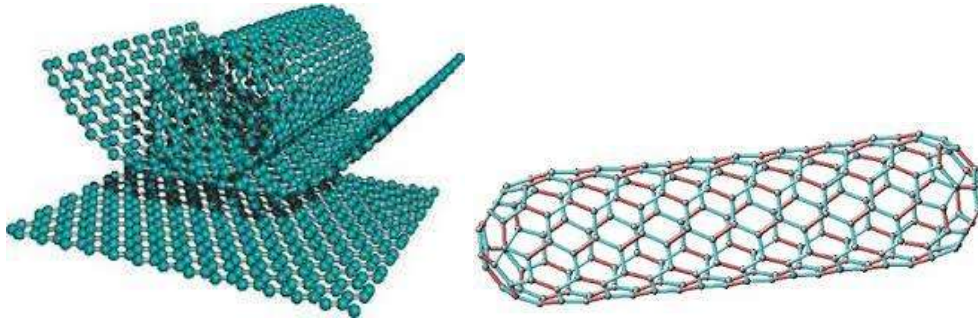


Figura 2.4. Estructuras de NTC de capas múltiples y NTC de capa simple.

2.3 Descubrimiento de los Nanotubos de carbono

Los antecedentes de la síntesis de materiales a base de carbono se remontan a 1889, cuando Hugues y Chambers publicaron un escrito referente a la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor, en su fabricación se utilizaban como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro y cuya metodología patentaron en Estados Unidos ese mismo año [20].

En 1952 Radushkevich y Lukyanovich publicaron en el *Journal of Physical Chemistry* de la entonces Unión Soviética; imágenes de tubos hechos de carbono de 50 nanómetros de diámetro; este descubrimiento paso realmente inadvertido debido a que el artículo fue publicado en lengua rusa, y el acceso de los científicos occidentales a la prensa rusa era limitado durante la guerra fría. Es probable que los NTC hayan sido producidos antes de esta fecha, pero la invención del microscopio electrónico de transmisión permitió la visualización directa de estas estructuras [25].

En 1976 un artículo publicado por Oberlin, Endo, y Koyama, demostró claramente la existencia de fibras huecas de carbono con diámetros de escala nanométrica empleando una técnica de crecimiento por vapor. Además, los autores muestran en el escrito una imagen de TEM de un nanotubo que consiste en una sola capa del grafeno. Tiempo después, Endo se referiría a esta imagen como NTC de una capa [26].

En 1981 un grupo de científicos ucranianos publicaron resultados de la caracterización química y estructural de nanopartículas de carbono producidas por desproporción termocatalítica del monóxido de carbono. Usando imágenes de TEM y patrones de XRD, los autores sugirieron que sus "cristales tubulares de carbono de capas múltiples" se formaron mediante el enrollamiento de capas de grafeno en cilindros; además, especularon que durante el enrollamiento de las capas de grafeno, era posible obtener diversos arreglos de las redes hexagonales de grafeno. Sugirieron dos posibilidades de tales arreglos: arreglo circular (*armchair nanotube*) y uno en espiral, arreglo helicoidal (*chiral nanotube*) [25].

En 1987, Howard G. Tennent de Hyperion Catalysis publicó una patente para la producción de las "fibrillas discretas cilíndricas de carbono" con un diámetro constante entre 3.5 y 70 nanómetros, con longitud 10^2 veces el diámetro, y de una región externa de capas múltiples continuas consistentes de átomos de carbono [27].

Finalmente, el descubrimiento de lijiña de NTC en el material insoluble de las barras de grafito empleadas en la descarga de arco para la síntesis de fulerenos en 1991, creó el interés que ahora se asocia a los NTC. Los descubrimientos independientes de Bethune [28] en IBM e lijiña [16] en NEC, aceleraron la Investigación sobre la síntesis de NTC de una capa y los procesos para producirlos; específicamente agregando catalizadores de metales de transición al carbono en una descarga del arco.

2.4 Tipos de nanotubos de carbono

Se tienen dos tipos de NTC: de una capa y de capas múltiples. Los NTC de una capa, tienen un esqueleto de átomos de carbono en arreglo hexagonal; a menudo se encuentran en cúmulos formados por un arreglo triangular de NTC individuales. Los NTC de capas múltiples consisten en múltiples hojas de grafeno arregladas concéntricamente [26] (figura 2.5).

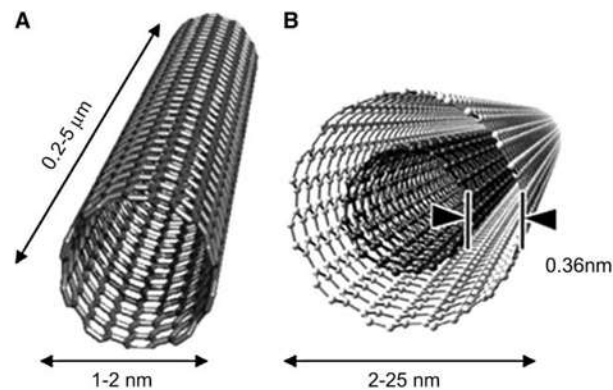


Figura 2.5. Diagrama de NTC de (A) una capa, (B) capas múltiples.

Aunque hay diferencias significativas entre los dos tipos de NTC, estas son relativamente secundarias comparadas a las diferencias entre NTC y otros materiales de carbono. Los NTC de capas múltiples tienen una ocurrencia más alta de defectos estructurales que NTC de una capa, por lo tanto los NTC de una capa tienen una perspectiva más favorable para aplicaciones en áreas tales como electrónica, catálisis, materiales, entre otros [29].

Los NTC tienen tres orientaciones que determinan las propiedades del material como conductores o semiconductores [30]; dichas orientaciones son *Armchair*, *Zig Zag* y *Chiral*, (figura 2.6). Dependiendo a el área de aplicación, se requieren NTC con diferentes características, entonces, si el producto deseado debe de tener propiedades metálicas, se deben utilizar NTC tipo *Armchair*. Si se

requiere un material con propiedades de semiconductor, el tipo *Chiral* es preferible. Sin embargo, las tres orientaciones son producidas en una mezcla y es muy complicado separar unas de otras [31].

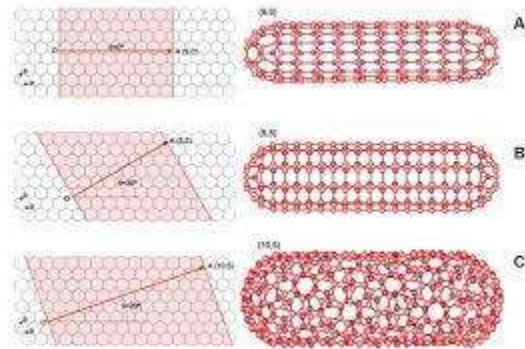


Figura 2.6. Diagrama de las orientaciones de los NTC de pared sencilla A) zigzag, B) armchair, y C) quiral.

2.5 Mecanismos de crecimiento de nanotubos de carbono

El mecanismo del crecimiento de los NTC no está completamente definido. Existen diferentes modelos, pero algunos de ellos no pueden explicar definitivamente el mecanismo. Las partículas del metal o de carburo del metal utilizado como catalizador parecen ser necesarias para el crecimiento, ya que a menudo son encontrados en el medio o al final del nanotubo.

El grupo de RTK Baker, del Departamento Británico de Energía Atómica, haciendo uso de mezclas de acetileno e hidrógeno y con diferentes metales como catalizadores (Ni, Co, Cr, Fe), propusieron dos mecanismos de crecimiento de lo que llamaron filamentos de carbono, para explicar la formación de nanoestructuras tubulares. El primero conocido como “crecimiento desde la punta” propone que la nanopartícula metálica empleada como catalizador (en estado elemental) se fija al

sustrato, y las moléculas precursoras se adhieren a la superficie de la partícula descomponiéndose catalíticamente; el producto se difunde a través de la partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, produciendo las láminas de grafeno que dan forma a la pared de la nanoestructura. El otro método, llamado “crecimiento desde la raíz”, es bastante similar al antes mencionado, con la diferencia de que considera que la difusión del precursor sobre la nanopartícula metálica no es la que propicia el crecimiento de la nanoestructura, sino las fuerzas de Van der Waals (figura 2.7) [32].

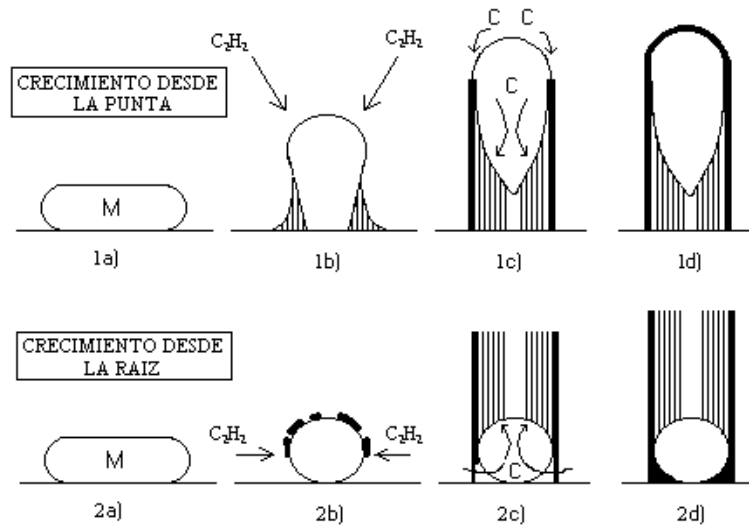


Figura 2.7. Modelos de Baker para el crecimiento de nanofilamentos de carbono.

En el grupo de trabajo de Oberlin, Endo y Koyama en 1976, se hablaba de fibras de carbono, que eran crecidas por CVD a partir de mezclas de benceno e hidrógeno con Fe elemental, a temperaturas muy elevadas ($1100^{\circ}C$) en una atmósfera inerte. En su trabajo, se detallaba y presentaba por TEM que la fibra consistía en un filamento catalítico, con los planos grafíticos totalmente ordenados formando “aros de tronco de árbol”, y un recubrimiento formado por un engrosamiento de carbono no catalítico, menos ordenado, pero con sus planos también orientados y paralelos al eje. También propusieron un modelo de

crecimiento del filamento interior catalítico, en el que la formación era por difusión de carbono por los bordes de la partícula (figura 2.8) [33].

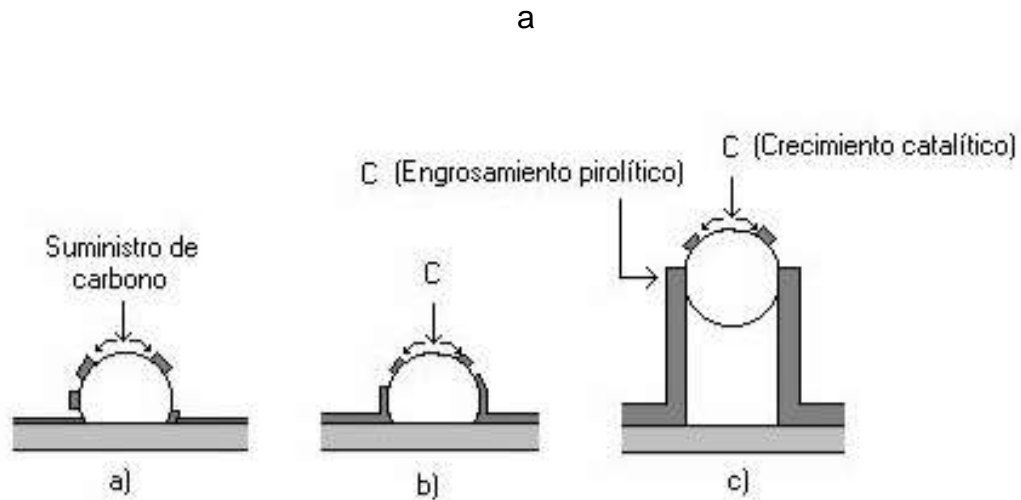


Figura 2.8. Modelo propuesto por Oberlin, Endo y Koyama para el crecimiento de fibras huecas de carbono.

2.6 Métodos de síntesis de NTCs

Actualmente, se emplean tres principales procesos para la síntesis de NTC: i) Descarga de arco, ii) Ablación láser y iii) Depositación química por vapor (Chemical Vapor Deposition CVD, por sus siglas en inglés), las cuales se diferencian principalmente por el tipo de estructuras que se forman, además del rendimiento, gasto energético y costos del proceso.

2.6.1 Proceso de descarga de arco

En el proceso de descarga de arco se requiere generar temperaturas muy elevadas necesarias para la evaporación de átomos de carbono en plasma ($>3000^{\circ}\text{C}$). Con este proceso se pueden producir NTC de una capa y capas

múltiples, además de otros productos de carbono como fibras y fullerenos. El tipo de NTC sintetizado se determina por la presión y el tipo de gas utilizado. Un esquema del equipo de descarga de arco se muestra en la figura 2.9.

Consiste en dos electrodos de carbono, el cátodo más grueso es en el que se forma el depósito y está separado del ánodo más delgado por aproximadamente un milímetro. Durante la deposición, el ánodo de grafito es consumido. Un voltaje de 20-25 V es aplicado entre los electrodos y la corriente varía entre 50-120 A y la presión óptima para producir NTC es alrededor de 500 torr de He, operando en una atmosfera inerte. El rendimiento del NTC (con respecto al volumen total del material sólido) se estima ser alrededor del 80%.

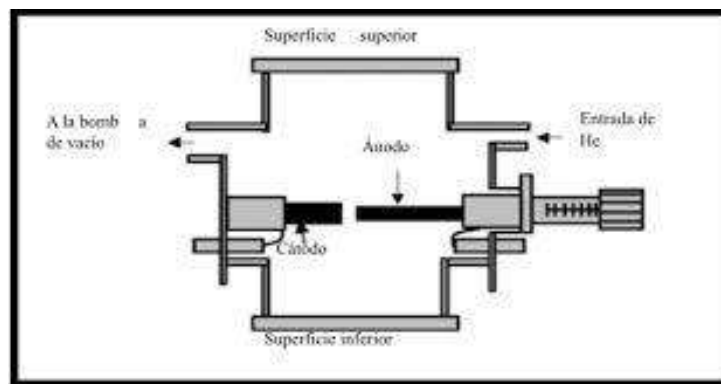


Figura 2.9. Diagrama del proceso de Descarga de Arco.

Para producir NTC de una capa se emplean catalizadores como Co, Ni y Fe, o bien catalizadores mezclados tales como Fe/Ni, Co/Ni y Co/Pt. Aunque el proceso de producir NTC mediante este método parece relativamente sencillo, hay varios parámetros que son cruciales para la producción. Estos parámetros incluyen el flujo, la temperatura, naturaleza química de los reactantes, voltaje, proporciones de gas y los catalizadores. Una desventaja importante de esta técnica es que hay una gran cantidad de contaminantes como grafito, hollín,

carbón amorfo, y fullerenos. Separar los NTC de estos productos es muy difícil y aumenta el costo de los NTC [22].

2.6.2 Proceso de Ablación Láser

El Proceso de ablación láser involucra el uso de un pulso de láser o un láser continuo utilizado para vaporizar una muestra de grafito en un horno eléctrico calentado a 1200° C (figura 2.10) en una atmosfera inerte. Un flujo de argón a baja presión (~500 Torr) arrastra los NTC desde una zona de alta temperatura hacia un colector de cobre enfriado por agua fuera del horno. Si se usa un objetivo puro de grafito se producen NTC de capas múltiples; sin embargo, si a la muestra se le adiciona catalizador como metales de transición (Co, Ni, Fe o Y), entonces se obtienen NTC de una capa. La ablación láser tiene rendimientos altos con 70-90% de conversión del vapor que se condensa al salir del tubo calentado. El material producido consiste NTC de una capa con diámetro alrededor de 10 a 20 nm longitud aproximada de 100 μm . El diámetro medio de los NTC y la distribución de diámetro pueden ser adaptados variando la temperatura de la síntesis y la composición del catalizador.



Figura 2.10. Diagrama del proceso de Ablación Láser.

Comparado con el proceso de descarga de arco, este proceso ofrece mayor control respecto a las condiciones de crecimiento, permite la operación continua y produce mayor calidad de los NTC con alto rendimiento. Una serie de catalizadores mono y bimetálicos pueden ser evaluados (Ni, Co, Cu, Nb, Pt, Co/Ni, Co/Pt, Co/Cu, Ni/Pt). Si se desean producir NTC de grado de investigación, este método es la mejor elección porque produce los materiales sumamente puros [34].

2.6.3 Proceso por deposición catalítica en fase vapor

En el proceso de deposición catalítica en fase vapor ó CVD se emplean diferentes hidrocarburos como benceno (C_6H_6), pentano (C_5H_{12}) acetileno (C_2H_2), metano (CH_4), y monóxido de carbono, los cuales son descompuestos sobre metales de transición (Fe, Co, Ni) a temperaturas entre $500^\circ C$ y $1200^\circ C$.

Este proceso fue utilizado durante mucho tiempo para la síntesis de fibras de carbono antes de que se descubriera que también se pueden producir NTC [35]. Existen diferentes modificaciones del proceso CVD aunque la más empleada para la síntesis de NTC es en fase gas. En este proceso el catalizador se introduce en la corriente de gas en forma de moléculas volátiles de compuestos organometálicos. También es posible producir NTC con este proceso por la descomposición de hidrocarburos o monóxido de carbono en presencia de metalocenos, incluso hierro.

Con este proceso se han producido NTC de una capa que pueden alcanzar un centímetro de largo. Tiene como desventaja la producción de aglomerados de metal encapsulado a la par de los NTC [35]. En la figura 2.11 se muestra el diagrama del proceso CVD, donde hay dos hornos colocados en la cámara y que utiliza ferroceno como catalizador. El catalizador se vaporiza en el primer horno a

temperatura relativamente baja, formando las partículas catalíticas; posteriormente estas entran al segundo horno donde se ha descompuesto algún hidrocarburo y son difundidos a las partículas catalíticas del metal formando así los NTC.

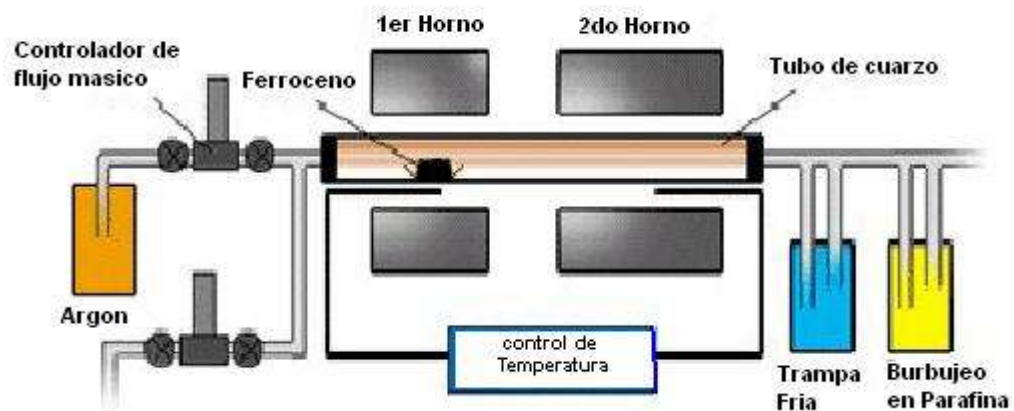


Figura 2.11. Diagrama del proceso de CVD.

La técnica CDV se muestra más prometedora para escala industrial en términos de relación precio/unidad. De los diferentes métodos de obtención de NTC, CVD es la única técnica capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado.

2.6.3.1 Rocío Pirofítico

Una variación de la técnica CVD es el proceso conocido como spray pyrolysis (o rocío pirotítico), esta técnica es muy empleada para el crecimiento de películas delgadas de metales, óxidos de metales, sulfuros, nitruros y NTC. Este proceso ha llamado la atención debido a la posibilidad de obtener gran cantidad de NTC a escala comercial y bajo costo. La síntesis NTC de capas múltiples involucra el rocío de una solución de catalizador/Fuente de carbono, en un horno mediante un flujo de gas inerte (figura 2.12) [36].

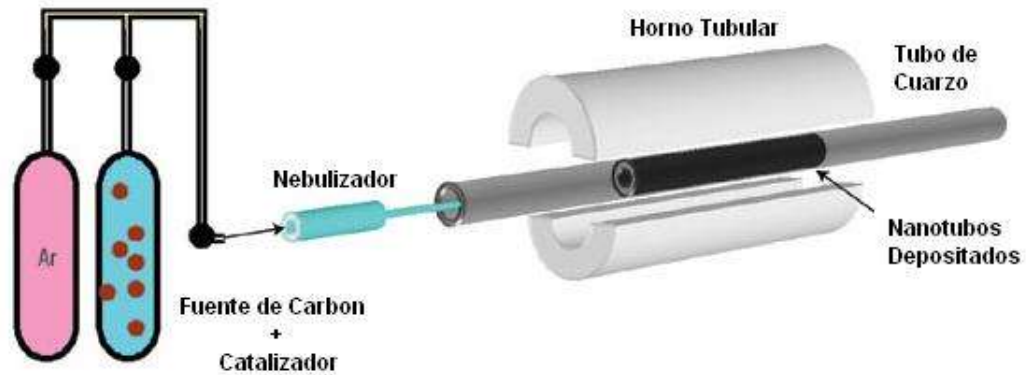


Figura 2.12. Diagrama del proceso de Rocío pirolítico.

Al iniciar el proceso para la síntesis de NTC, mediante spray pyrolysis, se forman aglomerados (*clusters*) de Fe en el sustrato [37], entonces los *clusters* de Fe son rodeados por moléculas precursoras el NTC, el crecimiento del nanotubo inicia cuando el carbono se incorpora al Fe, depositado en el sustrato; y comienza la difusión del carbono sobre la nanopartícula de Fe fomentando el crecimiento en las direcciones radial y axial, de los NTC de capas múltiples.

2.7 Crecimiento de nanoestructuras de carbono y sus características experimentales

Estudios previos sugieren que la velocidad de crecimiento y la longitud terminal de campos de NTCs puede ser limitada por varios mecanismos, los cuales dependen de los parámetros de proceso, así como el sustrato, el catalizador, la fuente de carbono y la temperatura de reacción. Se han observado posibles limitaciones del crecimiento de los NTCs debido a la velocidad de reacción del catalizador, la difusión del precursor en el catalizador, el decaimiento de la actividad del catalizador, y/o el envenenamiento del catalizador por productos de la pirolisis de la fuente de carbono. Aun cuando existen un gran

número de artículos referente a técnicas y condiciones de crecimiento de NTCs, existen muy pocos estudios relacionados con la cinética de crecimiento NTCs. En este sentido, la hipótesis dominante es que la velocidad de crecimiento decae gradualmente con el tiempo de reacción, y que la cinética es representada por un comportamiento logarítmico el cual sugiere que el crecimiento se detiene por envenenamiento del catalizador. Una limitante en la realización de estudios cinéticos de crecimiento de NTCs es la disponibilidad de técnicas *in-situ* para la medición de los espesores de las películas de NTCs formadas.

Eric R. Meshot y colaboradores [38] estudiaron la cinética de crecimiento de películas de NTCs sobre sustratos de silicón cubiertos con SiO_2 , y $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando acetileno como fuente de carbono y un intervalo de temperatura de 1010°C a 1120°C . La medición de los espesores fue realizada por interferometría láser. Observaron una cinética de crecimiento lineal seguida por un decaimiento y una terminación abrupta del crecimiento.

En contraste a los resultados mostrados, Guofang Zhong y colaboradores [39] investigaron la cinética de crecimiento de NTCs de pared sencilla sobre películas delgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ utilizando metano de alta pureza como fuente de carbono por CVD a 20 Torr de presión y 600°C . En sus experimentos no observaron la terminación abrupta del crecimiento, por el contrario, observaron un crecimiento continuo parabólico en el que se postulan procesos de difusión como el paso que controla el crecimiento.

Christoph Tobias Wirth y colaboradores [40] realizaron un estudio sistemático de la dependencia de la temperatura y la presión en la velocidad de crecimiento al sintetizar nanotubos de carbono alineados verticalmente mediante descomposición química de vapor, usando acetileno como agente fuente de carbono y nanopartículas de Fe soportado sobre Al_2O_3 en un intervalo de temperaturas de $560\text{-}800^\circ\text{C}$ y un intervalo de presión parcial de 10-14 mbar, durante 30 min. Encontraron que la velocidad de crecimiento está limitada por la difusión del carbono en el catalizador, precedido por un pre-equilibrio de la disociación de acetileno sobre la superficie del catalizador. Sus experimentos

fueron llevados en tiempo real en un equipo de alta resolución óptica mostrando que todos sus experimentos presentaron un régimen de crecimiento lineal y no presentaron ninguna terminación abrupta en el crecimiento de NTCs, como la observada por otros grupos [9,38,41].

Michael Stadermann y colaboradores [42] investigaron la cinética de crecimiento de nanotubos de carbono de multipared (MWCNTs) producida por la descomposición térmica de una mezcla de gas de etileno, hidrógeno, agua y argón. Sus experimentos se desarrollaron en un horno tubular modificado para controlar la presión del proceso y el contenido de agua en la mezcla de alimentación. Los NTCs fueron crecidos sobre una película de Al y Fe depositada sobre la superficie de Si por evaporación. La temperatura de síntesis fue de 750° C. Ellos postulan que el crecimiento de NTCs de carbono se lleva a cabo en dos etapas. En la primera, la molécula de etileno se adsorbe sobre la partícula del catalizador y es convertida en un átomo de C. En la segunda, se da la difusión de estas especies de carbono sobre la partícula del catalizador y su incorporación en un nanotubo. Encontraron una dependencia no-lineal de la velocidad de crecimiento como una función de la presión total. Además encontraron que la velocidad de crecimiento disminuye al incrementar la concentración del agua. Sin embargo, ellos no consideraron la concentración del agua en su modelo.

Duck Hyun Lee y colaboradores [43] presentaron un modelo para el crecimiento y terminación de NTCs, el cual fue desarrollado haciendo modificaciones de otros modelos, con la intención de generar una herramienta predictiva de los procesos de crecimiento de NTCs en función del número de paredes. Los experimentos se desarrollaron a 600° C, bajo una mezcla de gas de C₂H₂/H₂/NH₃, la presión de la cámara fue ajustada a 5 Torr. El crecimiento fue medido hasta 15 min. Este modelo consideró un proceso de tres pasos: i) adsorción superficial de los átomos de carbono que se encuentran en el gas alimentado, ii) difusión de los átomos de carbono a través del catalizador metálico y, iii) el crecimiento de los NTCs a través de una capa de grafeno formada por la difusión de átomos de carbono; este crecimiento es terminado por la formación de

plaquetas carbonosas sobre las partículas catalizadoras, limitando la adsorción de átomos de carbono. En cuanto a la longitud de los NTCs respecto del tiempo, al incrementar el número de paredes se incrementa la longitud de los NTCs, presentando un crecimiento logarítmico, que nos sugiere que el crecimiento está limitado por la posible contaminación de la superficie del catalizador.

2.8 Síntesis de nanoestructuras de carbono sobre sustratos metálicos.

Muchos investigadores se han enfocado en obtener nanoestructuras de carbono empleando distintos materiales como sustratos, en su mayoría se han utilizado materiales no metálicos en conjunto con la ayuda de catalizadores, ya sea, empleando una mezcla con el precursor de carbono o previamente depositados sobre el sustrato. Sin embargo, se continúan encontrando reportes recientes sobre su crecimiento en superficies metálicas puras o aleaciones que sean capaces de catalizar el crecimiento de las NEC por si solas.

Algunos de los cuales, incluso han buscado su aplicación directa; Seok Joo Park y colaboradores [44] han sintetizado NTCs directamente sobre un filtro de aire de micro-fibras de acero mediante deposición química de vapor (CVD). Emplearon acetileno como precursor para el crecimiento de los NTCs y variaron las condiciones del proceso como la velocidad de flujo del H₂, la temperatura y el tiempo de síntesis de los NTCs.

Talapatra y co-colaboradores reportaron el crecimiento directo de NTC sobre una aleación de metálica Inconel 600 (72% Ni, 16% Cr y 8% Fe) en un proceso CVD utilizando xileno mezclado con ferroceno como catalizador a 770° C, para aplicaciones en capacitores de doble capa y equipos de emisión de campo [45].

En un estudio presentaron una gran variedad de sustratos en el crecimiento de NTC alineados, trabajó con metales como Si, Au, Ag, Cu, Al, W, Pt, así como

aleaciones de nitrato de titanio (TiN), níquel-cromo (Ni-Cr) y acero. Prepararon una solución acuosa como catalizador, que contenía proporciones iguales de nitrato de hierro y nitrato de aluminio a fin de formar una película delgada catalítica sobre los sustratos. Utilizaron acetileno (C_2H_2) y fueron calentados a $625^\circ C$ para comenzar el crecimiento de NTC. El crecimiento exitoso de NTC uniformemente alineados se presentó en el Si, Au, Ag, Al y W. Para el caso de las aleaciones y cerámicas conductivas tales como el TiN, Ni-Cr y acero, el proceso de crecimiento resultó en arreglos bien alineados de NTC en cualquier lugar en el que el catalizador fue disperso, e incluso encontraron que aún en áreas donde el catalizador no fue aplicado, NTC en forma de carbonos amorfos y otras nanoestructuras de carbono fueron observadas. Se cree que la adición de Al_2O_3 juega un papel crucial en la reducción de las interacciones Fe-sustrato (actuando como una barrera de difusión), resultando la formación de nanopartículas uniformes de Fe catalizador para la nucleación en arreglos bien alineados [46].

Shashikant P.Patole y Hong-Ik. Kim [47] sintetizaron VA-CNT sobre una lámina de Al laminado soportada en acero inoxidable; el Al fue utilizado como una barrera que evita la difusión de partículas catalíticas además de mantener el estado químico del catalizador en el crecimiento de los NTC. Los experimentos fueron llevados a cabo a $810^\circ C$ y 2.42 Torr durante 10min mediante acetileno como fuente de carbono. La película de Al laminado fue preparada mediante un “spray coat” para depositar el catalizador.

Chih-Chung y colaboradores [48] emplearon un proceso de tres zonas de calentamiento (zona de sublimación, de amortiguamiento y reactiva). Los NTC fueron sintetizados a $750^\circ C$ por 10 min, empleando ferroceno como catalizador el cual fue colocado en la primera zona y éste fue arrastrado por una mezcla de H_2 , Ar y C_2H_2 a la zona reactiva; donde crecieron los NTC’s directamente sobre una lamina flexible de Al.

G. Atthipalli y colaboradores [49] evaluaron el efecto de la temperatura en el crecimiento de los NTC sobre una lámina de Cu usando una delgada película de Ni como catalizador, la cual fue depositada mediante la técnica de “sputtering

system". Para la síntesis de NTC emplearon un sistema CVD entre 690° C y 650°C, utilizando metano y acetileno respectivamente como fuente de carbono durante 30 min. Encontrando una mejor cobertura de islas catalíticas utilizando una cobertura de 45nm de espesor de Ni, favoreciendo la mejor formación de NTC's.

G. Atthipalli y colaboradores [50] sintetizaron NTC sobre una lámina de Cu, mediante un sistema CVD térmico y utilizando distintos metales de transición como catalizadores, los cuales fueron depositados mediante "sputtering" sobre el Cu; la síntesis la realizaron a 770° C por 30min utilizando una mezcla de xileno y ferroceno alimentada a 0.11ml/min. Encontrando que el mejor crecimiento de NTC's fue sobre el inonel depositado en Cu.

S. Dörfler y colaboradores [51] emplearon un recubrimiento por inmersión "*Dip coating*" para la depositación de catalizadores en el crecimiento de NTC sobre sustratos de Ni cubiertos con una capa de Al₂O₃ como barrera de amortiguamiento y una combinación de respectiva De F/Co/Mo en el procedimiento de recubrimiento; el cual lo llevaron a cabo en un sistema CVD a 750° C, empleando etano como agente precursor del carbono.

Jiangtao Zhu y colaboradores [52] sintetizaron NTC tipo bambú directamente sobre una lámina de Cu que fue colocada en el centro de un tubo de alúmina empleando un sistema CVD utilizando etanol como fuente de carbono, el cual fue calentado previamente a 50° C, realizaron experimentos a las temperaturas de 700° C, 800° C y 1000° C por 30min, con un flujo de Ar de 40 ml/min, donde encontraron que la temperatura óptima para el crecimiento de los NTC fue de 900° C.

Yong Hwan Gwon y colaboradores [53] evaluaron las propiedades físicas y electroquímicas de NTC's sintetizados sobre un sustrato de metal (Ni/Au/Ti) en un sistema TCVD con acetileno como fuente de carbono y empleando el Au como una capa-barrera a 20, 40 y 60 nm de espesor, la preparación del sustratos y las películas delgadas la realizaron mediante un sistema de magnetron de

radiofrecuencia de “Sputtering”; la reacción se llevó a cabo a 900° C por 10 min. Encontrando que presentaron mayor cristalinidad los NTC que fueron crecidos utilizando una capa de Au>40nm; la cual es considerada que actúa como una barrera para impedir la interdifusión entre la capa catalítica y el sustrato en la síntesis de los NTC’s.

S. Pacheco Benito [54] reportó la síntesis de nanofibras de carbono sobre sustratos de níquel, hierro, cobalto y acero inoxidable 304, utilizando etileno como fuente de carbono y realizando pre-tratamientos de oxidación y reducción con hidrógeno, la reacción de crecimiento se llevó a cabo a 600° C; encontrando que el sustrato de níquel fue más activos que los demás metales evaluados.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se detallan las técnicas y procedimientos que fueron empleados para llevar a cabo la síntesis de las nanoestructuras de carbono sobre los distintos sustratos metálicos de Fe, Co, Ni y Cu; así como los equipos y materiales utilizados, incluyendo los métodos que se emplearon en la caracterización los materiales obtenidos en la síntesis.

3.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la síntesis de las NEC sobre los sustratos metálicos se listan a continuación:

1. Ferroceno (98%, Aldrich), como catalizador para el crecimiento de los NEC.
2. α -pineno (98%, Aldrich), como fuente botánica de carbono en la síntesis.
3. Argón alta pureza (99.997%, INFRA), como gas de arrastre.
4. Acetona (99.5%, Aldrich), como solvente.
5. Hierro (99.99% metal base, Aldrich), lámina de 0.25 mm de espesor, como sustrato puro.
6. Cobalto (99.95% metal base, Aldrich), lámina de 1.0 mm de espesor, como sustrato puro.
7. Níquel (99.98% metal base, Aldrich), lámina de 0.5 mm de espesor, como sustrato puro.
8. Cobre (99.95% metal base, Aldrich), lámina de 1.0 mm de espesor como sustrato puro.
9. Tubos de cuarzo de 9 mm de diámetro interior y 450 mm de longitud, como medio de soporte y transporte de reactivos.

3.2 Equipos

Los equipos empleados para la síntesis de las nanoestructuras de carbono sobre los sustratos metálicos fueron:

- I. Horno tubular eléctrico, marca BI Barnsteadl Thermolyne, modelo 21100. (Figura 3.1)
- II. Micro nebulizador pediátrico, marca Hudson RCI.
- III. Bomba Peristáltica.
- IV. Ultrasonido, marca Fisher Scientific, modelo FS30D

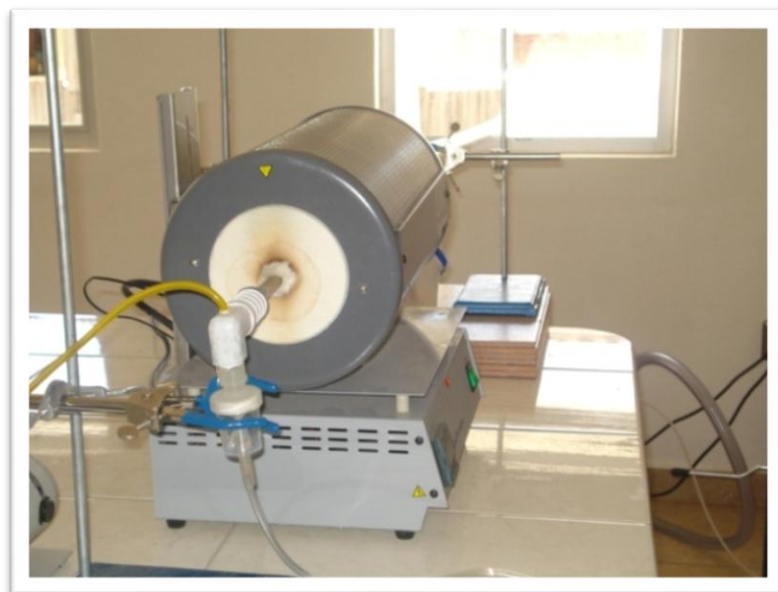


Figura 3.1. Horno tubular eléctrico y aditamentos.

3.3 Síntesis de las Nanoestructuras de carbono

3.3.1 Características de las síntesis

La síntesis de las NEC sobre los sustratos metálicos se desarrolló bajo las siguientes condiciones:

- i. Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos con el uso de catalizador a 700° C, 750° C y 800° C con un tiempo de reacción de 120 min.
- ii. Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos en ausencia de catalizador a 700° C, 750° C y 800° C con un tiempo de reacción de 120 min.
- iii. Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Fe a 800° C, con y sin catalizador, con variación en el tiempo de reacción (3, 10, 15, 30 y 60 minutos).

3.3.2 Preparación de los sustratos metálicos y de la mezcla reaccionante

- Las placas metálicas puras de Fe, Co, Ni y Cu, se cortaron en tamaños de alrededor de 5 X 10 mm de área, lo que permitió colocarlas en el interior del tubo de cuarzo. El sustrato metálico fue limpiado con acetona previo a ser utilizado en la síntesis.
- Para el caso en el que se utilizó la mezcla del hidrocarburo y el catalizador, se realizó una disolución de ferroceno en α -pineno como una fuente botánica de carbono. Para lograr mayor homogeneidad de la solución, fue sometida a agitación mediante un ultrasonido.

3.3.3 Método de rocío pirolítico

Las NEC se sintetizaron de manera individual sobre los sustratos metálicos de Fe, Co, Ni y Cu, dentro de un tubo de cuarzo, que se encuentra localizado en el interior de un horno tubular eléctrico, en el cual se llevan a cabo dos reacciones, una es la reacción homogénea de pirólisis de la mezcla de ferroceno y α -pineno (en algunas condiciones en ausencia de ferroceno), y la otra, es la reacción heterogénea que permite la formación y crecimiento de las NEC. Se utiliza una bomba peristáltica para mantener un nivel de 4cc en el nebulizador que permita una alimentación constante de la solución. La mezcla de ferroceno y α -pineno empleada fue de 25 mg/mL. El flujo de argón como gas de arrastre fue de 1 lpm. Las condiciones experimentales de temperatura fueron variadas entre 700, 750 y 800° C, y los tiempos de reacción fueron de 15 y 120 minutos. En la figura 3.2 se representa el esquema del método empleado.

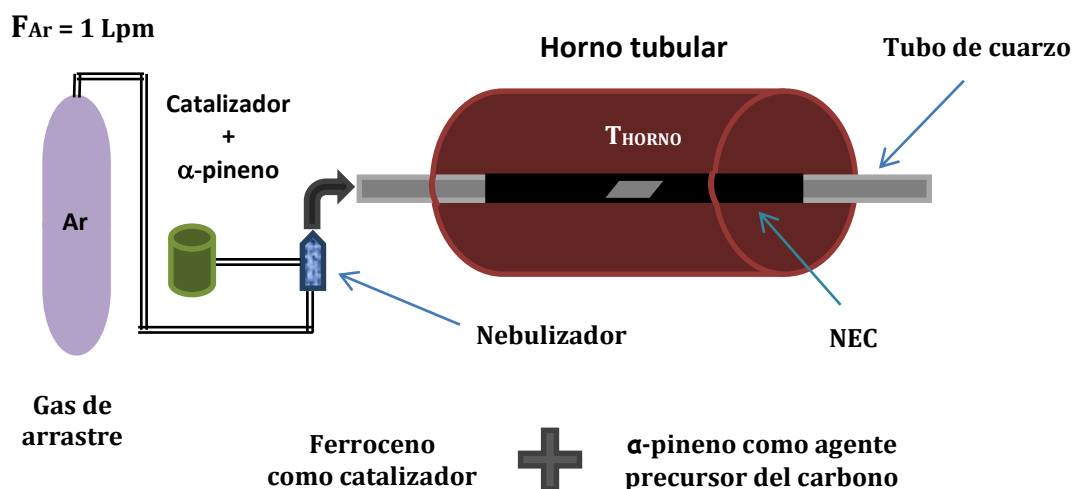


Figura 3.2. Esquema de método de rocío pirolítico.

El método de rocío pirolítico consiste en inyectar al sistema reaccionante una niebla de gotas pequeñas de la mezcla de catalizador/hidrocarburo, la cual será transportada mediante una fase móvil (generalmente Ar) regulado con un controlador de flujo másico, a través de la mezcla alimentada en el nebulizador y hacia el interior del tubo de cuarzo, el cual se localiza dentro de un horno tubular equipado con un controlador de temperatura. La mezcla gaseosa de alimentación es pirolizada y dispersada en el interior del tubo de cuarzo tanto axial como longitudinal, permitiendo que las moléculas precursoras de la fuente de carbono reaccionen con las fuentes catalíticas, en una atmósfera inerte a baja presión y temperaturas elevadas. Logrando la formación de las NEC sobre el sustrato empleado y generando un recubrimiento sobre la cara expuesta al flujo de reactivos provenientes de la alimentación. Terminado el tiempo de reacción, el horno es enfriado mediante un flujo bajo de argón hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, el sustrato que contiene las NEC es extraído del tubo y almacenado para sus posteriores caracterizaciones.

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (*SEM/EDAX*)

Esta técnica de caracterización principalmente nos permite conocer la morfología de un material mediante una imagen, en la cual, se puede llegar a observar características muy específicas como el tipo de relieve y dependiendo de la muestra, incluso se pueden realizar mediciones de la longitud o espesor del material de interés, por otro lado el análisis *EDAX*, nos permite observar la distribución de los elementos presentes en la muestra, así como obtener una estimación semi-cuantitativa de los mismos (ver Apéndice 1). El equipo que se utilizó para esta caracterización es un Microscopio Electrónico de Barrido Marca Jeol, Modelo JSM-6400 (Figura 3.3).



Figura 3.3. Microscopio electrónico de barrido.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Esta técnica microscópica tiene la capacidad de llegar a un nanómetro de resolución, lo que nos permite determinar las nanoestructuras de carbono formadas, e incluso realizar mediciones de longitud y espesor de estas NEC directamente de la imagen (ver Apéndice 2). Es capaz de obtener imágenes de una muestra mediante el barrido de la misma con un haz focalizado de electrones. Los electrones interactúan con la muestra produciendo varios tipos de señales que son recogidas por los detectores y tras su análisis se obtienen imágenes de la topografía de la muestra y de la composición de la misma.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo JEOL JSM-7600F FEG-SEM (figura 3.4) permite obtener imágenes de alta resolución tanto de electrones secundarios como de electrones retrodispersados así como realizar análisis químicos mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos x (EDS).



Figura 3.4. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo.

3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR)

Esta técnica de caracterización se emplea para conocer a más detalle las características morfológicas de un material (ver Apéndice 3). Para nuestro caso tipo de nanoestructuras de carbono formadas, así como determinar los diámetros internos y externos de NEC sintetizadas. En el caso de formación de nanopartículas u aglomerados de las mismas sobre las capas externas, nos permite obtener el tamaño promedio de las nanopartículas, así como observar su distribución en el material. Además de éstas características, con ésta técnica se puede generar un mapeo elemental de la distribución de las especies formadas en el material, así como una estimación semi-cuantitativa de los mismos. El equipo utilizado para esta caracterización es un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM-200, en el cual se encuentran incorporado analizadores EDAX y EELS (figura 3.5).



Figura 3.5. Microscopio electrónico de transmisión.

3.4.4 Espectroscopia Raman

Esta técnica de caracterización nos ayuda a conocer el grado de ordenamiento de las NEC formadas. El espectro Raman de las nanoestructuras de carbono presenta tres bandas características (D, G y G') registradas por el detector del equipo. Por una lado, la relación de las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) nos permite obtener una idea del grado de orden/desorden que presentan los átomos de carbono en la estructura, el cual se presenta como la cristalinidad de las NEC, si la relación de las intensidades de baja, entonces la cristalinidad es alta; por otro lado, a relación de las intensidades de las bandas G' y G ($I_{G'}/I_G$) nos indican el ordenamiento de largo alcance de las NEC contenido en el materia, cuando éste valor se incrementa, se considera que el material presenta un mayor ordenamiento (ver Apéndice 4). Para la caracterización de las muestras obtenidas mediante espectroscopia Raman, se empleó un

equipo Dilor micro-Raman modelo Labram equipado con un láser He-Ne de 20 mW, con longitud de onda de 632.8 nm (Figura 3.6).



Figura 3.6. Espectroscopio Raman

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos de la síntesis de las nanoestructuras de carbono (NEC) formadas directamente sobre sustratos metálicos de alta pureza de Fe, Co, Ni y Cu mediante la técnica de rocío pirolítico usando α -pineno como fuente bio-renovable de carbono. El propósito de este estudio es el de evaluar el efecto del tipo de sustrato metálico, el uso o no de catalizador externo, la temperatura y el tiempo de reacción en las características morfológicas y estructurales de las NEC formadas, las cuales se determinan por microscopía de barrido (MET), microscopía de transmisión (MET) y espectroscopia Raman.

4.1 Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Fe

Las NEC fueron sintetizadas sobre sustratos metálicos de Fe de alta pureza manteniendo un flujo de argón como gas de arrastre de 1 lpm. Para cada experimento se evaluó la formación de NEC utilizando solamente α -pineno y α -pineno/catalizador (ferroceno) en la alimentación de reactivos. Las temperaturas a las cuales se realizaron las síntesis fueron 700° C, 750° C y 800° C. Los tiempos de síntesis evaluados fueron 3, 10, 15, 30, 60 y 120 minutos.

4.1.1 Efecto de la temperatura en la síntesis de NEC sobre Fe a 120 minutos de reacción.

El análisis MEB de los recubrimientos obtenidos sobre Fe a 700° C, 750° C y 800° C después de 120 minutos de reacción, con y sin catalizador, se muestra en la figura 4.1.

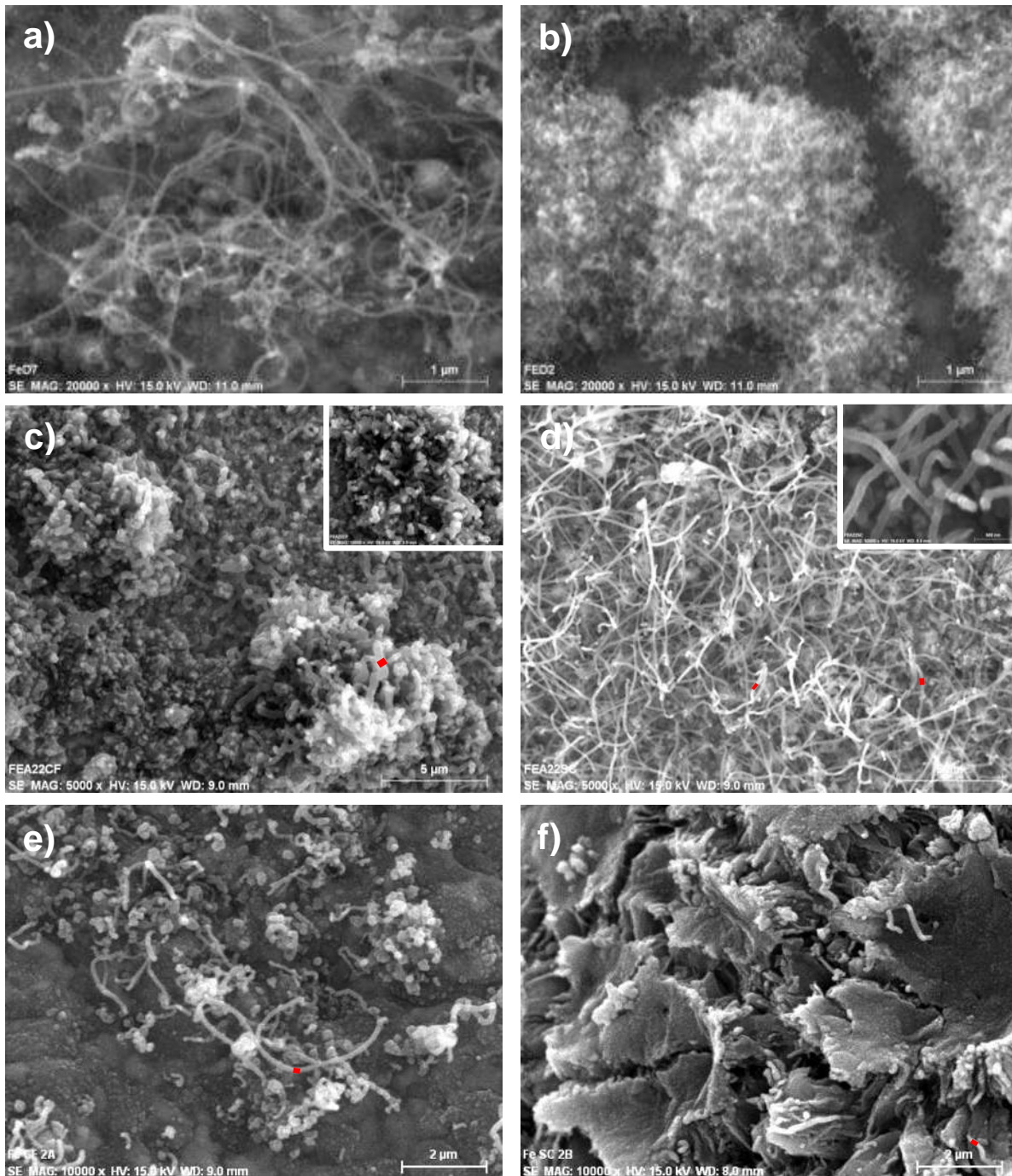


Figura 4.1. Imágenes de MEB de NEC/Fe formadas en 120 minutos de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador: a) 700° C con catalizador, b) 700° C sin catalizador, c) 750° C con catalizador, d) 750° C sin catalizador, e) 800° C con catalizador y f) 800° C sin catalizador.

En todas las imágenes se puede observar la formación de NEC sobre los sustratos de Fe. A 700° C y usando catalizador mezclado con la fuente de carbono se puede determinar que las NEC formadas consisten en fibras largas ($> 5\mu\text{m}$) y delgadas (80-90 nm) aleatoriamente distribuidas sobre la superficie de Fe (figura 4.1a). Al aumentar la temperatura de síntesis a 750° C, las fibras son mucho más cortas y gruesas, y se aprecia que estas tienden a aglomerarse (figura 4.1c). Se anexa una imagen magnificada donde se observa mayor variabilidad en el diámetro de las NEC formadas. A 800° C se observa una disminución en la cantidad de fibras formadas y un aumento en la formación de aglomerados de Fe, posiblemente provenientes del catalizador (figura 4.1e). En contraste, a 700° C y sin usar catalizador se pueden observar zonas en las que las fibras de carbono formadas son delgadas y cortas ($<1\mu\text{m}$) y aleatoriamente distribuidas sobre el sustrato de hierro (figura 4.1b). A 750° C, las fibras son más largas, delgadas y cubren de manera más homogénea la superficie de Fe; se anexa imagen con una magnificación mayor que permite estimar el diámetro de las NEC de ~ 90 nm (figura 4.1d). A 800° C, las fibras de carbono se aglomeran y se forma en la superficie una especie de tapa que parece limitar el crecimiento de las NEC, sin embargo, se aprecia la formación de NBC o NEC alargadas por debajo de ésta capa superficial (figura 4.1f).

La espectroscopia Raman permite identificar la presencia de NEC respecto a otros alótropos de carbono. La figura 4.2 muestra los espectros Raman para las NEC formadas sobre sustratos de Fe a las diferentes temperaturas de reacción, 700° C, 750° C y 800° C, a un tiempo de síntesis de 120 minutos. En todos los casos se observa la presencia de los tres picos característicos de las NEC localizados en $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ y que corresponden a las bandas D, G y G' respectivamente. La banda D indica el estiramiento simétrico de las capas de carbono con simetría A_{1g} y la cual es prohibida en estructuras gráficas con un ordenamiento perfecto, pero son apreciables cuando existe un desorden en las estructuras de carbono, la banda G corresponde a una simetría E_{2g} proveniente del estiramiento en el mismo plano de enlaces entre carbono con hibridación sp^2 y la banda G' es asignada al primer sobre tono de la banda D [55-

57]. La relación de intensidad de la banda D/G reportada como (I_D/I_G) se incrementa con el incremento del desorden estructural [58]. La relación de intensidades de las bandas G'/G reportada como $(I_{G'}/I_G)$ representa el orden o desorden de largo alcance de la NEC. Se ha reportado que un aumento en la magnitud de esta relación aumenta conforme se reducen los defectos superficiales y se incrementa el número de zonas planas y alineadas de las láminas de grafeno provocando que aumente la intensidad de la banda G' [59]. En las Figuras 4.2 a y b se muestran los espectros Raman para la síntesis de NEC con uso de ferroceno como catalizador y para la síntesis de NEC sin el uso de catalizador respectivamente, a las temperaturas indicadas.

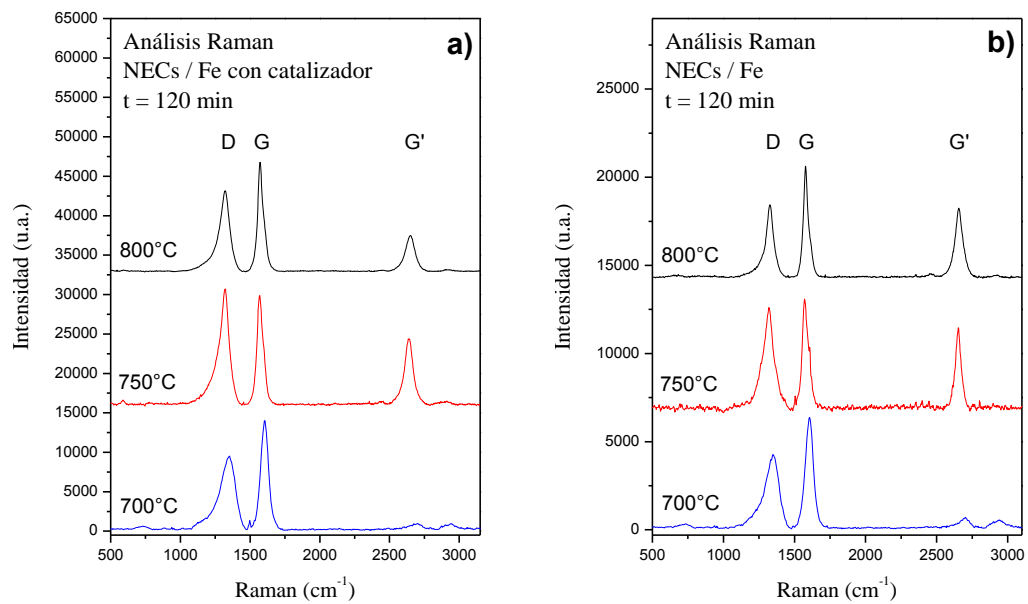


Figura 4.2. Espectros Raman de NEC sintetizadas sobre sustratos de Fe a 120 minutos. Comparación de la temperatura de reacción a 700° C, 750° C y 800° C; a) con uso de catalizador y b) sin uso de catalizador.

La tendencia de las relaciones de intensidades de las bandas I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ se presenta en la tabla 4.1. Para el caso de las NEC sintetizadas usando catalizador

se puede observar que a 700° C se forman estructuras cristalinas pero con un pobre ordenamiento de largo alcance. Al incrementar la temperatura a 750° C la cristalinidad de las NEC disminuye pero aumenta el ordenamiento de largo alcance. A 800° C se observa que las NEC formadas son más cristalinas pero con un apilamiento más desordenado respecto a las formadas a 750° C. Esta misma tendencia se observa en los espectros obtenidos a las mismas temperaturas sin usar catalizador: estructuras cristalinas y de pobre ordenamiento de largo alcance a 700° C, estructuras más defectuosas pero con un mayor ordenamiento de largo alcance a 750° C y nuevamente, estructuras cristalinas con una ligera disminución en el ordenamiento de largo alcance a 800° C.

Tabla 4.1 Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ de las NEC sobre los sustratos metálicos de Fe a 120 minutos, con y sin uso de catalizador.

Temperatura	Con catalizador		Sin catalizador	
	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
700° C	0.67	0.07	0.66	0.11
750° C	1.05	0.60	0.94	0.78
800° C	0.74	0.35	0.65	0.62

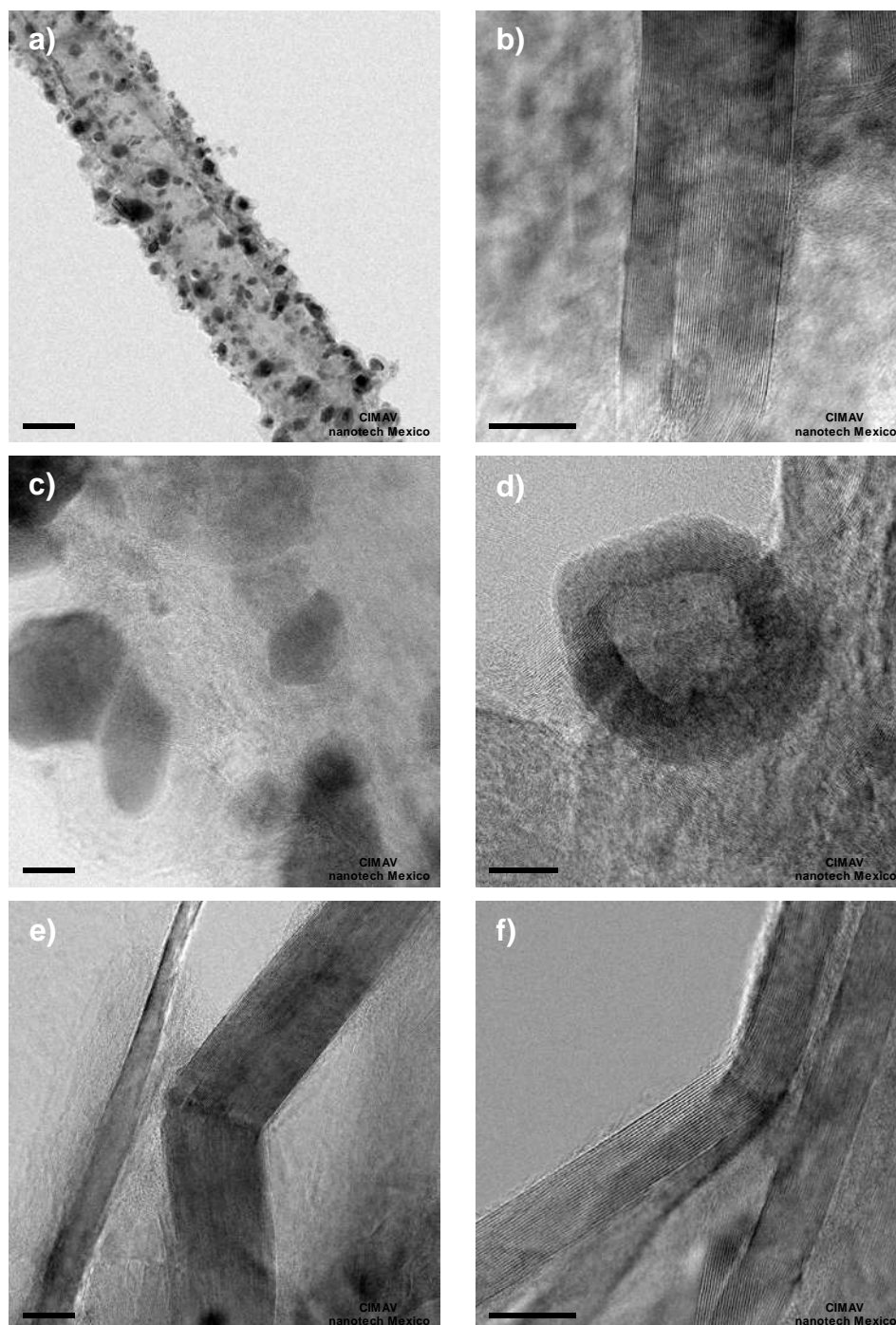


Figura 4.3. Imágenes de MET de NEC / Fe a 120 min de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. (a, b y c) 800° C con catalizador, (d, e y f) 800° C sin catalizador.

La figura 4.3 muestra las imágenes de MET de alta resolución de las NEC producidas a 800° C con el uso de ferroceno como catalizador y sin el uso del mismo en la síntesis. Del análisis de las imágenes podemos determinar que las NEC formadas sobre los sustratos metálicos son de tres tipos: nanotubos de carbono (NTC, con hueco interno), nanobarras de carbono (NBC, sin hueco interno) y nanocebollas de carbono (NCC). Las figuras 4.3 a, b y c corresponden a NEC sintetizadas usando ferroceno como catalizador a 800° C. En las imágenes se observa la formación de las tres estructuras, NTC, NBC y NCC. En el caso de los NTC (figura 4.3a) se observan partículas de Fe incorporadas a los NTC las cuales provienen del ferroceno utilizado como catalizador. Adicionalmente se forman NBC en las cuales no se observan inclusiones de partículas de Fe lo que sugiere que la formación de estas estructuras es catalizada por el propio sustrato metálico (figura 4.3b), así mismo se observa la formación de NCC, en la cuales las partículas metálicas se encuentran recubiertas de capas gráficas cristalinas de carbono (figura 4.3 c y d). Las figuras 4.3 d, e y f corresponden a las NEC formadas a 800° C sin el uso de catalizador. En las imágenes se puede ver que se forman NBC y NCC con un alto grado de alineamiento de las paredes formadas. A 700 y 750° C se observan los mismos tipos de NEC formadas. Una combinación de NTC, NBC y NCC ocurre cuando se utiliza ferroceno como catalizador y solamente NBC y NCC cuando no se utiliza catalizador.

4.1.2 Efecto del tiempo de síntesis en el crecimiento de NEC a 800°
C sin el uso de catalizador externo

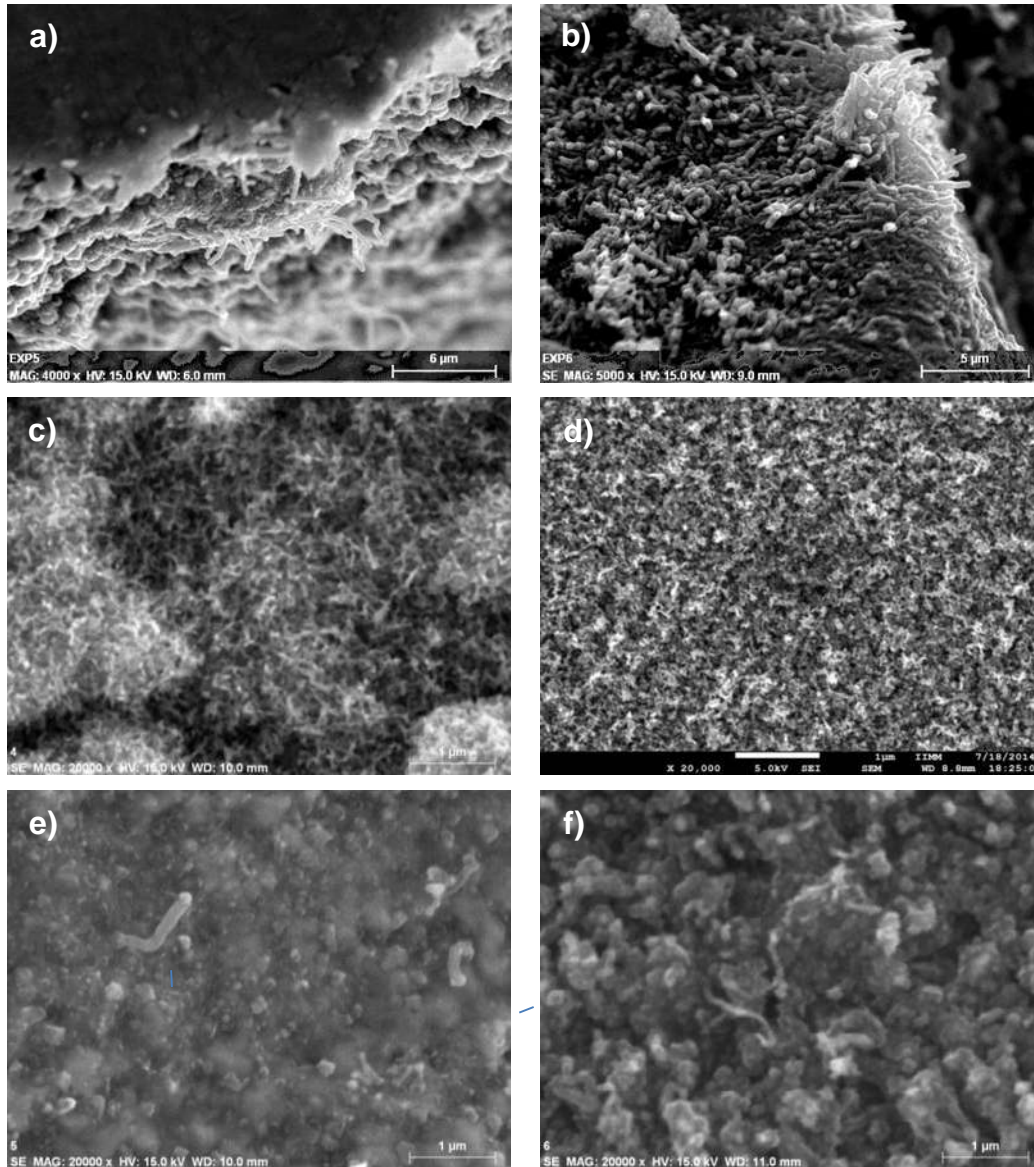


Figura 4.4. Imágenes de MEB de NEC formadas sobre sustratos de Fe a 800° C con variación en el tiempo de reacción. a) 15 min con catalizador, b) 60 minutos con catalizador y c) 3 min, d) 15 min, e) 30 min y f) 60 min sin uso de catalizador.

La figura 4.4a muestra la formación de un aglomerado nanoestructurado de carbono y sobre él la formación de NEC alargadas. A 60 minutos de reacción con catalizador, las fibras son gruesas (~300 nm) y se encuentran compactadas conformando una especie de película bastante densa de NEC (figura 4.4b).

En las figuras 4.4 c, d, e y f se observa la formación de NEC en todas las imágenes, sin el empleo de ferroceno como catalizador. Las NEC formadas a distintos tiempos de reacción presentaron características diferentes. A 3 minutos de síntesis las NEC formadas consisten de fibras muy pequeñas y delgadas homogéneas y formando algunos grupos de mayor tamaño (figura 4.4a). A 15 minutos, se observa la formación de una gran cantidad de fibras pequeñas y delgadas, y se aprecia que genera un recubrimiento homogéneo sobre el sustrato metálico (figura 4.4b). En contraste, a 30 minutos se genera una aglomeración de las NEC, y se observa una escasa formación de NEC sobre la superficie aglomerada, consisten en fibras cortas y gruesas (>100 nm de diámetro) (figura 4.4c). A 60 minutos, se aprecia una aglomeración similar, sin embargo se observa la formación de fibras largas y más delgadas (> 1 μm y < 50 nm, respectivamente) que lograr salir o formarse sobre los aglomerados (figura 4.4d).

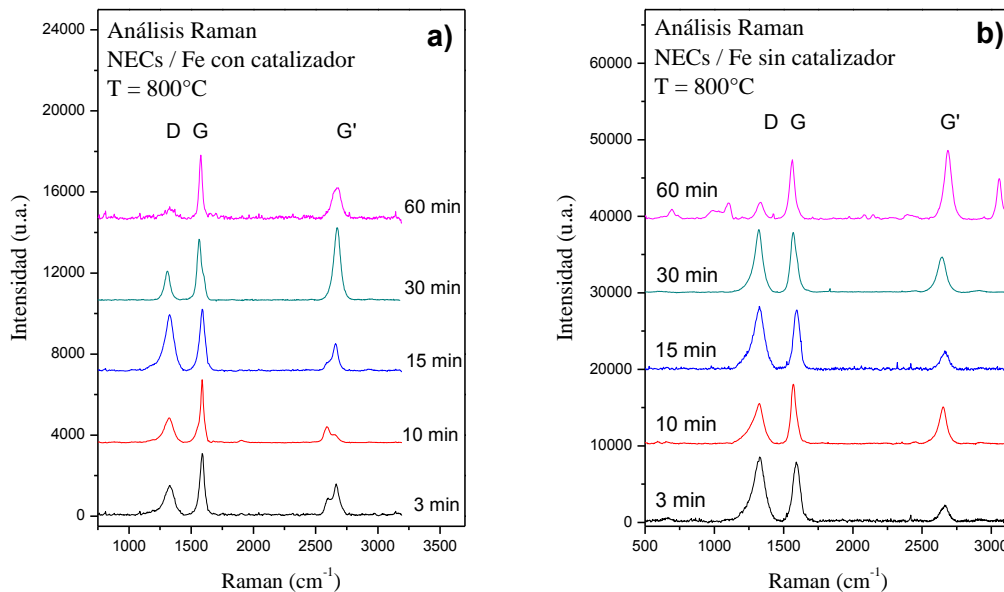


Figura 4.5. Espectros Raman de NEC sintetizados sobre sustratos de Fe a 800° C. Comparación en el tiempo de reacción a 3, 10, 15, 30 y 60 min; a) con uso de catalizador y b) sin el uso de catalizador.

En la Figura 4.5 se observa el comportamiento de los espectros Raman a 3, 10, 15, 30 y 60 min de reacción; a) síntesis de NEC con adición de catalizador externo y b) síntesis de NEC sin el uso de catalizador

La tendencia de las relaciones de intensidades de las bandas I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ se presenta en la tabla 4.2. Para el caso de las NEC sintetizadas usando catalizador, se observa que las estructuras presentan buena cristalinidad, observando únicamente que a 15 minutos la cristalinidad disminuye, en cambio, en cuanto al ordenamiento de largo alcance que logran tener las estructuras, se observa que se mantiene constante para la mayoría de los tiempos de reacción y mejorando para el caso de 30 minutos. En contraste para los espectros obtenidos a las mismas temperaturas sin usar catalizador: estructuras menos cristalinas y de pobre ordenamiento de largo alcance se observa para la mayoría de los tiempos de reacción, con excepción de 10 y 60 minutos, que presentan tanto buenas cristalinidad como un grado alto en el ordenamiento de largo alcance.

Tabla 4.2. Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ de las NEC sintetizadas sobre los sustratos de Fe a 800° C. Variación en el tiempo de reacción, con y sin catalizador.

Tiempo	Con uso de catalizador		Sin uso de catalizador	
	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
3 min	0.49	0.51	1.08	0.27
10 min	0.40	0.28	0.68	0.62
15 min	0.92	0.45	1.05	0.32
30 min	0.44	1.18	1.04	0.59
60 min	0.21	0.50	0.29	1.15

4.2 Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Co

Las NEC fueron sintetizadas sobre sustratos metálicos de Co de alta pureza manteniendo un flujo de argón como gas de arrastre de 1 litro por minuto. Para cada experimento se evaluó la formación de NEC utilizando solamente α -pineno y α -pineno/catalizador (ferroceno) en la alimentación de reactivos. Las temperaturas a las cuales se realizaron las síntesis fueron 700, 750 y 800° C. El tiempo el tiempo de síntesis fue de 120 minutos.

4.2.1 Efecto de la temperatura en la síntesis de NEC sobre Co a 120 minutos de reacción.

El análisis MEB de los recubrimientos obtenidos sobre Co a 700, 750 y 800° C después de 120 minutos de reacción, con y sin catalizador, se muestra en la figura 4.6.

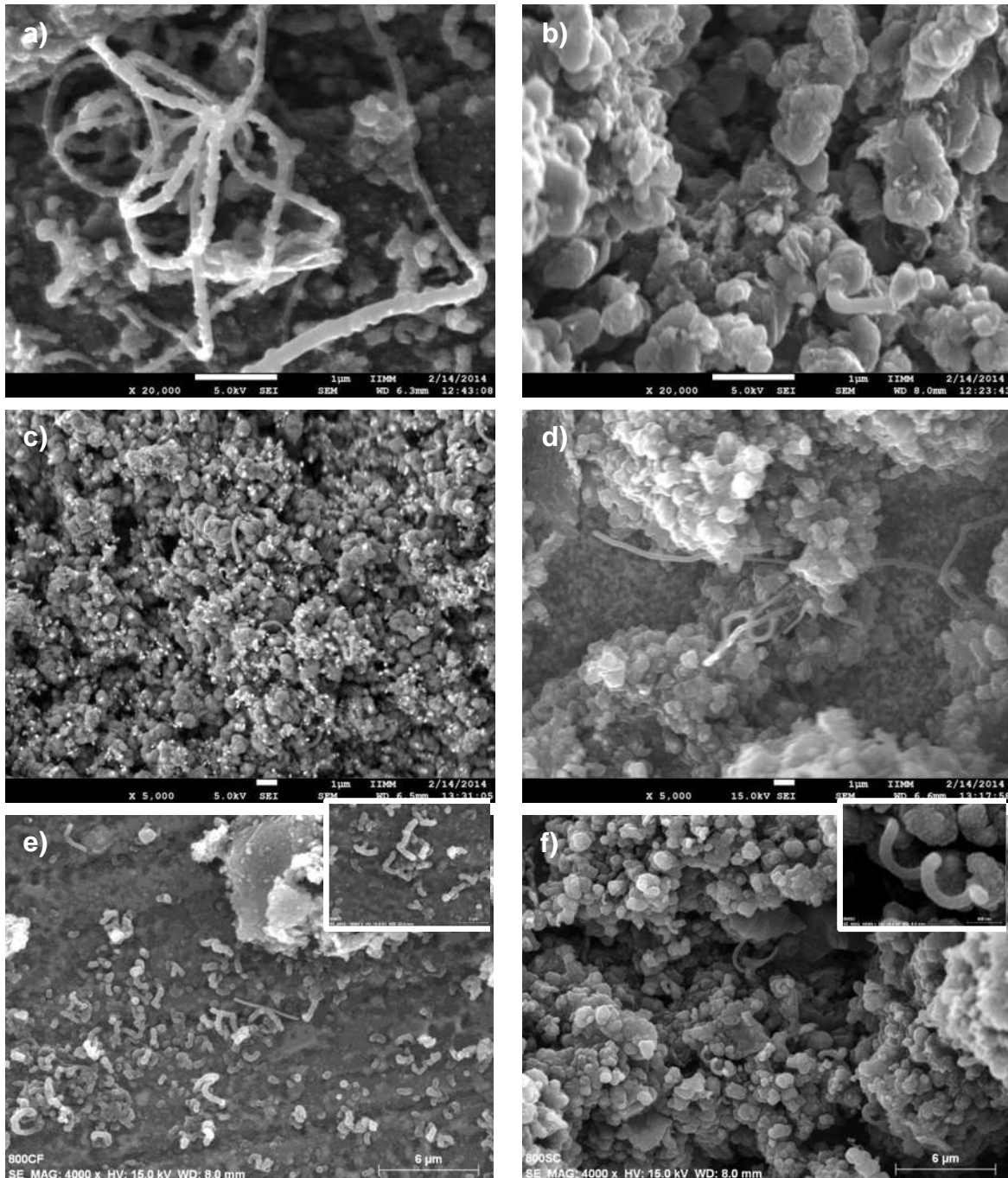


Figura 4.6. Imágenes de MEB de NEC/Co formadas en 120 minutos de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador: a) 700° C con catalizador, b) 700° C sin catalizador, c) 750° C con catalizador, d) 750° C sin catalizador, e) 800° C con catalizador y f) 800° C sin catalizador.

En la figura 4.6 se puede apreciar que en todas las imágenes ocurre la formación de NEC sobre los sustratos de cobalto. A 700° C y utilizando catalizador mezclado con la fuente de carbono, se observa la formación definida de NEC alargadas con varias micras de longitud y diámetro grande (~400 nm), las fibras parecen contener algunas otras NEC en forma de partículas adheridas a la superficie de la fibra (figura 4.6a). A 700° C, con el aumento de temperatura se forma mayor cantidad de NEC que saturan la superficie del sustrato, se observa tanto aglomeraciones como estructuras alargadas de longitud < 1 μm de longitud distribuidas por toda la superficie con diámetros variables (figura 4.6c). A 800° C, se observa la formación de una capa superficial de carbono sobre sustrato, por encima de ésta se forma una menor cantidad de NEC, fibras cortas y de mayor diámetro de ~300 nm. Por otro lado, al usar el catalizador en la mezcla reactiva, se observa que a 700° C, se observan pocas NEC definidas y alargadas y en su mayoría se encuentran NEC en forma de aglomerados (figura 4.6b). A 750° C, similar al otro caso, se forman mayor cantidad de NEC alargadas, con diámetros más homogéneos y también la formación de aglomerados (Figura 4.6d) y Finalmente a 800° C, se genera mayor cantidad de NEC aglomeradas e inmersas fibras como enrolladas de diámetros y longitudes considerables (~300 nm y < 1 μm, respectivamente). A 800° C, se incluye en ambos casos una imagen magnificada que muestra la clara morfología de las NEC en una especie de barra de carbono.

En las Figuras 4.7 a y b se muestran los espectros Raman para la síntesis de NEC sobre Co con uso de ferroceno como catalizador y para la síntesis de NEC sin el uso de catalizador respectivamente, a las temperaturas indicadas.

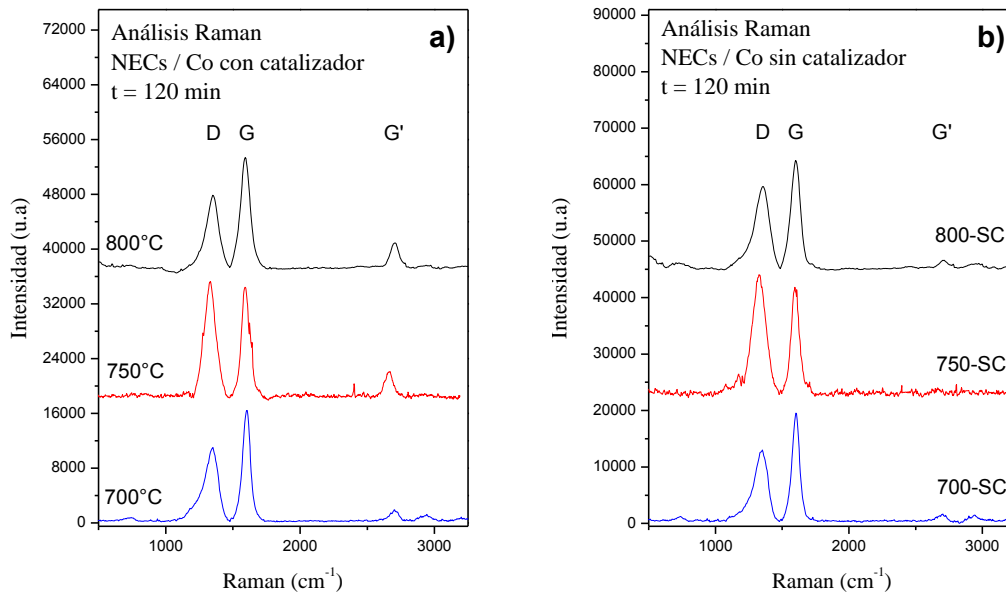


Figura 4.7. Espectros Raman de NEC sintetizadas sobre sustratos de Co a 120 minutos. Comparación de la temperatura de reacción a 700° C, 750° C y 800° C; a) con uso de catalizador y b) sin uso de catalizador.

La tendencia de las relaciones de intensidades de las bandas I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ se presenta en la tabla 4.3. Para el caso de las NEC sintetizadas usando catalizador se puede observar que a 700° C se forman estructuras cristalinas pero con un pobre ordenamiento de largo alcance. Al incrementar la temperatura a 750° C la cristalinidad de las NEC disminuye, aunque ligeramente se mejora el ordenamiento de largo alcance. A 800° C se observa que las NEC formadas retoman su cristalinidad anterior y mantiene un apilamiento del mismo orden respecto a 750° C. Esta misma tendencia se analiza en los espectros obtenidos a las mismas temperaturas sin usar catalizador que se forman estructuras menos cristalinas y de menor ordenamiento de largo alcance a 700° C, estructuras más defectuosas y con un carente ordenamiento de largo alcance a 750° C y nuevamente, estructuras cristalinas pero de manera similar que la temperaturas anteriores con menor ordenamiento de largo alcance a 800° C.

Tabla 4.3. Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ de las NEC sobre los sustratos metálicos de Co a 120 minutos, con y sin uso de catalizador.

Temperatura	Con catalizador		Sin catalizador	
	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
700° C	0.67	0.11	0.74	0.09
750° C	1.05	0.25	1.10	----
800° C	0.66	0.24	0.76	0.09

La figura 4.8 muestra las imágenes de MET de alta resolución de las NEC producidas a 700° C, 750° C y 800° C con el uso de ferroceno como catalizador y sin el uso del mismo en la síntesis. Del análisis de las imágenes podemos determinar que las NEC formadas sobre los sustratos metálicos son nanobarras de carbono (NBC, sin hueco interno). En las imágenes se observa la formación de NBC sin inclusiones de partículas de Fe lo que sugiere que la formación de estas estructuras es catalizada por el propio sustrato metálico, cuando no hay catalizador añadido. A 700° C con el uso de catalizador se observa una estructura con mayor ordenamiento que cuando no que emplea el catalizador (figuras 4.8 a y b). Se forman estructuras con un claro alineamiento pero también dentro de la misma zona se encuentran otras estructuras con poco alineamiento en las capa gráficas, efecto que se observa a 750° C con y sin el uso de catalizador (figuras 4.8 c y d). Estructuras de alto alineamiento en las capas gráficas se observan a 800° C sin uso de catalizador, aunque se observa que la NBC son de mayor diámetro de cuando se agrega el catalizador en la alimentación (figuras 4.8 e y f), Además, se encontró que a las todas las temperaturas de reacción, también se forman de capas de estructuras cristalinas de carbono que recubren las partículas metálicas (figuras 4.8 f y h).

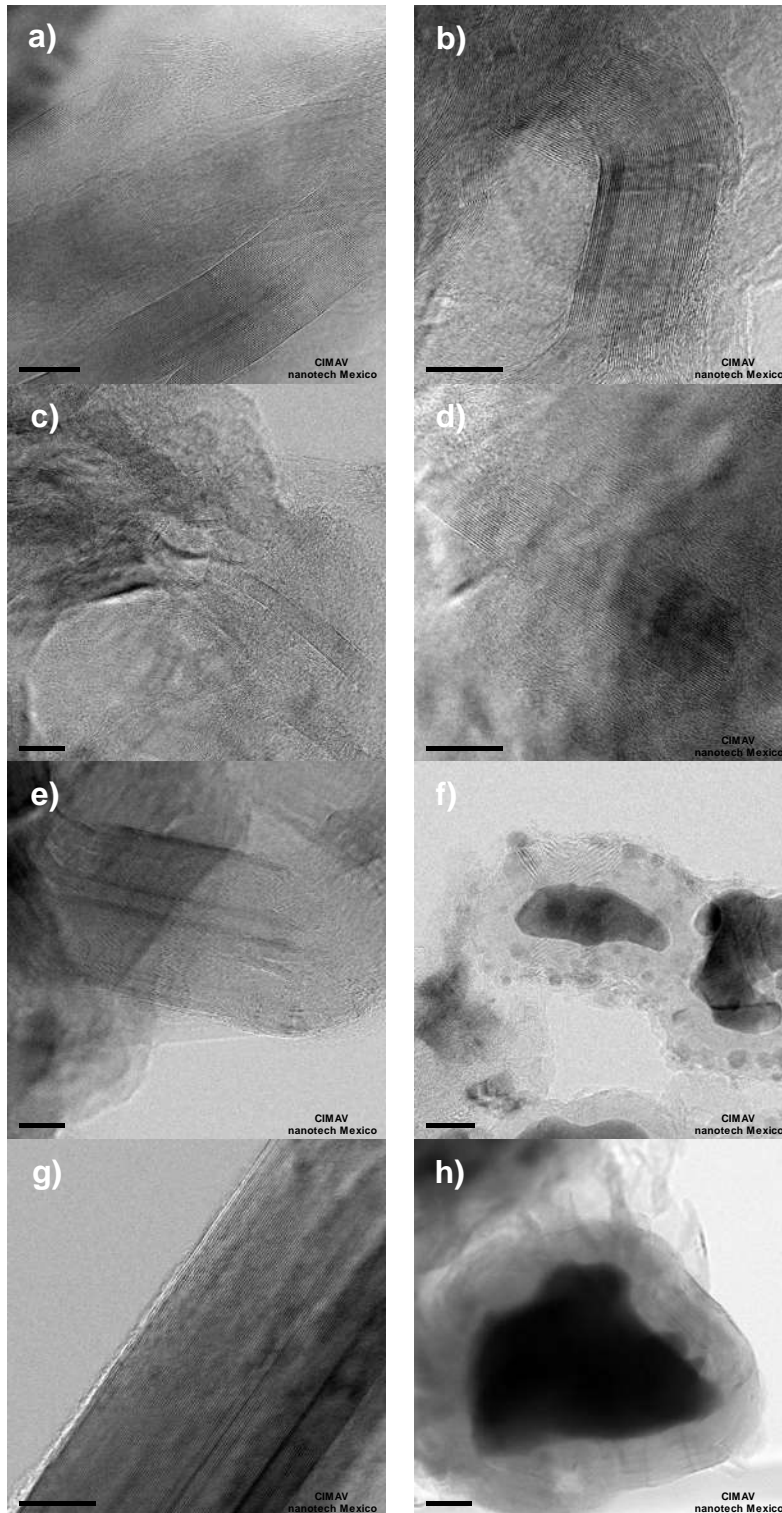


Figura 4.8. Imágenes de MET de NEC / Co a 120 min de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. a) 700° C con catalizador, b) 700° C sin catalizador, c) 750° C con catalizador, d) 750° C sin catalizador, (e y f) 800° C con catalizador y (g y h) 800° C sin catalizador.

La figura 4.8 muestra las imágenes de MET de alta resolución de las NEC producidas a 700° C, 750° C y 800° C con el uso de ferroceno como catalizador y sin el uso del mismo en la síntesis. Del análisis de las imágenes podemos determinar que las NEC formadas sobre los sustratos metálicos son nanobarras de carbono (NBC, sin hueco interno) y nanocebollas de carbono (NCC). En las imágenes se observa la formación de NBC sin inclusiones de partículas de Fe lo que sugiere que la formación de estas estructuras es catalizada por el propio sustrato metálico, cuando no hay catalizador añadido. A 700° C con el uso de catalizador se observa una estructura con mayor ordenamiento que cuando no que emplea el catalizador (figuras 4.8 a y b). Se forman estructuras con un claro alineamiento pero también dentro de la misma zona se encuentran otras estructuras con poco alineamiento en las capa gráficas, efecto que se observa a 750° C con y sin el uso de catalizador (figuras 4.8 c y d). Estructuras de alto alineamiento en las capas gráficas se observan a 800° C sin uso de catalizador, aunque se observa que la NBC son de mayor diámetro de cuando se agrega el catalizador en la alimentación (figuras 4.8 e y f), Además, se encontró que a las todas las temperaturas de reacción, también se forman de capas de estructuras cristalinas de carbono que recubren las partículas metálicas (figuras 4.8 f y h).

4.3 Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Ni

Las NEC fueron sintetizadas sobre sustratos metálicos de Ni de alta pureza manteniendo un flujo de argón como gas de arrastre de 1 litro por minuto. Para cada experimento se evaluó la formación de NEC utilizando solamente α -pineno y α -pineno/catalizador (ferroceno) en la alimentación de reactivos. Las temperaturas a las cuales se realizaron las síntesis fueron 700° C, 750° C y 800° C, y el tiempo de síntesis fue de 120 minutos.

4.3.1 Efecto de la temperatura en la síntesis de NEC sobre Ni a 120 minutos de reacción

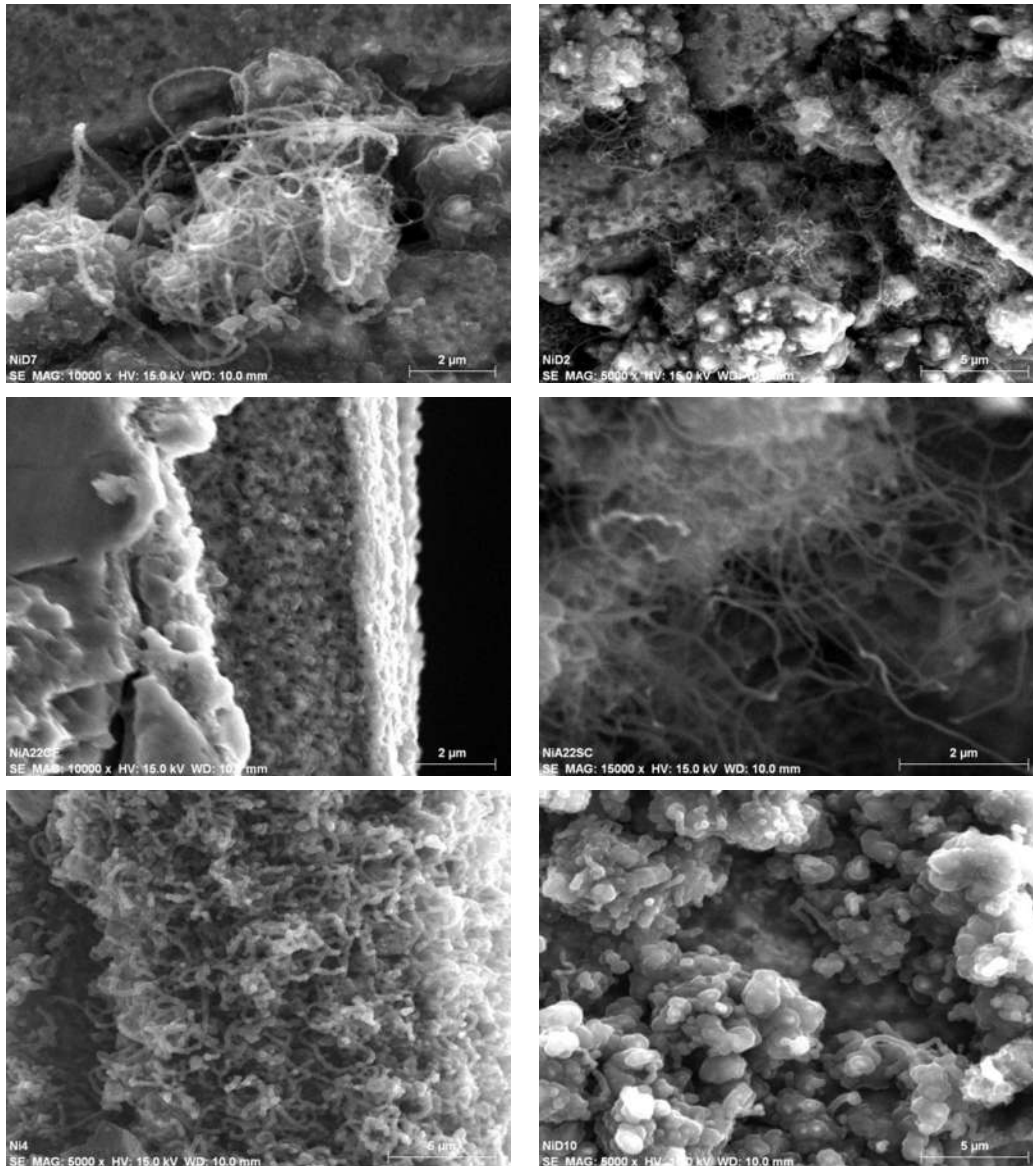


Figura 4.9. Imágenes de MEB de NEC / Ni formadas en 120 minutos de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador: a) 700° C con catalizador, b) 700° C sin catalizador, c) 750° C con catalizador, d) 750° C sin catalizador, e) 800° C con catalizador y f) 800° C sin catalizador.

El análisis MEB de los recubrimientos obtenidos sobre Ni a 700° C, 750° C y 800° C después de 120 minutos de reacción, con y sin catalizador, se muestra en la figura 4.9. Se observa que las NEC formados sobre el sustrato de Ni presentaron diferentes características en función de la temperatura de síntesis manejada. A 700° C y usando catalizador mezclado con la fuente de carbono se puede determinar que las NEC formadas consisten en fibras largas (> 10µm) y delgadas (~100 nm), a su vez también por debajo de las NEC se generaron zonas con aglomerados (figura 4.9a). Al aumentar la temperatura de síntesis a 750° C, las características de las NEC cambia, se observa la formación de una película de NEC con fibras mucho más cortas y gruesas aglomeradas o compactadas entre ellas mismas, la película formada de NEC es > de 2 µm de espesor (figura 4.9c). En cambio, a 800° C se observa la formación de un recubrimiento homogéneo de NEC en forma de fibras largas y gruesas muy homogéneas en longitud y diámetro (> 6 µm y ~100 nm, respectivamente) (figura 4.9e). En contraste, a 700° C y sin usar catalizador se pueden observar zonas con aglomerados y fibras de NEC, las fibras son más delgadas e igualmente largas (figura 4.9b). A 750° C, se tiene una clara formación de fibras largas, delgadas (~20-40 nm,) distribuidas de manera homogénea sobre la superficie de Ni (figura 4.9d). A 800° C, las fibras de carbono generan mayor aglomeración y las fibras son más gruesas de >300 nm (figura 4.9f).

En las Figuras 4.10 a y b se muestran los espectros Raman para la síntesis de NEC sobre Ni con uso de ferroceno como catalizador y para la síntesis de NEC sin el uso de catalizador respectivamente, a las temperaturas indicadas.

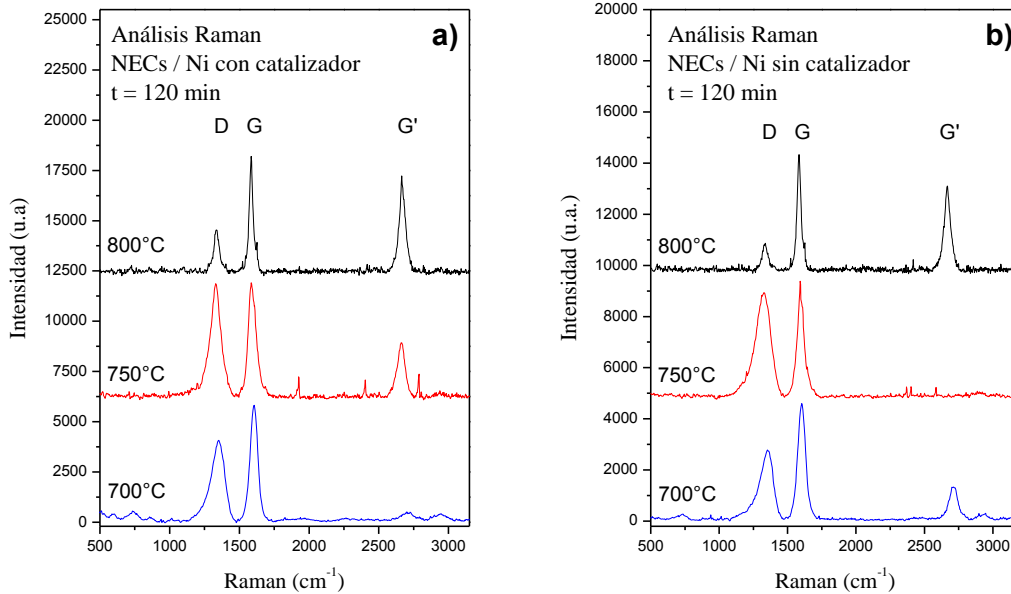


Figura 4.10. Espectros Raman de NEC sintetizadas sobre sustratos de Ni a 120 min. Comparación en la temperatura de reacción a 700° C, 750° C y 800° C; a) con uso de catalizador y b) sin uso de catalizador.

La tendencia de las relaciones de intensidades de las bandas I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ se presenta en la Tabla 4.4. Para el caso de las NEC sintetizadas usando catalizador se puede observar que a 700° C se forman estructuras cristalinas pero con un pobre ordenamiento de largo alcance. Al incrementar la temperatura a 750° C la cristalinidad de las NEC disminuye pero aumenta el ordenamiento de largo alcance. A 800° C se observa que las NEC formadas aumentan en gran medida su cristalinidad (0.37 cm^{-1}) y así mismo mejora el ordenamiento de largo alcance 0.83 cm^{-1} . Esta misma tendencia se observa en los espectros obtenidos a las mismas temperaturas sin usar catalizador: estructuras cristalinas y de pobre ordenamiento de largo alcance a 700° C, estructuras más defectuosas y con menor ordenamiento de largo alcance a 750° C y nuevamente, estructuras más cristalinas (0.24 cm^{-1}) respecto a las otras temperaturas y similarmente que cuando el catalizador es utilizado, un aumento en el ordenamiento de largo alcance (0.73 cm^{-1}) a 800° C.

Tabla 4.4. Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ de las NEC sobre los sustratos metálicos de Ni a 120 min, con y sin uso de catalizador.

Temperatura	Con catalizador		Sin catalizador	
	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
700° C	0.71	0.13	0.60	0.28
750° C	0.99	0.48	0.90	----
800° C	0.37	0.83	0.24	0.73

La figura 4.11 muestra las imágenes de MET de alta resolución de las NEC producidas a 750° C y 800° C con el uso de ferroceno como catalizador y sin el uso del mismo en la síntesis. En la figura 4.11a se observa que las capas gráficas recubren una partícula metálica y presentan menor orden en el alineamiento de sus capas. Mientras que para 750° C sin catalizador, se observan NBC con capas mejor alineadas y sin generación de partículas (figura 4.11b). A 800° C con el uso de catalizador, se observa la formación de NBC y NCC, ambas estructuras son presentan mayor alineamiento entre las capas gráficas (figuras 4.11c y d). A 800° C sin el uso de catalizador, se observa igualmente la formación de NBC y NCC con un alto grado de alineamiento de las paredes que conforman las nanoestructuras de carbono (figuras 4.11e y f).

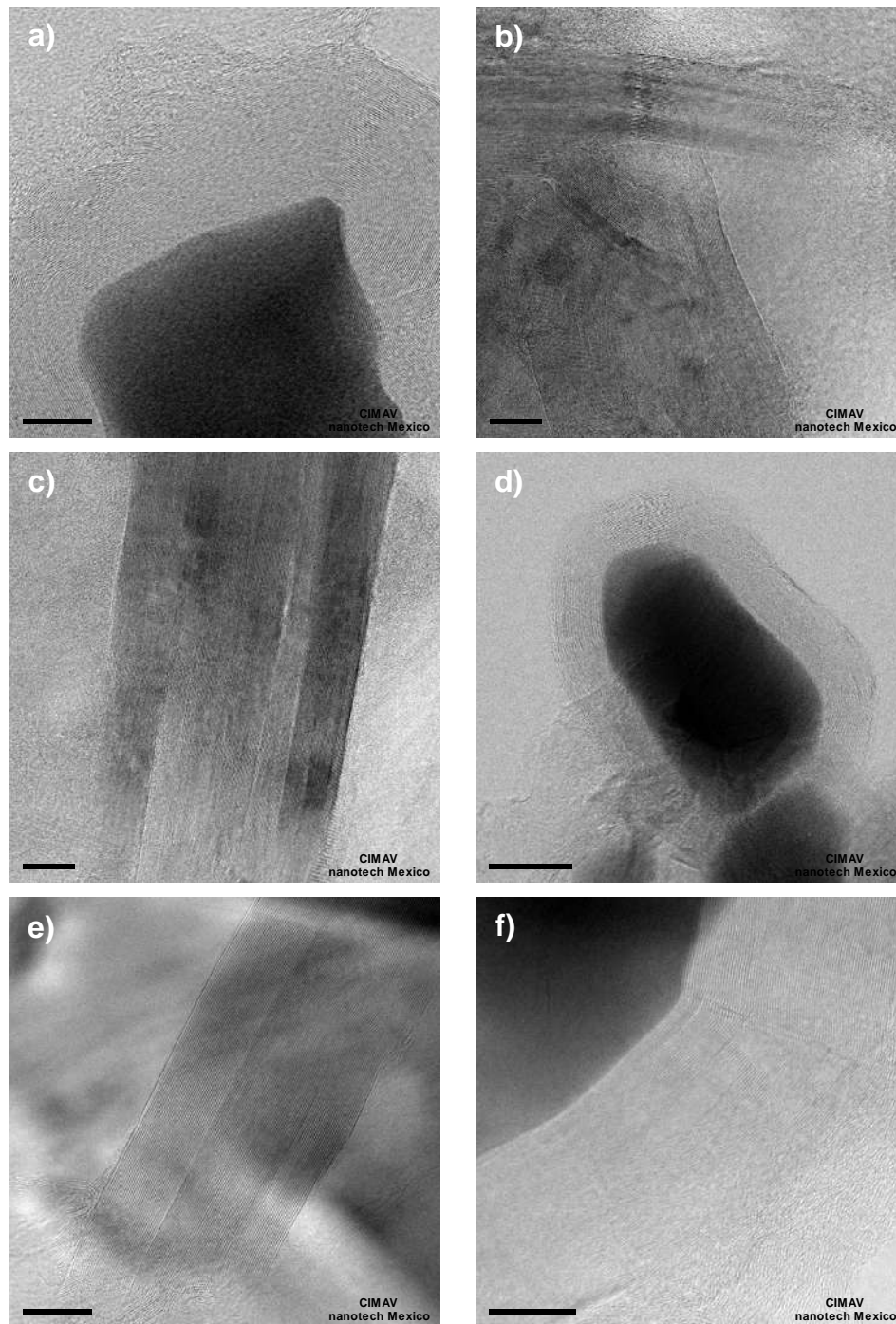


Figura 4.11. Imágenes de MET de NEC / Ni a 120 min de reacción, α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. a) 750° C con catalizador, b) 750° C sin catalizador, (c y d) 800° C con catalizador y (e y f) 800° C sin catalizador.

La figura 4.11 muestra las imágenes de MET de alta resolución de las NEC producidas a 750° C y 800° C con el uso de ferroceno como catalizador y sin el uso del mismo en la síntesis. En la figura 4.11a se observa que las capas gráficas recubren una partícula metálica y presentan menor orden en el alineamiento de sus capas. Mientras que para 750° C sin catalizador, se observan NBC con capas mejor alineadas y sin generación de partículas (figura 4.11b). A 800° C con el uso de catalizador, se observa la formación de NBC y NCC, ambas estructuras son presentan mayor alineamiento entre las capas gráficas (figuras 4.11c y d). A 800° C sin el uso de catalizador, se observa igualmente la formación de NBC y NCC con un alto grado de alineamiento de las paredes que conforman las nanoestructuras de carbono (figuras 4.11e y f).

4.4 Síntesis de NEC sobre sustratos metálicos de Cu

4.4.1 Efecto de la temperatura en la síntesis de NEC sobre Cu a 120 minutos de reacción

El análisis MEB de los recubrimientos obtenidos sobre Cu a 700° C, 750° C y 800° C después de 120 minutos de reacción, con y sin catalizador, se muestra en la figura 4.12.

A 800° C y usando catalizador mezclado con la fuente de carbono se puede determinar que conformó una especie de película de NEC que recubre el sustrato metálicos de Cu y la formación de estructuras de carbono en formas de fibras gruesas (> 1µm de diámetro) y cortas aleatoriamente distribuidas sobre la superficie (figuras 4.12 a y b). A 800° C sin el uso de catalizador, se aprecia la formación de una película homogénea de NEC que recubre igualmente el sustrato metálico (figura 4.12c). En la figura 4.12d que realizó un rayado mecánico sobre la

muestra razón por la cual que observa el desgaste provocado sobre el sustrato de Cu, sin embargo se observa de manera similar el recubrimiento generado de NEC, sin apreciación de ningún tipo de fibras por encima de la película nanoestructurada de carbono (figura 4.12d).

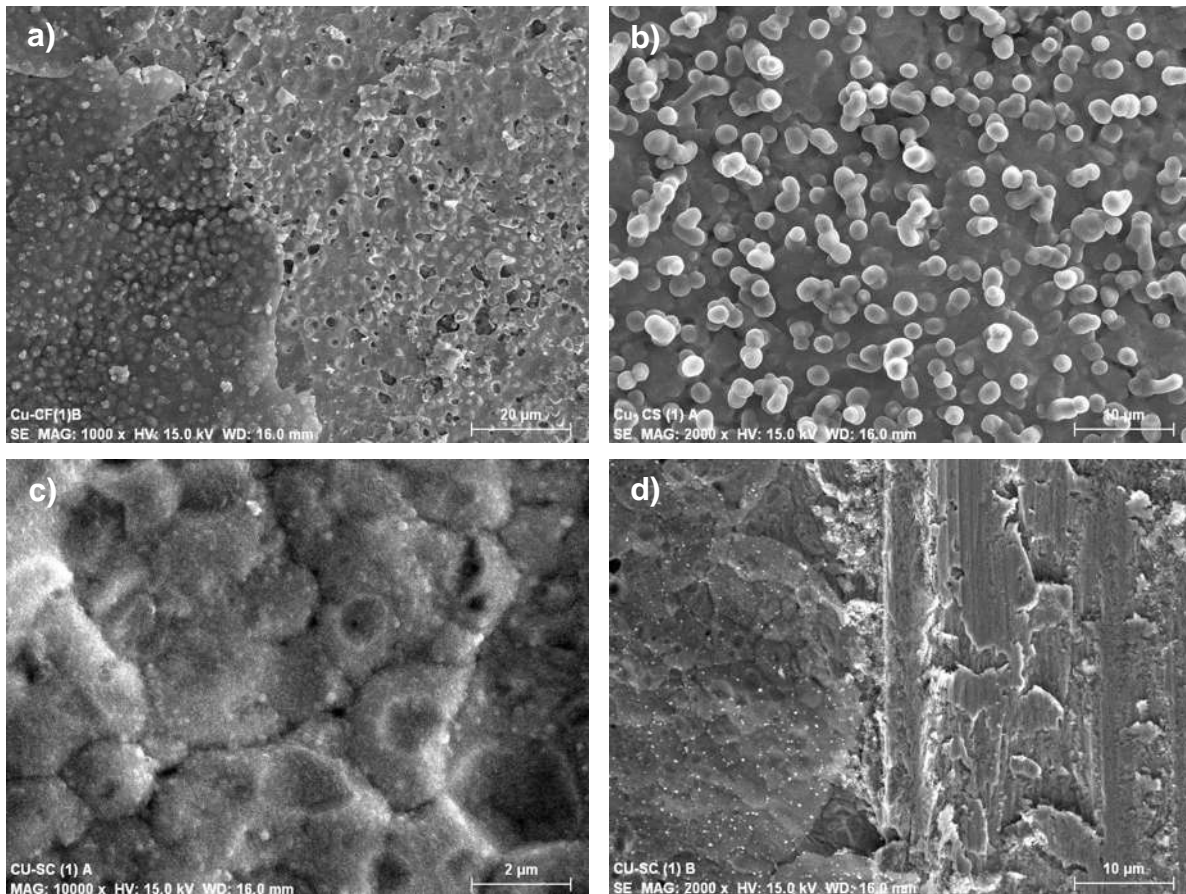


Figura 4.12. Imágenes de MEB de NEC/Cu formadas en 120 minutos de reacción usando α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador: (a-b) 800° C con catalizador y (c-d) 800° C sin catalizador.

En la Figura 4.13 a y b se muestran los espectros Raman para la síntesis de NEC sobre Cu con uso de ferroceno como catalizador y para la síntesis de NEC sin el uso de catalizador respectivamente, a las temperaturas indicadas.

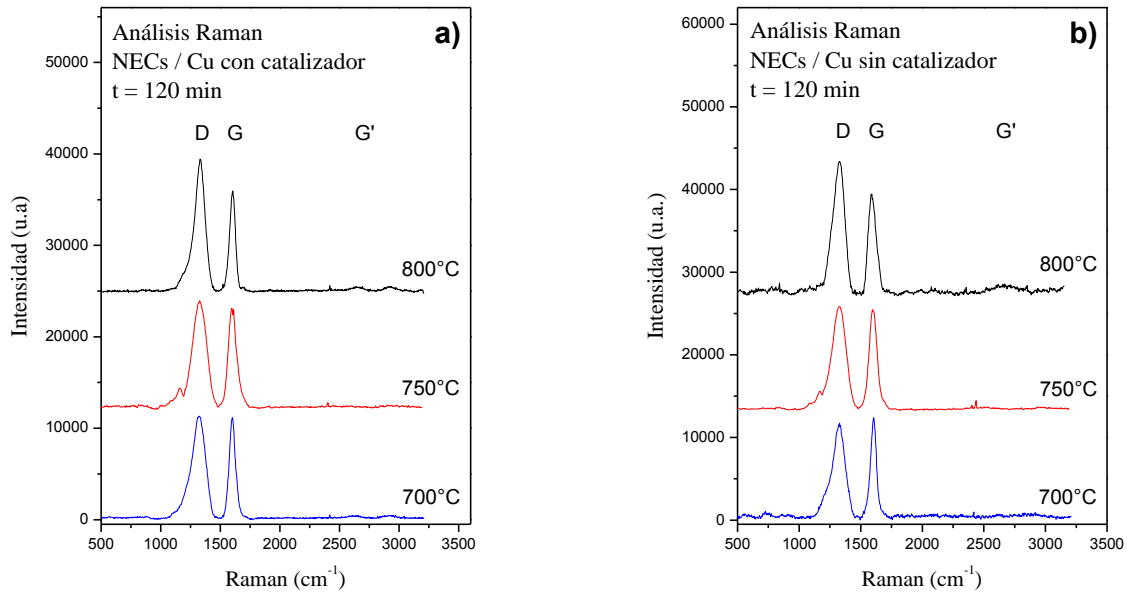


Figura 4.13. Espectros Raman de NEC / Cu a 120 min. Comparación en la temperatura de reacción a 700° C, 750° C y 800° C; a) con uso de catalizador y b) sin uso de catalizador.

La tendencia de las relaciones de intensidades de las bandas I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ se presenta en la tabla 4.5. Para el caso de las NEC sintetizadas usando catalizador se puede observar que a 700° C se forman estructuras cristalinas. Al incrementar la temperatura a 750° C la cristalinidad de las NEC disminuye. A 800° C se observa que las NEC formadas son menos cristalinas. La misma tendencia se observa en los espectros obtenidos sin usar catalizador, las estructuras muestran ser más cristalinas a 700° C que a 750° C y 800° C; el pico D no se aprecia en estos espectros.

Tabla 4.5. Relación de Intensidades Raman I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ de las NEC / Cu a 120 min, con y sin uso de catalizador.

Temperatura	Con catalizador		Sin catalizador	
	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
700° C	1.01	----	0.94	----
750° C	1.07	----	1.03	----
800° C	1.31	0.06	1.32	0.11

La figura 4.14 muestra las imágenes de MET de alta resolución de las NEC producidas a 800° C con el uso de ferroceno como catalizador y sin el uso del mismo en la síntesis. A 800° C con el uso de catalizador se observa la formación de NBC y NCC, las cuales presentan zonas con capas gráficas alineadas y zonas con pobre grado de alineamiento entre las capas gráficas (figura 4.14 a, b y c). Mientras que a 800° C sin el uso de catalizador, se observa una mayor cantidad de estructuras gráficas con alineación entre capas. Así mismo, se observa la formación de dos tipos de estructuras: estructuras alargadas (NBC) (figura 4.14d) y estructuras en forma de cebolla (NCC) con capas gráficas enrolladas a sí mismas (centro hueco) y sin partículas metálicas internas (figura 4.14e y d).

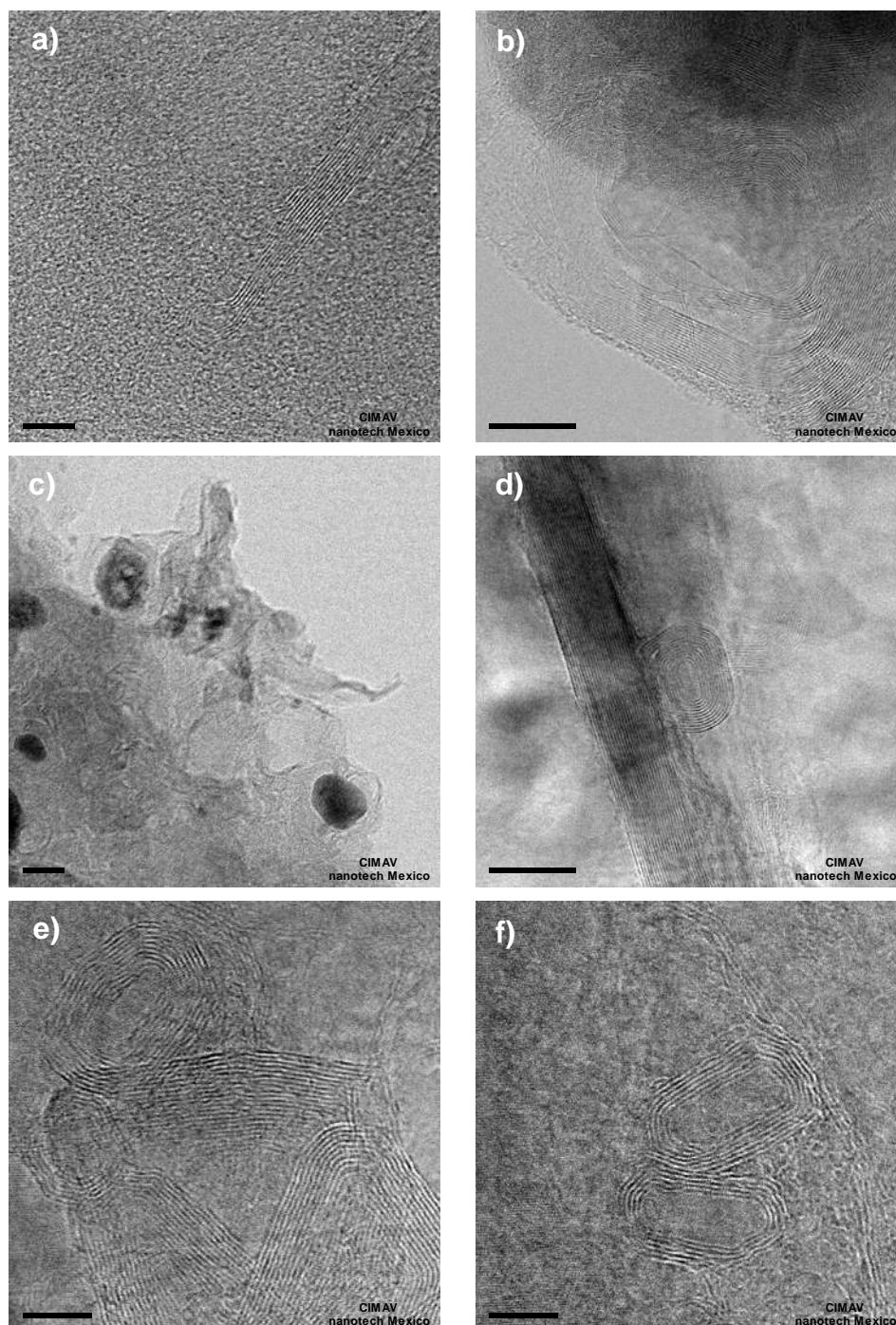


Figura 4.14. Imágenes de MET de NEC / Cu a 120 min de reacción, α -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. (a, b y c) 800° C con catalizador y (d, e y f) 800° C sin catalizador.

4.5 Etapas para el crecimiento de NEC cuando se adiciona ferroceno como catalizador al sistema

La formación de los NTC se produce cuando se reduce el Fe^{+2} presente en el ferroceno a Fe metálico producto de la pirolisis formando un clúster de Fe que se fija al sustrato, El α -pineno sufre una descomposición ocasionada por la temperatura en la que se encuentra el reactor y la atmósfera inerte, este se piroliza formando moléculas de hidrocarburo más simples, estas moléculas se unen a su vez a moléculas del mismo tipo y se difunden sobre el clúster de Fe a un gradiente de temperatura, produciendo las láminas de grafeno que dan forma a la pared del nanotubo como se muestra en la figura 4.15.

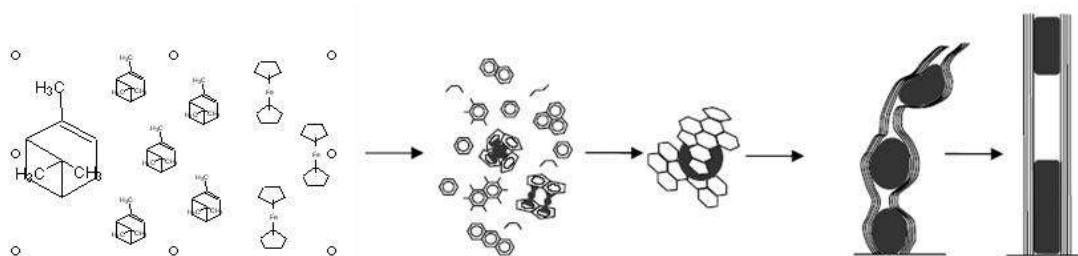


Figura 4.15 Mecanismo de crecimiento de los NTC a partir de la descomposición pirolítica de ferroceno y α -pineno.

La incorporación de precursor de grafeno (sin Fe) a un NTC en crecimiento también es posible, ya que según el análisis de TEM, el interior del nanotubo se encuentran partículas de Fe o carburo de hierro en forma intermitentemente, probablemente, la temperatura de síntesis favorece el alineamiento de paredes de grafeno en los NTC formados a través del desplazamiento de la hierro a lo largo del diámetro interno del nanotubo.

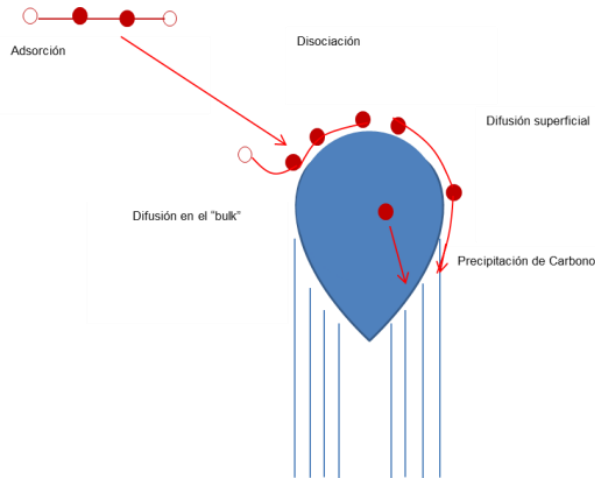


Figura 4.16. Esquema del mecanismo de la formación de NTC por rocío pirolítico.

La molécula de α -pineno se descompone térmicamente para posteriormente ser adsorbida sobre la superficie de la partícula catalítica; después, el compuesto es convertido en átomos de carbono, y posteriormente éstos átomos pueden difundirse en la partícula catalítica e incorporarse para formar los nanotubos de carbono. Alternativamente, pueden nuclearse nuevos parches de carbono amorfo o juntarse con otros ya existentes para formar aglomeraciones. Estas aglomeraciones o parches eventualmente crecen y tienden a cubrir la superficie de la partícula catalítica y así bloquear la descomposición del α -pineno y la alimentación de carbono para el nanotubo (figura 4.16).

4.6 Etapas para el crecimiento de NEC sin uso de catalizador en el sistema

Debido a que los sustratos metálicos no recibieron ningún pre-tratamiento, podemos suponer que en todos los caso existe una película de óxido. Al introducir la fuente de carbono (α -pineno) ésta se descompone térmicamente en fragmentos de dos a seis carbono, liberando hidrógeno (H_2), el cual logra reducir parcialmente

la superficie de óxido, exponiendo zonas del sustrato metálico reducido. Los fragmentos de carbono se adsorben en éstas zonas, promoviendo que las etapas para el crecimiento de NEC (adsorción, disociación, difusión y precipitación) se desarrollen. En la figura 4.17 se muestra un esquema de ésta etapas.

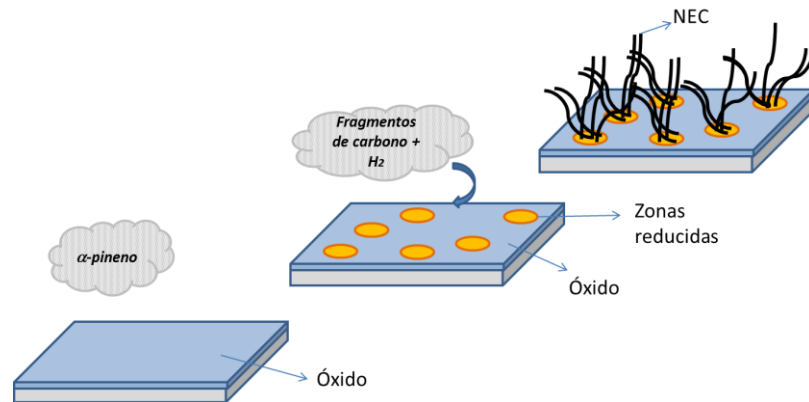


Figura 4.17. Esquema del mecanismo de la formación de NEC por rocío pirolítico sin el uso de catalizador.

5. CONCLUSIONES

1. El α -pineno, compuesto botánico bio-renovable que se obtiene del aguarrás de pino, es una excelente fuente de carbono para el crecimiento de nanoestructuras de carbono (NEC) sobre sustratos metálicos de Fe, Co, Ni y Cu de alta pureza, con o sin el uso de catalizador externo.

2. Sobre sustratos de Fe de alta pureza se forman principalmente nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC) cuando se mezcla ferroceno como catalizador con α -pineno en la síntesis y nanobarras de carbono (NBC) y nanocebollas de carbono (NCC) cuando no se utiliza catalizador, lo que demuestra que el sustrato de Fe es capaz de catalizar el crecimiento de NEC. En ambos casos, la mayor cristalinidad de las NEC se obtiene a 700°C, esta disminuye a 750°C y se reestablece a 800°C.

3. Sobre sustratos de Co de alta pureza se forman tanto nanobarras y nanocebollas de carbono cuando la síntesis se realiza con y sin ferroceno como catalizador. Las NEC sintetizadas con el uso de catalizador son de mayor cristalinidad y alineamiento de largo alcance que las sintetizadas sin el uso del mismo. En ambos casos la mayor cristalinidad de las NEC se obtiene a 700°C, esta disminuye a 750°C y se reestablece a 800°C.

4. Sobre sustratos de Ni de alta pureza se forman tanto nanobarras y nanocebollas de carbono cuando la síntesis se realiza con y sin ferroceno como catalizador. Las NEC sintetizadas sin el uso de catalizador son de mayor cristalinidad y alineamiento de largo alcance que las sintetizadas con el uso del

mismo. En ambos casos la mayor cristalinidad de las NEC se obtiene a 700°C, esta disminuye a 750°C y se incrementa a 800°C.

5. Sobre sustratos de Cu de alta pureza se forman nanobarras y nanocebollas cuando la síntesis se realiza con y sin ferroceno como catalizador. Las NEC sintetizadas sin el uso de catalizador son de mayor cristalinidad. En ambos casos la mayor cristalinidad de las NEC se obtiene a 700°C y esta disminuye al incrementar la temperatura.

6. APÉNDICES

6.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que en pocos segundos nos proporciona información química y estructural de casi cualquier tipo de material, compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre la muestra sin ningún tipo de preparación especial [41].

Una de las ventajas de la espectroscopia láser consiste en su alta resolución espacial, es decir, su posibilidad de analizar áreas muy pequeñas (hasta unos micrones) de la muestra. Por otra parte, es un método rápido y no causa la destrucción de la muestra [42].

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a la variación de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas o redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales; estas oscilaciones se realizan frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

La espectroscopia Raman es una técnica ampliamente utilizada para el estudio estructural de materiales de carbono y muy efectiva para la caracterización estadística de NTCs de una capa y NTCs de capas múltiples. En el caso de los NTCs de una capa detecta bandas aproximadamente a 230 cm^{-1} asignadas a modos de vibración radial, de los que se obtiene información sobre el diámetro y quiralidad de los mismos. Para ambos tipos de NTCs normalmente se detectan dos bandas de alta intensidad, una a $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ y otra a $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$. La primera, denominada banda D corresponde al desorden en la estructura del carbono. La

segunda, denominada banda G revela el carácter metálico o semiconductor propio del grafito altamente ordenado [43]. La figura 3.2 muestra un esquema de un equipo de espectroscopia Raman del tipo M.O.L.E, en el cual se muestran las diferentes partes del equipo.

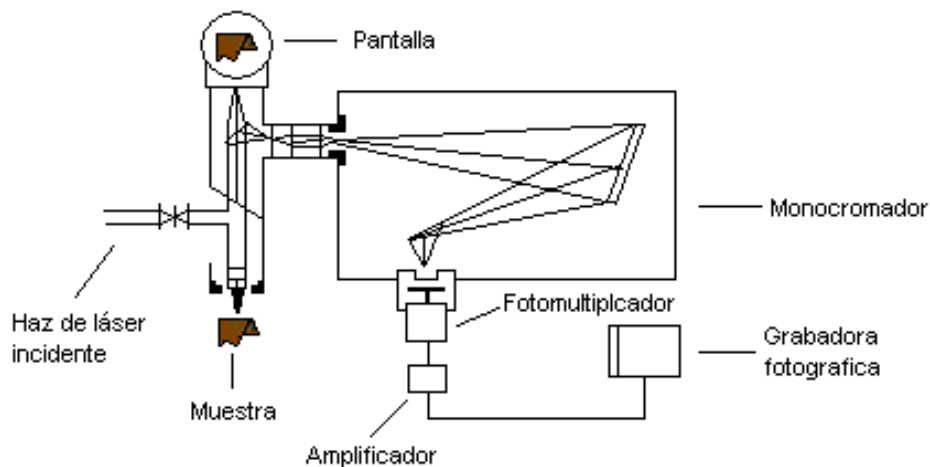


Figura Ap. 1.1. Esquema del equipo de espectroscopia Raman M.O.L.E.

La relación de las intensidades de las bandas D/G nos da una idea del grado de orden/desorden que presentan los átomos de carbono en la estructura gráfica. Para el caso de los NTCs de una capa es mucho mayor que para los NTCs de capas múltiples, confirmando con ello que la quiralidad de los NTCs de una capa es mucho mejor que la de los de capa múltiple [44].

6.2 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) aprovecha las propiedades de los electrones, de tal manera que permite visualizar el comportamiento microscópico de las sustancias. Esta técnica permite el análisis de superficies de muestras orgánicas, inorgánicas o biológicas, obteniendo aumentos muy prácticos de 60.000x. La muestra requiere de métodos de preparación menos restrictivos, lo que la hace más práctica que otras técnicas. Esta técnica puede ampliar los objetos 100,000 veces o más.

La resolución de un microscopio depende de la longitud de onda de la radiación que se utiliza, de forma que si la distancia que separa dos puntos es menor que la longitud de onda de la radiación que los ilumina no será posible diferenciarlos. Esto determina que la resolución de un SEM sea mucho mayor que la de un microscopio óptico, la longitud de onda asociada a los electrones que se usan en este tipo de microscopios es de unos 0.5 ángstroms, mientras que en el caso de la luz visible está comprendida entre 400 y 700 nm [46]. Un esquema general de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la figura 3.4.

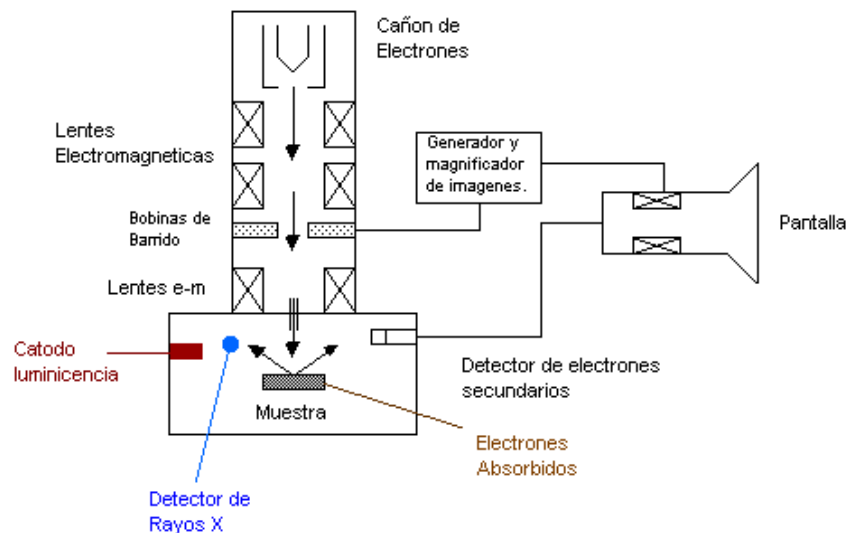


Figura Ap. 1.2. Esquema del microscopio electrónico de barrido.

En nuestro caso de estudio, SEM nos permitirá medir los espesores de las películas de NTCs formados sobre los distintos sustratos metálicos a emplear.

6.3 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo.

El equipo cuenta con los siguientes detectores:

- *Detector de electrones secundarios SE2*: ofrece la imagen SEM típica de la topografía de la superficie de la muestra con una gran profundidad de campo. Es el más adecuado para obtener resoluciones medias y bajas con potenciales de aceleración altos. Se utiliza principalmente para navegar por la muestra a bajos aumentos buscando puntos de interés y para estudiar muestras con mucha información topográfica.
- *Detector de electrones secundarios in lens*: situado en el interior de la columna de electrones, trabaja con electrones secundarios de baja energía

y ofrece las imágenes de mayor resolución. Es muy sensible a las características superficiales de la muestra, por lo que es muy adecuado para la caracterización superficial de cualquier material. Ofrece su mejor rendimiento a bajos potenciales de aceleración, (< 5 kV), por lo que es muy recomendable para trabajar con muestras sensibles al haz electrónico y para minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras.

- *Detector de electrones retrodispersados AsB*: es sensible a la variación de número atómico de los elementos presentes en la muestra, por lo que se utiliza para observar los cambios en la composición química del espécimen. El detector *AsB* cuenta con cuatro cuadrantes y permite seleccionar entre imagen con contraste topográfico y composicional. Además, gracias al modo de trabajo con alto ángulo, permite observar contraste estructural en muestras cristalinas.
- *Detector de electrones retrodispersados in lens EsB*: es independiente del detector de secundarios *in lens*, lo que le permite ofrecer señal de retrodispersados pura, sin ninguna contaminación de electrones secundarios y a muy bajo potencial de aceleración. Proporciona más contraste en *Z* que ningún otro detector de retrodispersados, y es el único que puede seleccionar los electrones en función de su energía, lo que posibilita diferenciar elementos que se distinguen en solo unos pocos átomos. Además es capaz de trabajar a muy bajo voltaje (en el mismo rango que el detector *in lens* de secundarios), por lo que es ideal para muestras sensibles. El hecho de trabajar de manera independiente facilita captar la señal de electrones secundarios y retrodispersados de forma simultánea.
- *Detector de energía dispersiva de Rayos X, EDS*: recibe los Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía dispersada de los Rayos X es característica de cada elemento químico, proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la

superficie de la muestra. Esta técnica se conoce como Microanálisis por EDS.

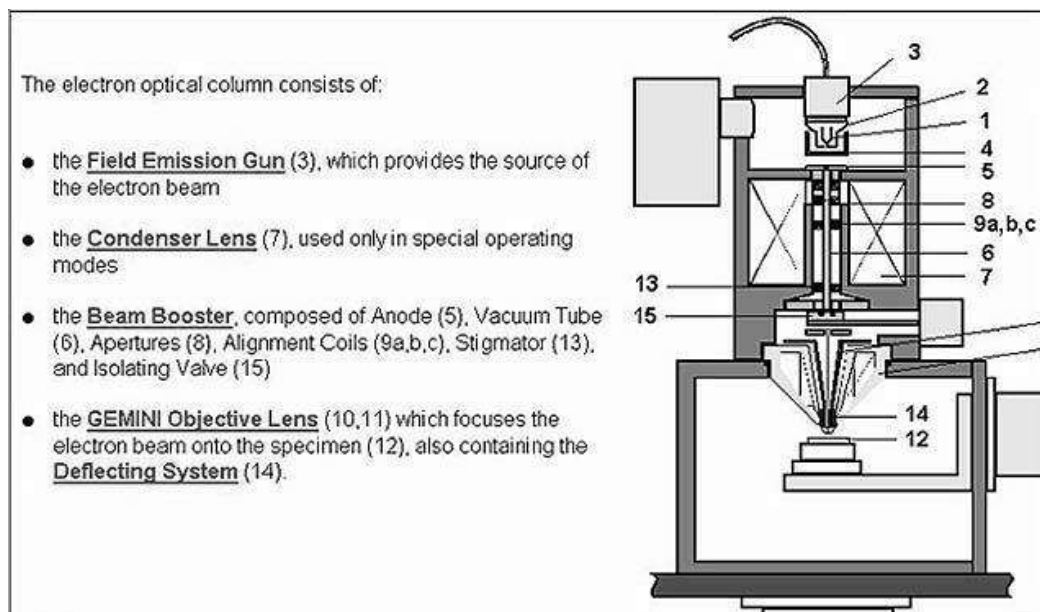


Figura Ap. 1.3. Esquema del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo.

6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El TEM (por sus siglas en inglés: Transmission electron microscopy) emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces [47]. En la figura 3.5, se observa un diagrama de la disposición de las partes principales de un microscopio, las cuales se describen a continuación:

- *Cañón de electrones*: que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- *Lentes magnéticas condensadores*: para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- *Sistema de vacío*: es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- *Placa fotográfica o pantalla fluorescente*: que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.

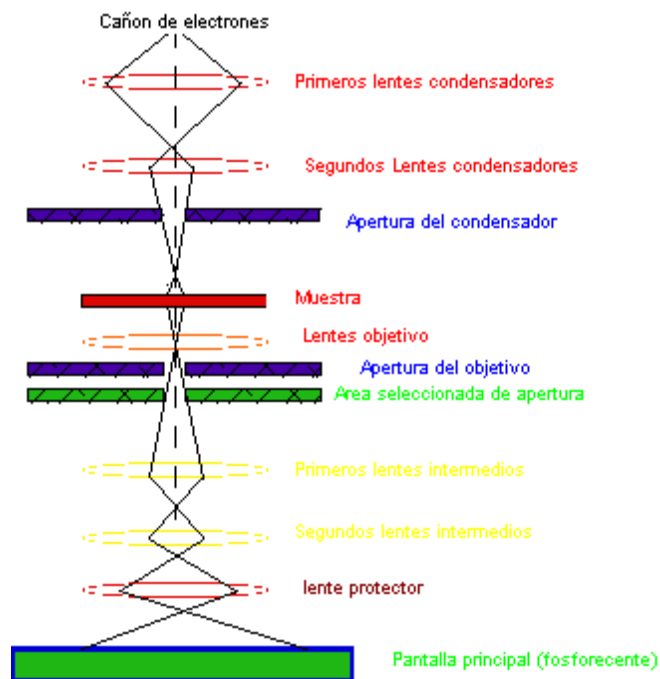


Figura 1.4. Esquema del microscopio electrónico de transmisión.

Esta técnica de caracterización se emplea para conocer más a detalle la morfología de los materiales obtenidos. Se puede con ello determinar los diámetros interno y externo de los NTC sintetizados, observar la presencia de

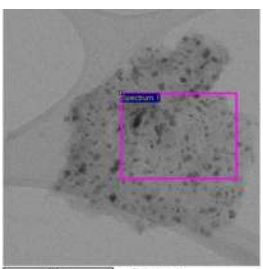
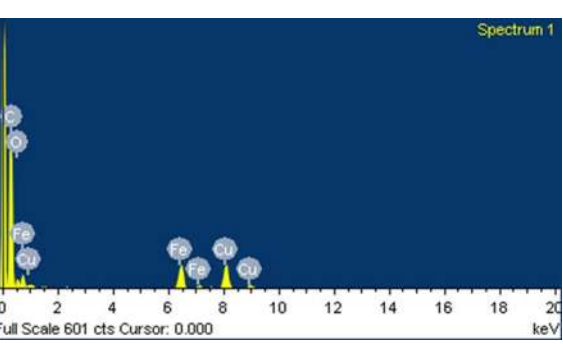
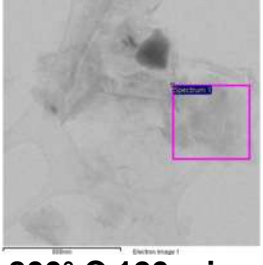
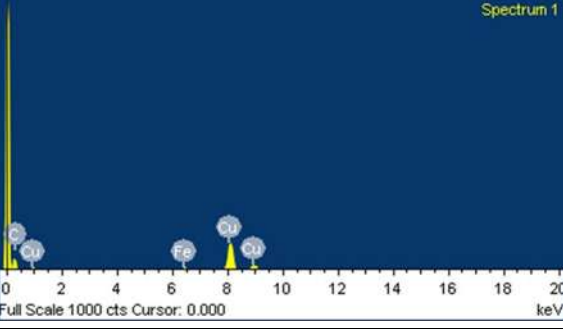
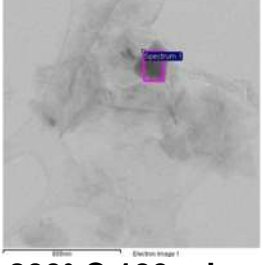
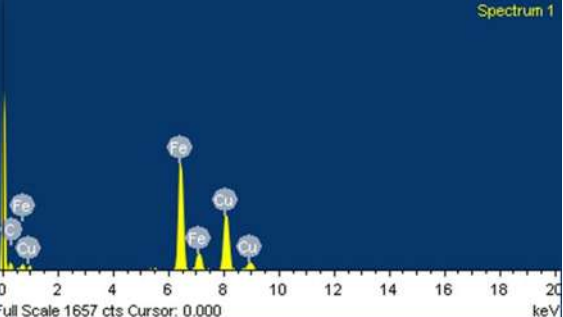
partículas en las capas externas o al interior de los NTC. Para el caso de las nanopartículas depositadas en las capas externas de los NTC, nos permite ver su diámetro promedio, y mediante un mapeo elemental se puede observar a detalle la distribución de las diferentes especies presentes en el material.

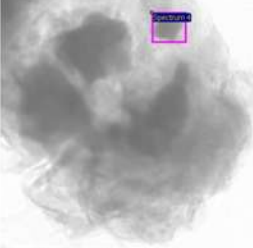
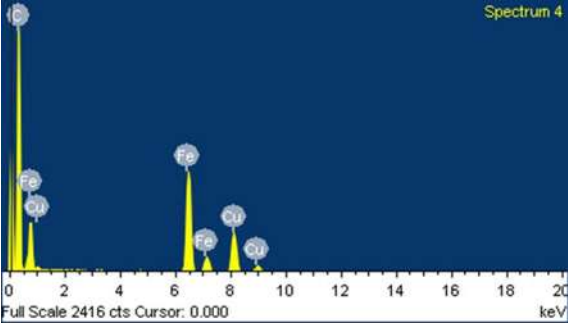
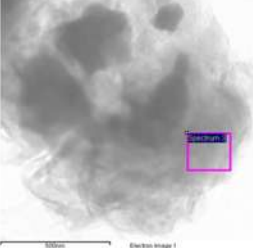
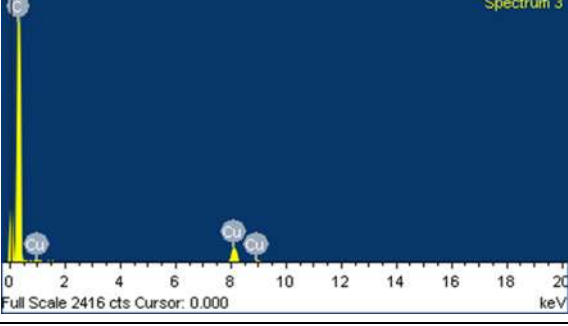
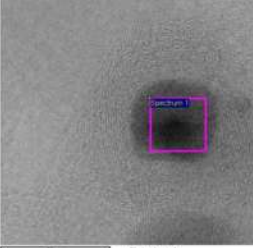
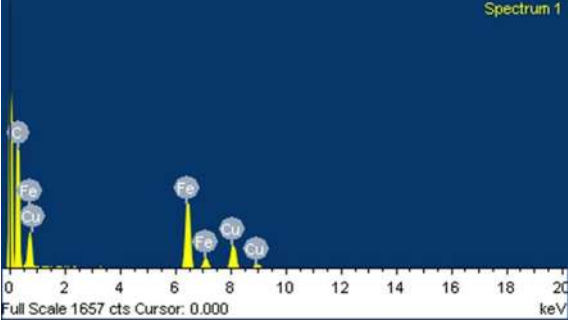
6.5 EDS DE MET Y MEB DE LAS NEC FORMADAS SOBRE LOS SUSTRATOS DE Fe, Co, Ni Y Cu.

A continuación se muestran algunos resultados obtenidos de las técnicas de microscopia electrónica de barrido y de microscopia electrónica de transmisión. Se muestra una tabla para cada sustrato metálico.

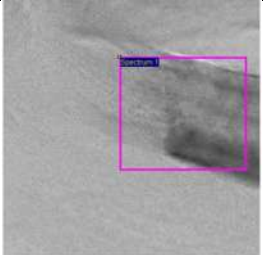
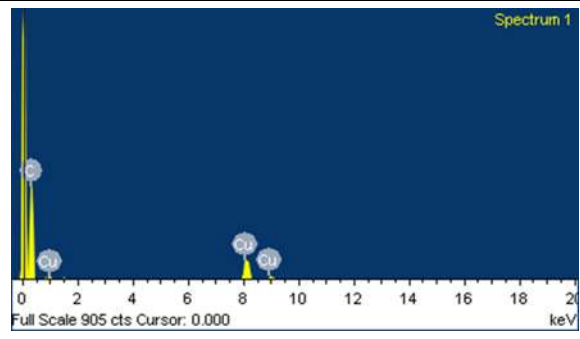
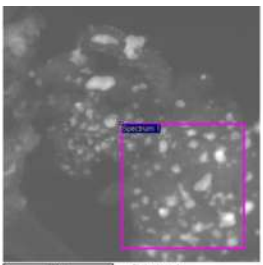
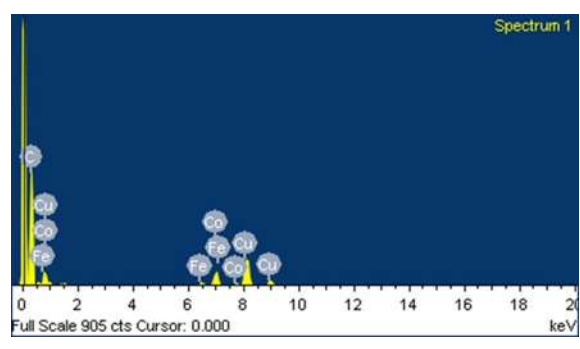
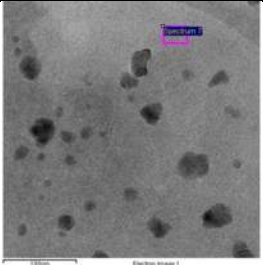
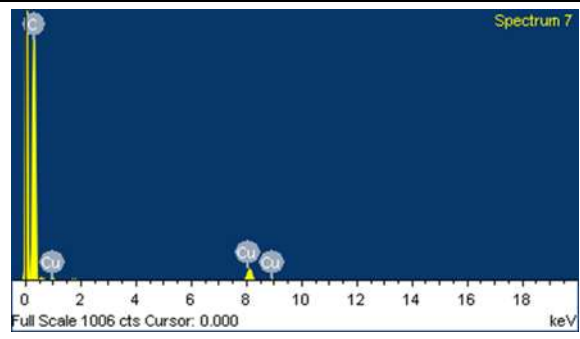
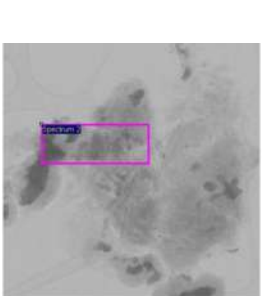
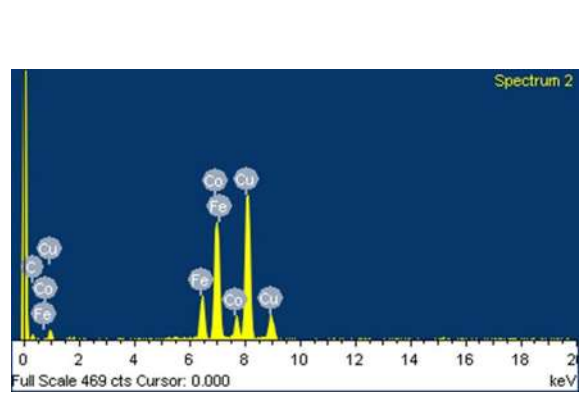
6.5.1 EDS de NEC sobre Fe.

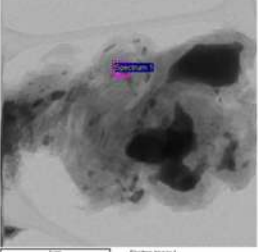
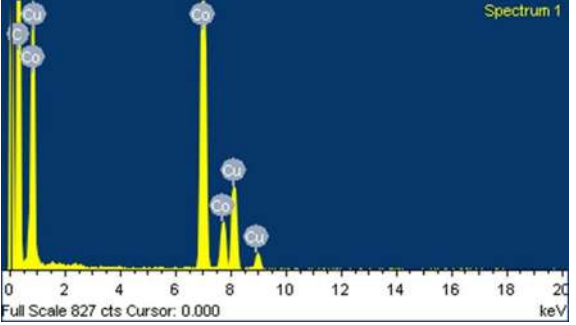
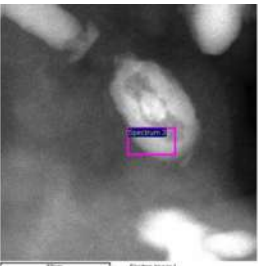
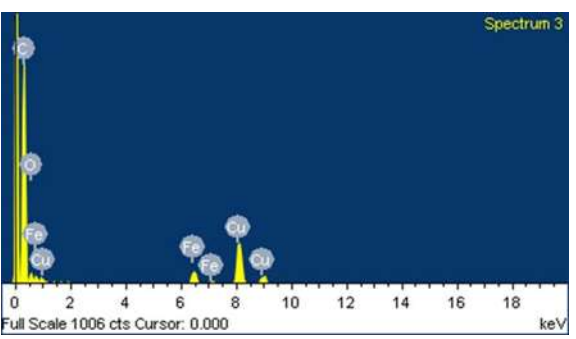
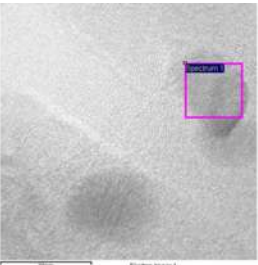
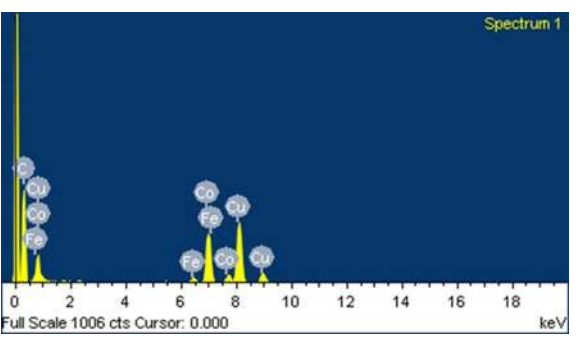
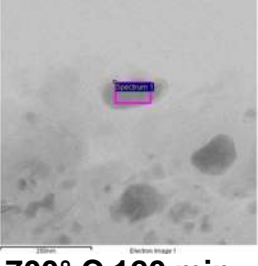
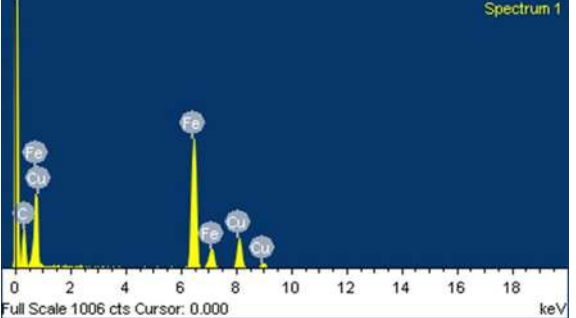
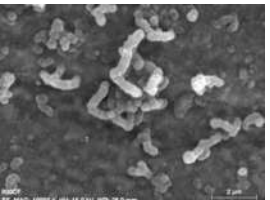
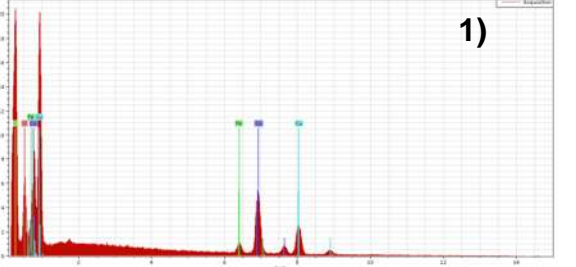
Tabla 4.6. EDS para NEC sobre sustratos de Fe a 700, 750 y 800° C.

Nanoestructuras de Carbono sobre Fe		
 <p>800° C, 120 min, CF / Fe</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 74.78 91.18 O K 3.95 3.62 Fe K 9.48 2.49 Cu K 11.79 2.72</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1</p> <p>Full Scale 601 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, SC / Fe</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 26.42 65.30 Fe K 4.84 2.57 Cu K 68.74 32.12</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1</p> <p>Full Scale 1000 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, SC / Fe</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 4.51 18.70 Fe K 59.18 52.81 Cu K 36.32 28.48</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1</p> <p>Full Scale 1657 cts Cursor: 0.000 keV</p>

 <p>750° C,120 min, SC / Fe</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 65.27 90.07 Fe K 24.10 7.15 Cu K 10.63 2.77</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 4</p> <p>Full Scale 2416 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>750° C,120 min, SC / Fe</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 94.95 99.00 Cu K 5.05 1.00</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 3</p> <p>Full Scale 2416 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>700° C,120 min, CF / Fe</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 57.39 86.63 Fe K 30.64 9.95 Cu K 11.97 3.42</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1</p> <p>Full Scale 1657 cts Cursor: 0.000 keV</p>

6.5.2. EDS para NEC sobre sustratos de Co.

Nanoestructuras de Carbono sobre Co		
 <p>800° C, 120 min, CF / Co</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 81.55 95.90 Cu K 18.45 4.10</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1 Full Scale 905 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, CF / Co</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 71.60 92.85 Fe K 1.27 0.36 Co K 7.57 2.00 Cu K 19.56 4.79</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1 Full Scale 905 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, SC / Co</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 95.46 99.11 Cu K 4.54 0.89</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 7 Full Scale 1006 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>750° C, 120 min, CF / Co</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 1.35 6.47 Fe K 13.24 13.64 Co K 35.49 34.67 Cu K 49.92 45.22</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 2 Full Scale 469 cts Cursor: 0.000 keV</p>

 <p>750° C,120 min, SC / Co</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <table border="1"> <tr><td>C K</td><td>61.19</td><td>88.73</td></tr> <tr><td>Co K</td><td>29.36</td><td>8.68</td></tr> <tr><td>Cu K</td><td>9.45</td><td>2.59</td></tr> </table> <p>Totals 100.00</p>	C K	61.19	88.73	Co K	29.36	8.68	Cu K	9.45	2.59	 <p>Spectrum 1 Full Scale 827 cts Cursor: 0.000 keV</p>			
C K	61.19	88.73												
Co K	29.36	8.68												
Cu K	9.45	2.59												
 <p>700° C,120 min, CF / Fe</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <table border="1"> <tr><td>C K</td><td>76.56</td><td>92.43</td></tr> <tr><td>O K</td><td>3.08</td><td>2.79</td></tr> <tr><td>Fe K</td><td>4.17</td><td>1.08</td></tr> <tr><td>Cu K</td><td>16.19</td><td>3.70</td></tr> </table> <p>Totals 100.00</p>	C K	76.56	92.43	O K	3.08	2.79	Fe K	4.17	1.08	Cu K	16.19	3.70	 <p>Spectrum 3 Full Scale 1006 cts Cursor: 0.000 keV</p>
C K	76.56	92.43												
O K	3.08	2.79												
Fe K	4.17	1.08												
Cu K	16.19	3.70												
 <p>700° C,120 min, CF / Co</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <table border="1"> <tr><td>C K</td><td>43.24</td><td>79.52</td></tr> <tr><td>Fe K</td><td>2.54</td><td>1.00</td></tr> <tr><td>Co K</td><td>23.16</td><td>8.68</td></tr> <tr><td>Cu K</td><td>31.07</td><td>10.80</td></tr> </table> <p>Totals 100.00</p>	C K	43.24	79.52	Fe K	2.54	1.00	Co K	23.16	8.68	Cu K	31.07	10.80	 <p>Spectrum 1 Full Scale 1006 cts Cursor: 0.000 keV</p>
C K	43.24	79.52												
Fe K	2.54	1.00												
Co K	23.16	8.68												
Cu K	31.07	10.80												
 <p>700° C,120 min, CF / Co</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <table border="1"> <tr><td>C K</td><td>19.77</td><td>54.02</td></tr> <tr><td>Fe K</td><td>63.83</td><td>37.51</td></tr> <tr><td>Cu K</td><td>16.41</td><td>8.47</td></tr> </table> <p>Totals 100.00</p>	C K	19.77	54.02	Fe K	63.83	37.51	Cu K	16.41	8.47	 <p>Spectrum 1 Full Scale 1006 cts Cursor: 0.000 keV</p>			
C K	19.77	54.02												
Fe K	63.83	37.51												
Cu K	16.41	8.47												
<p>700° C,120 min, CF / Co</p>		 <p>1)</p>												

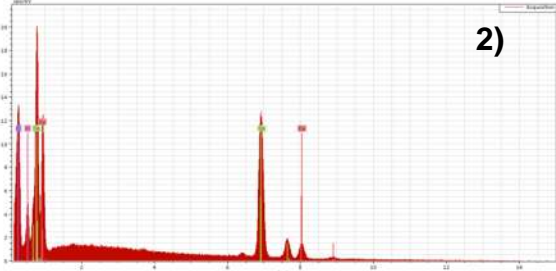
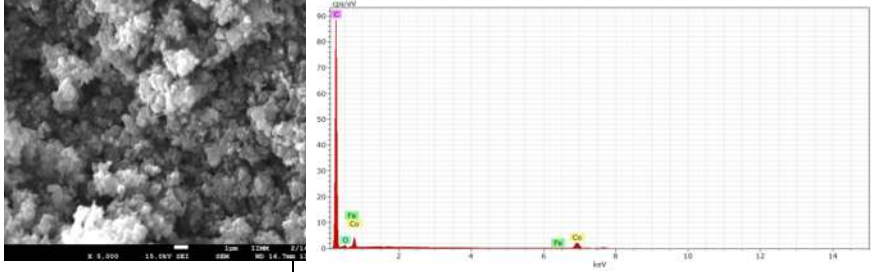
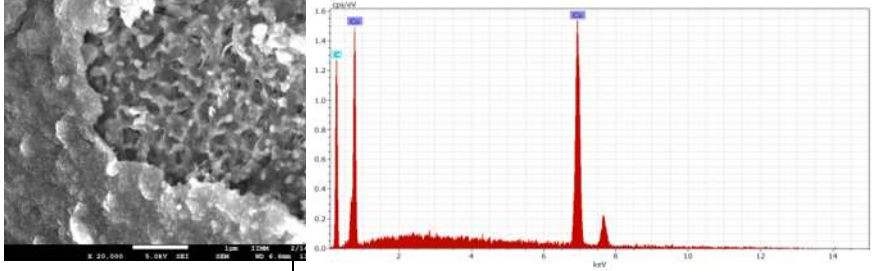
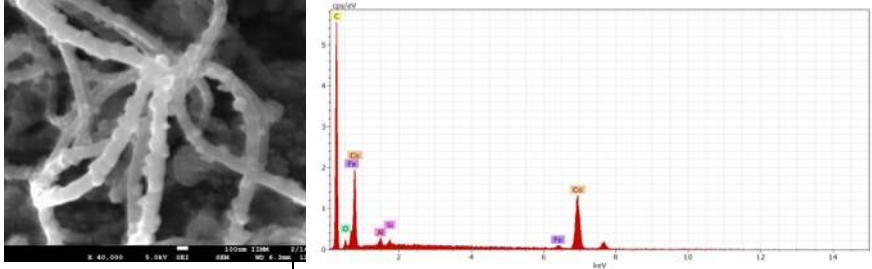
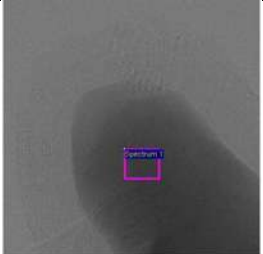
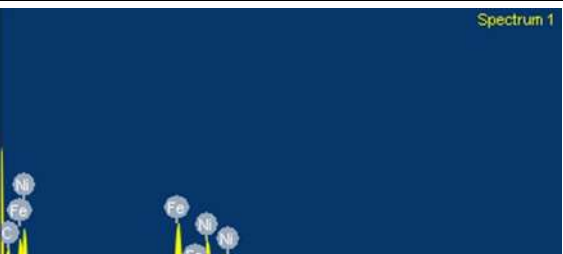
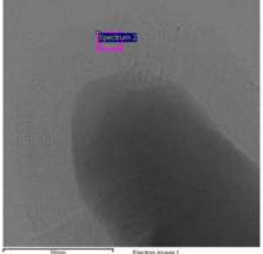

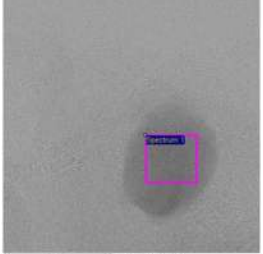

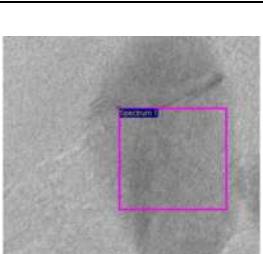
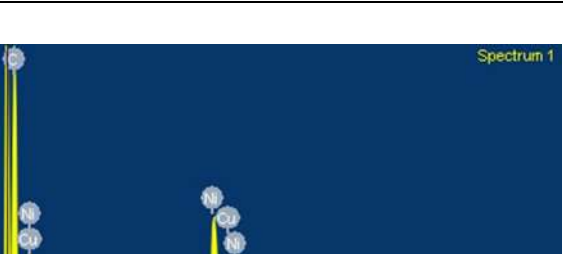
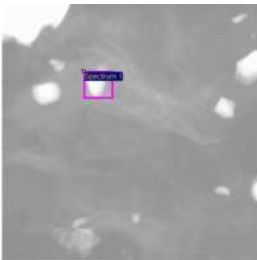
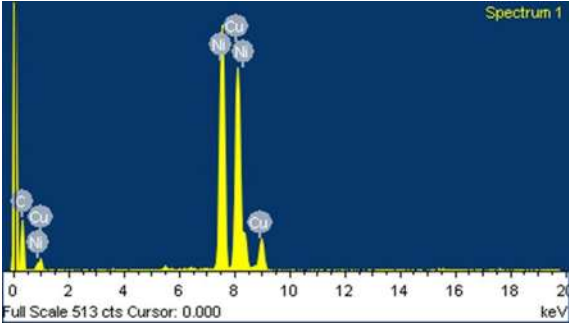
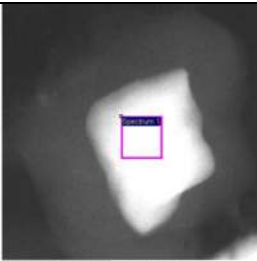
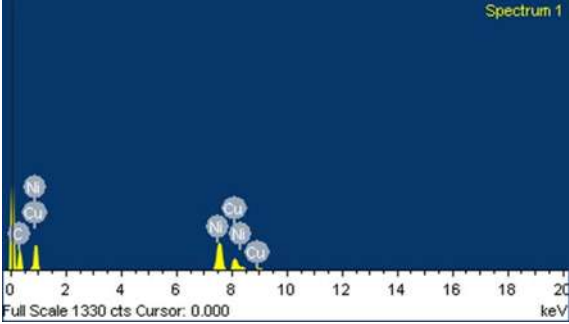
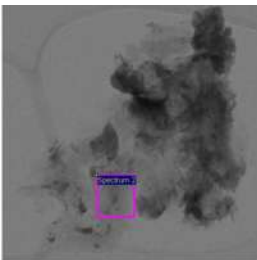
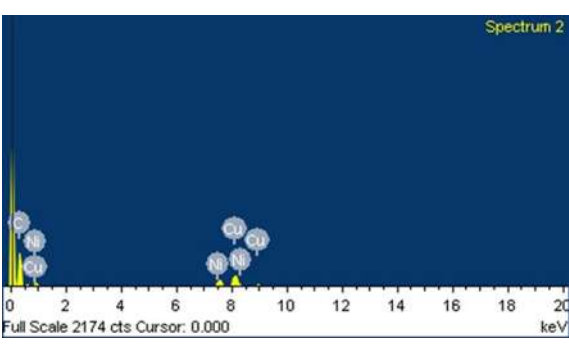
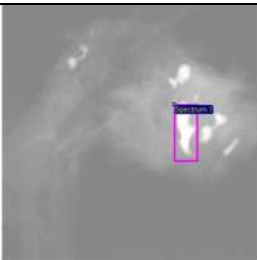
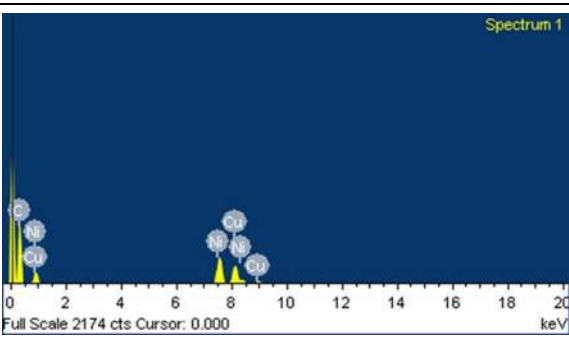
	
<p>750° C, 120 min, CF / Co</p>	
<p>750° C, 120 min, SC / Co</p>	
<p>700° C, 120 min, CF / Co</p>	

Tabla 4.8. 6.5.3 EDS para NEC sobre sustratos de Ni

Nanoestructuras de Carbono sobre Ni		
 <p>800° C, 120 min, CF / Ni</p>	<p>Element</p> <p>Weight%</p> <p>Atomic%</p> <p>C K 25.06 61.33</p> <p>Fe K 45.05 23.71</p> <p>Ni K 29.89 14.96</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1</p> <p>Full Scale 1031 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, CF / Ni</p>	<p>Element</p> <p>Weight%</p> <p>Atomic%</p> <p>C K 60.55 89.04</p> <p>Cu K 39.45 10.96</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 2</p> <p>Full Scale 1031 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, CF / Ni</p>	<p>Element</p> <p>Weight%</p> <p>Atomic%</p> <p>C K 39.32 76.16</p> <p>Fe K 22.67 9.45</p> <p>Ni K 16.02 6.35</p> <p>Cu K 21.98 8.05</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1</p> <p>Full Scale 1031 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, SC / Ni</p>	<p>Element</p> <p>Weight%</p> <p>Atomic%</p> <p>C K 64.57 90.17</p> <p>Ni K 21.95 6.27</p> <p>Cu K 13.48 3.56</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1</p> <p>Full Scale 513 cts Cursor: 0.000 keV</p>

 <p>800° C, 120 min, SC / Ni</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 10.17 36.49 Ni K 45.57 33.47 Cu K 44.27 30.04</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1 Full Scale 513 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>750° C, 120 min, CF / Ni</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 30.40 68.71 Ni K 44.36 20.51 Cu K 25.24 10.78</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1 Full Scale 1330 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>750° C, 120 min, CF / Ni</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 65.30 90.62 Fe K 1.46 0.43 Ni K 10.21 2.90 Cu K 23.03 6.04</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 2 Full Scale 2174 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>750° C, 120 min, SC / Ni</p>	<p>Element Weight% Atomic%</p> <p>C K 56.29 86.68 Ni K 24.83 7.82 Cu K 18.87 5.49</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1 Full Scale 2174 cts Cursor: 0.000 keV</p>

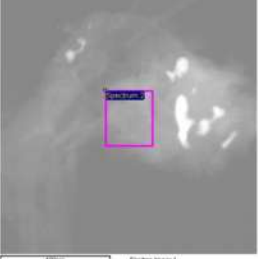
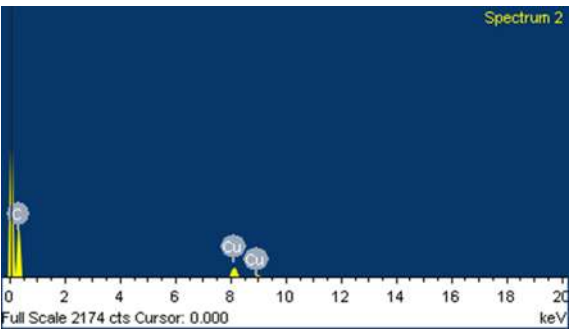
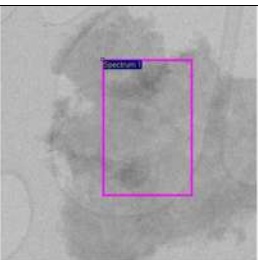
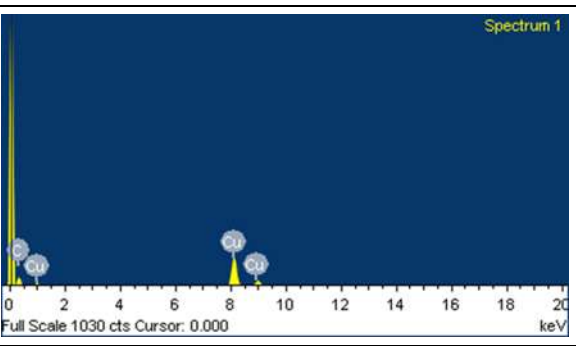
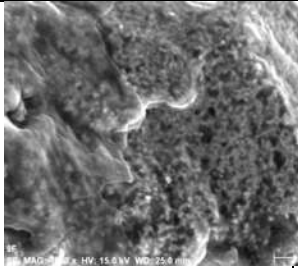
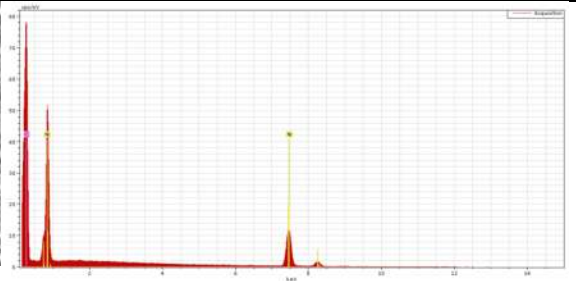
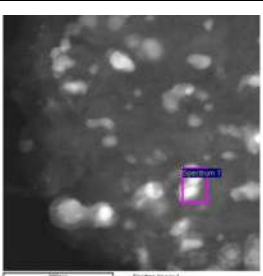
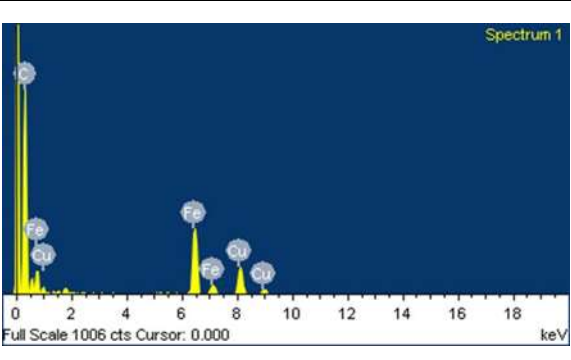
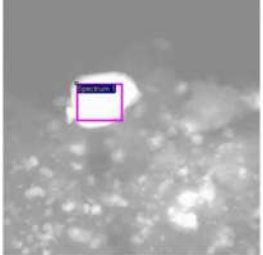
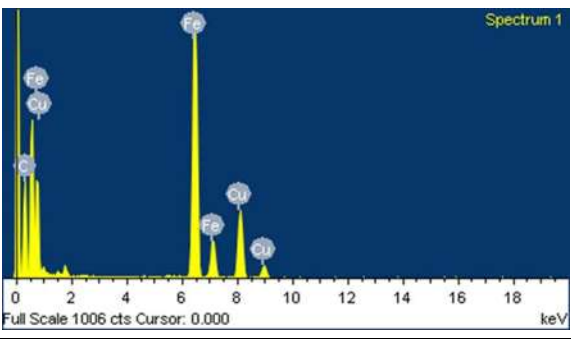
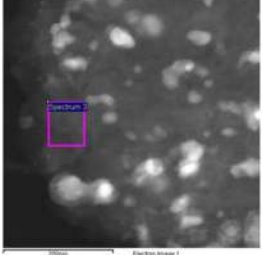
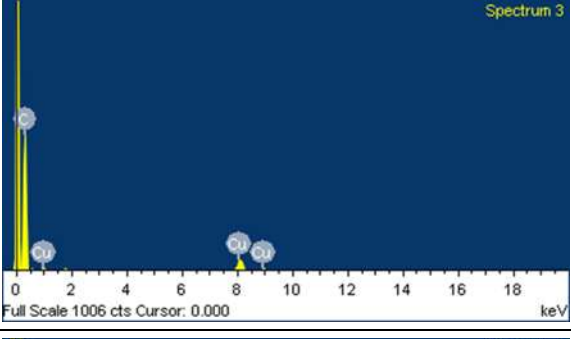
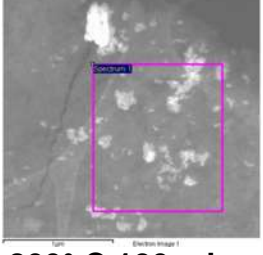
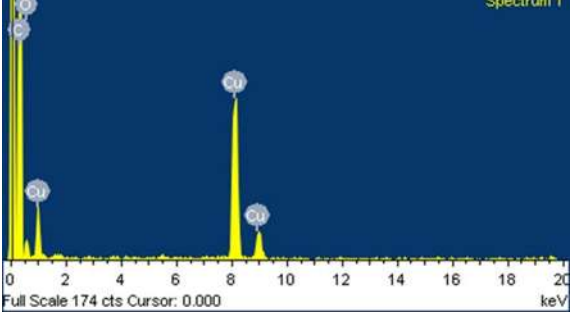
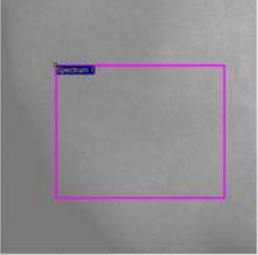
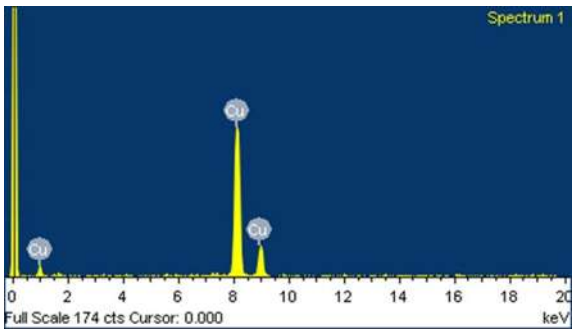
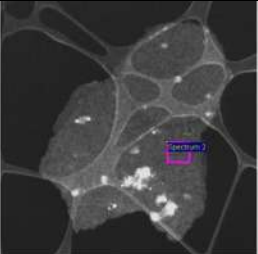
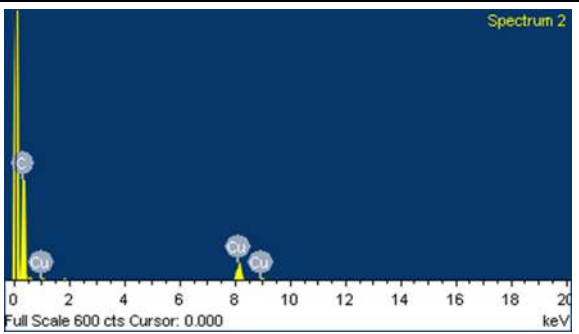
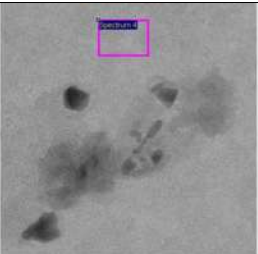
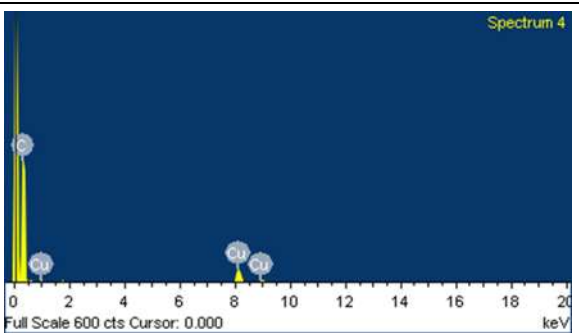
 <p>750° C, 120 min, SC / Ni</p>	<p>Element</p> <p>Weight%</p> <p>Atomic%</p> <p>C K 80.82 94.46</p> <p>O K 1.98 1.74</p> <p>Cu K 17.20 3.80</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 2</p> <p>Full Scale 2174 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>750° C, 120 min, SC / Ni</p>	<p>Element</p> <p>Weight%</p> <p>Atomic%</p> <p>C K 21.46 59.10</p> <p>Cu K 78.54 40.90</p> <p>Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1</p> <p>Full Scale 1030 cts Cursor: 0.000 keV</p>
<p>800° C, 120 min, SC / Ni</p>		

Tabla 4.9. 6.5.4 EDS para NEC sobre sustratos de Cu.

Nanoestructuras de Carbono sobre Cu		
 <p>800° C, 120 min, CF / Cu</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 69.00 91.50 Fe K 20.94 5.97 Cu K 10.06 2.52 Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1 Full Scale 1006 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, CF / Cu</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 23.63 59.68 Fe K 58.52 31.79 Cu K 17.85 8.52 Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1 Full Scale 1006 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, CF / Cu</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 91.37 98.24 Fe K 0.25 0.06 Cu K 8.38 1.70 Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 3 Full Scale 1006 cts Cursor: 0.000 keV</p>
 <p>800° C, 120 min, SC / Cu</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 69.98 90.88 O K 2.39 2.33 Cu K 27.63 6.78 Totals 100.00</p>	 <p>Spectrum 1 Full Scale 174 cts Cursor: 0.000 keV</p>

 <p>800° C, 120 min, SC / Cu</p>	<p>Element Weight% Atomic% Cu K 100.00 100.00 Totals 100.00</p>	
 <p>750° C, 120 min, SC / Cu</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 88.07 97.50 Cu K 11.93 2.50 Totals 100.00</p>	
 <p>750° C, 120 min, SC / Cu</p>	<p>Element Weight% Atomic% C K 89.82 97.90 Cu K 10.18 2.10 Totals 100.00</p>	

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zamkov M., Alnaser A. S., Shan B., Chang Z., Richard P., 2006, "Appl. Phys. Lett.", 89(9), 093111-3.
- [2] Hart, A. J., Slocum A. H., 2006, "J.Phys.Chem."B, 110, 8250-8257pp.
- [3] Hata K, Futaba D. N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Lijima S., Science, 306, (5700), 1362-1364.
- [4] Yamada T., Namai T., Hata K, Futaba D. N., Mizuno K., Fan J., Yudasaka M., Yumura M., Lijima S., 2006, "Nat. Nanotechnol", 1(2), 131-136.
- [5] Nessim G. D., Hart, A. J., Kim J. S., Acquaviva D., Oh J. M., C. D., Seita M., Leib J. S., Thompson C. V., 2008, "Nano Lett", 8 (11), 3587-3593.
- [6] L. B. Zhu, J. W. Xu, F. Xiao, H. J. Jiang, D. W. Hess and C. P. Wong, 2007, "Carbon", 45, 344.
- [7] L. B. Zhu, D. W. Hess, and C. P. Wong, 2006, "J. Phys. Chem. B.", 110, 5445.
- [8] O. A. Louchev, T. Laude, Y. Sato, and h. Kanda, 2003, "J. Phys. Chem." 118, 7622.
- [9] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura and S. Lijima, 2005, "Phys. Rev. Lett. 95, 056104.
- [10] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, S. Jesse, I. N. Ivanov, and G. Eres, 2005, "Appl. Phys. Mater. Sci. Process." 81, 223.
- [11] Esconjauregui S., Whelan C.M., Maex K., 2009, "the reason why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies", Carbon. 47, 659-669.

- [12] Bult J.B., Sawyer W.G., Ajayan P.M., Schadler L.S., 2009, "Passivation oxide controlled selective carbon nanotube growth on metal substrates", *Nanotechnology*, 20, 1-7.
- [13] Jiangtao Zhu, Juncai Jia, Fung-luen Kwong, Dickon Hang Leung Ng, 2012, "Synthesis of bamboo-like carbon nanotubes on a copper foil by catalytic chemical vapor deposition from ethanol", *Carbon*, 50(7), 2504–2512.
- [14] Prahalad M Parthangal, Richard E Cavicchi, Michael R Zachariah; 2007; "A generic process of growing aligned carbon nanotube arrays on metals and metal alloys"; *Nanotechnology*; 5pp.
- [15] Pacheco S., Lefferts L., 2010, "The production of a homogeneous and well-attached layer of carbon nanofibers on metal foils", *Carbon*, 48, 2862-2872.
- [16] Iijima S., 1993, "Growth of carbon nanotubes" *Materials Science and Engineering B*, 19(1-2) 172-180.
- [17] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., 1998, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial college press, London, 74-77.
- [18] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Aveouris Ph., "Carbon nanotubes: synthesis, Structure, properties and applications" Springer, Primera Edición, Alemania 2006, Capitulo 1, 14-17.
- [19] Mc Murry J., 2000, "Fundamentals of Organic Chemistry", Quinta Edición, Brooks/Cole, USA, Capitulo 1, 16-22.
- [20] Popov V.N., 2004, "Carbon nanotubes properties and applications" *Materials Science and Engineering R*, 45(3) 61-102
- [21] Yildirim T., Gülseren O., Kılıç C., Ciraci S., 2000, "**Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes**", *Phys. Rev. B*, 62, 12648 – 12651

- [22] Sun X., Bao W., Wang X., Deng J., 2007 “Synthesis of high quality single walled carbon nanotubes by thermal controlled arc discharge” *Materials Letters*, 61(18), 3956-3958
- [23] Moore W. John et al, “El mundo de la química: conceptos y aplicaciones” Addison Wesley Longman, segunda edición, México 2000, Capítulo 1, 34-36
- [24] Rohrer G. S., 2001, “Structure and bonding in crystalline materials” Cambridge, Primera Edición, Reino Unido, Capítulo 1 10-12
- [25] Monthieux M., Kuznetsov V. L., 2006, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, *Carbon*, 44(9), 1621-1872
- [26] Oberlin A.; Endo M., Koyama T. 1976, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *J. Cryst. Growth*, 32, 335 – 349
- [27] Howard G., 1987, "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same", US Patent 4663230
- [28] Bethune D. S., 1993, "Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls". *Nature*, 363, 605 – 607
- [29] O' Connell M.J., “Carbon nanotubes properties and applications”, Taylor and Francis, E.U.A. 2006, Capítulo 2 52-54
- [30] Andrews R., Jacques D., 2002 “Multiwall carbon nanotubes: synthesis and applications”, *Acc. Chem. Res.* 35 1008- 1017
- [31] Anderson N., Novotny L., 2007 “ Chirality changes in carbon nanotubes studied with near-field Raman Spectroscopy”, *Nano letters* 7 (3) 577- 582
- [32] Harris P. J. F. “Carbon nanotubes and related structures: New materials for the twenty-first century”, Cambridge, Primera edición, Reino Unido, 1999, Capítulo 2, 30-34

[33] Shi Z., Zhou X., Jin Z., Gu Z., Wang J., Feng S., Xu X., Liu Z., 1996, "High yield synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes", *Solid State Communications*, 97(5), 371-375

[34] Braidy M., Botton G.A, El Khakani M.A., 2002 "Single wall carbon nanotube synthesis by means UV Laser Vaporization" *Chem. Phys. Lett.*, 354 88-92

[35] Yacamán M. J., Miki. Yoshida M., Rendón L., Santiesteban J. G., 1993, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure", *Appl Phys Lett.*, 62, 657-659

[36] Jin L. C., 2002, "Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method", *Chem. Phys. Lett.*, 359, 109-114

[37] Vivekchan S. R. C., Cele L. M., Deepak F. I., Raju A. R., 2004, "Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis", *Chem. Phys. Lett.*, 386, 313-318

[38] Eric R. Meshot and A. John Hart, 2008; "Abrupt self-termination of vertically aligned carbon nanotube growth"; *Applied Physics Letters* 92; 113107-1-3pp.

[39] Eric R. Meshot, Guofang Zhong, Rong X., Zhou Y., Qiang Z., Guohua L., Weizhong Q., Fei W., Masayuki K., Erik E., and Shigeo M., 2008, "Growth deceleration of vertically aligned carbon nanotube array: catalyst deactivation of feedstock diffusion controlled?", *J. Phys. Chem. C.*, 112(13), 4892-4896.

[40] Christoph Tobias Wirth, Can Zhang, Guofang Zhong, Stephan Hofmann y John Robertson, 2009, "Diffusion-and reaction-limited growth of carbon nanotube forest", *Acsnano Vol.3*, 11, 3560-3566.

[41] Einarsson E., Murakami Y., Kadowaki M., Maruyama S., 2008, "Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements", 46, 923-930.

[42] Michael Stadermann, Sarah P. Sherlock, Jung-Bin In, Francesco Fornasiero, Hyung Gyu Park, Alexander B. Artyukhin, Yinmin Wang, James J. De Yoreo, Costas P. Grigoropoulos, Olgica Bakajin, Alexander A. Chernov, and Aleksandr

Noy, 2009, "Mechanism and kinetics of growth termination in controlled chemical vapor deposition growth of multiwall carbon nanotube arrays", *Nanoletters*, Vol.9, No.2, 738-744pp.

[43] Duck Hyun Lee, Sang Ouk Kim y Won Jong Lee, 2010, "Growth kinetics of wall-number controlled carbon nanotube arrays", *J. Phys. Chem. C*, 114, 3454-3458.

[44] Seok Joo Park, Dong Geun Lee; 2006; "Performance improvement of micro-sized fibrous metal filters by direct growth of carbon nanotubes"; *Carbon*, 44, 199-1935pp.

[45] S. Talapatra, S. Kar, S.K.Pal, R.Vajtai, L.Ci, P. Victor, O.Nalamasu, P.M. Ajayan; 2006; "Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals"; *Letters*; 5pp.

[46] Prahalad M Parthangal, Richard E Cavicchi, Michael R Zachariah; 2007; "A generic process of growing aligned carbon nanotube arrays on metals and metal alloys"; *Nanotechnology*; 5pp.

[47] Shashikant P.Patole y Hong-Ik. Kim., 2011 "The synthesis of vertically-aligned carbon nanotubes on an aluminum foil laminated on stainless steel", *Carbon*, 49, 3522–3528.

[48] Chih-Chung Su, Shuo-Hung Chang, 2011, "Effective growth of vertically aligned carbon nanotube turfs on flexible Al foil", *Materials Letters* 65, 2700–2702.

[49] G. Atthipalli, R. Epur, P.N. Kumta, B.L. Allen, Y. Tang, A. Star, J.L. Gray, 2011, "The effect of temperature on the growth of carbon nanotubes on copper foil using a nickel thin film as catalyst", *Thin Solid Films* 519, 5371–5375.

[50] G. Atthipalli, Y. Tang, A. Star, J.L. Gray, 2011, "Electrochemical characterization of carbon nanotube forests grown on copper foil using transition metal catalysts", *Thin Solid Films* 520, 1651–1655.

[51] S. Dörfler, A. Meier, S. Thieme, P. Németh, H. Althues, S. Kaskel, 2011, “Wet-chemical catalyst deposition for scalable synthesis of vertical aligned carbon nanotubes on metal substrates”, *Chemical Physics Letters* 511, 288–293.

[52] Jiangtao Zhu, Juncai Jia, Fung-luen Kwong, Dickon Hang Leung Ng, 2012, “Synthesis of bamboo-like carbon nanotubes on a copper foil by catalytic chemical vapor deposition from ethanol”, *Carbon*, 50(7), 2504–2512.

[53] Yong Hwan Gwon, Jong Keun Ha, Kwon Koo Cho and Hye Sung Kim., 2012, “Physical and electrochemical properties of synthesized carbon nanotubes [CNTs] on a metal substrate by thermal chemical vapor deposition”,
Nanoscale Research Letters, 7:61.

[54] Pacheco S., Lefferts I., 2010, “The production of a homogeneous and well-attached layer of carbon nanofibers on metal foils, *Carbon*, 48, 2862-2872.

[55] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*. 409 (2005) 47-99.

[56] Donato M.G., Messina G., Santangelo S., 2007, “Aid of Raman spectroscopy in diagnostics of MWCNT synthesised by Fe-catalysed CVD”, *Journal of Physics: Conference Series*, 61, 931–935.

[57] Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., 2007, “Studying disorder in graphite-based systems Raman spectroscopy” *Phy.Chem.Chem.Phys*, 9, 1276-1291.

[58] Donato M.G., Galvagno S., Messina G., Milone C., Pistone A., Santangelo S., 2007, “Optimization of gas mixture composition for the preparation of high quality

MWCNT by catalytically assisted CVD”, *Diamond & Related Materials*, 16, 1095–1100.

[59] DiLeo R.A., Landi B.J., Raffaele R.P., 2007, “Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy”, *Journal of applied physics*, 101, 064307-1-064307-5.