



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE
CARBONO POR LA TÉCNICA DE DEPÓSITO
QUÍMICO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO**

**Que para obtener el Título de
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A

CARLOS ALEJANDRO CRUZ CHAIREZ

**DIRECTORA EXTERNA: DRA. ELVIA DÍAZ VALDÉS
DIRECTORA INTERNA: ING. LILIA MERCEDES PALACIOS LAZCANO**

CD. DE MÉXICO, 2016

**Trabajo apoyado por el proyecto
SIP-IPN-20160780**



Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

Agradecimientos

A la Secretaria de Educación Pública, al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y al pueblo en general porque me facilitaron los medios de prepararme para ser un profesionista.

A la Escuela Superior de Física y Matemáticas por la oportunidad de realizar mi trabajo de tesis en el Grupo de Investigación de Física del Estado Sólido.

Gracias a mi directora de tesis por la confianza al permitirme llevar a cabo este trabajo de tesis.

A Lena por mostrarme el ensamble del sistema de síntesis.

A mis sinodales por sus aportaciones y comentarios en la revisión del trabajo escrito.

A Gustavo, Claudia, Kandy, Erik, Monserrat, Nataly; quienes me han demostrado el valor de la amistad.

Al Dr. Jorge Aguilar Hernández por las mediciones realizadas en el espectrómetro Raman.

Se reconoce el apoyo experimental del CNMN IPN en las mediciones de espectroscopia Raman, difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido.

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

Dedicatorias

Mamá y papá para ustedes que han dado tanto por mí.

Para ustedes con todo mi amor y respeto.

GRACIAS POR IMPULSARME HASTA AQUÍ.

A mis hermanos y mis tías que siempre han estado al pendiente de mí. Los quiero mucho.

A Valeria.

Gracias Ivonne por compartir los días en que este trabajo fue hecho.

DS

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-026-16

Ciudad de México, a 22 de Abril de 2016

Al C. Pasante:
CARLOS ALEJANDRO CRUZ CHAIREZ
PRESENTE

Boleta: **2008320642** Carrera: **IQI** Generación: **2008-2012**

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Síntesis de nanoestructuras de carbono por la técnica de depósito químico pirolítico ultrasónico".

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

Ing. Lilia Mercedes Palacios Lazcano
Presidente

Ing. Juan Alejo Pérez Legorreta
Secretario

Q.B.P. Adriaña Naraño Martínez
1er. Vocal

M. en C. Jesús Torres Calderón
2º Vocal

Dra. Elvia Díaz Valdés
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
CRG/rcr

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

T-026-16

Ciudad de México, a 11 de febrero del 2016.

Al C. Pasante:
CARLOS ALEJANDRO CRUZ CHAIREZ

Boleta:
2008320642

Carrera:
IQI

Generación:
2008-2012

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que las C. **Dra. Elvia Díaz Valdés** y la **Ing. Lilia Palacios Lazcano**, sean asesoras en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

“Síntesis de nanoestructuras de carbono por la técnica de depósito químico pirolítico ultrasónico”

Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Resultados, análisis y discusión.
Conclusiones.
Bibliografía.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

M. en C. María Elena Jiménez Vieyra
Presidente de la Academia de
Química Analítica

Ing. Lilia Palacios Lazcano
Directora Interna de Tesis
Ced. Prof. 524517

Dra. Elvia Díaz Valdés
Directora Externa de Tesis
Ced. Prof. 1308723

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

c. c. p.-Subdirección Académica
c. c. p.-Evaluación y Seguimiento Académico
c. c. p.- Control Escolar.
GATA/mlcp

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

Índice

	Página.
Agradecimientos	iii
Dedicatorias	v
Índice	xi
Índice de Figuras	xvii
Índices de Tablas	xxv
Resumen	xxii
Introducción	xxix
Capítulo I Generalidades	
1.1 Estado del arte en la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) por el método de (Spray Pyrolysis)	1
1.1.1 Fuente de carbono	1
1.1.2 Tipo de catalizador y concentración	2
1.1.3 Temperatura de síntesis	3
1.1.4 Gas de arrastre	3
1.1.5 Volumen de solución activa y tiempo de síntesis	4
1.2 Estado del arte en la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) por el método de (Spray Pyrolysis)	4
1.2.1 Fuente de carbono	4
1.2.2 Tipo de catalizador y concentración	5
1.2.3 Temperatura de síntesis	5
1.2.4 Gas de arrastre	8
1.2.5 Volumen de solución activa y tiempo de síntesis	9
1.3 Reseña histórica de los nanotubos de carbono	9
1.4 Nanotubos de carbono	11
1.4.1 Formas alotrópicas del carbono	11
1.4.2 Tipos de nanotubos de carbono	12

	Página.
1.4.3 Propiedades de los nanotubos de carbono	13
1.4.3.1 Propiedades eléctricas	13
1.4.3.2 Propiedades mecánicas	16
1.4.3.3 Conductividad térmica	17
1.4.3.4 Propiedades físicas	17
1.4.3.5 Propiedades magnéticas	17
1.4.3.6 Funcionalización de nanotubos de carbono	18
1.4.4 Métodos de síntesis de los nanotubos de carbono de pared simple	21
1.4.4.1 Descarga de arco eléctrico	22
1.4.4.2 Ablación láser	23
1.4.4.3 Depósito químico de vapor	24
1.4.4.4 Depósito químico pirolítico ultrasónico	25
1.4.5 Técnicas de caracterización de los nanotubos de carbono	26
1.4.5.1 Espectroscopia Raman	26
1.4.5.2 Microscopía electrónica de barrido	31
1.4.5.3 Difracción de rayos-X	24
1.4.6 Aplicaciones	38
1.4.6.1 Materiales	38
1.4.6.2 Electromagnéticas	38
1.4.6.3 Químicas	39
1.4.6.4 Electrónica	39
1.4.6.5 Farmacéutica	40
Capítulo II Desarrollo experimental	41
2.1 Establecimiento de las condiciones de síntesis de nanotubos de carbono por depósito químico pirolítico	41
2.1.1 Determinación del diseño experimental para la síntesis de nanotubos	42
2.2 Síntesis	45

	Página
2.2.1 Perfil de temperaturas del horno	45
2.2.1.1 Equipo	45
2.2.1.2 Descripción del sistema de síntesis por depósito químico pirolítico y procedimiento de operación para la obtención del perfil de temperaturas	46
2.2.2 Preparación de las soluciones fuente para la síntesis	49
2.2.2.1 Sustancias, equipo, material y equipo de seguridad	49
2.2.2.2 Procedimiento	50
2.2.2.3 Soluciones fuentes para la síntesis	51
2.2.3 Síntesis de nanotubos de carbono	52
2.2.3.1 Limpieza de materiales	52
2.2.3.2 Verificaciones previas	54
2.2.3.3 Montaje general del sistema de síntesis de nanotubos de carbono por el método de depósito químico pirolítico y procedimiento de síntesis	57
2.3 Condiciones de medición de los nanotubos de carbono	64
2.3.1 Espectroscopia Raman	64
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido	64
2.3.3 Difracción de rayos-X	65
Capítulo III Resultados, análisis y discusión	67
3.1 Resultados y análisis de resultados	67
3.1.1 Perfiesl de temperaturas del horno	67
3.1.2 Evidencias de síntesis	71
3.1.2.1 Corrida 1	71
3.1.2.2 Corrida 2	72
3.1.2.3 Corrida 3	73
3.1.2.4 Corrida 4	74
3.1.2.5 Corrida 5	76
3.1.2.6 Corrida 6	76
3.1.2.7 Corrida 7	77

	Página
3.1.2.8 Corrida 8	79
3.1.3 Caracterización por espectroscopia Raman (ER)	82
3.1.3.1 Resultados del análisis de las bandas en diferentes puntos de la muestra para cada línea de excitación	83
3.1.3.2 Análisis de las bandas Raman reportadas en otros estudios	97
3.1.3.3 Análisis de las bandas en los espectros Raman por líneas de excitación	99
3.1.4 Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)	110
3.1.4.1 Corrida 1, DES518524	110
3.1.4.2 Corrida 2, DES51124	112
3.1.4.3 Corrida 3, DES5385124	112
3.1.4.4 Corrida 4, DES5411124	114
3.1.4.5 Corrida 6, DES5611213	115
3.1.4.6 Corrida 7, DES57851213	117
3.1.4.7 Corrida 8, DES58111213	120
3.1.5 Caracterización por difracción de rayos-X (DRX)	123
3.1.5.1 Análisis por corrida experimental	123
3.1.5.2 Análisis por agrupación de perfiles	129
3.1.6 Análisis del diseño experimental factorial 2^3_V	132
3.1.6.1 Análisis del diseño experimental con los resultado <i>r</i> obtenidos con la línea de excitación de <i>532 nm</i>	132
3.1.6.2 Análisis del diseño experimental con los resultado <i>r</i> obtenidos con la línea de excitación de <i>633 nm</i>	140
3.1.6.3 Análisis del diseño experimental con los resultado <i>r</i> obtenidos con la línea de excitación de <i>785 nm</i>	147

	Página
3.1.6.4 Análisis de los resultados obtenidos con las tres líneas de excitación	153
3.2 Discusión de resultados	154
3.2.1 Por temperatura de síntesis	154
3.2.1.1 Temperatura de 850°C	154
3.2.1.2 Temperatura de 1100°C	150
Sumario	159
Conclusiones	161
Bibliografía	163
Anexos	167

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

Índice de figuras

No. de figura	Página	
1.1	Diferencias entre la estructura de los fullerenos (izquierda) y la estructura del grafito (derecha) ^[A] .	10
1.2	Formas alotrópicas del carbono, a , estructura molecular del diamante (3D), b , arreglo de grafito en hojas de grafeno (2D), c , nanotubos de carbono (1D), d , fullereno ^[B]	11
1.3	a , Representa el arreglo de un nanotubo de carbono de pared simple (NTCPS) y, b indica la estructura para nanotubos de carbono de multipared (NCTMP) ^[C,D] .	12
1.4	Lámina de grafeno donde se ilustra la dirección que presentan los índices a \widehat{a}_1 y \widehat{a}_2 .	13
1.5	Derecha simulación de corte en malla de grafeno en dirección \vec{C} para formar un NTC “armchair” con propiedades metálicas. A la izquierda Simulación de corte en malla de grafeno en dirección \vec{C} para formar un NTC “zig-zag” con propiedades semiconductoras.	14
1.6	Arriba, formación de un NTC del tipo “zig-zag”, en medio, formación de un NTC del tipo “armchair”, abajo, NTC del tipo quirál ^[E]	15
1.7	Funcionalización de NTC por acoplamiento por oxidación y adición de grupos carboxilo ^[E] .	19
1.8	Funcionalización en las paredes de nanotubos de carbono en las paredes ^[F] .	20
1.9	Modificación de NTC fluorizados en las paredes ^[G]	21
1.10	Esquema de la técnica de síntesis por arco eléctrico	22
1.11	Esquema de la técnica de síntesis de NTC por ablación láser.	23
1.12	Esquema de la técnica de síntesis de NTC por Deposición química de vapor (CVD)	24
1.13	Esquema de la técnica de síntesis de NTC por depósito químico pirolítico (“sptay pyrolysis”). 1 flujo de gas de arrastre, 2 rotámetro, 3 nebulizador, 4 sistema de inyección de solución fuente, 5 tubo de cuarzo, 6 horno tubular, 7 trampas de gases.	25
1.14	Efecto Raman representado en Líneas Stokes, dispersión Rayleigh y líneas anti-Sotkes ^[H] .	28
1.15	Movimiento de electrones durante el fenómeno Raman	29
1.16	Espectro Raman para nanotubos de carbono. RBM , modos de respiración radial, D , banda de relacionada a loa defectos en las paredes de los nanotubos, G⁻ G⁺ representa el grado de cristalinidad en los nanotubos, en algunos espectros es común solo encontrar la banda G, G⁺ es un sobre tono de la banda D.	30
1.17	Señales emitidas al incidir un haz de electrones sobre una muestra para la caracterización por microscopía electrónica de barrido.	32
1.18	Diagrama de un microscopio electrónico de barrido ^[I]	34
1.19	Ley de Bragg ^[J] .	35
1.20	Esquema del difractómetro de polvos ^[K] .	37

No. de figura		Página
1.21	Esquema del difractómetro de doble cristal ^[L] .	37
Capítulo II		
2.1	Horno de síntesis tubular marca THERMOLYNE, diámetro máximo para insertar tubos de 6.3 cm. Operación a 220V de C.A., temperatura máxima 1200°C.	45
2.2	Registrador de temperaturas marca Digi-Sense 1100-40 con termopar tipo K	46
2.3	Tubo de cuarzo	46
2.4	Tapas de polvo cerámico, a para tubos de diámetro externo de 6.3 cm y b para tubos de cuarzo de diámetro de externo de ¼", b esta diseñada para insertarse en a .	46
2.5	El tubo de cuarzo se deja 10 cm fuera de la carcasa del horno	47
2.6	Montaje de registrador para la obtención del perfil de temperaturas. A indica la posición cero en el interior del horno y b indica la posición cero de la base del soporte universal. A partir de ubicar los centros realizar a la par los desplazamientos para la obtención del perfil.	48
2.7	Sustratos de cuarzo de 5 mm x 5 mm y 2 mm de espesor	52
2.8	Recipiente del piezo-eléctrico	53
2.9	a , cámara de nebulización, b coplee de vidrio y c esvel.	53
2.10	Armado de tanque de argón. a tanque de gas Ar, b válvula reguladora de presión, c manguera flexible hacia el rotámetro, d rotámetro y e manguera flexible hacia la cámara de nebulización.	54
2.11	Nebulizador marca Medbryt, operación a 220 V de C.A.	55
2.12	Recipiente de piezo-eléctrico con 128 mL de agua destilada.	55
2.13	Montaje del recipiente de piezo-eléctrico en el nebulizador. Colocar vertical y presionar hasta escuchar un "click".	56
2.14	Prueba de nebulización con cámara de nebulización sucia armada con la membrana de plástico y con 5 mL de agua destilada.	57
2.15	Accesorios necesarios para la síntesis de nanotubos de carbono por depósito químico pirolítico. a , membrana de plástico, b esvel, c ligas, d coplee de vidrio para cámara de nebulización y tubo de cuarzo de 1/4", e jeringa de inyección, f tapón y g coplee de acero inoxidable.	58
2.16	Partes de la cámara de nebulización	58
2.17	En la membrana de plástico colocada en la parte inferior de la cámara de nebulización se deja una especie de pico.	59
2.18	Ajuste para la manguera de alimentación de flujo	59
2.19	Cámara de nebulización armada para síntesis de nanotubos de carbono.	60
2.20	En la figura superior se muestra la ubicación de los sustratos para la síntesis a 850 °C y en la parte inferior se muestra la ubicación de los sustratos para la síntesis a 1100 °C.	61
2.21	Trampas de gases. A manguera de teflón, b tapón de caucho atravesado por manguera de teflón, matraz erlenmeyer de 1000 mL con 500 mL de agua destilada y d matraz erlenmeyer de 1000 mL con 500 mL de agua común. La manguera de teflón se coloca aproximadamente 5 cm arriba de la superficie del agua en ambos matraces.	62

No. de figura	Página
2.22	62
Sistema de síntesis de nanotubos de carbono armado. 1 tanque de Ar, 2 rotámetro, 3 nebulizador, 4 cámara de nebulización, 5 tubo de cuarzo, 6 horno tubular, 7 trampas de gases y 8 nivel de nebulizador.	
2.23	64
Espectrómetro Raman de la Marca Horiba Jobin Yvon modelo Labram HR800 con fuentes de excitación láser de 532 nm, 633 nm y 785 nm.	
2.24	65
Microscopio electrónico de barrido modelo JSM 7800F marca JEOL.	
2.25	66
Difractómetro marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD.	
2.26	66
Equipo de difracción de rayos-X Rigaku	
Capítulo III	
3.1	68
Perfil de temperaturas correspondientes al horno tubular Thermolyne modelo 79400 La curva <i>I</i> es para la temperatura de síntesis de 850 °C donde las letras indican la posición de los sustratos de cuarzo A = 850 °C, B = 550 °C y C = 400 °C. La curva <i>II</i> es para la temperatura de síntesis de 1100 °C, donde las letras indican la posición de los sustratos de cuarzo A' = 1100 °C, B' = 950 °C y C' = 750 °C.	
3.2	71
Evidencia de síntesis de la corrida experimental 1. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = 0 cm, B = +29.5 cm y C = -37 cm.	
3.3	72
Evidencia de síntesis de la corrida experimental 2. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = 0 cm, B = +35 cm y C = -37 cm.	
3.4	73
Evidencia de síntesis de la corrida experimental 3. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = 0 cm, B = +35 cm y C = -39.5 cm.	
3.5	74
Evidencia de síntesis de la corrida experimental 4. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = 0 cm, B = +33 cm y C = -37.5 cm.	
3.6	76
Evidencia de síntesis de la corrida experimental 5. No existió depósito en los sustratos, ni polvos que recuperar a lo largo del tubo.	
3.7	77
Evidencia de síntesis de la corrida experimental 6. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = -3.5 cm, B = +33 cm y C = -37.5 cm.	
3.8	78
Evidencia de síntesis de la corrida experimental 7. Los sustratos de cuarzo se recolectaron de A = -3.5 cm, B = +35 cm y C = -37 cm.	
3.9	79
Evidencia de síntesis de la corrida experimental 8. Los sustratos de cuarzo se recolectaron de A = -3.5 cm, B = +35 cm y C = -37 cm.	
3.10	83
Espectro Raman de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 532 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850$ °C, $C = 2$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
3.11	83
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 532 nm.	
3.12	84
Espectro Raman de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 633 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850$ °C, $C = 2$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
3.13	84
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 633 nm.	
3.14	85
Espectro Raman de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850$ °C, $C = 2$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	

No. de figura	Página
3.15	85
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 785 nm.	
3.16	86
Espectro Raman de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 532 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
3.17	86
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 532 nm.	
3.18	87
Espectro Raman de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 633 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
3.19	87
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 633 nm.	
3.20	87
Espectro Raman de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en dos puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
3.21	87
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 785 nm.	
3.22	88
Espectro Raman de la muestra DES385124+0 obtenido con la línea de excitación de 532 nm, en cuatro puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
3.23	88
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5385124+0 obtenido con la línea de excitación de 532 nm.	
3.24	89
Espectro Raman de la muestra DES385124+0 obtenido con la línea de excitación de 633 nm, en cuatro puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
3.25	89
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5385124+0 obtenido con la línea de excitación de 633 nm.	
3.26	89
Espectro Raman de la muestra DES385124+0 obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
3.27	89
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5385124+0 obtenido con la línea de excitación de 785 nm.	
3.28	90
Espectro Raman de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 532 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	
2.29	90
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 532 nm.	
3.30	91
Espectro Raman de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 633 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.	

No. de figura	Página
3.31	91
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 633 nm.	
3.32	91
Espectro Raman de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.	
3.33	91
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 785 nm.	
3.34	92
Espectro Raman de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 532 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 2\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.	
3.35	92
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 532 nm.	
3.36	93
Espectro Raman de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 633 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 2\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.	
3.37	93
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 633 nm.	
3.38	93
Espectro Raman de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 2\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.	
3.39	93
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 785 nm.	
3.40	94
Espectro Raman de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 532 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.	
3.41	94
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 532 nm.	
3.42	95
Espectro Raman de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 633 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.	
3.43	95
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 633 nm.	
3.44	95
Espectro Raman de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.	
3.45	95
Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 785 nm.	

No. de figura		Página
3.46	Espectro Raman de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 532 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 1300$ mL/min.	96
3.47	Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 532 nm.	96
3.48	Espectro Raman de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 633 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 1300$ mL/min.	97
3.49	Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 633 nm.	97
3.50	Espectro Raman de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 1300$ mL/min.	97
3.51	Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 785 nm.	97
3.52	Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES518524+29.5	100
3.53	Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES5211124+0.	100
3.54	Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES5385124+0.	101
3.55	Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES5411124 MARAÑA	101
3.56	Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES5611213 MARAÑA -37.	102
3.57	Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES57851213 +35.	102
3.58	Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES58111213 MARAÑA.	103
3.59	Espectros Raman obtenidos con la línea de excitación de 532 nm.	107
3.60	Espectros Raman obtenidos con la línea de excitación de 633 nm.	108
3.61	Espectros Raman obtenidos con la línea de excitación de 785 nm.	109

No. de figura		Página
3.62	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 1, muestra DES518524+29 sobre sustrato de cuarzo. a) 5 000 ampliificaciones, b) 20 000 ampliificaciones, c) 43 000 ampliificaciones, d) 50 000 ampliificaciones, e) 100 000 ampliificaciones.	111
3.63	Imagen obtenidas por MEB de la corrida 2, muestra DES521124+0 sobre sustrato de cuarzo, 5 000 aumentos y 2 KV.	112
3.64	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 3, muestra DES5385124+0 sobre sustrato de cuarzo. a) 2 500 ampliificaciones, b) 10 000 ampliificaciones, c) 50 000 ampliificaciones, d) 55 000 ampliificaciones, e) 100 000 ampliificaciones.	113
3.65	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 4, muestra DES5411124 Maraña. a) 1 500 ampliificaciones, b) 10 000 ampliificaciones, c) 1 500 ampliificaciones, d) 50 000 ampliificaciones.	114
3.66	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 4, muestra DES5411124+0 sobre sustrato de cuarzo. a) 1 000 ampliificaciones, b) 10 000 ampliificaciones.	115
3.67	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 6, muestra DES5611213 Maraña -37. a) 1 500 ampliificaciones, b) 1 500 ampliificaciones, c) 10 000 ampliificaciones, d) 20 000 ampliificaciones, e) 30 000 ampliificaciones.	116
3.68	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 7, muestra DES57851213+35 sobre sustrato de cuarzo. a) 1 500 ampliificaciones, b) 2 5000 ampliificaciones, c) 10 000 ampliificaciones, d) 50 000 ampliificaciones, e) 100 000 ampliificaciones	118
3.69	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 7, muestra DES57851213 Polvo 0 a +44. a) 30 000 ampliificaciones, b) 100 000 ampliificaciones, c) 200 000 ampliificaciones, d) 20 000 ampliificaciones, e) 100 000 ampliificaciones, f) 200 000 ampliificaciones. A, b y c pertenecen a zonas diferentes que d, e y f	119
3.70	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 8, muestra DES58111213+0. a) 1 000 ampliificaciones, b) 2 000 ampliificaciones, c) 50 000 ampliificaciones, d) 5 000 ampliificaciones, e) 10 000 ampliificaciones.	121
3.71	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 8, muestra DES58111213 Maraña. a) 1 500 ampliificaciones, b) 7 000 ampliificaciones, c) 20 000 ampliificaciones, d) 20 000 ampliificaciones, e) 35 000 ampliificaciones.	122
3.72	Difractograma de la muestra DES5185244+29.5	123
3.73	Difractograma de la muestra DES521124+0	124
3.74	Difractograma de la muestra DES5385124+0	125
3.75	Difractograma de la muestra DES5411124 Maraña	125
3.76	Difractograma de la muestra DES5611124 Maraña -37 y DES5611124+0	126

No. de figura		Página
3.77	Difractograma de la muestra DES57851213+35 y DES57851213 Polvo 0 a 44.	127
3.78	Difractograma de la muestra DES58111213+0 y DES58111213 Maraña	128
3.79	Similitudes de fases observadas en las muestras DES5411124 Maraña, DES5611124+0, DES5611124 Maraña polvo, DES58111213+0 y DES58111213 Maraña.	129
3.80	Similitudes de fases observadas en las muestras DES518524+29.5, DES5385124+0.	130
3.81	Similitudes de fases observadas en las muestras de DES57851213 Polvo 0 a 44 y DES5385124 Polvo suelto.	131
3.82	Efecto del factor de la temperatura de síntesis en el valor de r	133
3.83	Efecto de concentración de ferroceno en el valor de r	134
3.84	Efecto del flujo de argón en el valor de r	135
3.85	Efecto de la interacción $T_s C$	136
3.86	Efecto de la interacción $T_s f$	137
3.87	Efecto de la interacción $C f$	138
3.88	Gráfica de pareto de los efectos de los factores y de las interacciones en el valor de r , para datos obtenidos con la línea de excitación de 532 nm.	139
3.89	Efecto del factor de la temperatura de síntesis en el valor de r	141
3.90	Efecto de concentración de ferroceno en el valor de r	142
3.91	Efecto del flujo de argón en el valor de r	142
3.92	Respuesta de interacciones $T_s C$	143
3.93	Respuesta de interacciones $T_s f$	144
3.94	Respuesta de interacciones $C f$	145
3.95	Gráfica de pareto de los efectos de los factores y de las interacciones en el valor de r , para datos obtenidos con la línea de excitación de 633 nm	146
3.96	Efecto del factor de la temperatura de síntesis en el valor de r	148
3.97	Efecto de concentración de ferroceno en el valor de r	148
3.98	Efecto del flujo de argón en el valor de r	149
3.99	Respuesta de interacciones $T_s C$	151
3.100	Respuesta de interacciones $T_s f$	152
3.101	Respuesta de interacciones $C f$	152
3.102	Gráfica de pareto de los efectos de los factores y de las interacciones en el valor de r , para datos obtenidos con la línea de excitación de 785 nm.	152

Índice de tablas

No. de tabla		Página
Capítulo II		
2.1	Mejores condiciones de síntesis	41
2.2	Arreglo matricial del diseño experimental factorial 2^3	43
2.3	Arreglo experimental 2^3	43
Capítulo III		
3.1	Valores de temperatura obtenidos a las temperaturas de síntesis	67
3.2	Ubicación de sustratos de cuarzo para la síntesis de NTC	69
3.3	Resumen de las muestras obtenidas en la síntesis de nanotubos de carbono por depósito químico pirolítico.	82
3.4	Información de bandas observadas en espectros Raman para nanotubos de pared simple (NTCPS) y de pared múltiple (NTPM).	99
3.5	Bandas observadas en los espectros Raman de las muestras obtenidas en las corridas experimentales de la síntesis por depósito químico pirolítico de nanotubos de carbono.	104
3.6	Relaciones r para las tres bandas de excitación	105
3.7	Diámetros de NTCPS determinados con ecuación 1.1	106
3.8	Arreglo experimental y relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 532 nm	133
3.9	Niveles de los factores que maximizan el valor de r obtenido con la línea de excitación de 532 nm	139
3.10	Arreglo experimental y relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 633 nm.	140
3.11	Niveles de los factores que maximizan el valor de r obtenido con la línea de excitación de 633 nm	146
3.12	Arreglo experimental y relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 785 nm	147
3.13	Niveles de los factores que maximizan el valor de r obtenido con la línea de excitación de 785 nm	153

Resumen

Este trabajo tiene como objetivo explorar las condiciones de síntesis para obtener nanotubos de carbono en un sistema de depósito químico pirolítico ultrasónico (spray pyrolysis) y caracterizar el material obtenido por espectroscopia Raman (ER), difracción de rayos- X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se inició con el establecimiento del estado actual en la síntesis de nanotubos de carbono, de pared simple y múltipared, por la técnica de depósito químico pirolítico, para establecer condiciones de síntesis como: temperatura de síntesis, fuente de carbono, catalizador y su concentración, volumen de solución activa (fuente de carbono y catalizador), gas de arrastre y el flujo. Se seleccionaron como variables a estudiar a la temperatura de síntesis, la concentración de ferroceno y al flujo de gas de arrastre. Se mantuvieron constantes la fuente de carbono, catalizador, gas de arrastre y volumen de solución activa. Se aplicó un diseño experimental factorial. Para el análisis se utilizó la relación de intensidades de las bandas G y D de los espectros Raman, que a mayor presencia de nanotubos de carbono de pared simple y menos defectos en los mismos, y denotada como $r = I_G/I_D$. El análisis del diseño proporcionó los efectos de las variables y de sus interacciones, los efectos significantes en la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple y los niveles de las variables que maximizan el valor de r , o dicho de otra manera, los niveles de las variables estudiadas que conducen a la síntesis de nanotubos de pared simple. La caracterización mostró información de la presencia de nanotubos de una sola pared, de múltipared y nanofibras de carbono, así como, impurezas de carbono y de hierro. El análisis del diseño experimental indicó que la temperatura de síntesis (T_S) por sí sola no tiene efecto, pero que las interacciones de la temperatura de síntesis con la concentración de catalizador (T_S-C) y la temperatura de síntesis con el flujo de gas de arrastre (T_S-f) presentan el mayor efecto, así como también, de manera independiente, la concentración de los productos de síntesis concuerdan con los resultados del análisis del diseño experimental.

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

Introducción

El físico Sumio Iijima observó, por primera vez en 1991, nanotubos de carbono (NTC o CNTs, por sus siglas en inglés “carbón nanotubes”). Reportó nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM o MWCNT, por sus siglas en inglés “multi walled carbón nanotubes”). Dos años después el grupo de investigadores de S. Iijima encontraron nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS o SWCNT por sus siglas en inglés “single walled carbón nanotubes”). Debido a las características químicas y físicas, estas nanoestructuras tienen diversas aplicaciones como los nanoelectrónicos, dispositivos para conformar paneles planos, en el reforzamiento de materiales y recientemente ^[1] en dispositivos de emisión de campo en el logro de un elemento de iluminación con geometría cilíndrica.

La síntesis de NTC se puede llevar a cabo por métodos de alta y baja temperatura, esto de acuerdo a la manera en que los átomos de carbono son liberados de la molécula precursora. Los métodos de arco eléctrico y ablación láser son métodos de síntesis de alta temperatura debido a que aplican gran cantidad de energía sobre la molécula precursora para liberar al átomo de carbono. Métodos de baja temperatura son el depósito químico pirolítico de vapor (chemical vapor deposition, CVD) y el depósito químico pirolítico de aerosol (spray pyrolysis). Estos métodos generan la atomización del carbono que se hace reaccionar con un catalizador órgano-metálico, cuya función es fomentar el crecimiento de los NTC. La diferencia entre estos dos métodos, es que el método de CVD alimenta la fuente de carbono en forma de gas y requiere de alto vacío, mientras que, el método de depósito químico pirolítico, alimenta la fuente de carbono en forma de aerosol y no requiere alto vacío; la generación del aerosol puede ser neumática o ultrasónica.

En este trabajo se aplica el método de síntesis por depósito químico pirolítico ultrasónico. El cual presenta la ventaja de ser de bajo costo para investigación y por lo tanto, abre la posibilidad de escalar la producción a nivel industrial. Otra ventaja que presenta es que no utiliza gases tóxicos como el acetileno, metano y monóxido de carbono. Y la energía eléctrica requerida en este método es menor a la empleada por los métodos físicos como en el caso de arco eléctrico que requiere de un alto voltaje para funcionar.

Este trabajo tiene como objetivo explorar las condiciones de síntesis de nanotubos de carbono en un sistema de depósito químico ultrasónico (spray pyrolysis) y caracterizar el material obtenido por espectroscopia Raman (ER), difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se utiliza etanol (absoluto anhidro J.T. Baker) como molécula precursora de carbono, ferroceno (Aldrich 98%) como catalizador órgano-metálico y argón de alta pureza (INFRA 99.997%) como gas de arrastre del aerosol de la solución activa (fuente de carbono y catalizador). Se aplica un diseño experimental factorial del tipo 2^3_v , estudiando la temperatura de síntesis, la concentración de ferroceno y el flujo de gas de arrastre; manteniendo constantes tipo de catalizador, al gas de arrastre y al volumen de solución activa.

Capítulo I

Generalidades

Capítulo I Generalidades

Este capítulo inicia con los estados del arte en la síntesis de nanotubos de pared simple y de pared múltiple, para establecer las condiciones de síntesis de este trabajo. Se continúa con las propiedades de los nanotubos, métodos de síntesis y finaliza con las aplicaciones.

1.1 Estado del arte en la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple por el método de depósito químico pirolítico (Spray Pyrolysis)

La pared única y el arreglo entre los átomos de carbono de los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), los dotan de características mecánicas, químicas y eléctricas sin igual. La síntesis de NTCPS es motivo de investigación debido a que, a la fecha no existen reactivos específicos, ni condiciones de síntesis que los generen con defectos mínimos. De diferentes investigaciones reportadas se recabó información sobre condiciones de síntesis por depósito químico pirolítico, de NTCPS. Estas involucran la fuente de carbono, tipo y concentración de catalizador, temperatura de síntesis, tipo y flujo de gas de arrastre empleado y adicionalmente el volumen empleado de solución activa y tiempo de síntesis. Cabe destacar que no siempre se obtienen sólo NTCPS, sino también nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM).

1.1.1 Fuente de carbono

En la síntesis de NTCPS se reportan al benceno ^[2], xileno ^[3], etanol ^[4-7], benceno con tiofeno ^[4] aceite de eucalipto ^[8] y aceite de terpentina ^[8] como fuentes de carbono. Los resultados obtenidos a partir de las fuentes de carbono son variados. P. Gosh y colaboradores reportan haber utilizado fuentes naturales; aceite de terpentina y aceite de eucalipto obteniendo NTCPS con diámetros entre 0.79 nm y 1.17 nm ^[8] utilizando 100 mg de aceite de eucalipto. El mismo autor reporta la obtención de NTCPS con un buen arreglo de las paredes del tubo cuando utilizó aceite de terpentina.

En el caso de fuentes de carbono como el benceno, L.P. Biró y colaboradores ^[2], reporta la síntesis de NTCPS con diámetros de entre 20 nm y 60 nm, sin embargo, existió el crecimiento de nanotubos de pared simple y multipared.

Lo mismo sucede en el trabajo de L. Tapasztó y colaboradores ^[4] al utilizar una mezcla de benceno con tiofeno pues obtiene NTCPS y NTCPM con diámetros promedios de entre 20 nm y 60 nm. La diferencia principal en los trabajos de estos autores es la cantidad de flujo de gas de arrastre utilizado, para el primero es de 10 mL/min y para el segundo de 833.33 mL/min. Z. Yang y colaboradores ^[9] utilizó xileno como molécula fuente de carbono, y reporta la obtención con diámetros que van desde los 50 nm hasta los 1200 nm.¹ Kathri y colaboradores ^[6] reportan NTCPS de 1.2 nm a 1.5 nm ^[5] además de NTCPM sintetizados a partir de etanol como molécula fuente de carbono. F. Lupo y colaboradores ^[6] reportan NTCPS de diámetros promedio de 2 nm a 2.5 nm.

1.1.2 Tipo de catalizador y concentración

El crecimiento de NTCPS está vinculado con el tamaño de partícula de catalizador empleado. El método de depósito químico permite que las sustancias empleadas como catalizador se disuelvan en la solución fuente de carbono generando así, que partículas más pequeñas del catalizador tengan contacto con los átomos de carbono. La influencia de catalizadores organometálicos, como el ferroceno, se ha estudiado con detenimiento, llegando a crear posibles mecanismos de crecimiento. Sin embargo mezclas de catalizadores como el acetato de cobalto y dímero de acetato de molibdeno^[6-7] se emplearon en conjunto con etanol para sintetizar NTCPS. Estos compuestos se emplearon con concentraciones de 0.438 %W y 0.257 %W para cada catalizador. El Co y Fe también se han empleado como catalizadores en el caso del aceite de terpentina reportado por P. Gosh y colaboradores con una concentración de 2.5 %W, la particularidad de este tipo de catalizadores es que se les debe brindar un tratamiento previo. Como ya se mencionó, el ferroceno es utilizado por la mayoría de los investigadores debido a que es soluble en benceno, xileno y etanol. L.P. Biró ^[2] reporta como fuente de carbono al benceno, con una concentración de ferroceno empleada de 30 mg/mL ^[2]. L.F. Su y colaboradores ^[5] reporta 10 mg/mL de ferroceno en etanol, mientras que, F. Lupo y colaboradores ^[4] reportan 1.2 %W. Los trabajos sugieren que

a mayor concentración de catalizador mejor será el crecimiento de NTCPS, sin embargo, a mayor cantidad de catalizado empleado, el producto tendrá mayores impurezas.

1.1.3 Temperatura de síntesis

Posiblemente la temperatura de síntesis sea el factor más importante en el crecimiento de NTCPS, ya que, algunos reportan haber utilizado temperaturas de síntesis por debajo de 750 °C sin obtener crecimiento de nanotubos de carbono (NTC), pero al incrementar la temperatura el crecimiento de NTCPS es considerable. Las temperaturas de síntesis para las que reportan crecimiento de NTCPS son: 850 °C [3, 5, 10], 875 °C [2,10], 950 °C [4], 1000 °C [5]. Una temperatura elevada de síntesis genera NTCPS de menores diámetros, tal es el caso de L.F. Su [5], en comparación a los obtenidos por F. Lupo [4]. De la misma manera la cantidad de carbón amorfo es menor a altas temperaturas, sin embargo, la cantidad adecuada de catalizador a una temperatura de 850°C genera NTCPS por debajo de los 1.2 nm [11]. El mecanismo de crecimiento de NTC sugerido por A. Aguilar-Elquézabal [12] establece que la irregularidad de las paredes de los NTC se va ordenando durante la síntesis debido a la temperatura.

1.1.4 Gas de arrastre

La importancia de generar una atmósfera inerte en la síntesis de NTCPS radica en el desplazamiento de gases atmosféricos que se encuentren dentro del equipo de síntesis. El gas de arrastre cumple con esta función en los inicios de las síntesis debido a que se deja fluir por cierto tiempo gas inerte como el Ar o N₂, después se utiliza para transportar el aerosol generado en el nebulizador. Si el flujo de gas es muy alto el crecimiento de NTCPS difícilmente se llevará a cabo debido a que toda la materia será desplazada de la zona de alta temperatura y, como ya se mencionó, la temperatura es una variable indispensable en el crecimiento. Han sido dos tipos de gases los más utilizados en la síntesis de NTCPS, que son el Ar y N₂ a diferentes flujos. En el caso de Ar, se han utilizado flujos de 1333.33 mL/min [5], 833.33 mL/min [10], 800 mL/min [4] y 100 mL/min [2] que han dado buenos resultados de diámetros promedios. En las investigaciones donde se ocupa N₂ como gas de arrastre los flujos empleados son de 2500 mL/min [6-7] y 100 mL/min [8-11].

1.1.5 Volumen de solución activa y tiempo de síntesis

La solución activa contiene la molécula fuente de carbono y catalizador. Se han empleado volúmenes diferentes de solución fuente. Los volúmenes altos en conjunto con el flujo alto de gas de arrastre produce como resultado tiempo bajo de síntesis.

Cuando el volumen de solución activa es alto y el flujo de gas de arrastre es bajo, incrementa notablemente el tiempo de síntesis.

1.2 Estado del arte en la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) por el método de depósito químico pirolítico (Spray Pyrolysis)

La síntesis de NTCPM involucra parámetros similares a la síntesis de los NTCPs. Los NTCPM son los que más se obtienen en las síntesis. El método por depósito químico pirolítico aprovecha la descomposición de la solución fuente en pequeñas gotas (en condiciones normales de presión y temperatura) de la molécula precursora de carbono mediante el empleo de ultrasonido. A partir de esta descomposición se genera un aerosol que el gas inerte arrastra hacia sustratos colocados en un medio a alta temperatura (horno). El flujo de la mezcla gaseosa genera el alargamiento y acoplamiento de los átomos de carbono en estructuras tubulares, que dependiendo de los parámetros empleados para la síntesis, favorece el crecimiento de NTCPM y la generación de carbón amorfo y grafito. La formación de estas estructuras está completamente relacionada con los efectos del volumen de la solución fuente, concentración de catalizador y tipo de precursores empleados para éstos, temperatura y moléculas proveedoras de carbono.

1.2.1 Fuente de carbono

Se han probado diversas fuentes de carbono para la producción de nanotubos de carbono, las más destacadas son las provenientes de hidrocarburos, sin embargo, compuestos naturales también han sido empleados como fuentes de carbono. Gran variedad de estudios se han enfocado en el etanol ^[4, 12-17] como compuesto fuente de carbono, teniendo excelentes resultados en la síntesis de NTCPM. También se han empleado como fuentes de carbono compuestos como benceno ^[2,10, 12, 18-23], tolueno ^[24-28], xileno ^{[21, 29-}

^{30]}, hexano ^[3, 21], acetonitrilo ^[31-32], $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[33], polietileno obtenido a partir de etileno ^[34], generando NTCPM con diversos diámetros y longitudes. Se han estudiado fuentes de carbono naturales con rendimientos aceptables en la síntesis de NTCPM. En esta categoría se han utilizado al aceite de termentina ^[35-39] y aceite de pino ^[40], con diámetros promedio de 30 nm a 40 nm ^[40] y con longitudes de 30 μm a 400 μm . En la síntesis por depósito químico pirolítico se parte de una solución fuente, de modo que, los volúmenes que se reportan oscilan entre los 10 mL a 100 mL. El volumen empleado de fuente de carbono repercute directamente en el tiempo de síntesis, mientras menor sea el volumen de solución fuente empleada menor será el tiempo de síntesis, y viceversa. Las ventajas que ofrece trabajar con fuentes de carbono de hidrocarburos frente a las fuentes de carbono naturales es que estas últimas requieren otro tipo de precursores para llevar a cabo el crecimiento de NTCPM.

1.2.2 Tipo de Catalizador y concentración

El uso de catalizadores como los metales de transición Fe, Co y Ni y aleaciones entre ellos ^[13], compuestos órgano-metalicos como el ferroceno ^[2-4, 10, 12, 14-26, 28-31, 34-39] han sido los que más interés generan en el crecimiento de los NTC, se sabe también que catalizadores como el tetrahidrofurano ^[32-33], paladio de cobalto en conjunto de coloide de cobalto-paladio (CoPd) y coloide de nitruro de boro hexagonal (hBN) ^[14], hierro/molibdeno con alumina ^[40], benefician el crecimiento de los NTCPM. Por otro lado, el tetrapentil de bromuro $[(\text{Pentyl})_4\text{NBr}]$ ^[27] es de utilidad cuando se trabaja con tolueno como solución fuente. Es de destacar que el ferroceno ocupa el primer lugar en la lista de catalizadores empleados en la síntesis por su efectividad. La concentración utilizada y el tamaño de partícula ^[3] del ferroceno mejoran o perjudican el crecimiento de los NTCPM. M. Abdullah y colaboradores ^[16] establecen que el diámetro y número de tubos es proporcional a la concentración de catalizador empleada. Según el mecanismo del crecimiento de NTC presentado por A. Aguilar y colaboradores ^[12] cuando se trabaja con ferroceno indica que después de generar la nebulización, nano partículas de hierro se depositan primero en las paredes de contención en conjunto de carbón amorfo iniciando así el crecimiento de NTC. La irregularidad de los NTC presente en esta etapa, comienza a alinearse durante el tiempo de síntesis, debido a la temperatura que se someten. Cuando se trabaja con tetrahidrofurano se obtienen NTCPM con diámetro promedios de 13 nm y 1 μm de longitud ^[32-33].

La concentración del catalizador empleado aumenta o reduce el diámetro, el número de tubos y la alineación de los NTCP. Se reporta concentraciones desde 0.0187 mg/mL de ferroceno en etanol ^[12] donde el diámetro promedio de los NTCPM es de 1 nm ^[25] a 80 nm ^[19], y las longitudes están entre los 5 μm ^[30] a 300 μm ^[39]. L.P. Brió y colaboradores ^[2] reportan NTCPM de diámetros ente 20 nm y 60 nm. Por otra parte, cuando se utiliza como catalizador paladio de cobalto y coloide de cobalto-paladio y nitruro de boro hexagonal ^[13] a una temperatura de 900 °C, se encontraron compósitos de forma esférica, que son una forma ideal para el crecimiento de los NTCPM, si las partículas no son esféricas, restringe la movilidad de crecimiento del NTC. P. Mahalingan y colaboradores ^[16] reporta como catalizador una mezcla de hierro/molibdeno con alúmina (Al_2O_3) en una proporción de 2 g por cada 50 mL de aceite de pino utilizado como fuente de carbono, los NTCPM resultan con diámetro promedio entre 30 nm a 40 nm, estos diámetros son menores que, a los obtenidos con aceite de terpentina y ferroceno a 0.3 mg/mL que se encuentran entre 30 nm y 50 μm .

1.2.3 Temperatura de síntesis

Es posiblemente el parámetro más importante en la síntesis de NTCPM. Diversos autores han experimentado con un rango comprendido entre 700 °C y 1100 °C; las temperaturas empeladas están en función del tipo de solución fuente utilizada. La temperatura de 700 °C es reportada por R.A. Afre y colaboradores ^[35-36] y otros autores ^[38-39]. R.A. Afre y colaboradores ^[35-36] emplea un sistema de nebulizado vertical utilizando como fuente de carbono aceite de terpentina; por debajo de los 700 °C no existe ninguna presencia de NTCPM. M.I. Ionescu y colaboradores ^[29] realizaron síntesis a diversas temperaturas (600 °C – 900 °C) con xileno como solución fuente y utilizando sustratos de silicio, acero inoxidable y papel de carbón. A 600 °C no se produjeron NTC y solamente se encontraron partículas catalíticas sobre el sustrato; sugieren que no existió suficiente descomposición del hidrocarburo debajo de 600 °C y que la actividad catalítica fue muy baja, obstruyendo la formación de NTC. Por otro lado, los experimentos que realizaron a 900 °C revelaron un sustrato cubierto de carbón amorfo, indicando que las partículas de hierro perdieron su actividad catalítica a alta temperatura.

A temperaturas entre 600 °C y 900 °C se obtuvieron arreglos de nanotubos verticalmente alineados. La longitud promedio en los tubos fue de 12 nm para 700 °C, de 51 nm para 750 °C y la máxima de 63 nm se obtuvo a 800 °C. El diámetro promedio de los NTC fue de 54 nm para 700 °C y 19 nm para 800 °C. A esta temperatura se obtuvieron desordenados, desuniformes en tamaño y la distribución de diámetros fue más amplia debido a la aglomeración de las partículas catalíticas. Z. Sadeghian y colaboradores ^[3] y otros investigadores ^[14, 16, 27-28, 40] reportaron que a 800 °C el ferroceno como catalizador se descompone hasta quedar solo partículas nanométricas de hierro. En escalas macrométricas el hierro presenta una temperatura de fusión cercana a los 1535 °C, no obstante, las partículas de hierro que se depositan presentan un tamaño nanométrico teniendo como consecuencia que el punto de fusión del hierro esté alrededor de los 700 °C. El hierro se sublima sin llegar a oxidarse facilitando que el carbono pirolizado se deposite sobre el hierro en estado líquido y mediante capilaridad se genera el crecimiento. Posteriormente la partícula de catalizador asentada en la base de los NTCPM se puede eliminar mediante técnicas de purificación, A.B.D. Nandiyanto y colaboradores ^[12] respaldan que se tiene un crecimiento de NTCPM óptimo a esta temperatura. R. Kamalakaran ^[22], así como otros investigaciones ^[2, 14, 19-20 26 31] sintetizaron a 850 °C obteniendo como resultado NTCPM con una mejor alineación y morfología. Resultados similares se reportan cuando la temperatura de síntesis se eleva a 875 °C ^[2, 9, 18, 23]. A temperaturas de 900 °C ^[21, 24] es posible que se formen fibras de carbono ^[22] (con diámetros menores de los 100 nm) y con alto grado de desorden morfológico. F. Iskandar y colaboradores ^[14] reporta crecimiento de NTCPM obtenidos a partir de 900 °C, sin embargo, el trabajo lo han desarrollado utilizando como catalizador paladio de cobalto y coloide de cobalto-paladio y coloide de nitrato de boro hexagonal. A temperaturas de síntesis entre 1000 °C ^[17] y 1100 °C ^[25] el crecimiento de NTCPM mejora considerablemente cuando se ocupa tolueno como solución fuente, la morfología se observa con menos impurezas según estudios de Y. Soo ^[25], I. Khatri ^[15] y colaboradores reportan el crecimiento de NTCPM a una temperatura de 1000 °C utilizando como solución fuente al etanol. El manejo de temperaturas mayores de 1000 °C puede ocasionar la formación de óxido de hierro (II) (Fe_2O_3) y óxido de hierro (II, III) (Fe_3O_4) que se deben principalmente a la reacción del Fe con el oxígeno del ambiente.

1.2.4 Gas de arrastre

Generar una atmósfera inerte en el sistema es primordial para realizar la síntesis de NTCPM y debido a que el nebulizado no es lo suficientemente ligero para ser arrastrado por efecto de difusividad, diversos autores han realizado experimentos para estudiar el efecto del gas de arrastre y la velocidad a la que se debe suministrar. El gas noble argón ^[2, 4, 9, 12-14, 16-18, 20-23, 24-29 31] ha sido el predilecto para emplearse en la síntesis. Autores como I. I. Mihnea y colaboradores ^[29] reportan un flujo de argón de 175 mL/min; este flujo se considera bajo. En comparación con el empleado por el equipo de F. Iskandar ^[14] que emplean un flujo de argon de 2000 mL/min. Cuando se ocupan flujos bajos de argón el suministro de nebulizado es insuficiente para generar el crecimiento de NTCPM afectando así la calidad de los productos, el nebulizado permanece en el sistema de nebulización permitiendo la precipitación de las partículas del catalizador empleado, por el contrario, cuando se alimenta flujos elevados de Ar la alimentación de nebulizado es abundante lo que beneficia el crecimiento de los NTCPM, sin embargo, si la temperatura de síntesis y la concentración de catalizador no son los adecuados, la síntesis de NTC será casi nula teniendo presencia de carbón amorfo y fibras de carbono. En ocasiones el flujo elevado arrastra partículas formadas en el centro del tubo a los extremos de este, donde las temperaturas son más bajas. Cuando el flujo de argón se mantiene en niveles intermedios el registro de crecimiento de NTCPM es aceptable, un flujo de 1000 mL/min como el empleado por L. Yuan-quan ^[21], minimiza la formación de carbón amorfo y fibras, existe un mayor crecimiento de NTCPM y, presentan una mejor morfología. El uso de nitrógeno ^[3, 15, 17, 23, 32, 34-35, 37-40] como gas de arrastre es comúnmente utilizado cuando se emplean fuentes naturales de carbono, como el aceite de termentina ^[35-36] y el aceite de pino ^[40], sin embargo también es utilizado como gas de arrastre cuando la solución fuente es piridina ^[23]. Cuando se utiliza la mezcla de hidrógeno/argón en la síntesis de NTC se describe al hidrógeno con una doble función, la primera, como gas de arrastre en conjunto del argón y la segunda, como agente reductor in-situ de los iones metálicos para minimizar la formación de carbón amorfo durante el proceso de síntesis. M. Glerup y colaboradores ^[33] reportan un crecimiento de NTCPM con diámetros entre 70 nm y 1200 nm utilizando H₂ como gas de arrastre y reductor.

1.2.5 Volumen de solución activa y tiempo

El tiempo de síntesis, en la mayoría de los casos, está en función del volumen de solución fuente empleado y el flujo de gas de arrastre. A. Aguilar ^[12] y colaboradores reportaron un tiempo de 10 minutos con un volumen de solución fuente de 25 mL y flujo de gas de arrastre de 4000 mL/min, y L.P. Biró y colaboradores ^[2] reportó con 120 minutos con un volumen de solución fuente de 50 mL y flujo de gas de arrastre de 3 mL/min. Es posible comprender entonces que aunque se utilice un volumen de solución fuente considerablemente alto y el flujo de gas de arrastre sea elevado, el crecimiento de NTCPM se llevará a cabo. Sin embargo, una concentración baja de catalizador podría generar un bajo rendimiento en el proceso. Lo anterior se comprueba comparando resultados reportados por L. Yuan-quan ^[21] que obtiene NTCPM con diámetros entre 20 nm y 130 nm utilizando una concentración de ferroceno de 20 mg/mL con un tiempo de síntesis de 30 minutos y volumen de solución fuente de 100 mL, en comparación con los diámetros entre 10 nm y 600 nm reportados por A.R. Abdullah ^[16] que utiliza 1.5 %W de ferroceno como catalizador con similar intervalo de tiempo pero un volumen de solución fuente de 50 mL.

1.3 Reseña histórica de los nanotubos de carbono

Ricky Smalley y colaboradores ^[41] reportaron los fullerenos en el año de 1985. En 1991 el científico Sumiio Ijimia trabajaba en la obtención de datos sobre fullerenos ^[42]. En esta forma alotrópica del carbono el arreglo entre cada átomo de carbono es en forma de pentágonos o hexágonos. Existen fullerenos con 60 átomos de carbono, pero también existen fullerenos entre 24 y 540 átomos de carbono ^[43] y, presentan una hibridación sp^2 . Esta hibridación también se presenta en el grafito, sin embargo, el arreglo de átomos de carbono en el grafito es lineal plano, en diferencia con los fullerenos cuyo arreglo es similar a la de un balón de futbol soccer. Esta diferencia lo hace semiconductores y los dota de propiedades estructurales, físicas y químicas únicas de las demás formas alotrópicas del carbono, figura 1 ^[40, 41, 42, 44].

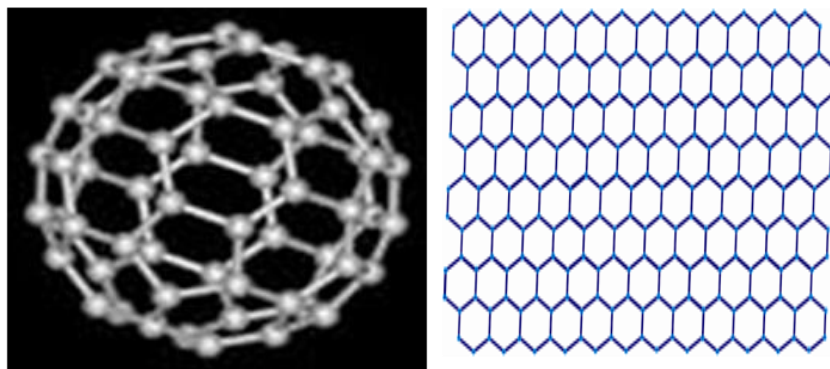


Figura 1.1 Diferencias entre la estructura de los fullerenos (izquierda) y la estructura del grafito (derecha) ^[A].

S. Iijima trabajaba en el método de descarga de arco eléctrica de la compañía NEC ^[1], cuando se percató que en el cátodo del sistema de síntesis existían aglomeraciones en forma de agujas, las muestras obtenidas se analizaron por microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) ^[45]. En dicha caracterización observó nanoestructuras tubulares, conformadas por láminas de grafeno enrolladas una sobre otra en el mismo eje. A este conjunto de láminas se les dio el nombre de NTCMP.

Dos años después de este descubrimiento, Iijima y su equipo de trabajo sintetizaron NTCPS utilizando como catalizador Fe_3C ^[1,23, 45].

Si bien es cierto el descubrimiento de los NTCMP y los NTCPS se le atribuyen al científico S. Iijima, existen registros de que estas nanoestructuras se pudieron observar por primera vez en los años 50 por científicos rusos. En 1953 Ricky Smalley y colaboradores, quien como ya se mencionó, trabajaba en el desarrollo de fullerenos pero nunca los reportaron. Entre 1956 y 1960, O. Bacon, reporta la observación de nanocilindros sin llegar a establecer qué son realmente estas nanoestructuras y, en 1970 el investigador Endo exploraba la producción de nanofibras por pirolisis de benceno y ferroceno, pudiendo haber sintetizado NTC ^[40-41].

A partir de la publicación realizada por S. Iijima en la revista científica "Nature" en el año de 1991, científicos de todo el mundo han buscado la forma de producir NTCPS y NTCMP, a nivel investigación, con la intención de industrializar estas nanoestructuras. Desde entonces los avances en los métodos de síntesis han evolucionado, así como, las caracterizaciones a la que son sometidos, el proceso de purificación y la separación.

El interés que genera la producción de NTCPS se debe a que son 10 veces más fuertes que el acero y mucho más ligeros; son mucho mejores conductores de calor que el diamante; son tan buenos conductores de electricidad como el cobre, pueden producir corrientes de electrones con los cuales emitir luz para pantallas planas, entre algunas otras aplicaciones.

1.4 Nanotubos de Carbono

1.4.1 Formas alotrópicas del carbono

Los átomos de carbono pueden formar estructuras químicas diferentes, con propiedades físicas y químicas específicas diferenciables de otra alotropía (R. Chang). A la fecha se conocen varias formas alotrópicas del carbono: carbón amorfo, diamante, grafito, grafeno, fullerenos y NTC. El arreglo entre átomos de carbono presentes en estas alotropías proporciona estructuras en tres, dos, una y cero dimensiones. El diamante y el grafito presentan estructuras 3D, el grafeno 2D, los NTC 1D y los fullerenos 0D, figura 1.2 ^[23, 42, 44].

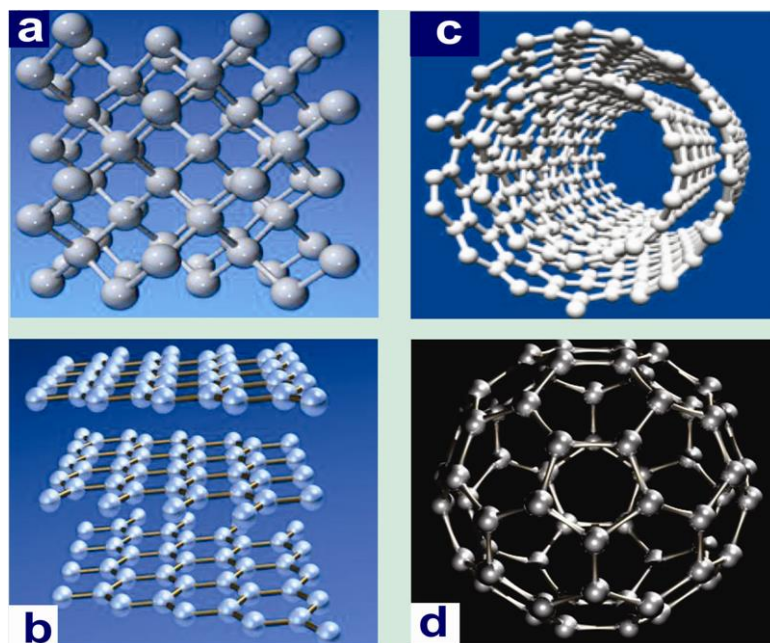


Figura 1.2 Formas alotrópicas del carbono, **a**, estructura molecular del diamante (3D), **b**, arreglo de grafito en hojas de grafeno (2D), **c**, nanotubos de carbono (1D), **d**, fullereno (0D) ^[B].

1.4.2 Tipos de nanotubos de carbono

Los NTC, de acuerdo al número de paredes, se clasifican en nanotubos de pared simple, de doble pared y de pared múltiple.

Cuando la lámina de grafeno se enrolla sin dejar ningún enlace libre entre los átomos de carbono, se obtiene un NTC que puede ser de pared simple o pared-múltiple. La distinción entre estos tipos de nanotubos se debe a que un NTCPS está compuesto únicamente de una sola lámina de grafeno enrollada y puede estar o no cerrada en sus extremos, por otro lado, los NTCPM están conformados a partir de dos o más láminas de grafeno enrolladas sobre un mismo eje axial, figura 1.3^[23, 42, 44].

Un NTCPS, como su nombre lo indica, está formado por una sola hoja de grafeno, este tipo de nano estructuras han probado ser de mayor utilidad que los NTCMP, estos son el segundo tipo de nanotubos que se puede sintetizar.

Se estipula que un NTCPS ideal, es aquel que en ambos extremos está cerrado por una tapa que simula ser la mitad de un fullereno. Esta tapa elimina enlaces libres de los últimos arreglos de C. Los NTCPS ideales tienen diámetro aproximados de 0.4 nm y hasta 1.2 nm, mientras que, los diámetros para NTCMP son generalmente mayores de 30 nm^[23, 42, 44].

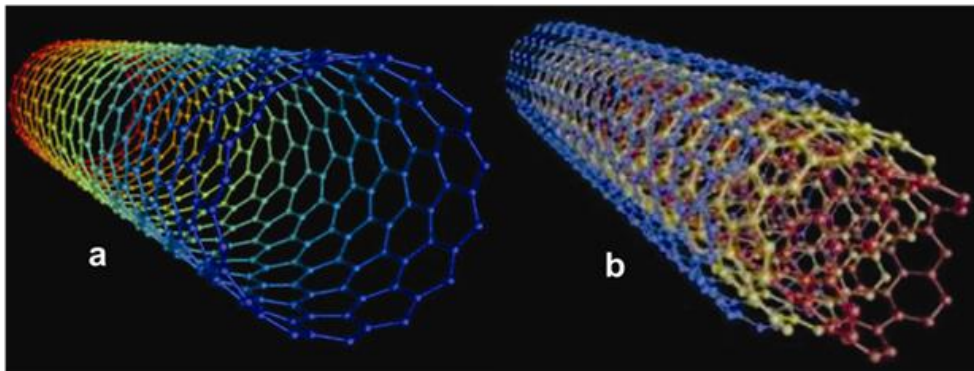


Figura 1.3 a, Representa el arreglo de un nanotubo de carbono de pared simple (NTCPS) y, **b** indica la estructura para nanotubos de carbono de multi-pared (NCTMP)^[C,D].

1.4.3 Propiedades de los nanotubos de carbono

Las propiedades físicas de los NTC están en función de sus defectos, impurezas, orientación de crecimiento, enlaces entre átomos de carbono completos, morfología y por supuesto por el número de tubos que los conforman.

1.4.3.1 Propiedades eléctricas

i. *Quiralidad*

Como ya se mencionó un NTC se puede imaginar como una lámina de grafeno enrollada y está constituida por un arreglo hexagonal de grafeno simulando a una malla para pollos. Los arreglos hexagonales se deben a dos tipos de hibridación sp^2 , el primer enlace es de tipo σ presente entre átomos de carbono a lo largo del nanotubo y a través del arreglo hexagonal de la lámina de grafeno, el segundo tipo, enlace π , interactúa con otros nanotubos a través de fuerzas de Van der Waals. A diferencia de la hibridación sp^3 , presente en el diamante, hace al grafeno un material más fuerte.

Dentro de la red de grafeno se identifican dos vectores señalados como \hat{a}_1 y \hat{a}_2 . Donde \hat{a}_1 representa la orientación horizontal sobre la red de grafeno y \hat{a}_2 indica la orientación diagonal entre los átomos de carbono, figura 1.4.

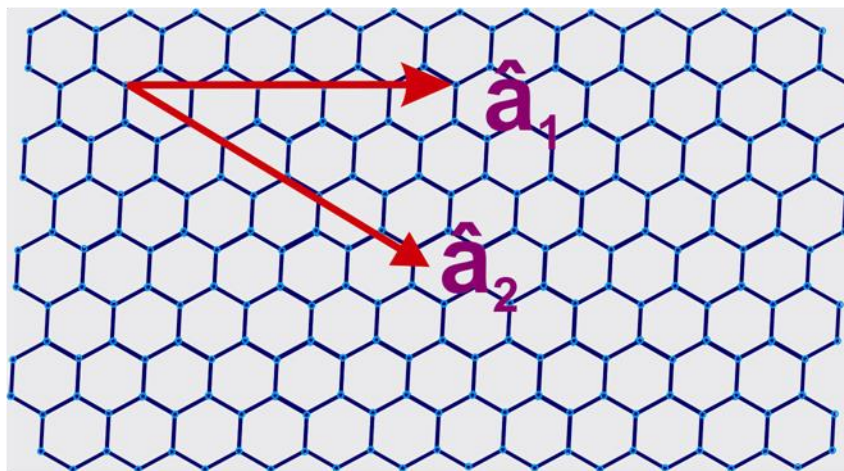


Figura 1.4 Lámina de grafeno donde se ilustra la dirección que presentan los índices a \hat{a}_1 y \hat{a}_2 .

El comportamiento metálico o semiconductor de los NTC se explica a partir de la quiralidad que resulta del enrollamiento de la lámina de grafeno. La dirección en la que se enrolla la lámina puede darse en tres formas diferentes, sin embargo, solo se representan dos índices quirales \hat{a}_1 y \hat{a}_2 .

Supongamos que se tiene una lámina de grafeno como en la figura 1.4, donde \vec{C} indica la dirección de enrollamiento del NTC. Ahora asumamos que la lámina de grafeno se corta por los cuatro extremos de forma recta en dirección \hat{a}_2 . Después de realizar dicho corte, el arreglo hexagonal de átomos de carbono queda dividido exactamente por la mitad, dejando enlaces libres que, cuando se juntan ambos extremos se vuelve a formar el arreglo hexagonal, generando así un NTCPS con propiedades metálicas o también conocido como arreglo “arm chair” donde el ángulo θ , es de 30° [46] para todos los átomos de carbono y los índices quirales \hat{a}_1 y \hat{a}_2 son iguales, figura 1.5.

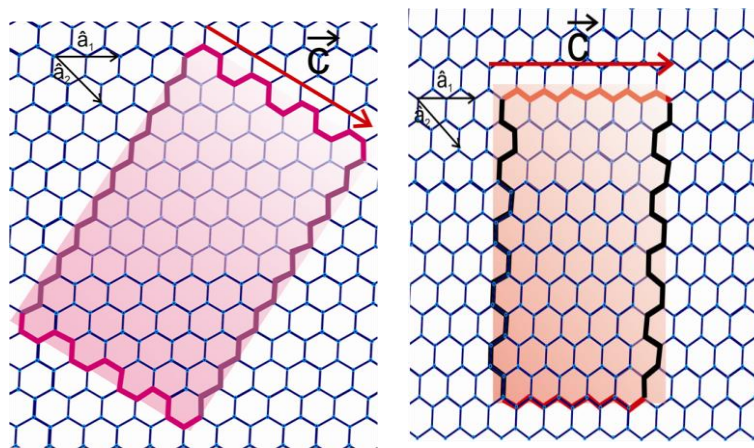


Figura 1.5 A la derecha simulación de corte en malla de grafeno en dirección \vec{C} para formar un NTC “armchair” con propiedades metálicas. A izquierda Simulación de corte en malla de grafeno en dirección \vec{C} para formar un NTC “zig-zag” con propiedades semiconductoras.

Cuando se realiza un corte en dirección a \hat{a}_1 , tal como se indica en la figura 1.5 el reacomodo de los átomos de carbono se presenta en forma de “zig-zag”, este ordenamiento genera que los índices quirales (\hat{a}_1 y \hat{a}_2) sean siempre diferentes. Cuando $\hat{a}_1 \neq \hat{a}_2$, los NTCPS producidos pueden ser metálicos o semiconductores.

La tercera forma posible de enrollamiento es la forma quiral donde los índices quirales son completamente diferentes entre sí, figura 1.6 [1,24, 41, 42, 44, 47].

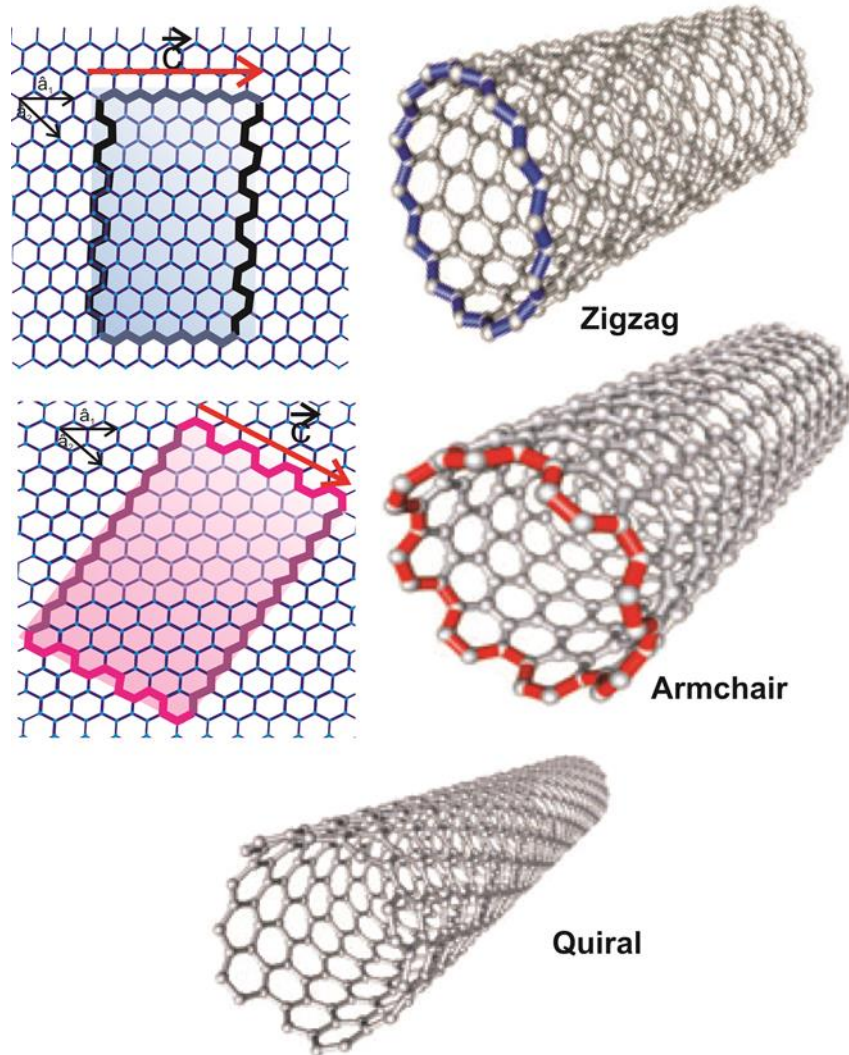


Figura 1.6 Arriba, formación de un NTC del tipo “zig-zag”, en medio, formación de un NTC del tipo “armchair”. Abajo NTC del tipo quiral ^[E].

ii. Conductión eléctrica

Como ya se mencionó en el apartado anterior, la quiralidad es la responsable del comportamiento metálico o semiconductor/metálico de los NTC. Los métodos para evaluar el mecanismo de conductividad en NTCPS y NTCMP como el de mediciones en sonda cristalina directa con cuatro sondas para evitar problemas de contacto han arrojado datos sobre la oposición al flujo de electrones. En manojos de NTCMP se han medido resistencias entre $1.2 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ y $5.1 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$, a 27°C .

El rango amplio de resistencia observado se debe a que en estos manojos de NTCMP existe una mezcla de comportamiento semiconductor y con comportamiento metálico, en comparación con los NTCPS cuyas mediciones se encuentran en el rango de $0.34 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ y $1.0 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ que son nanotubos con comportamiento metálico. Es por esta razón que se considera a los NTCPS mejores conductores que el cobre [44, 47].

iii. Superconductividad

La posibilidad que los NTC fueran materiales superconductores se demostró experimentalmente en el año de 1999 por el investigador Kasumov y colaboradores, quienes reportaron haber colocado una cuerda conformada por hilos de NTCPS atada a electrodos superconductores llevados a una temperatura por debajo de 1 K (-273.15°C). Un grupo de investigación chino reporta la superconductividad de NTCPS con diámetros promedio de 0.4 nm colocados en zeolitas cuando se encuentran por debajo de 20 K (aproximadamente -253°C) [44, 47]

1.4.3.2 Propiedades mecánicas

i. Fuerza y elasticidad

Debido a que una hoja de grafeno está compuesta por grafito en arreglo hexagonal, en el que se comparten tres enlaces con otros átomos de carbono vecinos, el módulo elástico de los NTCPS es mucho más alto que el módulo del acero. Se han realizado pruebas de elasticidad en manojos de NTCPS donde se ejerce fuerza para estirar estas nanoestructuras y se ha encontrado que tan pronto como se deja de aplicar esta fuerza, los NTCPS inmediatamente regresan a su estado original sin sufrir ningún daño estructural.

El módulo de Young reportado por diversos autores se encuentra entre 1.22 TPa y 1.8 TPa . Esta variación se debe principalmente al tamaño y quiralidad de los NTCPS. La

determinación del módulo de Young para NTCPM es de 3 GPa a 4 GPa esto cuando son sintetizados a partir de precursores orgánicos [44, 47].

1.4.3.3 Conductividad térmica

Esta propiedad en los NTC se establece a partir por las vibraciones atómicas presentes en sus enlaces. Se considera que los NTCPS son excelentes conductores térmicos debido a su estructura 1D que limita el choque entre fonones. El grafito y el diamante son excelentes conductores de calor, sin embargo, la forma tubular de los NTC los coloca ligeramente por encima de estas formas alotrópicas de carbono. Estudios elaborados por Yi y colaboradores [9] lograron establecer el compartimiento lineal de conductividad térmica respecto a un rango de temperatura comprendido entre 4 K a 300 K en manojo de NTCMP. Estudios más recientes elaborados por Kim y colaboradores han logrado establecer un valor de conductividad térmica para NTCMP aproximadamente de 300 W/mK. Cuando de NTCPS se trata la conductividad térmica difiere en dos clases; la primera donde las nano estructuras están ordenadas y la segunda donde se encuentran aleatoriamente, las conductividades térmicas reportadas por Smalley y colaboradores son de 200 W/mK y 35 W/mK, respectivamente [44, 47].

1.4.3.4 Propiedades físicas

i. Materiales absorbentes

Debido a su flexibilidad, su bajo peso, su alta fuerza mecánica, a los huecos formados por el arreglo hexagonal entre cada átomo de carbono y por las múltiples capas presentes en NTCPM hacen a estos y a los NTCPS que son ideales para utilizarse como materiales absorbentes para filtrar gases, aire y agua [44, 48].

ii. La relación de aspecto

Está referida a la cantidad de material que se requiere para transmitir energía. Los NTCPS proveen una relación de aspecto de superficie de área/volumen muy alta comparadas a las proporcionadas por fibras de carbono, carbono negro o fibras de aceros [47, 49].

1.4.3.5 Propiedades magnéticas

i. Emisión de campo

Es un fenómeno físico, en donde los electrones de un sólido se liberan cuando se aplica alto voltaje. El campo eléctrico generado se concentra alrededor de la forma del objeto y, si este presenta radio pequeño y estructura alargada, la emisión de campo generada es muy alta. La emisión de campo es un fenómeno similar a lo observado al encender una bombilla (emisión termoiónica), sin embargo, el efecto de emisión de campo en NTCPS requiere de menor energía eléctrica para funcionar. Esta propiedad hace que la atención se centre en el desarrollo de nuevas fuentes de iluminación y aplicaciones en “displays” a partir de NTCPS [44, 49].

1.4.3.6 Funcionalización de nanotubos de carbono

La funcionalización es la modificación de la estructura molecular del NTC, ya sea introduciendo átomos o algún tipo de grupo funcional. La funcionalización en NTC aprovecha los defectos que se presentan en las paredes de los tubos así como en los extremos que se encuentran abiertos. Mediante la funcionalización de NTC sus propiedades físicas, químicas y mecánicas se modifican haciéndolo más apto para un fin específico

i. Funcionalización en los extremos del nanotubo

Acoplamiento por oxidación y adición de grupos carboxilo

Cuando un NTC se encuentra cerrado en ambos extremos, primero es sonificado con ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado mezclado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o permanganato de potasio ($KMnO_4$), con estas condiciones se desprenden las tapas de los NTC y pueden crear hoyos en las paredes de los tubos. Como primera etapa se adhieren grupos carboxilo ($-COOH$) en los extremos que han sido abiertos, como siguiente paso se puede realizar una esterificación o amidación de los grupos carboxilo. Una desventaja de este tratamiento es que se obtienen NTC con longitudes entre 100 nm a 300 nm, sin embargo estas longitudes se pueden maximizar reflujando vigorosamente ácido sulfúrico con ácido nítrico (H_2SO_4/HNO_3), figura 1.7. La adición de grupos carboxilo minimiza las fuerzas de Van der Waals facilitando la separación de montículos de NTC en NTC individuales [50-51].

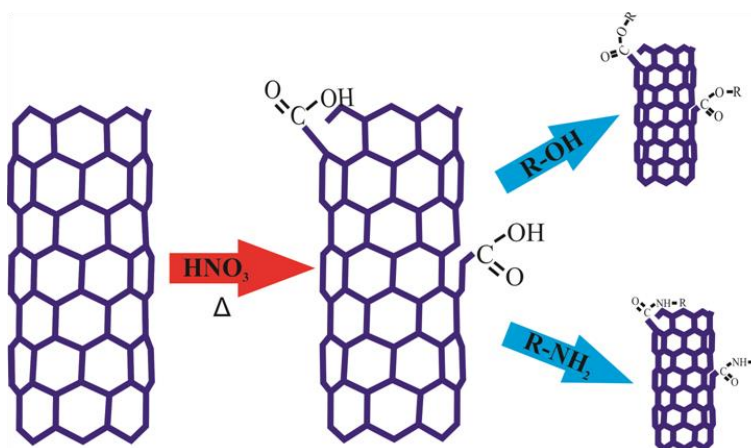


Figura 1.7 Funcionalización de NTC por acoplamiento por oxidación y adición de grupos carboxilo.

Acoplamiento covalente por oxidación

La adición de grupos carboxilos en los extremos del tubo abre la oportunidad de realizar acoplamientos de amidas o ésteres. El acoplamiento dota de mayor solubilidad a los NTC.

ii. *Funcionalización en las paredes del tubo*

Reacciones de adición en las paredes de los tubos

La adición de grupos funcionales en las paredes de los NTC modifica un poco más las propiedades eléctricas y mecánicas de los NTC que cuando se agregan en los extremos. La reacción de adición puede iniciar en las paredes intactas del NTC o en algún sitio donde existan defectos en la pared. Los grupos funcionales adicionados requieren de un enlace π conjugado entre los átomos de carbono de las paredes. En general, los NTCPS con diámetros pequeños presentan mayor reactividad. En la figura 1.8 se muestran las principales reacciones y los productos ^[41, 53].

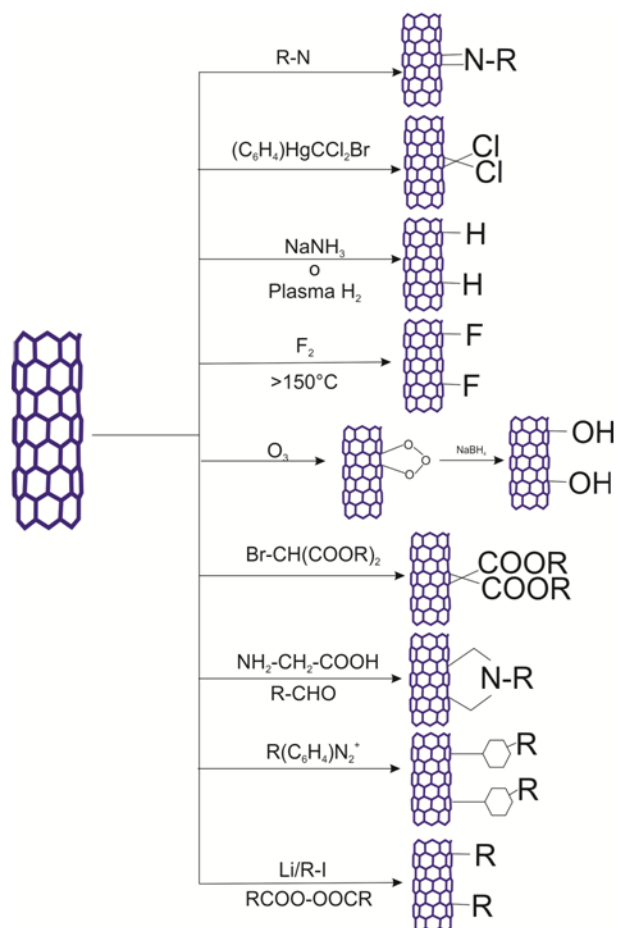


Figura 1.8 Funcionalización de NTC en las paredes del NTC.

Reacciones de sustitución en nanotubos fluorizados

La reacción tiene lugar a temperaturas entre 200 °C y 400 °C, si la temperatura sobrepasa los 400 °C la estructura del nanotubo se modifica reduciendo la conductividad del NTCPS, figura 1.9 [42, 53].

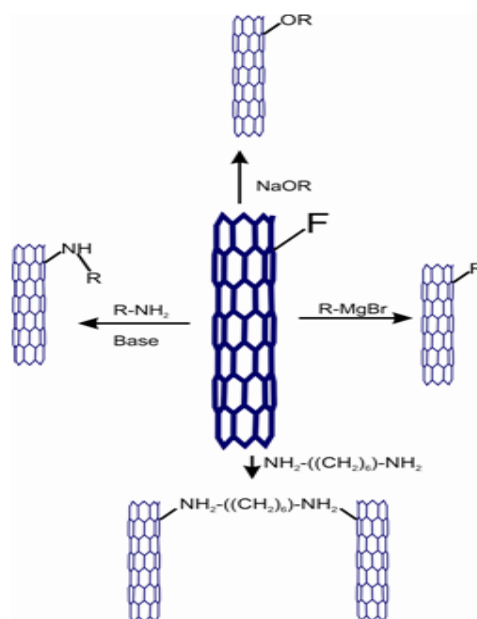


Figura 1.9 Modificación de NTC fluorizados en las paredes

iii. *Funcionalización en las paredes internas de NTCPM*

La funcionalización interna de los NTC implica abrir los extremos del tubo y se requiere colocar protección entre las paredes expuestas del tubo. Kyotani y colaboradores han tenido éxito en la funcionalización de NTC al tratarlos con ácido nítrico e introducir nanoporos de alúmina ^[42, 53].

1.4.4 Métodos de síntesis de los nanotubos de carbono

La síntesis de NTCPS se puede llevar a cabo por distintos métodos, estos métodos en general son clasificados como: de alta temperatura y baja temperatura. Arco eléctrico y ablación láser son clasificados en alta temperatura, el método por deposición química de vapor y su derivado, depósito químico pirolítico ultrasónico, son considerados métodos de baja temperatura ^[2].

1.4.4.1 Método de síntesis de descarga de arco eléctrico

El método de síntesis por descarga de eléctrica es el primer método donde se observó la formación de NTCMP y, posteriormente se sintetizaron NTCPS.

El equipo consiste en una cámara en la cual se hace fluir argón, nitrógeno o hidrógeno con la finalidad de desplazar cualquier otro gas contenido en la cámara que pudiese contaminar el proceso de síntesis. El equipo cuenta también con un sistema de electrodos de grafito separados entre sí de 1 mm a 4 mm. Por estos electrodos se hace pasar gran cantidad de corriente eléctrica (de 50 A a 100 A) con la finalidad de evaporar los átomos de carbono, formando un plasma alrededor de los electrodos. La eficiencia de la síntesis está en función de la densidad del plasma generado. Debido a la alta corriente eléctrica empleada en el ánodo expuesto al ambiente, se genera una temperatura aproximadamente de 3000 °C. En el cátodo del sistema se depositan cúmulos carbonosos, formados por muchos NTC. En este método de síntesis generalmente se emplean catalizadores como cobalto, níquel e hierro. La eficiencia de este método de síntesis es alta debido a que el crecimiento de NTC es de gran calidad, sin embargo, se obtienen demasiado carbón amorfo y requieren de un mayor tratamiento para ser purificados. En la figura 1.10 se presenta el diagrama de un sistema de síntesis de nanotubos de carbono por arco de descarga eléctrica [16, 45, 50].

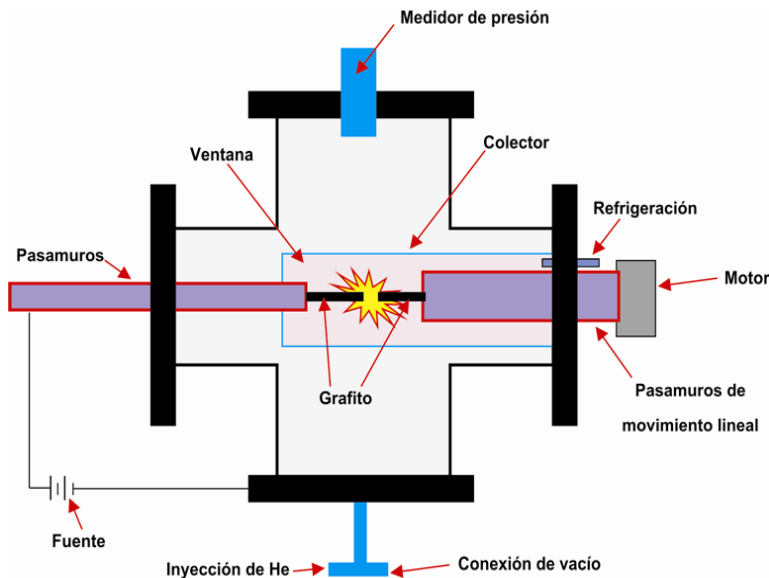


Figura 1.10 Esquema de la técnica de síntesis de NTC por arco eléctrico

1.4.4.2 Método de ablación láser

En este método de síntesis se coloca una barra de grafito de alta pureza con un catalizador metálico en la superficie (cobalto y níquel) dentro de un tubo de cuarzo que se coloca en el interior de un horno a temperatura de 1200 °C (el propósito de trabajar a esta temperatura es ayudar a la vaporización de la barra de grafito). En el interior del tubo se genera una atmosfera inerte con flujo argón o helio. Cuando el sistema se encuentra en condiciones óptimas para empezar la síntesis, la barra de grafito es bombardeada por un láser de alto poder que la vaporiza todavía más. El bombardeo continuo del láser genere una nebulización donde partículas nanométricas del catalizador metálico se forman en lo alto de la nube generada. Las partículas del catalizador metálico hacen crecer a los NTCPS y NTCPM. Los NTC y productos secundarios (fullerenos y carbón amorfo) son recolectados del interior del tubo y en una trampa fría colocada a la salida del sistema. La ventaja de este método es la morfología regular que presentan los NTC y también, presentan menor cantidad de impurezas metálicas. Las desventajas de este método son el costo elevado de operación del láser, así como, el de la barra de grafito, se utiliza una barra de grafito de alta pureza, y la producción de NTC es baja. En la figura 1.11 se presenta el diagrama de un sistema de síntesis de nanotubos de carbono por ablación láser [16, 44, 52].

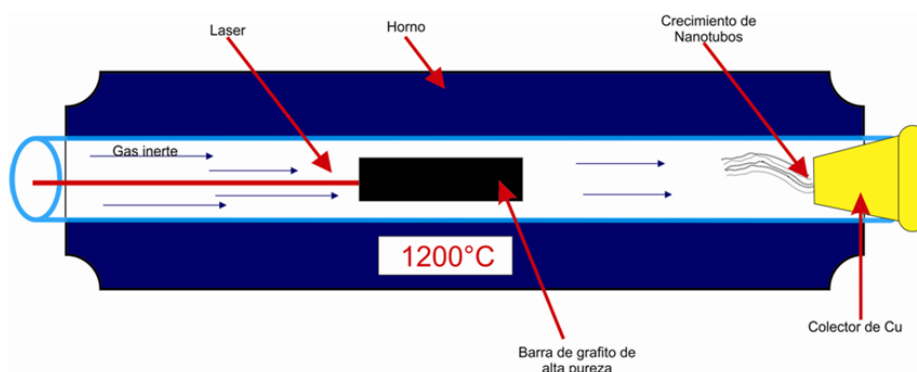


Figura 1.11 Esquema de la técnica de síntesis de NTC por ablación láser.

1.4.4.3 Método de síntesis por deposición química en fase vapor

El método de síntesis por deposición química de vapor de hidrocarburos o CVD (por sus siglas en inglés), fue originalmente empleado para la síntesis de NTCPM por el investigador Endo y colaboradores en 1993. Después fue modificado en el año de 1996 para la producción de NTCPS por la universidad de Rice. Esta técnica se basa en el cambio de estado gaseoso a sólido. El sistema cuenta con un sustrato inerte con perforaciones donde se siembran partículas de catalizador metálico (cobalto, hierro, níquel o combinaciones entre ellos). Este sustrato se coloca en horno donde se calienta a temperaturas entre 545 °C hasta 1200 °C dependiendo del tipo de fuente de carbono. Entre las fuentes de carbono que se hacen fluir en el sistema se encuentra el acetileno, monóxido de carbono, etileno, metanol o etanol, a su vez, gases de proceso como nitrógeno, hidrógeno o amoníaco son empleado para facilitar el flujo de las fuentes de carbono. La descomposición del hidrocarburo es fundamental para el crecimiento de los NTC, el crecimiento se da dentro de los orificios perforados en el sustrato, teniendo como consecuencia NTC de mejor morfología. Una de las principales ventajas de este método es el bajo costo del equipo, en comparación con el equipo utilizado en ablación láser, además, se producen mayor cantidad de NTC. En la figura 1.12 se presenta el diagrama de un sistema de síntesis de nanotubos de carbono por el método de deposición química de vapor [14, 28, 35, 41 52].

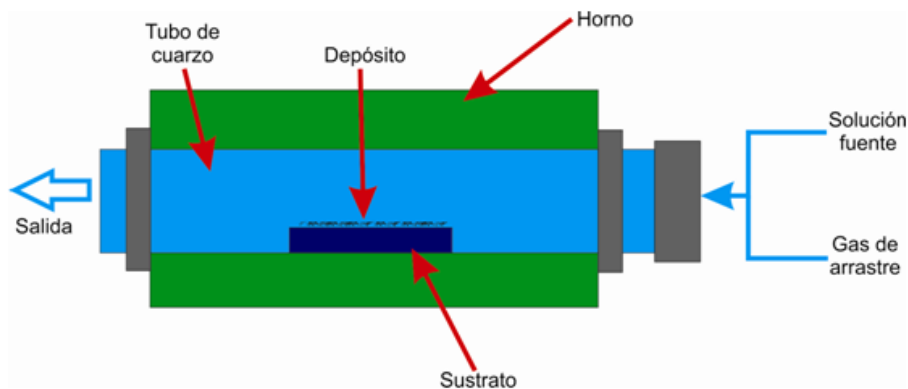


Figura 1.12 Esquema de la técnica de síntesis de NTC por Deposición química de vapor (CVD)

1.4.4 Depósito químico pirolítico ultrasónico

El método de síntesis por depósito químico pirolítico ultrasónico o “spray pyrolysis”, puede ser considerado como una variable del método de síntesis por CVD. En este método las principales fuentes de carbono son hidrocarburos como el etanol, benceno, metanol, xileno e incluso fuentes de carbono naturales como el aceite de terpentina. En este método La fuente de carbono se encuentra en contacto íntimo con el catalizador, de tipo organometálico, como el ferroceno, que favorece el crecimiento de los NTC. Esta mezcla de fuente de carbono/catalizador se somete directamente a un haz de frecuencia ultrasónica, generada por un nebulizador ultrasónico. Cuando el haz ultrasónico entra en contacto con la mezcla se produce un geiser donde coexiste la fase gas y líquida, en forma de “spray” resultado de las vibraciones en la superficie del líquido. El “spray” producido contiene partículas de carbono y catalizador que son arrastradas por un gas inerte, generalmente argón, nitrógeno o hidrógeno, al interior de un tubo de cuarzo insertado en un horno cuya temperatura puede variar entre 700 °C a 1200 °C. A la salida del tubo de cuarzo se conectan trampas con agua destilada para recuperar cualquier producto de síntesis que sea arrastrado por efecto del gas inerte, figura 1.13 ^[16,24-26, 31, 36].

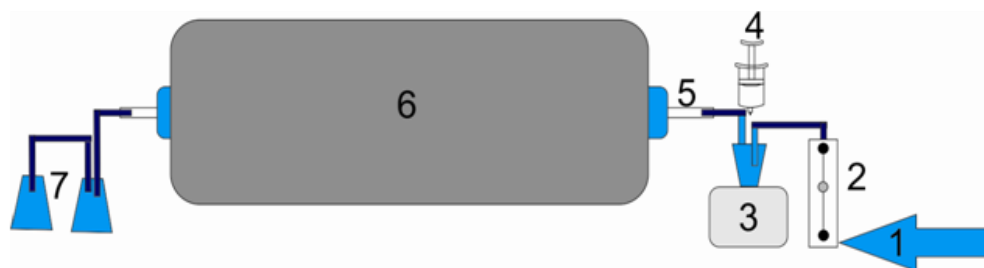


Figura 1.13 Esquema de la técnica de síntesis de NTC por depósito químico pirolítico (“sptay pyrolysis”). 1 flujo de gas de arrastre, 2 rotámetro, 3 nebulizador, 4 sistema de inyección de solución fuente, 5 tubo de cuarzo, 6 horno tubular, 7 trampas de gases.

1.4.5 Técnicas de caracterización de los nanotubos de carbono

1.4.5.1 Espectroscopia Raman

En 1928, C.V. Raman descubrió que una pequeña parte de la radiación dispersada tiene una frecuencia (o longitud de onda) diferente a la del haz incidente, y que este desplazamiento de frecuencia (o longitud de onda) al que se le llama efecto Raman, depende de la estructura de las moléculas que producen la dispersión. La diferencia de frecuencias de la radiación incidente respecto a la dispersada queda dentro del espectro electromagnético del infrarrojo medio. El efecto Raman es una consecuencia del mismo tipo de cambios vibratorios que da lugar a la absorción infrarroja (IR), por lo que, tanto la espectrofotometría IR como la espectroscopia Raman permiten identificar grupos funcionales. Sin embargo, un espectro Raman se origina de manera diferente a un espectro IR, de modo que, la información que se obtiene de ambas técnicas es complementaria. Por ejemplo, las vibraciones que son activas en espectroscopia Raman pueden ser inactivas en espectrofotometría IR y viceversa. Una ventaja importante de la espectroscopia Raman respecto a la espectrofotometría IR es que el agua no interfiere y se pueden obtener espectros Raman de soluciones acuosas, por lo que, se pueden utilizar celdas de vidrio o de cuarzo que elimina el inconveniente de utilizar celdas con ventanas de sales higroscópicas, por ejemplo de cloruro de sodio (NaCl) o de bromuro de potasio (KBr). Otra ventaja de la espectroscopia Raman es que proporciona datos de polarización que se relaciona con la estructura molecular ^[55, 57-58].

i. Fundamento de la técnica

Un espectro Raman es el resultado de la interacción entre la radiación láser monocromática visible o infrarroja y las moléculas de una muestra que cambian su polarizabilidad al vibrar ^[55, 56]. La polarizabilidad se relaciona con la habilidad de las nubes electrónicas que rodean a la molécula, de interactuar con un campo eléctrico ^[50]. En el estudio Raman se presentan tres tipos de radiaciones emitidas: las líneas Stokes, Anti-Stokes y la dispersión Rayleigh.

Esta última dispersión se presenta cuando una radiación incidente choca contra una partícula y, si esta partícula se puede polarizar, el campo eléctrico de la radiación induce un dipolo en la partícula, el polo inducido oscila a la misma frecuencia que la radiación, de esta manera, el campo eléctrico propio de la partícula actúa como una fuente de radiación que se propaga en todas direcciones generando la dispersión Rayleigh, este tipo de dispersiones no genera pérdidas de energía debido a que el electrón promovido se lleva primero a un estado de excitación virtual y cuando se relaja, el electrón regresa al estado basal vibracional original, en consecuencia se considera que la energía de la radiación incidente es igual a la energía del fotón, $E=h\nu$ [55, 50, 58]. Las líneas Stokes representan las dispersiones en las cuales un electrón que se encuentra en estado vibratorio basal es promovido a un estado virtual y al relajarse, regresa a un estado vibratorio superior al inicial, matemáticamente podemos expresar este comportamiento como: $h\nu_0 - h\nu_m$, donde $-h\nu_m$ es la energía del fotón en el estado final pues la radiación cede energía al electrón para que este pueda ser promovido.

Es posible que algunas partículas se encuentren originalmente en un nivel energético superior, por lo que pueden ceder energía a la radiación incidente y emitir una radiación con una energía superior a la original, cuando sucede este tipo de dispersión recibe el nombre de anti-Stokes, como la partícula agrega energía a la radiación se expresa de manera positiva y matemáticamente se expresa: $h\nu_0 + h\nu_m$. En conjunto las líneas Stokes y anti-Stokes conforman el efecto Raman. Las intensidades observadas de la dispersión Stokes son mucho más intensas que las anti-Stokes, por lo cual, estas últimas no se considera, en la figura 1.14 se muestran las intensidades de líneas Stokes y anti-Stokes, que están separadas por la dispersión Rayleigh.

Para comprender mejor el mecanismo de dispersión Raman se plantea un diagrama de niveles de energía, figura 1.15, en donde se representa el estado electrónico fundamental de una partícula marcada como E_0 , y un estado excitado m , E_m .

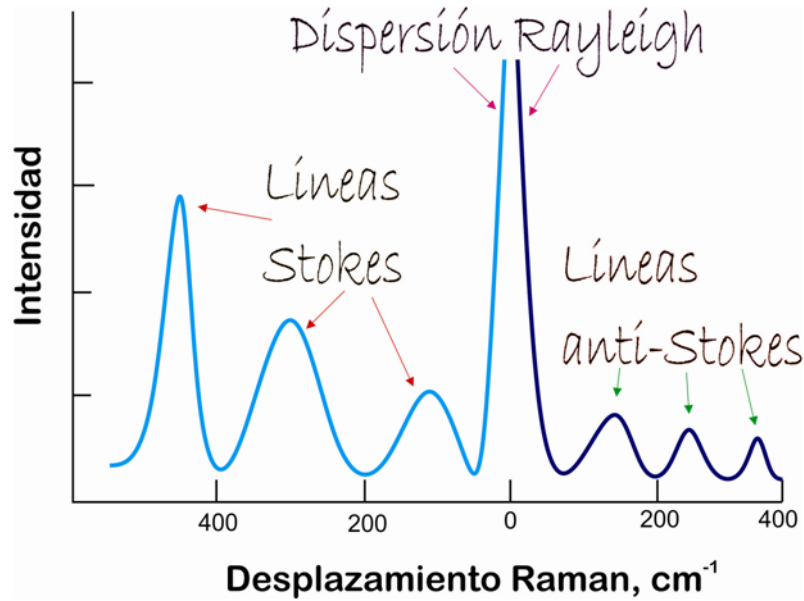


Figura 1.14 Efecto Raman representado en Líneas Stokes, dispersión Rayleigh y líneas anti-Stokes ^[4].

Mediante flechas ascendentes y descendentes, se relaciona los estados excitados y virtuales que presenta dicha partícula. ΔE representa la variación de energía entre un estado fundamental y un excitado. En el rectángulo azul (A), se indica el comportamiento de la dispersión Stokes, la primera flecha ascendente en color verde representa un fotón de energía $h\nu_0$ que impacta sobre un electrón en estado basal, el electrón tras recibir la energía del fotón se eleva primero a un estado virtual para después estabilizarse en un estado energético mayor que el inicial marcado como: $h\nu_0 - h\nu_m$. En seguida en el cuadro B (rectángulo rojo) se encuentra la dispersión Rayleigh, la flecha verde ascendente de energía $h\nu_0$ indica el choque que hay entre una radiación y una partícula altamente polarizable, debido a que el choque entre estos es elástico existe una conservación de energía, sin embargo, la energía es disipada en todas direcciones. El rectángulo verde marcado como A', ilustra la dispersión anti-Stokes. En este tipo de dispersión el electrón de una partícula se encuentra originalmente en un estado excitado E_m , cuando un fotón interactúa con este electrón, el fotón es quien recibe la energía llevando al electrón a un nivel inferior de energía vibracional, representado como E_0 , dicha interacción se expresa como $h\nu_0 + h\nu_m$, el signo es positivo, pues como ya se mencionó el fotón es quien recibe la energía, figura 1.15 ^[55, 50, 57].

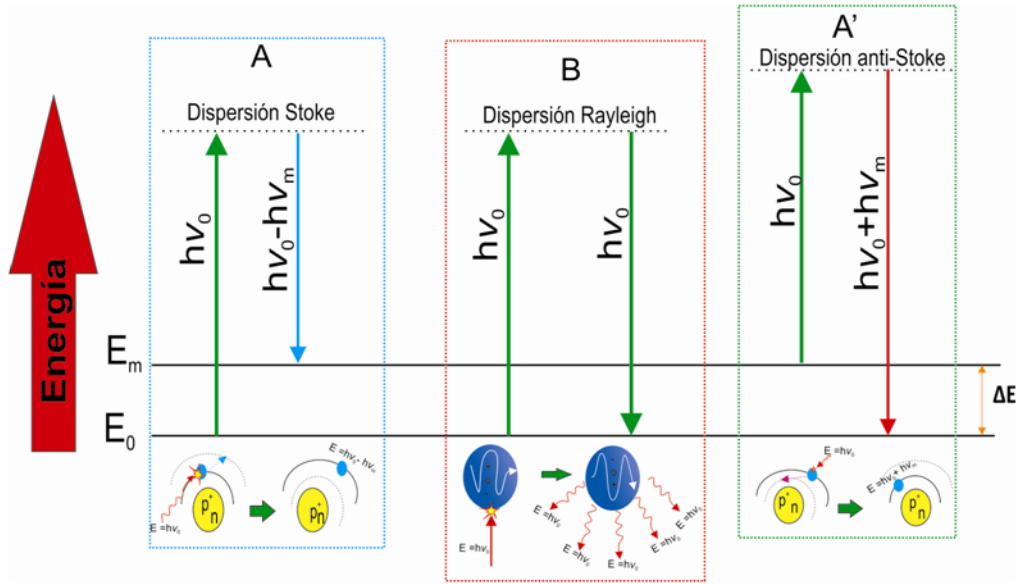


Figura 1.15 Movimiento de electrones durante el fenómeno Raman

ii. Espectroscopia Raman para la caracterización de NTC

La espectroscopia Raman se aplica en la caracterización de NTC, es vital para el proceso cualitativo, debido a que aporta información de defectos existentes en las paredes de los tubos, el tipo de NTC (NTCPS o NTCPM), diámetro y si presentan carácter metálico o semiconductor. Cuando se obtiene un espectro Raman en realidad se está obteniendo la huella dactilar de los NTC. La identificación de NTC se realiza a través del estudio de bandas existentes en el espectro. Estas bandas son:

- ✓ Modos de respiración radial (RBM, por sus siglas en ingles “radial breathing mode”) presentes entre 100 cm^{-1} y 400 cm^{-1} [6,19, 26, 31,58].
- ✓ Banda D , indica los defectos presentes en los NTC y está ubicada aproximadamente en $1300\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ [3, 7, 31, 36, 59].
- ✓ Banda G^+ ubicado entre 1590 cm^{-1} [58], la banda G^- se ubica aproximadamente en 1570 cm^{-1} [58].
- ✓ Banda G' a aproximadamente a 2650 cm^{-1} [30-31, 35,58], que es un sobre tono de la banda G , figura 1.16.

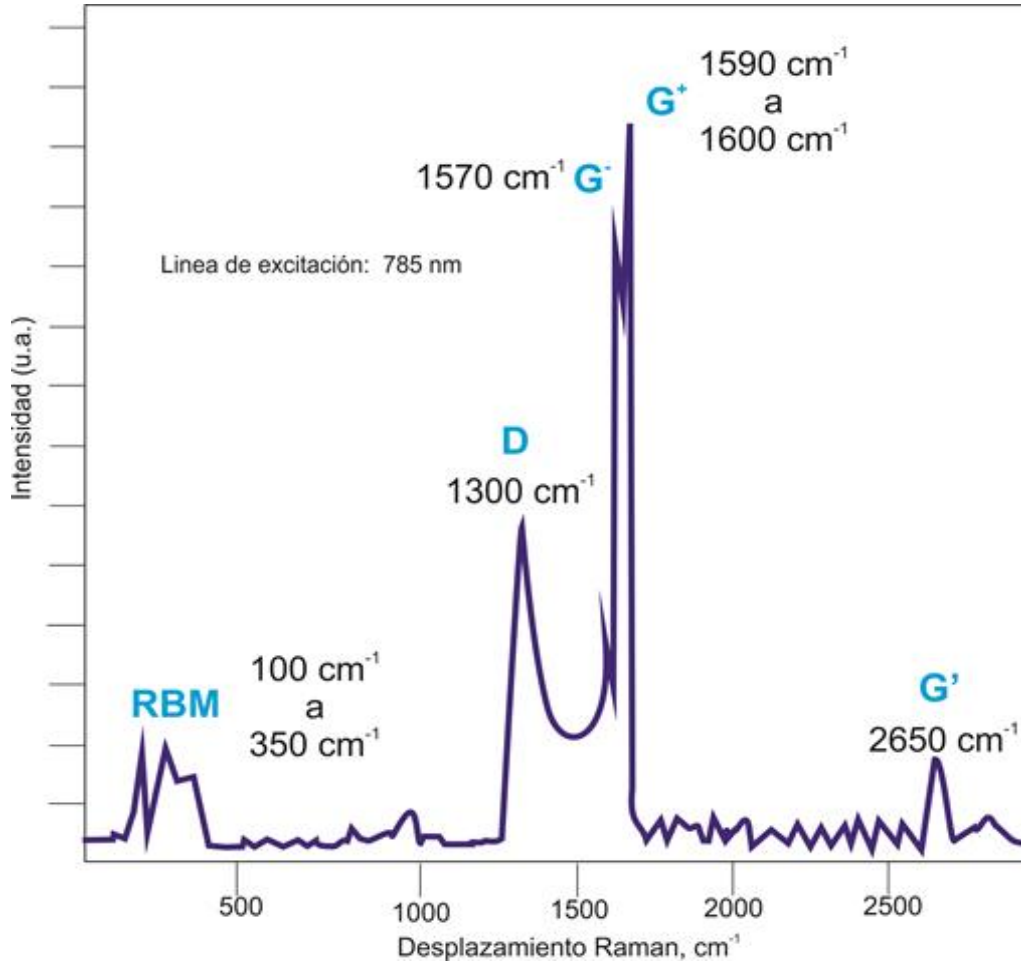


Figura 1.16 Espectro Raman para nanotubos de carbono. **RBM**, modos de respiración radial. **D**, banda que relaciona a los defectos en las paredes de los nanotubos. **G⁻ G⁺** representa el grado de cristalinidad en los nanotubos, en algunos espectros es común solo encontrar la banda G, **G[']** es un sobre tono de la banda D.

- Modos de respiración radial, RBM

Los RBM son únicos en los NTCPs pues a partir de esta serie de bandas es posible determinar el diámetro del nano tubo en función de la siguiente ecuación:

$$[nm] = \frac{248}{\nu[cm^{-1}]} \quad \dots \text{Ec. 1.1}$$

Donde ν toma el valor del máximo pico comprendido en la región del espectro Raman entre 100 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} [6,19, 26, 31,58].

- Banda D

Ubicada aproximadamente en el rango de $1300\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ Esta banda representa los defectos que existen en las paredes de los NTC generados del desorden entre los átomos de carbono de una lamina de grafeno debido a la hibridación sp^2 que presentan y de la cantidad de carbón amorfo adherido a las paredes de los tubos [3, 7, 31, 36, 58].

- Banda G (G^+ y G^-)

A partir de la banda G se puede determinar si un NTC es metálico o semiconductor, también indica el grado de cristalización, mientras más intensa sea la banda G mejor será la calidad de los NTC. La banda G está conformada por dos bandas, la banda G^+ y la banda G^- . La curvatura existente entre estos picos nos brinda información sobre un NTC es metálico o semiconductor, la banda G^+ se asocia al movimiento vibracional de los átomo de carbono a lo largo del eje de un NTC y la banda G^- se asocia al movimiento vibracional de los átomos de carbono a lo largo de su circunferencia [3,39, 58].

- Banda G'

Es un sobre tono de la banda D que se atribuye al desorden inducido entre los átomos de carbono y la intensidad de esta banda hace referencia al carácter metálico del NTC [30-31, 35, 58]

1.4.5.2 Microscopia electrónica de barrido, MEB

La técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) permite el estudio y análisis de muestras sólidas a niveles micrométricos y/o nanométricos. Brinda información de morfología, cristalinidad, composición química, potencial eléctrico y campo eléctrico local de la muestra analizada, hoy en día también es utilizada para analizar compuestos biológicos, sin embargo, el estudio en esta técnica está delimitado por la conductividad de las muestras a analizar, ya que, a menor número atómico promedio y mayor energía de haz utilizada, la penetración de los electrones en dicha muestra será mayor.

i. Fundamento de la medición por MEB

El fundamento de MEB consiste en generar un haz de electrones acelerados que incidan en la superficie de una muestra que será penetrada por dichos electrones. En dicha muestra se presentarán señales que permiten el estudio. El primer tipo de señal consiste en dispersiones inelásticas que ocurren cuando el haz de electrones generado se desvía por causa del movimiento de electrones en el interior de la muestra y, el segundo tipo de señal engloba diferentes tipos de dispersiones inelásticas que generan señales debido a la pérdida de energía o a la transmisión de energía generada por electrones secundarios (de baja energía $\approx 0-50$ eV) a átomos vecinos, generación de electrones Auger (este tipo de electrones no se pueden detectar por un equipo SEM tradicional), electrones retrodispersados, catodoluminiscencia, rayos X; mediante el cual se realiza el análisis químico, radiación electromagnética en la región visible, de ultravioleta (UV) e infrarroja (IR) del espectro. En la figura 1.17 se presentan las diversas señales generadas por los anteriores ^[59-61].

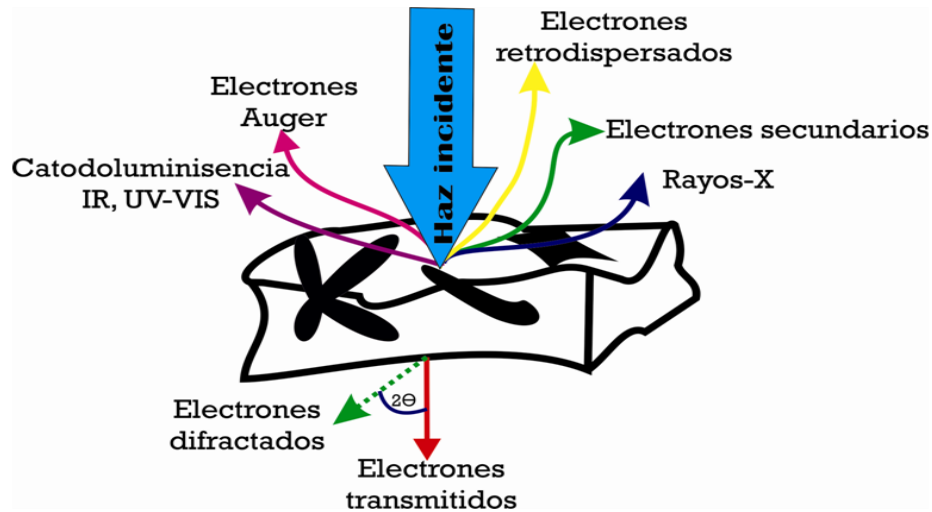


Figura 1.17 Señales emitidas al incidir un haz de electrones sobre una muestra para la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido está compuesto por siete elementos principales que permiten su funcionamiento. En la figura 1.18 se observa cada uno de ellos.

1. Sistema de vacío, es utilizado para evitar la dispersión de los electrones generados por el sistema de generación de haz de electrones. El vacío generado es de aproximadamente de 7.7×10^{-3} KPa.
2. Sistema de generación de electrones, genera los electrones necesarios para barrer la muestra y son conocidos por electrones primarios. Generalmente son generados por un cátodo de tungsteno.
3. Sistema de manipulación de generador de haz de electrones consiste en un juego de lentes electromagnéticas cuya función es disminuir el diámetro del haz de unos 25 nm-50 nm hasta unos 10 nm, es decir, hace que el haz sea puntual.
4. Sistema de barrido, se utiliza para desplazar el haz puntual, generado en el punto anterior, sobre la superficie de la muestra emulando a un pincel que va barriendo dicha superficie en continuas idas y venidas, con lo cual, se generan las señales que serán detectadas.
5. Sistema de detección, aquí son captadas las diferentes señales producidas en la muestra por medio de un detector.
6. Sistema de procesamiento de señal, tras ser detectadas las señales, el detector hace incidirlas dentro de un "scintillator" donde cada electrón dará origen a un fotón. Estos fotones generados son dirigidos a un fotomultiplicador que los convierte en fotoelectrones para después mediante dinodos son convertidos a grandes cantidades de electrones secundarios y puedan ser observados por el sistema de observación.
7. Sistema de observación, es el último sistema del microscopio aquí el encargado puede manipular los parámetros de la imagen obtenida.

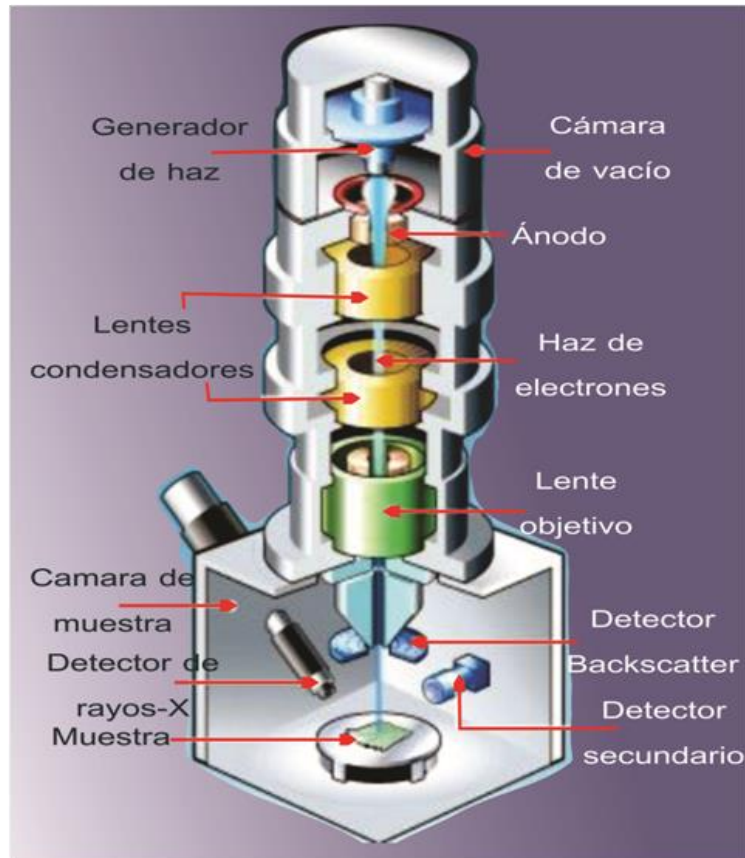


Figura 1.18 Diagrama de un microscopio electrónico de barrido ^[1].

1.4.5.3 Difracción de rayos-X

i. Fundamento de la medición por DRX

Los rayos-X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta y de mayor energía. La energía cinética de los electrones conformantes de esta radiación es elevada, en consecuencia de esto, son capaces de llegar a los electrones ubicados en los orbitales más cercanos al núcleo del átomo, cuando el haz incidente colisiona con los electrones del átomo se genera un desprendimiento de electrones que genera fotones de la energía de los rayos-X. El electrón alcanzado es desprendido de su orbital emitiendo energía y, un electrón de un orbital superior se desplaza inmediatamente a la posición del electrón recién desprendido volviendo a dejar al átomo en su estado basal, este mismo fenómeno de moviendo de electrones ocurre para todos los orbitales donde exista el desprendimiento de los mismos.

A este bombardeo de radiación continua y desplazamiento de electrones se le llama efecto de Bremsstrahlung, con esta técnica se producen espectros continuos y de líneas. La radiación de rayos-X interactúa con la materia en forma de fluorescencia, radiación Compton y radiación dispersada. La fluorescencia se presenta cuando un fotón generado tiene la suficiente energía para arrancar un electrón del átomo. Cuando un fotón dispersado tiene menor energía que la radiación incidente y presenta un aumento ligero en la longitud de onda da lugar a la radiación Compton. La radiación dispersada es aquella que presenta la misma longitud de onda que la radiación incidente, es aquí donde el fenómeno de difracción tiene lugar.

La difracción de rayos-X (DRX) es una técnica de específica en la caracterización de materiales cristalinos. Recordemos que un material cristalino es aquel cuyos átomos se encuentran ordenados, dicho ordenamiento genera una dispersión cuando se hace incidir un haz de rayos-X. Cada átomo del arreglo cristalino presenta difracciones individuales, por lo que, el haz es dispersado en todas las direcciones posibles. Cuando un haz dispersado entre en fase con algún otro que se encuentre en el espacio se forma una interferencia constructiva de onda. El haz resultante forma un ángulo θ con la superficie de la muestra, este ángulo también conocido como ángulo de Bragg. La ley de Bragg es utilizada para explicar el fenómeno de difracción de rayos-X. A continuación se presenta en la figura 1.19 el diagrama que fundamenta la Ley de Bragg ^[48, 53, 55,62].

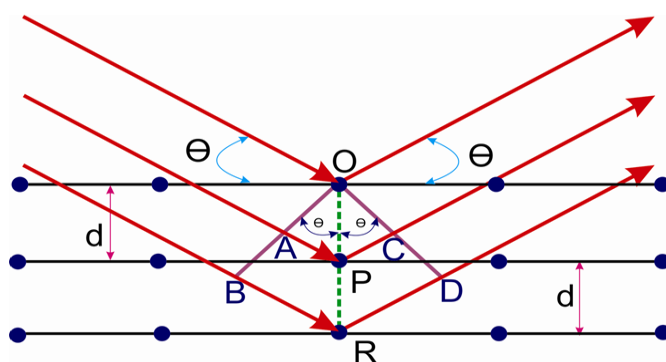


Figura 1.19 Ley de Bragg ^[J].

Como se puede observar en la figura 1.19 existen puntos O , P y R , en paralelo. Estos representan la posición de un átomo separado a la misma distancia interplanar d . Cuando se hace incidir un haz de rayos-X sobre la superficie difracta en un ángulo θ , que es el mismo antes de chocar y el difractado. La energía aplicada en el átomo O se dispersa en dirección del haz de electrones que inciden sobre P y R , al interceptarse se forman interacciones que en la figura se marcan como A , B , para el haz incidente y, C , D , para el difractado. Como ambas interacciones se encuentran distribuidas de manera regular, se considera entonces que la distancia del punto A al punto P es igual a la distancia del punto P al punto C y, por lo tanto, constituyen una radiación dispersada en fase n de la misma longitud de onda λ , es decir ^[49]:

$$AP+PC=n\lambda$$

A demás se deduce en la figura que

$$AP=PC=d\text{Sen}\theta$$

Se tiene entonces que:

$$n\lambda = 2d \text{sen } \theta$$

La ecuación representa la Ley de Bragg.

Existen varios tipos de difractómetros, sin embargo, solo trataremos el difractómetro de polvos y el difractómetro de doble cristal.

Los rayos-X se generan en un tubo a alto vacío que contiene un filamento de wolframio como cátodo. El ánodo es un bloque de cobre que sirve como base para el blanco, que es una mezcla de metales como wolframio, cromo, cobre, molibdeno, rodio, escandio, plato, hierro y cobalto. El haz generado atraviesa por un juego de rejillas antes y después de incidir sobre la muestra. El barrido se realiza sincronizadamente entre la muestra y el detector esto es, cuando la muestra avanza un ángulo θ el detector avanza un ángulo 2θ . El haz difractado es registrado por el detector cuando satisface la Ley de Bragg. En la figura 1.20 se observa la configuración típica del difractómetro de polvo ^[53,55].

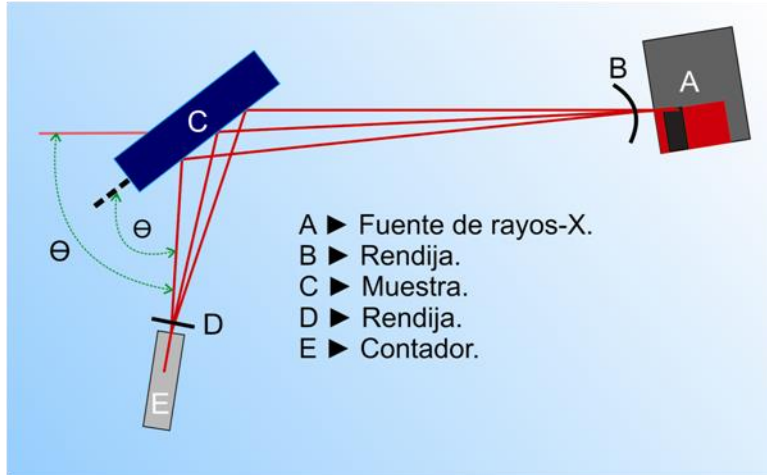


Figura 1.20 Esquema del difractor de polvos ^[K].

En el difractor de doble cristal se hace incidir el haz de rayos-X sobre un monocromador situado en un ángulo que permita una reflexión intensa. El haz incidente está conformado por dos longitudes de onda ligeramente diferentes y, al difractarse en el monocromador se forma un ángulo diferente entre estas dos líneas. Antes de tener contacto el haz con la muestra, el haz pasa a través de una rendija que aísla al más intenso, permitiendo el paso solo al de menor intensidad. En la figura 1.21 se presenta un esquema del difractor de doble cristal ^[53].

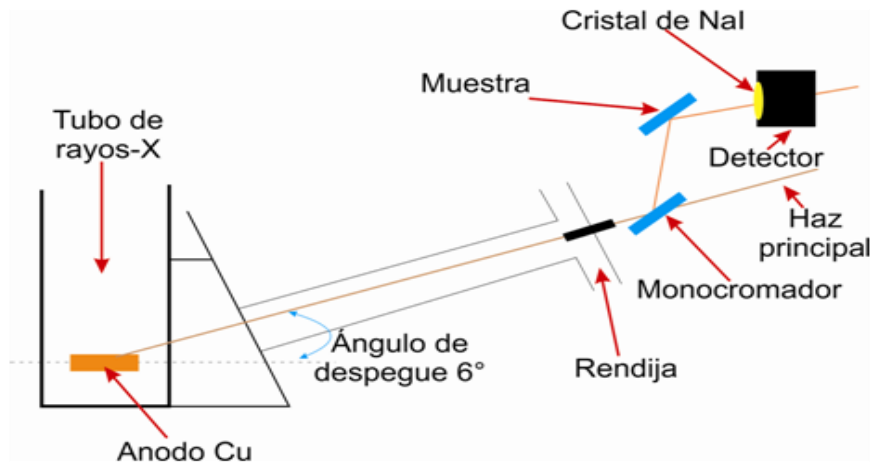


Figura 1.21 Esquema del difractor de doble cristal ^[L].

1.4.6 Aplicaciones

Cuando se logren métodos de síntesis y, se descubran las condiciones óptimas para la síntesis de NTC a nivel industrial, sin lugar a dudas desplazará a las actuales fibras de carbono, no es por esta situación que los NTC sintetizados hoy en día carezcan de aplicaciones, por el contrario, son tantas y tan diversas que impactan en casi cualquier sector donde se requiera crear o mejorar un producto. Las aplicaciones descritas abarcan desde la tecnología en equipo deportivo hasta muebles para el hogar, en áreas tan exigentes como la construcción e incluso la cocina, sin olvidar a la industria automotriz y aeroespacial. En la industria farmacéutica existen diversas aplicaciones pensadas para los NTC que pueden ir desde mecanismos de transporte de medicamentos hasta la creación de implantes. Es por estas razones que a continuación se presentan las aplicaciones de NTC que más han sido estudiadas y desarrolladas.

1.4.6.1 Materiales

Los NTC presentan una extraordinaria resistencia mecánica y elasticidad, por lo que pueden ser utilizados de dos formas diferentes en la fabricación de materiales: la primera es agrupándolos para formar redes o, como mezclas con otros materiales compuestos. Ejemplos de aplicaciones es en la fabricación de textiles para mejorar la seguridad personal como, en el caso de la milicia, trajes más resistentes a impactos de armas de fuego. En el área de la construcción a través del incremento de la fuerza y minimización de grietas debido al esfuerzo del concreto y, en la industria deportiva, para la creación de equipos más ligeros y resistentes ^[39, 57].

1.4.6.2 Electromagnéticas

Debido a que los NTC pueden ser conductores eléctricos o semiconductores, se han desarrollado aplicaciones para circuitos electrónicos llamados “bukypapper” que se utilizan para dibujar pistas donde se colocan componentes electrónicos, también como sustituto del filamento en las bombillas de tungsteno. En algunas ocasiones en la síntesis de NTC se generan impurezas como la magnetita, en adecuadas proporciones con los NTC se pueden generar campos magnéticos fuertes ^[1, 43].

1.4.6.3 Químicas

Los NTC se pueden emplear como purificadores de aire debido a su capacidad de absorción de partículas. Debido a la capacidad de modificar su resistencia eléctrica los NTC pueden ser empleados como sensores químicos, existen diferentes mecanismos para detección, uno de ellos, es que al bloquearse alguno de sus huecos se presente una variación de fuerzas electroestáticas, esta propiedad de los NTC en conjunto de su alta flexibilidad abre el campo para la fabricación de nanocables químicos que pueden ser empleados para generar emisiones de campo ^[1, 43].

1.4.6.4 Electrónica

La electrónica podría ser la responsable de desencadenar la investigación en los NTC, desde su descubrimiento se han pensado incontables aplicaciones para esta área pero, es en la informática, posiblemente, donde se presente una revolución con la aplicación de NTC. De nueva cuenta es debido a su carácter metálico o semiconductor que se emplean como nanocircuitos e interconectores, esta aplicación es pensada debido a que la conductividad térmica de los NTC es tan buena como la del diamante, por lo tanto, presentan mejor disipación de calor comparados con los circuitos y cables metálicos que se calientan con el flujo continuo de electrones, con lo que se genera mayor desgaste en el material. Los circuitos eléctricos actuales cuentan con dispositivos llamados diodos que permiten un solo sentido al paso de la corriente eléctrica, este mismo comportamiento se puede lograr al unir un NTC metálico con uno semiconductores. En transmisores de efecto de campo construido con NTC puede efectuar más rápidamente el comportamiento "ON/OFF" para el que está diseñado que uno convencional de silicio. Dentro de la industria de entretenimiento los NTC se pueden utilizar en la fabricación de televisores de pantalla plana, esto es debido a su nanométrico diámetro y su relativo largo. Los anteriores son características indispensables en un material utilizado para la emisión de campo ^[1, 44].

1.4.6.5 Farmacéutica

La aplicación de NTC en la industria farmacéutica está pensada para la creación de productos biomédicos, implantes artificiales, como mecanismos para la identificación de cáncer. El principal reto para la aplicación de NTC en el área biomédica se debe a que sin funcionalizarlos son poco solubles en medios acuosos, así como, el efecto toxicológico que puedan presentar en el cuerpo humano, debido a que las partículas menores de 100 nm son perjudiciales en el ser humano ^[23, 52].

Capítulo II

Desarrollo experimental

Capítulo II Desarrollo experimental

2.1 Establecimiento de las condiciones de síntesis de nanotubos de carbono por depósito químico pirolítico

El establecimiento se efectuó con base en la selección, clasificación y eliminación de parámetros de síntesis descritos en el estado del campo. Mediante la comparación de resultados, como primera selección se establece al etanol como fuente de carbono, seguido del tipo de catalizador empleado, se observó que los precursores organometálicos han sido los más estudiados y es posible analizar puntos de comparación entre algunos autores y los reportados en esta investigación, por esto, se utilizó al ferroceno como catalizador, la eficiencia de las síntesis depende estrechamente de la temperatura y el tipo de gas de arrastre, es posible que si no se selecciona un gas de arrastre y flujo adecuado, la atmósfera de crecimiento de los NTC sea inapropiada, por tanto, el gas debe ser inerte es por estas razones que el argón es el gas que se utilizó en el proceso experimental.

Es riesgoso y limitante utilizar una sola temperatura para llevar a cabo las síntesis, por esta razón se utilizan dos diferentes temperaturas de síntesis (set point, SP). Como resultado de estos análisis se tiene la tabla 2.1, donde se recopila la información más relevante de diversos autores y brinda un panorama para la selección de los parámetros de síntesis.

Tabla 2.1
Mejores condiciones de síntesis

Autor	Temperatura de síntesis (°C)	Fuente de carbono	Catalizador	Concentración de catalizador (mg/mL)	Gas de Arrastre	Flujo de gas de arrastre (mL/min)	Tipo de NTC
[23]Abdullah	800	Etanol	Ferroceno	1.5 %w	Ar	2000	NTCPM
[31] F. Lupo	950	Etanol	Ferroceno	0.60 %w	Ar	400	NTCPS
[31] F. Lupo	950	Etanol	Ferroceno	1.20 %w	Ar	400	NTCPM
[39] L.F. Su	1000	Etanol	Ferroceno	1.67 mg / mL	Ar	1333	NTCPS

Se observa en la tabla 2.1 las diferentes temperaturas empleadas, la concentración de ferroceno y los flujos de argón empleados por cada investigador. Para poder establecer un buen criterio de experimentación y minimizar los errores propios de una investigación científica se aplica un diseño experimental.

2.1.1 Determinación del diseño experimental factorial para la síntesis de nanotubos

Es el arreglo de las unidades experimentales para controlar el error experimental, a la vez que acomoda los tratamientos, maximiza la información, precisión y exactitud en los resultados, junto con el uso más eficiente de los recursos existentes ^[63].

Utilizar este tipo de diseño implica realizar una aleatorización de los tratamientos a las unidades, esta aleatorización simula un efecto de independencia y permite proceder como si las observaciones fueran independientes. Un tratamiento es el conjunto de parámetros que se modifican a la par en cada una de las experimentaciones (corrida experimental), a su vez, un tratamiento está compuesto por unidades. Las unidades son las condiciones independientes modificadas una a la vez.

Para la síntesis de nanotubos de carbono, de acuerdo a la información recabada en el estado del campo y también a la experiencia obtenida en este campo, se establecen como variables a estudiar a dos niveles: la temperatura de síntesis, la concentración de catalizador y el flujo de gas de arrastre. Por lo tanto, el diseño experimental a aplicar es el desarrollado por Kuehl O. R. ^[63] denominado 2^3_V . En el que el número 2 corresponde a los niveles o valores en los que se estudiarán las variables, y que se pueden denominar como bajo y alto, o como + y -; por otro lado, el 3 indica el número de variables. La tabla 2.2 presenta el arreglo matricial del diseño experimental factorial 2^3_V .

En la tabla 2.2 se aprecia la variación de cada uno de los niveles para cada factor. Es de destacar que el factor que se considera de mayor efecto en la respuesta se le asigna la letra "A", "B" al factor de menor impacto que "A" y finalmente con la letra "C" al factor que se estima es el de menor impacto, sin que llegue a ser descartado. Esto es solo una hipótesis que se confirmará o se modificará al realizar el cálculo de los efectos con la respuesta estudiada.

Tabla 2.2
Arreglo matricial del diseño experimental factorial
 2^3_V

Tratamiento	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

A, B, C representan los efectos dentro del diseño experimental, **+** indica el más alto valor para el efecto y **-** indica el valor más bajo para el efecto

Los valores de los factores o variables a estudiar en orden de importancia son: temperatura de síntesis 850°C y 1100°C; concentración de ferroceno de 2 mg/mL y 12 mg/mL; flujo de Ar de 400 mL/min y 1300 mL/min. Estos niveles proporcionarán un campo de estudio general pero enfocado que es el objetivo del diseño experimental factorial. Una vez que se conocen los valores que tomarán cada tratamiento y los niveles en los que se variaran se sustituyen en el arreglo matricial, dando como resultado el arreglo experimental mostrado en la tabla 2.3.

Tabla 2.3
Arreglo experimental 2^3_V

Número de corrida	T_s (°C)	C (mg/mL)	f (mL/min)
1	850	2	400
2	1100	2	400
3	850	12	400
4	1100	12	400
5	850	2	1300
6	1100	2	1300
7	850	12	1300
8	1100	12	1300

T_s temperatura de síntesis en °C, C concentración de ferroceno en mg/mL, f flujo de argón de mL/min

Se ha hablado de las condiciones que se variarían en la aplicación de diseño experimental, sin embargo, no se habían planteado las constantes que en el sistema se mantendrán en todas las corridas experimentales.

Podría ser obvio que el tiempo de síntesis sea seleccionado como una constante, no obstante, el mantener un mismo tiempo para todas las corridas experimentales implicaría que en aquellas corridas donde el flujo de gas de arrastre sea alto, la solución fuente de carbono se agote con prontitud, sucediendo lo contrario cuando el flujo sea bajo, en consecuencia se ha establecido que no sea el tiempo el que se mantenga constante sino el volumen de la solución fuente. Derivado del estado del campo se establece que 50 mL de solución fuente por cada corrida experimental nos aporta un tiempo suficiente para poder obtener resultados, eliminando así la posibilidad de un nulo crecimiento de NTC porque el tiempo de síntesis fue incorrecto.

Las condiciones de generación de aerosol y pulso de aerosol en el sistema de nebulización ultrasónico marca Medbryt también serán otras constantes en todas la corridas experimentales. Pruebas realizadas para una óptima nebulización confirman que se obtiene una buena nebulización cuando el parámetro generación de aerosol esta en cinco unidades y el pulso de aerosol en cero unidades. Estas condiciones se generan cuando se inyectan en el sistema de 5 mL a 10 mL de solución fuente. Si se inyectan menos de 5 mL la nebulización se lleva a cabo pero es insuficiente, por el contrario, si se inyectan más de 10 mL la presencia de aerosol disminuye dando lugar a un chorro ascendente de líquido.

Síntesis

Para la síntesis de nanotubos de carbono por depósito químico pirolítico se obtiene el perfil de temperaturas en el horno de tubo para conocer la temperatura en función de la posición en el tubo. Se preparan las soluciones fuente para la síntesis y se realiza la síntesis. A continuación se detalla cada uno de los pasos mencionados.

2.2.1 Perfil de temperatura del horno

2.2.1.1 Equipo

i. Horno de tubo de cuarzo

El horno en el cual se lleva a cabo la síntesis es de la marca Thermolyne, modelo 79400 Tube Furnace, figura 2.1. El cual tiene un longitud de 84 cm y un diámetro interno para la inserción de tubos de hasta 6.3 cm, opera a 220 V de C.A.

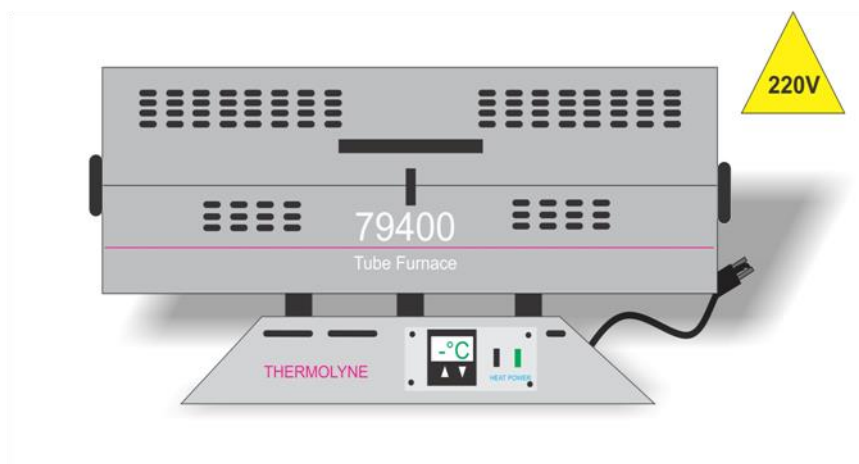


Figura 2.1 Horno de síntesis tubular marca THERMOLYNE, diámetro máximo para insertar tubos de 6.3 cm. Operación a 220V de C.A., temperatura máxima 1200°C.

ii. Registrador de temperatura

Registrador de temperatura digital con sensor termopar tipo K. Modelo Digi-sense - 1100-40, con nivel de confianza del 95.45 %, figura 2.2.

iii. Tubo de cuarzo

Se utilizaron 4 tubos de cuarzo de diámetro de ¼" y longitud de 120 cm, figura 2.3.

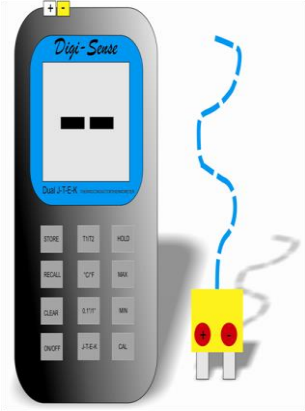


Figura 2.2
Registrador de temperaturas marca Digi-Sense 1100-40 con termopar tipo K.



Figura 2.3 Tubo de cuarzo

iv. Tapas de cerámica

Tapas de cerámica de diferentes diámetros, figura 2.4.

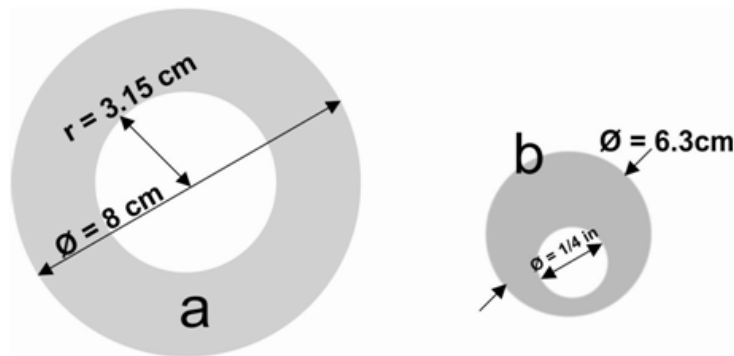


Figura 2.4. Tapas de polvo cerámico, **a** para tubos de diámetro externo de 6.3 cm y **b** para tubos de cuarzo de diámetro de externo de 1/4", **b** esta diseñada para insertarse en **a**.

2.2.1.2 Descripción del sistema de síntesis por depósito químico pirolítico y procedimiento de operación para la obtención del perfil de temperaturas

Nota: el horno se enciende hasta que todos los accesorios estén montados y, el perfil de temperaturas se realiza sin gas de arrastre.

i. Descripción del sistema de síntesis por depósito químico pirolítico

El sistema de síntesis por depósito químico pirolítico consiste de un horno de tubo de cuarzo, de un nebulizador ultrasónico, de un controlador de flujo, de trampas para gases, de un tanque de gas de arrastre, tuberías de teflón y conectores de acero

inoxidable. El tanque de gas de arrastre se conecta al controlador de flujo, éste se conecta al nebulizador que a la vez se conecta al tubo de cuarzo. En la salida del tubo se conectan 2 trampas de vapor y de polvos.

El horno de tubo cuenta con diferentes juegos de tapas elaboradas con polvo cerámico y de acuerdo a los tubos de cuarzo con los que se esté trabajando deberán ser las tapas de polvo cerámico que se utilizarán. Estas impiden el paso de aire frío dentro del horno, optimizando el funcionamiento del mismo, su diámetro externo es de 6.3 cm y $\frac{1}{4}$ " de diámetro interno, como las que se muestran en figura 2.4.

ii. Procedimiento de operación para la obtención del perfil de temperaturas

Colocar una de las tapas de polvo cerámico en el exterior del horno en conjunto con su acoplamiento. Una vez insertadas las tapas dentro del horno se procede a introducir el tubo, en cuanto esté por salir, se coloca el siguiente juego de tapas en el otro extremo.

El tubo de cuarzo de $\frac{1}{4}$ " se centra con base a su longitud. Para centrarlo (viendo de frente el horno) se dejan 10 cm del tubo fuera del horno, del lado de la entrada del de flujo gas, tal como se indica en la figura 2.5. En las paredes externas del tubo colocar cinta teflón para evitar el desplazamiento cuando se manipule con el termopar.

A la salida del horno no es necesario tener un control exacto de la distancia del tubo de cuarzo, debido a que en los extremos puede sufrir fisuras y es necesario cortarse.

Nota: en el caso de utilizar tubos de cuarzo de $\frac{1}{2}$ ", se recomienda dejar una distancia de 5 cm en la entrada del flujo.

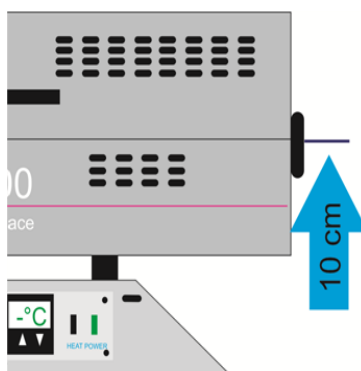


Figura 2.5. El tubo de cuarzo sale 10 cm medidos a partir de la carcasa del horno.

En la lectura de temperaturas se recomienda el uso de un soporte universal con pinzas tipo nuez. Se utiliza con la finalidad de sostener el registrador y mantener el termopar tipo k, sobre la pared interior del tubo de cuarzo.

Una vez que se fija el tubo de cuarzo, proceder a ubicar visualmente el centro del horno.

Ubicar el centro del horno con la punta del termopar, como lo indica la figura 2.6. Marcar como cero la posición en que la base del soporte universal se encuentra y, también una línea en el tubo de cuarzo que indique el cero y, a partir de este centro se mide +44 cm hacia la entrada del gas y -44 cm hacia la salida del gas.

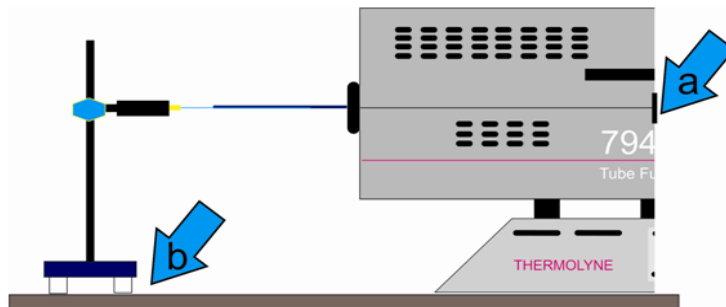


Figura 2.6. Montaje de registrador para la obtención del perfil de temperaturas. **A** indica la posición cero en el interior del horno y **b** indica la posición cero de la base del soporte universal. A partir de ubicar los centros realizar a la par los desplazamientos para la obtención del perfil.

Nota: la medición de los intervalos de distancia se miden a la par, es decir, se marca a la par los centímetros que se desplaza la base del soporte como los centímetros que se desplaza el termopar en el interior del tubo de cuarzo.

Las distancias establecidas para obtener el perfil de temperatura serán:

- Del centro del horno hacia la entrada de gas: 0 cm, +10 cm, +20 cm, +30 cm y +40 cm.
- Del centro del horno hacia la salida de gas: 0 cm, -10 cm, -20 cm, -30 cm y -40 cm.

La programación de calentamiento del horno es manual y después de establecer el SP oprimir el botón “heat”, de no accionarlo la temperatura no aumentara.

El primer SP se realiza a 500 °C, cuando la temperatura se estabiliza en el SP, incrementar manualmente el SP a 850 °C. Dejar que el SP se estabilice y tomar lectura con el registrador. Existirá una variación con la temperatura del SP y la leída en el registrador, para corregir esta variación es necesario buscar manualmente el SP donde la temperatura leída en el registrador sea de 850 °C, esta temperatura será la temperatura de síntesis con la cual se realiza el perfil y el SP es el que se programará durante la parte experimental. Cuando se haya tomado lectura de temperatura en cada uno de las distancias la punta del termopar se vuelve a colocar en el centro del horno.

Se incrementa el SP hasta 1000 °C, esperar que sea estable y aumentar el SP a 1100 °C. Realizar el mismo procedimiento descrito en el punto nueve para ubicar el SP en donde se tenga la temperatura de síntesis de 1100°C

2.2.2 Preparación de las soluciones fuente para la síntesis

A continuación se enlistan las sustancias, equipo y material para la preparación de las soluciones fuente para la síntesis.

2.2.2.1 Sustancias, equipo, material y equipo de seguridad

i. Sustancias

- Ferroceno marca Aldrich 98%.

- Etanol absoluto marca.

ii. Equipo

- Balanza analítica.
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética.

iii. Material

- Matraz de fondo plano aforado de 200 mL.
- Cucharilla embudo.
- Vaso de precipitados de 50 mL.
- Espátula de acero inoxidable.
- Bala magnética

iv. Equipo de seguridad

- Parafilm
- Bata
- Guantes
- Lentes

2.2.2.2 Procedimiento

1. Equipo de seguridad personal: bata, guantes, cubre bocas y lentes para llevar a cabo la preparación de la solución fuente.
2. Lavar el material de vidrio con jabón alcalino enjuagar con agua común, después dar tres enjuagues con agua destilada.
3. Con la balanza analítica y en la cucharilla embudo pesar los gramos de ferroceno según sea la concentración con base a lo siguiente:

$$\text{Cantidad de FERROCENO} = (\text{mL de etanol}) \left(\frac{\text{mg de ferroceno}}{\text{mL de etanol}} \right)$$

$$\text{Cantidad de FERROCENO} = X \text{ mg}_{\text{Ferroceno}}$$

4. Verter 10 mL de etanol en un vaso de precipitados, colocarlo sobre la parrilla de agitación e insertar la bala magnética. Comenzar con agitación suave.
5. Disolver el ferroceno en el etanol dando enjuagues de etanol a la cucharilla embudo hasta que esta quede sin polvo.
6. Agitar vigorosamente hasta la máxima reducción de partículas de ferroceno, se puede agregar hasta 5 mL más de etanol.
7. Verter la solución fuente en un matraz volumétrico y aforar a 100 mL con etanol. La bala magnética queda atrapada en la boquilla de la cucharilla embudo.
8. Tapar y sellar.
9. Sonicar la solución fuente por 30 minutos. Con la finalidad de eliminar el oxígeno presente a través de la generación de millones de microscópicas burbujas producidas por las vibraciones inducidas con el equipo sonicador.
10. El matraz aforado se cubre con papel aluminio para evitar cualquier posible descomposición de la solución fuente por interacción con la luz.

2.2.2.3 Soluciones fuente para las síntesis

Para la experimentación se prepararon dos soluciones fuentes de 200 mL cada una. La primera solución fuente se preparó concentración de 2 mg/mL por lo tanto, la cantidad de ferroceno por pesar es de 0.4 g para los 200 mL de etanol; sin embargo, para la experimentación se pesaron 0.4004 g de ferroceno. Esta solución fuente fue empleada en las corridas experimentales 1, 2, 5 y 6. Las corridas experimentales de concentración de 12 mg/mL se pesaron 2.4 g de ferroceno para 200 mL de etanol.

Las soluciones fuentes se identificaron a través de su concentración y también a la coloración naranja más intensa

2.2.3 Síntesis de nanotubos de carbono

2.2.3.1 Limpieza de materiales

i. Limpieza de sustratos de cuarzo

Las siguientes indicaciones se deben seguir para realizar la limpieza de los sustratos de cuarzo, figura 2.7.

1. Los sustratos de cuarzo y los crisoles en los que se realizará el recocido de éstos, se lavan con jabón alcalino en baño ultrasónico por 10 min y se enjuagan con agua corriente a chorro de agua para eliminar el jabón.
2. Después se realizan dos enjuagues con agua destilada y, en un vaso de precipitados con agua destilada se lavan en baño ultrasónico por 15 minutos.
3. El crisol y su tapa se secan en la estufa de laboratorio.
4. En el crisol ya seco, se colocan los sustratos, el crisol se tapa y se secan en la estufa de laboratorio.
5. Los sustratos en el crisol se recosen a 800°C en la mufla durante 1 hora antes de la síntesis.



Figura 2.7 Sustratos de cuarzo de 5 mm x 5 mm y 2 mm de espesor.

La manipulación de los crisoles debe hacerse con guantes y la de los sustratos con pinzas.

ii. Lavado de tubos de cuarzo

- Se colocan sobre una franela en la tarja para evitar que se resbalen y se fracturen.

- Se lavan con jabón alcalino con escobillón y se enjuagan a chorro de agua corriente hasta eliminar completamente el jabón.
- Enjuagar 5 veces con agua destilada utilizando una pizeta.
- Enjuagar 1 vez con etanol utilizando pizeta.
- Permitir que el tubo seque.
- Inmediatamente después de que el tubo seque, sellar los extremos del tubo con parafilm para evitar contaminación.

iii. Limpieza del recipiente del piezo-eléctrico del nebulizador

El agua del recipiente del piezo-eléctrico del nebulizador después del uso, se tira, y con toalla de papel solo se presiona levemente en el piezo-eléctrico para que el exceso de líquido se absorba. Las paredes del recipiente también se secan con toalla de papel figura 2.8.

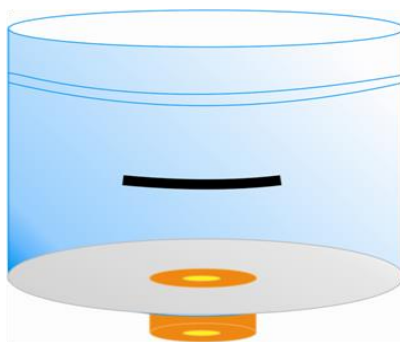


Figura 2.8. Recipiente de piezo-eléctrico.

iv. Limpieza de la cámara de nebulización y coples de vidrio

Las siguientes indicaciones se deben seguir para realizar la limpieza de la cámara de nebulización y coples de vidrio, figura 2.9.

La cámara de nebulización y los coples se lavan con jabón alcalino y se enjugan a chorro de agua corriente.

- Enjuagar 3 veces con agua destilada.
- Enjuagar 1 vez con etanol.
- Secar en la estufa de laboratorio.

- Dejar enfriar en un desecador a vacío y allí mismo se conservan hasta la síntesis cubiertos de papel aluminio.

2.2.3.2 Verificaciones previas

i. Verificación de gas Argón

En el tanque de argón se coloca una válvula indicadora de presión y reguladora de presión. Colocar una manguera flexible hacia el rotámetro recubriendo la cuerda con cinta teflón. A la salida del rotámetro se coloca otra manguera flexible que va hacia la entrada de la cámara de nebulización, figura 2.10.

Abrir la válvula doble y comprobar la presión dentro del tanque y regular la presión de salida. Anotar la presión del tanque antes de iniciar la síntesis.

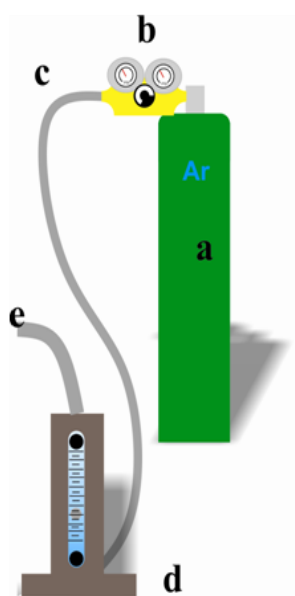


Figura 2.10 Armado de tanque de argón. **a** tanque de gas argón, **b** válvula reguladora de presión, **c** manguera flexible hacia el rotámetro, **d** rotámetro y **e** manguera flexible hacia la cámara de nebulización.

ii. Verificación de funcionamiento del nebulizador

Esta verificación se realiza antes de hacer el ensamble del sistema de síntesis:

- Conectar el nebulizador Medbryt a la toma de corriente eléctrica (220V), figura 2.11.



Figura 2.11 Nebulizador marca Medbryt, operación a 220 V de C.A.

- Verificar que encienda el botón de encendido, únicamente, y se apaga.
- Colocar en el recipiente de piezo-eléctrico los soportes de la cámara de nebulización y después agregar con una jeringa 128 mL de agua destilada. Cuando se vierte este volumen de agua, el nivel queda por debajo de la marca que tiene el recipiente, figura 2.12.

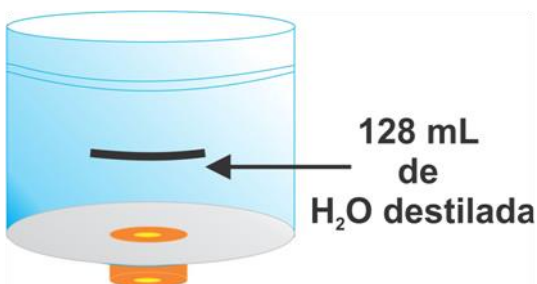


Figura 2.12 Recipiente de piezo-eléctrico con 128 mL de agua destilada.

- El recipiente del piezo-eléctrico se coloca sobre el nebulizador verticalmente, presionar hasta escuchar un “click”, figura 2.13. Evitar colocar el recipiente de piezo-eléctrico de manera inclinada.

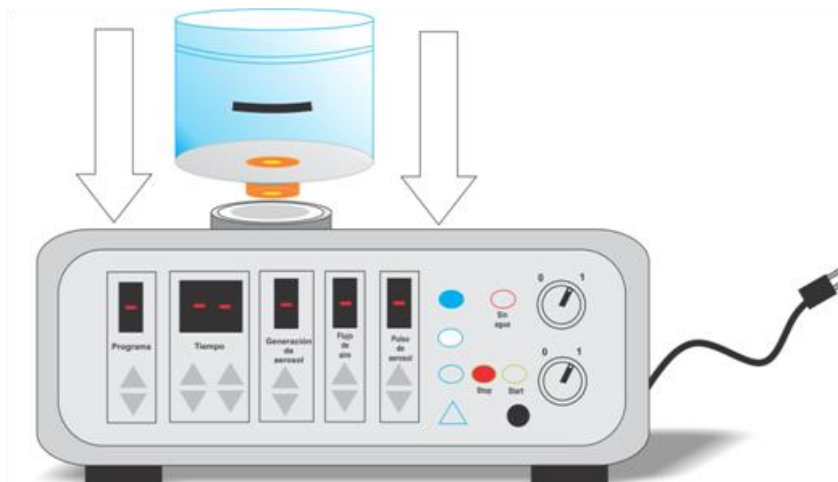


Figura 2.13 Montaje del recipiente de piezo-eléctrico en el nebulizador. Colocar vertical y presionar hasta escuchar un “click”.

- El fondo de una cámara de nebulización (que no sea la que ya está limpia y en desecador que se utilizará en la síntesis) se cierra con una membrana de plástico y ligas.
- La cámara de nebulización se coloca sobre el recipiente del piezo-eléctrico y se le agrega 5 mL de agua destilada. Se colocan tapones de plástico en la alimentación de solución y en la entrada y salida de flujo, figura 2.14.
- Encender el nebulizador y programar solo un minuto de generación de aerosol y pulso de aerosol se deja en uno (el indicador “sin agua” no debe encenderse, de ser así verificar que la cámara del piezo-eléctrico se encuentre bien colocada), inmediatamente se generara un geiser. La ausencia de este indicará que: la toma de corriente eléctrica no es la adecuada (220v) o el equipo tiene una falla que se deberá identificar.

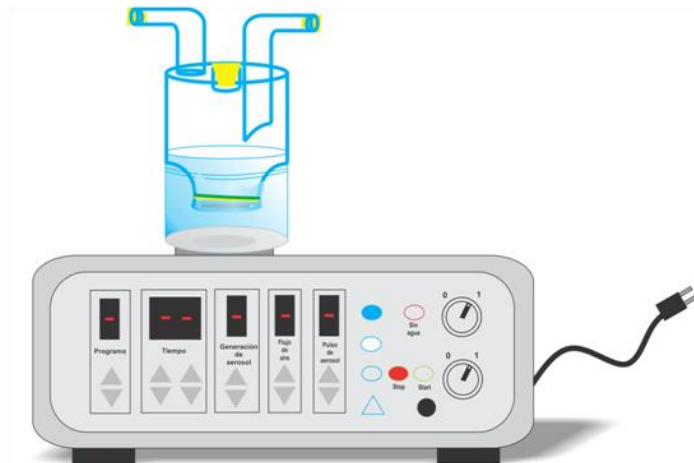


Figura 2.14 Prueba de nebulización con cámara de nebulización sucia armada con la membrana de plástico y con 5 mL de agua destilada.

2.2.3.3 Montaje general del sistema de síntesis de nanotubos de carbono por el método de depósito químico pirolítico y procedimiento de síntesis

Se recomienda esperar mínimo media hora después de finalizar la síntesis antes de abandonar el laboratorio. Si durante la síntesis se presentan fugas (aun después de haber realizado las verificaciones) es de vital importancia evitar respirarlas, provocan (de manera personal) dolores fuertes de cabeza y en ocasiones dolor de estómago, la mejor manera de evitar la inhalación es utilizando una mascarilla de doble filtro. Se debe suspender el flujo de Ar inmediatamente. Enjuagar primero con etanol, nunca enjuagar con agua primero, debido que el ferroceno en solución reacciona con el agua generando una espuma blanca y desprende vapores que irritan el sistema respiratorio.

A continuación se enlistan los pasos a seguir para montar el sistema de síntesis.

1. Conectar el horno tubular y el nebulizador a la toma de corriente de 220 V. No encender.
2. Verte 128 mL de agua destilada en el recipiente del piezo-eléctrico e insertarlo en el nebulizador ya con los soportes para la cámara de nebulización colocados.

3. Tener listos para utilizar el esvel, el tapón de plástico, cinta de teflón, coplees de vidrio, de acero inoxidable y la jeringa, como los que se ilustran en la figura 2.15.

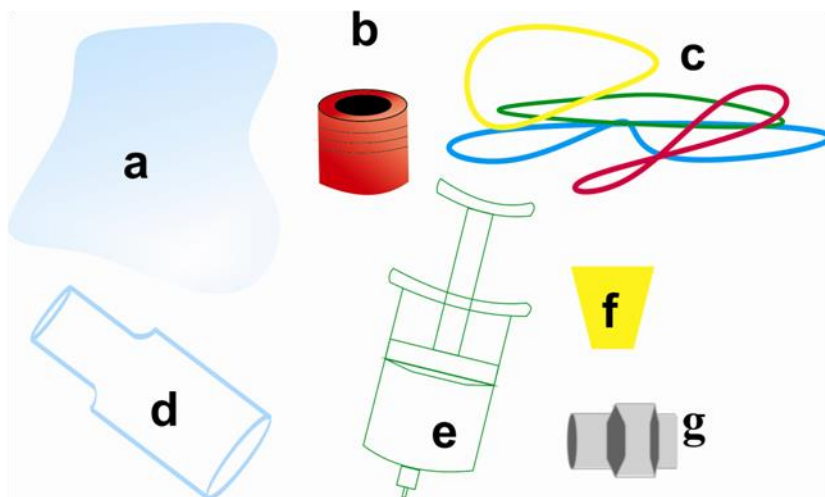


Figura 2.15 Accesorios necesarios para la síntesis de nanotubos de carbono por depósito químico pirolítico. **a**, membrana de plástico, **b** esvel, **c** ligas, **d** coplee de vidrio para cámara de nebulización y tubo de cuarzo de 1/4", **e** jeringa de inyección, **f** tapón y **g** coplee de acero inoxidable.

4. La cámara de nebulización cuenta con dos boquillas: Por la boquilla que tiene una extensión delgada y al interior de la cámara de nebulización es más larga se conecta directamente a la manguera de flujo de Ar. La boquilla cuyo inicio está en la parte superior es la boquilla de salida del flujo de argón con aerosol mientras que la boquilla entre estas dos es por donde se inyecta la solución fuente (boquilla de inyección), por último, la boquilla inferior cuyo diámetro es mayor es donde se coloca la membrana de plástico, figura 2.16.

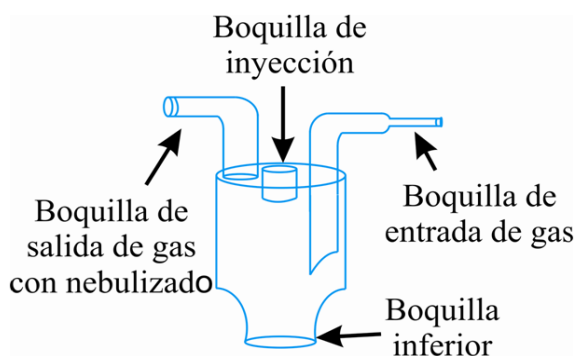


Figura 2.16 Partes de la cámara de nebulización.

5. El fondo de la cámara de nebulización (previamente preparada para la síntesis y guardada en desecador), se sella con una membrana de plástico y se fija con ligas. Para la membrana se utiliza solo una pared de una bolsa de plástico, es necesario formar una especie de cono con la membrana de plástico y se sujeta de con ligas a las paredes externas de la cámara, figura 2.17.

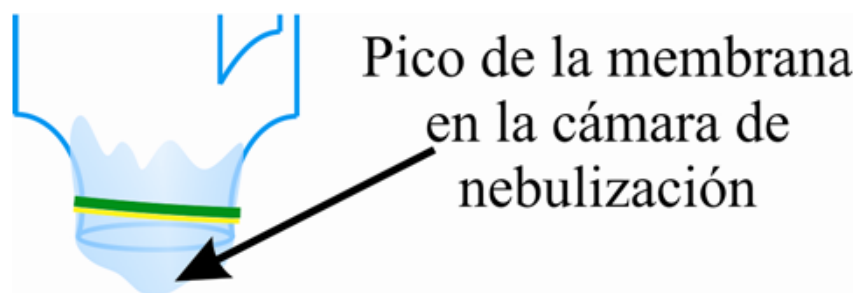


Figura 2.17 En la membrana de plástico colocada en la parte inferior de la cámara de nebulización se deja una especie de pico.

6. Colocar cinta teflón en la rosca de la boquilla de salida de flujo y en la extensión de la boquilla de entrada de gas, con la finalidad de evitar fugas de la solución proveedora de carbono.

7. Roscar el esvel con el coplee de vidrio en la boquilla de salida de flujo.

8. Desarmar el coplee de acero inoxidable e insertar la parte desroscable en la boquilla de entrada de gas. Una vez insertada se coloca un ajuste de manguera dura que impide el deslizamiento del coplee de acero inoxidable, por últimos, armar el coplee, figura 218.

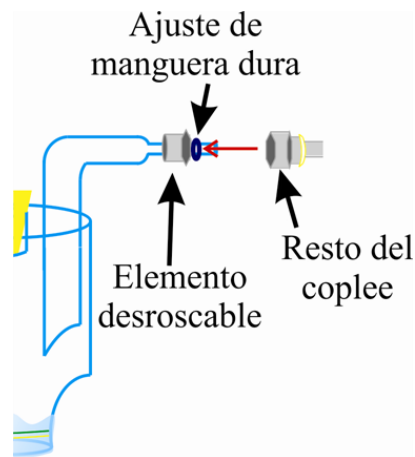


Figura 2.18 Ajuste para la manguera de alimentación de flujo.

9. Colocar el tapón perforado con la aguja de la jeringa, en la figura 2.19 se muestra la cámara de nebulización armada.

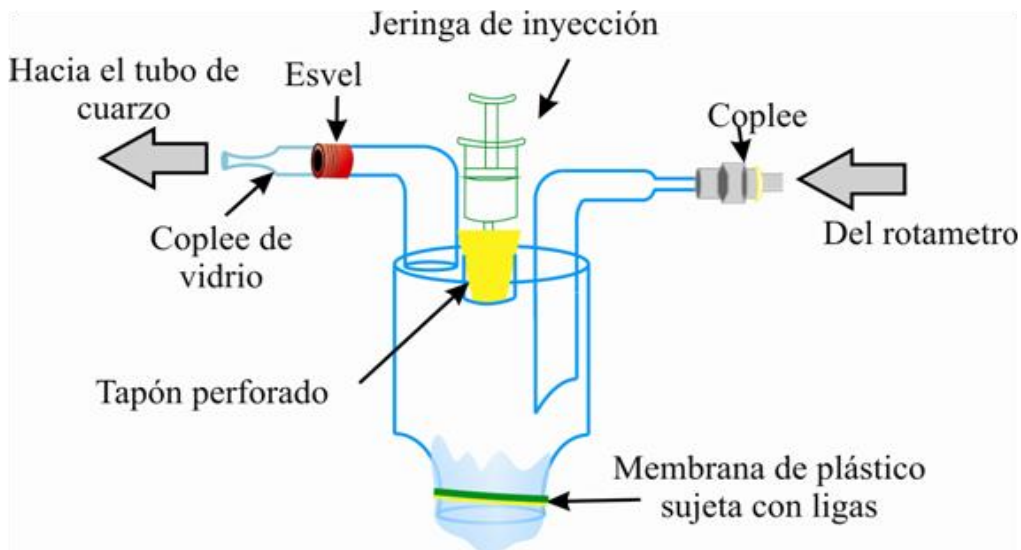


Figura 2.19 Cámara de nebulización armada para síntesis de nanotubos de carbono.

10. La inyección de la solución fuente de carbono se realiza a través de un tapón de goma colocado en el orificio de inyección. Este se perfora por el centro con una aguja de jeringa convencional y, sus paredes se cubren con cinta de teflón. Para iniciar el proceso de la pirolisis se recomienda inyectar solo 5 mL de solución fuente. Si se inyectan más de 15mL a la cámara de nebulización en cualquier tiempo de la síntesis, la neblina cesara y no se lleva a cabo ningún depósito.
11. Montar la cámara de nebulización sobre el recipiente de piezo-eléctrico. Como medida de seguridad la cámara de nebulización se sujeta con cinta adhesiva a la cámara de piezo eléctrico y se realiza una prueba de nebulización, esta vez con las condiciones de experimentación: nueve para generación de aerosol y cinco para pulso de aerosol, el tiempo puede ser cualquiera, un indicador que el equipo está bien armado es que la generación de aerosol es instantánea, ya verificada se apaga el nebulizador.
12. Para la inserción del tubo de cuarzo en el horno se requiere de las tapas de polvo cerámico. Que se colocan en el exterior del horno. Se insertan primero las tapas y a continuación el tubo de cuarzo, se desliza con cuidado y una vez que esté a punto de salir por el otro extremo, se coloca la otra tapa.

13. Se dejan 10 cm del tubo fuera del horno medidos a partir de la carcasa de este. Para evitar perder el ajuste es necesario colocar cinta de teflón en las partes donde el tubo tenga contacto con las tapas de polvo cerámico.
14. La altura del tubo cuarzo dentro del horno y la boquilla de salida del gas y aerosol de la cámara de nebulización, se ajustan para que el sistema sea lo más horizontal posible.
15. Retirar los sellos de parafilm de los extremos del tubo de cuarzo.
16. Ubicado el centro el horno y las posiciones de los sustratos, se deslizan los tres sustratos de cuarzo en el interior del tubo hasta su posición con la ayuda de una cucharilla metálica de 92 cm. En la figura 2.20 se recuerdan las posiciones determinadas a partir del estudio del perfil de temperaturas del horno.

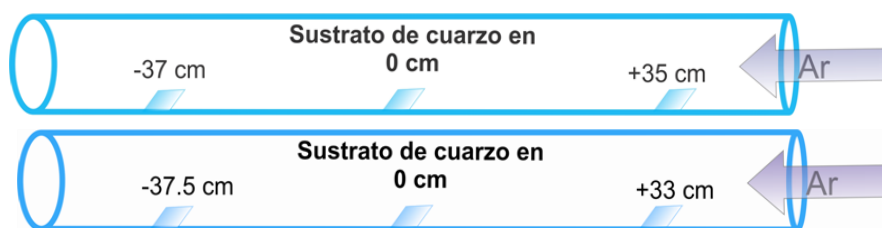


Figura 2.20 En la figura superior se muestra la ubicación de los sustratos para la síntesis a 850 °C y en la parte inferior se muestra la ubicación de los sustratos para la síntesis a 1100 °C.

17. Se acopla entonces el sistema de nebulización con el tubo de cuarzo, colocar cinta de teflón sobre la unión de estos.
18. A la salida del tubo de cuarzo se colocan dos matraces erlenmeyer de 1000 mL comunicados por tramos de manguera de teflón lo suficientemente largos para realizar las conexiones. Los tramos de manguera atraviesan dos tapones de caucho que sellan los matraces. En el primer matraz verter 500 mL de agua destilada y en el segundo 500 mL de agua común. La manguera se inserta unos centímetros sin que llegue a tocar la superficie del líquido, figura 2.21.

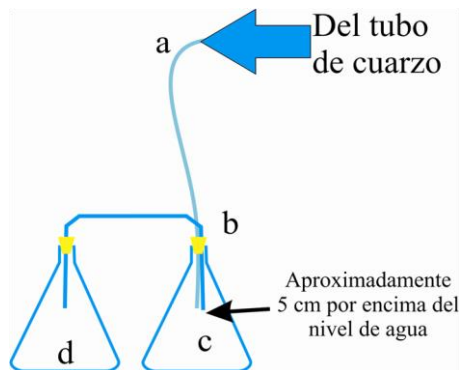


Figura 2.21 Trampas de gases. **a** manguera de teflón, **b** tapón de caucho atravesado por manguera de teflón, matraz erlenmeyer de 1000 mL con 500 mL de agua destilada y **d** matraz erlenmeyer de 1000 mL con 500 mL de agua común. La manguera de teflón se coloca aproximadamente 5 cm arriba de la superficie del agua en ambos matraces.

19. En la figura 2.22 se muestra el equipo de síntesis completamente armado.

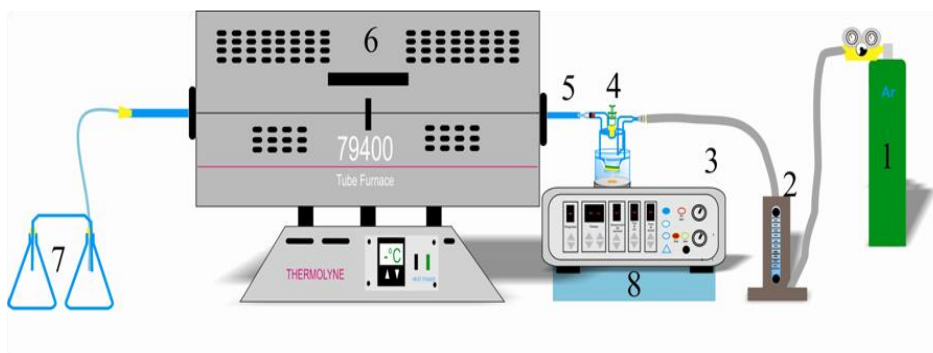


Figura 2.22 Sistema de síntesis de nanotubos de carbono armado. **1** tanque de Ar, **2** rotámetro, **3** nebulizador, **4** cámara de nebulización, **5** tubo de cuarzo, **6** horno tubular, **7** trampas de gases y **8** nivel de nebulizador.

20. Antes de iniciar la nebulización, con fines de detectar cualquier fuga en el sistema se permite el flujo de argón. La presión de salida del tanque de argón se ajusta a 10 PSI y el rotámetro se deja al máximo flujo. Cuando no hay fugas, se ajusta el rotámetro al flujo de operación y se cierra la válvula del tanque de gas.
21. Programar el SP del horno e iniciar el calentamiento presionando “heat”.
22. Cuando no hay fluctuaciones en el “set point” encender el nebulizador y programar en tiempo 90 minutos, generación de aerosol 5 y pulso eléctrico 1, los demás valores se dejan en ceros.

NOTA: si durante la síntesis el indicador de “sin agua” se enciende (sin desmontar ninguna conexión), con extrema precaución levantar ligeramente el recipiente de piezo-eléctrico y se insertar nuevamente. No es necesario verter agua dentro del recipiente de piezo-eléctrico.

23. En cuanto la solución fuente se termine apagar primero el nebulizador sin suspender el flujo de argón.
24. Suspender el flujo después de 15 minutos tomados tras apagar el nebulizador.
25. Suspendidos todos los servicios, en el horno, apagar el interruptor “heat” y dejar que la temperatura en el interior sea igual a la ambiente (aproximadamente 12 horas).
26. Una vez que este a temperatura ambiente el interior del horno proceder a desmontar la cámara de nebulización y la trampa de gases para retirar los sustratos. Es de vital importancia que estos no se contaminen por posibles condensaciones que se presentan en los extremos del tubo. Si existen condensados secar primero con una toalla de papel absorbente.
27. El almacenamiento de los sustratos es dentro bolsas de papel aluminio y dentro de cajas porta muestras, limpiadas previamente con etanol.

2.2 Condiciones de medición de los nanotubos de carbono

En este apartado se presentan las condiciones de medición de las técnicas utilizadas para la caracterización de los productos obtenidos en la síntesis. Las mediciones se llevaron a cabo en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional (CNMN-IPN).

2.3.1 Espectroscopia Raman

El CNMN-IPN cuenta con un espectrómetro Raman de la Marca Horiba Jobin Yvon modelo Labram HR800 con fuentes de excitación láser de 532 nm, 633 nm y 785 nm, figura 2.23.



Figura 2.23 Espectrómetro Raman de la Marca Horiba Jobin Yvon modelo Labram HR800 con fuentes de excitación láser de 532 nm, 633 nm y 785 nm

Las muestras se midieron con las tres líneas de excitación en el rango de 100 a 3500 cm^{-1} . Cada muestra se midió en 3 o 4 puntos de la misma. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido, MEB

Las muestras se caracterizaron morfológicamente en un microscopio electrónico de barrido modelo JSM 7800F marca JEOL, figura 2.24.

Las muestras depositadas sobre sustratos de cuarzo se adhieren con una cinta de carbono a un portamuestra metálico y para mejorar su conductividad se pone un punto de plata que toca a la muestra y al portamuestra. Las muestras en polvo y en forma de maraña se colocada directamente sobre la cinta de carbono adherida al portamuestra. Se observaron zonas diferentes en la muestra con la finalidad de explorar y garantizar la homogeneidad de la misma. Las condiciones de voltaje y corriente que se utilizaron en las mediciones se muestran en las imágenes obtenidas. El equipo operó a un vacío aproximado de 9.6×10^{-4} Pa.

En general, las muestras se observaron entre 1000 y 200000 aumentos.



Figura 2.24 Microscopio electrónico de barrido modelo JSM 7800F marca JEOL.

2.3.3 Difracción de rayos-X, DRX

Las mediciones por DRX se llevaron a cabo en dos difractómetros diferentes. Las muestras DES518524+29.5, DES521124+0, DES5385124+0, DES5411124 Maraña, DES5611213+0, DES57851213+35 y DES58111213+0 se caracterizaron en el difractómetro marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD con un tubo de Rayos X con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 45 kV y 40 mA de potencia.

En el haz incidente se colocó un Espejo de Rayos X para hacer los haces casi paralelos y aumentar la intensidad que incide en la muestra por unidad de área. Se utilizó una apertura de $1/2^\circ$ y $1/32$ para haz rasante. En la óptica difractada se utilizó un detector PIXcel (2.5°) de área para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo.



Figura 2.25 Diffractómetro marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD.

Se realizaron mediciones en geometría de haz rasante (HR) con la posición de la muestra en 0.5° con un barrido del detector de 20 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.05 y un tiempo por paso de 200 s. Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ) y, también barridos de 20 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.05 y un tiempo por paso de 150 s, figura 2.25.

Las muestras DES5385124+0 polvo suelto, DES5411124 maraña molida, DES5611213 maraña -37, DES5611213 Maraña -37 polvo, DES57851213+35 polvo y DES8111213 maraña, se caracterizaron en el diffractómetro Rigaku modelo Miniflex 600, en la geometría Bragg-Bretano θ - 2θ , con fuente de Cu y línea de excitación $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), corriente de 15 mA a 40 V. Las mediciones se realizaron en el intervalo de barrido de 10° a 85° , figura 2.26.



Figura 2.26
Diffractómetro Rigaku modelo Miniflex 600

Capítulo III

Resultados, análisis y discusión

Capítulo III Resultados, análisis y discusión

En este capítulo se presentan inicialmente los perfiles de temperatura obtenidos en el tubo del horno, a las dos temperaturas de síntesis T_s^- . Enseguida se presentan las evidencias de los productos obtenidos en las síntesis. Posteriormente, se presentan los resultados de las caracterizaciones por espectroscopia Raman, difracción de rayos-X y de microscopia electrónica de barrido y su análisis. Finalmente se presenta la discusión de los resultados.

En la síntesis de NTC se obtuvieron muestras sobre sustratos de cuarzo pero también a lo largo del tubo del horno. Las muestras presentaron características físicas diferentes. Por ejemplo, sobre los sustratos de cuarzo se obtuvieron películas opacas y películas reflejantes. A lo largo del tubo se recopilaron polvos, marañas y también películas reflejantes.

De las muestras obtenidas solo se caracterizaron las más representativas de cada corrida experimental.

3.1 Resultados y análisis de resultados

3.1.1 Perfiles de temperatura

Las síntesis de NTC se realizaron a dos temperaturas, T_s^- y T_s^+ . En la tabla 3.1 se muestran las temperaturas con las cuales se construyeron los perfiles de temperatura.

Tabla 3.1
Valores de temperatura obtenidos a las temperaturas de síntesis

<i>Distancia a partir del centro del horno (cm)</i>	$T_s^- = 850\text{ }^\circ\text{C}$	$T_s^+ = 1100\text{ }^\circ\text{C}$
40	283.5	613.3
30	283.5	1098
20	851	1107
10	859.4	1108
0	850	1100
-10	857.2	1104
-20	852.4	1097
-30	828.9	1044
-40	234	650

T_s^- Indica la temperatura de síntesis a baja temperatura.
 T_s^+ indica la temperatura de síntesis a alta temperatura.

En la figura 3.1 se presenta el perfil de temperatura para $T_{S-} = 850\text{ °C}$ y para $T_{S+} = 1100\text{ °C}$ del horno de tubo Thermolyne modelo 79400. En la cual se encontró que el SP para la temperatura de síntesis de 850 °C es en 833 °C y, para el caso de 1100 °C el SP es en 1060 °C . El perfil obtenido se muestra en la figura 3.1. En la cual la línea en color rosa representa el comportamiento de la temperatura de 850 °C en función de la distancia. Es posible apreciar que entre -20 cm y $+20\text{ cm}$ el comportamiento de la temperatura es lineal, pues la variación de temperatura en esta zona es mínima, en consecuencia, se ha establecido este intervalo como zona plana. A partir de -20 cm hacia -40 cm el comportamiento de la temperatura tiende a disminuir, cayendo hasta 240 °C en -40 cm ; sin embargo, es posible apreciar otras temperaturas de interés para el crecimiento de NTC.

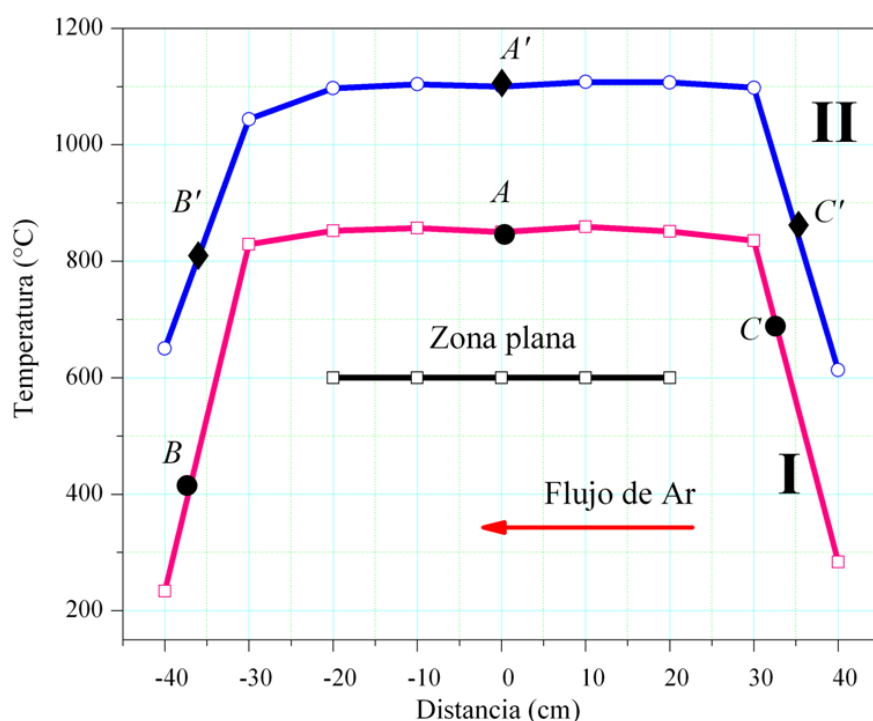


Figura 3.1. Perfil de temperaturas correspondientes al horno tubular Thermolyne modelo 79400 La curva I es para la temperatura de síntesis de 850 °C donde las letras indican la posición de los sustratos de cuarzo $A = 850\text{ °C}$, $B = 550\text{ °C}$ y $C = 400\text{ °C}$. La curva II es para la temperatura de síntesis de 1100 °C , donde las letras indican la posición de los sustratos de cuarzo $A' = 1100\text{ °C}$, $B' = 950\text{ °C}$ y $C' = 750\text{ °C}$.

Se observa que en -35 cm la temperatura es de 500 °C con lo cual es ideal para colocar un sustrato de cuarzo y estudiar los efectos del crecimiento a dicha temperatura. En el intervalo positivo del horno se observa el mismo comportamiento de disminución de temperatura, en este caso se observa que +33 cm la temperatura es de 600 °C, por lo cual se establece como segundo punto de ubicación de los sustratos de cuarzo. El sustrato principal se coloca en la posición cero del tubo de cuarzo.

La línea azul de la figura 3.1 representa el compartimiento de la temperatura a 1100 °C, de igual manera presenta una zona plana en el intervalo de -20 cm a +20 cm, sin embargo la temperatura mínima registrada a 40 cm es de 650 °C y 600 °C en +40 cm abriendo la posibilidad de estudiar el crecimiento de NTC más temperaturas.

Se establece que la ubicación de los sustratos será en -37.5 cm correspondiente a una temperatura de 700 °C, en +33 cm donde la temperatura es de 1000 °C y, por último el sustrato ubicado en la posición cero correspondiente a 1100 °C. En la tabla 3.2 se muestra la ubicación final de los sustratos de cuarzo para la síntesis de nanotubos de carbono.

Tabla 3.2
Ubicación de sustratos de
cuarzo para la síntesis de
NTC

	$T (^{\circ}C)$	$X (cm)$
<i>A</i>	850	0
<i>B</i>	550	35
<i>C</i>	400	-37
<i>A'</i>	1100	0
<i>B'</i>	950	33
<i>C'</i>	750	-37.5

T = temperatura medida con un termopar externo.

X = posición de los sustratos de cuarzo en el tubo del horno

3.1.2 Evidencias de síntesis

En este subcapítulo se presentan las evidencias de los productos obtenidos en las síntesis, las observaciones realizadas y la identificación de los productos obtenidos en cada corrida experimental.

3.1.2.1 Corrida 1

En la figura 3.2 se muestra el tubo de cuarzo después de la síntesis a 850 °C.



Figura 3.2 Evidencia de síntesis de la corrida experimental 1. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = 0 cm, B = +29.5 cm y C = -37 cm.

Observaciones:

- El depósito inició en +34 cm que corresponde a 610 °C. Se observó un depósito negro y una película amarilla-café.
- En el sustrato colocado en +29.5 (836 °C) se depositó una capa gruesa negra.
- En +26 cm (838 °C) se ve una película más gruesa de color café-negro. El color café se va desvaneciendo y en +10 cm (854.8 °C) se observa un depósito negro que va disminuyendo hasta desaparecer en -4 cm (854 °C) y vuelve a aparecer depósito en -10 cm (854 °C), desaparece en -20 cm (854 °C) y aparece en -30 cm (825 °C) desaparece en -35 cm (533 °C).
- Con flujo de 400 mL/min en comparación con 1300 mL/min, posiblemente, el menor flujo de argón permitió el depósito de carbono en cuanto la temperatura alcanzó 610°C y hasta 859 °C
- La presencia de depósito amarillo-café indica la presencia de Fe posiblemente oxidado. El Fe se queda en la primera parte del tubo (entre +15 cm – 854 °C a +34 cm – 603 °C)

De esta corrida experimental se obtuvieron las muestras siguientes:

- | | |
|----------------------------------|---|
| a) DES518524+29.5 | Película oscura sobre sustrato de cuarzo colocado a +29.5 (836 °C) del centro del horno (Muestra seleccionada para mediciones). |
| b) DES518524 POLVOII +32.5 a +15 | Polvo recuperado de la zona entre +15 cm (855 °C) y +32.5 cm (728 °C) |

- c) DES518524-37 Depósito negro, escaso y no uniforme sobre sustrato de cuarzo colocado a -37 cm (407 °C) del centro del horno.
- d) DES518524 POLVO Polvo recuperado de todo el tubo del horno.
- e) DES518524+0 Película sobre sustrato de cuarzo colocado en el centro del horno.

3.1.2.2 Corrida 2

En la figura 3.3 se muestra el tubo de cuarzo obtenido después de la síntesis a 1100°C.

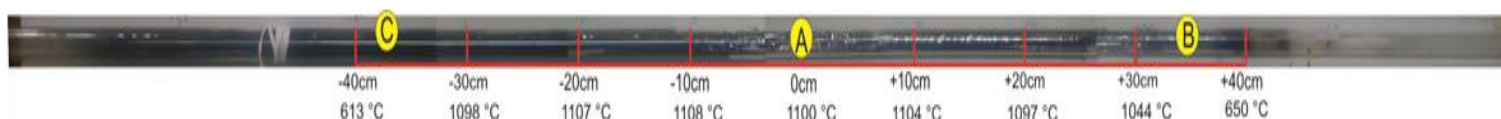


Figura 3.3 Evidencia de síntesis de la corrida experimental 2. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = 0 cm, B = +35 cm y C = -37 cm.

Observaciones:

- El material se empieza a depositar en + 38 cm (711.5 °C) pues se observa una capa delgada.
- A partir de los 37.5 cm y hasta los 29 cm (744 °C – 1001 °C) se observa una película reflejante en la pared del tubo que en su parte posterior es opaca. En los extremos de esta película se observa un depósito opaco.
- A partir de 27 cm (zona plana 1097 °C) existe película reflejante en toda la pared del tubo y se extiende uniformemente hasta -12 cm (1105 °C).
- A partir de los -12 cm y hasta -40 cm (1105 °C – 646 °C) existe un depósito oscuro. Una peculiaridad de este depósito es que no permite ver donde está colocado el sustrato.
- Se deposita material entre -40 cm (646 °C) a -55 cm perdiendo intensidad de color a partir del centímetro 52.
- En esta síntesis no se observa material café ni rojizo.
- En la manguera hacia la trampa de gases quedó polvo negro, es la primera vez que se observó.

De esta corrida experimental se obtuvieron las muestras siguientes:

- a) DES521124-37 Película espejeada sobre sustrato de cuarzo colocado a -37 cm (774 °C) del centro del horno.

- b) DES521124 POLVO de -12 a -55 Película espejeada recuperada de la pared del tubo de la zona entre -12 cm (1105 °C) y -55 cm del centro del horno.
- c) DES521124 POLVO +29 a +0 Película espejeada recuperada de la pared del tubo de la zona entre el centro del horno y -55 cm del centro del horno.
- d) DES521124 POLVO +40 a +32.5 Película espejeada recuperada de la pared del tubo de la zona entre +40 cm y +32.5 cm del centro del horno.
- e) DES521124+0 Película espejeada uniforme sobre sustrato de cuarzo colocado en el centro del horno (muestra seleccionada para mediciones).
- f) DES521124+35 Película espejeada uniforme sobre sustrato de cuarzo colocado a +35 del centro del horno.

3.1.2.3 Corrida 3

En la figura 3.4 se muestra el tubo de cuarzo obtenido después de la síntesis a 850 °C.

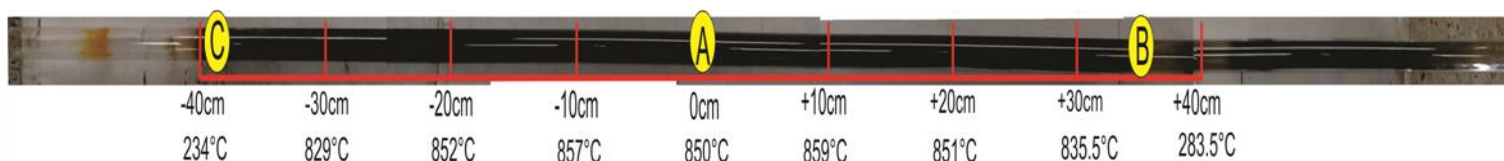


Figura 3.4 Evidencia de síntesis de la corrida experimental 3. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = 0 cm, B = +35 cm y C = -39.5 cm.

Observaciones:

- En +48 cm hasta +46.4 cm se observa un depósito naranja característico de la solución fuente, debido a que en esta zona aún no hay alta temperatura, posiblemente las gotas de la solución llegaron ahí durante la nebulización y no se descomposieron por la temperatura baja.
- A partir del +41 cm se empieza a observar un ligero depósito negro opaco, en +40 cm (234 °C) se asienta ligeramente más la tonalidad opaca.
- A partir de +40 cm (289 °C) el depósito observado es uniforme hasta -34 cm (583 °C), es color negro opaco.
- En -34 cm (583 °C) hasta -44 no se observa depósito en las paredes del tubo, sin embargo el sustrato colocado en -39.5 (269 °C) presenta un depósito opaco.

- En -44 cm hasta -60 cm se vuelve a generar un depósito negro opaco similar al de la zona posterior a este.
- Se generan dos tipos de polvos, uno con consistencia y forma, los segundos son polvos opacos.

Del proceso experimental se recopilieron las siguientes muestras:

- | | |
|-----------------------------|---|
| a) DES5385124-39.5 | Película oscura opaca sobre sustrato de cuarzo colocado a -39.5 cm del centro del horno. |
| b) DES5385124 POLVO RASPADO | Polvo oscuro recuperado a lo largo de las paredes internas del tubo de cuarzo. |
| c) DES5385124 POLVO Suelto | Polvo oscuro recuperado a lo largo del tubo de cuarzo. |
| d) DES5385124+0 | Película oscura sobre sustrato de cuarzo colocada al centro del horno (Muestra seleccionada para medición). |
| e) DES5385124+35 | Película oscura sobre sustrato de cuarzo colocado a +35 cm del centro del horno. |

3.1.2.4 Corrida 4

En la figura 3.5 se muestra el tubo de cuarzo obtenido después de la síntesis a 1100 °C.



Figura 3.5 Evidencia de síntesis de la corrida experimental 4. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = 0 cm, B = +33 cm y C = -37.5 cm.

Observaciones:

- En esta síntesis no se utilizó pulso de aerosol en el nebulizador.
- El depósito se genera de los +8 cm (1105 °C). Entre los +38 cm (712 °C) y +40 cm (609 °C) se observa una leve tonalidad amarillo-café que se sospecha es Fe oxidado.
- De los +38 cm (712 °C) al +29 cm (1099 °C) se observa un depósito oscuro sobre una película espejeada que se forma como a base a este depositó. El depósito es opaco y no se interrumpe.

- De los +29 cm (1099 °C) al 0 cm (1100 °C) se observa una película espejeada formada en las paredes del tubo, esta película es continua hasta los -35 cm. Se asemeja al papel aluminio en color exterior y textura, en su interior se formó un depósito opaco.
- De los centímetros -35 cm (848 °C) al -48 cm se observa un depósito opaco adherido a la pared del tubo.
- De los -48 cm a -55 cm la tonalidad del depósito cambia y se torna negro-café.
- Del centímetro -55 al -67 se observa un depósito café-naranja con pequeños puntos negros dispersos en las paredes del tubo.
- En la trampa de gases se generó una especie de telaraña color negro.
- En esta síntesis se generaron dos tipos de depósitos, el primero en forma de película por un color brillante y por el interior opaco y, una especie de maraña opaca.
- En el sustrato ubicado en posición cero se depositó la maraña opaca.

Del proceso experimental se obtuvieron las muestras siguientes:

- | | |
|------------------------------|--|
| a) DES5411124 Maraña | Maraña recuperada entre zona de +38 cm y -30.5 cm del centro del horno (muestra seleccionada para mediciones). |
| b) DES5411124+33 | Película oscura uniforme sobre sustrato de cuarzo colocado a +33 cm del centro del horno. |
| c) DES5411124-37.5 | Película sobre sustrato de cuarzo colocado a -37.5 cm del centro del horno. |
| d) DES5411124 POLVO +35 a-25 | Polvo recuperado entre zona de +38 cm y -30.5 cm del centro del horno. |
| e) DES5411124+0 | Película oscura uniforme sobre sustrato de cuarzo colocado a 0 cm del horno. |

3.1.2.5 Corrida 5

En la figura 3.6 se muestra el tubo de cuarzo obtenido después de la síntesis a 850 °C.

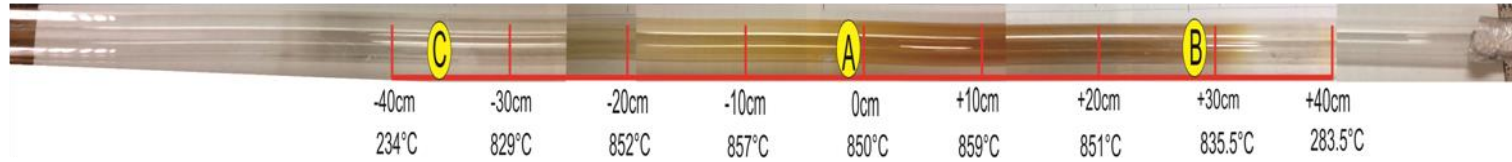


Figura 3.6 Evidencia de síntesis de la corrida experimental 5. No existió depósito en los sustratos, ni polvos que recuperar a lo largo del tubo.

Observaciones:

- A +40 cm (283 °C) el tubo se observa limpio.
- A +30 cm (835.5 °C) se observa un depósito posiblemente de óxido ferroso, pues la tonalidad en esta sección del tubo es naranja-café.
- A +20 cm (851 °C) el color naranja-café se torna más oscura, se va tornando negra.
- A +10 cm (859 °C) se ve el depósito naranja-café con una capa más gruesa y la sombra negra disminuye.
- A 0 cm (850 °C) la capa de depósito naranja-café es más delgada y la sombra negra disminuye todavía más.
- A -10 cm (857 °C) la capa naranja-café se hace más delgada por lo tanto se ve más tenue.
- A -20 cm (852°C) la capa naranja-café disminuye.
- A -30 cm (828.9 °C) se ve una capa gris muy fina.
- A -40 cm (237 °C) se ve una capa gris ligera.
- En -44 cm la capa negra es un poquito más gruesa.
- No existen polvos para recuperar

Del proceso experimental no existió depósito sobre los sustratos, ni polvos que recuperar a lo largo del tubo.

3.1.2.6 Corrida 6

En la figura 3.7 se muestra el tubo de cuarzo obtenido después de la síntesis a 1100 °C.

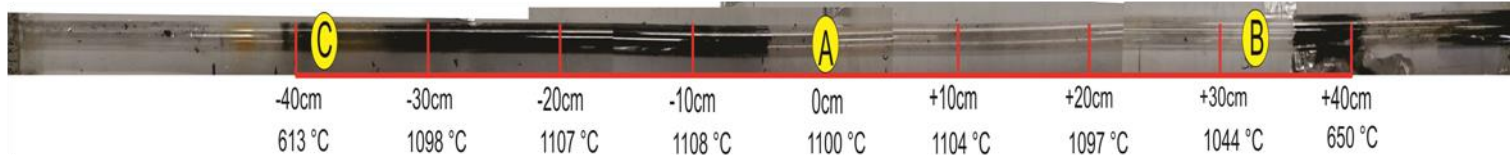


Figura 3.7 Evidencia de síntesis de la corrida experimental 6. Los sustratos de cuarzo se colocaron A = -3.5 cm, B = +33 cm y C = -37.5 cm.

Observaciones:

- Del +44 cm al +41 cm se observe un depósito muy tenue color naranja-café.
- Del +41 cm al +36 cm (817 °C), se observa otro depósito naranja-negro, en los extremos de esta sección la tonalidad es opaca.
- A partir de +36 cm (808 °C) hasta +6 cm (1107 °C) se observa un depósito negro opaco en las paredes del tubo.
- Del +6 cm (1107 °C) hasta -31.5 cm (984 °C) hay una película espejeada parecida al aluminio, se interrumpe en el +31.5 cm (984 °C).
- Del -31.5 cm (984 °C) al -34.5 cm (892 °C) la película se interrumpe pero quedan depósitos.
- Del -34.5 cm (892 °C) a -44 cm se observa nuevamente una película semejante al aluminio.
- Del -44 cm al final del tubo hay un depósito opaco.
- Se generó una maraña en el -37 cm (770 °C).

Del proceso experimental se obtuvieron las muestras siguientes:

- | | | |
|----|--------------------------------|--|
| a) | DES5611213+33 | Película sobre sustrato de cuarzo colocado a -3.5 cm del centro del horno. |
| b) | DES5611213 POLVO 0 a 44 | Polvo recuperado entre zona de +0 cm y +44 cm del centro del horno. |
| c) | DES5611213+0 | Película sobre sustrato de cuarzo colocado a +0 cm del centro del horno. |
| d) | DES5611213 POLVO 2 de 31.5 a 0 | Polvo recuperado entre zona de +31.5 cm y +0 cm del centro del horno. |
| e) | DES5611213 POLVO 3 de 31.5 a 0 | Polvo recuperado entre zona de +31.5 cm y +0 cm del centro del horno. |
| f) | DES5611213 POLVO 4 de 0 a -44 | Polvo recuperado entre zona de +0 cm y -44 cm del centro del horno. |
| g) | DES5611213-37.5 | Película sobre sustrato de cuarzo colocado a -3.5 cm del centro del horno. |
| h) | DES5611213 MARAÑA de -44 a -55 | Maraña recuperada entre zona de -44 cm a -55 cm del centro del horno. |

i) DES5611213 MARAÑA -37

Maraña recuperada a -37 cm del centro del horno (muestra seleccionada para mediciones).

3.1.2.7 Corrida 7

En la figura 3.8 se muestra el tubo de cuarzo obtenido después de la síntesis a 850 °C.

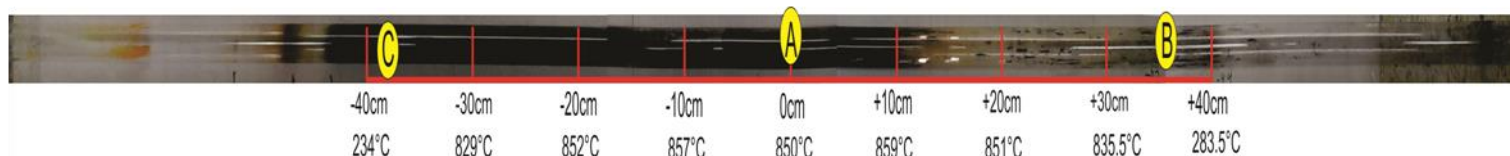


Figura 3.8 Evidencia de síntesis de la corrida experimental 7. Los sustratos de cuarzo se recolectaron de A = -3.5 cm, B = +35 cm y C = -37 cm.

Observaciones:

- Se utilizaron dos trampas de vapor, la primera con agua destilada y la segunda con agua común, se colocó una manguera de salida de gases en la segunda trampa que se insertó en la campana de extracción.
- Se observa un depósito naranja-café a los +41.5 cm.
- A los +40 cm (285 °C) se genera un depósito negro opaco continuo hasta +44 cm.
- No se observan polvos en las trampas de gases.
- El polvo recuperado se desprende fácilmente de las paredes del tubo, tiene un poco de carga magnética, por la presencia del Fe, pues al manipularlo con herramientas de acero se pega levemente.
- En los sustratos hay depósito negro opaco que se desprende fácilmente.

Del proceso experimental se recopilaron las siguientes muestras:

- | | | |
|----|---------------------------|--|
| a) | DES57851213 POLVO 0 A +44 | Polvo recuperado entre zona de +0 cm a +44 cm del centro del horno. |
| b) | DES57851213+35 | Película sobre sustrato de cuarzo colocado a +35 cm del centro del horno (muestra seleccionada para mediciones). |
| c) | DES57851213-37 | Película sobre sustrato de cuarzo colocado a -37 cm del centro del horno. |
| d) | DES57851213+0 | Película sobre sustrato de cuarzo colocado a +0 cm del centro del horno. |

3.1.2.8 Corrida 8

En la figura 3.9 se muestra el tubo de cuarzo obtenido después de la síntesis a 1100 °C.

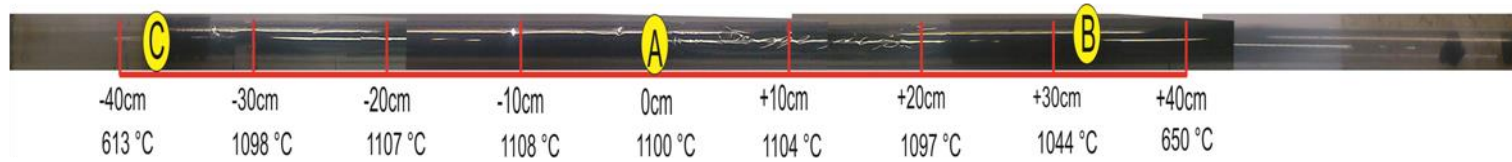


Figura 3.9 Evidencia de síntesis de la corrida experimental 8. Los sustratos de cuarzo se recolectaron de A = -3.5 cm, B = +35 cm y C = -37 cm.

Observaciones:

- Se observa depósito en +39.2 cm (654 °C), el depósito es opaco hasta +34.7cm (876 °C).
- En los +34.7 cm (876 °C) hay 2 cm en donde hay una película que cubre solo la mitad del tubo.
- De la distancia +32.7 (979 °C) a la -15 cm (1100 °C) existe una película espejeada parecida al aluminio, y sobre esta existe depósito oscuro. EN el extremo del tubo por donde sale el flujo, quedó una muestra en forma de maraña, que se generó seguramente a 850 °C.
- De los -15 cm (1100 °C) empieza inmediatamente un depósito opaco.
- De -44 cm al final del tubo hay pequeñas partículas.
- Existen polvos en la trampa de vapor.
- En los sustratos se observa poco depósito. En el sustrato de la posición cero se ve espejeado.
- Los polvos recuperados tienen consistencia de esponja suave.

Del proceso experimental se recopilaron las muestras siguientes:

- | | | |
|----|------------------------------|--|
| a) | DES5811213-37.5 | Película sobre sustrato de cuarzo colocado a -37.5 cm del centro del horno. |
| b) | DES5811213 POLVO -15 a -55 | Polvo con película espejeada, recuperado entre zona de -15 cm a -55 cm del centro del horno. |
| c) | DES5811213 POLVO +32.7 a -15 | Polvo con película espejeada, recuperado entre zona de +32.7 cm a -15 cm del centro del horno. |
| d) | DES5811213 POLVO +44 a +32.7 | Polvo con película espejeada, recuperado entre zona de +44 cm a |

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez
+32.7 cm del centro del horno.

- e) DES58111213+0 Película sobre sustrato de cuarzo colocado en el centro del horno.
- f) DES58111213+33 Película sobre sustrato de cuarzo colocado a +33 cm del centro del horno
- g) DES58111213 Maraña Muestra en forma de maraña recuperada en el extremo donde salió el flujo de argón.

En la tabla 3.3 se presenta un resumen de las muestras obtenidas en la síntesis de NTC por depósito químico pirolítico

Tabla 3.3 Resumen de las muestras obtenidas en la síntesis de nanotubos de carbono por depósito químico pirolítico.					
Corrida	Muestra	T_s (°C)	C (mg/mL)	f (mL/min)	Observaciones
1	DES518524+29.5	836	2	400	Película oscura
1	DES518524	836	2	400	Polvo oscuro
2	DES521124+0	1100	2	400	Película espejeada sobre sustrato
2	DES521124	1100	2	400	Película espejeada
3	DES538124+0	850	12	400	Película oscura
3	DES538124	850	12	400	Polvo oscuro, muestra en forma de fibras y otra en forma de tela
4	DES541124 maraña	1100	12	400	Maraña
4	DES541124	1100	2	400	Polvo oscuro sobre película espejeada
5	DES5585213	850	2	1300	No hubo depósito
6	DES56111213 MARAÑA -37	1100	2	1300	Maraña
6	DES56111213	1100	2	1300	Polvo oscuro sobre película espejeada
7	DES57851213+35	850	12	1300	Polvo oscuro sobre sustrato de cuarzo
7	DES57851213+35	850	12	1300	Polvo oscuro sobre el tubo de cuarzo
8	DES58111213 maraña	1100	12	1300	Maraña
8	DES58111213	1100	12	1300	Polvo con película espejeada

3.1.3 Caracterización por espectroscopia Raman (ER)

Se presentan los espectros Raman de las muestras obtenidas en la síntesis por depósito químico pirolítico para obtener nanotubos de carbono.

Las muestras se midieron con las líneas de excitación de *532 nm*, *633 nm* y *785 nm*. Cada muestra se midió en 3 o 4 puntos de la misma. De cada corrida experimental se seleccionaron muestras representativas.

Inicialmente se presentan los resultados de cada corrida experimental obtenidos en diferentes puntos de la muestra y con cada una de las líneas de excitación. Se realiza el análisis y discusión de las bandas observadas.

Posteriormente, se presentan los espectros obtenidos con las tres líneas de excitación de las muestras representativas agrupadas en una figura para cada corrida experimental. Se realiza el análisis y discusión de estos resultados.

3.1.3.1 Resultados del análisis de las bandas en diferentes puntos de la muestra para cada línea de excitación

i. **Corrida 1, DES518524**

Sus condiciones de síntesis fueron: $T_s = 850\text{ °C}$, $C = 2\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$. Como muestra representativa de esta corrida y para su caracterización se seleccionó la muestra DES518524+29.5 sobre sustrato de cuarzo.

La figura 3.10 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 532 nm . En la figura 3.11 se observa en detalle el espectro del punto “b”.

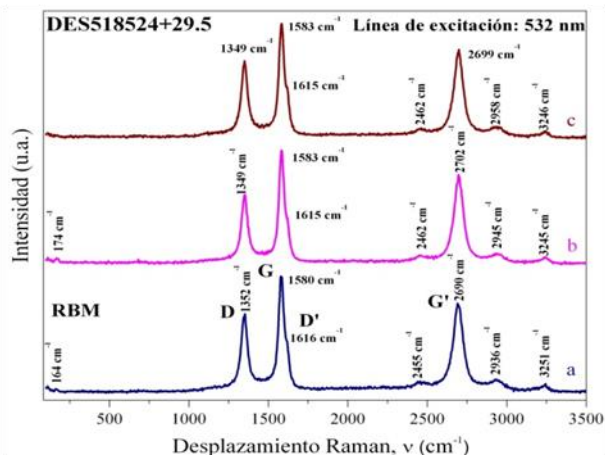


Figura 3.10 Espectro Raman de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 532 nm , en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ °C}$, $C = 2\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.

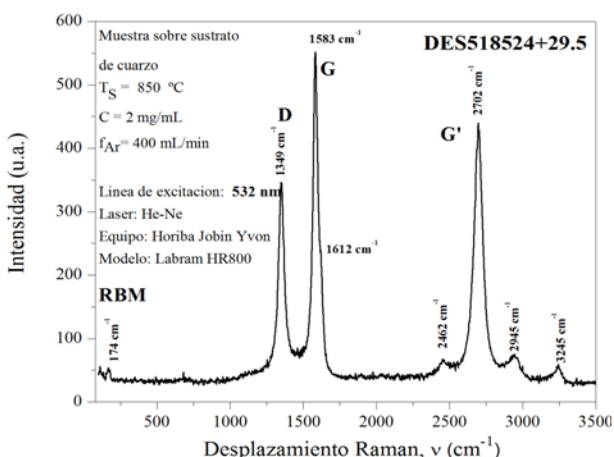


Figura 3.11 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 532 nm .

La figura 3.12 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 633 nm . En la figura 3.13 se observa en detalle el espectro del punto “b”.

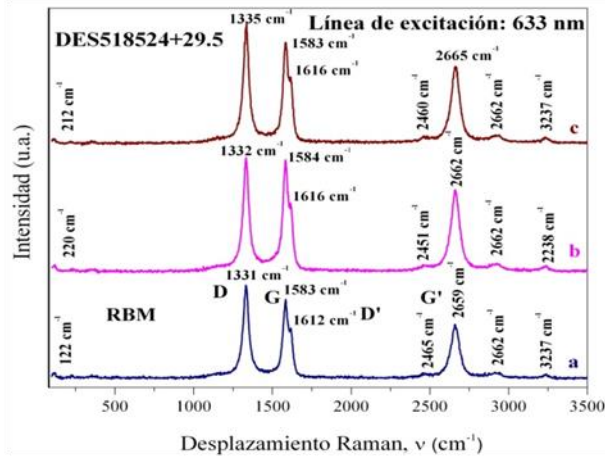


Figura 3.12 Espectro Raman de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 633 nm , en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 2\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.

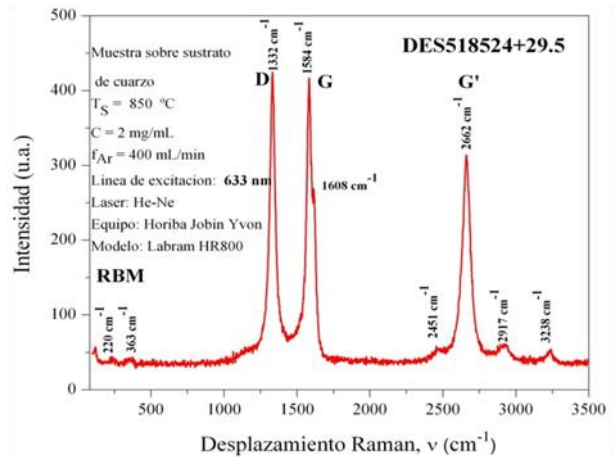


Figura 3.13 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 633 nm .

La figura 3.14 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 785 nm. La figura 3.15 presenta en detalle el espectro del punto “c”.

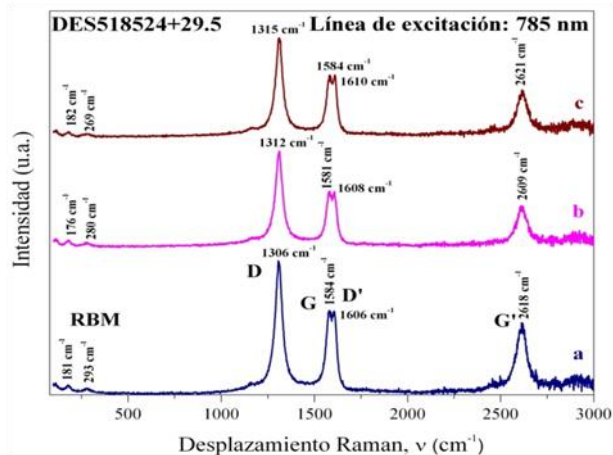


Figura 3.14 Espectro Raman de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850$ °C, $C = 2$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.

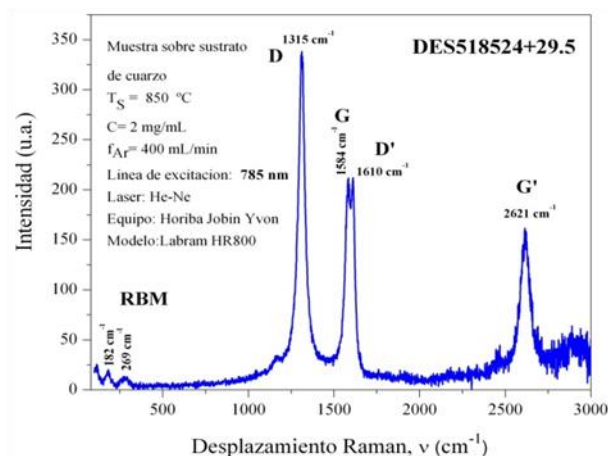


Figura 3.15 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES518524+29.5 obtenido con la línea de excitación de 785 nm.

En las figuras 3.10, 3.12 y 3.14 se puede ver que el perfil de los tres espectros es igual, por lo que se deduce que la muestra es homogénea.

ii. **Corrida 2, DES521124**

Sus condiciones de síntesis fueron: $T_s = 1100$ °C, $C = 2$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min. Como muestra representativa de esta corrida y para su caracterización se seleccionó la muestra DES521124+0 sobre sustrato de cuarzo.

La figura 3.16 presenta los espectros, obtenidos en cuatro puntos (a, b, c y d) con la línea de excitación de 532 nm. En la figura 3.17 se observa en detalle el espectro del punto “d”.

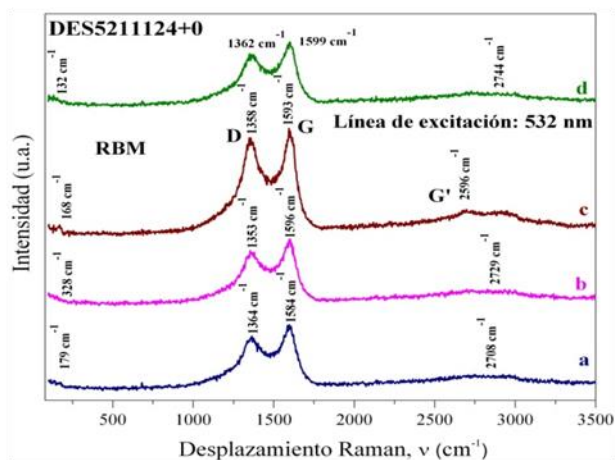


Figura 3.16 Espectro Raman de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 532 nm, en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 12$ mg/mL y $f_{Ar} = 400$ mL/min.

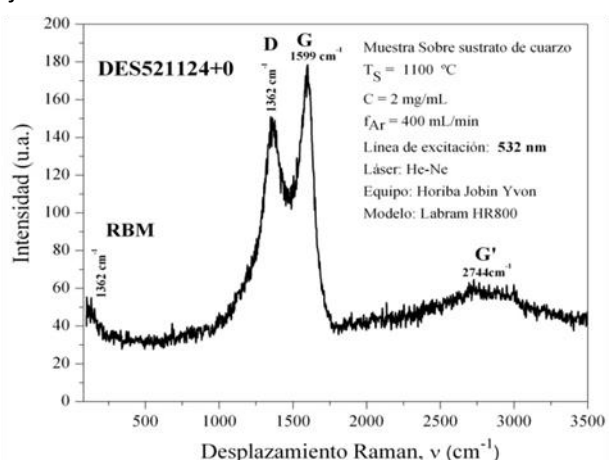


Figura 3.17 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 532 nm.

La figura 3.18 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 633 nm. En la figura 3.19 se observa en detalle el espectro del punto “a”.

La figura 3.20 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 785 nm. La figura 3.21 presenta en detalle el espectro del punto “a”.

En las figuras 3.16, 3.18 y 3.20 se puede ver que el perfil de los tres espectros es igual, por lo que se deduce que la muestra es homogénea.

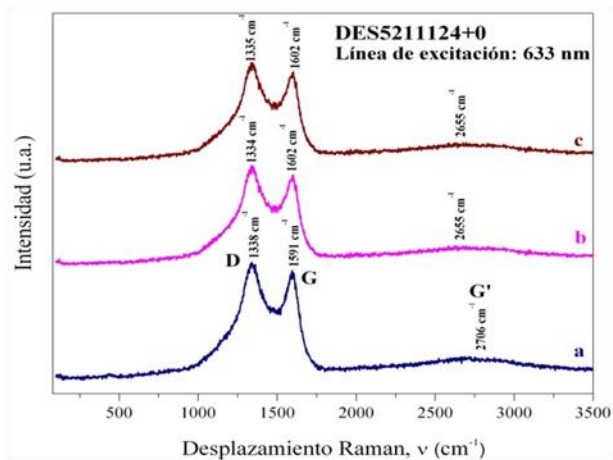


Figura 3.18 Espectro Raman de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 633 nm , en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ °C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.

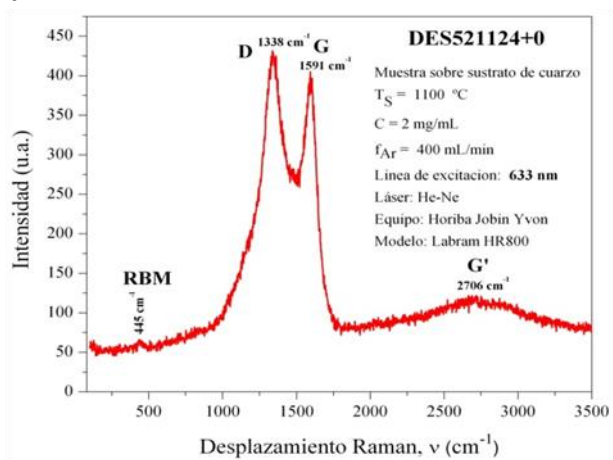


Figura 3.19 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 633 nm .

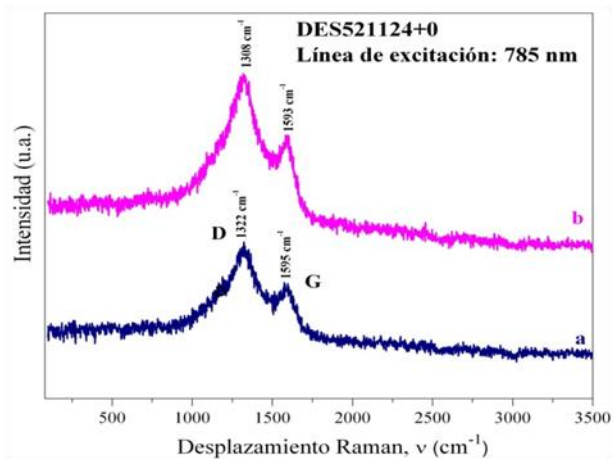


Figura 3.20 Espectro Raman de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 785 nm , en dos puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ °C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.

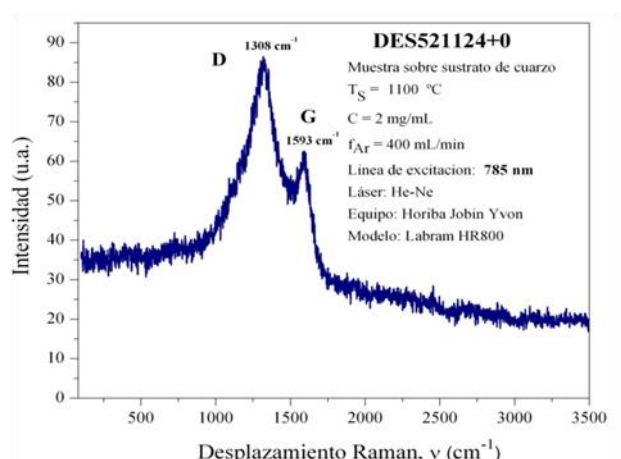


Figura 3.21 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5211124+0 obtenido con la línea de excitación de 785 nm .

iii. **Corrida 3, DES5385124**

Sus condiciones de síntesis fueron: $T_s = 850^\circ\text{C}$, $C = 12 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400 \text{ mL/min}$. Como muestra representativa de esta corrida y para su caracterización se seleccionó la muestra DES5385124+0 sobre sustrato de cuarzo.

La figura 3.22 presenta los espectros, obtenidos en cuatro puntos (a, b, c y d) con la línea de excitación de 532 nm . En la figura 3.23 se observa en detalle el espectro del punto “d”.

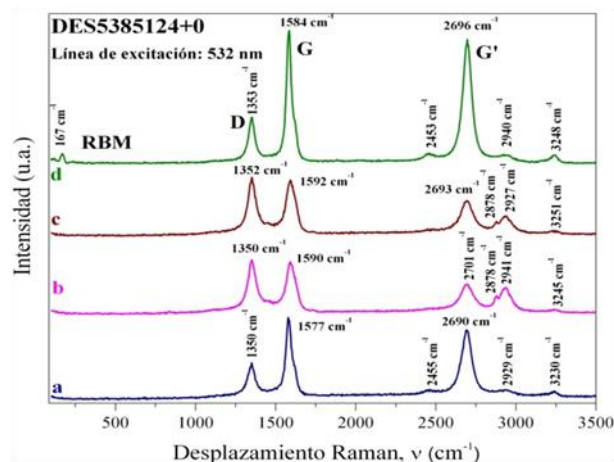


Figura 3.22 Espectro Raman de la muestra DES385124+0 obtenido con la línea de excitación de 532 nm , en cuatro puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850^\circ\text{C}$, $C = 12 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400 \text{ mL/min}$.

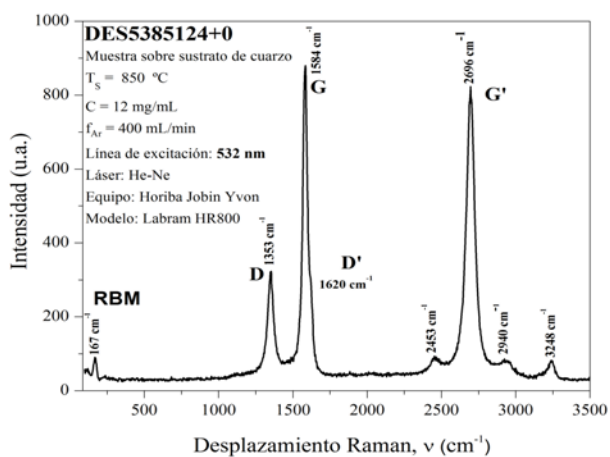


Figura 3.23 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5385124+0 obtenido con la línea de excitación de 532 nm .

La figura 3.24 presenta los espectros, obtenidos en cuatro puntos (a, b, c y d) con la línea de excitación de 633 nm . En la figura 3.25 se observa en detalle el espectro del punto “a”.

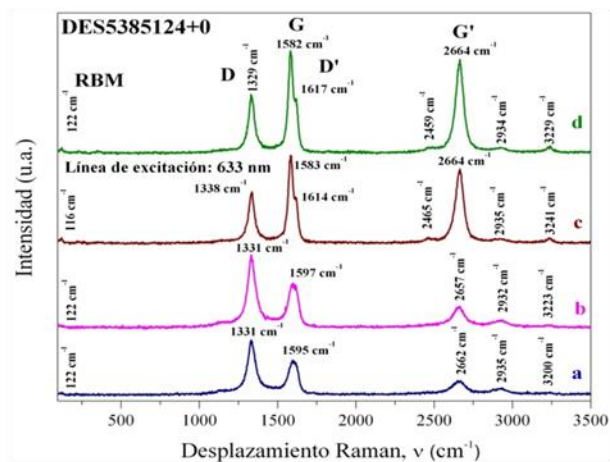


Figura 3.24 Espectro Raman de la muestra DES385124+0 obtenido con la línea de excitación de 633 nm , en cuatro puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.

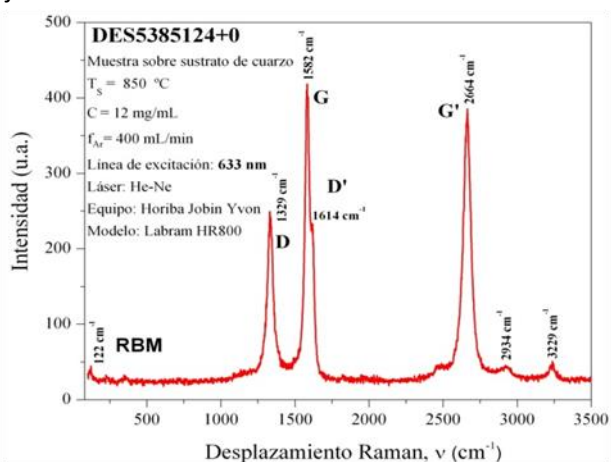


Figura 3.25 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5385124+0 obtenido con la línea de excitación de 633 nm .

La figura 3.26 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 785 nm . La figura 3.27 presenta en detalle el espectro del punto “a”.

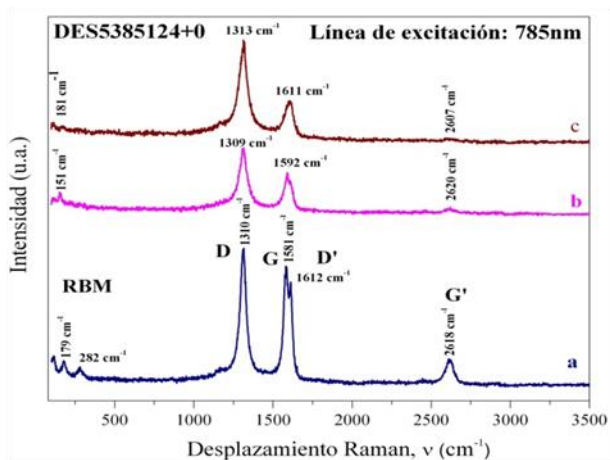


Figura 3.26 Espectro Raman de la muestra DES385124+0 obtenido con la línea de excitación de 785 nm , en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenido de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.

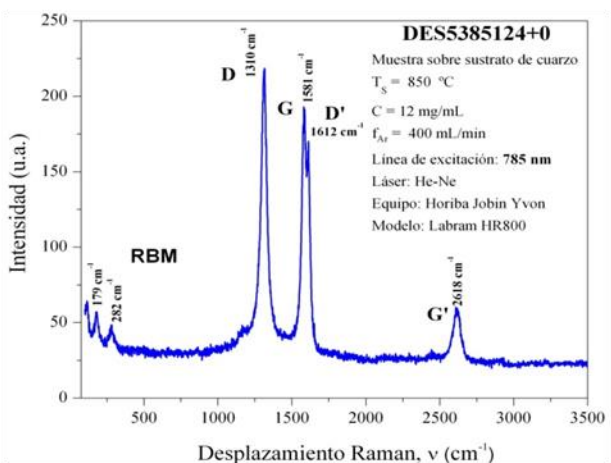


Figura 3.27 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5385124+0 obtenido con la línea de excitación de 785 nm .

En las figuras 3.22, 3.24 y 3.26 se puede ver que el perfil de los tres espectros es igual, por lo que se deduce que la muestra es homogénea.

iv. **Corrida 4, DES5411124**

Sus condiciones de síntesis fueron: $T_s = 1100^\circ\text{C}$, $C = 12 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400 \text{ mL/min}$. Como muestra representativa de esta corrida y para su caracterización se seleccionó la muestra DES5411124 Maraña.

La figura 3.28 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b, y c) con la línea de excitación de 532 nm . En la figura 3.29 se observa en detalle el espectro del punto “b”.

La figura 3.30 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 633 nm . En la figura 3.31 se observa en detalle el espectro del punto “b”.

La figura 3.32 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 785 nm . La figura 3.33 presenta en detalle el espectro del punto “c”.

En las figuras 3.28, 3.30 y 3.32 se puede ver que el perfil de los tres espectros es igual, por lo que se deduce que la muestra es homogénea.

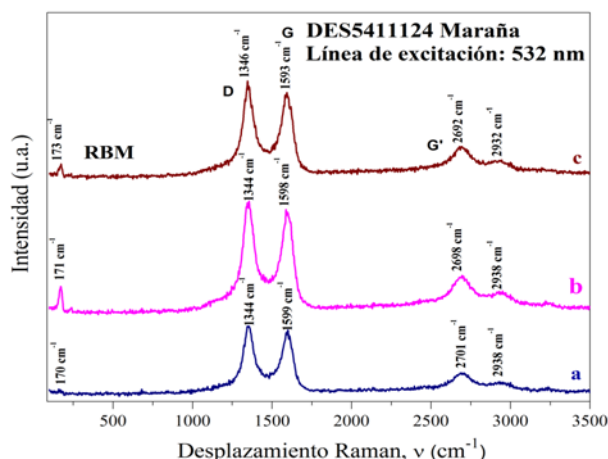


Figura 3.28 Espectro Raman de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 532 nm , en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100^\circ\text{C}$, $C = 12 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400 \text{ mL/min}$.

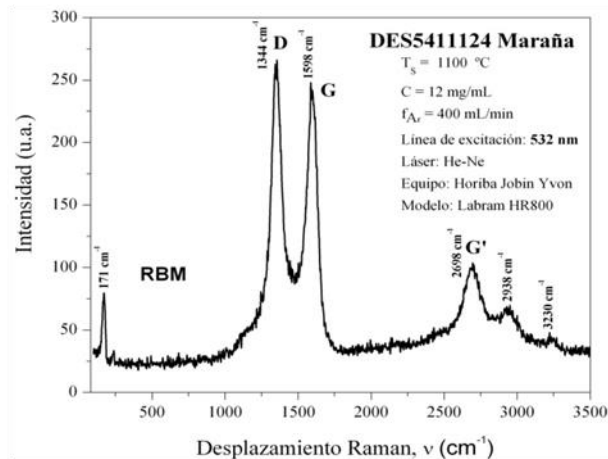


Figura 3.29 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 532 nm .

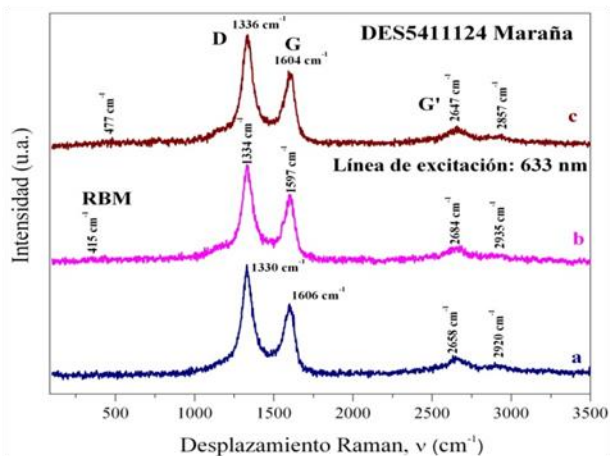


Figura 3.30 Espectro Raman de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 633 nm , en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ °C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.

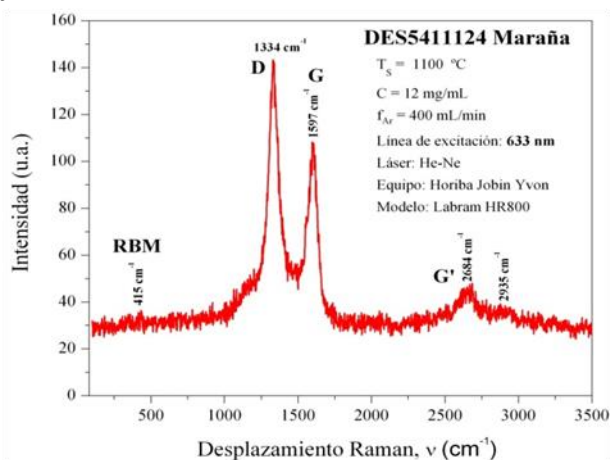


Figura 3.31 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 633 nm .

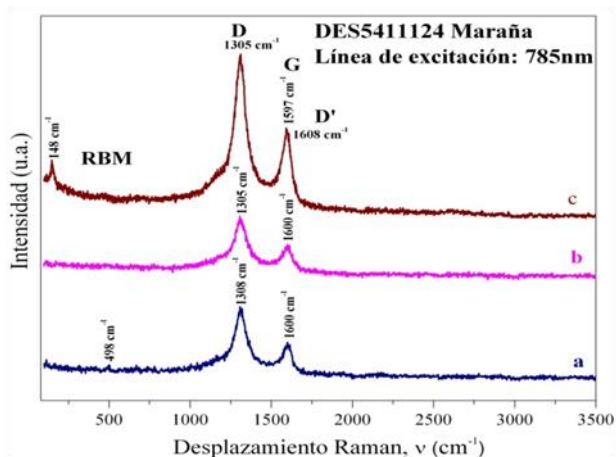


Figura 3.32 Espectro Raman de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 785 nm , en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ °C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400\text{ mL/min}$.

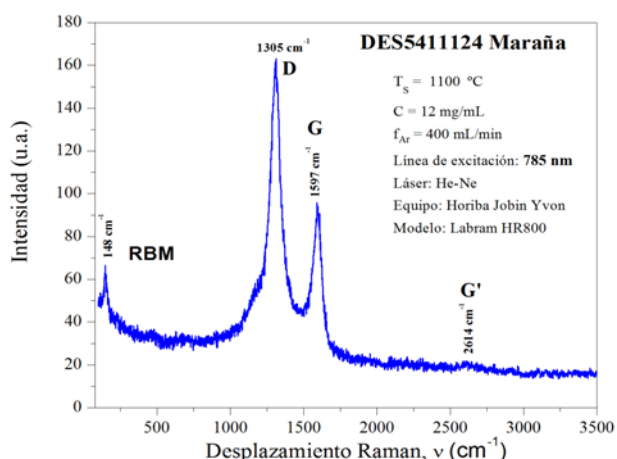


Figura 3.33 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5411124 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 785 nm .

v. **Corrida 6, DES5611213**

Sus condiciones de síntesis fueron: $T_s = 1100^\circ\text{C}$, $C = 2 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 400 \text{ mL/min}$. Como muestra representativa de esta corrida y para su caracterización se seleccionó la muestra DES5611213 Maraña -37.

La figura 3.34 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b, y c) con la línea de excitación de 532 nm . En la figura 3.35 se observa en detalle el espectro del punto “b”.

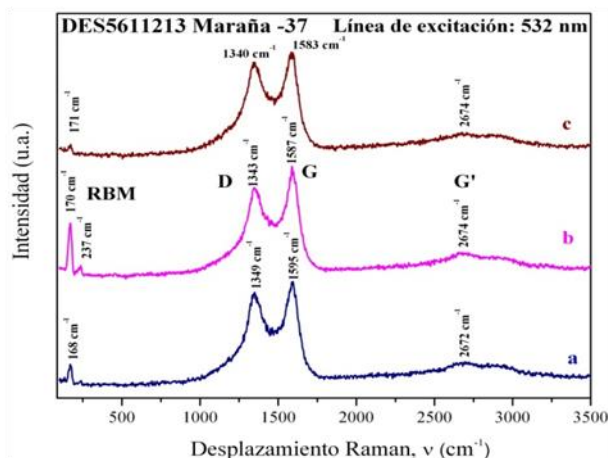


Figura 3.34 Espectro Raman de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 532 nm , en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100^\circ\text{C}$, $C = 2 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300 \text{ mL/min}$.

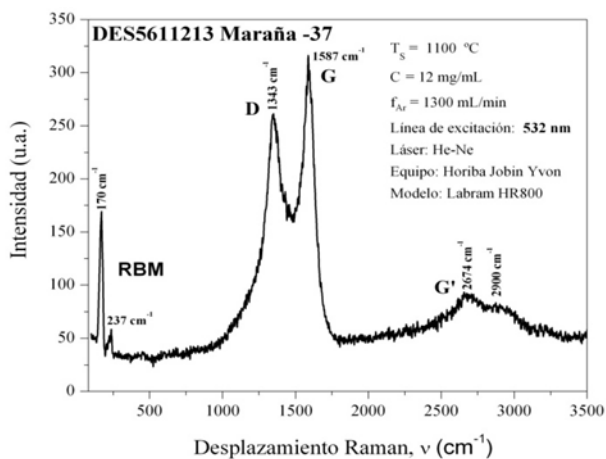


Figura 3.35 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 532 nm .

La figura 3.36 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 633 nm . En la figura 3.37 se observa en detalle el espectro del punto “b”.

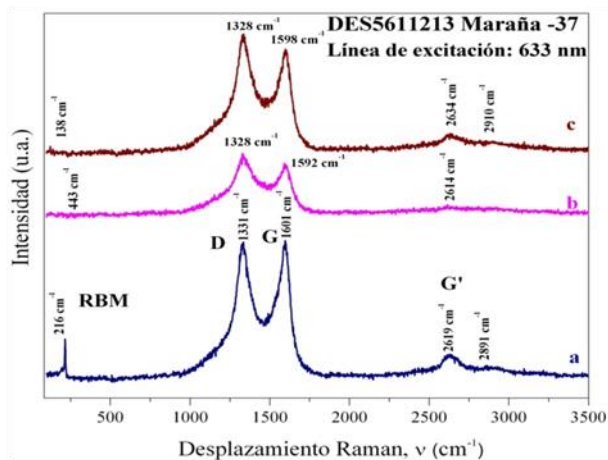


Figura 3.36 Espectro Raman de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 633 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 2$ mg/mL y $f_{Ar} = 1300$ mL/min.

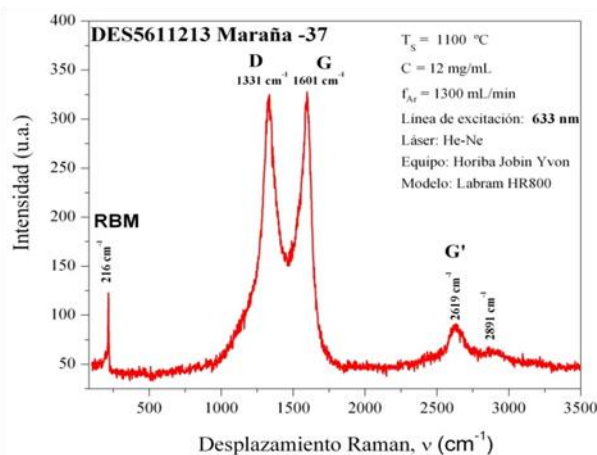


Figura 3.37 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 633 nm.

La figura 3.38 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 785 nm. La figura 3.39 presenta en detalle el espectro del punto “c”.

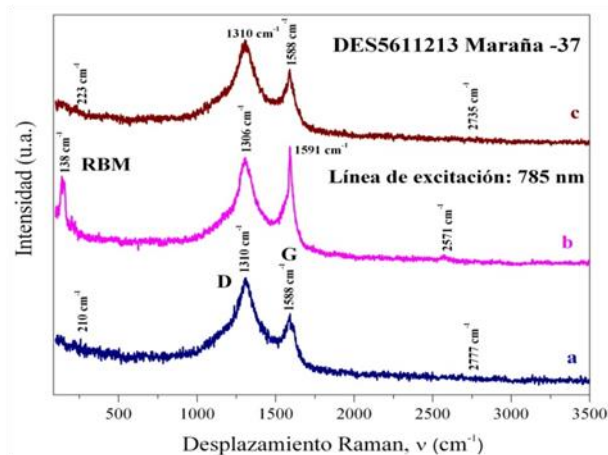


Figura 3.38 Espectro Raman de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 785 nm, en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100$ °C, $C = 2$ mg/mL y $f_{Ar} = 1300$ mL/min.

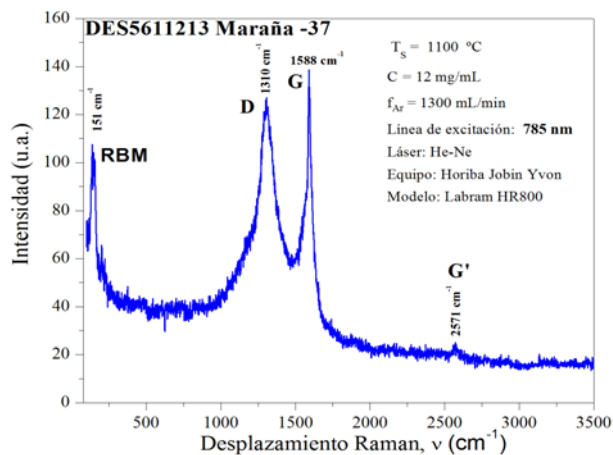


Figura 3.39 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES5611213 MARAÑA -37 obtenido con la línea de excitación de 785 nm.

En las figuras 3.34, 3.36 y 3.38 se puede ver que el perfil de los tres espectros es igual, por lo que se deduce que la muestra es homogénea.

vi. **Corrida 7, DES57851213**

Sus condiciones de síntesis fueron: $T_s = 850^\circ\text{C}$, $C = 12 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 13 \text{ mL/min}$. Como muestra representativa de esta corrida y para su caracterización se seleccionó la muestra DES57851235+35 y sobre sustrato de cuarzo.

La figura 3.40 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b, y c) con la línea de excitación de 532 nm . En la figura 3.41 se observa en detalle el espectro del punto “b”.

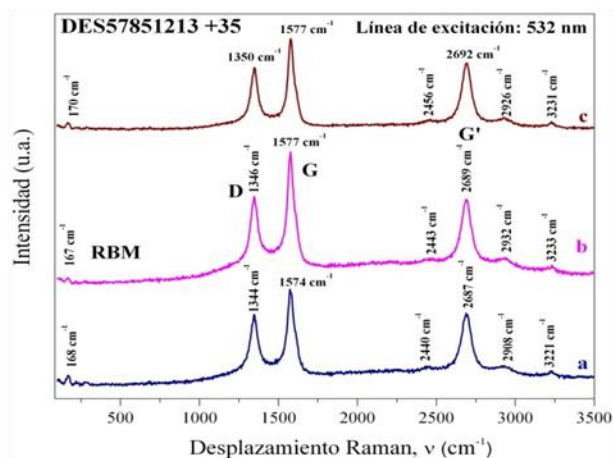


Figura 3.40 Espectro Raman de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 532 nm , en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 850^\circ\text{C}$, $C = 12 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300 \text{ mL/min}$.

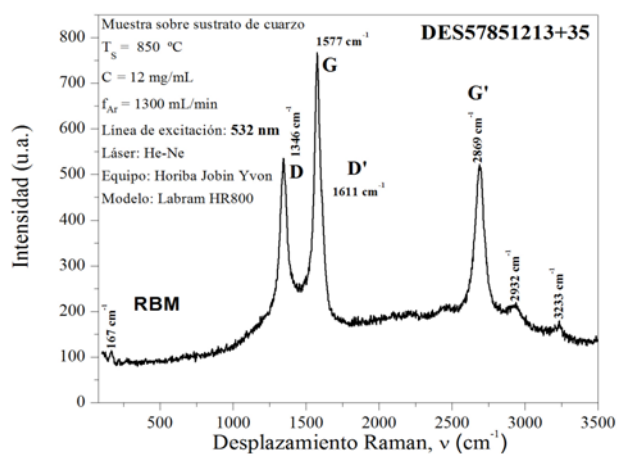


Figura 3.41 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 532 nm .

La figura 3.42 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 633 nm . En la figura 3.43 se observa en detalle el espectro del punto “a”.

La figura 3.44 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 785 nm . La figura 3.45 presenta en detalle el espectro del punto “b”.

En las figuras 3.40, 3.42 y 3.44 se puede ver que el perfil de los tres espectros es igual, por lo que se deduce que la muestra es homogénea.

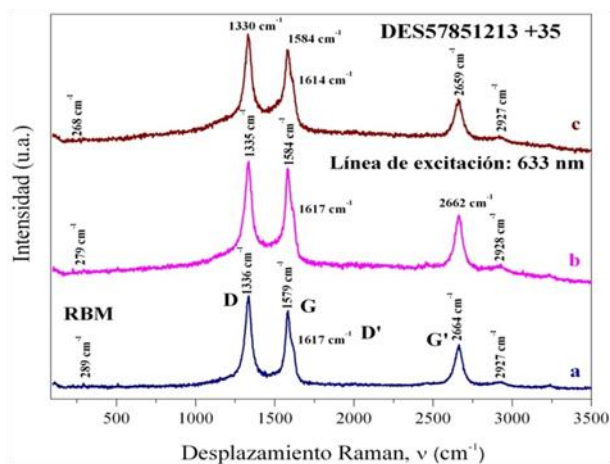


Figura 3.42 Espectro Raman de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 633 nm , en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ °C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.

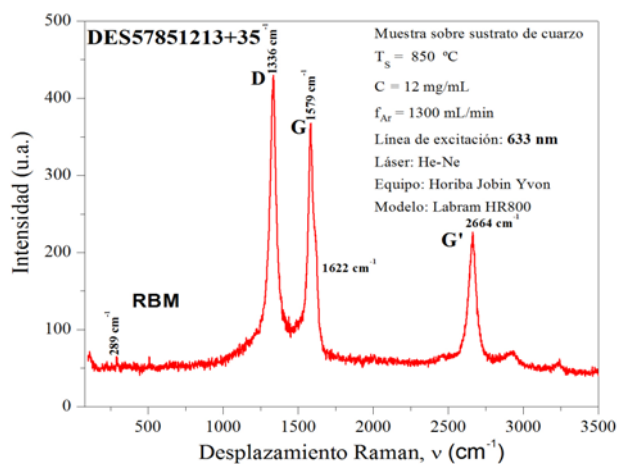


Figura 3.43 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 633 nm .

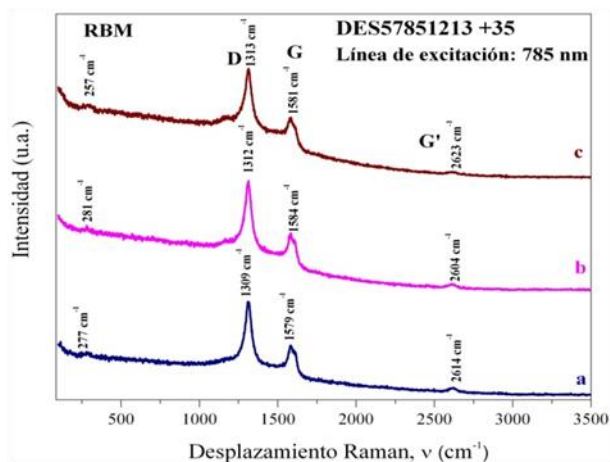


Figura 3.44 Espectro Raman de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 785 nm , en tres puntos diferentes del sustrato de cuarzo, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 850\text{ °C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.

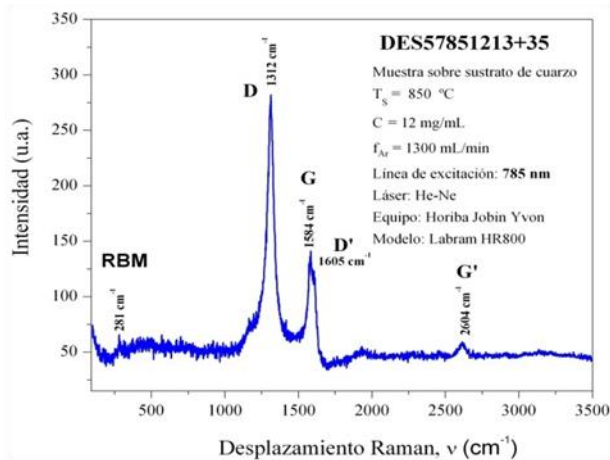


Figura 3.45 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES57851213+35 obtenido con la línea de excitación de 785 nm .

vii. **Corrida 8, DES58111213**

Sus condiciones de síntesis fueron: $T_s = 1100^\circ\text{C}$, $C = 12 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 13 \text{ mL/min}$. Como muestra representativa de esta corrida y para su caracterización se seleccionó la muestra DES57851235+35 y sobre sustrato de cuarzo.

La figura 3.46 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b, y c) con la línea de excitación de 532 nm . En la figura 3.47 se observa en detalle el espectro del punto “c”.

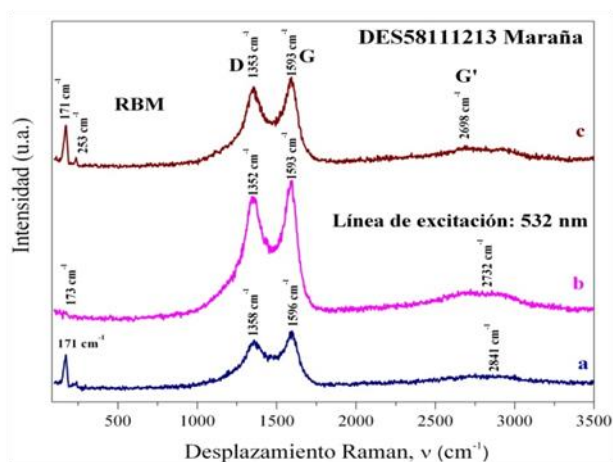


Figura 3.46 Espectro Raman de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 532 nm , en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100^\circ\text{C}$, $C = 12 \text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300 \text{ mL/min}$.

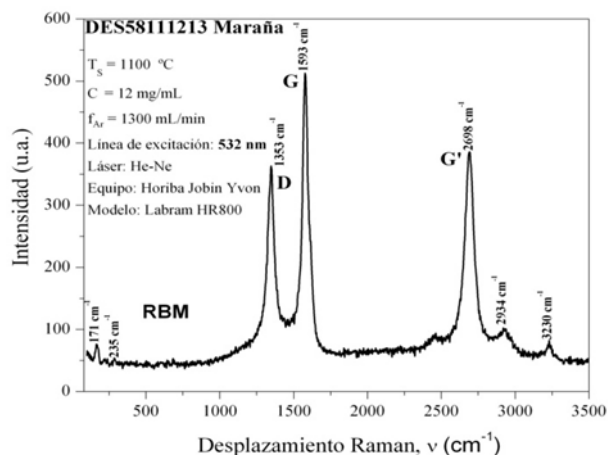


Figura 3.47 Espectro Raman que aporta mayor información del a muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 532 nm .

La figura 3.48 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 633 nm . En la figura 3.49 se observa en detalle el espectro del punto “c”.

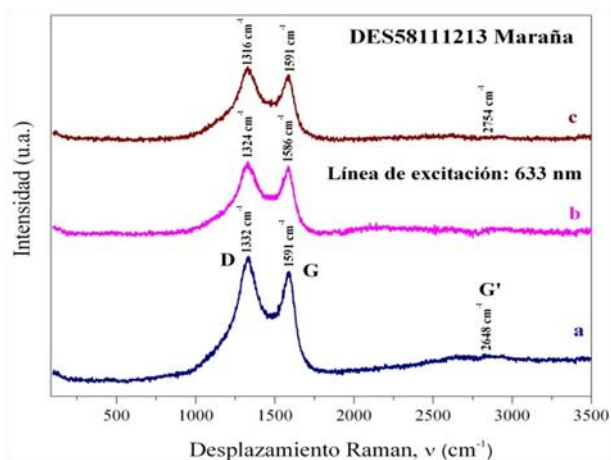


Figura 3.48 Espectro Raman de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 633 nm , en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ °C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.

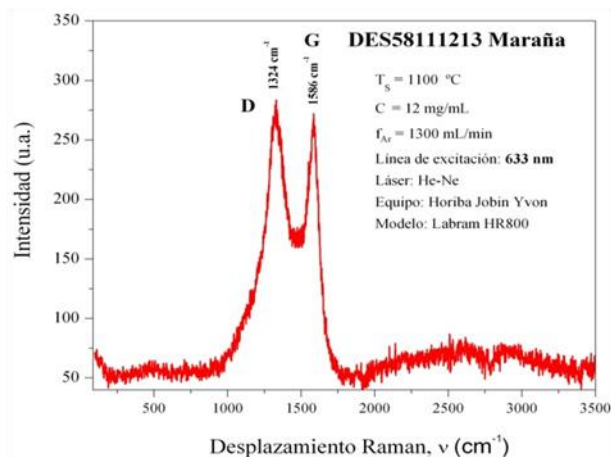


Figura 3.49 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 633 nm .

La figura 3.50 presenta los espectros, obtenidos en tres puntos (a, b y c) con la línea de excitación de 785 nm . La figura 3.51 presenta en detalle el espectro del punto “c”.

En las figuras 3.46, 3.48 y 3.50 se puede ver que el perfil de los tres espectros es igual, por lo que se deduce que la muestra es homogénea.

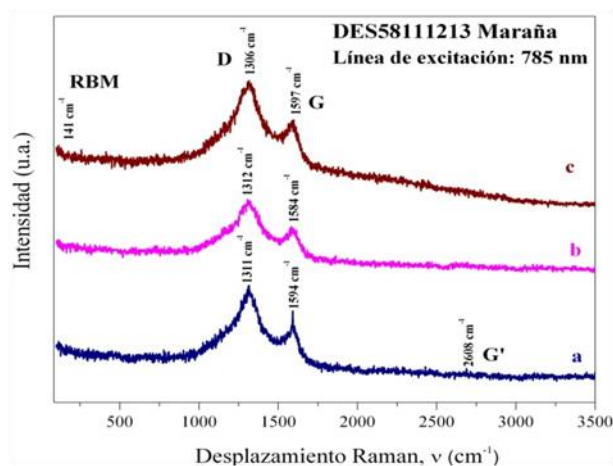


Figura 3.50 Espectro Raman de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 785 nm , en tres puntos diferentes de la muestra, obtenida de las condiciones de síntesis: $T_s = 1100\text{ °C}$, $C = 12\text{ mg/mL}$ y $f_{Ar} = 1300\text{ mL/min}$.

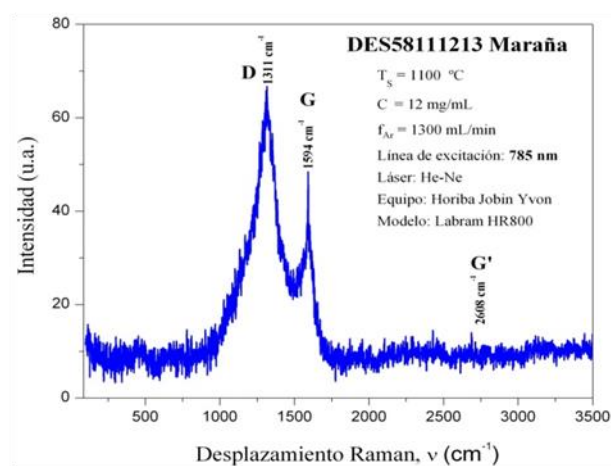


Figura 3.51 Espectro Raman que aporta mayor información de la muestra DES58111213 MARAÑA obtenido con la línea de excitación de 785 nm .

3.1.3.2 Análisis de las bandas Raman reportadas en otros estudios

En la tabla 3.4 se presenta un resumen de las bandas observadas en los espectros Raman reportadas en estudios diferentes [2,4,5,7,9,10,14,15,20,21,29,30,32,34-39,40,43,58].

Los espectros en todas las figuras presentan las bandas D, G, D', G' y las bandas denominadas de respiración radial (RBM por sus siglas en inglés "radial breathing modes"). Las bandas G y las RBM indican la presencia de nanotubos de carbono de una sola pared [3,4,5,6,7,9,10,14,30,40,58]. Por otro lado, la banda D es indicativa de nanotubos de multipared [2,4,5,7,9,10,14,15,20,21,29,30,32,34-39,43,58] y a carbón amorfo [51] y la banda D' es atribuida al desorden inducido por características del carbono, proveniente de la distribución de tamaño de partícula finita o por distorsión de la red [34], así como, a la presencia de carbono grafitizado [58,67] y a carbon amorfo que es una forma de carbono estructurado aleatoriamente [51]. Finalmente, la banda G' es un sobretono de la banda G y se atribuye al desorden entre los átomos de carbono [3,15,21,29,34,58,30]. En la tabla 3.4 se resumen las bandas observadas en todos los espectros.

Tabla 3.4

Información de bandas observadas en espectros Raman para nanotubos de pared simple (NTCPS) y de pared múltiple (NTPM).

Referencia	Línea de excitación (nm)	RBM (cm^{-1})	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	D' (cm^{-1})	G' (cm^{-1})	Relación
3	633	--	1340	1582		--	IG/ID
5	633	152, 198, 221	1326	1596		--	--
6	532	180, 280	1350	1590		--	--
8	532	100-400	1359	1584		--	ID/IG
10	633	--	1320	1570		--	IG/ID
11	532	100-400	1355	1587		--	ID/IG
15	532	262	1328	1598		--	IG/ID
16	638	--	1320	1582		2635	--
21	633	--	1320	1590		--	IG/ID
22	514.532	--	1355	1580		2747	ID/IG
30	514	--	1350	1580		2700	ID/IG
31	532	180, 280	1350	1590		2700	--
33	Ar-ion 514.5	--	1350	1599		--	--
35	532	--	1352	1582	1618	--	ID/IG
36	532	--	1353	1581		--	ID/IG
37	532	--	1353	1589		--	ID/IG
38	532	--	1353	1585	1614, 1626	--	--
39	532	--	1350	1600		--	ID/IG
40	532	--	1356	1580		--	ID/IG
41	532	150, 222, 263	--	--		--	--
44	532	262	1328	1598		--	IG/ID
58	785	200	1300	1600			

3.1.3.3 Análisis de las bandas en los espectros Raman por líneas de excitación

En las figuras 3.52 a 3.58 se presentan los espectros de cada corrida obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm.

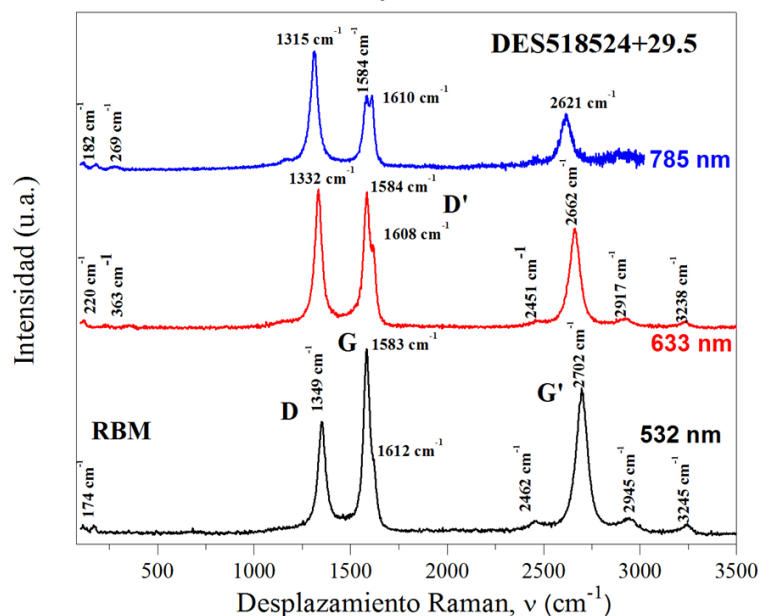


Figura 3.52 Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES518524+29.5

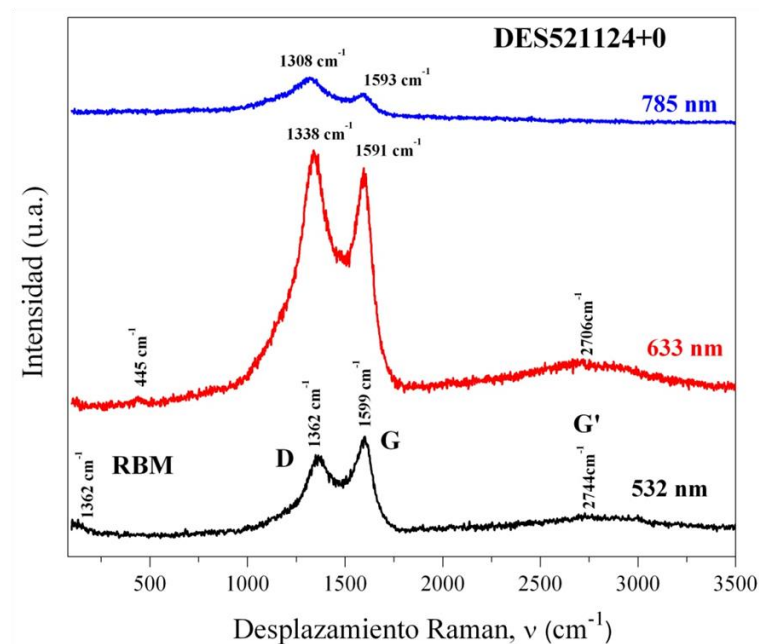


Figura 3.53 Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES521124+0.

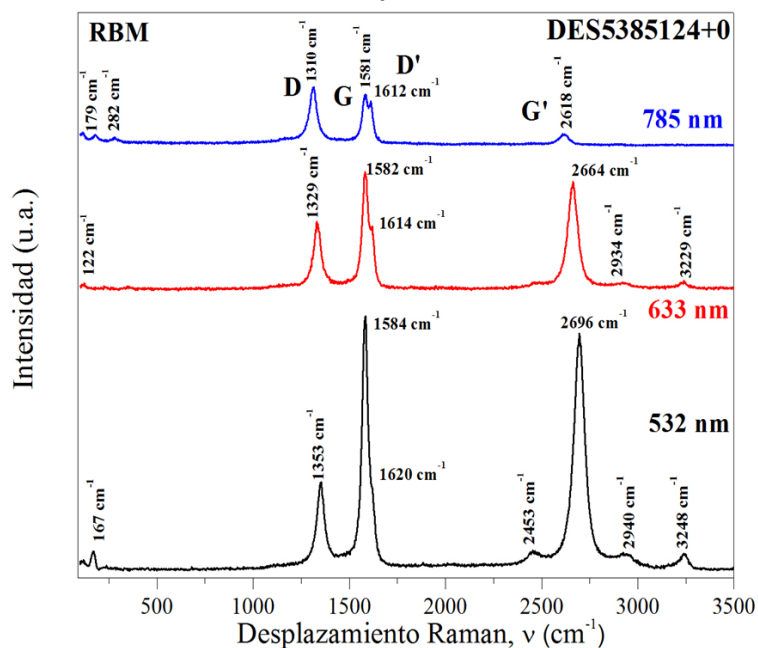


Figura 3.54 Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES5385124+0.

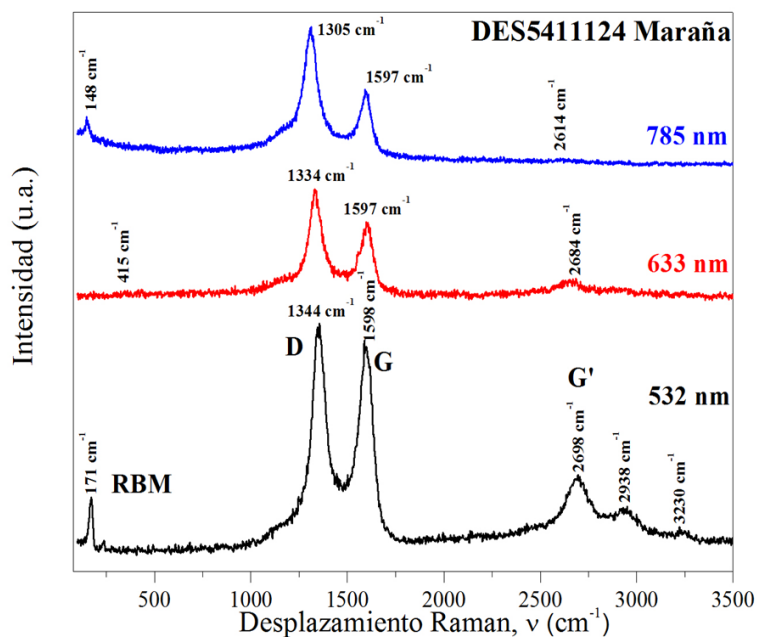


Figura 3.55 Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES5411124 MARAÑA.

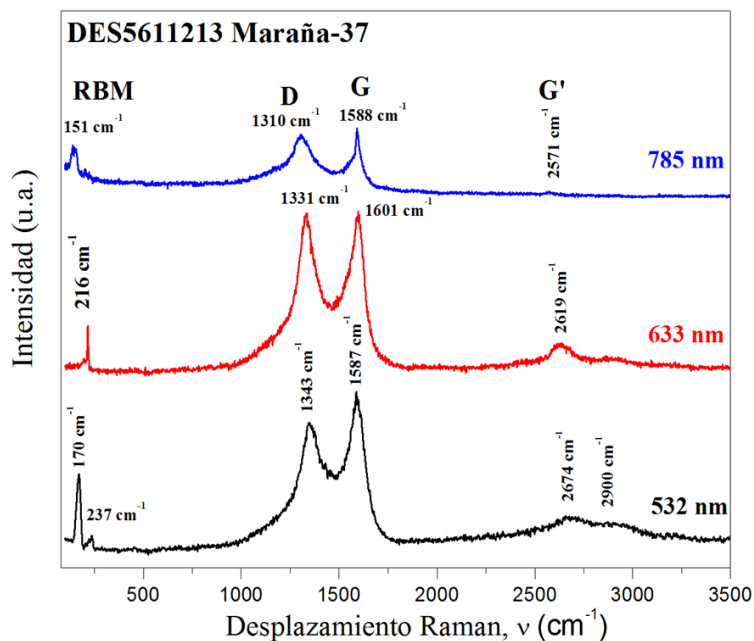


Figura 3.56 Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES5611213 MARAÑA -37.

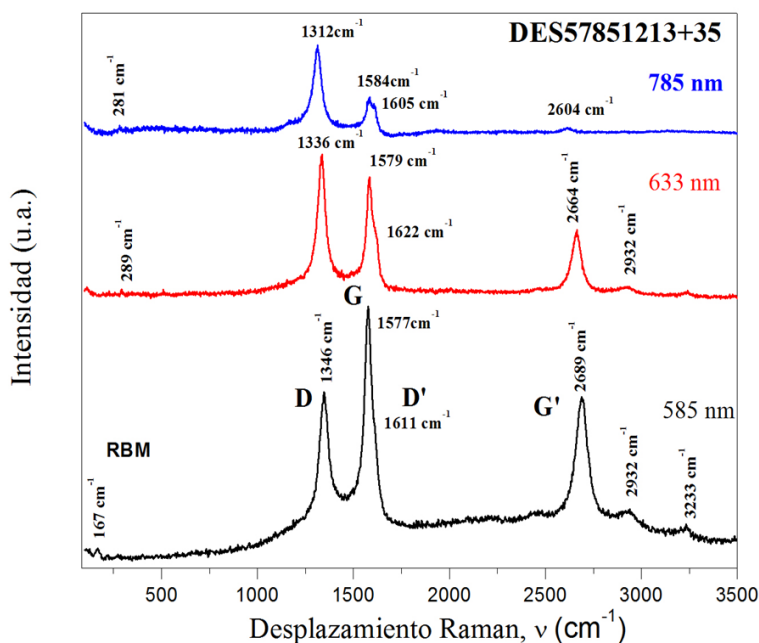


Figura 3.57 Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES57851213 +35.

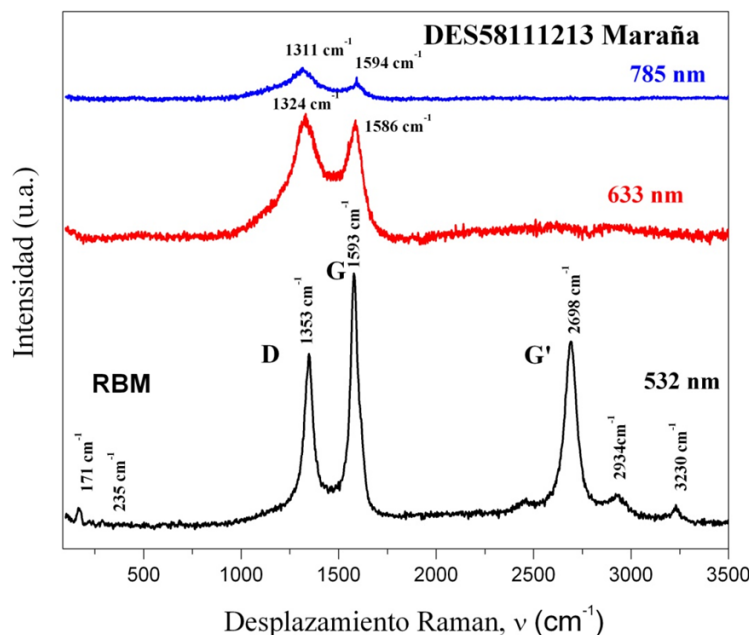


Figura 3.58 Comparación de los espectros Raman obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 633 nm y 785 nm; correspondientes a la muestra DES58111213 MARAÑA.

En la tabla 3.5 se presentan las bandas observadas en los espectros Raman, de las muestras obtenidas en las corridas experimentales de la síntesis por depósito químico pirolítico de nanotubos de carbono.

En las figuras 3.52 a 3.58 y tabla 3.5, se observa que la banda *D* se desplaza hacia mayores números de onda (o mayores frecuencias, o mayores energías) cuando la energía de la línea de excitación aumenta (785 nm corresponden a 1.57942 eV, 633 nm corresponden a 1.95868 eV y 532 nm corresponden a 2.33053 eV). En la banda *G* no se observa una tendencia de desplazamiento por la energía de la línea de excitación; en los espectros la banda aparece entre 1583 cm⁻¹ a 1601 cm⁻¹. La tendencia de la banda *G'* es similar al de la banda *D*, es decir, se observa que la banda *G'* se desplaza hacia mayores números de onda cuando la energía de la línea de excitación aumenta, sin embargo la intensidad la banda *G* disminuye a la par que la energía del haz incidente disminuye.

Al igual que en la banda *G*, en la banda *D'* no se observa una tendencia de desplazamiento por la energía de la línea de excitación; en los espectros la banda aparece entre 1605 cm⁻¹ y 1622 cm⁻¹.

En la tabla 3.6 se muestran los valores de las relaciones de intensidades de las bandas D , G , D' y G' , identificadas como $r = I_G/I_D$, $r_2 = I_G/I_{D'}$, $r_3 = I_G/I_{G'}$, para realizar el análisis de la variación de las intensidades de las bandas en función de la línea de excitación que también se aprecia en los espectros. La variación de la intensidad de las bandas se hace respecto a la intensidad de la banda G como se puede ver en las relaciones r .

Tabla 3.5

Bandas observadas en los espectros Raman de las muestras obtenidas en las corridas experimentales de la síntesis por depósito químico pirolítico de nanotubos de carbono.

Muestra	Línea de excitación (nm)	RBM (cm^{-1})	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	D' (cm^{-1})	G' (cm^{-1})
DES518524+29.5	532	174	1349	1583	1612	2702
	633	220, 363	1332	1584	1608	2662
	785	182, 269	1315	1584	1610	2702
DES5211124+0	532	--	1362	1599	--	2727
	633	--	1338	1391	--	2119
	785	--	1362	1599	--	--
DES5385124+0	532	167	1353	1584	1620	2696
	633	122	1331	1695	1614	2464
	785	179, 282	1310	1518	1612	2618
DES5411124 Maraña	532	181	1346	1598	--	2698
	633	415	1330	1597	--	2684
	785	223	1310	1588	--	2735
DES5611213 Maraña -37	532	170	1349	1595	--	2672
	633	216	1331	1601	--	2619
	785	491	1305	1600	--	2604
DES57851213+35	532	167	1346	1677	1611	2869
	633	289	1136	1579	1622	2664
	785	281	1312	1584	1605	2623
DES58111213 Maraña	532	171, 235	1353	1593	--	2698
	633	--	1316	1591	--	--
	785	--	1306	1594	--	2608

La variación de las intensidades de las bandas D y G se harán con la relación $r = I_G/I_D$. La relación r disminuye cuando la energía de la línea de excitación aumenta, lo que significa que la intensidad de la banda G disminuye y la de la banda D aumenta.

La variación de la intensidad de la banda D' se hará con la relación $r_2 = I_G / I_{D'}$. El valor r_2 disminuye cuando la energía de la línea de excitación aumenta, lo que significa que la intensidad de la banda D' aumenta.

La variación de la intensidad de la banda G' se hará con la relación $r_3 = I_{G'} / I_G$. El valor r_3 aumenta cuando la energía de la línea de excitación aumenta, lo que significa que la intensidad de la banda G' disminuye.

Tabla 3.6
Relaciones r para las tres bandas de excitación

Corrida No.	532 nm (2.33 eV)			633 nm (1.958 eV)			785 nm (1.579 eV)		
	r	r_2	r_3	r	r_2	r_3	r	r_2	r_3
1	1.63	2.27	1.30	0.98	1.62	1.36	0.64	1.00	1.34
2	1.23	∞	4.91	0.93	∞	5.03	0.67	∞	∞
3	2.85	3.11	1.07	1.73	1.90	1.09	0.88	1.15	4.53
4	0.91	∞	2.72	0.71	∞	3.55	0.54	∞	9.87
5	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
6	1.24	∞	4.45	1.00	∞	5.07	0.72	∞	9.56
7	1.51	1.89	1.56	0.82	2.02	1.74	0.52	1.75	9.71
8	1.11	0.00	3.92	1.01	∞	∞	0.59	∞	10.15

Donde $r = I_G / I_D$, $r_2 = I_G / I_{D'}$, $r_3 = I_{G'} / I_G$

Solo en las figuras 3.52, 3.54 y 3.57 es posible apreciar el desdoblamiento de la banda D' conforme la energía del haz incidente disminuye, el patrón entre estas figuras es de disminuir en intensidad la banda G conforme la banda D' aumenta.

Para todos los espectros la relación $r = I_G / I_D$ disminuye cuando disminuye la energía de las líneas de excitación. Esto indica que la intensidad de la banda G disminuye y la intensidad de la banda D aumenta. En el caso de los espectros que presentan la banda D' se observa que la relación $r_2 = I_{D'} / I_G$, aumenta cuando disminuye la energía de la línea de excitación, es decir, la intensidad de la banda D' aumenta y la intensidad de la banda G disminuye.

Para el caso de la relación $r_3 = I_{G'} / I_G$ se observa que el comportamiento es similar a la relación r_2 , esto es, conforme la energía de la línea de excitación disminuye la relación aumenta.

Del análisis anterior se observa que en muestras con mezcla de nanotubos de carbono de una pared y de multipared, para observar la presencia de nanotubos de una sola pared, los espectros obtenidos con líneas de excitación de 582 nm y 633 nm proporcionan más información, pues las bandas *G* y los modos de respiración radial aumentan en intensidad. Por otro lado, los espectros obtenidos con línea de excitación de 633 nm y 785 nm proporcionan mayor información para nanotubos de múltipared. En la tabla 3.7 se muestran los diámetros de NTCPS determinados con la ecuación 1.1.

Tabla 3.7
Diámetros de NTCPS determinados con ecuación 1.1

Corrida	<i>RBM</i> λ 532 nm		<i>RBM</i> λ 633 nm				<i>RBM</i> λ 785 nm			
	ν_1 (cm ⁻¹)	d_1 (nm)	ν_1 (cm ⁻¹)	d_1 (nm)	ν_2 (cm ⁻¹)	d_2 (nm)	ν_1 (cm ⁻¹)	d_1 (nm)	ν_2 (cm ⁻¹)	d_2 (nm)
1	174	1.43	220	1.13	263	0.94	182	1.36	269	0.92
2	NP	--	NP	--	NP	--	NP	--	NP	--
3	167	1.49	122	2.03	NP	--	179	1.39	289	0.86
4	181	1.37	415	0.60	NP	--	223	1.11	NP	--
6	170	1.46	216	1.15	NP	--	491	0.51	NP	--
7	167	1.49	289	0.86	NP	--	281	0.88	NP	--
8	171	235.00	NP	--	NP	--	NP	--	NP	--

NP, no presenta RBM en el espectro Raman

En las figuras 3.59, 3.60 y 3.61 se muestran los espectros Raman agrupados por línea de excitación. Es posible apreciar la diferencia entre los anchos de la bandas *D* con las diversas condiciones de síntesis. El desdoblamiento de la banda *D'* al disminuir la energía de la banda de excitación y es posible observar la intensidad de las bandas.

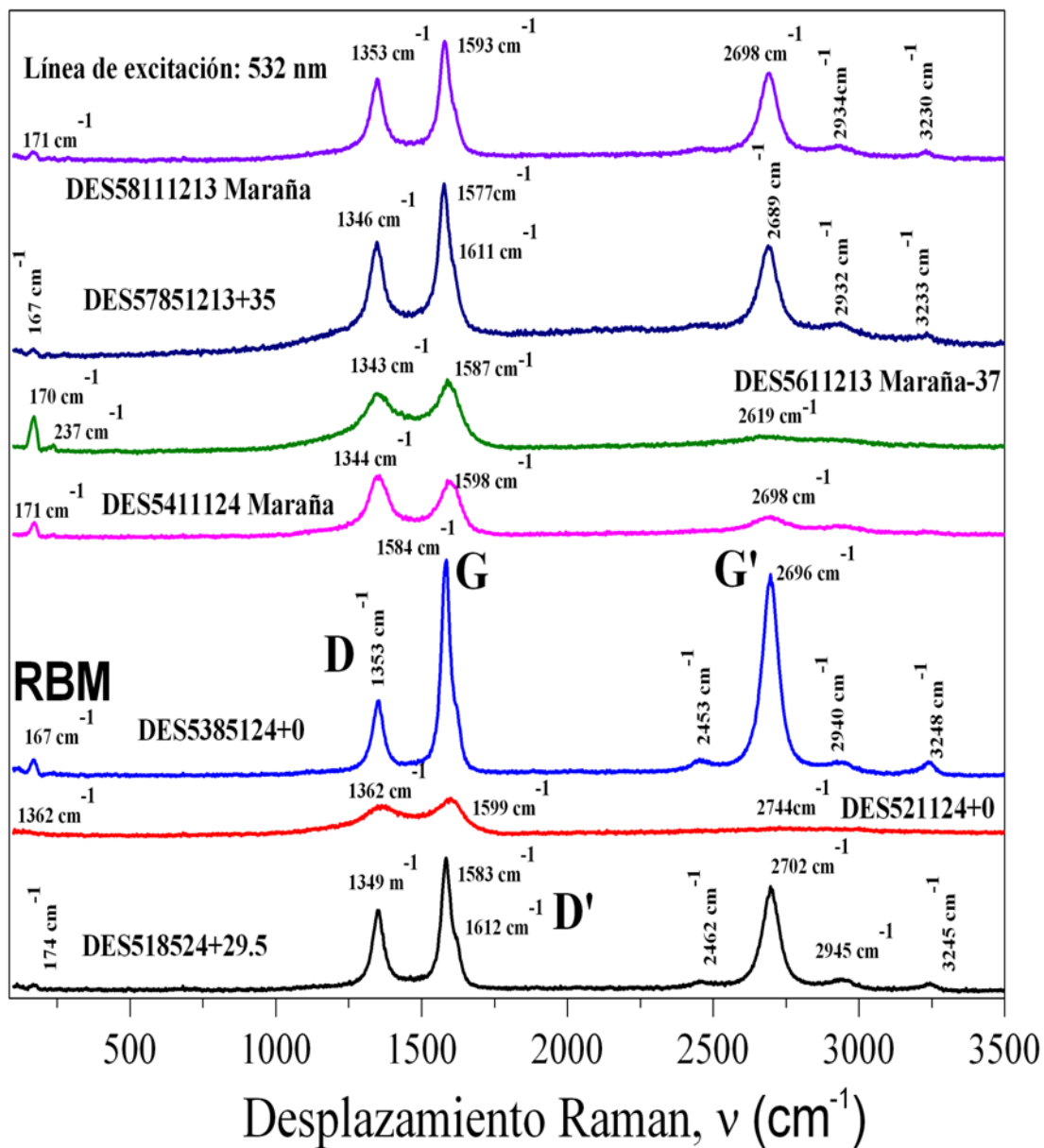


Figura 3.59 Espectros Raman obtenidos con la línea de excitación de 532 nm.

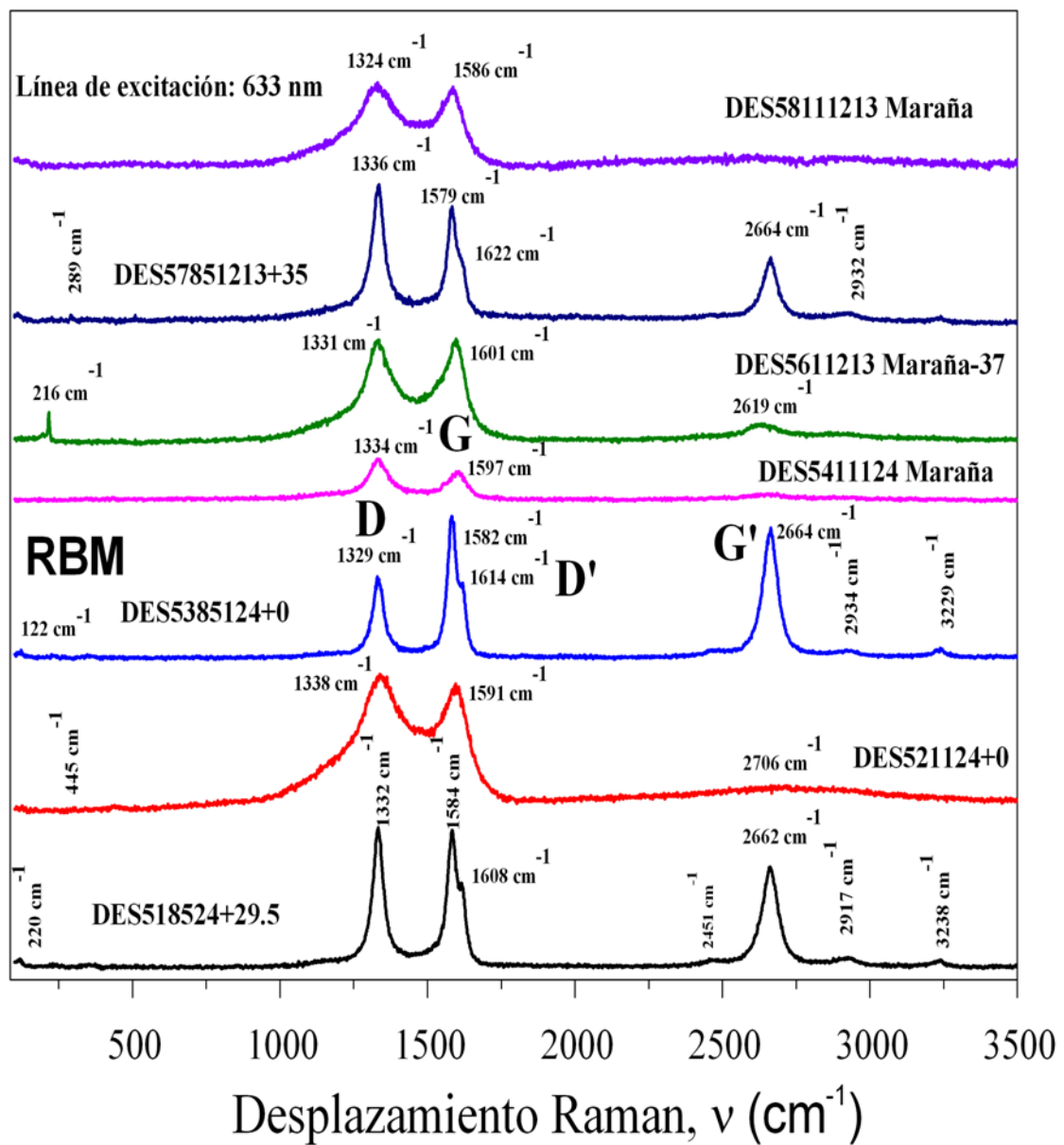


Figura 3.60 Espectros Raman obtenidos con la línea de excitación de 633 nm.

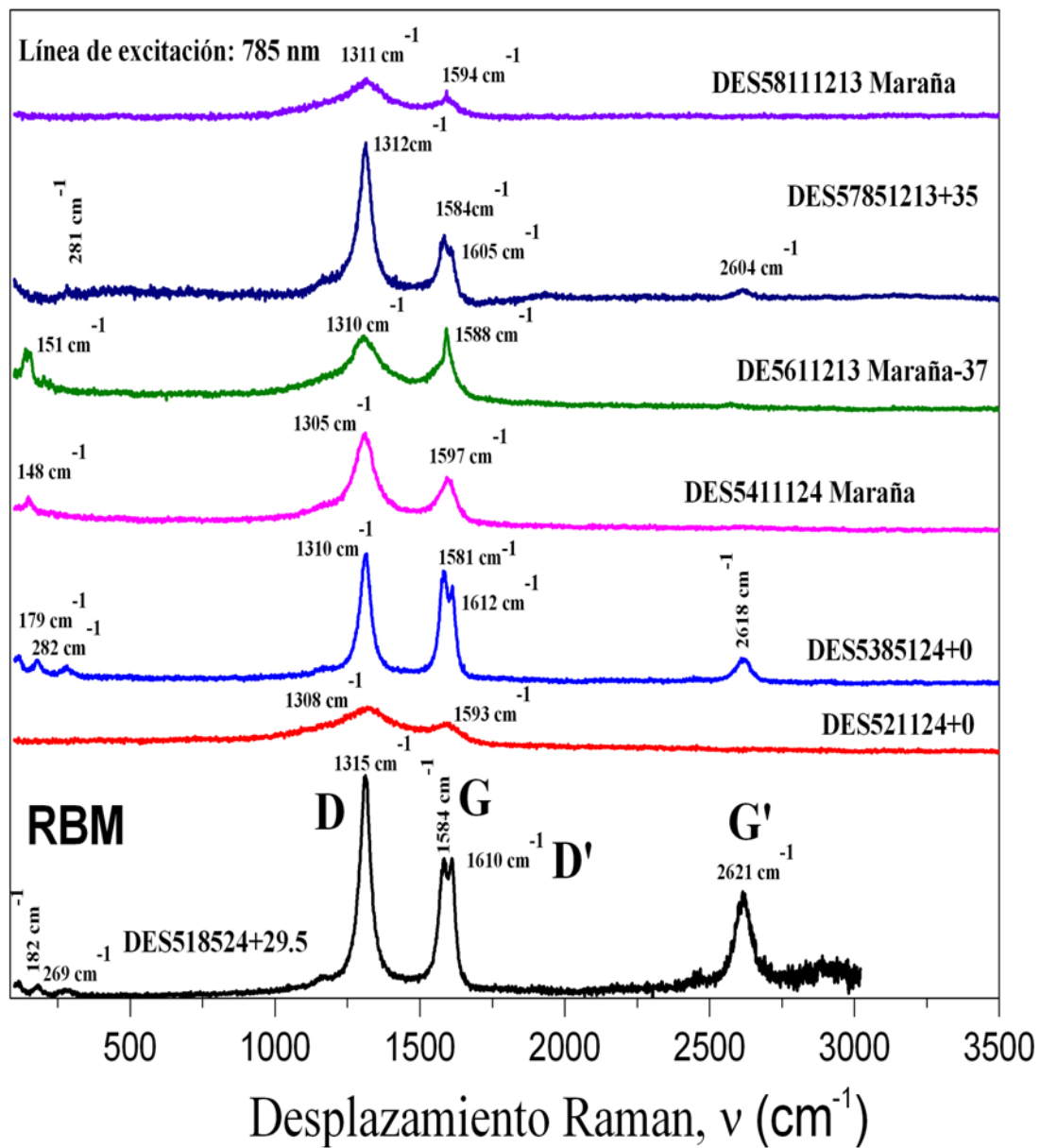


Figura 3.61 Espectros Raman obtenidos con la línea de excitación de 785 nm.

3.1.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido, MEB

Se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras obtenidas en la síntesis por depósito químico pirolítico para obtener nanotubos de carbono.

De las corridas experimentales que se realizaron se seleccionaron las imágenes que aportan mayor información. La primera imagen de cada corrida representa una toma panorámica del producto obtenido y las siguientes son aumentos sobre dicha área para observar mejor el detalle. Se realizaron mapeos en diferentes zonas con la finalidad de confirmar la homogeneidad de las muestras.

3.1.4.1 Corrida 1, DES518524

En la figura 3.62 se presentan las imágenes de la muestra DES518524+29 sobre sustrato de cuarzo, corrida 1, obtenidas con ampliaciones diferentes: a) 5 000, b) 20 000, c) 43 000, d) 50 000 y e) 100 000. En la imagen del e) se aprecian estructuras tubulares con diámetros de 10 nm y de 76 nm. También se puede apreciar la presencia de partículas irregulares. Dependiendo del voltaje aplicado los electrones son capaces de penetrar en capas internas de la muestra generándose contrastes, ejemplo de esto se observa en la imagen d) donde se aprecia el contraste entre la pared del tubo y su interior.

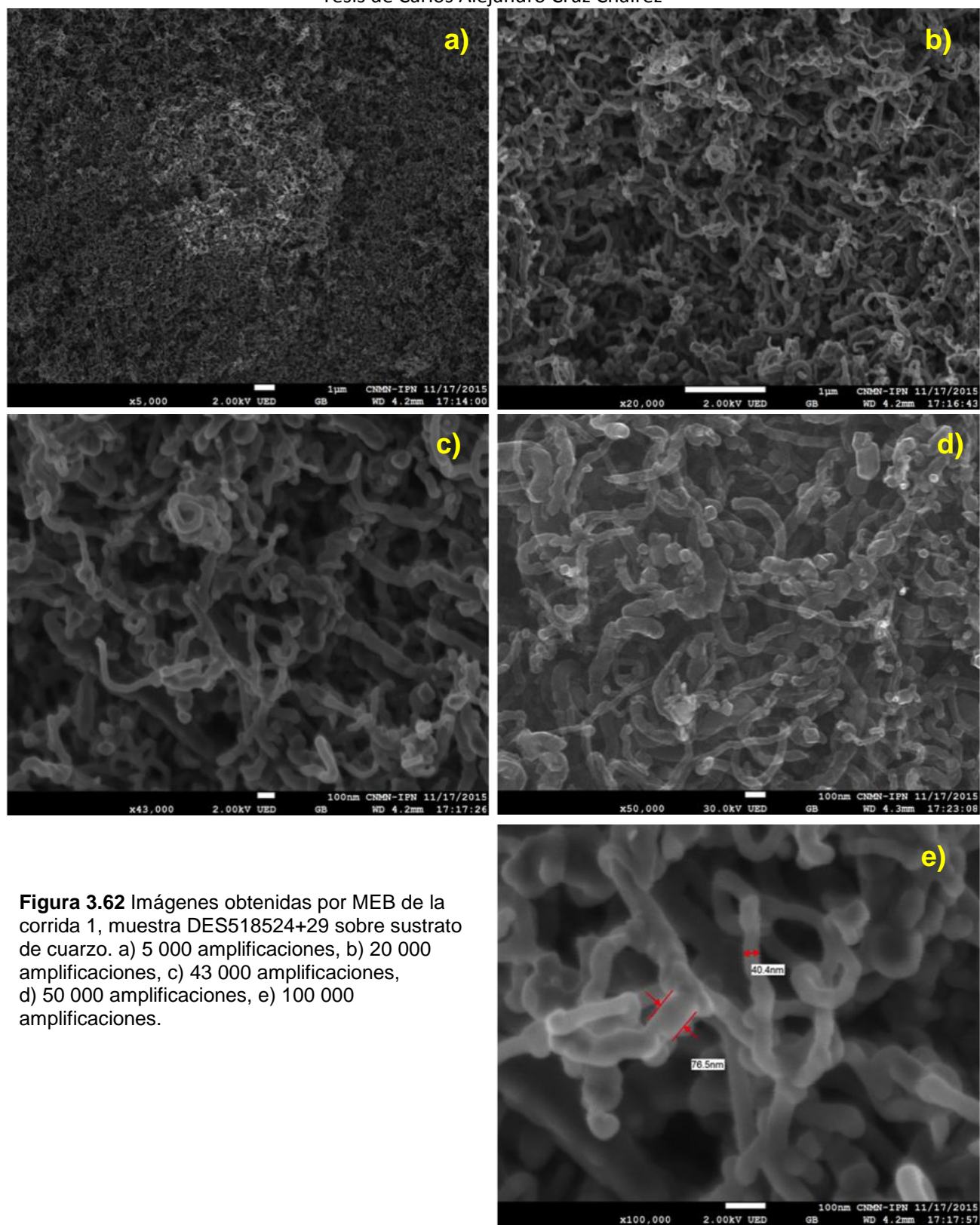


Figura 3.62 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 1, muestra DES518524+29 sobre sustrato de cuarzo. a) 5 000 ampliaciones, b) 20 000 ampliaciones, c) 43 000 ampliaciones, d) 50 000 ampliaciones, e) 100 000 ampliaciones.

3.1.4.2 Corrida 2, DES521124

En la figura 3.63 se muestra la imagen de la muestra DES521124+0 sobre sustrato de cuarzo, corrida 2 obtenida a 5 000 aumentos y 2 KV. La película a simple vista es espejeada. En la imagen se observa sobre la base plana, una isla con estructuras tubulares y partículas irregulares de diámetros alrededor de 500 nm.

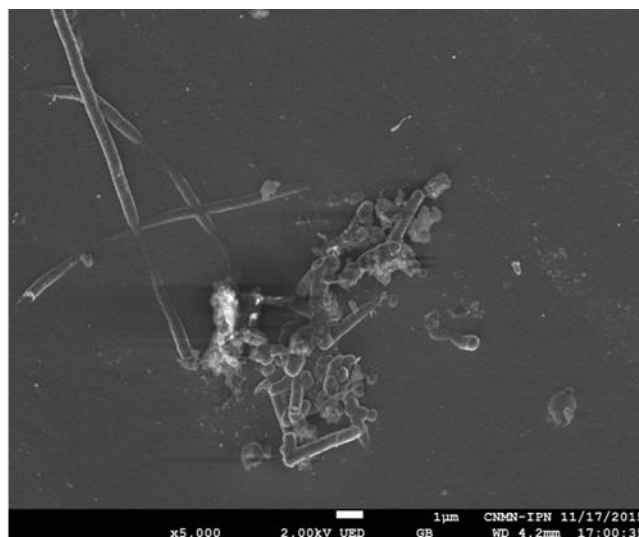


Figura 3.63 Imagen obtenidas por MEB de la corrida 2, muestra DES521124+0 sobre sustrato de cuarzo, 5 000 aumentos y 2 KV.

3.1.4.3 Corrida 3, DES5385124

En la figura 3.64 se presentan las imágenes de la muestra DES5385124+0 sobre sustrato de cuarzo, corrida 3, obtenidas con ampliificaciones diferentes: a) 2 500, b) 10 000, c) 50 000, d) 55 000 y e) 100 000.

En la imagen panorámica del a) y en las ampliificaciones del b) y c) se observan estructuras tubulares y partículas irregulares que posiblemente sean de carbón amorfo y fases que contienen hierro. En las ampliificaciones de c), d) y e) se aprecian estructuras tubulares curvos y rectos, de diámetros diferentes, así como, las partículas irregulares aglomeradas y sobre las formas tubulares con defectos. En la imagen del e) a 100 000 ampliificaciones se observan estructuras tubulares rectas con diámetros entre 15 nm y 23 nm, también se observan las aglomeraciones de partículas irregulares.

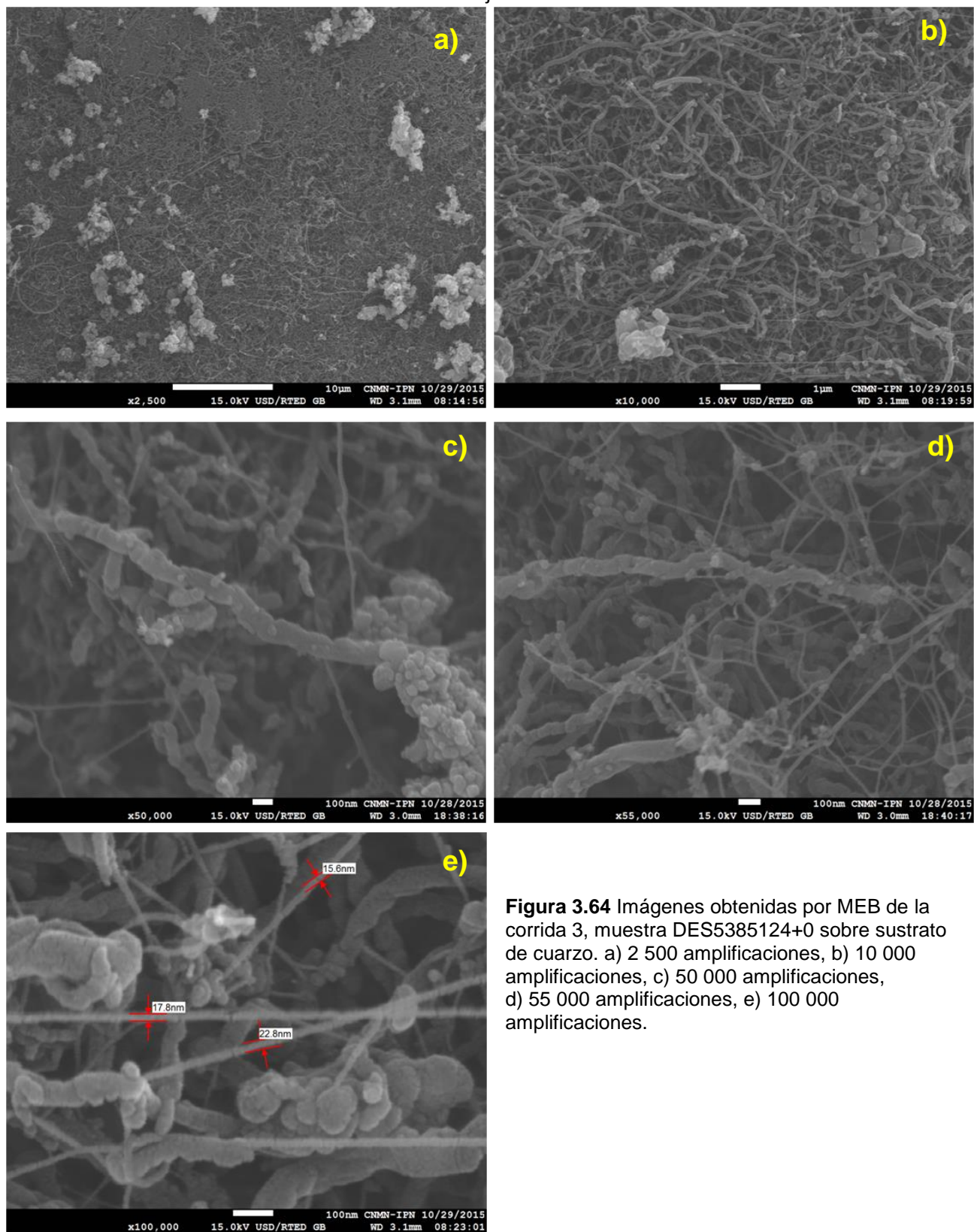


Figura 3.64 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 3, muestra DES5385124+0 sobre sustrato de cuarzo. a) 2 500 amplificaciones, b) 10 000 amplificaciones, c) 50 000 amplificaciones, d) 55 000 amplificaciones, e) 100 000 amplificaciones.

3.1.4.4 Corrida 4, DES5411124

En la figura 3.65 se presentan las imágenes de la muestra DES5411124 Maraña, corrida 4, obtenidas con ampliificaciones diferentes: a) 1 500, b) 10 000, c) 1500 y d) 50 000. Macroscópicamente se observó la formación de marañas en esta síntesis, con menor cantidad de impurezas. Se observó uniformidad en la muestra como se aprecia en la imagen a) con formas tubulares en forma de churritos, es decir, con defectos que provocan curvatura. En la imagen con 50 000 ampliificaciones se midieron los diámetros de estas estructuras, obteniéndose de 110 nm, 126 nm y 135 nm. En esta misma imagen se observa material adherido a las paredes externas de las formas tubulares, que posiblemente sea carbón amorfo.

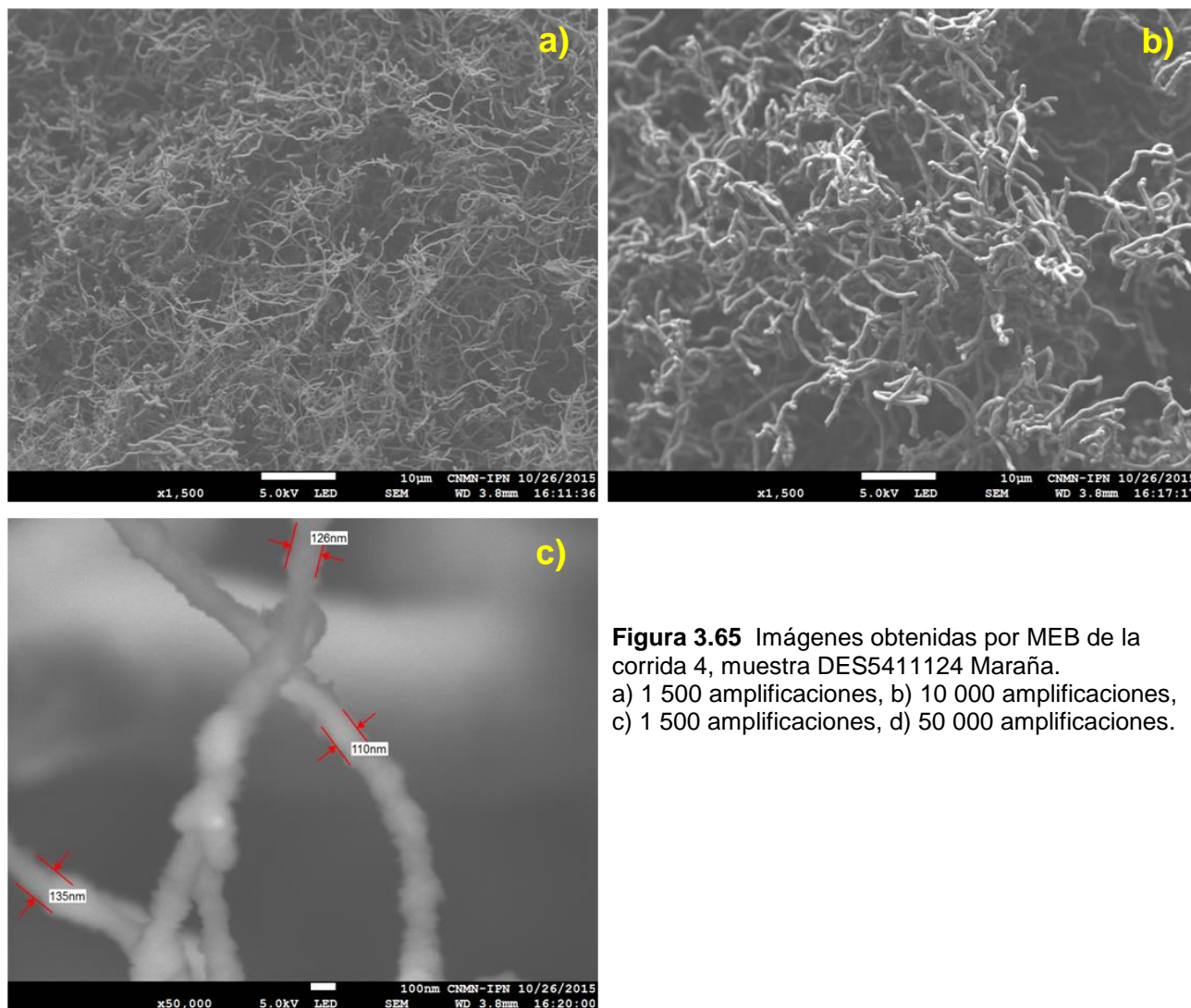


Figura 3.65 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 4, muestra DES5411124 Maraña. a) 1 500 ampliificaciones, b) 10 000 ampliificaciones, c) 1 500 ampliificaciones, d) 50 000 ampliificaciones.

En la figura 3.66 se muestran las imágenes de la muestra DES5411124+0 sobre sustrato de cuarzo, corrida 4, obtenidas con ampliificaciones diferentes: a) 1 000 y b) 10 000. Se observan estructuras alargadas con extremos redondeados. Al parecer el crecimiento de estas estructuras inicia en las partículas redondeadas, y las estructuras al alargarse se adelgazan hasta romperse, quedando extremos en punta. El crecimiento en el sustrato nos indica el origen del crecimiento de las formas tubulares.

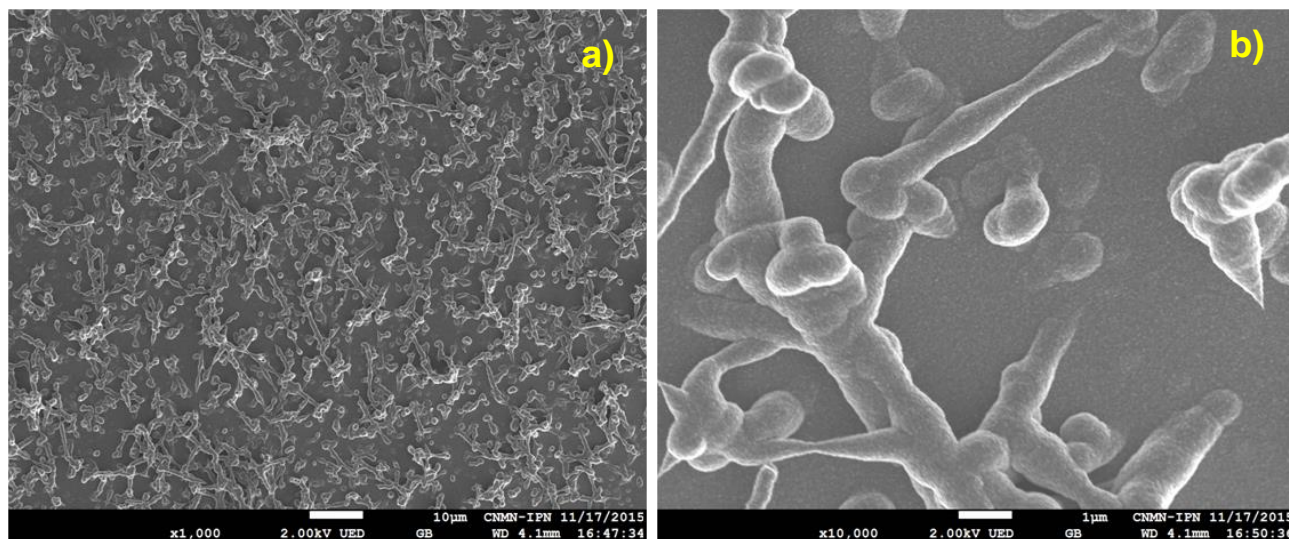


Figura 3.66 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 4, muestra DES5411124+0 sobre sustrato de cuarzo. a) 1 000 ampliificaciones, b) 10 000 ampliificaciones.

3.1.4.5 Corrida 6, DES5611213

En la figura 3.67 se presentan las imágenes de la muestra DES5611213 Maraña - 37, corrida 6, obtenidas con ampliificaciones diferentes: a) 1 500, b) 1 500, c) 10 000, d) 20 000 y e) 30 000. En las imágenes a) y b) se observa la formación de una red (forma de telaraña). En las imágenes c) d) y e) con mayores ampliificaciones, se descubren estructuras con formas redondeadas que al alargarse se adelgazan, resultando estructuras con diámetros de 113 nm, 116 nm y 234 nm. También se observan estructuras tubulares escasas de diámetros alrededor de 87 nm (figura 3.69). Es posible apreciar que están nanoestructuras se encuentran entrelazadas y en las paredes externas se observan partículas adheridas, posiblemente de Fe o nanopartículas de carbón.

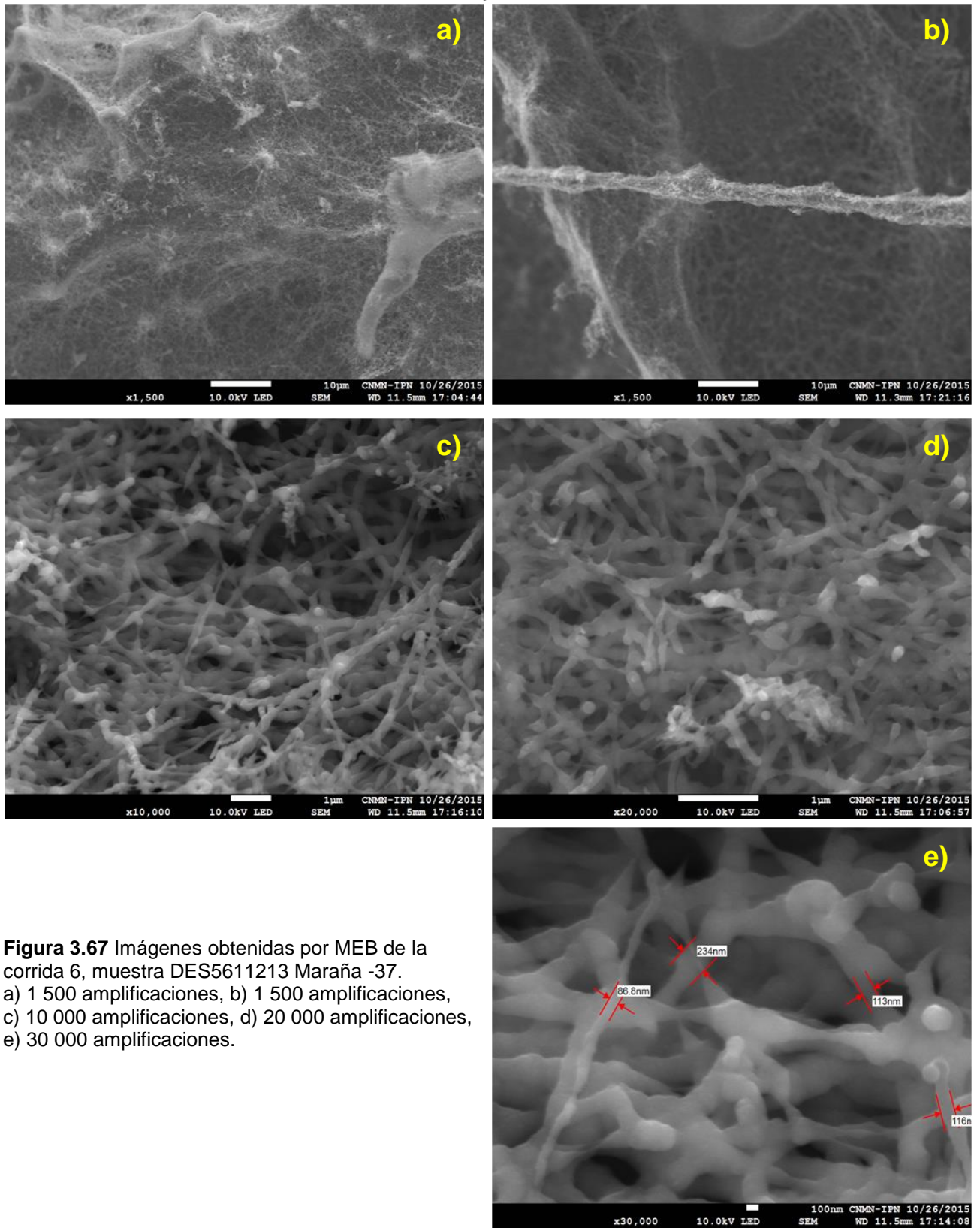


Figura 3.67 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 6, muestra DES5611213 Maraña -37. a) 1 500 amplificaciones, b) 1 500 amplificaciones, c) 10 000 amplificaciones, d) 20 000 amplificaciones, e) 30 000 amplificaciones.

3.1.4.6 Corrida 7, DES57851213

En la figura 3.68 se presentan las imágenes de la muestra DES57851213+35 (555°C) sobre sustrato de cuarzo, corrida 7, obtenidas con ampliaciones de: a) 1 500, b) 2 5000, c) 10 000, d) 50 000 y e) 100 000. En los a) y b) se observan imágenes panorámicas del material depositado sobre el sustrato. A ampliaciones mayores se observan formas tubulares, de diámetros diferentes, rodeadas de partículas irregulares que posiblemente sean de carbón amorfo y de hierro. En la imagen del e) se aprecian partículas irregulares sobre las estructuras tubulares, además de, nanopartículas adheridas a sus paredes, Los diámetros se aprecian entre 38 nm y 60 nm.

En la figura 3.69 se presentan las imágenes de la muestra DES57851213 Polvo 0 a +44, corrida 7, obtenidas con ampliaciones de: zona 1 a) 30 000, b) 100 000, c) 200 000, zona 2 d) 20 000, e) 100 000 y f) 200 000. En ambas zonas a) y d) se observan escasas estructuras tubulares rodeadas de muchas impurezas que se aprecian como formas irregulares (forma de hojuelas), que posiblemente sean carbón amorfo e hierro. En la imagen del b) se observan formas tubulares de diámetros aproximados de 89 nm y 20 nm. En las imágenes e) y f) se aprecian tubos con extremos abiertos de diámetros aproximados de 20 nm. La cantidad de impurezas que se observan resultan de la recopilación del polvo sobre la pared del tubo del horno.

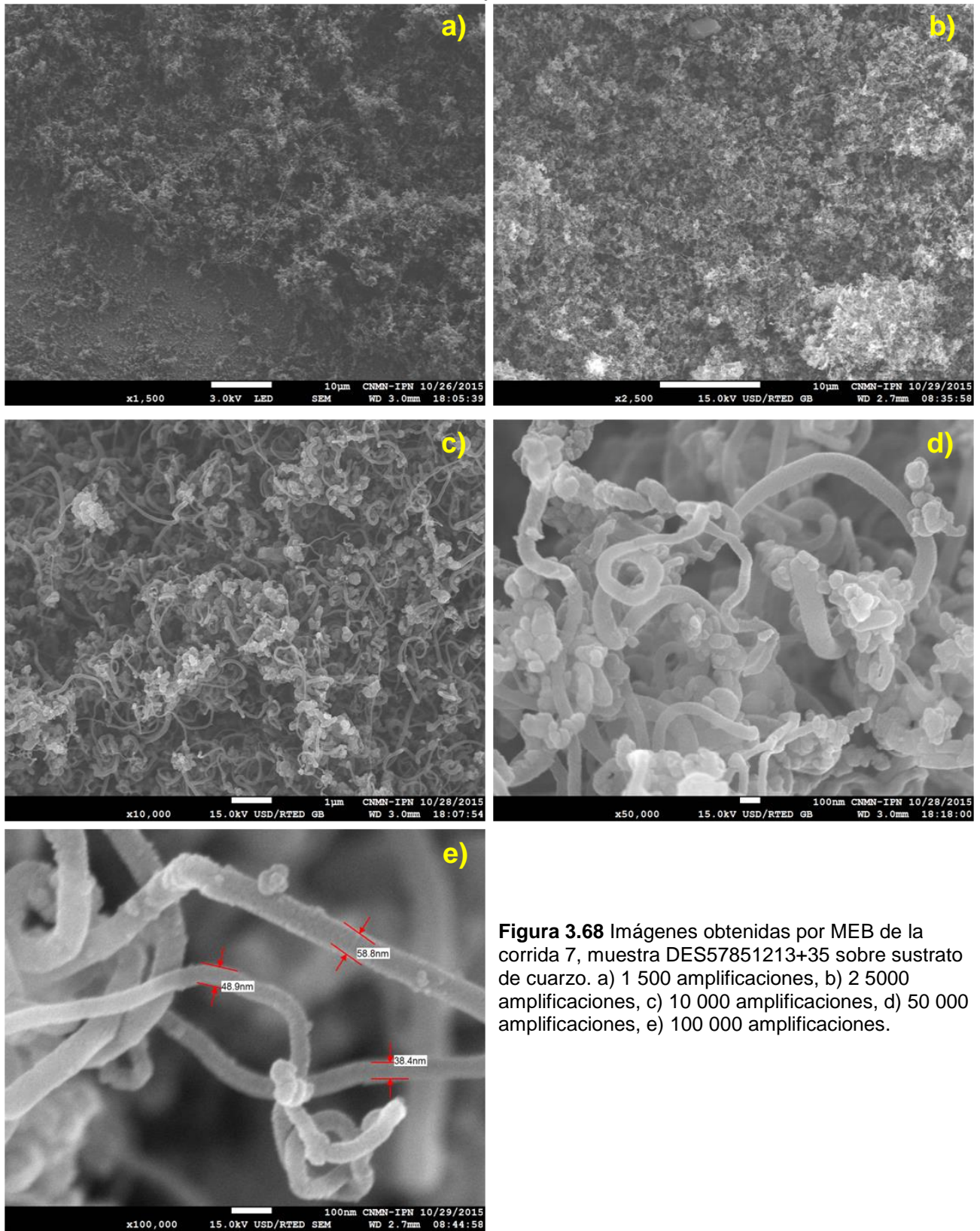


Figura 3.68 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 7, muestra DES57851213+35 sobre sustrato de cuarzo. a) 1 500 ampliificaciones, b) 2 5000 ampliificaciones, c) 10 000 ampliificaciones, d) 50 000 ampliificaciones, e) 100 000 ampliificaciones.

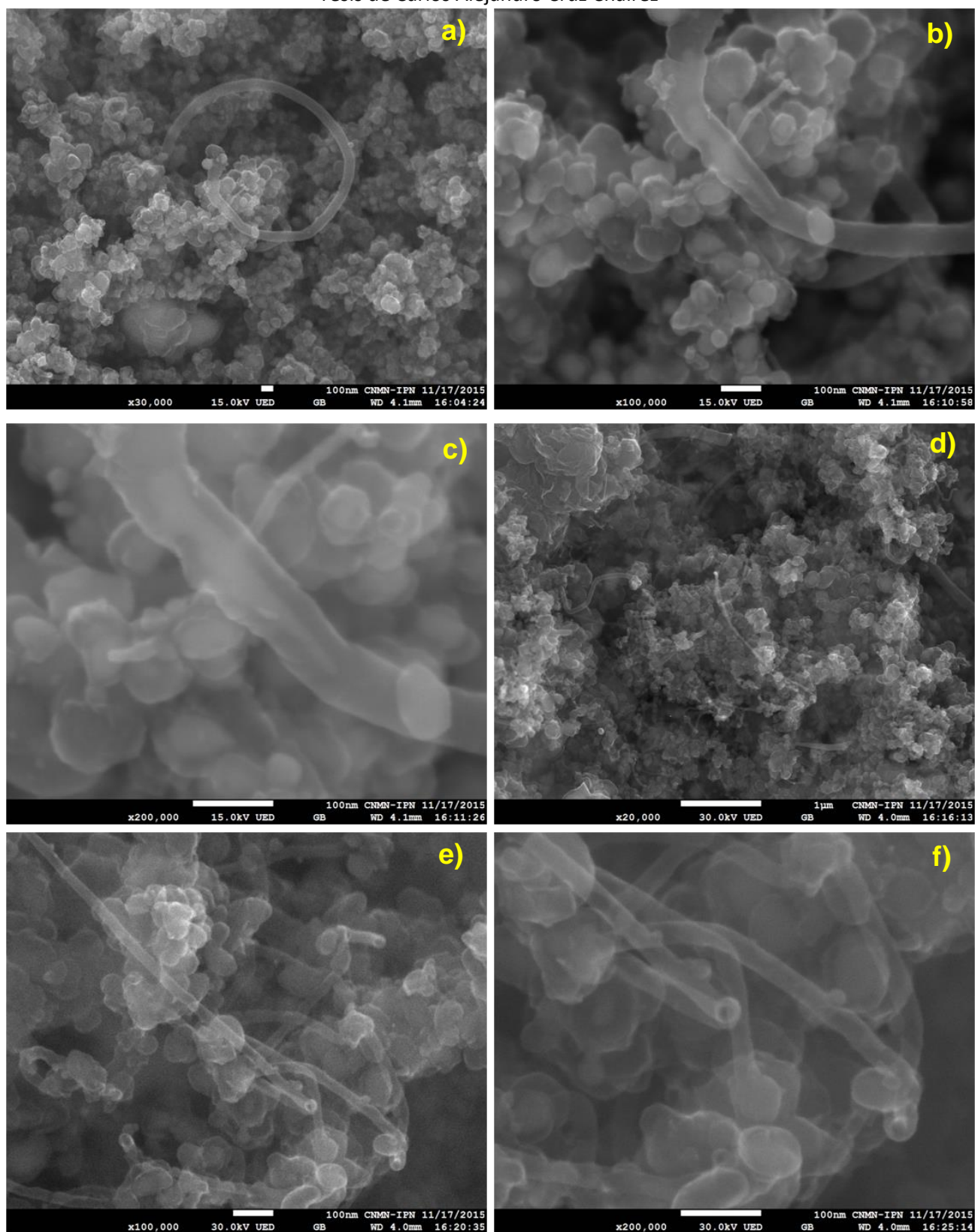


Figura 3.69 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 7, muestra DES57851213 Polvo 0 a +44. a) 30 000 ampliaciones, b) 100 000 ampliaciones, c) 200 000 ampliaciones, d) 20 000 ampliaciones, e) 100 000 ampliaciones, f) 200 000 ampliaciones. A, b y c pertenecen a zonas diferentes que d, e y f.

3.1.4.7 Corrida 8, DES58111213

En la figura 3.70 se presentan las imágenes de la muestra DES58121213+0 sobre sustrato de cuarzo, corrida 8, obtenidas con ampliaciones de: a) 1 000, b) 2 000, c) 50 000, d) 5 000, e) 10 000. En las imágenes a) y b) se observa depósito escaso de formas tubulares gruesas y delgadas que a mayores ampliaciones se observan partículas redondeadas sobre su superficie. En la imagen e) se observa el detalle de las formas tubulares y partículas redondeadas con diámetro aproximado de 330 nm. Sobre la superficie de ambas formas se aprecian partículas con diámetro aproximado de 30 nm.

En la figura 3.71 se presentan las imágenes de la muestra DES58111213 Maraña, corrida 8, obtenidas con ampliaciones de: a) 1 500, b) 7 000, c) 20 000, d) 20 000 y e) 35 000. En la imagen del a) se observan formas tubulares con impurezas. En la imagen del b) se observa el detalle de las impurezas en forma de partículas redondeadas con diámetro aproximado entre 150 nm y 300 nm , de estructuras tubulares con diámetro aproximado de 500 nm y de 800 nm. Con mayor ampliación se observan tubos de diámetros entre 160 nm y 230 nm.

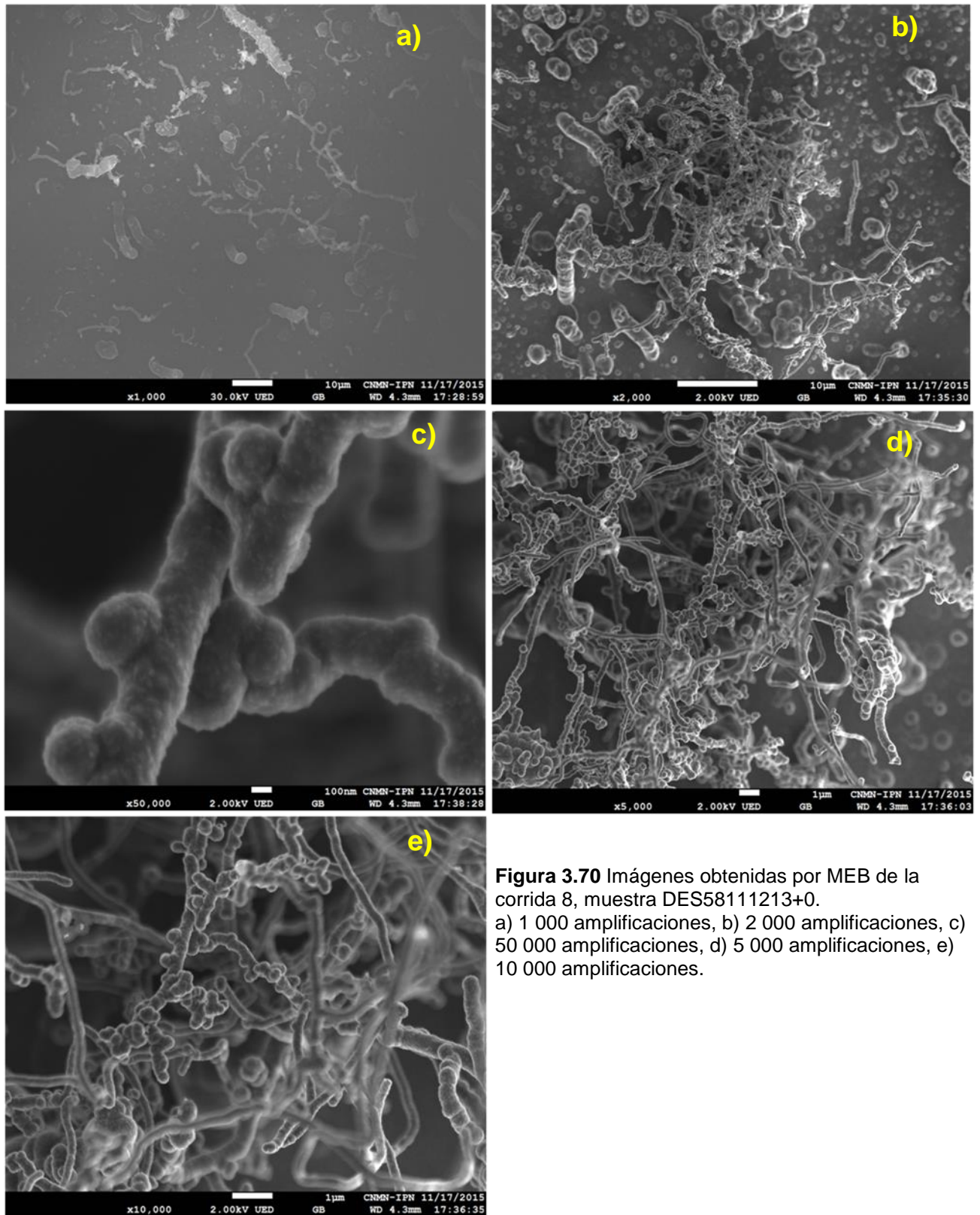


Figura 3.70 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 8, muestra DES58111213+0.
a) 1 000 amplificaciones, b) 2 000 amplificaciones, c) 50 000 amplificaciones, d) 5 000 amplificaciones, e) 10 000 amplificaciones.

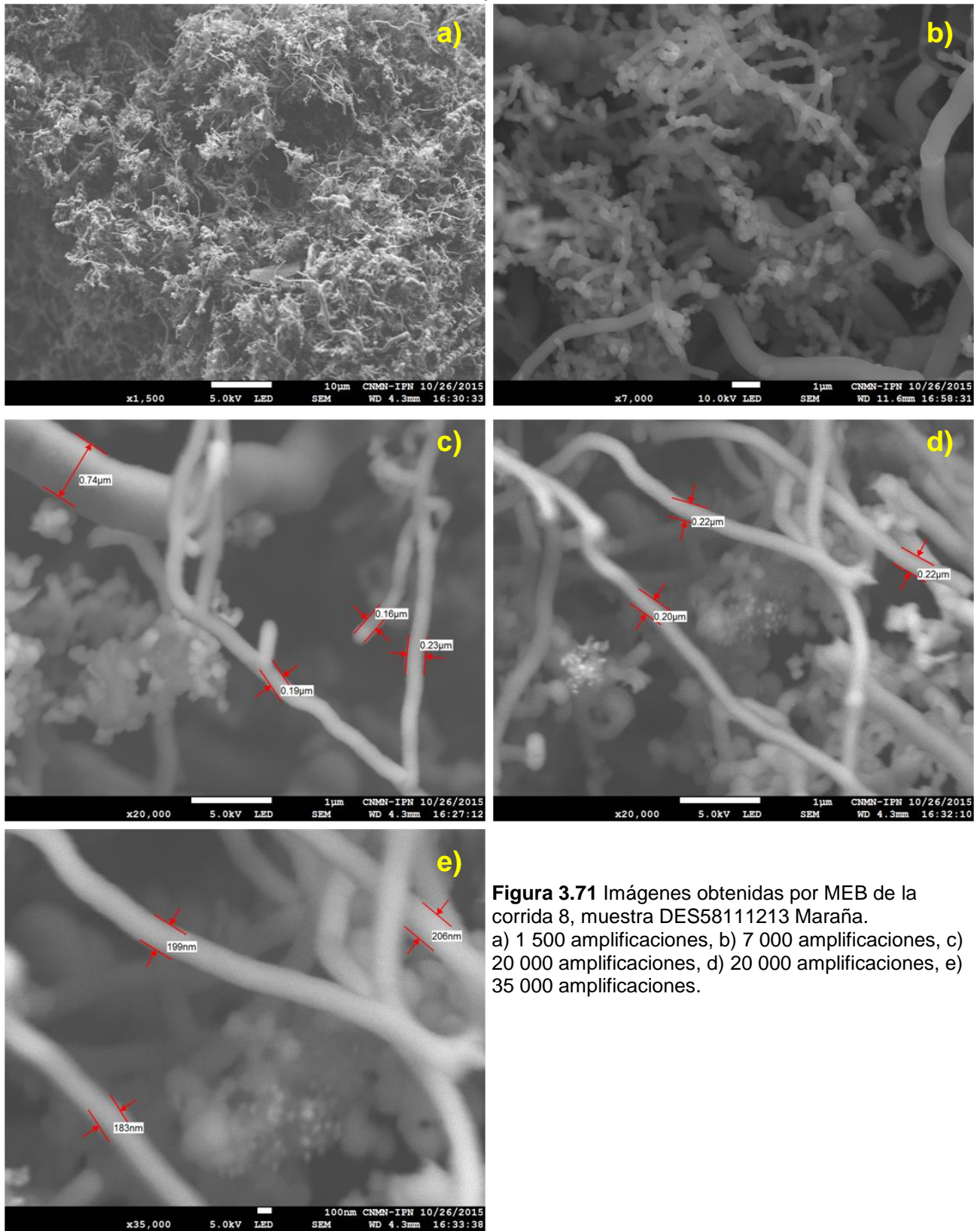


Figura 3.71 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 8, muestra DES58111213 Maraña. a) 1 500 amplificaciones, b) 7 000 amplificaciones, c) 20 000 amplificaciones, d) 20 000 amplificaciones, e) 35 000 amplificaciones.

3.1.5 Caracterización por difracción de rayos-X (DRX)

Se presenta el análisis de los patrones de DRX obtenidos en la síntesis de nanotubos de carbono por depósito químico pirolítico. Los nombres de los patrones que tienen HR fueron obtenidos en la configuración de haz rasante, mientras que los demás se obtuvieron en la configuración Bragg-Brentano $\theta-2\theta$. Para el análisis los patrones se agrupan por corrida experimental y por perfiles similares. Se identifican las fases presentes.

En las figuras 3.72 a 3.78 se presentan los patrones por corrida experimental.

En las figuras 3.79 a 3.81 se presentan agrupados los patrones con perfiles similares.

3.1.5.1 Análisis por corrida experimental

En la figura 3.72 se muestran los patrones de una película gruesa negra sobre sustrato de cuarzo (850 °C, 2 mg ferroceno/mL etanol y 400 mL Ar/min) obtenida en la corrida 1 e identificada como DES518524+29.5-HR. El patrón obtenido en la configuración $\theta-2\theta$ presenta carbonilo de hierro, austenita, grafito, carbón y magnetita. En el patrón obtenido con haz rasante también se presentan las fases mencionadas a excepción del carbonilo de hierro. En este patrón la intensidad de las reflexiones aumenta observando con mayor claridad la presencia de dichas fases.

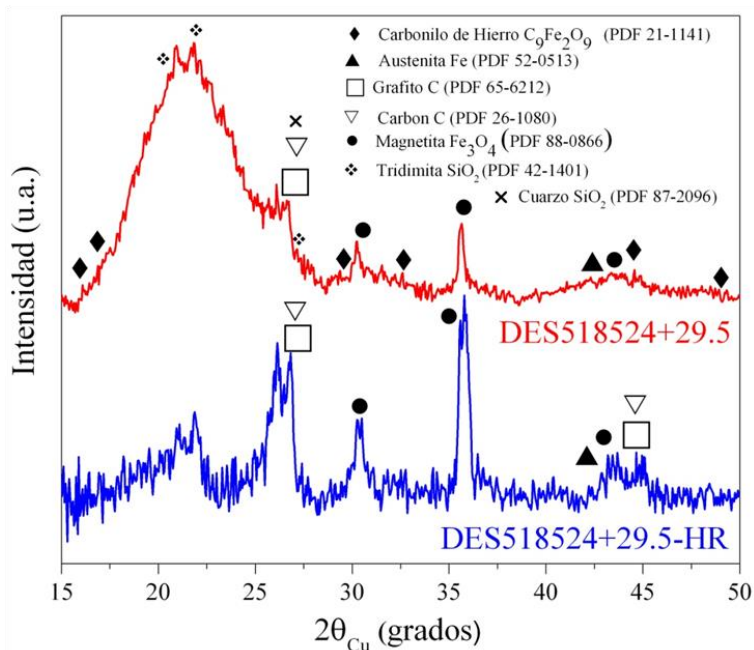


Figura 3.72 Difractograma de la muestra DES518524+29.5

En la figura 3.73 se presentan los patrones de la muestra de la corrida 2 sobre sustrato de cuarzo (1100 °C, 2 mg ferroceno/mL etanol y 400 mL Ar/min). En ambas caras del sustrato se depositó una película espejeada. El patrón identificado como DES521124+0 es el de la película sobre el sustrato.

El patrón identificado como DES521124+0 Cinta es el de la película sobre cinta de grafito, que se obtuvo al colocar cinta de grafito sobre el sustrato y despegarla. En la película sobre el sustrato se identifica a la magnetita y al carbón, mientras que, en la película sobre la cinta de grafito se identifica al grafito (de la cinta de grafito), magnetita y carbonilo de hierro.

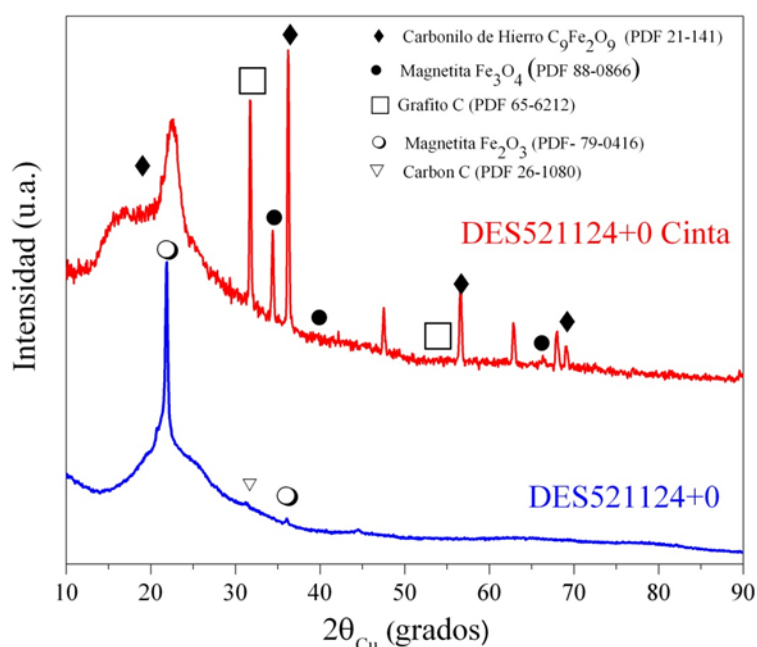


Figura 3.73 Difractograma de la muestra DES521124+0

En la figura 3.74 se presentan los patrones de muestras de la corrida 3 (850 °C, 12 mg ferroceno/mL etanol y 400 mL Ar/min), sobre sustrato de cuarzo (DES5385124+0) y polvo recogido a lo largo del tubo de horno (DES521124 POLVO SUELTO). El patrón identificado como DES521124+0 presenta la presencia de SiO₂ proveniente del sustrato de cuarzo, además de la fase de cohenita Fe₃C, de grafito y de carbón; el patrón identificado como DES521124+0 HR se obtuvo con la configuración de haz rasante y por lo mismo no presenta la fase de SiO₂, pero sí presenta la presencia de nanotubos de carbono, de carbón y de cohenita; la muestra de polvo suelto, además de nanotubos de carbono y de cohenita, presenta magnetita.

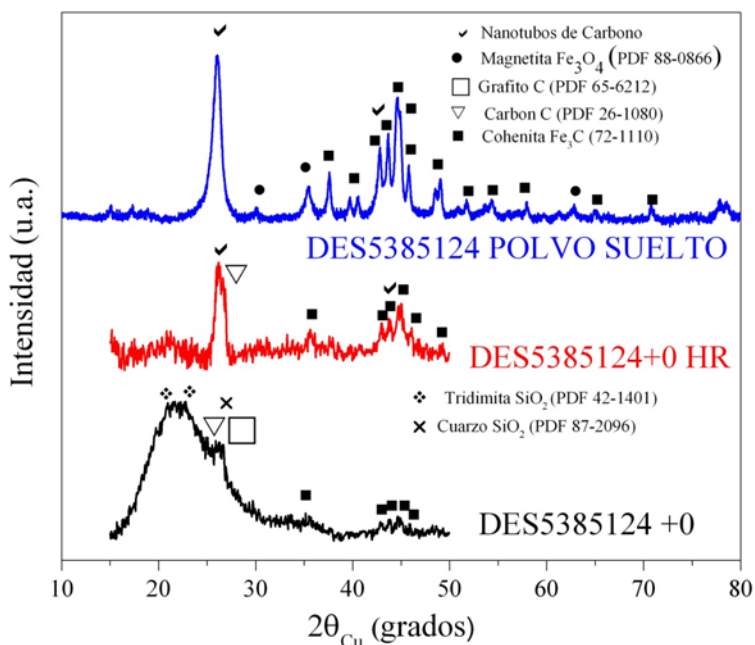


Figura 3.74 Difractograma de la muestra DES5385124+0

En la figura 3.75 se presentan los patrones de la muestra de la corrida 4 (1100 °C,

12 mg ferroceno/mL etanol y 400 mL Ar/min). A lo largo del tubo de horno se obtuvo una muestra en forma de maraña (DES5411124 MARAÑA). El patrón identificado como DES5411124 MARAÑA se obtuvo como tal en forma de maraña, presenta la presencia de nanotubos de carbono, además de dos bandas no identificadas que posiblemente sean señales del portamuestra debido a que en la maraña hubo espacios que no lo cubrieron; el patrón

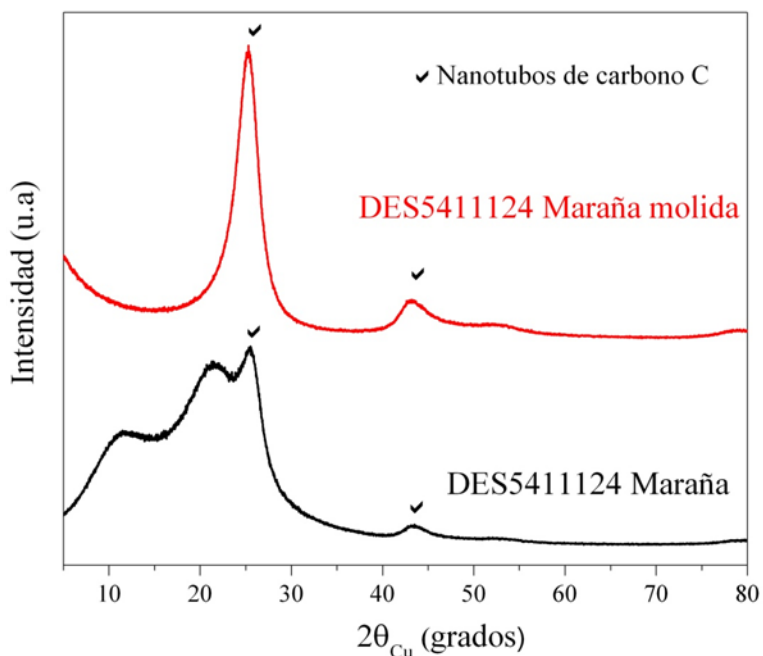


Figura 3.75 Difractograma de la muestra DES5411124 Maraña

identificado como DES5411124 MARAÑA MOLIDA presenta únicamente la presencia de nanotubos de carbono.

En la figura 3.76 se presentan los patrones de las muestras de la corrida 6 (1100 °C, 2 mg ferroceno/mL etanol y 1300 mL Ar/min). El patrón identificado como DES5611213 MARAÑA POLVO presenta la presencia de nanotubos de carbono, así como, de magnetita y de óxido de hierro. Los patrones identificados como DES5611213 MARAÑA -37, DES5611213+0 y DES5611213+0 HR, presentan únicamente la presencia de nanotubos de carbono.

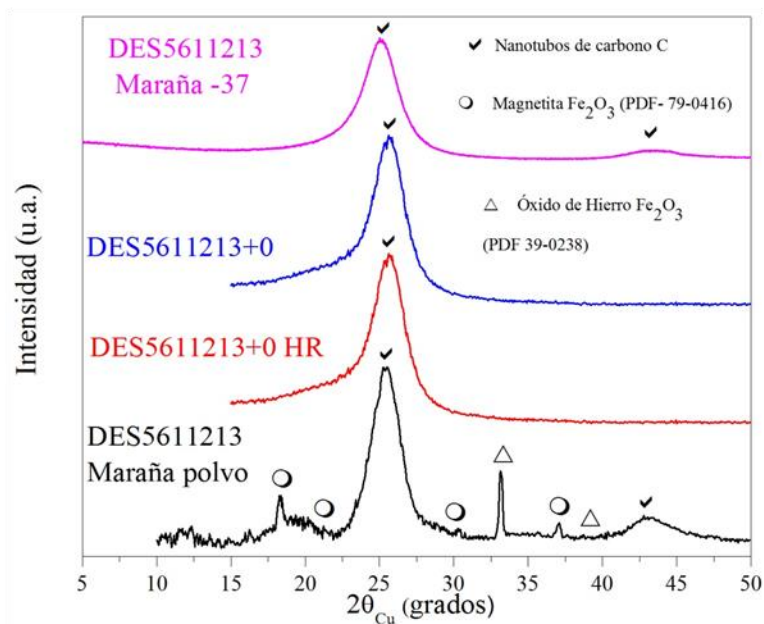


Figura 3.76 Difractograma de la muestra DES5611214 Maraña -37 y DES5611124+0

En la figura 3.77 se presentan los patrones de las muestras de la corrida 7 (850 °C, 12 mg ferroceno/mL etanol y 1300 mL Ar/min). El patrón identificado como DES57851213 POLVO 0 a 44 presenta la presencia de nanotubos de carbono, así como, de magnetita y de cohenita. El patrón identificado como DES57851213+35 presenta la reflexión de nanotubos de carbono sobre la banda ancha de SiO₂ del sustrato de cuarzo, así como, la presencia de magnetita y de grafito.

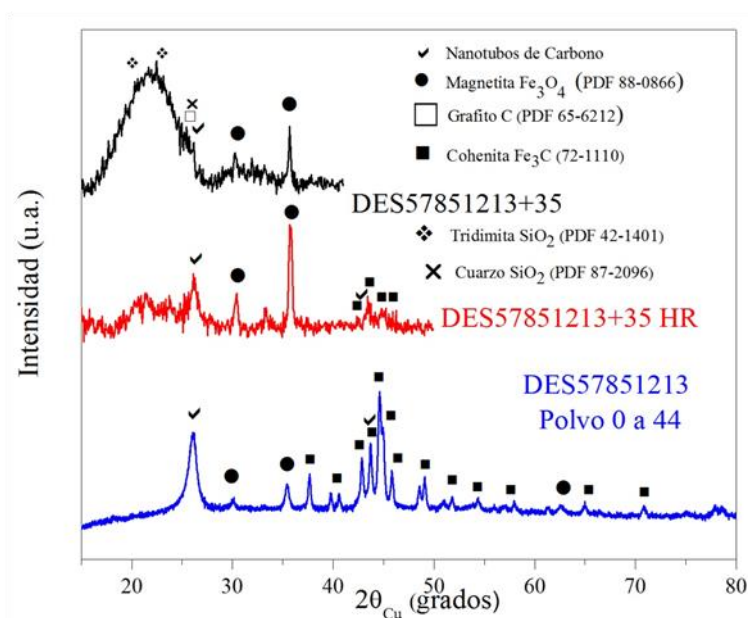


Figura 3.77 Difractograma de la muestra DES57851213+35 y DES57851213 Polvo 0 a 44

En el patrón identificado como DES57851213+35 HR, ya no se observa la señal del sustrato y se aprecia mejor la presencia de nanotubos de carbono, de la magnetita y de la cohenita.

En la figura 3.78 se presentan los patrones de las muestras de la corrida 8 (1100 °C, 12 mg ferroceno/mL etanol y 1300 mL Ar/min). Los patrones identificados como DES58111213 MARAÑA, DES58111213+0 y DES58111213+0 HR, presentan únicamente la presencia de nanotubos de carbono.

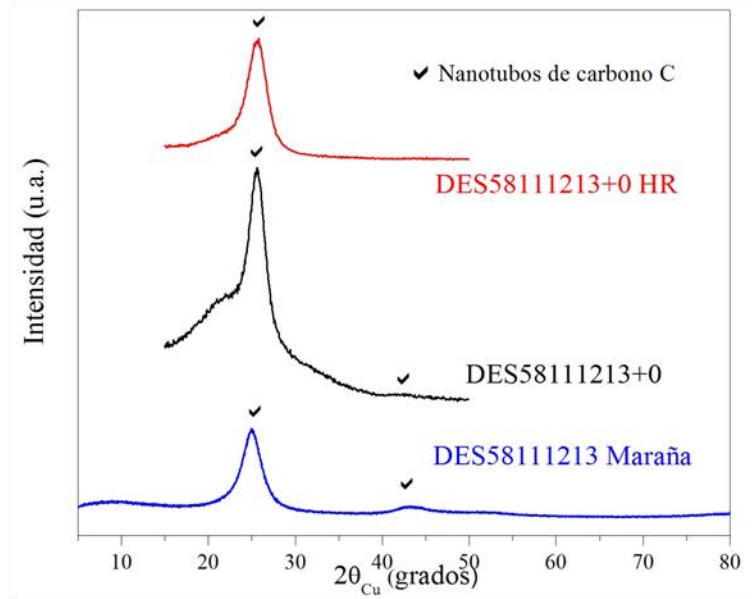


Figura 3.78 Difractograma de la muestra DES58111213+0 y DES58111213 Maraña

3.1.5.2 Análisis por agrupación de perfiles

En la figura 3.79 se presentan los patrones de las muestras de las corridas 4, 6 y 8 (1100 °C). Las muestras son las identificadas como maraña y las depositadas sobre sustratos de cuarzo en el centro del horno (+0). Los patrones presentan la presencia de nanotubos de carbono y únicamente en la muestra DES5611213 MARAÑA POLVO que se recogió a lo largo del tubo, presenta presencia de magnetita y óxido de hierro.

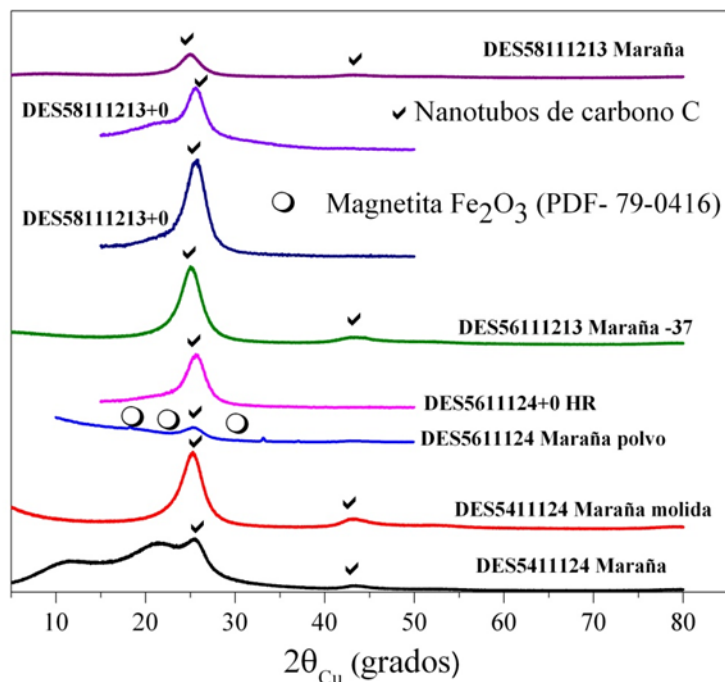


Figura 3.79 Similitudes de fases observadas en las muestras DES5411124 Maraña, DES5611124+0, DES5611124 Maraña polvo, DES58111213+0 y DES58111213 Maraña.

En la figura 3.80 se presentan los patrones de las muestras de las corridas 1 y 3 (850 °C). Las muestras se depositaron sobre sustratos de cuarzo en el centro del horno (+0) y a +29.5 cm del centro del horno (836 °C). Los patrones que se obtuvieron con la configuración $\theta-2\theta$, presentan la banda de SiO_2 del sustrato de cuarzo y, sobrepuestas a esta banda, la presencia de carbón, grafito, carbonilo de hierro, magnetita y austenita. Los patrones que se obtuvieron con la configuración de haz rasante, presentan intensificadas las reflexiones del grafito, de la austenita, de la magnetita y del carbón.

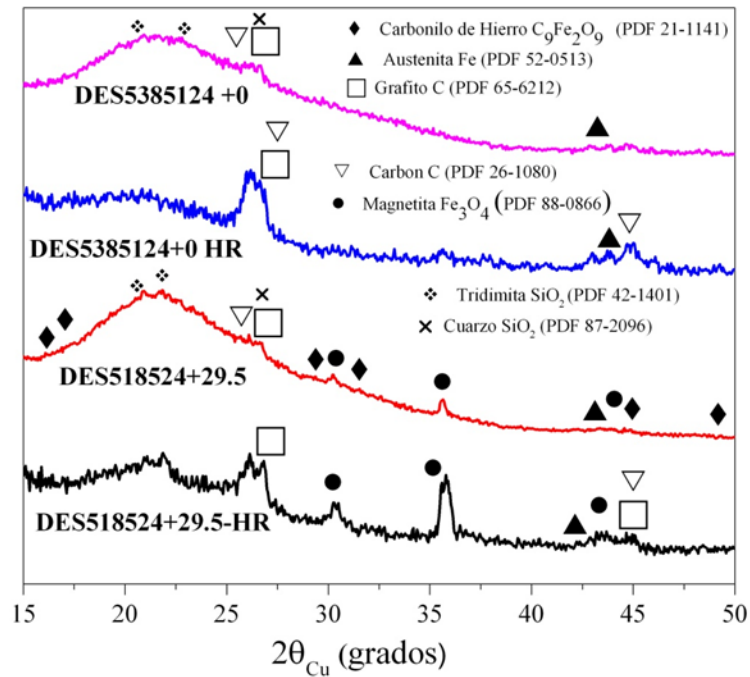


Figura 3.80 Similitudes de fases observadas en las muestras DES518524+29.5, DES5385124+0.

En la figura 3.81 se presentan los patrones de las muestras de las corridas 3 y 7 (850 °C). Las muestras se recogieron a lo largo del tubo del horno. Los patrones presentan la presencia de cohenita y de magnetita, así como, de una mezcla de grafito y de nanotubos de carbono indicada por la forma de la banda en $2\theta = 26.05^\circ$, que no es delgada pero tampoco es ancha.

La película espejeada, quebradiza, que se obtuvo en las corridas experimentales con $T_s = 1100^\circ\text{C}$, se molió y se obtuvo el patrón de difracción que se muestra en la Fig. 3.79. En ella se identifica la presencia mayoritaria de carbón (ICSD 98-061-7290) y de Fe (PDF 06-0696).

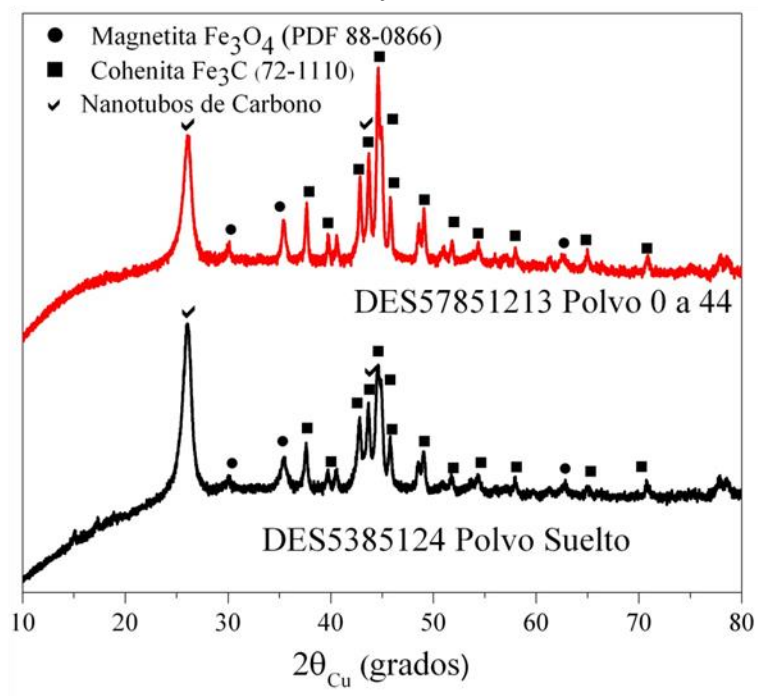


Figura 3.81 Similitudes de fases observadas en las muestras de DES57851213 Polvo 0 a 44 y DES5385124 Polvo suelto.

3.1.6 Análisis del diseño experimental factorial 2^3_V

El análisis del diseño experimental se realizó considerando como parámetro cuantitativo a maximizar, la relación de intensidades de las bandas D y G de los espectros Raman y que es igual a $r = I_G/I_D$. El análisis se realizó para cada una de las tres líneas de excitación (532 nm, 633 nm y 785 nm). Inicialmente se calculan los efectos de los factores, posteriormente se calcula el efecto de las interacciones de primer orden, enseguida se obtiene la gráfica de pareto de los efectos de los factores y de los efectos de las interacciones, para determinar los factores e interacciones que tienen efecto en la relación r , y finalmente se establecen los niveles de los factores que maximizan a r .

3.1.6.1 Análisis del diseño experimental con los resultados r obtenidos con la línea de excitación de 532 nm

En la tabla 3.8 se presenta el arreglo del diseño experimental 2^3_V con los valores de la relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 532 nm.

i. Determinación del efecto de los factores

- *Efecto de la temperatura de síntesis (T_s) en el valor de r*

El efecto del factor de la temperatura de síntesis, T_s , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.1

$$E_{T_s} = \frac{(\sum r_{T_s^+} - \sum r_{T_s^-})}{2N} \quad \dots(3.1)$$

Dónde:

E_{T_s} = Efecto de la temperatura de síntesis

$r_{T_s^+}$ = el valor de r en la corrida experimental T_s está en el nivel +

$r_{T_s^-}$ = el valor de r en la corrida experimental T_s está en el nivel -

N = número de corridas experimentales

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{T_s^+} = 4.50 \quad \text{y} \quad \sum r_{T_s^-} = 5.99$$

Y el efecto de la temperatura de síntesis es:

$$E_{T_s} = -0.09$$

Tabla 3.8

Arreglo experimental y relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 532 nm

Corrida Experimental	T_s (°C)	C (mg/mL)	f (mL/min)	r
1	850	2	400	1.63
2	1100	2	400	1.23
3	850	12	400	2.85
4	1100	12	400	0.91
5	850	2	1300	0
6	1100	2	1300	1.24
7	850	12	1300	1.51
8	1100	12	1300	1.11

T_s = temperatura de síntesis, C = concentración de ferroceno, f = flujo de gas de arrastre, $r = I_G/I_D$, I_G = intensidad de la banda G en los espectros Raman, I_D = intensidad de la banda D en los espectros Raman.

En la figura 3.82 se muestra el efecto de T_s en el valor de r .

El signo – del E_{T_s} significa que cuando se cambia T_s de un nivel - a un nivel + el valor r disminuye, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el -, es decir, $T_s = 850$ °C.

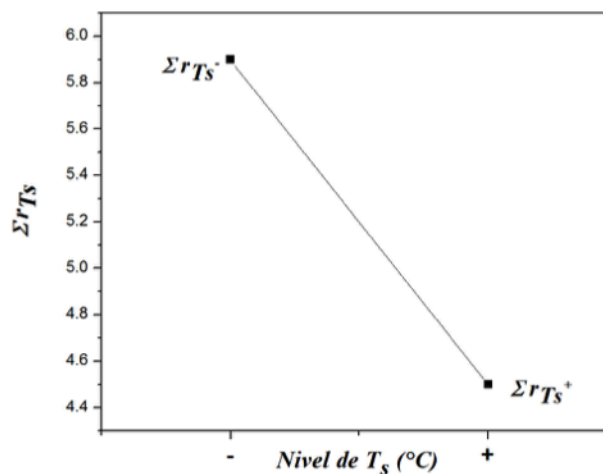


Figura 3.82 Efecto del factor de la temperatura de síntesis en el valor de r

- Efecto de la concentración (C) en el valor de r

El efecto del factor de la concentración del ferroceno, C , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.2.

$$E_C = \frac{(\Sigma r_{C^+} - \Sigma r_{C^-})}{2N} \dots(3.2)$$

Dónde:

E_C = Efecto de la concentración

r_{C+} = el valor de r en la corrida experimental C está en el nivel +

r_{C-} = el valor de r en la corrida experimental C está en el nivel -

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{C+} = 6.39 \text{ y } \sum r_{C-} = 4.10$$

Y el efecto de la concentración es:

$$E_C = 0.14$$

3.1.6.2 En la figura 3.83 se muestra el efecto de C en el valor de r .

El signo + del E_C significa que cuando se cambia C de un nivel - a un nivel + el valor r aumenta, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de C que maximiza el valor de r es el +, es decir, $C = 12 \text{ mg/mL}$.

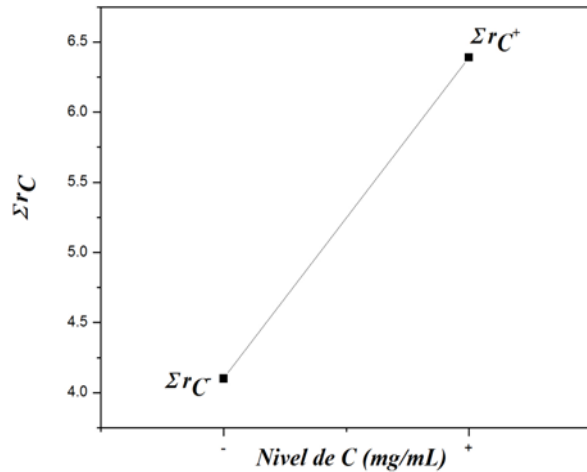


Figura 3.83 Efecto de concentración de ferroceno en el valor de r

- *Efecto del flujo (f) en el valor de r*

El efecto del factor del flujo de argón, f , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.3.

$$E_f = \frac{(\sum r_{f+} - \sum r_{f-})}{2N} \quad \dots (3.3)$$

Dónde:

E_f = Efecto del flujo

r_{f+} = el valor de r en la corrida experimental f está en nivel +

r_{f-} = el valor de r en la corrida experimental f está en nivel -

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{f+} = 3.86 \text{ y } \sum r_{f-} = 6.62$$

Y el efecto del flujo es:

$$E_f = -0.17$$

En la figura 3.84 se muestra el efecto de f en el valor de r .

El signo - del E_f significa que cuando se cambia f de un nivel - a un nivel + el valor r disminuye, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400$ mL/min.

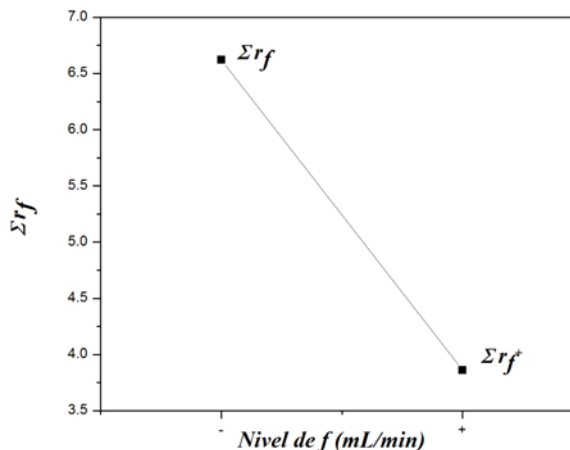


Figura. 3.84 Efecto del flujo de argón en el valor de r

ii. **Determinación del efecto de las interacciones**

- Efecto de la interacción temperatura se síntesis y concentración ($T_s C$) en el valor de r .

El efecto de la interacción, $T_s C$, en el valor de r se calcula con la ecuación 3.4.

$$E_{T_s C} = \frac{[(\Sigma r_{T_s^+ c^+}) + (\Sigma r_{T_s^- c^-}) - (\Sigma r_{T_s^+ c^-}) + (\Sigma r_{T_s^- c^+})]}{2N} \quad \dots(3.4)$$

Dónde:

$E_{T_s C}$ = Efecto de la interacción entre T_s y C

$r_{T_s^+ c^+}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la T_s esta en el nivel + y C esta en nivel +

$r_{T_s^- c^-}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la T_s esta en el nivel - y C esta en nivel -

$r_{T_s^+ c^-}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la T_s esta en el nivel + y C esta en nivel -

$r_{T_s^- c^+}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la T_s esta en el nivel - y C esta en nivel +

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\begin{aligned} \sum r_{T_s^+ c^+} &= 2.02 \\ \sum r_{T_s^- c^-} &= 1.63 \\ \sum r_{T_s^+ c^-} &= 2.47 \end{aligned}$$

$$\sum r_{T_s^- C^+} = 4.36$$

Y el efecto de la interacción $T_s C$ es:

$$E_{T_s C} = -0.20$$

En la figura 3.85 se muestra el efecto de la interacción $T_s C$ en el valor de r .

Se observa que existe interacción entre T_s y C porque cuando se mantiene la concentración en el nivel - y T_s varía del nivel - al nivel + el valor de r aumenta, mientras que por otro lado, cuando C se mantiene en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel + el valor de r disminuye, como se observa en la figura tal, es decir, que en el cambio del mismo nivel a otro nivel no existe la misma tendencia en el valor de la respuesta r . El signo - del efecto de la interacción $T_s C$ significa que cuando se mantiene a la C en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel +, el valor r disminuye en mayor magnitud, que el aumento cuando C se mantiene en el nivel - y T_s se varía del nivel - al nivel +, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el -, es decir, $T_s = 850$ °C, mientras que, el nivel de C que maximiza el valor de r es el +, es decir, $C = 12$ mg/mL.

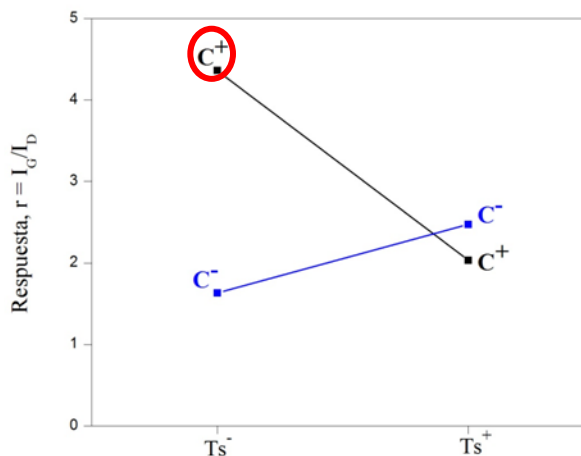


Figura 3.85 Efecto de la interacción $T_s C$

Efecto de la interacción temperatura de síntesis flujo (T_{sf}) en el valor de r

El efecto de la interacción, T_{sf} , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.5.

$$E_{T_{sf}} = \frac{[(\sum r_{T_s^+ f^+}) + (\sum r_{T_s^- f^-}) - (\sum r_{T_s^+ f^-}) + (\sum r_{T_s^- f^+})]}{2N} \quad \dots(3.5)$$

Dónde:

$E_{T_s f}$ = Efecto de la interacción entre T_s y f

$r_{T_s^+ f^+}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la T_s esta en el nivel + y f esta en nivel +

$r_{T_s^- f^-}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la T_s esta en el nivel - y f esta en nivel -

$r_{T_s^+ f^-}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la T_s esta en el nivel + y f esta en nivel -

$r_{T_s^- f^+}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la T_s esta en el nivel - y f esta en nivel +

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{T_s^+ f^+} = 2.35$$

$$\sum r_{T_s^- f^-} = 4.48$$

$$\sum r_{T_s^+ f^-} = 2.14$$

$$\sum r_{T_s^- f^+} = 1.51$$

Y el efecto de la interacción $T_s f$ es:

$$E_{T_s f} = 0.20$$

En la figura 3.86 se muestra el efecto de la interacción $T_s f$ en el valor de r .

Se observa que existe interacción entre T_s y f porque cuando se mantiene el flujo de argón en el nivel - y T_s varía del nivel - al nivel +, el valor de r disminuye, mientras que por otro lado, cuando f se mantiene en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel + el valor de r aumenta. El valor del efecto de la interacción $T_s f$ es positivo porque cuando se mantiene a f en el nivel - y T_s se varía del nivel + al nivel -, el valor r aumenta en mayor magnitud, que cuando f se mantiene en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel +, como se observa en la figura. Por lo tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el -, es decir, $T_s = 850$ °C, mientras que, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400$ mL/min.

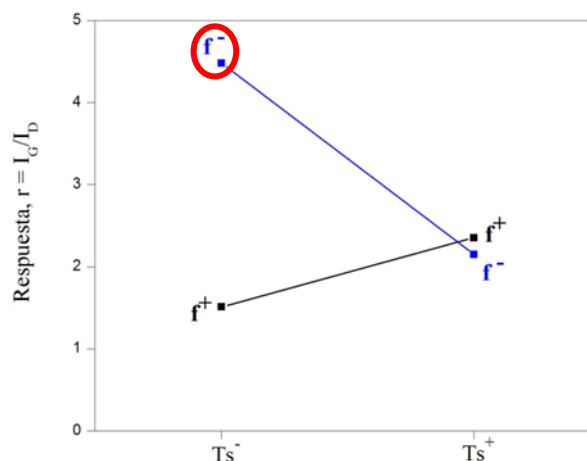


Figura 3.86 Efecto de la interacción $T_s f$

- Efecto de la interacción concentración de catalizador flujo (Cf) en el valor de r

El efecto de la interacción, Cf , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.6.

$$E_{Cf} = \frac{[(\sum r_{C^+f^+})+(\sum r_{C^-f^-})-(\sum r_{C^+f^-})+(\sum r_{C^-f^+})]}{2N} \dots(3.6)$$

Dónde:

E_{Cf} = efecto de la interacción C y f

$r_{C^+f^+}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la C esta en el nivel + y f esta en nivel +

$r_{C^-f^-}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la C esta en el nivel - y f esta en nivel -

$r_{C^+f^-}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la C esta en el nivel + y f esta en nivel -

$r_{C^-f^+}$ = es el valor de r de la corrida experimental en la C esta en el nivel - y f esta en nivel +

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\begin{aligned} \sum r_{C^+f^+} &= 2.62 \\ \sum r_{C^-f^-} &= 2.8 \\ \sum r_{C^+f^-} &= 3.76 \\ \sum r_{C^-f^+} &= 1.24 \end{aligned}$$

Y el efecto de la interacción Cf es:

$$E_{Cf} = 0.030$$

En la figura 3.87 se muestra el efecto de la interacción Cf en el valor de r .

Se observa que no existe interacción entre C y f porque tanto en el nivel - como en el nivel + de f , al variar C del nivel - al nivel +, el valor de r aumenta y el valor del efecto de la interacción Cf es positivo, como se observa en la figura. Por lo tanto, el nivel de C que maximiza el valor de r es el +, es decir, $C = 12$ mg/mL, mientras que, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400$ mL/min.

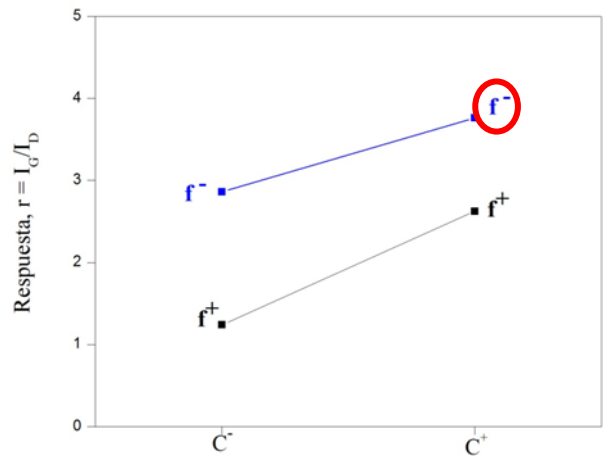


Figura 3.87 Efecto de la interacción Cf

iii. **Gráfica de Pareto**

En la figura 3.88 se presenta la gráfica de Pareto de los efectos de los factores y de sus interacciones. La gráfica de Pareto permite observar qué efectos son significativos para maximizar el valor de la respuesta r , considerando significativos aquellos efectos cuyo valor sea igual o mayor al 50% del valor del efecto mayor.

En la gráfica de Pareto se observa que los efectos significativos para la maximización de r son: E_C , E_f , E_{Tsf} y E_{TsC} .

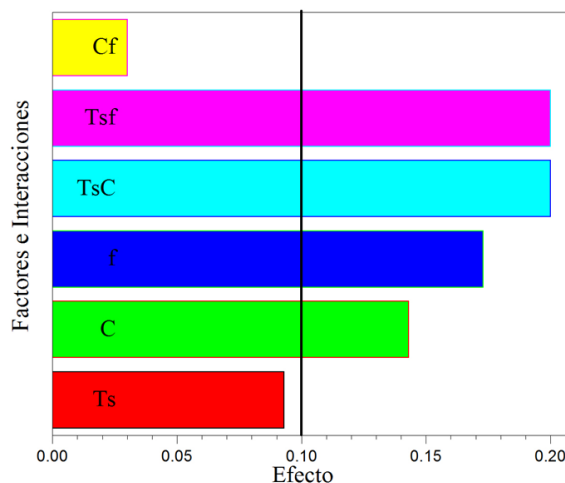


Figura 3.88 Gráfica de Pareto de los efectos de los factores y de las interacciones en el valor de r , para datos obtenidos con la línea de excitación de 532 nm.

iv. **Niveles de los factores que maximizan r**

De acuerdo al análisis realizado se establecen como efectos significativos en la maximización de r los E_C , E_f , E_{Tsf} y E_{TsC} . En la tabla 3.9 se presentan los niveles de los factores que maximizan el valor de r .

Tabla 3.9.
Niveles de los factores que maximizan el valor de r obtenido con la línea de excitación de 532 nm.

Factor	Nivel	Valor
T_s	-	850 °C
C	+	12 mg/mL
f	-	400 mL/min

T_s = temperatura de síntesis, C = concentración de ferroceno, f = flujo de argón.

3.1.6.2 Análisis del diseño experimental con los resultados r obtenidos con la línea de excitación de 633 nm.

En la tabla 3.10 se presenta el arreglo del diseño experimental 2^3 con los valores de la relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 633 nm.

Tabla 3.10
Arreglo experimental y relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 633 nm

Corrida Experimental	T_s (°C)	C (mg/mL)	f (mL/min)	r
1	850	2	400	0.98
2	1100	2	400	0.93
3	850	12	400	1.73
4	1100	12	400	0.7
5	850	2	1300	0
6	1100	2	1300	0.99
7	850	12	1300	0.82
8	1100	12	1300	1.01

T_s = temperatura de síntesis, C = concentración de ferrocenco, f = flujo de gas de arrastre, $r = I_G/I_D$, = intensidad de la banda G en los espectros Raman, I_D = intensidad de la banda D en los espectros Raman.

i. Determinación del efecto de los factores

- Efecto de temperatura de síntesis (T_s) en el valor de r

El efecto del factor de la temperatura de síntesis, T_s , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.1

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{T_s^+} = 3.65 \quad \text{y} \quad \sum r_{T_s^-} = 3.53$$

Y el efecto de la temperatura de síntesis es:

$$E_{T_s} = 0.008$$

En la figura 3.89 se muestra el efecto de T_s en el valor de r .

El signo + del E_{T_s} significa que cuando se cambia T_s de un nivel - a un nivel + el valor r aumenta, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el +, es decir, $T_s = 1100$ °C.

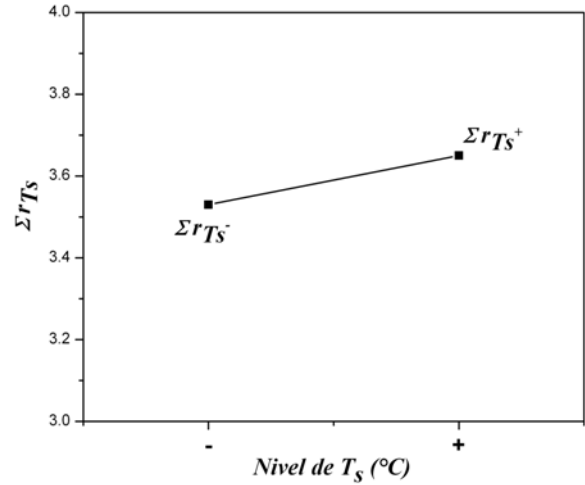


Figura 3.89 Efecto del factor de la temperatura de síntesis en el valor de r

- *Efecto de C en el valor de r*

El efecto del factor de la concentración del ferroceno, C , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.2.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{C^+} = 4.27 \text{ y } \sum r_{C^-} = 2.91$$

Y el efecto de la concentración es:

$$E_C = 0.085$$

En la figura 3.90 se muestra el efecto de C en el valor de r .

El signo + del E_C significa que cuando se cambia C de un nivel - a un nivel + el valor r aumenta, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de C que maximiza el valor de r es el +, es decir, $C = 12$ mg/mL.

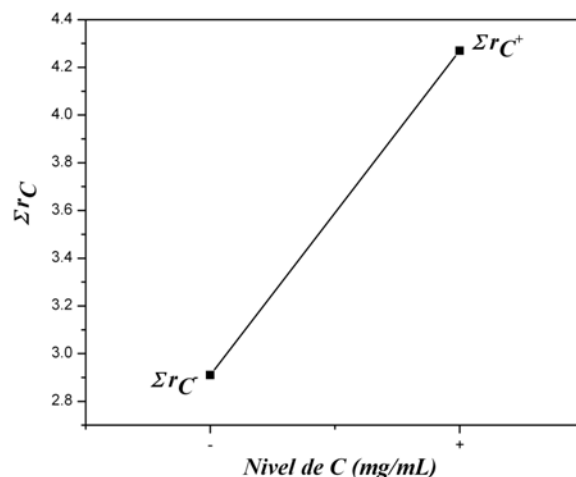


Figura 3.90 Efecto de concentración de ferroceno en el valor de r

- Efecto del flujo (f) en el valor de r

El efecto del factor del flujo de argón, f , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.3.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{f+} = 2.83 \text{ y } \sum r_{f-} = 4.34$$

Y el efecto del flujo es:

$$E_f = -0.095$$

En la figura 3.91 se muestra el efecto de f en el valor de r .

El signo - del E_f significa que cuando se cambia f de un nivel - a un nivel + el valor r disminuye, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400$ mL/min.

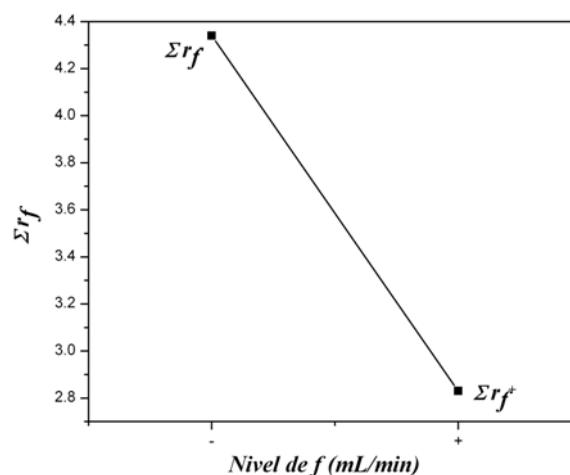


Figura 3.91 Efecto del flujo de argón en el valor de r

ii. **Determinación del efecto de las interacciones**

- Efecto de la interacción temperatura de síntesis concentración ($T_s C$) en el valor de r

El efecto de la interacción, $T_s C$, en el valor de r se calcula con la ecuación 3.4

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\begin{aligned}\sum r_{T_s^+ C^+} &= 1.71 \\ \sum r_{T_s^- C^-} &= 0.98 \\ \sum r_{T_s^+ C^-} &= 1.93 \\ \sum r_{T_s^- C^+} &= 2.55\end{aligned}$$

Y el efecto de la interacción $T_s C$ es:

$$E_{T_s C} = -0.111$$

En la figura 3.92 se muestra el efecto de la interacción $T_s C$ en el valor de r .

Se observa que existe interacción entre T_s y C porque cuando se mantiene la concentración en el nivel - y T_s varía del nivel - al nivel + el valor de r aumenta, mientras que por otro lado, cuando C se mantiene en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel + el valor de r disminuye, como se observa en la figura tal, es decir, que en el cambio del mismo nivel a otro nivel no existe la misma tendencia en el valor de la respuesta r . El signo - del efecto de la interacción $T_s C$ significa que cuando se mantiene a la C en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel +, el valor r disminuye en mayor magnitud, que el aumento cuando C se mantiene en el nivel - y T_s se varía del nivel - al nivel +, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el -, es decir, $T_s = 850$ °C, mientras que, el nivel de C que maximiza el valor de r es el +, es decir, $C = 12$ mg/mL.

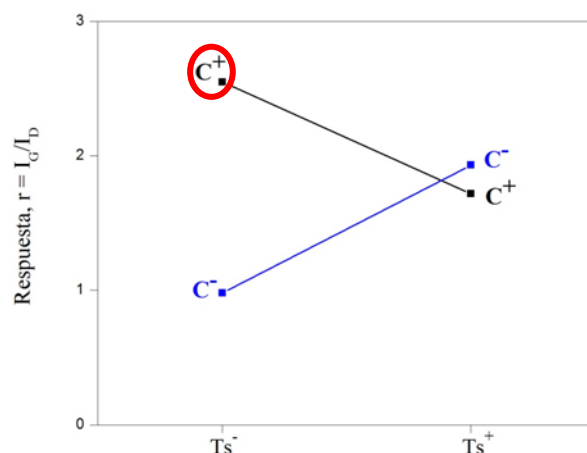


Figura 3.92 Respuesta de interacciones $T_s C$

- Efecto de la interacción temperatura de síntesis flujo ($T_s f$) en el valor de r

El efecto de la interacción, $T_s f$, en el valor de r se calcula con la ecuación 3.5.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\begin{aligned}\sum r_{T_s^+ f^+} &= 2.01 \\ \sum r_{T_s^- f^-} &= 2.71 \\ \sum r_{T_s^+ f^-} &= 1.63 \\ \sum r_{T_s^- f^+} &= 0.82\end{aligned}$$

Y el efecto de la interacción $T_s f$ es:

$$E_{T_s f} = 0.142$$

En la figura 3.93 se muestra el efecto de la interacción $T_s f$ en el valor de r .

Se observa que existe interacción entre T_s y f porque cuando se mantiene el flujo de argón en el nivel - y T_s varía del nivel - al nivel +, el valor de r disminuye, mientras que por otro lado, cuando f se mantiene en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel + el valor de r aumenta. El valor del efecto de la interacción $T_s f$ es positivo porque cuando se mantiene a f en el nivel - y T_s se varía del nivel - al nivel +, el valor r disminuye en mayor magnitud, que cuando f se mantiene en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel +, como se observa en la figura. Por lo

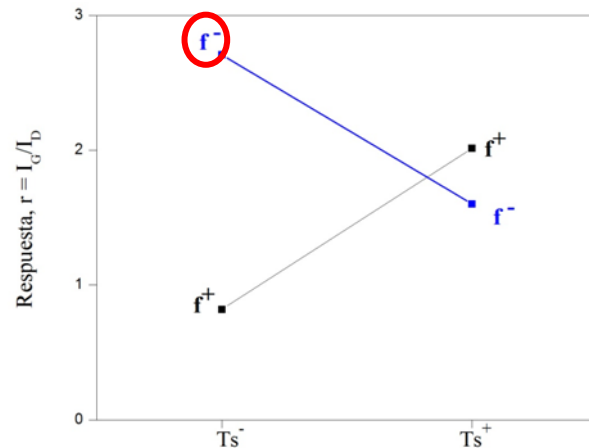


Figura 3.93 Respuesta de interacciones $T_s f$

tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el -, es decir, $T_s = 850$ °C, mientras que, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400$ mL/min.

- Efecto de la interacción concentración flujo (C_f) en el valor de r

El efecto de la interacción, C_f , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.6.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{C^+f^+} = 1.83$$

$$\sum r_{C^-f^-} = 1.91$$

$$\sum r_{C^+f^-} = 2.43$$

$$\sum r_{C^-f^+} = 0.99$$

Y el efecto de la interacción Cf es:

$$E_{Cf} = 0.0195$$

En la figura 3.94 se muestra el efecto de la interacción Cf en el valor de r .

Se observa que no existe interacción entre C y f porque tanto en el nivel - como en el nivel + de f , al variar C del nivel - al nivel +, el valor de r aumenta y el valor del efecto de la interacción Cf es positivo, como se observa en la figura. Por lo tanto, el nivel de C que maximiza el valor de r es el +, es decir, $C = 12$ mg/mL, mientras que, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400$ mL/min.

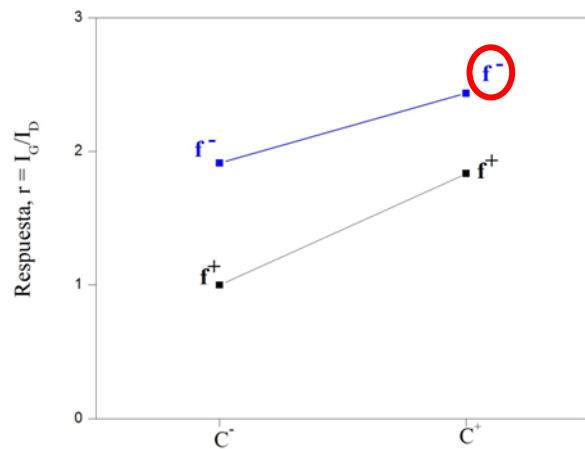


Figura 3.94 Respuesta de interacciones Cf

iii. **Gráfica de Pareto**

En la figura 3.95 se presenta la gráfica de Pareto de los efectos de los factores y de sus interacciones. La gráfica de Pareto permite observar qué efectos son significativos para maximizar el valor de la respuesta r , considerando significativos aquellos efectos cuyo valor sea igual o mayor al 50% del valor del efecto mayor.

En la gráfica de Pareto se observa que los efectos significativos para la maximización de r : E_C , E_f , E_{Tsf} y E_{TsC} .

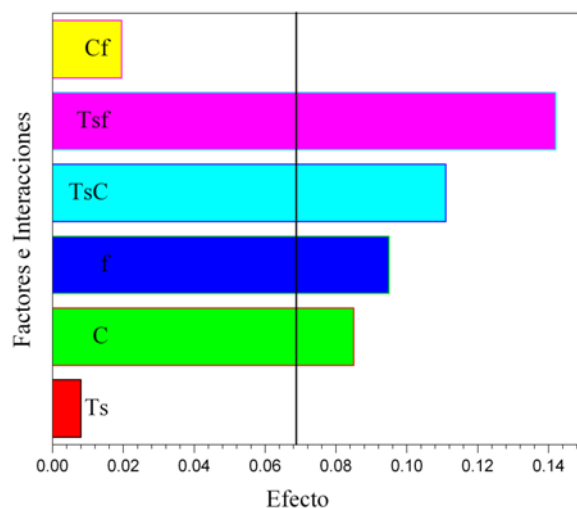


Figura 3.95 Gráfica de Pareto de los efectos de los factores y de las interacciones en el valor de r , para datos obtenidos con la línea de excitación de 633 nm.

iv. **Niveles de los factores que maximizan r**

De acuerdo al análisis realizado se establecen como efectos significativos en la maximización de r : E_C , E_f , E_{Tsf} y E_{TsC} . En la tabla 3.11 se presentan los niveles de los factores que maximizan el valor de r .

Tabla 3.11
Niveles de los factores que maximizan el valor de r obtenido con la línea de excitación de 633 nm

Factor	Nivel	Valor
T_s	-	850 °C
C	+	12 mg/mL
f	-	400 mL/min

T_s = temperatura de síntesis, C = concentración de ferroceno, f = flujo de argón.

3.1.6.3 Análisis del diseño experimental con los resultados r obtenidos con la línea de excitación de 785 nm

En la tabla 3.12 se presenta el arreglo del diseño experimental 2^3_1 con los valores de la relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 785 nm.

Tabla 3.12

Arreglo experimental y relación r para resultados obtenidos con la línea de excitación de 785 nm

Corrida Experimental	T_s (°C)	C (mg/mL)	f (mL/min)	R
1	850	2	400	0.63
2	1100	2	400	0.67
3	850	12	400	0.87
4	1100	12	400	0.54
5	850	2	1300	0
6	1100	2	1300	0.72
7	850	12	1300	0.52
8	1100	12	1300	0.59

T_s = temperatura de síntesis, C = concentración de ferroceno, f = flujo de gas de arrastre, $r = I_G/I_D$, = intensidad de la banda G en los espectros Raman, I_D = intensidad de la banda D en los espectros Raman.

i. Determinación del efecto de los factores

- Efecto de la temperatura de síntesis (T_s) en el valor de r

El efecto del factor de la temperatura de síntesis, T_s , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.1

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{T_s^+} = 2.53 \quad \text{y} \quad \sum r_{T_s^-} = 2.03$$

Y el efecto de la temperatura de síntesis es:

$$E_{T_s} = 0.031$$

En la figura 3.96 se muestra el efecto de T_s en el valor de r .

El signo + del E_{T_s} significa que cuando se cambia T_s de un nivel - a un nivel + el valor r aumenta, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el -, es decir, $T_s = 1100$ °C.

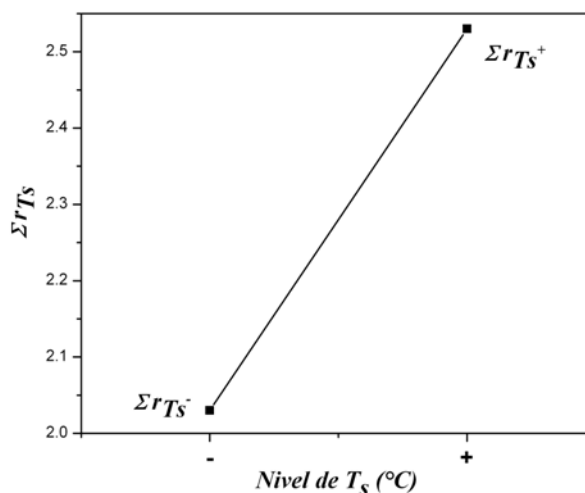


Figura 3.96 Efecto del factor de la temperatura de síntesis en el valor de r

- Efecto de la concentración (C) en el valor de r

El efecto del factor de la concentración del ferroceno, C , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.2.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\Sigma r_{C^+} = 2.53 \text{ y } \Sigma r_{C^-} = 2.09$$

Y el efecto de la concentración es:

$$E_C = 0.031$$

En la figura 3.97 se muestra el efecto de C en el valor de r .

El signo + del E_C significa que cuando se cambia C de un nivel - a un nivel + el valor r aumenta, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de C que maximiza el valor de r es el +, es decir, $C = 12$ mg/mL.

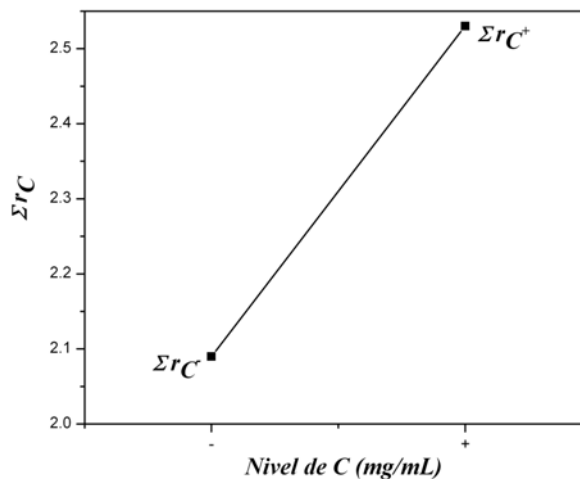


Figura 3.97 Efecto de concentración de ferroceno en el valor de r

- *Efecto del flujo (f) en el valor de r*

El efecto del factor del flujo de argón, f , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.3.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{f^+} = 1.83 \text{ y } \sum r_{f^-} = 2.72$$

Y el efecto del flujo es:

$$E_f = -0.056$$

En la figura 3.98 se muestra el efecto de f en el valor de r .

El signo - del E_f significa que cuando se cambia f de un nivel - a un nivel + el valor r disminuye, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400 \text{ mL/min}$

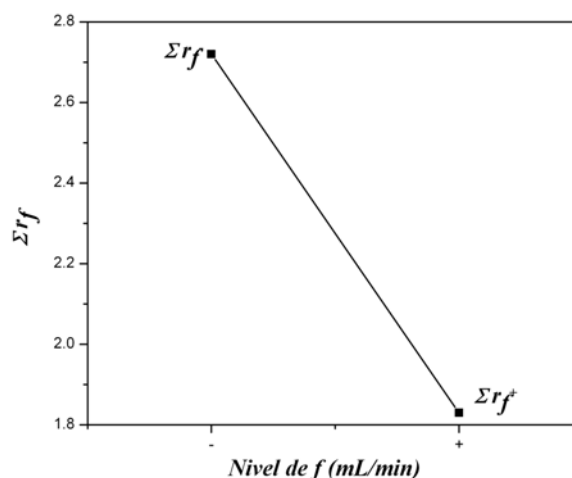


Figura 3.98 Efecto del flujo de argón en el valor de r

ii. *Determinación del efecto de las interacciones*

- *Efecto de la interacción temperatura de síntesis concentración ($T_s C$) en el valor de r*

El efecto de la interacción, $T_s C$, en el valor de r se calcula con la ecuación 3.4.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{T_s^+ C^+} = 1.13$$

$$\sum r_{T_s^- C^-} = 0.63$$

$$\sum r_{T_s^+ C^-} = 1.39$$

$$\sum r_{T_s^- C^+} = 1.40$$

Y el efecto de la interacción $T_s C$ es:

$$E_{T_s C} = -0.064$$

En la figura 3.99 se muestra el efecto de la interacción $T_s C$ en el valor de r .

Se observa que existe interacción entre T_s y C porque cuando se mantiene la concentración en el nivel - y T_s varía del nivel - al nivel + el valor de r aumenta, mientras que por otro lado, cuando C se mantiene en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel + el valor de r disminuye, como se observa en la figura tal, es decir, que en el cambio del mismo nivel a otro nivel no existe la misma tendencia en el valor de la respuesta r . El signo - del efecto de la interacción $T_s C$ significa que cuando se mantiene a la C en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel +, el valor r disminuye en mayor magnitud, que el aumento cuando C se mantiene en el nivel - y T_s se varía del nivel - al nivel +, como se observa en la figura, por lo tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el +, es decir, $T_s = 1100$ °C, mientras que, el nivel de C que maximiza el valor de r es el -, es decir, $C = 2$ mg/mL.

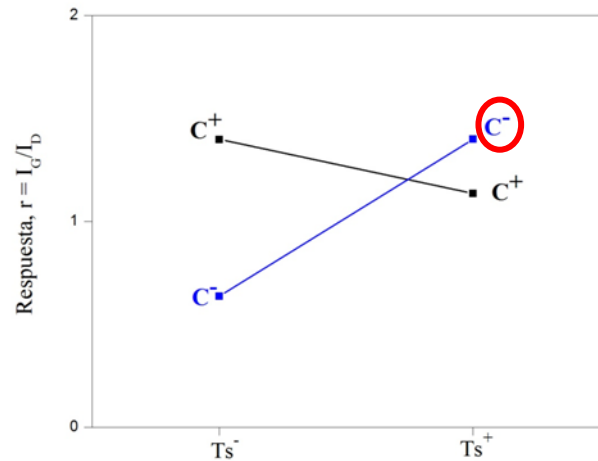


Figura 3.99 Respuesta de interacciones $T_s C$

- Efecto de la interacción temperatura de síntesis flujo ($T_s f$) en el valor de r

El efecto de la interacción, $T_s f$, en el valor de r se calcula con la ecuación 3.5.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{T_s^+ f^+} = 1.31$$

$$\sum r_{T_s^- f^-} = 1.51$$

$$\sum r_{T_s^+ f^-} = 1.21$$

$$\sum r_{T_s^- f^+} = 0.52$$

Y el efecto de la interacción $T_s f$ es:

$$E_{T_s f} = 0.068$$

En la figura 3.100 se muestra el efecto de la interacción $T_s f$ en el valor de r .

Se observa que existe interacción entre T_s y f porque cuando se mantiene el flujo de argón en el nivel - y T_s varía del nivel - al nivel +, el valor de r disminuye, mientras que por otro lado, cuando f se mantiene en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel + el valor de r aumenta. El valor del efecto de la interacción $T_s f$ es positivo porque cuando se mantiene a f en el nivel + y T_s se varía del nivel - al nivel +, el valor r aumenta en mayor magnitud, que cuando f se mantiene en el nivel - y T_s se varía del nivel - al nivel +, como se observa en la figura. Por lo tanto, el nivel de T_s que maximiza el valor de r es el -, es decir, $T_s = 850$ °C, mientras que, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400$ mL/min.

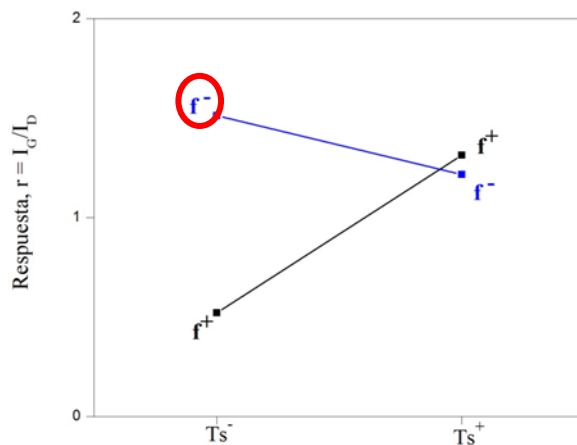


Figura 3.100 Respuesta de interacciones $T_s f$

- *Efecto de la interacción concentración flujo Cf en el valor de r*

El efecto de la interacción, Cf , en el valor de r se calcula con la ecuación 3.6.

Los valores de las sumatorias resultan:

$$\sum r_{C^+ f^+} = 1.11$$

$$\sum r_{C^- f^-} = 1.30$$

$$\sum r_{C^+ f^-} = 1.42$$

$$\sum r_{C^- f^+} = 0.72$$

Y el efecto de la interacción Cf es:

$$E_{Cf} = 0.017$$

En la figura 3.101 se muestra el efecto de la interacción Cf en el valor de r .

Se observa que no existe interacción entre C y f porque tanto en el nivel - como en el nivel + de f , al variar C del nivel - al nivel +, el valor de r aumenta y el valor del efecto de la interacción Cf es positivo, como se observa en la figura. Por lo tanto, el nivel de C que maximiza el valor de r es el +, es decir, $C = 12 \text{ mg/mL}$, mientras que, el nivel de f que maximiza el valor de r es el -, es decir, $f = 400 \text{ mL/min}$.

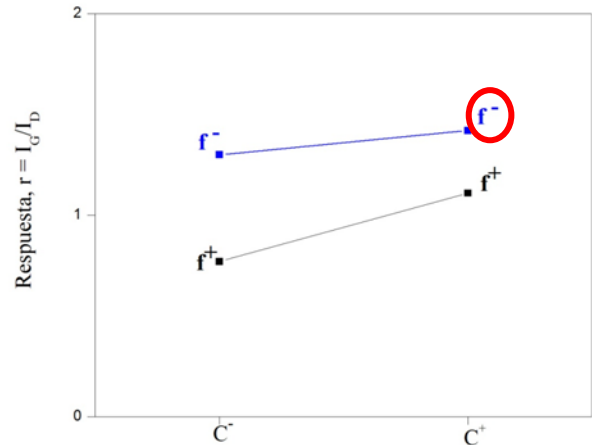


Figura 3.101 Respuesta de interacciones Cf

iii. Gráfica de pareto

En la figura 3.102 se presenta la gráfica de pareto de los efectos de los factores y de sus interacciones. La gráfica de pareto permite observar qué efectos son significativos para maximizar el valor de la respuesta r , considerando significativos aquellos efectos cuyo valor sea igual o mayor al 50% del valor del efecto mayor.

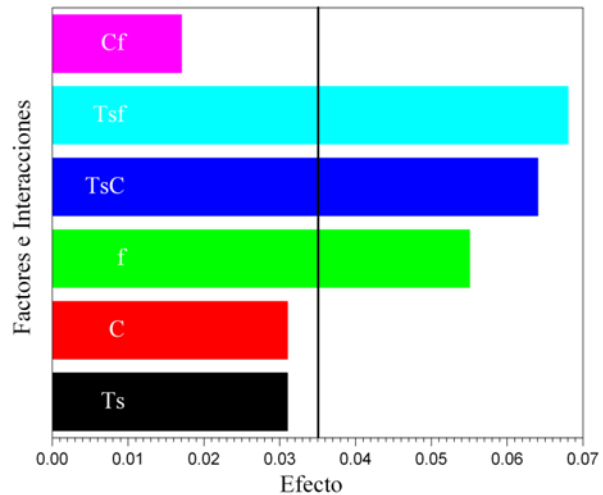


Figura 3.102 Gráfica de pareto de los efectos de los factores y de las interacciones en el valor de r , para datos obtenidos con la línea de excitación de 785 nm .

iv. Niveles de los factores que maximizan r

De acuerdo al análisis realizado se establecen como efectos significativos en la maximización de r : E_f , E_{Tsf} y E_{TsC} . En la tabla 3.13 se presentan los niveles de los factores que maximizan el valor de r .

Tabla 3.13
Niveles de los factores que maximizan el valor de r obtenido con la línea de excitación de 785 nm

Factor	Nivel	Valor
T_s	$T_s^- f^-$	850 °C y 400 mL/min
C	$T_s^- C^+$	850 °C y 12 mg/mL
F	f^-	400 mL/min
T_s	T_s^-	850 °C
C	C^+	12 mg/mL

T_s = temperatura de síntesis, C = concentración de ferroceno,
 f = flujo de argón.

3.1.6.4 Análisis de los resultados obtenidos con las tres líneas de excitación

El efecto de la interacción de la temperatura en el nivel menos, con el flujo también en nivel menos, resulta significativo cuando se analiza con la línea de excitación de 785 nm. La interacción de la temperatura en el nivel menos, en conjunto con la concentración en nivel más de igual manera resulta significativa.

Los resultados de los factores e interacciones entre los factores, que son significativos en la optimización del valor de r , así como, los niveles que maximizan el valor de r , obtenidos con las tres líneas de excitación, son los mismos. Lo que indica la independencia de utilizar cualquiera de dichas líneas de excitación.

La maximización de la relación $r = I_G/I_D$ indica la optimización de la síntesis de nanotubos de pared simple con los menores defectos. Por lo tanto, para obtener mayor cantidad de nanotubos de pared simple se recomienda tomar en cuenta los niveles de los parámetros mostrados en la tabla 3.3. Del diseño experimental, la corrida que integra los niveles de los parámetros de dicha tabla es la corrida 3. Estos resultados concuerdan con la evidencia experimental.

3.2 Discusión de resultados

Los resultados se discutirán manteniendo constante a la temperatura y observando el efecto de la concentración de catalizador y del flujo de gas de arrastre. Posteriormente se discuten los resultados obtenidos en cada temperatura de síntesis.

3.2.1 Por temperatura de síntesis

3.2.1.1 Temperatura de 850 °C

En las síntesis se forman polvos que observados por MEB es evidente la formación de nanotubos.

En la síntesis con concentración de ferroceno en etanol de 2 mg/mL y 400 mL/min de argón (corrida 1), se observan nanotubos de 40 nm y 77 nm con defectos que provocan curvatura en ellos. Posiblemente son nanotubos de multipared. (Calculados 0.92 nm y 1.43 nm). Los resultados de DRX indican la presencia de grafito y de carbón, así como, de Fe y de carbonilo de hierro ($C_9Fe_2O_9$). Este último indica la reacción entre el carbono, el hierro y el oxígeno. Los resultados de espectroscopia Raman indican la presencia de nanotubos de una sola pared y de multipared. Considerando la línea de excitación de 532 nm (mayor energía) las intensidades de los modos RBM son pequeñas. Por otro lado, considerando la línea de excitación de 785 nm (menor energía) la intensidad de las bandas D y D' son más intensas que las de las bandas G y G'. Se observa la presencia de nanotubos multipared y de una sola pared.

- *Considerando la corrida 1*

Cuando se aumenta la concentración de ferroceno a 12 mg/mL (corrida 3), se sintetizan nanotubos de diferentes diámetros (15 nm a 23 nm) (calculados 0.86 nm y 2.03 nm), y con menos defectos, aunque aparecen evidencias de mayor cantidad de impurezas. Por DRX se observan nanotubos de carbono, grafito, carbón, cohenita y magnetita. Estas últimas fases indican la reacción del hierro con oxígeno y con el carbono, respectivamente.

Por espectroscopia Raman, se observa mayor presencia de nanotubos de una sola pared y por ende, menor presencia de nanotubos multipared, a través de los RBM se determinan diámetros de nanotubos de carbono de pared simple entre 0.86 nm a 2.03 nm.

Cuando se mantiene la concentración de ferroceno en 2 mg/mL, pero se aumenta el flujo de argón a 1300 mL/min (corrida 5), no se obtiene síntesis, posiblemente el flujo fue alto que no permitió el crecimiento para esa cantidad de catalizador.

Cuando se aumenta la concentración de ferroceno a 12 mg/mL y se aumenta el flujo de argón a 1300 mL/min (corrida 7), hay formación de nanotubos de diámetros diferentes (38 nm a 60 nm), que con respecto a lo obtenido a 12 mg/mL y 400 mL/min de argón, los diámetros son del mismo orden y los nanotubos también presentan curvaturas. Por DRX se observan nanotubos de carbono, grafito, magnetita y cohenita. Estas últimas fases indican la reacción del hierro con oxígeno y con el carbono. Por espectroscopia Raman, se observa la disminución de nanotubos de una sola pared y por ende, el aumento de nanotubos multipared, con los RBM se determinan diámetros de nanotubos de carbono de pared simple entre 0.86 nm a 1.49 nm.

- *Considerando las corridas 3 y 7*

En estas corridas la síntesis se realizó a 850 °C y 12 mg/mL de ferroceno en etanol. La corrida 3 se efectuó a 400 mL/min de argón, mientras que la corrida 7 a 1300 mL/min. En las imágenes de MEB de las muestras sobre sustrato, se observa que a mayor flujo de argón, la muestra se obtiene con menos impurezas. Por otro lado, el menor flujo de argón provocó que se crecieran nanotubos de menor diámetro. Por DRX en ambas corridas experimentales se observan nanotubos de carbono, grafito, magnetita y cohenita. Estas últimas fases indican la reacción del hierro con oxígeno y con el carbono. Por espectroscopia Raman se observa el aumento de nanotubos de carbono cuando el flujo es bajo (corrida 3), cuando el flujo aumenta (corrida 7), la presencia de nanotubos de carbono de una sola pared disminuye.

3.2.1.2 Temperatura de 1100 °C

En la síntesis se forman marañas que observadas por MEB muestran evidencia de la formación de nanotubos. A esta temperatura en todas las corridas experimentales, se formó una película espejeada, quebradiza, sobre el tubo del horno. En esta muestra se identificó la presencia mayoritaria de carbón (ICSD 98-061-7290) con estructura de grafito (2H), y de Fe (PDF 06-0696).

En la síntesis con concentración de ferroceno en etanol de 2 mg/mL y 400 mL/min de argón (corrida 2), se observan solo indicios de crecimientos sobre el sustrato de cuarzo de nanoestructuras alargadas. Posiblemente la baja concentración de ferroceno impidió el crecimiento de nanotubos. Por DRX se observa que no existen nanotubos de carbono, solo existe carbono, grafito, carbonilo de hierro, magnetita. Estas últimas fases indican la reacción entre el hierro con el oxígeno y el carbono. Por espectroscopia Raman no se observan bandas RBM. Por otro lado, el perfil de las bandas D y G son amplias y no están afiladas como se observa en los perfiles de las otras muestras, la banda D' no aparece y la intensidad de G' es débil con las líneas de excitación de 532 nm y 633 nm. De acuerdo a la información obtenida de DRX, sólo existe grafito y trazas de Fe.

- *Considerando la corrida 2*

Cuando se aumenta la concentración de ferroceno a 12 mg/mL y se mantiene el flujo de argón (corrida 4), se obtiene una la maraña formada por nanotubos de diferentes diámetros (100 nm a 135 nm) y, a partir de una observación panorámica se percibe que en los alrededores hay poca presencia de contaminantes. Los nanotubos sintetizados presentan menores curvaturas con respecto a los obtenidos a 850 °C y posiblemente en la síntesis predominó el crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple. Por DRX solo se observa la presencia de nanotubos de carbono. Por espectroscopia Raman se observa que la presencia de nanotubos de carbono de pared simple es mayor que los de multipared, a través de los RBM se calculan diámetros entre 0.60 nm a 1.37 nm.

Al disminuir la concentración de ferroceno en etanol a 2 mg/mL y aumentar el flujo de argón a 1300 mL/min (corrida 6) se obtuvieron nanotubos de diferentes diámetros (86.8 nm a 234 nm).

Estos nanotubos son de diámetros mayores que los observados cuando la concentración es 12 mg/mL y 400 mL/min de flujo de argón. Por DRX se observan nanotubos de carbono y magnetita, que resulta de la reacción de hierro con el oxígeno. Por espectroscopia Raman se observa que la presencia de nanotubos de pared simple es mayor, por ende, la presencia de nanotubos multipared es menor. Con las posiciones de los RBM se calcularon diámetros entre 0.51 nm a 1.45 nm.

Cuando se aumenta la concentración de ferroceno a 12 mg/mL y flujo de argón a 1300 mL/min (corrida 8) hay formación de nanotubos de diferentes diámetros (183 nm a 740 nm). Estos diámetros son mayores a los obtenidos cuando la concentración es de 2 mg/mL y el flujo es el mismo (corrida 6), sin embargo, es posible apreciar menor número de impurezas. Por DRX se observan, únicamente nanotubos de carbono. Por espectroscopia Raman se observa que los nanotubos de pared simple se encuentran en mayor cantidad que los de pared múltiple.

- *Considerando las corridas 4 y 8*

En estas corridas la síntesis se realizó a 1100 °C y 12 mg/mL de ferroceno en etanol. La corrida 4 se efectuó a 400 mL/min de argón, mientras que la corrida 8 a 1300 mL/min. En las imágenes MEB de las muestras marañas se observa que las paredes externas de los nanotubos presentan menor cantidad de impurezas cuando el flujo es a 1300 mL/min y, los nanotubos formados son más rectos que los formados cuando el flujo de argón es de 400 mL/min. Por otro lado, el menor flujo generó nanotubos de menor diámetro. Por DRX en ambas condiciones de síntesis se observa solo la presencia de nanotubos de carbono. Por espectroscopia Raman se observa que hay mayor cantidad de nanotubos de pared simple en la corrida experimental 4 que en la 8.

Sumario

En este trabajo se exploraron las condiciones de síntesis para obtener nanotubos de carbono en un sistema de depósito químico pirolítico ultrasónico (spray pyrolysis), para lo que se aplicó un diseño experimental factorial 2^3 .

Se seleccionaron como variables a estudiar a la temperatura de síntesis, la concentración de ferroceno y al flujo de gas de arrastre. Se mantuvieron constantes la fuente de carbono, catalizador, gas de arrastre y volumen de solución activa.

Para el análisis del diseño experimental, se utilizó la relación de intensidades de las bandas G y D de los espectros Raman, que a mayor presencia de nanotubos de carbono de pared simple y menos defectos en los mismos, y denotada como $r = I_G/I_D$.

El análisis del diseño proporcionó los efectos de las variables y de sus interacciones, los efectos significantes en la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple y los niveles de las variables que maximizan el valor de r y que conducen a la síntesis de nanotubos de pared simple.

Los productos obtenidos de las síntesis se caracterizaron por espectroscopia Raman (ER), difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

La caracterización mostró información de la presencia de nanotubos de una sola pared, de múltipared y nanofibras de carbono, así como, impurezas de carbono y de hierro.

Los espectros Raman de los productos obtenidos se obtuvieron con tres líneas de excitación (532 nm, 633 nm y 785 nm). El análisis del diseño experimental se realizó con los resultados de cada una de dichas líneas. Los resultados del análisis del diseño, para las tres líneas de excitación, son los mismos.

El análisis del diseño experimental indicó que la temperatura de síntesis (T_S) por sí sola no tiene efecto en el valor de r , pero que las interacciones de la temperatura de síntesis con la concentración de catalizador (T_S-C) y la temperatura de síntesis con el flujo de gas de arrastre (T_S-f) presentan el mayor efecto.

Conclusiones

De acuerdo a lo observado en las corridas con $T_s = 850$ °C, con las condiciones de síntesis de la corrida 3 se obtiene mayor cantidad de nanotubos de carbono de pared simple de acuerdo con la relación r empleada para los espectros Raman. La temperatura baja de síntesis (850 °C) en conjunto con la concentración alta de ferroceno (12 mg/mL), así como flujo de argón bajo (400 mL/min) optimizan el crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple.

En las síntesis a 1100 °C: la concentración de 12 mg/mL de ferroceno en etanol y el flujo de argón de 400 mL/min, favorecen la formación de nanotubos de pared simple; se favorece el crecimiento de nanotubos en forma de maraña con menos impurezas o libres de impurezas que el producto recolectado de la superficie del tubo del horno; se forma una fase de grafito (2H) con trazas de hierro.

Comparando los resultados por T_s , a 850 °C se obtienen los nanotubos multipared de diámetros menores (15 nm - 76 nm) pero con mayor cantidad de contaminantes de carbón amorfo e hierro. A $T_s = 1100$ °C se sintetizan los nanotubos múltipared con diámetros entre 86 nm y 234 nm, con menos contaminantes de hierro y carbón amorfo.

Los resultados del análisis experimental indican que:

La información de los espectros obtenidos con las tres líneas de excitación (532 nm, 633 nm y 785 nm) conduce a los mismos resultados en el análisis del diseño experimental, lo que indica la independencia de utilizar cualquiera de dichas líneas de excitación.

Las variables e interacciones que tienen efecto en la maximización de r son: la concentración de ferroceno en etanol, el flujo de argón, las interacciones T_s-f y T_s-C .

La maximización de la relación $r = I_G/I_D$ indica la optimización de la síntesis de nanotubos de pared simple con los menores defectos. Por lo tanto, para obtener mayor cantidad de nanotubos de pared simple se recomienda tomar en cuenta los niveles de los parámetros mostrados en la tabla 3.13.

Los resultados del análisis del diseño experimental concuerdan con la evidencia experimental.

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Rivas M.M.J., Ganzer J.R., Cosme H.M.L., Aplicaciones de los nanotubos de carbono, VT mi+d, Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono, Colección de informes de vigilancia tecnológica madrid, Madrid, España, 2007 p. 21-66.
- [2] Biró L. P., Horváth Z. E., Koós A. A., Osváth Z., Vértesy Z., Darabont Al., Kertésza K., Neamtub C., Sárközia Zs., Tapasztóa L., Direct Synthesis of multi-walled and single walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5 (2003) 661-666.
- [3] Sadeghian Z., Large-scale production of multi-walled carbon nanotubes by low-cost spray pyrolysis of hexene, ScienceDirect 24 (2009) 33-38.
- [4] Lupo F., Rodríguez-Manzo J.A., Zamudio A., Elías A.L., Kim Y.A., Hayashi T., Muramatsu M., Kamalakaran R., Terrones H., Endo M., Rühle M., Terrones M., Pyrolytic synthesis of long strands of large diameter single-walled carbon nanotubes at atmospheric pressure in the absence of sulphur and hydrogen, Chemical Physics Letters 410 (2005) 384-390.
- [5] Su L.F., Wang J.N., Yu F., Sheng Z.M., Chang H., Pak C., Continuous production of single-wall carbon nanotubes by spray pyrolysis of alcohol with dissolved ferrocene, Chemical Physics Letters 420 (2006) 421-425.
- [6] Khatri I., Soga T., Jimbo T., Adhikari S., Aryal H.R., Umeno M., Synthesis of single walled carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis method, Diamond & related Materials 18 (2009) 319-323.
- [7] Khatri I., Kishi N., Zhang J., Soga T., Jimbo T., Adhikari S., Aryal H.R., Umeno M., Synthesis and characterization of carbon nanotubes via ultrasonic spray pyrolysis method on zeolite, The solid Films 518 (2010) 6756-6760.
- [8] Ghosh P., Soga T., Rakesh A., Afre R.A., Jimbo T., Simplified synthesis of single-walled carbon nanotubes from a botanical hydrocarbon: Turpentine oil, Journal of alloys & Compounds 462 (2008) 289-293.
- [9] Tapasztó L., Kertész K., Vértesy Z., Horváth Z.E., Koós A.A., Osváth Z., Sárközi Zs., Darabont Al., Biró L.P., Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotubes arrays grown by spray pyrolysis, Carbon 43 (2005) 970-977.
- [10] Yang Z., Chen X., Nie H., Zhang K., Li W., Yi B., Xu L., Direct synthesis of ultralong carbon nanotube bundles by spray pyrolysis and investigation of growth mechanism, Nanotechnology 19 (2008) 1-8.
- [11] Ghosh P., Afre R.A., Soga T., Jimbo T., A simple method of producing single-walled carbon nanotubes from a natural precursor: Eucalyptus oil, ScienceDirect 61 (2007) 3768-3770.
- [12] Aguilar-Elgue'zabal A., Wilber Antu'nez, G. A., Delgado P., Espinosa F., Miki-Yoshida M., Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth, Diamond and Related Materials 15 (2006) 1329-1335.
- [13] Nandiyanto A. B. D., Kaihatsu Y., Iskandar F., Okuyama K., Rapid synthesis of a BN/CNT composite particle via spray routes using ferrocene/ethanol as a catalyst/carbon source, Materials Letters 63 (2009) 1847-1850.
- [14] Iskandar F., Kim S.G., Nandiyanto A.B.D., Kaihatsu Y., Ogi T., Okuyama K., Direct synthesis of hBN/MWCNT composite particles using spray pyrolysis, Journal of Alloys and Compounds 471 (2009) 166-171.
- [15] Khatri I., Kishi N., Zhang J., Soga T., Jimbo T., Adhikari S., Aryal H.R., Umeno M., Synthesis and characterization of carbon nanotubes via ultrasonic spray pyrolysis method on zeolite, The solid films 518 (2010) 6756-6760.
- [16] Ordoñez-Casanova E.G., Aguirre M.R., Aguilar-Elgue'zabal A., Espinosa-Magaña F., Synthesis of Carbon Nanotubes of Few Walls Using Aliphatic Alcohols as a Carbon Source, Materials 6 (2013) 2534-2542.
- [17] Abdullah M., Iskandar F., Okuyama K., Simple Fabrication of Carbon Nanotubes from Ethanol using an Ultrasonic Spray Pyrolysis, Proc. ITB Eng. Science 36 (2004) 125-131.

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

- [18] Darabont A., Nemes-Incze P., Kertésza K., Tapasztó L., Koósa A.A, Osvátha Z., Sárközi Z., Vértesya Z., Horvátha Z.E., Biró L.P., Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their Investigation by electron microscopy, *Journal of Optoelectronics and Advanced Material* 7 (2005) 631-636.
- [19] Khairurrijal, Abdullah M., Rosi M., Noor F.A., Structural Characteristics of carbon Nanotubes Fabricated Using Simple Spray Pyrolysis Method, *Indonesian Journal of Physics* 19 (2008).
- [20] Galvan D.H., Aguilar-Elgue'zabal A., Alonso G., High resolution TEM studies of carbón nanotubes produced by spray pyrolysis, *Optical Materials* 29 (2006) 140-143.
- [21] Yun-quan L, Xiao-hua C., Zhi Y., Yu-xing P., Bin Y., Synthesis of aligned carbon nanotube with straight-chained alkanes by nebulization method, *ScienceDirect* 20 (2010) 1012-1016.
- [22] Kamalakaran R., Terrones M., Seeger T., Redlich K., Rühle M., Kim Y.A, Hayashi T, Endo M., Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis, *Applied Physics letters* 77 (2000) 3385.
- [23] Holister P., Harper T.E., Nanotubes, *CMP Cientifica* (2003) 1-13.
- [24] Vivekchand S.R.C., Cele L.M., Deepak F.L., Raju A.R., Govindaraj A., Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis, *Chemical Physics Letters*, 386 (2004) 313-318.
- [25] Park Y. S., Huh M., Kang S.J, Lee S. H., An .H., Parametric study on synthesis of carbon nanotubes by the vertical spray pyrolysis method, *Carbon Letters* 12 (2011) 102-106.
- [26] Cele L. M., Coville N. J., The negative effects of alcohol son carbón nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process, *ScienceDirect* 47 (2009) 1824-1832.
- [27] Nuñez G. A., Valenzuela-Muñiz A.M., Paraguay-Delgado F., Aguilar A, Verde Y., New organometallic precursor catalysts applied to MWCNT synthesis by spray-pyrolysis, *Optical Materials* 29 (2006) 134-139.
- [28] Koo's A.A., Dowling M., Jurkschat K., Crossley A., Grobert N., Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition, *ScienceDirect* 47 (2009) 30-37.
- [29] Ionescu M. I., Zhang Y., Li R., Sun X., Abou-Rachid H., Lussier L.S., Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor desposition metohod for the carbon nanotube growth: parametric studies, *Applied Surface Science* (2010).
- [30] Mohan Kumar B.V., Thomas R., Mathew A., Rao G.M., Mangalaraj D., Ponpandian N., Viswanathan C., Effect of catalyst concentration on the synthesis of MWCNT by single step pyrolysis, *Advanced Materials Letters* (2014).
- [31] Liu J., Zhang Y., Ionescu M. I., Li R., Sun X., Nitrogen-doped carbón nanotubes with tunables structure and high yield produced by ultrasonic spray pyrolysis, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7837-7844.
- [32] Glerup M., Castignolles M., Holzinger M., Hug G., Loiseau A., Bernier P., Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes, *ChemComn* (2003) 2542-2543
- [33] Glerup M., Kanzow K., Almairac R., Castignolles M., Bernier P., synthesis of multi-walled carbon nanotubes and nano-fibers using the aerosol method with metal-ions as thecatalyst precursor, *Chemical Physics Letters* 377 (2003) 293-298.
- [34] Zhuo C., Hall B., Richter H., Levendis Y., Synthesis of carbon nanotubes by sequential pyrolysis and combustion of polyethylene, *ScienceDirect* 48 (2010) 4024-4034.
- [35] Afre R.A., Soga T., Jimbo T., Kumar M., Ando Y., Sharon M., Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon and quartz substrate by spray pyrolysis of a natural precursor: Turpentine oil, *Chemical Physics Letters* 414 (2005) 6-10.
- [36] Afre R.A., Soga T., Jimbo T., Kumar M., Ando Y., Sharon M, Somani P.R., Umeno M., Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies, *ScienceDirect* 96 (2006) 184-190.

- [37] Ghosh P., Soga T., Ghosh K., Afre R.A., Jimbo T., Ando T., Vertically aligned N-doped carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil and pyridine derivative with dissolved ferrocene, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4101-4106.
- [38] Afre R.A., Soga T., Jimbo T., Kumar M., Ando Y., Sharon S., Vertically aligned carbon nanotubes at different temperatures by spray pyrolysis techniques, *World Scientific* 29 (2006) 4965-4972.
- [39] Ghosh P., Soga T., Tanemura M., Zamri M., Jimbo T., Katoh R., Sumiyama K., Vertically aligned carbon nanotubes from natural precursors by spray pyrolysis method and their field electron emission properties, *Applied Physics A* (2009) 51-56.
- [40] Mahalingam P., Syed Shabudee P.S., Tamilarasan G., Karthikeyan S., Geomorphologic and constructive studies of multi-walled carbon nanotubes by spray pyrolysis using pine oil, *J. Environ. Nanotechnol.* 3 (2014) 01-07.
- [41] Khatri I., Kishi N., Zhang J., Soga T., Jimbo T., Simultaneous Formation of Both Single- and Multi-Wall Carbon Nanotubes by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 020213.
- [41] J. O'Connell M., *The element carbon*, Ed. Taylor & Francis, 1ra. Edición, Carbon Nanotubes Properties and Applications, Nueva York, 2006, p.1-18.
- [42] Gogotsi Y. *Carbon nanotubes: Structure and properties*, Ed. Taylor & Francis Group, 1ra., Carbon Nanomaterials, U.S.A., 2006, p. 41-71.
- [43] Bwtek (N.D), *Laser Focus World*, Obtenida el 23 noviembre de 2015, http://faculty.kfupm.edu.sa/PHYS/zhyamani/teaching/Coupled_Oscillations/lectures/lecture_8/Raman%20study%20material/fundamentals-of-raman-spectroscopy.whitepaperpdf.render.pdf
- [44] Kaushik B.K., Majumder M.K., *Carbon Nanotube: properties and applications*, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2015) 17-37.
- [45] Hernández Y., Holguín G., Baquero M., Gómez-Baquero F., Síntesis de nanotubos de carbono por el método de arco de descarga eléctrica, *Revista Colombiana de física* 36 (2004) 296-300.
- [46] Thostenson E.T., Ren Z., Chou T., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, *Composites Science and Technology* 61 (2001) 1899-1912.
- [47] Terrones M., *Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes*, *Annu. Rev. Mater Res.* 33 (2003) 419-501.
- [48] Li Y., Wang S., Wei J., Zhang X., Xu C., Luan Z., Wu D., Wei B., Lead adsorption on carbon nanotubes, *Chemical physics letters* 357 (2002) 263-266
- [49] Al-Rub R.K., *Functionalization and dispersión of carbon nanotubes*, Ed. Texas A&M University System, 1ra edición, Texas, USA, 2012, p. 17-24.
- [50] Mohammad M.L., Moosa A.A., Potgieter J.H., Ismael M.K., *Carbon Nanotubes Synthesis via Arc Discharge with a Yttria Catalyst*, *Hindawi* 1 (2003) 1-7.
- [51] Tuinstra F., Koenig J.L., Raman spectrum of graphite, *The journal of chemical physics* 53 (1970), 1126-1130.
- [52] Eatemadi A., Daraee H., Karimkhanloo H., Kouhi H., Zarghami N., Akbarzadeh A., Abasi M., Hanifehpour Y., Joo S.J., *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications*, *Nanoscale Research letters* 9 (2014) 393.
- [53] Manzuelas E. A., *Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si*. Obtenida el 5 de septiembre de 2012, <http://biblioteca.ucm.es/tesis/19911996/X/1/X1003401.pdf>

Instituto Politécnico Nacional
Tesis de Carlos Alejandro Cruz Chairez

- [54] Jay P., Anup S., Flame synthesis of carbón nanotubes. Obtenida el 8 de septiembre de 2012, <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/flame-synthesis-of-carbon-nanotubes>
- [55] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., Espectrometría atómica de rayos-X, Espectrometría de absorción en el infrarrojo, Espectroscopia Raman, Ed. McGraw Hill, 5ta ed, Principios de análisis instrumental, Madrid, España, 2001, p. 291-319, 409-434, 463-480.
- [56] Willard, Espectroscopia Raman. Ed. Compañía Editorial Continental S.A. ,4ta., Métodos instrumentales de análisis, México DF, pp.447-461]
- [57] Watty M.B., Espectroscopia infrarroja y Raman, Ed. Alhambra S.A., 1ra, Química analítica, México, 1992, p.479-492.
- [58] Domingo C., Santoro G., Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono, Óptica pura y aplicada 40 (2007) 175-186.
- [59] Piqueras J., Faura M. Principios básicos del microscopio electrónico de barrido, Sección de Microscopía electrónica, Obtenida el 11 de Octubre de 2016, http://ruc.udc.es/bitstream/2183/9313/1/CC-011_art_5.pdf
- [60] Dunlap M., Adaskaveg J.E., Introduction to the Scanning electron microscope: theory, practice & procedures, Facility for advanced instrumentation (1997) 2-42.
- [61] Interdisciplinary centre for electron microscopy cime,2016, Scanning electron microscopy, Obtenida 11 de febrero de 2015, de <http://cime.epfl.ch/electron-microscopy>
- [62] Bwtancourth D., Gómez J.F., Mosquera J.C., Tirado L., Análisis por difracción de rayos-X de rocas proveniente de región esmeraldífera, Scientia et Technica 44 (2010) 0122-1701.
- [63] Balasubramanian K., Burghard M., Chemically functionalized carbón nanotubes, Small 2 (2005), 180-192.
- [64] Betancourth G.D, Gómez C.J., Mosquera J.C., Tirado M. Liliانا, análisis por difracción de rayos X de rocas provenientes de región esmeraldífera, Scientia et Technica 44 (2010), 257-260.
- [65] Liou J., Harris T.A., Industrially scalable process to separate catalyst substrate material from MWNTs synthesised by fluidised-bed CVD on iron/alumina catalysts. Chemical Engineering 64 (2009), 1511-1521.
- [66] Kuejl O.R. (2001), Diseño de experimentos: Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación, Thomson Editores S.A. de C.V., México D.F., pp 205-231.

Anexos

Hojas de seguridad

FERROCENO Abril 2004		ICSC: 1512
Hierro dicitlopentadienilo Hierro di-2,4-ciclopentadienilo		
CAS:	102-54-5	C₁₀H₁₀Fe / C₅H₅FeC₅H₅
RTECS:	LK0700000	Masa molecular: 186,0
CE / EINECS:	203-039-3	

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible.	Evitar las llamas.	Polvo, espuma resistente al alcohol, pulverización con agua, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN			

EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO!	
Inhalación	Dolor de garganta.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo.
Piel	Enrojecimiento.	Guantes protectores.	Aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca.

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Protección personal adicional: respirador de filtro P1 contra partículas inertes.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA	ALMACENAMIENTO
	Separado de oxidantes fuertes.

IPCS

International
Programme on
Chemical
Safety

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2004

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FÍSICO; ASPECTO:

Cristales naranja, de olor característico.

PELIGROS QUÍMICOS:

Por combustión, formación de humos tóxicos. Reacciona violentamente con perclorato de amonio o tetranitrometano. Reacciona con nitrato de mercurio (II).

VÍAS DE EXPOSICIÓN:

La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.

RIESGO DE INHALACIÓN:

La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: 249°C
Punto de sublimación: por encima
100°C Punto de fusión: 173°C
Solubilidad en agua:
ninguna Presión de vapor,
Pa a 40°C: 4

DATOS AMBIENTALES

NOTAS

INFORMACIÓN ADICIONAL

LEP: 10 mg/m³ (VLA-ED).

Nota legal

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS,

© IPCS, CE 2004

ETANOL (ANHIDRO)		ICSC:
Octubre 2000		
Alcohol etílico		
CAS:	64-17-5	CH₃CH₂OH / C₂H₆O
RTECS:	KQ6300000	Masa molecular: 46.1
NU:	1170	
CE Índice Anexo I:	603-002-00-5	
CE / EINECS:	200-578-6	

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes fuertes.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono,
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

EXPOSICIÓN			
Inhalación	Tos. Dolor de cabeza. Fatiga. Somnolencia.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo.
Piel	Piel seca.	Guantes de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar con agua y jabón.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Quemazón.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Sensación de quemazón. Dolor de cabeza. Confusión. Vértigo. Pérdida del conocimiento.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. Proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos. Eliminar el residuo con agua abundante.	Clasificación UE Símbolo: F R: 11 S: (2-)7-16 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II
RESPUESTA DE EMERGENCIA	ALMACENAMIENTO

Ficha de emergencia de transporte (Transport
Emergency Card): TEC (R)-30S1170.
Código NFPA: H 0; F 3; R 0;

A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes.

IPCS
International
Programme on
Chemical Safety



Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2005

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FÍSICO; ASPECTO:

Líquido incoloro, de olor característico.

PELIGROS FÍSICOS:

El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.

PELIGROS QUÍMICOS:

Reacciona lentamente con hipoclorito cálcico, óxido de plata y amoníaco originando peligro de incendio y explosión. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes tales como ácido nítrico, nitrato de plata, nitrato de mercurio o perclorato magnésico, originando peligro de incendio y explosión.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN:

TLV: 1000 ppm (como TWA), A4 (no clasificable como cancerígeno humano) (ACGIH 2004).
MAK: 500 ppm; 960 mg/m³; Categoría de limitación de pico: II(2),
Cancerígeno: categoría 5, Mutágeno: categoría 5, Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2004).

VÍAS DE EXPOSICIÓN:

La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.

RIESGO DE INHALACIÓN:

Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:

La sustancia irrita los ojos. La inhalación de altas concentraciones del vapor puede originar irritación de los ojos y del tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA:

El líquido desengrasa la piel. La sustancia puede afectar al tracto respiratorio superior y al sistema nervioso central, dando lugar a irritación, dolor de cabeza, fatiga y falta de concentración. Ver Notas.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: 79°C
Punto de fusión: -117°C
Densidad relativa (agua = 1): 0,8
Solubilidad en agua: miscible
Presión de vapor, kPa a 20°C: 5,8
Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,6

Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1,03
Punto de inflamación: 13°C c.c.
Temperatura de autoignición: 363°C
Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 3.3-19
Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.32

DATOS AMBIENTALES

NOTAS

El consumo de etanol durante el embarazo puede afectar al feto. La ingesta crónica de etanol puede causar cirrosis hepática. El punto de inflamación de la disolución acuosa al 50% es 24°C. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en abril de 2005: ver Límites de exposición.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2013):

VLA-EC: 1000 ppm; 1910 mg/m³

Notas: Esta sustancia tiene prohibida total o parcialmente su comercialización y uso como fitosanitario y/o biocida.

Nota legal

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.

© IPCS, CE 2005