

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Programa de Posgrado en Ciencias
en Física de Materiales**

**Desarrollo de un sistema de plasma atmosférico para la
síntesis catalítica de nanomateriales**

Tesis

Para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Felipe Ramírez Hernández

Ensenada, Baja California, México
2016

Tesis defendida por
Felipe Ramírez Hernández

y aprobada por el siguiente Comité:

Dr. Gerardo Soto Herrera
Director del Comité

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández

Dr. Roberto Machorro Mejía

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez

Dr. Francisco Javier Esparza Hernández



Dr. Leonel Susano Cota Araiza
Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Felipe Ramírez Hernández** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

Desarrollo de un sistema de plasma atmosférico para la síntesis catalítica de nanomateriales

Resumen aprobado por:

Dr. Gerardo Soto Herrera
Director de tesis

Los métodos de producción de nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) conocidos actualmente son descarga de arco eléctrico, ablación laser, y CVD (por sus siglas en inglés, *depósito de vapores producidos por medios químicos*). Las primeras dos técnicas han sido desarrolladas solo a nivel laboratorio y las cantidades de producción del material, son aún insuficientes para una real expansión del mercado. Actualmente, solo el método CVD ha probado tener posibilidades de escalamiento a nivel industrial (kilogramos de CNT por día por reactor). El reactor CVD por lecho fluidizado (reactor Wrinkler) se ha utilizado históricamente en reacciones catalíticas en el craqueo de petróleo y actualmente en la producción de materias primas y gas sintético a partir de biomasa. Son varias las ventajas tecnológicas del reactor de lecho fluidizado. Entre las más destacables se encuentran: gradientes homogéneos de temperatura y concentración de reactivos y la capacidad de operación continua. Varios sistemas de plasmas atmosféricos (AP, por sus siglas en inglés) operados a corriente directa (DC) han sido exitosamente aplicados en la síntesis de nanopartículas metálicas y otras nanoestructuras. Un tipo de AP operado a DC, conocido en la jerga técnica como antorcha de plasma se ha utilizado para sintetizar CNT de pocas paredes partiendo de precursores en fase gas. Este trabajo se presenta como el desarrollo de una tecnología para la producción escalable de CNT de pocas paredes (FWCNT). Se produjeron CNT por medio de una nueva propuesta de síntesis catalítica que acopla un reactor CVD por lecho fluidizado a una antorcha de plasma comercial. Con el fin de extrapolar la síntesis tradicional CVD de CNT por lotes y con sustratos lisos a una síntesis semi-continua y escalable, sobre soportes micro esféricos de aluminosilicatos (Al_2O_3 93.7%- SiO_2 6.3%), los cuales fueron usados como lecho catalítico. Se probaron precursores en aerosol y fase gas. Los resultados muestran que el AP reduce el tamaño de las partículas de catalizador (Fe) lo que promovió el crecimiento de CNT de pocas paredes, así como CNT enramados, bajo ciertas condiciones. Un procedimiento de purificación con calor establecido en el reactor reduce un porcentaje considerable (entre 15-25 %) de las impurezas generadas durante la síntesis.

Palabras clave: **Nanotubo de carbono, antorcha de plasma, CVD, lecho fluidizado catalítico.**

Abstract of the thesis presented by **Felipe Ramirez Hernandez** as a partial requirement to obtain the Master or Doctor of Science degree in Materials Physics.

Development of an atmospheric plasma system for catalytic synthesis of nanomaterials

Abstract approved by:

Dr. Gerardo Soto Herrera
Thesis director

The currently known methods for carbon nanotube (CNT) synthesis are electric arc discharge, laser ablation, and CVD (*Chemical vapor deposition*). The first two techniques have been developed only at laboratory scale but the material production is still insufficient for real market expansion. Until now, only the CVD method has proved to have potential for scaling to industrial level (kg. of CNT per day per reactor). The fluidized bed CVD reactor (Wrinkler reactor) has historically been used in catalytic cracking reactions in oil and nowadays in raw material and synthetic gas production from biomass. There are several technological advantages of the fluidized bed reactor. Among others, the most notable are: homogeneous temperature gradient and reagent concentration, and the capability for continuous operation. Several systems of atmospheric plasmas (AP) operated at direct current (DC) have been successfully applied in the synthesis of metal nanoparticles and other nanostructures. A kind of DC operated AP, known in technical jargon as a plasma torch, has been used to synthesize few-walled CNT starting from gas phase precursors. This work is presented as the development of a technology for mass production of few-walled CNT (FWCNT). CNT were synthesized by a new proposal of catalytic CVD synthesis that combines a fluidized bed reactor coupled to a commercial plasma torch. CNT were successfully grown on micro spherical aluminosilicate (Al_2O_3 93.7%- SiO_2 6.3%) supports used as the catalyst bed and experiencing with aerosol and gas phase reactants. The results shows that the AP reduces the catalyst particle size which may promote the growth of few-walled CNT and, under certain conditions, branched CNT. A established heat purifying procedure lowers a considerable percentage (about 15-25 %) of impurities generated during the synthesis.

Keywords: Carbon nanotube, plasma torch, CVD, catalytic fluidized bed.

Dedicatorias

A mi familia, a Dios y a todos mis amigos, conocidos y desconocidos que me proporcionan alegría y la oportunidad de existir.

A mi compañera Margarita, que día a día me ayuda a rebasar mis límites

Agradecimientos

A mi familia, a Dios y a todos mis amigos, conocidos y desconocidos que me proporcionan alegría y la oportunidad de existir.

Este trabajo fue posible gracias a la valiosa colaboración de personal técnico y académico del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (CNyN-UNAM) en Ensenada B.C:

Tec. Alejandro Tiznado Vázquez

Tec. Enrique Medina Leal

Tec. Francisco Ruiz Medina

Dr. Manuel Herrera Saldívar

Dr. Trino A. Zepeda Partida

Dr. Jassiel Rodríguez Barreras

Con colaboración especial del Dr. Enrique López Cuellar y del Dr. Alejandro Torres Castro de la Facultad de Ingeniería Mecánica y eléctrica de la UANL (FIME- UANL)

Del Dr. Santiago Camacho y la M.C. Yasmín Esqueda Barrón de la división de Física Aplicada (óptica) del CICESE, Ensenada.

A todos los miembros de mi comité de tesis por su tiempo y sus valiosas aportaciones.

A la DGAPA por la financiación del proyecto No. 100314 *“Síntesis de nuevos materiales híbridos orgánicos-metálicos a base de nanopartículas metálicas soportadas en polímeros mediante plasma inducido por microondas”*

A cualquier colaborador omitido...

Tabla de contenido

	Página
Resumen español.....	ii
Resumen inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Introducción.....	
1.2 Hipótesis y objetivos.....	5
1.3 Marco teórico.....	6
1.3.1 Nanotubos de carbono.....	6
1.3.2 Síntesis CVD (Deposito por vapores químicos.....	8
1.3.3 Antorcha de plasma atmosférico operada a DC.....	9
1.3.4 Lecho fluidizado: Descripción física.....	11
1.3. Reactor de lecho fluidizado catalítico (FB-CVD).....	12
1.4 Antecedentes bibliográficos.....	13
1.4.1 Reportes en la literatura sobre CNT sintetizados en FB- CVD y APPE-CVD o.....	13
Capítulo 2. Metodología.....	16
2.1 Descripción del sistema de plasma atmosférico (AP) acoplado al reactor CVD (APPE-FB-CVD) y progresión experimental.....	16
2.1.1 Reactor APPE-CVD y descripción de las series experimentales 1 y 2.....	19
2.1.2 Reactor APPE-FB-CVD y descripción de las series experimentales 3, 4, 5, 6 y 7.....	20
2.1.3 Sustratos lisos de aluminosilicatos.....	23
2.2 Técnicas de caracterización de CNT's.....	23
2.2.1 Microscopia electrónica de barrido.....	24
2.2.2 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX).....	25
2.2.3 Microscopia electrónica de transmisión.....	26
2.2.4 Espectroscopía Raman.....	28
2.2.5 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial.....	29
Capítulo 3. Resultados.....	31
3.1 Configuración horizontal (reactor APPE-CVD).....	31
3.1.1 Comparación del crecimiento de CNT con plasma	

encendido y apagado. Serie experimental 2.....	34
3.2 Configuración vertical (reactor APPE–FB–CVD).....	43
3.2.2 Efecto de la fluidización en la producción de CNT mediante aerosol. Serie experimental 5.....	44
3.2.3 Síntesis de CNT con aerosol y aporte de acetileno. Serie experimental 6.....	48
3.2.4 Purificación in-situ de CNT con calor. Serie experimental 7...	52
Capítulo 4. Discusión.....	58
4.1.1 Comparación del crecimiento de CNT con plasma encendido y apagado. Serie experimental 2.....	59
4.1.2 Efecto de la fluidización en la producción de CNT mediante aerosol. Serie experimental 5.....	62
4.1.3 Síntesis de CNT con aerosol y aporte de acetileno. Serie experimental 6.....	65
4.1.4 Purificación in situ de CNT con calor. Serie experimental 7..	67
4.1.5 Rendimiento final del reactor APPE–FB–CVD.....	69
Capítulo 5. Conclusiones.....	70
Lista de referencias bibliográficas.....	72
Apéndice A.....	80
Apéndice B.....	86
Apéndice C.....	92

Lista de figuras

Figura		Página
1	Lámina de grafito bidimensional y el vector circunferencial Ch. Los valores n y m indican la forma de enrollar la lámina de grafito para formar el nanotubo, T denota el eje del tubo y a1, a2 los vectores base en la red hexagonal del grafito.....	7
2	Nanotubos de carbono con diferentes configuraciones (n,m): (a) conformación de brazo de silla, (b) arreglo en zigzag, y (c) estructura quiral	8
3	Esquema básico de un sistema de arco portador de carga.....	11
4	Prototipo físico de reactor APPE–FB–CVD (última configuración experimental) utilizado en el progreso de la investigación para crecimiento de CNT b) esquema de los componentes internos la fuente de plasma.....	18
5	Esquema de progresión de la investigación para la producción de CNT desde CVD simple pasando por APPE–CVD y finalizando por APPE–FB–CVD.....	18
6	Reactor de lecho estático acoplado a una antorcha de plasma a DC (APPE–CVD) para la producción de CNT con aerosol tolueno (C ₅ H ₅ -CH ₃)- ferroceno (FeCp ₂).....	20
7	Reactor de lecho fluidizado acoplado a una antorcha de Plasma a DC (APPE–FB–CVD) para para la producción de CNT con gases (series experimentales 3 y 4).....	21
8	Reactor de lecho fluidizado acoplado a una antorcha de plasma a DC (APPE–FB–CVD) para la producción de CNT en aerosol (serie experimental 5), aerosol–gas (serie experimental 6) y purificación con calor (serie experimental 7).....	22
9	a) Micrografía SEM de una partícula de soporte de aluminosilicatos Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO y b) espectro EDS extraído de la superficie de una esfera de aluminosilicatos.....	23
10	Elementos de un microscopio electrónico de barrido.....	25
11	Esquema de una columna de un TEM. a) cañón de electrones, b) sistema de lentes electromagnéticas y c) pantalla fluorescente.....	27
12	Esquema del proceso de dispersión Raman Stokes y anti-Stokes.....	28

13	Gráficas TGA y DTG donde se muestran los parámetros típicamente reportados (T_{onset} , T_o , M_{res} y T_{max}).....	30
14	Una gráfica TGA-DTG de ejemplo, referida a la descomposición térmica controlada de un neumático. Se describen los porcentajes de los componentes del neumático.....	30
15	Esquema del reactor CVD acoplado al plasma atmosférico alineado horizontalmente para la producción de CNT. Se analizó el material producido en tres franjas: Zona Plasma (P), Zona cámara (CVD) y la región entre ambas (PCVD).....	32
16	Análisis termogravimétrico y espectros Raman de muestras P-T780 y CVD-T780 (Códigos como la tabla 2).....	36
17	Graficas a) TGA, b) DTG y c) espectros Raman de materiales carbonaceos sintetizados en la zona CVD (CVD-T820) en presencia y ausencia de plasma, con una temperatura de operación del reactor APPE-CVD de 820 °C (códigos como en la Tabla 2).....	37
18	Micrografías TEM de CNT de las muestras (a) CVD-T820 _{con plasma} y (b) CVD-T820 _{sin plasma}	38
19	Micrografías TEM y HR-TEM de varios tipos de CNT en la muestra CVD-T820 _{con plasma} : a) CNT aislados de pocas paredes (FWCNT), b) CNT de 4 paredes con carbono amorfo en las paredes exteriores c) CNT de 4 paredes con defectos y d) CNT de 2 paredes.....	38
20	Gráficas TGA (a), DTG (b) y espectros Raman (c) de materiales P-T860, PCVD-T860 y CVD-T860 _{con plasma}	38
21	Micrografías TEM de la muestra CVD-T860 _{con plasma} : a) mezcla de FW y MWCNT extraídas de las paredes interiores del tubo de cuarzo and b) Micrografía HRTEM que muestra un FWCNT y estructuras tipo fibra.....	41
22	Micrografías TEM de CVD-S860 _{con plasma} . Se evidencia mezcla de FWCNT de una pared en a), 2 paredes en b), 3 paredes en c) y 4 paredes en d). Micrografía panorámica donde se precian longitudes del orden de pocos milímetros.....	42
23	Espesores de los CNT como función de flujo arrastre obtenidos el reactor de lecho fluidizado. A partir de ~ 2 lpm se observa fluidización; para flujos mayores a 7 lpm se observa una transición del régimen de fluidización a comportamiento caótico.....	45

24	Esquemas y micrografías SEM de CNT crecidos a diferentes regímenes de flujo dentro del reactor CVD con aerosol y gas. a) Flujo laminar sin fluidización de las esferas de aluminosilicatos (lecho estático). b) Flujo laminar con fluidización burbujeante de las esferas de aluminosilicatos. c) Lecho caótico de las esferas de aluminosilicatos.....	46
25	Micrografías SEM de CNT crecidos a diferentes regímenes de flujo dentro del reactor CVD con aerosol y gas: a) MWCNT crecidos en régimen de flujo laminar sin fluidización de las esferas de aluminosilicatos (lecho cuasiestático) observados a 10000 X con $F_{tot} \approx 2$ lpm, b) FWCNT crecidos en régimen de flujo laminar con fluidización burbujeante de las esferas de aluminosilicatos, observados a 65000 X con $F_{tot} \approx 5$ lpm.....	47
26	Micrografías TEM y HRTEM de CNT crecidos a $F_{tot} \sim 5$ lpm con distintos estados de plasma: a) sin plasma; b) con plasma; c) CNT aislado sin plasma y d) CNT aislado con plasma.....	48
27	Rendimiento de CNT en función del porcentaje de flujo de C_2H_2 en el reactor FB-CVD.....	50
28	Gráficas DTG de 5 muestras sintetizadas a distintos porcentajes de C_2H_2 desde 1 hasta 5% DE F_{tot} . De las gráficas se evalúan las temperaturas de descomposición T_{max}	50
29	Espectros Raman de muestras de CNT crecidas a distintos % de C_2H_2 en donde se resalta el cambio en el cociente de la intensidad de las bandas D/G desde 0.12 hasta 1.08.....	51
30	Micrografías TEM de muestras de CNT obtenidas a distintos % de C_2H_2 : a) 1%; b) 2%; c) 4% y d) 5% de F_{tot} circulante en el reactor FB-CVD.....	52
31	Gráficas a) TGA, MWCNT+ FWCNT, b) DTG, MWCNT+ FWCNT (ambas sintetizadas sin plasma) y c) TGA, MWCNT +FWCNT, c) DTG, FWCNT (ambas sintetizadas con plasma) de muestras de CNT como fueron producidas (líneas negras sólidas) y con el proceso de purificación (líneas rojas punteadas) a 480°C y 3 lpm de argón por 20 min.....	54
32	Micrografías SEM de muestras de CNT obtenidas en la ruta de síntesis aerosol-gases-plasma con un 3% C_2H_2 . a) Micrografía general a 2000 x, b) región seleccionada expandida a 10000 x.....	55
33	Espectros Raman y micrografía TEM insertada de muestras de FWCNT con carbono amorfo incorporado en ellos.....	55

34	Graficas TGA de muestras de CNT crecidas a distintos porcentajes de C ₂ H ₂ : a) 1%, b) 2%, c) 3% y d) 4%, impurificadas (líneas negras) y purificadas (líneas rojas).....	56
35	Imágenes ópticas de los CNT sintetizados a a) 820 °C en las esferas, b) 820 °C extraída de las paredes del reactor, c) 860 °C en las esferas y d) 860°C extraída de las paredes del reactor.....	82
36	Micrografías SEM de a) una esfera de aluminosilicato limpia, b) superficie de la esfera limpia c) la esfera cubierta con CNT a 820°C, d) la superficie de la esfera cubierta con CNT a 820°C e) la esfera cubierta con CNT a 860°C f) la superficie de la esfera cubierta con CNT a 860°C.....	82
37	Espectro EDX de las esferas de aluminosilicato cubiertas con CNT sintetizadas a 820 y 860 °C.....	83
38	Gráficas TGA y DST de muestras de CNT sintetizadas en el reactor APPE–CVD a 780, 820 y 860 °C.....	85
39	Muestra sintetizada con el proceso de impregnación dentro del reactor en condiciones de AP encendido en donde se observa a) aglomeración de catalizador y depósito de material carbonaceo en la superficie, b) detalle del material carbonaceo que no difunde en el metal, c) mezcla de carbono superficial y filamentosos d) estructura tipo “paredes de CNT” encontrada en la mezcla.....	87
40	Espectro Raman de una muestra sintetizada con el proceso de impregnación dentro del reactor en condiciones de plasma encendido (línea negra), comparado con un estandar de grafito 99.95% (línea roja).....	88
41	Esfera de aluminosilicatos Impregnada de Fe por la ruta húmeda: a) grano facetado de la superficie sin impregnar, b) grano impregnado con distribución de tamaños de partículas de Fe c) espectro EDS que muestra las señales de los elementos presentes en la superficie analizada (O, Al , Si, Fe) y d) imagen que muestra la composición elemental de esta superficie impregnada.....	88
42	Nanotubos de carbono producidos en el reactor CVD con la ruta de impregnación húmeda. a) Micrografía donde se muestran CNT con longitudes de pocos mm. b) Capas gráficas depositadas en y sobre la superficie de una partícula metálica de catalizador de Fe. c) Fragmentos de CNT de unas 5 paredes.....	89
43	Gráficas DTG de 4 muestras de CNT producidas en el reactor CVD bajo condiciones de impregnación exterior e interior y con estado de plasma encendido y apagado.....	91

44	Probables trayectorias de las partículas de catalizador fraccionadas por el efecto del elongación producido por las capas gráficas y el efecto electrostático producido por el plasma durante el crecimiento de CNT (síntesis aerosol-gas-plasma): a) dos partículas, direcciones encontradas, mismo sentido, b) tres partículas, direcciones encontradas, mismo sentido, c) una partícula que impacta un nanotubo existente, d) dos partículas, direcciones encontradas, sentido contrario.....	93
45	Mecanismos de crecimiento de un CNT con la incorporación de un precursor carbonaceo (C ₂ H ₂ en el presente caso), a) crecimiento de CNT en la punta, b) crecimiento de CNT en la base o extrusión.....	94

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Asignación de etiquetas a las muestras de la serie experimental 1.	33
2	Asignación de etiquetas a las muestras de la serie experimental 2 de las distintas franjas del reactor en función de la temperatura del horno.....	33
3	Análisis TGA y DTG de materiales carbonaceos sintetizados por el reactor en configuración horizontal.....	34
4	Porcentajes efectivos de ganancia de peso y de CNT.....	57
5	Velocidad de flujo en función del flujo total de gas que circula en el reactor. Ugas fue calculado con la razón F_{tot}/A_{int} donde A_{int} ($=3.1416 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) es el área interna del tubo de 20 mm de diámetro.....	64
6	Resultados (% atómico % en peso) del análisis EDX de soportes de aluminosilicato recubiertos con depósito carbonaceo formado en la zona CVD del reactor APPE-CVD a la temperatura de operación 820 (CVD-S820) u 860 °C (CVD-S860).....	84

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción

El avance en el conocimiento de la materia condensada a escala atómica desde el enfoque de las ciencias físicas y químicas a través del tiempo, ha popularizado los conceptos de nanociencias y nanotecnología (1 nanómetro= 10^{-9} metros). Dada la necesidad de nuevos materiales para los subsecuentes avances tecnológicos y los nuevos descubrimientos en los campos de nanociencias y nanotecnología, dieron lugar a lo que hoy se conoce como los nanomateriales. Todo ensamble atómico de orden nanométrico puede considerarse un “nanomaterial”. En este orden de magnitud, la materia posee propiedades físicas y químicas distintas a un material en bulto, que pueden considerarse exóticas desde un punto de vista tradicional. Tales propiedades son, por nombrar algunas, el transporte balístico electrónico, superconductividad, supertenacidad, magnetorresistencia gigante, superparamagnetismo, entre otras.

Un ejemplo de estos nuevos materiales son los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés, *Carbon Nanotubes*). Los CNT son estructuras de gran interés científico y tecnológico debido a sus propiedades que los hacen únicos, tales como las eléctricas, mecánicas, térmicas y químicas. Basados en investigaciones teóricas y experimentales, los CNT se consideran clave para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas, sin embargo, aún existe la necesidad de la fabricación de estas nanoestructuras a gran escala. Tales aplicaciones incluyen fibras súper-resistentes, catalizadores, interruptores moleculares, componentes funcionales para dispositivos electrónicos a nanoescala, aditivos para materiales compuestos de polímeros de alta resistencia, etc. (Liu *et al.*, 2004; Iijima *et al.*, 1996; Calvert 1992). Tanto la investigación básica y la exploración de posibles aplicaciones han acelerado la producción de CNT de alta calidad.

Antes del año 2000, los CNT se fabricaban en pequeñas cantidades en laboratorios a precios de miles de dólares por gramo (Dasgupta *et al.* 2011). Con la incorporación de varias compañías al mercado de CNT, se alcanzó un costo de miles de dólares por

kilogramo. En una publicación de De Volder y colaboradores aparece una lista de compañías productoras de CNT a nivel mundial hasta 2013. Consúltese también la publicación de De Volder *et al* para ubicar una lista de compañías comerciales que utilizan nanomateriales en sus productos de última generación (De Volder *et al.*, 2013). En 2008, una investigación de mercado industrial del grupo Freedonia (<http://www.freedoniagroup.com>) proyectó que la producción de CNT alcanzaría de 1 a 2 billones de dólares entre 2008 a 2015 (www.freedonia.com/Nanomaterials.html). La mayor demanda se centra en dispositivos electrónicos y aplicaciones automotrices (Dasgupta *et al.* 2011).

Hasta la fecha, cantidades relativamente grandes de CNT se pueden sintetizar por medio de tres métodos principales: ablación por láser (Thess *et al.*, 1996), descarga de arco (Journet *et al.*, 1997; Shi *et al.*, 1999) y depósito de vapores químicos (CVD, por sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*) (Kong *et al.*, 1998.a). Entre éstos, los métodos CVD permiten el control del crecimiento de nanotubos mediante el ajuste de los parámetros que intervienen en el proceso. Hasta hoy, solamente los métodos CVD han probado ser económicamente viables y por lo tanto, escalables.

El crecimiento de CNT por el método CVD consiste en la mezcla de precursores químicos, típicamente líquidos o gases. Los precursores se hacen reaccionar de manera controlada por medio de calor y se lleva a cabo la transferencia de masa de reactivos a productos y por ende el crecimiento del material deseado. Los factores de control de los métodos CVD incluyen la síntesis a bajas temperaturas, la eficiencia en la generación de materia prima de carbono, la cantidad de gas de reacción, la concentración de impurezas y la realización de reacciones cerca de equilibrio termodinámico (Shin *et al.*, 2009 ;Kong *et al.*, 1998.a). Es ampliamente conocido que las fibras de carbono y CNT de paredes múltiples (MWCNT, por sus siglas en inglés, *Multiple Walls Carbon Nanotubes*) han sido crecidas por CVD mediante la descomposición de diversos gases de hidrocarburos en presencia de metales de transición como catalizadores (Baker 1989; Tibbetts 1989; Tennent 1987; Tibbetts 1983; Endo *et al.*, 1977). Por CVD se utiliza una temperatura relativamente baja de síntesis, que propicia a un alto nivel de defectos en el material (Melechko *et al.*, 2005;

Meyyappan et al., 2003). Sin embargo, estudios más recientes han informado el crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) por CVD como un gran avance en términos de producción de nanoestructuras regulares en calidad y pureza (Kato et al., 2004; Kato et al., 2003; Hafner et al., 1998; Kong et al., 1998.a: Kong et al., 1998.b; Dai et al., 1996; Endo et al., 1995).

La cantidad de energía consumida durante la síntesis CVD es significativamente menor que en los otros métodos. Por lo tanto, este método es capaz de producir CNT a un bajo costo en comparación con otros métodos que además requieren sistemas de vacío o equipo complejo y costoso. Aun así, un sistema CVD asistido con plasma atmosférico (APPE –CVD, por sus siglas en inglés, *Atmospheric Pressure Plasma Enhanced- CVD*) puede ser implementado para reducir aún más la cantidad de energía necesaria para producir CNT y en consecuencia permitir su producción a escala industrial.

Debido a la capacidad de los plasmas de no equilibrio para producir especies activas a temperaturas relativamente bajas, una fuente de plasma a presión atmosférica (AP, por sus siglas en inglés, *Atmospheric Pressure Plasma*), puede evitar la necesidad de equipo complejo en comparación de aquellos métodos que requieren de condiciones de vacío para lograr la síntesis (Bárdos y Baránkova, 2010).

La alimentación de un catalizador y fuentes de carbono, combinados con el uso de partículas de micro-tamaño como soportes, en un reactor CVD de lecho fluidizado catalítico (FB–CCVD, por sus siglas en inglés, *Fluidized Bed Catalitic-CVD*) es un enfoque prometedor para la producción a gran escala de CNT y otros nanomateriales (Kim et al., 2012). El proceso FB–CVD para CNT consta de la disociación de moléculas de hidrocarburo catalizadas por un metal de transición y la saturación de átomos de carbón en la superficie de la nanopartícula metálica. Las características de los CNT varían en función de la presión y temperatura de operación del reactor, la concentración, tamaño y pretratamiento del catalizador, el tipo de hidrocarburo, el tipo de soporte y el tiempo de reacción. La ventaja de la síntesis FB–CVD es que se puede lograr la producción de grandes cantidades de CNT debido a la alta relación

superficie/volumen expuesta en la superficie del soporte y a la regeneración o reutilización del sistema soporte-catalizador (Kim et al., 2011).

Este trabajo se divide en dos grandes etapas: En la primera etapa, se han crecido CNT en un reactor CVD en posición horizontal acoplado a una antorcha de plasma atmosférico operada a DC. A este reactor se le categorizó como un reactor CVD asistido con plasma atmosférico (APPE–CVD). El objetivo de esta primera etapa es, por una parte, conocer la afinidad química del soporte con el catalizador variando la temperatura de reacción y por otra parte, conocer los efectos de un AP en la síntesis, tomando en cuenta que en ambos experimentos se mantiene el lecho de partículas soporte (soportes de aluminosilicatos) estático (i.e flujo de gas constante). La dinámica del lecho de partículas soporte es determinante en el crecimiento de CNT. En una segunda etapa, el reactor APPE–CVD se configuró en posición vertical y se categorizó como un reactor CVD de lecho fluidizado asistido con plasma atmosférico (APPE–FB–CVD). La configuración vertical permitió estudiar la extrapolación de la producción de CNT mediante la exposición tridimensional de los soportes de aluminosilicatos con los reactivos una vez determinadas las condiciones base y conocido el efecto del AP en la síntesis. Así entonces, se varió la hidrodinámica de flujo (i.e, flujo de gases variable) para obtener el punto óptimo de rendimiento del reactor, así como agregar aditivos (C_2H_2) para alcanzar el objetivo final que es, proponer una síntesis de CNT con ciertas características (proporcionadas por el AP) y sobre todo escalable, como se ha mencionado en las ventajas de los reactores FB–CVD. Se utilizó equipamiento de bajo costo en la implementación del reactor, con el fin de crecer CNT comercializables.

1.2 Hipótesis y objetivos

El enunciado de hipótesis considera la fusión de la tecnología CVD asistida con plasma atmosférico (APPE–CVD) y la tecnología CVD con lecho fluidizado catalítico (FB-CVD) para formar una nueva (APPE–FB–CVD):

“Empleando un sistema de plasma atmosférico operado a DC, acoplado a la tecnología de síntesis CVD con un lecho fluidizado catalítico (APPE–FB–CVD), es posible sintetizar nanotubos de carbono de pocas paredes soportados sobre sustratos lisos de aluminosilicatos a un costo competitivo”

Como objetivos generales se plantea generar conocimiento científico y tecnológico en el área de plasmas atmosféricos aplicados a la producción de nanotubos de carbono con el enfoque de producción escalada. Una meta prioritaria es analizar los roles del plasma atmosférico y del lecho fluidizado catalítico en las características de los CNT y el aumento de la producción, respectivamente. Como objetivos específicos se enumeran los siguientes:

- 1) Construir un prototipo físico que conste de un reactor CVD capaz de ser operado a presión atmosférica (10 y 20 Psi).
- 2) Acoplar el reactor CVD en posición horizontal a una fuente de plasma operada a DC, estudiar el efecto del AP en los resultantes CNT.
- 3) Determinar las mejores condiciones experimentales en el reactor APPE-CVD y posteriormente, cambiar las condiciones del reactor CVD a lecho fluidizado.
- 4) Utilizar distintas mezclas de precursores y rutas experimentales en el reactor APPE-FB–CVD para encontrar una producción que efectivice calidad y costo de producción, haciéndolo atractivo para la producción masiva.
- 5) Caracterizar los materiales producidos y publicar los resultados obtenidos en una revista especializada del tema.

1.3 Marco teórico

1.3.1 Nanotubos de carbono (CNT)

El descubrimiento de CNT fue atribuido a Sugio Iijima en el año 1991, cuando llevo a cabo un experimento de evaporación de dos electrodos de grafito por medio de un sistema de arco eléctrico en una atmósfera controlada de helio. Los CNT son estructuras que inician con media esfera de C60, fusionada a un cilindro compuesto solamente por anillos de seis miembros (como cada capa de grafito). Los CNT han despertado gran interés tecnológico debido a su gran eficiencia como conductores eléctricos a lo largo del tubo y debido a su gran relación resistencia mecánica/peso. Se han fabricado dos tipos de CNT: los nanotubos de pared múltiple [*multiple wall carbon nanotubes* (MWCNT por sus siglas en inglés)] y los nanotubos de carbono pared sencilla [*single wall carbon nanotubes* (SWCNT por sus siglas en inglés)]. Ambos presentan diferentes propiedades mecánicas y electrónicas entre sí. Los MWCNT se componen de un cierto número de nanotubos de carbono enrollados de manera concéntrica con dimensiones de ~ 2.5-30 nm de diámetro y 10 hasta 100 µm de longitud (Allouche et al., 2003). Los SWCNT fueron sintetizados por primera vez en el año 1993, donde se utilizó una variante de la técnica de evaporación de arco eléctrico. A diferencia de los MWCNT, los SWCNT tienen un diámetro de 1-2 nm, son curvos y menos rectos.

Los CNT varían sus propiedades electrónicas en función del arreglo espacial de átomos de carbono. Estas estructuras se logran al envolver una o varias láminas de grafito (grafenos) para formar los tubos. Se puede formar un nanotubo cuando se enrolla una lámina de grafito alrededor del eje T (ver figura 1). El vector Ch se llama *vector circunferencial* o *vector quiral* y especifica la dirección de enrollado. Se define como:

$$Ch = na1 + ma2 \quad (1)$$

donde n y m son números enteros que marcan la posición de un átomo de carbono en la red hexagonal del grafito y a_1 , a_2 son vectores de celda unitarios en la misma estructura de grafito.

De esta manera, se puede construir un nanotubo al especificar los valores de n y m correspondientes al vector circunferencial y sus propiedades electrónicas serán específicas para cada par (n, m) . En la Fig. 2 se muestran tres ejemplos de estructuras de nanotubos, construidas con láminas de grafito con diferentes orientaciones, enrolladas alrededor del eje T . La Fig. 2a, es la representación conocida como “brazo de silla” ($n=m$) que se forma cuando los enlaces C-C de los hexágonos de carbono es paralelo al eje T . La Fig. 2b, es la representación denominada “zigzag” ($n=0$ o $m=0$) donde su configuración ocurre cuando dos enlaces C-C opuestos de cada hexágono del grafeno quedan paralelos al eje T y la figura 2c es la representación denominada “quiral” ($n \neq m$) que se forma cuando los enlaces C-C opuestos se disponen en cierto ángulo respecto al eje T .

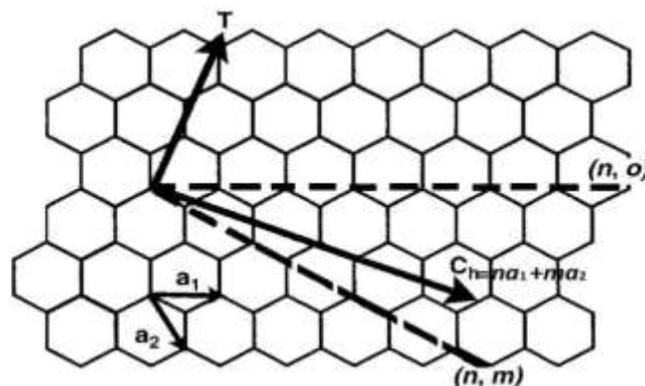


Figura 1 Lámina de grafito bidimensional y el vector circunferencial C_h . Los valores n y m indican la forma de enrollar la lámina de grafito para formar el nanotubo, T denota el eje del tubo y a_1 , a_2 los vectores base en la red hexagonal del grafito.

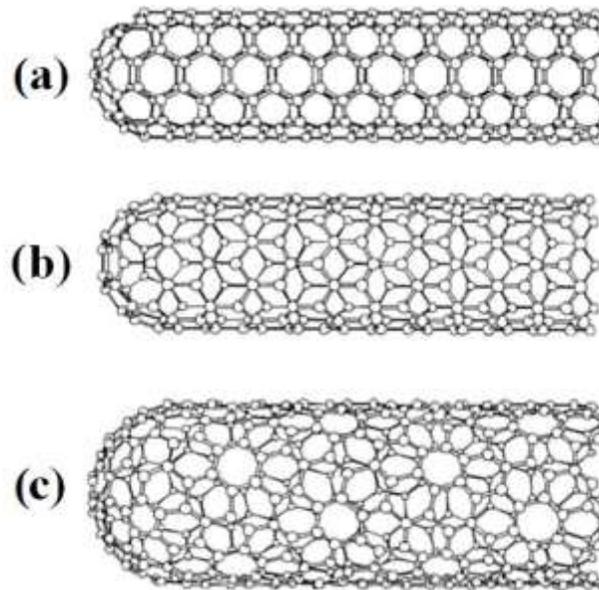


Figura 2. Nanotubos de carbono con diferentes configuraciones (n,m): (a) conformación de brazo de silla, (b) arreglo en zigzag, y (c) estructura quiral.

1.3.2 Síntesis CVD (Deposito por Vapores químicos)

Es un proceso químico que se realiza para fabricar materiales de muy alta pureza, actualmente materiales nanoestructurados como nanopartículas o películas delgadas son producidos por este método. Se trata del crecimiento de un material en reacciones químicas controladas en un recinto o reactor con un ambiente energéticamente favorecido. En el reactor, o también llamada cámara de reacción, los reactivos en fase sólida, líquida o gas se descomponen térmicamente y reaccionan entre sí en fase vapor. La tasa de formación de los productos de la reacción es controlada, llegando en ocasiones a depositarse átomo por átomo en un sustrato. Una síntesis CVD consta básicamente de 5 fenómenos de transporte de energía y masa: transporte de reactivos, aplicación de energía (mayor pero no exclusivamente calor) a los reactivos, formación de productos, depósito de los productos en un sustrato y remoción de los productos no deseados. Las variables de control del proceso CVD son flujo de gases, temperatura de reacción, temperatura de depósito, presión interna y geometría del reactor o cámara. Dentro de los tipos de reacciones CVD, las más comunes son las reacciones de polimerización, de reducción, de oxidación, y pirólisis.

Polimerización.- Intervienen gran variedad de mecanismos de reacción que varían en complejidad debido a los grupos funcionales presentes en los monómeros (unidad fundamental de un polímero) y sus efectos estéricos (si tienen cadenas laterales voluminosas o son monómeros con restricción de rotación, pueden afectar a la polimerización). En la polimerización más simple, los polímeros se forman a través de reacciones por radicales libres. Las categorías principales son polimerización por adición y condensación y polimerización de crecimiento en cadena y en etapas.

Reducción.- Se llevan a cabo típicamente sobre gases oxidantes como haluros, oxihaluros en un atmosfera de hidrógeno. Un ejemplo típico es la reducción de tetracloruro de silicio en un ambiente de hidrógeno para formar películas delgadas epitaxiales de silicio.

Oxidación.- Se realiza comúnmente en atmosfera de oxígeno. Un ejemplo es la oxidación de silano a una temperatura de 450°C para formar oxido de silicio. Es relativamente fácil oxidar cualquier sustancia, lo que hace que este proceso se lleve a cabo ventajosamente a presión atmosférica.

Pirólisis.- La pirólisis es la descomposición térmica de especies gaseosas que dan como resultado un residuo estable. Los gases comúnmente usados compuestos organometálicos, haluros, hidruros y carbonilos. Los compuestos organometálicos se descomponen a bajas temperaturas (<600 °C) mientras que haluros como el ioduro se descomponen por encima de 600 °C. Como ejemplos, la descomposición del silano para la formación películas delgadas de Si y la descomposición de metano para la formación de diamante o grafito. Varios gases o líquidos como acetileno, metano, y precursores organometálicos, se usan en conjunto para la formación de CNT

1.3.3 Antorcha de plasma atmosférico operada a DC

El plasma constituye más del 99% de la materia visible que se conoce en el universo. Es un gas formado por iones, electrones y especies neutras que se encuentran en estados excitados y que exhiben un comportamiento colectivo. Desde un punto de vista macroscópico, un plasma es eléctricamente neutro, sin embargo, posee portadores

libres de carga que lo hacen eléctricamente conductor (Tendero et al., 2006). La energía del plasma puede provenir de una fuente térmica, de una corriente eléctrica o de radiación electromagnética (Tendero et al., 2006).

Un parámetro importante en la evolución de un plasma es la presión. Actualmente, algunos sistemas de depósito PE-CVD se desarrollan desde alto vacío ($\sim 10^{-5}$ torr) hasta presión atmosférica. La necesidad del vacío implica un elevado costo de bombeo y, por lo tanto, se ha limitado la producción de recubrimientos a aplicaciones específicas o de investigación básica en nuevos nanomateriales. Ejemplos de sistemas al vacío son la erosión iónica con magnetrón (*magnetron sputtering*), ablación por láser pulsado y plasma inducido por microondas.

Hablando de los plasmas atmosféricos (AP), los plasmas DC de arco portador de carga son conocidos en la jerga técnica como antorchas de plasma (*plasma torch*) si la salida es directa o toberas de plasma (*plasma jet*) si la salida posee una boquilla de expansión. Un esquema general de este diseño se muestra en la Fig. 3. Ésta configuración se ha utilizado para producir plasmas térmicos y depositar recubrimientos muy densos (Fauchais et al., 2001). Varios sistemas de AP operados a DC han sido comercializados en aproximadamente los últimos 10 años y por lo cual es común encontrarlos en literatura comercial.

Las antorchas de plasma se alimentan con precursores gaseosos o líquidos. El precursor puede ser suministrado perpendicular o axialmente al electrodo interno y boquilla de la antorcha. Se prefiere utilizar la configuración perpendicular para líquidos debido a la formación de sólidos en la punta de la boquilla que obstruyan la salida de plasma. Este problema no ocurre cuando se utilizan gases (Belmonte et al., 2011).

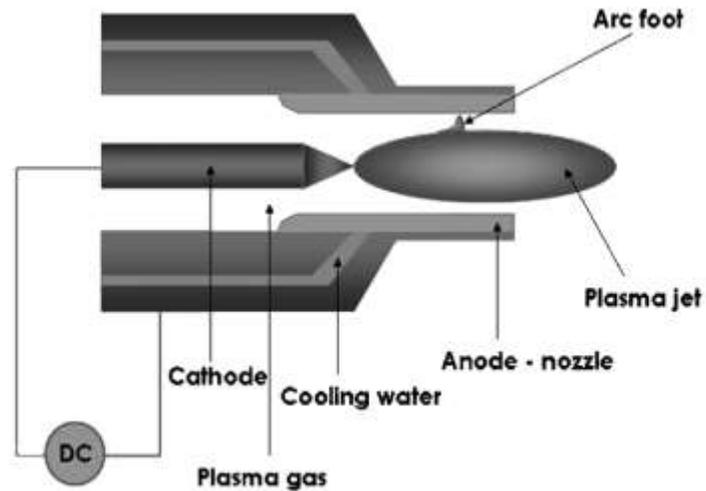


Figura 3. Esquema básico de un sistema de arco portador de carga

Una alternativa que desde los últimos 20 años ha abierto un intenso campo de investigación, es el diseño de tecnologías basadas en plasmas atmosféricos para la producción de nanomateriales, evitando así los costos de bombeo y mejorando las expectativas de escalamiento industrial. Una de las tecnologías que puede acoplarse a estos requerimientos es la tecnología FB-CVD.

1.3.4 Lecho fluidizado: descripción física

La fluidización es el fenómeno por el cual un sedimento o lecho de partículas sólidas se suspende en el seno de un gas o un líquido, adquiriendo un comportamiento semejante al de un fluido. Para que las partículas sean capaces de “fluidizar” en el medio gaseoso, el gas debe poseer una velocidad superficial crítica denominada velocidad mínima de fluidización (U_{mf}). En este punto, la fuerza de fricción entre el fluido y las partículas se equilibra con el peso de éstas, desapareciendo la componente vertical de la fuerza de compresión entre partículas adyacentes. De este modo, la pérdida de carga a través de un volumen determinado de lecho es igual al peso de las partículas existentes por unidad de área. Es posible calcular U_{mf} en términos de la pérdida de carga antes y después del régimen fluidizado: según el modelo propuesto por Kunni y Levenspiel (Kunni y Levenspiel, 1990) la caída de presión ΔP en una sección L del lecho en

régimen fluidizado es:

$$\Delta P = (\rho_p - \rho_g)L(1 - \varepsilon)g \quad (2)$$

Siendo ρ_p y ρ_g la densidad de la partícula y el gas respectivamente, ε la fracción del espacio vacío en lecho fijo y g la aceleración de la gravedad. Según el modelo sugerido por Ergun (Ergun et al., 1952), la caída de presión en un lecho fijo de partículas por donde fluye un gas (antes del inicio de la fluidización) es:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{\mu_g U (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{7 \rho_g U^2 (1-\varepsilon)}{4 d_p \varepsilon^3} \quad (3)$$

donde μ_g y d_p son la viscosidad cinemática del gas y el diámetro de la partícula fluidizada, respectivamente. Igualando ambas expresiones se puede calcular U_{mf} en una ecuación cuadrática:

$$(\rho_p - \rho_g)(1 - \varepsilon_{mf})g = 150 \frac{\mu_g U_{mf} (1-\varepsilon_{mf})^2}{d_p^2 \varepsilon_{mf}^3} + \frac{7 \rho_g U_{mf}^2 (1-\varepsilon_{mf})}{4 d_p \varepsilon_{mf}^3} \quad (4)$$

Generalmente el valor ε_{mf} ronda entre 0.5 y 1 para un sólido granular, siendo 0.6 un valor típico (Kunni y Levenspiel, 1990).

1.3.5 Reactor de lecho fluidizado catalítico (FB-CVD)

El primer reactor FB-CVD fue el reactor Wrinkler, patentado en 1920. Su primera aplicación de importancia a nivel industrial tiene lugar a comienzos de los años 1940s, con los procesos de pirólisis de hidrocarburos de petróleo (cracking o craqueo) que utilizó Esso® para la descomposición de crudo (Perry y Green, 1974). Otros procesos típicos de ingeniería química se basan en lechos fluidizados catalíticos. Los procesos de extracción de energía a partir de la gasificación de biomasa, la producción de gas sintético (syngas) se cuentan entre los más populares. Como ejemplos se pueden citar los trabajos de Miccio y colaboradores (Miccio et al., 2009) en la gasificación de biomasa con lechos de materiales naturales (olivino y dolomita) y sintéticos (Ni-

alumina), Hurley et al., en la gasificación de biomasa maderera con flujo de aire usando mena de hierro (limonita canadiense) como lecho (Hurley et al., 2012), Wurzel y Mleczko en la oxidación parcial de metano para la producción de syngas (Wurzel y Mleczko, 1998), entre otros. Varias son las ventajas tecnológicas del reactor de lecho fluidizado como son gradientes homogéneos de concentración de reactivos y temperatura y capacidad de operación continua.

1.4 Antecedentes bibliográficos

1.4.1 Reportes en la literatura sobre CNT sintetizados en FB-CVD y APPE-CVD.

El primer proceso escalado para la producción de CNT en lecho fluidizado (10 gr/día) fue el proceso CVD catalítico a alta presión (HP-CVD, por sus siglas en inglés, *High Pressure-CVD*), desarrollado en la universidad de Rice y denominado HiPCO. La síntesis consistió en la descomposición de pentacarbonilo de hierro (FeCO_5) para producir por una parte, nanopartículas de hierro que proveen la superficie catalizadora y por otra parte, la descomposición de CO como precursor. La producción de SWCNT se logra mediante la reacción de desplazamiento de Boudouard del CO en el catalizador: $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ (nanotubos). La reacción se lleva a cabo entre 30 y 50 atm entre 900 y 1100 °C (Bronikowsy et al., 2001). En 1993 fue patentado el método CoMoCAT por la universidad de Oklahoma y funciona por medio de la reacción de Boudouard (Álvarez et al., 2002) con un catalizador bimetalico Co/Mo. Este fue el primer proceso de producción de SWCNT que utilizó un catalizador flotante, antecesor al método FB-CVD para CNT. Otros autores han reportado el uso de AP en distintas configuraciones de lecho fluidizado donde se emplea un catalizador no soportado o flotante (Mora et al., 2007; Ohishi et al., 2008).

Xu y Zhu propusieron por vez primera una síntesis directa de CNT por lecho fluidizado catalítico donde se utilizaron precursores organometálicos y un catalizador soportado. Una combinación de Fe (Co)₅ y Mo (Co)₆ se utilizaron para formar los catalizadores que

se depositaron en nanopartículas porosas de γ - Al_2O_3 . Se utilizó acetileno (C_2H_2) como fuente de carbón (Xu y Zhu, 2004).

Shin y colaboradores (Shin et al., 2009) crecieron CNT por medio de un sistema de APPE–CVD de nuevo desarrollo. El sistema reportado utilizó un AP de helio (He) y se requirió acetileno (C_2H_2) como fuente de carbono. El crecimiento de CNT se realizó sobre obleas tipo p de Si / SiO_2 recubiertas con hierro (Fe) por pulverización catódica. Se reportó que el AP facilitó la disociación del C_2H_2 , lo que resultó en CNT con tasas de crecimiento y rendimientos más altos que los de los CNT crecidos por CVD de plasma con baja potencia producido por microondas.

Kim y colaboradores propusieron una síntesis FB–CVD para producción semi-continua de SWCNT alineados verticalmente, donde se utilizaron esferas lisas de Al_2O_3 como soportes con diámetros del orden de 500 μm . El uso de un sustrato plano eliminó la necesidad de procesos adicionales de purificación y por lo tanto redujo costos y posibles daños a los CNT (Kim et al., 2011). Esta síntesis consiste de 5 procesos, realizados cíclicamente: depósito de capa buffer de Al_2O_3 en el soporte, impregnación del soporte con ferroceno (FeCP_2), reducción-nucleación del catalizador, crecimiento de CNT y extracción de CNT. Por este método se obtienen 0.2 kg de nanotubos con diámetros entre 6-10 nm con una pureza de 99 % y longitud promedio 0.4 mm por reactor por día (Kim et al., 2011). En 2012, el mismo grupo de investigación propuso la síntesis con una modificación en la impregnación del soporte con catalizador; la preparación consistió en el depósito de una capa buffer de Al_2O_3 de 15 nm, seguido de una capa de espesor nominal 0.8-1.8 nm de Fe depositada por pulverización catódica con magnetrón. Como resultado, el diámetro de los nanotubos se redujo de 2-4 nm, con un producción de 0.23 gr por lote (Kim et al., 2012). Sin embargo, este tratamiento de impregnación conlleva mayor tiempo (varias horas /35 gr de soporte) que el anterior por impregnación de vapores (10 min/70 gr de soporte).

Varias propuestas han sugerido que el uso asistido de plasma (PECVD) mejora la pureza y rapidez de crecimiento. Hahn et al., propusieron un sistema de plasma jet por arco no transferido operado a DC (Hahn et al. 2004). Se utilizó $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como precursor del catalizador y CO como fuente de carbón. Sus resultados fueron la obtención de

SWCNT, bien grafitizados y con pocos defectos, así como una alta producción. La alta cristalinidad es atribuida al súbito cambio de temperatura (del orden de $\sim 10^4$ K) de los reactivos al entrar a la zona del plasma, a unos 10 mm de la boquilla de expansión.

En una publicación de 2011, se destaca lo siguiente sobre la producción de SWCNT (Dasgupta et al., 2011):

1) Se ha observado el crecimiento de SWCNT limpios con alcoholes a relativamente bajas temperaturas, debido a la formación de radicales OH^\cdot que remueven lo excesos de carbón amorfo.

2) El tamaño y la forma de las nanopartículas es más estable a bajas temperaturas, lo cual sugiere que hay mayor control del tamaño y la quiralidad de los nanotubos.

Los AP han sido tema de interés en la síntesis de SWCNT. Según Hinkov et al. y Nozaki et al. (Belmonte et al., 2011), el AP favorece el crecimiento de SWCNT. El AP previene el daño en los nanotubos inducido por los iones energéticos. Los grupos de especies son muy colisionales a presión atmosférica, dando como resultado el corrimiento de la distribución hacia bajas de energías. A altas presiones, la energía de las especies neutras es también baja, debido a su camino libre medio corto. Según estos autores, el crecimiento de SWCNT se podría controlar con iones de baja energía como son CH_3^+ y CH_4^+ (Belmonte et al., 2011). Este método ha sido aplicado para producir CNT altamente cristalizados utilizando metano (Choi et al., 2006a; Choi et al., 2006b) etileno (Smiljanic et al., 2002) o CO (Hahn et al., 2004) como fuente de carbono. También se ha reportado el uso de plasma para la funcionalización oxidativa de MWCNT (Kolacyak et al., 2011).

Nuestro trabajo trata de converger hacia una síntesis eficiente y enfocada en CNT de pocas paredes, usando principalmente los argumentos expuestos como el uso de reactor de lecho fluidizado (CoMoCAT), uso de precursores organometálicos y C_2H_2 (varios autores), uso de un sustrato plano (Kim et al., 2012) y uso del AP (Belmonte et al., 2011).

Capítulo 2. Metodología

2.1 Descripción del sistema de plasma atmosférico (AP) acoplado al reactor CVD (APPE–FB–CVD) y progresión experimental

El reactor APPE–FB–CVD desarrollado para la síntesis de CNT se constituye de una antorcha de plasma de corriente directa (DC) acoplada a un equipo CVD térmico que en conjunto logran la atomización y formación de especies activas y la subsecuente radicalización de precursores de carbono en mezclas en aerosol y gases. Una antorcha de plasma comercial (Multiplaz® 3500, Suiza), está acoplada a una cámara CVD de pared caliente. La cámara CVD es un tubo de cuarzo de 22 mm de diámetro interno (diámetro nominal 25 mm) y 450 mm de zona efectiva de calentamiento. El reactor es calentado con un horno tubular eléctrico (Applied Test Systems, USA). La Fig. 4 muestra los componentes del reactor APPE–FB–CVD y los componentes internos de la fuente de AP Multiplaz®.

Se estudió la formación de CNT en dos variantes principales: lecho estático o sedimentado (posición horizontal del reactor CVD o APPE–CVD) y lecho fluidizado (posición vertical del reactor CVD o APPE–FB–CVD). Se planteó como experimentación principal, probar el efecto del AP en lecho estático. Posteriormente se probó el efecto del AP en lecho fluidizado en los resultantes CNT. Una vez conocidas las mejores condiciones de síntesis en lecho fluidizado, se incorporó acetileno (C_2H_2) con el fin de incrementar el rendimiento de CNT producidos. Finalmente, se llevó a cabo un proceso de purificación con calor en la que se removió el porcentaje de carbono amorfo en la síntesis con C_2H_2 .

Debido a la gran cantidad de parámetros involucrados, la investigación se dividió en distintas etapas. La Fig. 5 es un diagrama de flujo de la metodología seguida. Como experimentación previa (serie experimental 1), se realizó un estudio sistemático de la operación del reactor CVD en posición horizontal con lecho estático de soportes de

aluminosilicatos sin plasma. El objetivo de esta etapa fue probar la afinidad química del soporte con el catalizador, comprobando el crecimiento de CNT. Los experimentos de la etapa permitieron establecer las condiciones básicas (temperatura, presión, flujos,) que sirvieron de base para los experimentos principales y así mismo, probar los dispositivos auxiliares del reactor (nebulizador neumático, válvulas, conexiones, enfriador de gases, controladores de flujo). En esta sección experimental se varió la temperatura del horno en 780, 820 y 860 °C. Los resultados de esta sección se pueden consultar en el Apéndice A, ya que son considerados complementarios al no abordar directamente los preceptos que prueban la hipótesis central de la presente tesis.

Como experimentos principales de la configuración horizontal (serie experimental 2) se probaron los estados de plasma encendido y apagado en una reacción pirolítica de precursores en aerosol en lecho estático y se comparó el efecto que produce el AP en los CNT resultantes a distintas temperaturas. En esta sección experimental se determinó también la potencia de plasma óptima para los experimentos en lecho fluidizado.

Posteriormente, se prosiguió en configuración vertical (lecho fluidizado del sistema soporte- catalizador en el interior del reactor, o reactor FB-CVD) por varias rutas propuestas para producción en masa de CNT (series experimentales 3, 4, 5, 6 y 7, en Fig. 5). Las rutas experimentales ensayadas incluyen el uso de precursores en fase gas (series experimentales 4 y 5) y precursores en aerosol (serie experimental 5) y la mezcla de ambos (serie experimental 6) en estados de AP encendido y apagado. La ruta de gases no proporcionó un rendimiento esperado de CNT. Los resultados obtenidos en las series experimentales 4 y 5 son considerados secundarios y fueron ubicados en el apéndice B. Posterior y finalmente, a los resultados de la mezcla de precursores gaseosos y en aerosol, se le practicó un procedimiento de purificación con calor (serie experimental 7).

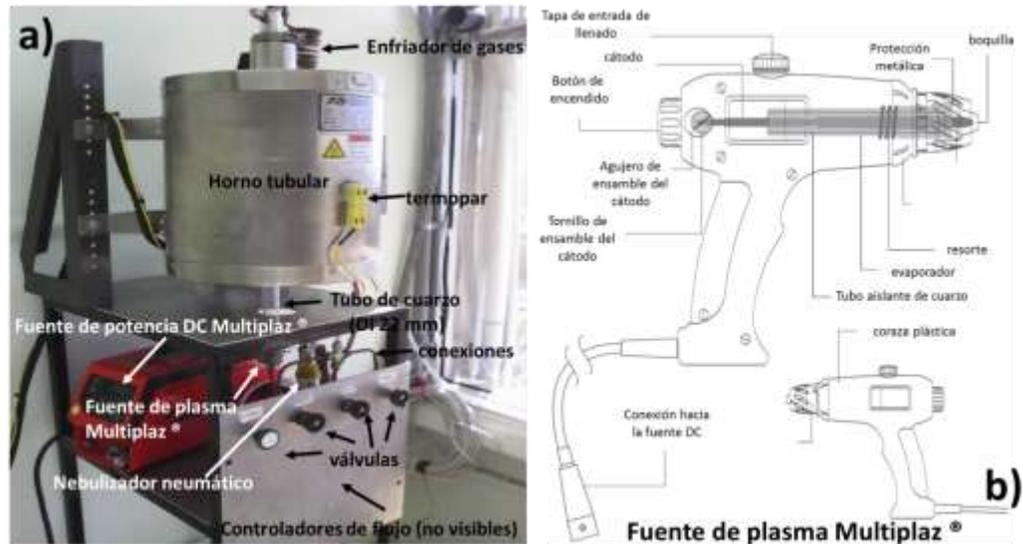


Figura 4.- a) Prototipo físico de reactor APPE-FB-CVD (última configuración experimental) utilizado en el progreso de la investigación para crecimiento de CNT b) esquema de los componentes internos la fuente de plasma.

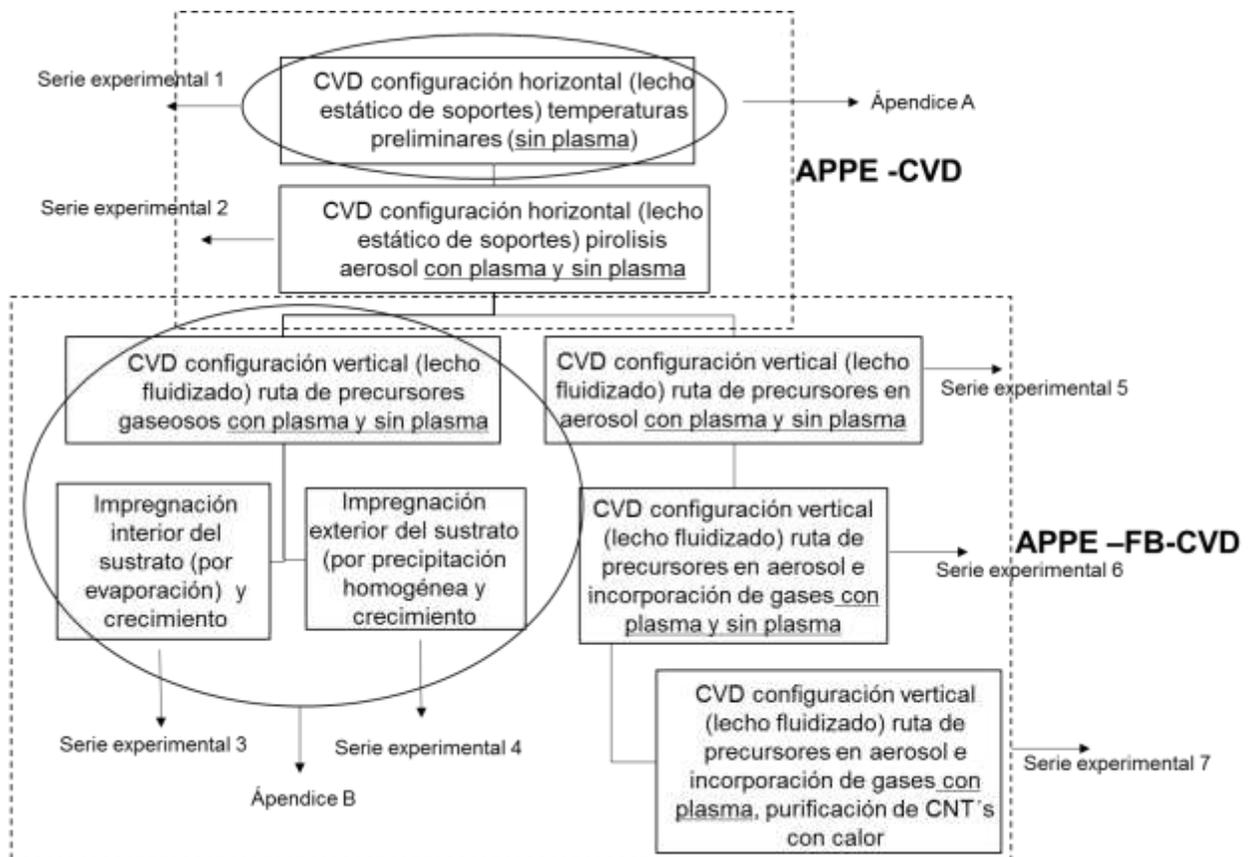


Figura 5. Esquema de progresión de la investigación para la producción de CNT desde CVD simple pasando por APPE-CVD y finalizando por FB -APPE-CVD.

En la siguiente sección se explican a detalle las configuraciones experimentales y los procedimientos y condiciones experimentales, así como los componentes específicos del reactor para cada configuración.

2.1.1 Reactor APPE–CVD y descripción de las series experimentales 1 y 2.

En la series experimentales 1 y 2, un lote de 10 g de esferas de aluminosilicato fueron alimentadas en el tubo. La cámara CVD fue precalentada a la temperatura de síntesis deseada (780, 820 o 860 °C) y evacuada con un flujo de argón (Praxair 99.99 %) de 0.25 litros por minuto estándar (lpm) por un tiempo total de 5 minutos. Después de que la temperatura haya sido alcanzada, en la serie experimental 2 se estableció un flujo de argón de 1.0 lpm y una fuente DC suministró una potencia de 100 W a la antorcha para encender el plasma.

Un nebulizador neumático fue alimentado con 12 ml de una solución 2.5% en peso de ferroceno (FeCp_2 , Aldrich, 98 %), usado como precursor catalizador, en tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Aldrich 99.8 %) usado como la fuente de carbono (en adelante, solución aerosol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/ 2.5\% \text{FeCp}_2$). En presencia de AP, un flujo de argón de 3 lpm fue usado para generar el aerosol fino en el nebulizador y acarreado hacia el tubo en cada experimento por 20 minutos. Una trampa de agua fue colocada a la salida del tubo de reacción para coleccionar partículas finas suspendidas y para avisar de posibles fugas de gases residuales o gases de alimentación durante cada experimento. La Fig. 6 muestra un esquema del arreglo experimental del reactor APPE–CVD. El material carbonaceo crecido de la superficie de los soportes y/o el crecido en las paredes internas del tubo fue removido mecánicamente con una espátula metálica.

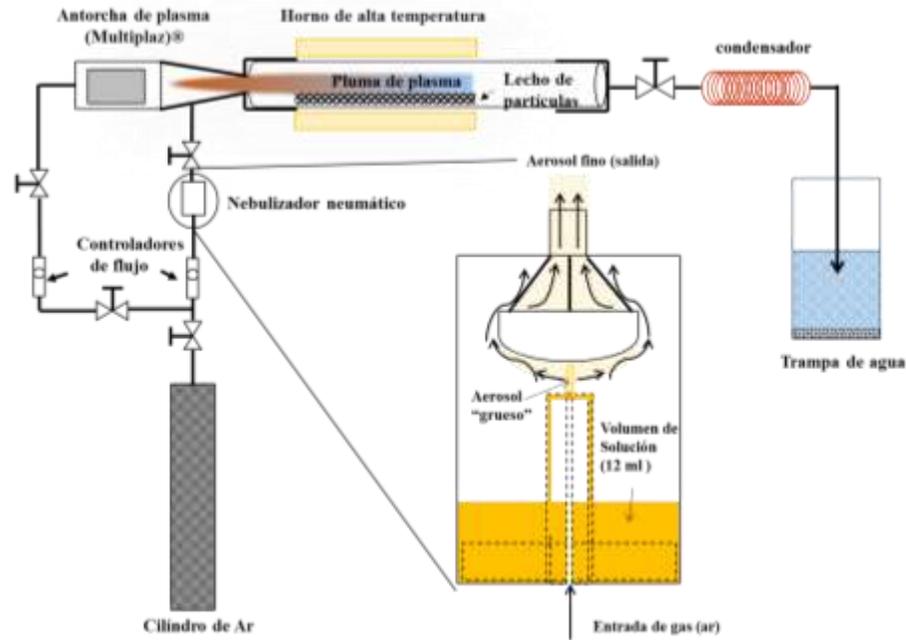


Figura 6. Reactor de lecho estático acoplado a una antorcha de Plasma a DC (APPE-CVD) para la producción de CNT con aerosol tolueno ($C_6H_5-CH_3$)-ferroceno ($FeCp_2$).

2.1.2 Reactor APPE-FB-CVD y descripción de las series experimentales 3, 4, 5, 6 y 7.

La misma cámara CVD y la antorcha del plasma de la configuración horizontal fueron colocadas en posición vertical para llevar a cabo el crecimiento de CNT con el efecto de la fluidización. Inicialmente la cámara CVD fue precalentada a la temperatura de síntesis deseada (establecida en $820\text{ }^{\circ}C$) y evacuada con un flujo de argón (Praxair 99.99 %) de 0.25 lpm por 5 minutos. Después de que la temperatura fue alcanzada, se estableció un flujo de argón (Ar) variable. Cabe aclarar que inicialmente, el flujo total del reactor (F_{tot}) fue una variable de control en la experimentación con lecho fluidizado, que posteriormente se estableció en 5 lpm. Los flujos de los reactivos en fase gas y en aerosol y el flujo de Ar se variaron a un porcentaje constante para establecer F_{tot} . Una fuente DC suministró una potencia de 100 W a la antorcha para encender el plasma. En ausencia y presencia del plasma, dos series experimentales se llevaron a cabo dentro del reactor FB-CVD, que contuvo la fluidización de 10 gr de esferas de aluminosilicatos por corrida.

Las series experimentales 3 y 4 fueron nombradas “síntesis CVD con gases” (Fig. 7) la cual consistió en los siguientes pasos:

- 1) depósito o impregnación del catalizador, mediante dos rutas:
 - a) Ruta seca o interior (serie experimental 3).- Se alimentó vapor de ferroceno (99.5%, Alfa Aesar) y acarreo hacia el lote de esferas de aluminosilicato dentro del reactor por un flujo de 5 lpm de Ar por 3 min.
 - b) Ruta húmeda o exterior (serie experimental 4).- Se mezcló una solución con relación molar 1:100 de Urea (99.5%, Alfa Aesar) y FeNO_3 (99.9%, Alfa Aesar) disueltos en agua destilada. El lote de esferas de aluminosilicatos se introdujo y se mantuvo y en agitación a 85°C hasta que toda el agua fue lentamente evaporada.
- 2) reducción del catalizador impregnado, haciendo fluir H_2 al 10% del flujo total (F_{tot}) establecido y
- 3) crecimiento de CNT con el uso de gases a porcentajes constantes (H_2 -10% / C_2H_2 -5% / Ar-85% de F_{tot}).

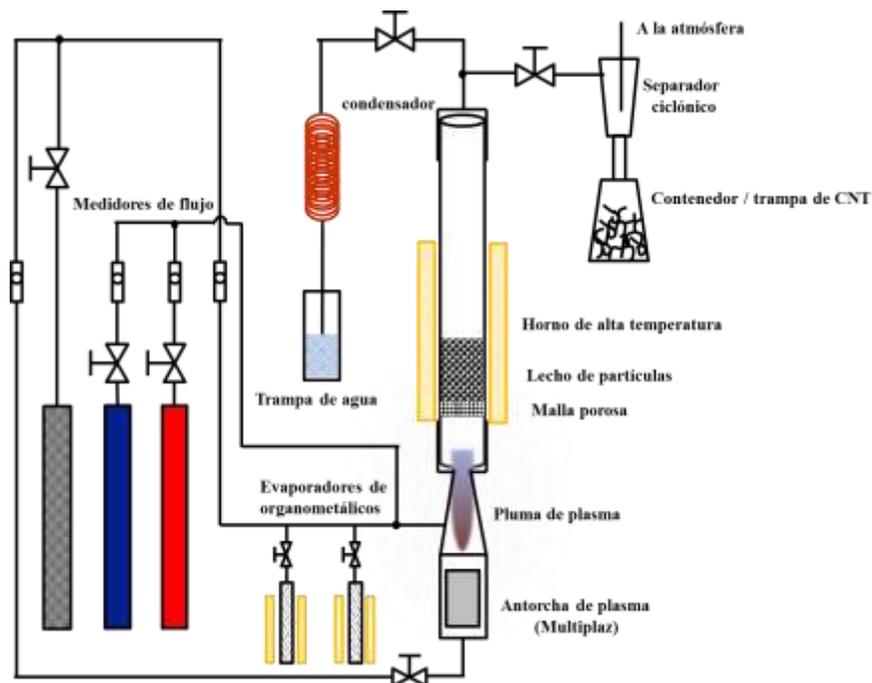


Figura 7. Reactor de lecho fluidizado acoplado a una antorcha de Plasma a DC (APPE-FB-CVD) para la producción de CNT con gases (series experimentales 3 y 4).

La serie experimental 5 fue nombrada “síntesis CVD en aerosol” (Fig. 8), la cual consistió en introducir un aerosol a la zona del AP, generada con el nebulizador neumático de la Fig. 6. El aerosol es la solución $C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$ descrita anteriormente en la configuración horizontal, la cual fue introducida al reactor a un F_{tot} entre 2 y 7 lpm a un porcentaje constante (aerosol+Ar-60% / Ar-40%). La serie experimental 6 se le incorporó un porcentaje variable de C_2H_2 y se nombró “síntesis CVD con aerosol y gases”. Al haberse determinado el valor adecuado de F_{tot} en 5 lpm en la serie experimental 5, la proporción de gases para la serie experimental 6 se estableció en: aerosol+Ar-60% (flujo de argón para generar y acarrear el aerosol) / Ar-35-40% (flujo adicional de argón para provocar fluidización de los soportes) / 0-5% C_2H_2 (flujo de gas adicional como aporte de carbono). Para la purificación con calor (serie experimental 7) se mantuvo la misma proporción de gases que la serie experimental 6.

Una vez finalizado el crecimiento de CNT en ambas series de experimentos, el material producido fue colectado en un separador ciclónico haciendo fluir aire a una tasa de 10-15 lpm. Una trampa de agua fue colocada a la salida del tubo de reacción para colectar partículas finas suspendidas y para avisar de posibles fugas de gases residuales o gases de alimentación durante cada experimento.

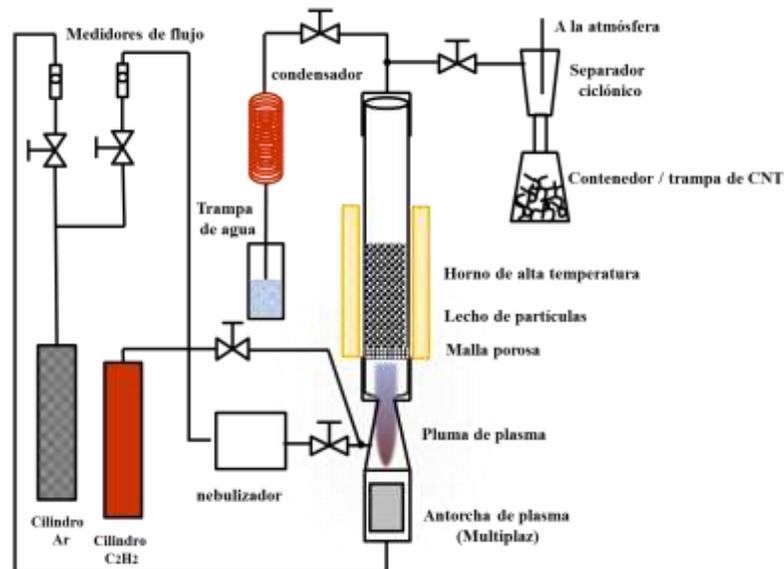


Figura 8. Reactor de lecho fluidizado acoplado a una antorcha de plasma a DC (APPE-FB-CVD) para para la producción de CNT en aerosol (serie experimental 5), aerosol –gas (serie experimental 6) y purificación con calor (serie experimental 7).

2.1.3 Sustratos lisos de aluminosilicatos

Para cada experimento se utilizó un lote de 10 g de esferas cerámicas de aluminosilicatos (King's Ceramics y Chemicals, China), que contienen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ (99:0.8 % peso) con trazas de MgO. El diámetro medio es 600 μm (desde 400 hasta 800 μm) y peso específico de 3.62 g/cm^3 . La figura 9 a y 9 b son una micrografía SEM y un espectro EDS de una esfera de aluminosilicatos.

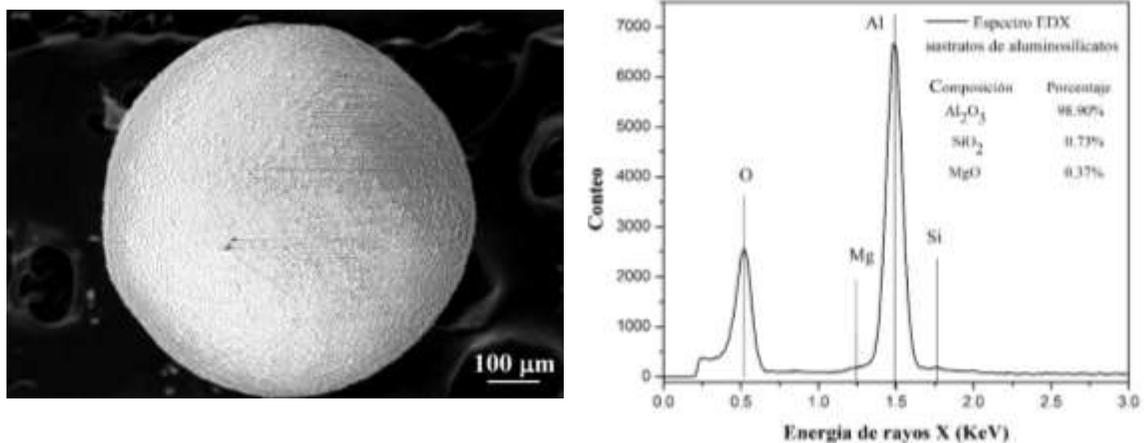


Figura 9.-a) Micrografía SEM de una partícula de soporte de aluminosilicatos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ y b) espectro EDS extraído de la superficie de una esfera de aluminosilicatos.

2.2 Técnicas de caracterización de CNT

Se empleó un microscopio SEM (JEOL, JSM-5300) con un analizador de EDS (ThermoNoran SuperDry-II, resolución 139 eV) para la examinación de la morfología y el análisis cualitativo- semicuantitativo de la composición elemental de las muestras producidas de CNT. Se llevaron a cabo estudios de microscopia TEM para observar detalles tales como defectos y número de paredes de algunos FWCNT Y MWCNT obtenidos. Las micrográficas fueron realizadas con un microscopio TEM JEOL-JEM 2100F. Espectros Raman de los CNT tal como fueron sintetizados, fueron colectados con un espectrómetro micro-Raman (Horiba, Olympus BX41) equipado con un láser de longitud de onda de excitación de 638 nm. Se determinó la descomposición térmica de las muestras de CNT (~ 4mg) con un analizador termogravimétrico (TA Instruments Q600), utilizado en atmosfera de aire desde 100 °C to 800 °C con una rampa de calentamiento de 4 °C min^{-1} . La masa residual (M_{res}) y la temperatura de inicio de

pérdida de peso (T_{onset}) fueron cuantificados de las mediciones del análisis termogravimétrico (TGA) mientras que la temperatura de máxima tasa de oxidación (T_{max}) fue identificada en el máximo punto de la curva del análisis térmico diferencial (DTG). La temperatura de oxidación (T_o) de las muestras de CNT fue estimada como el promedio entre los respectivos valores de T_{onset} y T_{max} . A continuación se describen cada una de estas técnicas de caracterización.

2.2.1.-Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía SEM (por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*), está limitada a unas décimas de micrómetro de resolución y es utilizada tanto en observaciones topográficas de materiales nanoestructurados como en análisis seccionales en la investigación de patrones de crecimiento de películas delgadas. Su funcionamiento consiste en lo siguiente: Se produce un haz de electrones en un filamento de tungsteno o hexaboruro de Lantano. Posteriormente, los electrones son acelerados y enfocados hacia la muestra por lentes electromagnéticas y se forma con ellos una especie de sonda. Cerca de la muestra, unas bobinas desvían a esta sonda en la región de observación y realizan el barrido en un área rectangular en la muestra. La interacción de los electrones incidentes a la muestra producen varios efectos: emisión de luz (cátodo luminiscencia), emisión de electrones retrodispersados, emisión de fondo de rayos X (*bremstrahlung*). Dos efectos importantes más son la dispersión de electrones secundarios de baja energía (0-20 eV), que son los que se aprovechan para generar la imagen SEM y la emisión de radiación característica de la muestra en longitud de onda de los rayos X, que se utiliza para el análisis EDS.

Los electrones secundarios dispersados de baja energía son colectados por un detector, después amplificados y llevados a un tubo de rayos catódicos, donde se forma la imagen. Se cierra el lazo de operación con el generador de barrido. La dispersión de electrones secundarios, y por lo tanto, la observación SEM, se efectúa en ambiente de alto vacío (10^{-6} Torr o mejor), para asegurar un camino libre medio óptimo entre colisiones electrónicas sucesivas. En este trabajo, se realizaron observaciones a los materiales producidos con un microscopio marca JEOL-JSM-5300, operado a 15 KeV,

produciendo micrografías con aumentos entre 10000 X a 5000 X, a escalas de 1 y 2 μm . La Fig. 10 muestra los elementos de este microscopio.

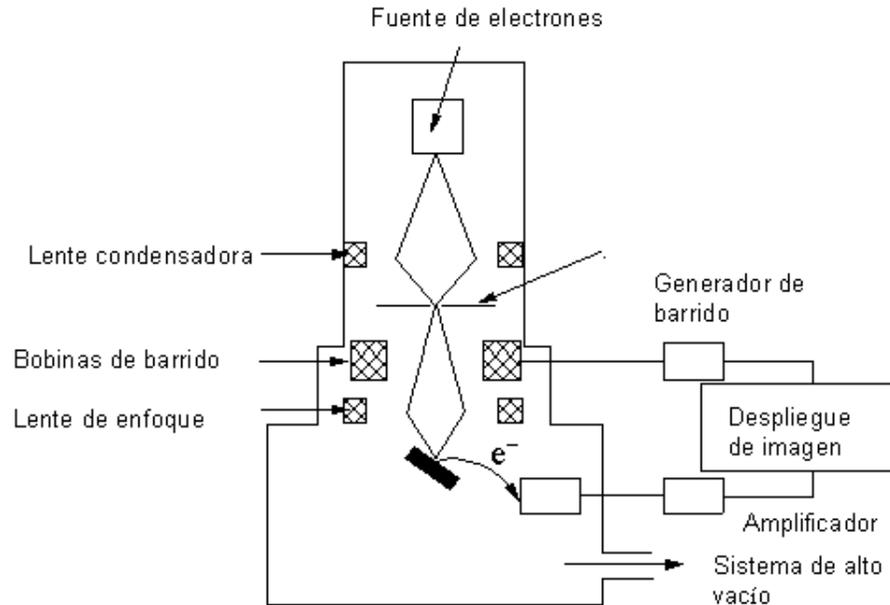


Figura 10.-Elementos de un microscopio electrónico de barrido.

La emisión característica de la muestra es en el orden de los rayos X, pudiendo de esta manera extraer información útil acerca del carácter composicional de la muestra. Este análisis es conocido como espectroscopia de dispersión de energía en rayos X (EDX, por sus siglas en inglés).

2.2.2 Espectroscopia por dispersión de energía en rayos X (EDX)

La espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDX) es una técnica analítica utilizada en la caracterización composicional de una muestra. Los rayos X se originan al hacer incidir sobre la superficie de una muestra un haz de electrones que es producido en el cañón del microscopio electrónico de barrido. La irradiación genera vacancias al eyectar electrones de las capas internas de los átomos, que posteriormente se ocuparán por electrones de capas externas. Este proceso de recombinación produce un fotón con energía equivalente a la diferencia energética existente entre los dos niveles

involucrados y que es característica de cada elemento en particular y por lo tanto da información del contenido atómico de la muestra. Los rayos X que son producidos de la recombinación pueden provenir de una profundidad de hasta aproximadamente 5 μm , que es la penetración de los electrones en el volumen de muestra. La emisión de rayos X varía de elemento a elemento en función de su masa atómica (formula encontrada una vez) y de la abundancia relativa presente, es por eso que el espectro correspondiente se puede utilizar para análisis semi-cuantitativos con márgenes de error que rondan por el 5% en peso.

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés, *transmisión electron microscopy*) es una técnica que permite la observación de diferentes características de una muestra tales como la estructura interna, la morfología y la distribución de fases de los materiales. Al ser electrones mucho más energéticos que los electrones acelerados en el SEM, tienen mayor probabilidad de ser transmitidos a través del volumen de la muestra. Parte de los electrones que son transmitidos, dan lugar a diferentes fenómenos tales como emisión de luz, emisión de rayos X, emisión de electrones secundarios, emisión de electrones Auger, dispersión elástica y transmisión-dispersión inelástica de electrones. La transmisión-dispersión de los electrones es la señal electrónica que se utiliza para formar la imagen sobre una pantalla fotoluminiscente.

La operación de un microscopio electrónico se asemeja a la de un SEM; se produce un haz de electrones que proviene de un filamento de tungsteno o LaB_6 ; los electrones emitidos son posteriormente acelerados por un potencial eléctrico de alto voltaje (100-1000 kV) al pasar por una columna del microscopio. En su trayecto vertical, un sistema de lentes magnéticas controla el recorrido del campo eléctrico de acuerdo a la fuerza de Lorentz. El sistema de lentes magnéticas se compone de tres lentes: condensadoras, objetivas y de proyección. Las lentes condensadoras, concentran y dirigen el haz de electrones sobre la muestra. Las lentes objetivas, enfocan el haz de electrones sobre la muestra y forman la primera micrografía de la muestra. Las lentes de proyección,

amplifican la imagen obtenida y la proyectan en una pantalla fotoluminiscente. La pantalla fotoluminiscente, se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada. Al ser bombardeada por los electrones, fluoresce y emite una imagen en el rango de longitudes de onda del visible. En la Fig. 11 se muestra un esquema básico de una columna TEM, donde se aprecian sus componentes.

El microscopio se puede operar en varios modos de imagen. Las imágenes de campo oscuro, campo claro y de alta resolución. En este trabajo se obtuvieron micrografías del orden de poco nanómetros en el modo de campo claro e imágenes de alta resolución con el fin de estudiar defectos de los nanotubos, numero de paredes y detalles sobre la acumulación del catalizador de Fe en distintas condiciones de síntesis de CNT.

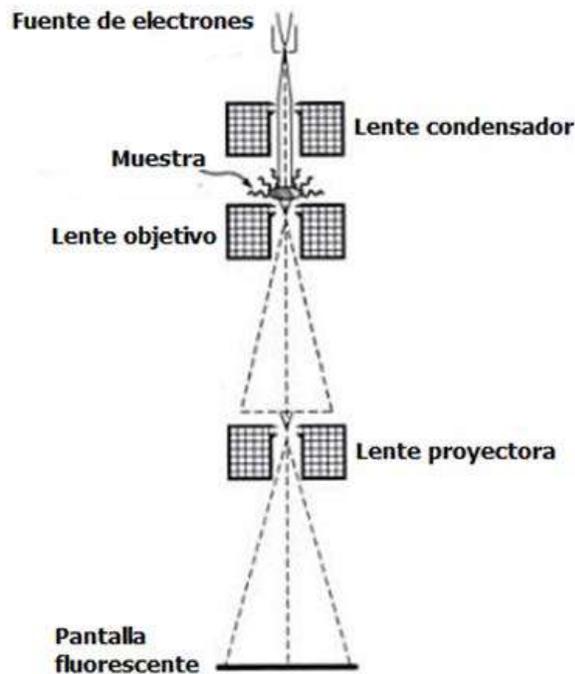


Figura 11. Esquema de una columna de un TEM. a) Cañón de electrones, b) sistema de lentes electromagnéticas y c) pantalla fluorescente.

2.2.4 Espectroscopia Raman

El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula y las excita a un modo fonónico característico. La nube electrónica de la molécula irradiada pasa de un estado energético fundamental a un estado virtual y después a una relajación desde el estado vibracional excitado, denominada efecto Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión se denomina dispersión Raman anti-Stokes. Debido a que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado, la cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de dispersión Raman. Así, el patrón de frecuencias de desplazamiento es determinado por estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra bajo estudio.

En la espectroscopía Raman, la muestra se excita normalmente con láseres de energías entre 1,17 y 2,6 eV (1064 y 477 nm respectivamente). La dispersión Raman es típicamente muy débil por lo que la principal dificultad técnica es separar la luz dispersada de la intensa luz láser dispersada de Rayleigh. La instrumentación moderna emplea filtros notch o de detección de borde para el rechazo del láser y los espectrógrafos (como Czerny-Turner, Echelle o basados en FT) y los detectores de CCD.

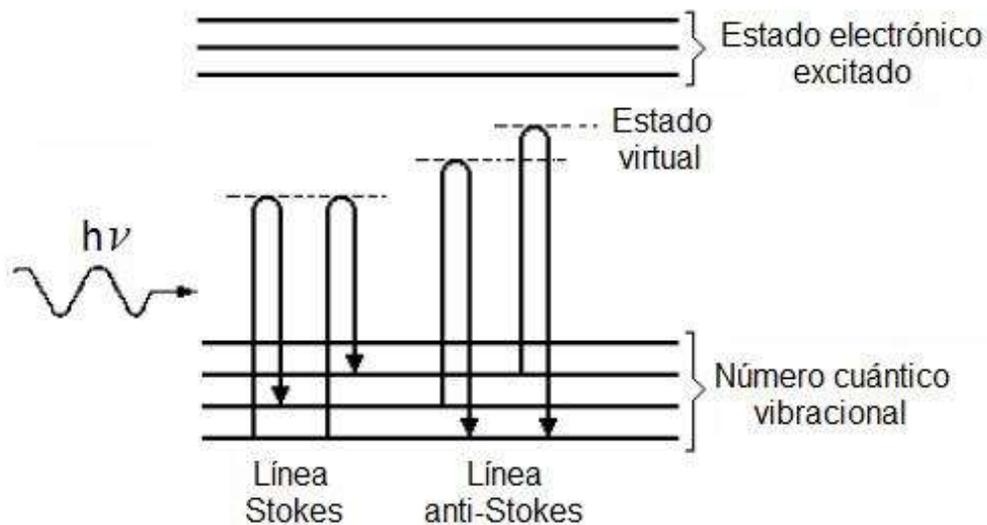


Figura 12. Esquema del proceso de dispersión Raman Stokes y anti-Stokes.

2.2.5 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés, *Thermogravimetric Analysis*) es la prueba de estabilidad térmica que consiste en la exposición de calor a temperatura controlada de una muestra en una atmosfera deseada. En la prueba TGA se pueden deducir cambios físico- químicos de un material como función del incremento de temperatura a una tasa constante o como función del tiempo, a una tasa de pérdida de peso constante. La pérdida de peso puede ser debida a procesos volumétricos de transición de fase, descomposición por evaporación o sublimación o por reacción a la atmosfera como oxidación o reducción. También se incluyen fenómenos superficiales como adsorción y desorción en combinación con los anteriores. Por su parte, el análisis térmico diferencial (DTG, por sus siglas en inglés, *Differential Thermogravimetric Analysis*) es el análisis punto a punto de la tasa de pérdida o ganancia de peso de la muestra en función del cambio de temperatura (dw/dt). La gráfica DTG producida es por lo tanto, la derivada de la gráfica TGA de la pérdida de peso.

Los parámetros reportados en una gráfica TGA son la temperatura de inicio de descomposición (T_{onset}), la temperatura media de descomposición (T_o) y la masa residual (M_{res}), mientras que el pico en la gráfica derivada (DTG) muestra la máxima temperatura de descomposición (T_{max}) del espécimen (Fig. 13 a). A manera de ejemplo, se muestra la gráfica de la Fig. 14, referida al análisis TGA-DTG de la descomposición de caucho de un neumático. En ella se muestra la determinación de los componentes del neumático debida a la combustión controlada.

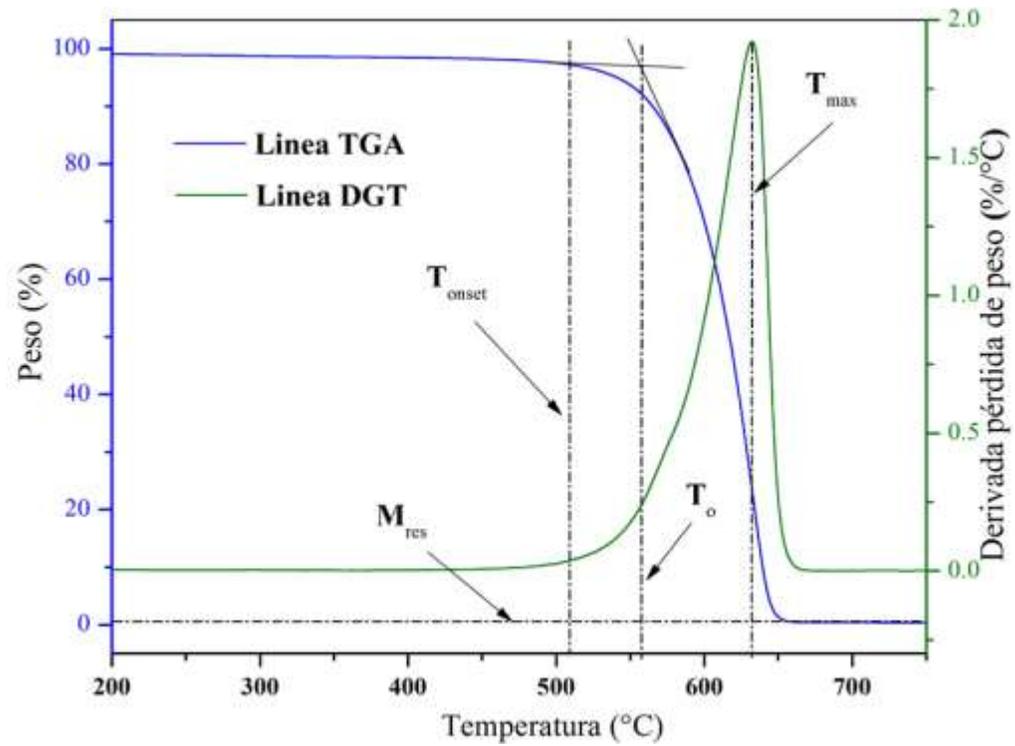


Figura 13. Graficas TGA y DTG donde se muestran los parámetros típicamente reportados (T_{onset} , T_o , M_{res} y T_{max}).

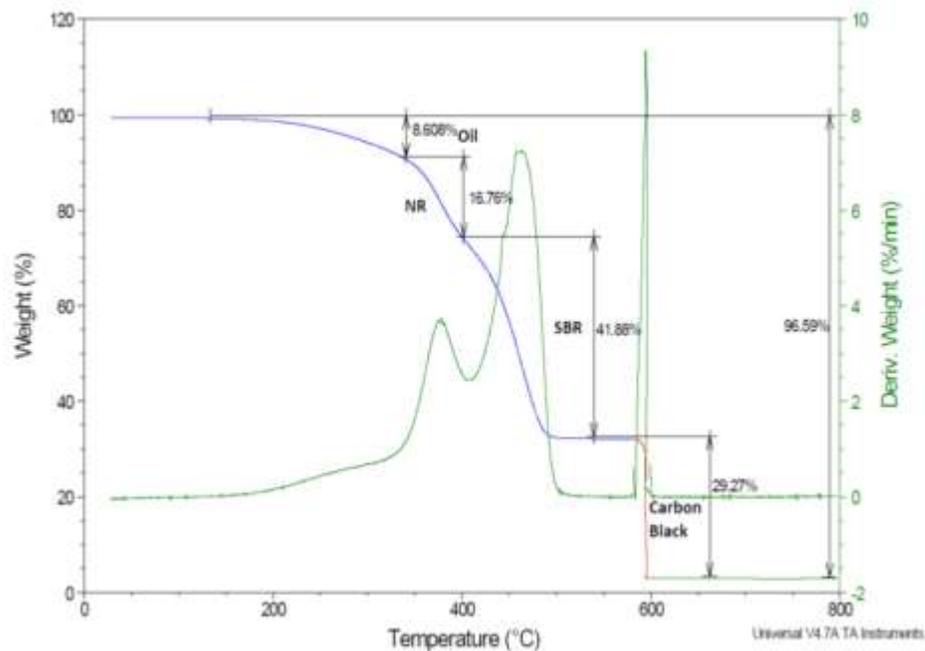


Figura 14. Una gráfica TGA-DTG de ejemplo, referida a la descomposición térmica controlada de un neumático. Se describen los porcentajes de los componentes del neumático.

Capítulo 3. Resultados

Como se puntualizó en la sección anterior, el crecimiento de CNT fue ensayada en dos variantes principales (ver Fig. 5): lecho estático o sedimentado, con posición horizontal del reactor o APPE–CVD, descritos en la sección 3.1; Y lecho fluidizado, con posición vertical del reactor CVD o APPE–FB–CVD, descritos en la sección 3.2.

3.1 Configuración horizontal (reactor APPE–CVD).

En la configuración de reactor horizontal se observó que el material crece en distintas franjas, y que este tiene características disimilares. Fue posible por lo tanto separar zonas de crecimiento bien definidas, representadas en la Fig. 15. La primera es la región del plasma (zona P) en donde la energía suministrada por el plasma al precursor gaseoso de carbono es aprovechada para la disociación molecular sin influencia importante de la temperatura del horno. En la segunda franja, o región CVD (zona CVD), el efecto de la temperatura del horno es significativa. Aquí el carbono se precipitó en la superficie del sustrato en forma estable, dando lugar a la formación de estructuras tipo CNT. La tercera franja fue identificada como PCVD, que se encuentra comprendida entre la cámara del reactor (zona CVD) y la antorcha de plasma (zona P). En esta franja se espera que tanto la temperatura del horno como el efecto del plasma tengan influencia notable sobre la producción del material. Se llevaron a cabo secuencias experimentales para separar la influencia de la temperatura de horno de reacción y el efecto del plasma sobre el material producido. La secuencia experimental 1, ver Fig. 5, el parámetro variable es exclusivamente la temperatura del horno, esto sin plasma. La secuencia experimental 2 es con el plasma encendido. En ambas secuencias se procura tomar material de las tres secciones indicadas arriba, siempre y cuando exista suficiente material para ser caracterizado.

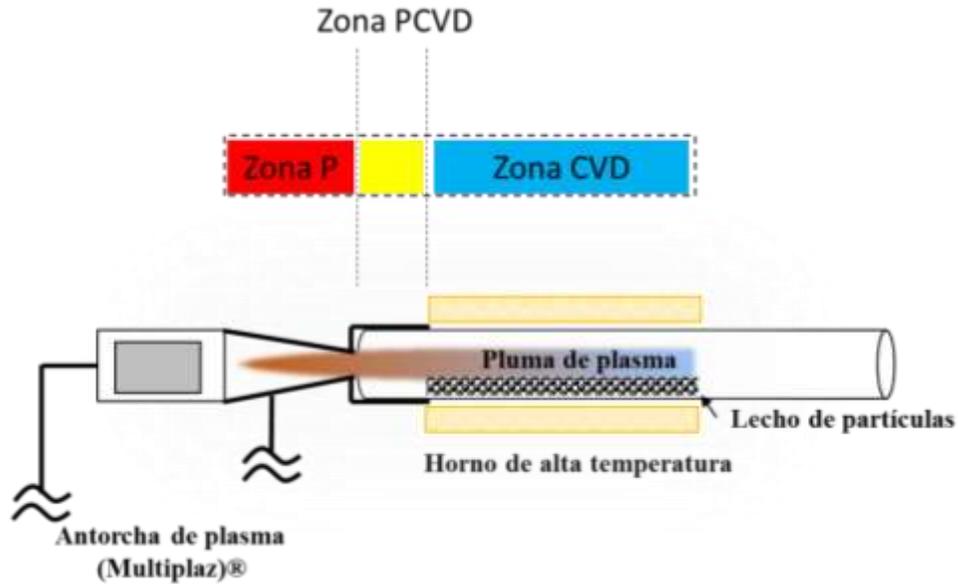


Figura 15. Esquema del reactor CVD acoplado al plasma atmosférico alineado horizontalmente para la producción de CNT. Se analizó el material producido en tres franjas: Zona Plasma (P), Zona cámara (CVD) y la región entre ambas (PCVD).

En la serie experimental 1, que corresponde a la variación de la temperatura del horno de reacción en la formación de CNT sin plasma, los materiales carbonaceos crecieron únicamente en la zona CVD. Dichos resultados son relevantes solamente para fines comparativos entre el crecimiento de CNT con plasma y sin plasma. Dado que esta serie de experimentos no son fundamentales para probar la hipótesis planteada, los resultados completos de la serie se reportan en el apéndice A del presente escrito (Ver Fig. 5). La Tabla 1 muestra las etiquetas asignadas a las muestras de la serie experimental 1. El material caracterizado puede provenir del tubo de cuarzo, o bien de los sustratos esféricos de aluminosilicatos. En la nomenclatura de las muestras, cuando el material analizado provenga del sustrato se usará el prefijo "S" y cuando es tomado del tubo del cuarzo se usará el prefijo "T"; ver Tabla 1.

Tabla 1. Asignación de etiquetas a las muestras de la serie experimental 1.

Temperatura del horno (°C)	Materiales carbonaceos extraídos de la zona “CVD” en:	
	Soportes (esferas)	Paredes del reactor
780	-	CVD-T780
820	CVD-S820	CVD-T820
860	CVD-S860	CVD-T860

La serie experimental 2 corresponde a los materiales producidos con el plasma atmosférico encendido. Los materiales carbonaceos crecieron en las tres distintas zonas señaladas anteriormente: regiones P, CVD y PCVD. Los materiales fueron colectados en las paredes del tubo de cuarzo y siguieron una nomenclatura similar a las de la serie experimental 1. La Tabla 2 muestra las etiquetas asignadas a las muestras de esta serie experimental. Se produjo una mínima cantidad de nanotubos sobre las esferas de aluminosilicato, nomenclatura *CVD-S860*, la cual se utilizó para comparar con la producida sobre las paredes del tubo de cuarzo, muestra *CVD-T860*; esto exclusivamente por medio de TEM dada la poca cantidad de muestra.

Tabla 2. Asignación de etiquetas a las muestras de la serie experimental 2 de las distintas franjas del reactor en función de la temperatura del horno.

Temperatura del horno (°C)	Materiales carbonaceos extraídos de las zonas del reactor CVD		
	P	CVD	PCVD
780	<i>P-T780</i>	<i>CVD-T780</i>	<i>PCVD-T780</i>
820	<i>P-T820</i>	<i>CVD-T820</i>	-
860	<i>P-T860</i>	<i>CVD-T860</i>	<i>PCVD-T860</i>

3.1.1 Comparación del crecimiento de CNT con plasma encendido y apagado. Serie experimental 2.

Con el fin de determinar el efecto del plasma atmosférico en las características de los CNT, los depósitos sólidos formados en las zonas P, CVD y PCVD, a temperaturas de reacción de 780, 820 o 860 C, con plasma encendido, se colectaron y posteriormente se analizaron mediante TGA, DTG y espectroscopia Raman. La Tabla 3 presenta las temperaturas de descomposición particulares y la cuantificación de la pérdida de peso (T_{onset} , T_o , T_{max} y M_{res}) de todas las muestras de la serie experimental. T_{onset} es la temperatura inicial de descomposición, T_{max} es temperatura de máxima tasa de oxidación, T_o es la temperatura de oxidación y M_{res} es la masa residual. Ver figura 13. Se han incluido en la misma tabla algunos resultados con plasma apagado para fines de comparación.

Tabla 3. Análisis TGA y DTG de materiales carbonaceos sintetizados por el reactor en configuración horizontal.

Muestra	T_{onset} (°C)	T_o (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	T_{max3} (°C)	T_{max4} (°C)	M_{res}
<i>P-T780</i>	308	341	374	415	448	531	30.0
<i>CVD-T780</i>	271	320	369	-	-	-	19.0
<i>CVD-S820</i>	532	576	619	-	-	-	6.0
<i>CVD-T820_{con plasma}</i>	523	567	600	-	-	-	6.5
<i>CVD-T820_{sin plasma}</i>	533	577	620	-	-	-	28.0
<i>P-T860</i>	312	347	381	-	-	-	4.7
<i>PCVD-T860</i>	330	354	378	563	-	-	13.2
<i>CVD-S860</i>	504	533	561	621	-	-	6.0
<i>CVD-T860</i>	505	534	563	623	-	-	5.1
<i>CVD-T860_{sin plasma}</i>	465	521	576	609	-	-	5.0

La Fig. 16 muestra la pérdida de peso (Fig.16a), el diferencial de pérdida de peso (Fig.16b) y los perfiles de los espectros de Raman (Fig. 16c) para las muestras *P-T780* y *CVD-T780*. A esta temperatura, no se formó el depósito carbonaceo en la región

PCVD. Para la muestra *CVD-T780*, la masa residual obtenida fue del 19%, y la temperatura de máxima tasa de descomposición (T_{max}) observada en el perfil DTG fue de 369 °C. De la misma forma, para la muestra *P-T780* se observaron tres picos de pérdida de peso (T_{max1} , T_{max2} , T_{max3}) entre 374 y 448 °C y una M_{res} del 30%. Las bajas temperaturas de descomposición del material corresponden a carbón amorfo, según las siguientes referencias: Tan et al., 2008; Marthur et al., 2007; Li et al., 2004a; Xu y Zhu 2004. Se observó un pico centrado en 531°C (T_{max4}), el cual puede ser atribuido a una pequeña fracción de carbono cristalino (CNT) (Souza et al., 2003). La Fig. 16c muestra las dos bandas del espectro Raman características de los CNT en *P-T780*: La banda relacionada con defectos cristalinos del carbono (banda-D) en 1334 cm^{-1} y la banda relacionada con la estructura del grafito en 1598 cm^{-1} (banda-G). Estas bandas se pueden atribuir a carbono amorfo, o estructuras sp^2 del carbono, sin defectos cristalinos y una forma de carbono cristalino (CNT), respectivamente (Souza et al., 2003). No se observan bandas de respiración radial (RMB) entre 100- 300 cm^{-1} , lo cual es característico de CNT de pocas paredes o FWCNT. Para la muestra *CVD-T780*, no se observaron picos definidos en la región comprendida entre ~1250-1700 cm^{-1} del espectro Raman, lo que confirma su naturaleza de carbono amorfo.

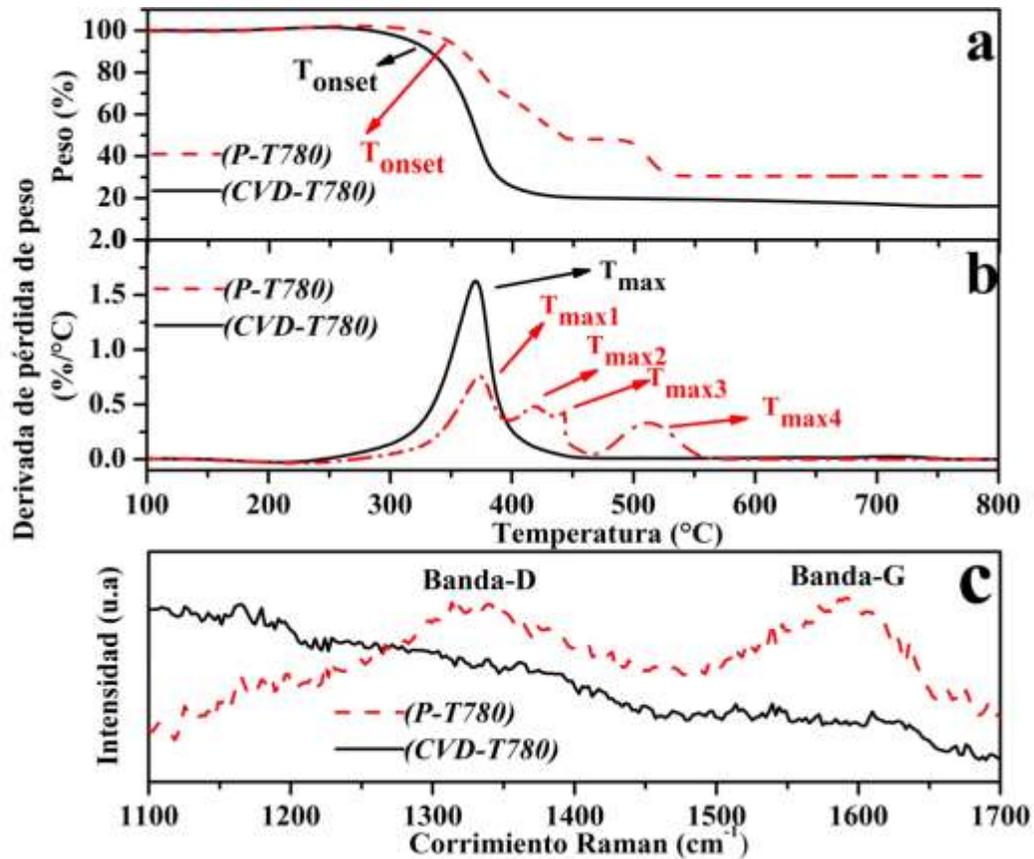


Figura 16. Análisis termogravimétrico y espectros Raman de muestras P-T780 y CVD-T780 (Códigos como la tabla 2).

La Fig. 17 muestra la comparación entre *CVD-T820* en presencia y ausencia de plasma (muestras *CVD-T820_{con plasma}* y *CVD-T820_{sin plasma}*). En las Figs. 17a y 17b se observa que ambos tipos de material carbonaceo tienden a oxidar a temperaturas similares, ambas en una región de temperatura de pérdida de peso entre 600 a 617° C del perfil DTG (ver tabla 2), lo cual indica que no hay mucha formación de carbono amorfo. Sin embargo, para *CVD-T820_{sin plasma}*, el 28.0 % del peso residual (M_{res}) de muestra está compuesta por aglomerados de catalizador de hierro (masa de aspecto rojiza característica), mientras que para *CVD-T820_{con plasma}*, sólo hay 6.5 % de peso residual (M_{res}) de catalizador de hierro. La Fig. 17c muestra espectros Raman en donde se observan varias bandas RBM entre 200 and 420 cm⁻¹ para la muestra *CVD-T820_{con plasma}*; las bandas D en 1328 cm⁻¹, G en 1571 cm⁻¹ y G' en 2640 cm⁻¹ son comunes para ambas muestras, con o sin plasma, aunque las intensidades relativas varían. La existencia de las bandas RBM indicarían tubos de muy pocas paredes.

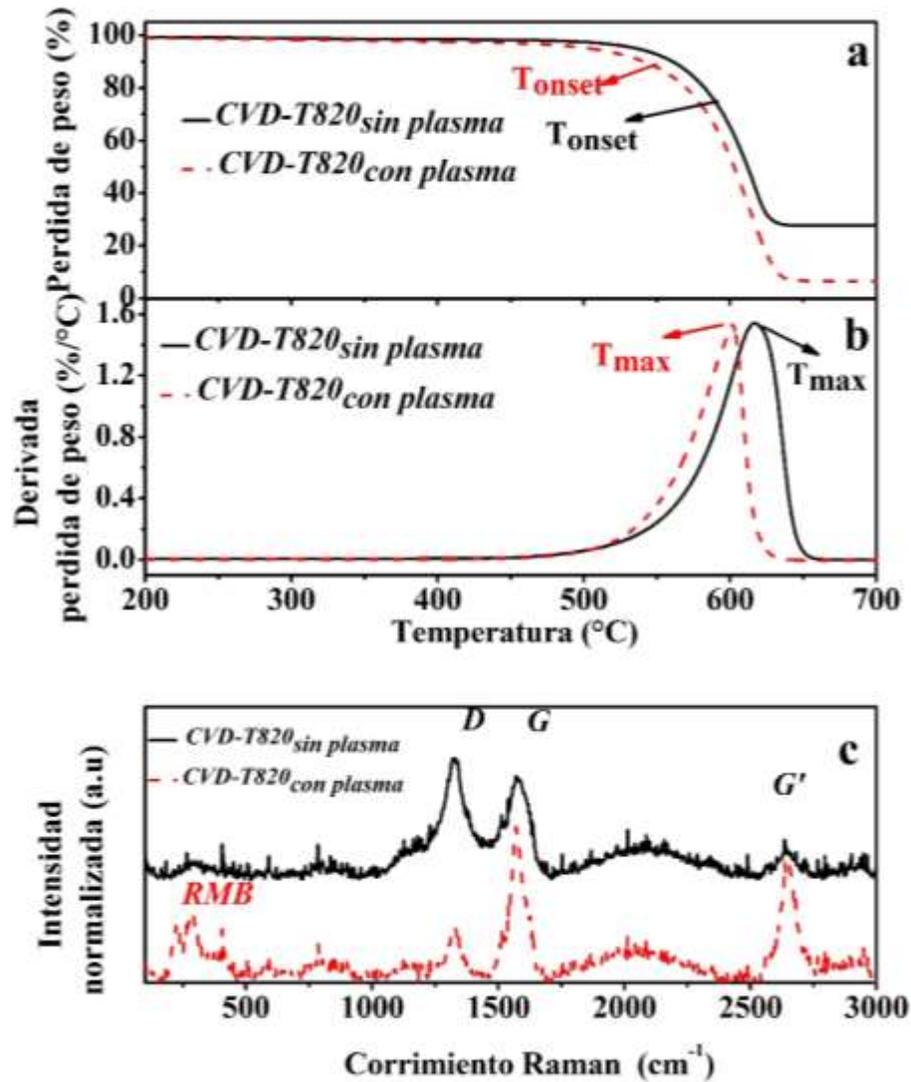


Figura 17. Graficas a) TGA, b) DTG y c) espectros Raman de materiales carbonaceos sintetizados en la zona CVD (CVD-T820) en presencia y ausencia de plasma, con una temperatura de operación del reactor APPE-CVD de 820 °C (códigos como en la Tabla 2).

La Fig. 18a es una micrografía TEM de la muestra *CVD-T820 con plasma* que ejemplifica el bajo contenido de carbono en los resultantes CNT. Los CNT tienen diámetros entre 5-10 nm y algunos pocos μm de longitud. Para contraste, la Fig. 18b es una micrografía de la muestra *CVD-T820 sin plasma* en donde se observan aglomeraciones del catalizador de hierro, sin el proceso de disociación en el AP antes del crecimiento de los CNT resultantes. La Fig. 19a-d son micrografías TEM de CNT de pocas paredes (FWCNT) observados en la muestra *CVD-T820 con plasma*. Los FWCNT observados tienen diámetros entre 3-6 nm y comprenden de 2 a 5 paredes en promedio.

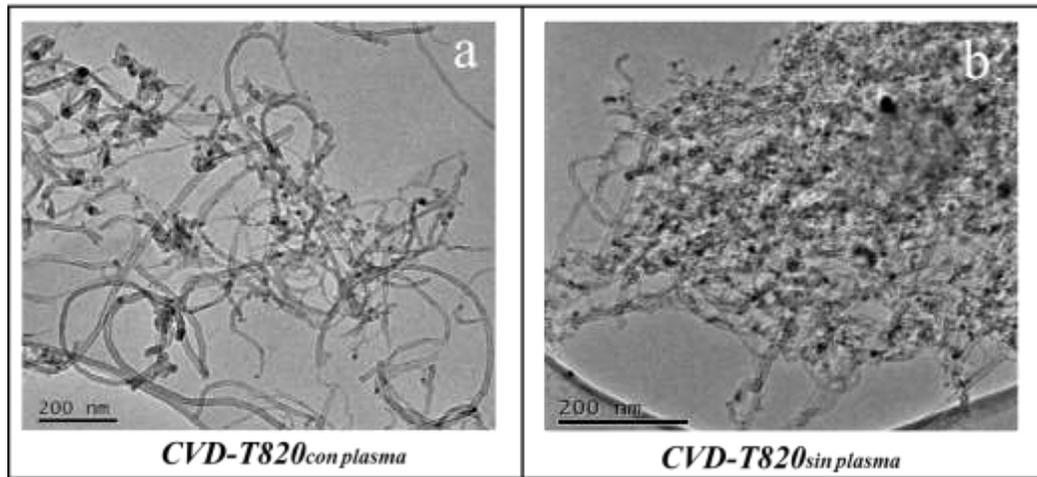


Figura 18. Micrografías TEM de CNT de las muestras (a) CVD-T820_{con plasma} y (b) CVD-T820_{sin plasma}.

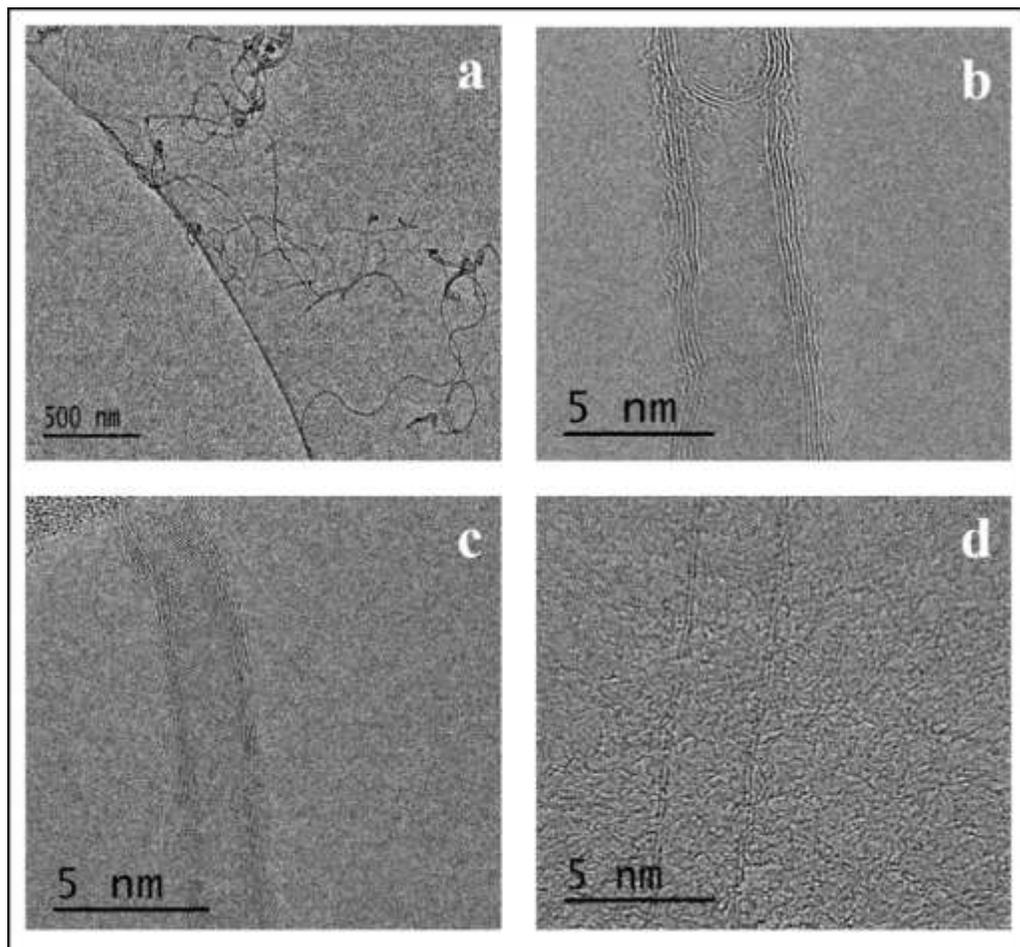


Figura 19. Micrografías TEM y HR-TEM de varios tipos de CNT en la muestra CVD-T820_{con plasma}: (a) CNT aislados de pocas paredes (FWCNT); b) CNT de 4 paredes con carbono amorfo en las paredes exteriores; c) CNT de 4 paredes con defectos y d) CNT de 2 paredes

En la Figs. 20a y 20b se observa que la muestra *P-T860* tiene una temperatura de máxima tasa de descomposición de 381 °C ($T_{\max 1}$) y una masa residual (M_{res}) de 4.7 %. Según estos datos, la muestra estuvo constituida mayormente por carbono amorfo con pequeñas trazas de catalizador de Fe. Las temperaturas de máxima tasa de descomposición y masa residual de la muestra *PCVD-T860* ($T_{\max 1} = 378$ °C; $T_{\max 2} = 563$ °C and $M_{\text{res}} = 13.2$), indican que es una mezcla de carbono amorfo, MWCNT y catalizador. La oxidación de Fe promueve el aumento de peso desde 4.7 hasta 13.2% (Fig. 20a, tabla 3). Las muestras *CVD-T860_{con plasma}* y *CVD-T860_{sin plasma}* tienen por encima del 95 % en peso en carbono, lo cual indica alta pureza. Esto es, en ambas muestras se observa contaminación menor de catalizador, en torno al 5 % en peso, y trazas de carbono amorfo. Las temperaturas de máxima tasa de descomposición (Fig. 20b; Tabla 4) se sitúan en el intervalo de 562 a 576°C ($T_{\max 1}$) y entre 605-625 °C ($T_{\max 2}$), lo que hace suponer que son mezclas de CNT de distintas naturalezas, y en proporciones distintas entre ambas. La Fig. 20c presenta espectros Raman obtenidos de las muestras *CVD-T860*, *PCVD-T860*, *CVD-T860_{con plasma}* comparándolas contra *CVD-T860_{sin plasma}*. La banda-D (originada de los defectos cristalinos del grafito), la banda-G (originada de la estructura del grafito) y la banda-G' (sobretono de segundo orden de G) fueron observadas en las muestras *PCVD-T860*, *CVD-T860_{con plasma}* y *CVD-T860_{sin plasma}*. En contraste, no fueron observados picos RMB para esta muestra ni para *P-T860*.

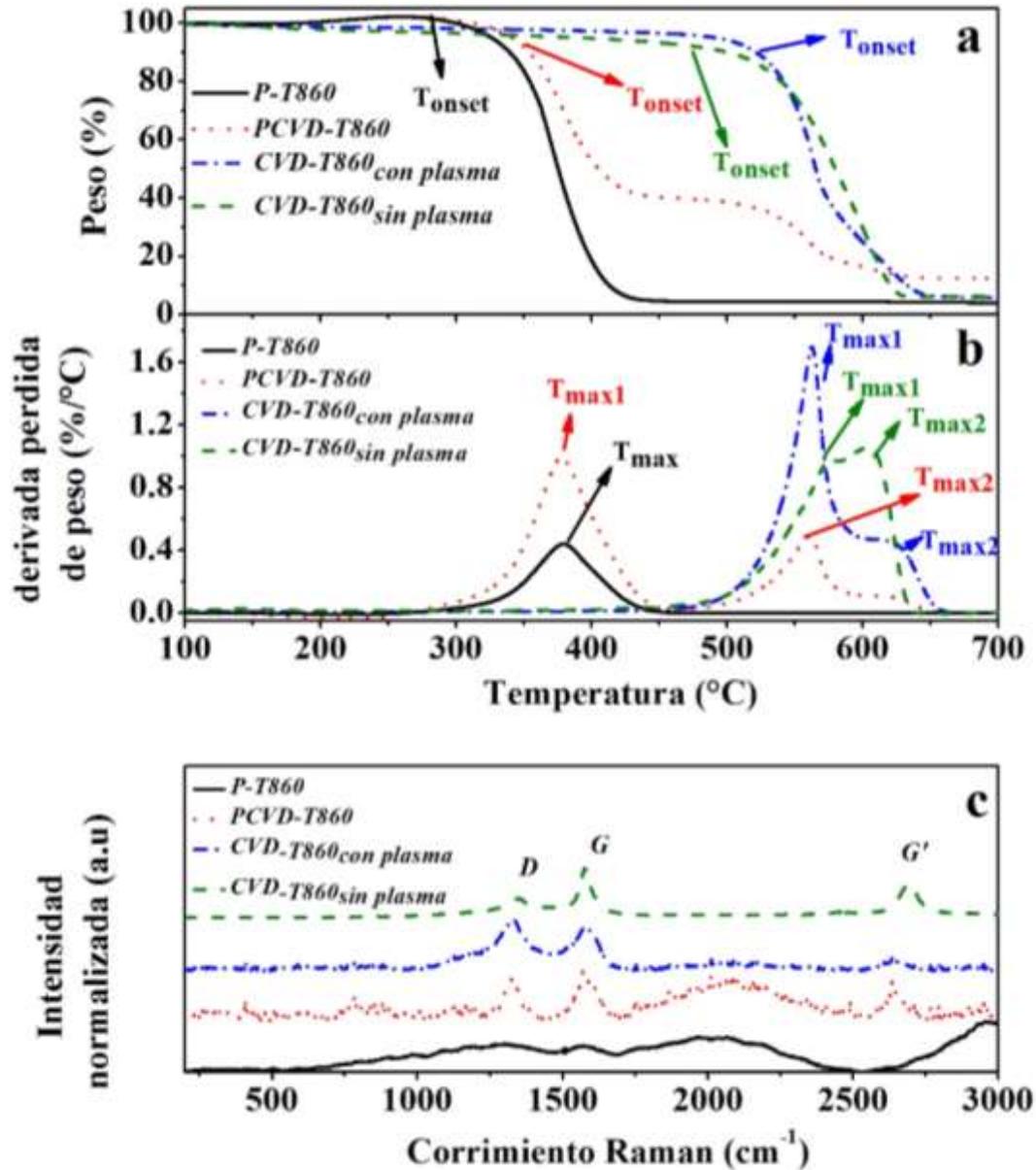


Figura 20. Gráficas TGA (a), DTG (b) y espectros Raman (c) de materiales P-T860, PCVD-T860 y CVD-T860_{con plasma}.

La Fig. 21 es una micrografía TEM de la muestra CVD-T860_{con plasma}. Los CNT tienen dispersión de diámetros, con valores entre 4 y 12 nm. La muestra exhibe mezclas de SWCNT con defectos y FWCNT con estructuras tipo fibras. La Fig. 22 son micrografías TEM de CNT extraídos de las esferas de aluminosilicatos (CVD-S860_{con plasma}). Esta muestra tiene características similares, incluso menor número de paredes que la muestra CVD-T860_{con plasma}. Las partículas de catalizador soportadas en las esferas de

aluminosilicatos posiblemente sean de menor tamaño, a juzgar por el tamaño de los CNT de la muestra *CVD-S860_{con plasma}*, donde abundan SWCNT (Fig. 22a) y FWCNT de 2 (Fig. 22b), 3 (Fig. 22c) y 4 paredes (Fig. 22 d), sin embargo, la producción es escasa al crecer solo en la superficie del sustrato.

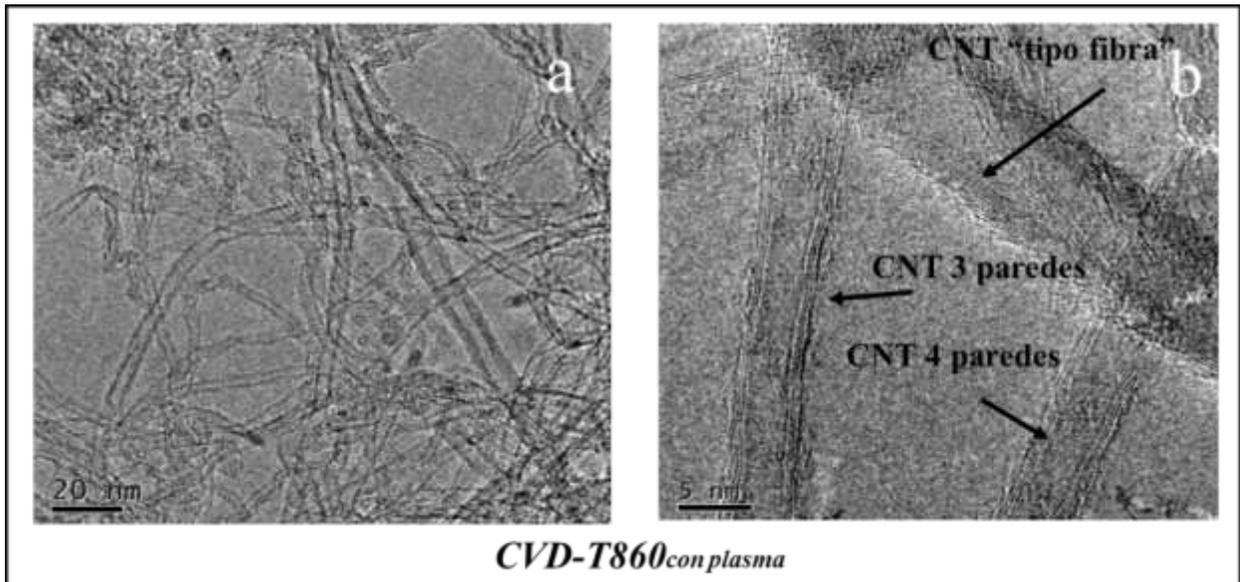


Figura 21. Micrografía TEM de la muestra *CVD-T860_{con plasma}*: a) mezcla de FW y MW CNT extraídas de las paredes interiores del tubo de cuarzo and b) Micrografía HRTEM que muestra un FWCNT y estructuras tipo fibra.

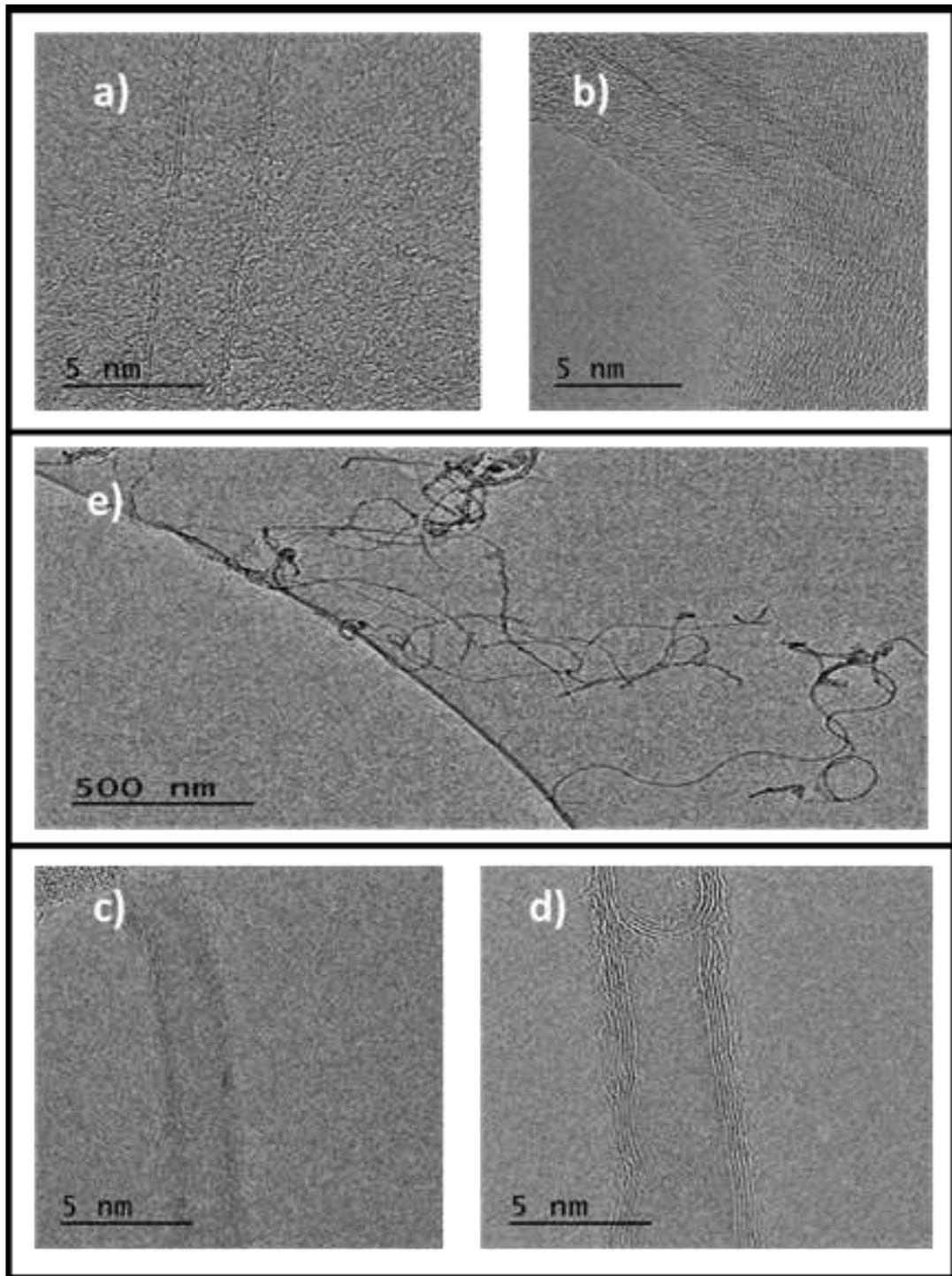


Figura 22. Micrografías TEM de *CVD-S860* con plasma. Se evidencia mezcla de FWCNT de una pared en a), 2 paredes en b), 3 paredes en c) y 4 paredes en d). Micrografía panorámica donde se precian longitudes del orden de pocos milímetros en e).

3.2.- Configuración vertical (reactor APPE–FB–CVD).

Las series experimentales 3 y 4 corresponden a la producción de CNT crecidos una con mezcla de gases acetileno-hidrógeno ($C_2H_2-H_2$) y dos procesos de impregnación del sustrato de aluminosilicatos con el reactor en configuración vertical. Los resultados obtenidos en estas series tienen como objetivo reproducir la síntesis de *Kim et al 2012*. No se reportan en el cuerpo principal de la tesis por no ser fundamentales para la comprobación de la hipótesis, y la descripción completa de ambas series se puede consultar en el apéndice B. Pueden ser usados como punto de comparación con la producción de CNT de las series experimentales 5 y 6 que se explica a continuación.

La serie experimental 5 es la producción de CNT con un aerosol obtenido mediante la nebulización de una solución de tolueno al 2.5% en peso de ferroceno (en adelante, solución aerosol $C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$) en configuración vertical con sustratos de aluminosilicatos fluidizados. Al variarse el flujo total (F_{tot}) que atraviesa el reactor, se probó el efecto de la fluidización en los CNT producidos. Posteriormente, se sumó una cantidad de gas C_2H_2 con el fin de incrementar la producción de CNT. A los experimentos que implican la mezcla de la solución nebulizada $C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$ y el gas C_2H_2 se le denominó serie experimental 6. Finalmente, a los materiales carbonaceos producidos de la mezcla aerosol $C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$ y gas C_2H_2 , se le desarrolló un protocolo de purificación con calor y argón; a tal proceso se denominó serie experimental 7. Para todos estos experimentos, se estableció una temperatura de los hornos CVD en $820\text{ }^\circ\text{C}$, observada como la temperatura de mayor producción en las series experimentales anteriores (configuraciones horizontales). En todas las series experimentales, se hace la comparación de muestras producidas con plasma y sin plasma. No se utilizó una nomenclatura para diferenciar muestras extraídas del sustrato o de las paredes del tubo de cuarzo, como ocurrió en las series experimentales 1 y 2, ya que la zona de donde proviene la muestra es indistinguible. Ver Figura 5.

3.2.1.- Efecto de la fluidización en la producción de CNT mediante aerosol. Serie experimental 5

La serie experimental 5 es la ruta base de producción de CNT en configuración vertical fluidizada. Consistió en hacer pasar a través del reactor de cuarzo el gas de arrastre (Ar) y el aerosol ($C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$) como precursor de carbono y catalizador respectivamente.

El flujo total de gas de arrastre- aerosol (F_{tot}) es:

$$F_{tot} = F_{arrastre} + F_{reactivo} \text{ (lpm)} \quad (4)$$

Siendo:

F_{tot} : Flujo total que circula en el reactor en lpm

$F_{arrastre}$: Flujo de arrastre para fluidizar (Ar)

$F_{reactivo}$: Flujo de reactivo (aerosol $C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$)

La Fig. 23 es una gráfica de espesor determinado para los CNT por medio de SEM como función del flujo total, F_{tot} .

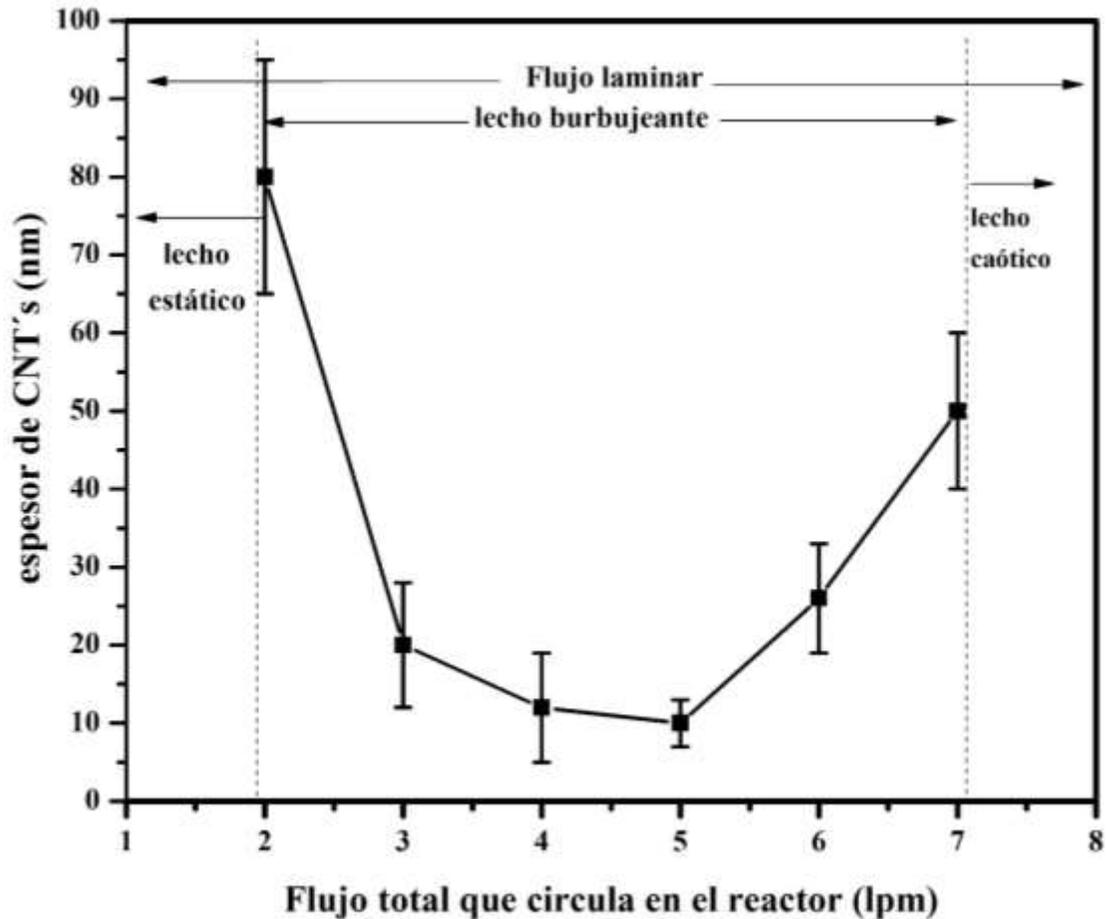


Figura 23. Espesores de los CNT como función de flujo arrastre obtenidos el reactor de lecho fluidizado. A partir de ~ 2 lpm se observa fluidización; para flujos mayores a 7 lpm se observa una transición del régimen de fluidización a comportamiento caótico.

La variación del flujo total de gas de arrastre y aerosol (F_{tot}) tiene un efecto en la fluidización, y esta a su vez en el espesor de los CNT. Dentro del intervalo $2 < F_{tot} < 7$ lpm, el régimen de flujo es laminar y el lecho presenta diversas transiciones burbujeantes y una caótica para $F_{tot} > 7$. El espesor medio de los CNT varió desde 10 hasta 80 nm (Figs. 23 y 24). Cuando $F_{tot} < 2$ lpm, la fuerza de arrastre no es capaz de elevar el lecho de partículas de soporte de aluminosilicatos hacia el seno del flujo en la región de síntesis. En esta condición, no hay crecimiento sustancial de CNT al no alcanzar la mayoría de esferas la zona reactiva del horno. La mayor parte de los CNT crecieron sobre las paredes circundantes del tubo de cuarzo, pero no sobre los sustratos. En el otro extremo, cuando $F_{tot} > 7$ lpm, el comportamiento del lecho es caótico. Está reportado que la dinámica de un lecho caótico no permite el crecimiento

de CNT debido al poco tiempo de residencia de los agregados de la solución en el lecho y en la zona activa del reactor (*Moisala, 2006*), sin embargo en el presente trabajo si se observó crecimiento en este régimen.

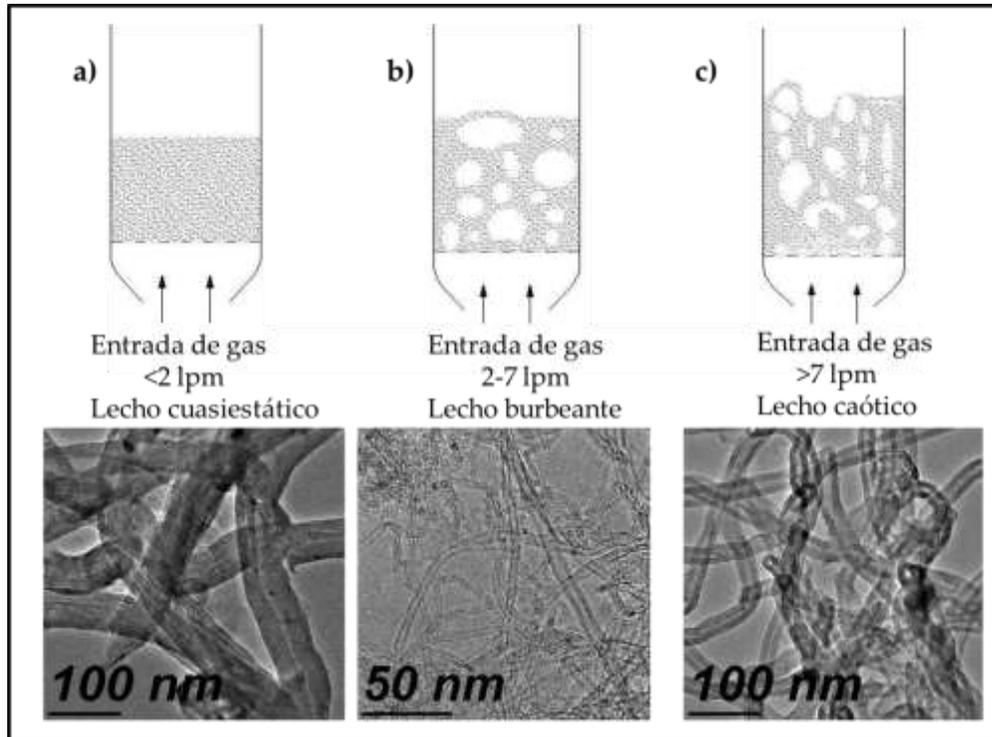


Figura 24.- Esquemas y Micrografías SEM de CNT crecidos a diferentes regímenes de flujo dentro del reactor CVD con aerosol y gas. a) Flujo laminar sin fluidización de las esferas de aluminosilicatos (lecho estático). b) Flujo laminar con fluidización burbujeante de las esferas de aluminosilicatos. c) Lecho caótico de las esferas de aluminosilicatos.

En las micrografías SEM de la Fig. 25 se muestra el aspecto de los CNT crecidos sobre los sustratos de aluminosilicatos. Para el caso del lecho cuasiestático ($F_{tot} \sim 2$ lpm), el espesor de los CNT es del orden de 80-100 nm y pueden ser observados a magnificaciones intermedias (Fig. 25a). Para el caso del lecho burbujeante ($F_{tot} \sim 5$ lpm), los CNT tienen espesores del orden de 10-20 nm. En tales circunstancias son observados en la resolución límite del microscopio (Fig. 25b). La reducción de los espesores de los nanotubos obtenidos a partir de la fluidización es un resultado importante del presente trabajo de investigación.

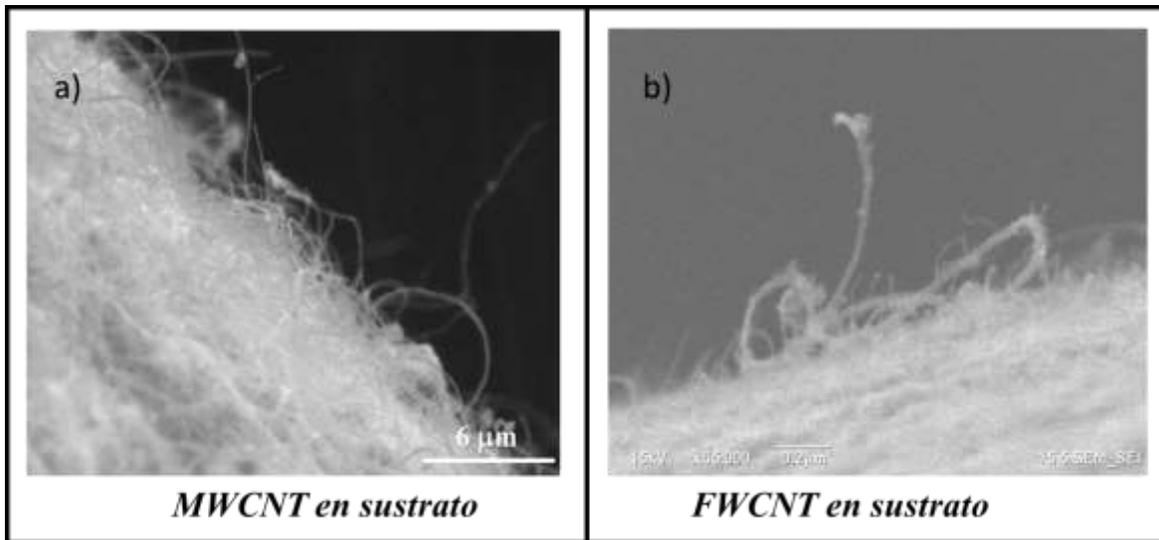


Figura 25.- Micrografías SEM de CNT crecidos a diferentes regímenes de flujo dentro del reactor CVD con aerosol y gas: a) MWCNT crecidos en régimen de flujo laminar sin fluidización de las esferas de aluminosilicatos (lecho cuasiestático) observados a 10000 X con $F_{tot} \approx 2$ lpm, b) FWCNT crecidos en régimen de flujo laminar con fluidización burbujeante de las esferas de aluminosilicatos, observados a 65000 X con $F_{tot} \approx 5$ lpm.

La Fig. 26 son micrografías TEM y HRTEM de muestras de CNT a diferentes condiciones del plasma. a) CNT crecidos en estado de plasma apagado; aquí se observa aglomeración de catalizador. b) CNT crecidos en estado de plasma encendido; se observa menor aglomeración de catalizador. De estas figuras se concluye que la acumulación de catalizador de Fe en CNT es mucho mayor sin la presencia de plasma (Fig. 26a), comparado con las muestras obtenidas con el plasma encendido (Fig. 26b). El plasma provoca una producción de CNT más eficiente, en el sentido que hay menos aglomeración de catalizador. En la Fig. 26c, se observan detalles de las paredes de un CNT crecido en estado de plasma apagado donde se aprecian partículas de catalizador aglomerado. En Fig. 26d, se observan detalles de las paredes de un CNT crecido en estado de plasma encendido donde los defectos infringidos por el plasma son aparentes. Se presume que uno de los efectos importantes del plasma es lograr mayor atomización de las especies precursoras de Fe y reducir la acumulación en los CNT. En contraposición, el plasma genera dislocaciones sobre las paredes de los CNT, entonces se espera mayor daño estructural a los nanotubos bajo síntesis de plasma.

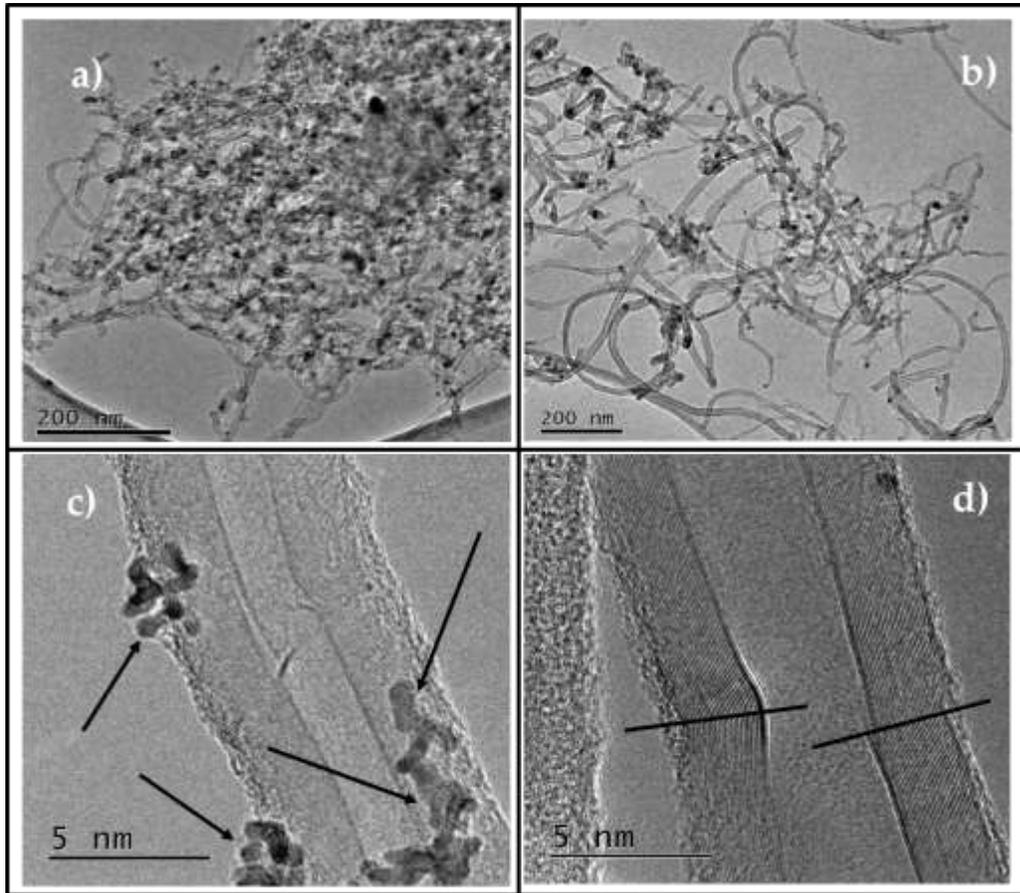


Figura 26.- Micrografías TEM y HRTEM de CNT crecidos a $F_{tot} \sim 5$ lpm con distintos estados de plasma: a) sin plasma; b) con plasma; c) CNT aislado sin plasma y d) CNT aislado con plasma

3.2.2 Síntesis de CNT con aerosol y aporte de acetileno. Serie experimental 6.

Partiendo de la reacción catalizada con Fe por descomposición del aerosol ($C_6H_5CH_3/2.5\% FeCp_2$), y una vez optimizada la operación del reactor con F_{tot} en ≈ 5 lpm, el siguiente objetivo fue acrecentar la producción de CNT. A la mezcla de aerosol y gas de arrastre se agregó una cantidad de gas C_2H_2 que se varió del 1 al 5% de F_{tot} , quedando las proporciones del flujo total circulante de la siguiente manera: 60% flujo de argón para generar y acarrear el aerosol; 35-39% flujo adicional de argón para auxiliar la fluidización y 1-5% flujo de gas C_2H_2 como aporte extra de carbono. Estos 3 flujos fueron introducidos por vías independientes que convergen en la entrada del reactor.

El peso final de la muestra se determinó después de cada experimento en donde se introdujo C_2H_2 del 1 a 5% en intervalos del 1%. Se observó un aumento lineal de peso de muestra producida de 29%: 212 mg para la reacción sin C_2H_2 ; y 298 mg para el 3% de C_2H_2 . Para flujos mayores al 3% de C_2H_2 , el peso de muestra desciende hasta una media de 73 mg (Fig. 27). Se presume que el carbono excedente de la descomposición de C_2H_2 genera saturación en el reactor e inhibe la reacción favorable a la formación de CNT. Este exceso de carbono se manifiesta en un subproducto de polvo fino, que tiñe las paredes interiores del reactor de un tono oscuro opaco característico.

En las gráficas DTG de la Fig. 28, se observa el comportamiento de T_{max} en función del contenido de C_2H_2 desde 1 hasta el 5% de F_{tot} circulante. Las muestras con bajo contenido de C_2H_2 (1 y 2%) mostraron menores T_{max} que las muestras con alto contenido de C_2H_2 (3, 4 y 5%). Para las muestras con 1 y 2%, aparece un hombro a $520^{\circ}C$ (T_{max1}) y un pico en $558^{\circ}C$ (T_{max2}) y para las muestras con 3, 4 y 5%, un pico a $520^{\circ}C$ (T_{max2}), un hombro a $582^{\circ}C$ (T_{max3}) y un pico a $620^{\circ}C$ (T_{max4}). El incremento en T_{max} y el incremento en peso de la muestra podría deberse a la incorporación de capas extra de carbono. En torno al 3 % de C_2H_2 de F_{tot} , se obtuvo el máximo en peso de muestra que fue alrededor de ~ 300 mg por corrida experimental. Por lo tanto, el balance óptimo de precursores según nuestro procedimiento es: argón-aerosol 60%, argón-fluidización 37% y acetileno 3%. Con incorporación de un porcentaje mayor de C_2H_2 , la producción de CNT desciende hasta 73 mg (Fig. 27).

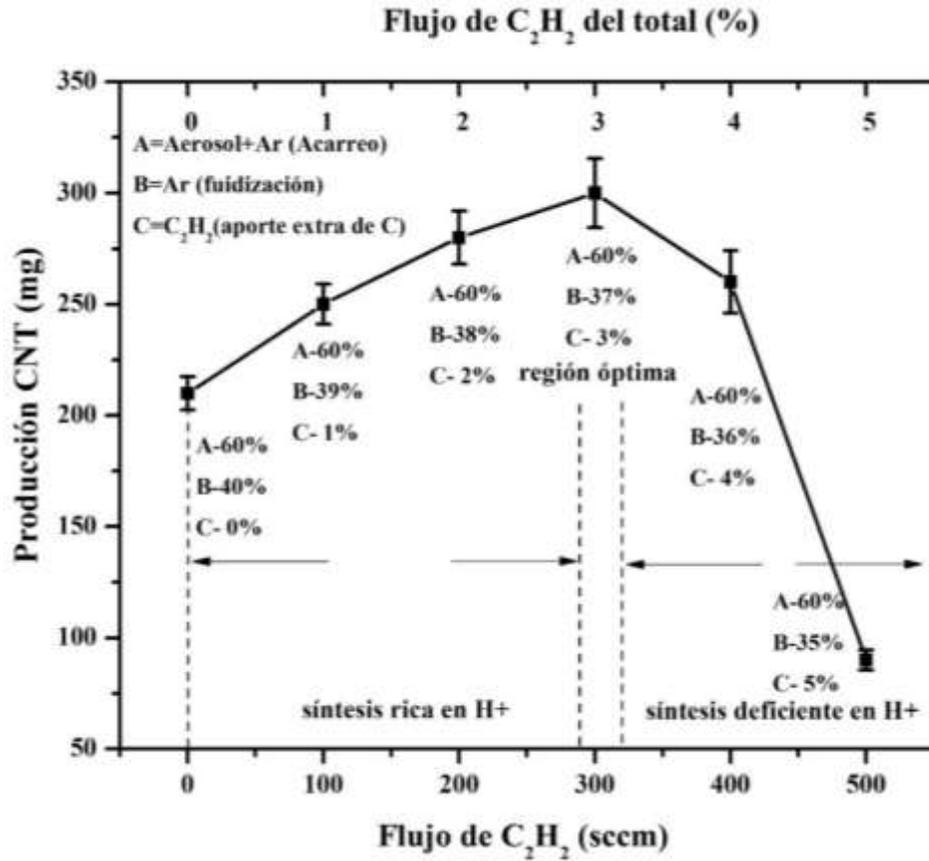


Figura 27.- Rendimiento de CNT en función del porcentaje de flujo de C_2H_2 en el reactor FB-CVD.

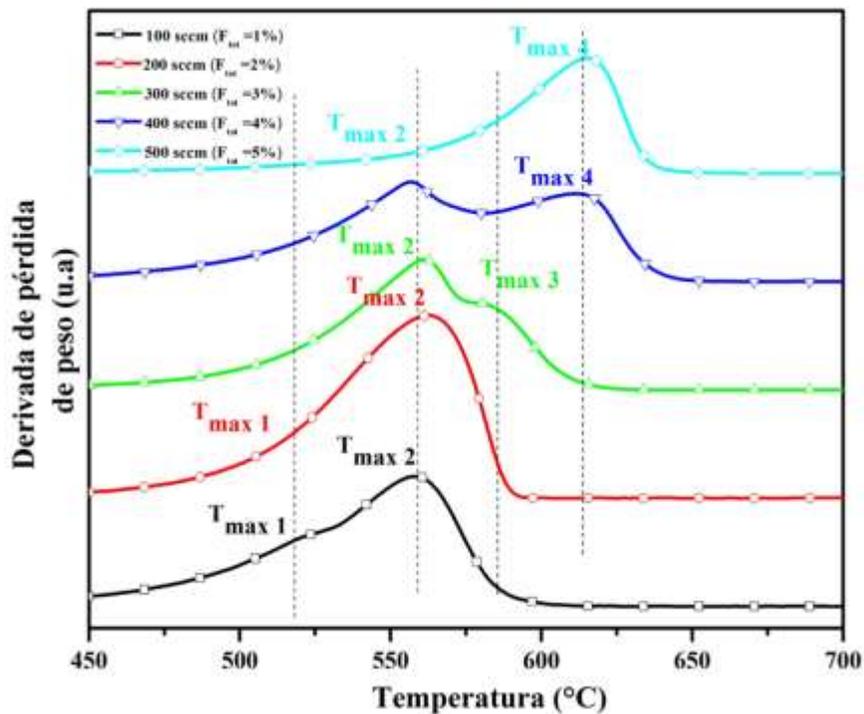


Figura 28.-Gráficas DTG de 5 muestras sintetizadas a distintos porcentajes de C_2H_2 desde 1 hasta 5% DE F_{tot} . De las gráficas se evalúan las temperaturas de descomposición T_{max} .

En los espectros Raman de la Fig. 29 se observa la evolución de las intensidades relativas de las bandas D y G en función del % de C_2H_2 en el reactor. El cociente D/G se incrementa proporcionalmente al introducir mayor % de C_2H_2 desde 0.12 hasta 1.08. Podría decirse que se incrementa el desorden al incrementar el flujo de C_2H_2 . En la Fig. 30 se observan micrografías TEM de CNT crecidos a distintos porcentajes de C_2H_2 con el plasma encendido. A bajos contenidos de C_2H_2 (1 y 2%) se observan estructuras de CNT enramados, catalizados a partir de una misma partícula de Fe (Figs. 30a y 30b). A altos porcentajes de C_2H_2 (4 y 5%), el exceso de carbono genera FWCNT enramados con espesores que rondan los 100 nm (Fig. 30c) y que se transforman en fibras de carbono. Las fibras tienen aspecto de ramas de árboles con espesores mayores a 300 nm y con partículas nanométricas de catalizador embebidas en ellos (Fig. 30d).

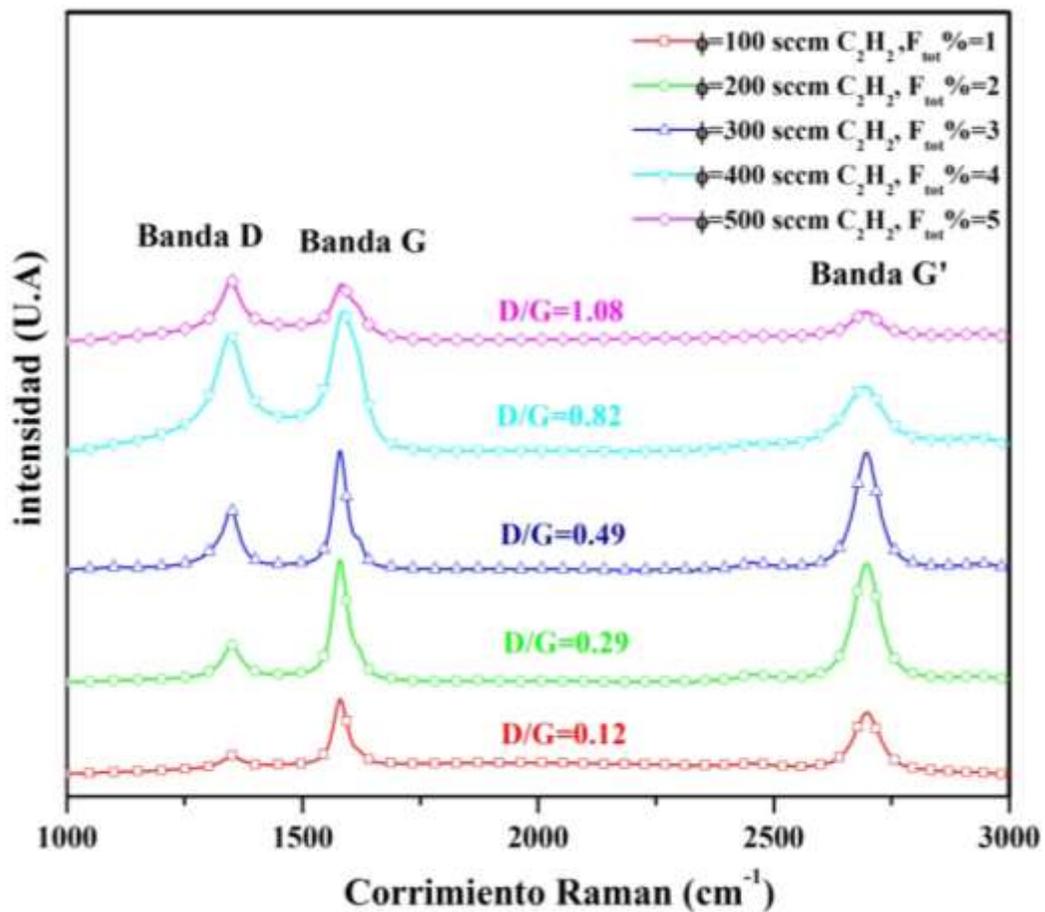


Figura 29.-Espectros Raman de muestras de CNT crecidas a distintos % de C_2H_2 en donde se resalta el cambio en el cociente de la intensidad de las bandas D/G desde 0.12 hasta 1.08

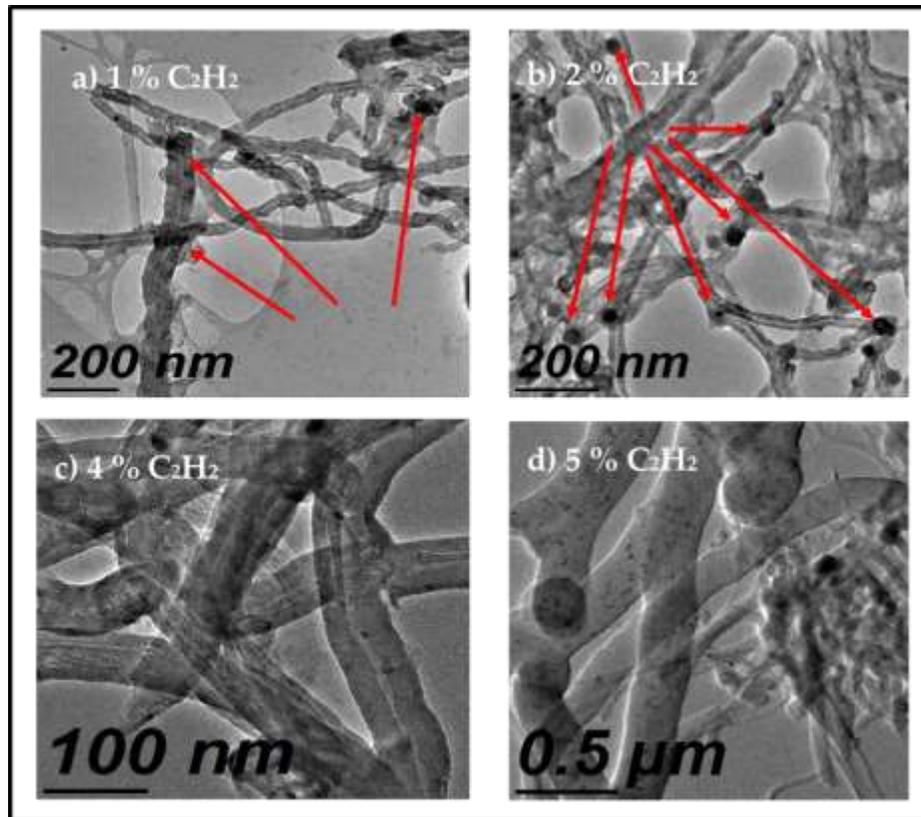


Figura 30.- Micrografías TEM de muestras de CNT obtenidas a distintos % de C_2H_2 :a) 1%; b) 2%; c) 4% y d) 5% de F_{tot} circulante en el reactor FB-CVD.

3.2.3 Purificación *in-situ* de CNT con calor. Serie experimental 7.

La última sección experimental desarrollada es un proceso *in-situ* de purificación con calor de CNT, llevada a cabo en las muestras de CNT producidas en la serie experimental 6, esto es, crecimiento de CNT en el reactor FB-CVD con aerosol ($C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$) y gas (C_2H_2) con el estado plasma encendido y apagado. El proceso consistió en mantener la temperatura del reactor FB-CVD en $480^\circ C$, a un flujo de argón a 3 lpm por 20 min. De esta forma, la materia orgánica distinta a CNT de las muestras producidas debería removerse por remoción física (no oxidación). Con este proceso se concluye la experimentación y se prueba la funcionalidad del reactor FB-CVD para producir CNT con bajo contenido de carbono amorfo, adicionado en la serie experimental 6.

La Fig. 31 son gráficas comparativas TGA y DTG de muestras de CNT al 4% de C_2H_2 como fueron sintetizadas (“impurificadas”) y con proceso de purificación (“purificadas”), en ambos estados de plasma apagado y encendido.

Las Figs. 31a y 31b corresponden a las muestras sin plasma. La muestra impurificada (línea negra sólida, Fig. 31a) pierde cerca del 7% de peso entre ~ 300 y $500^\circ C$ en la prueba TGA, la cual corresponde a un intervalo de temperatura de descomposición para carbono amorfo. En cambio, la muestra purificada no evidencia pérdida de peso (línea roja punteada, Fig. 31a). Más adelante, se comprobó por TEM que la muestra se compone de una mezcla de MWCNT y una escasa cantidad de FWCNT, al observarse 2 temperaturas máximas de tasa de descomposición (T_{max}) en la Fig. 31b; un hombro centrado en torno a $580^\circ C$ (FWCNT) y un pico agudo (MWCNT) a $617^\circ C$ (línea negra sólida). Después de la purificación, solo la proporción de MWCNT se mantiene estable (línea roja punteada).

Las Figs. 31c y 31d corresponden a las muestras con plasma. En ambas muestras, impurificada y purificada (líneas negra sólida y roja punteada, respectivamente, Fig. 31c), no hay pérdida de peso relacionado con carbono amorfo. La Fig. 31d tiene 2 temperaturas máximas de descomposición en picos entrados a $553^\circ C$ y $620^\circ C$ correspondientes a FWCNT y MWCNT, respectivamente (línea negra sólida, Fig. 31d). En la muestra purificada (línea roja punteada, Fig. 31d), se elimina el porcentaje producido de FWCNT durante la prueba TGA y se mantiene el peso de MWCNT. El hecho de que en ambas muestras (con plasma y sin plasma), tienda a desvanecerse el pico relacionado con FWCNT, sugiere una elevada temperatura de purificación. Sin embargo, nótese que el pico relacionado con FWCNT tiene una intensidad relativamente mayor en la muestra con plasma comparada con la muestra sin plasma.

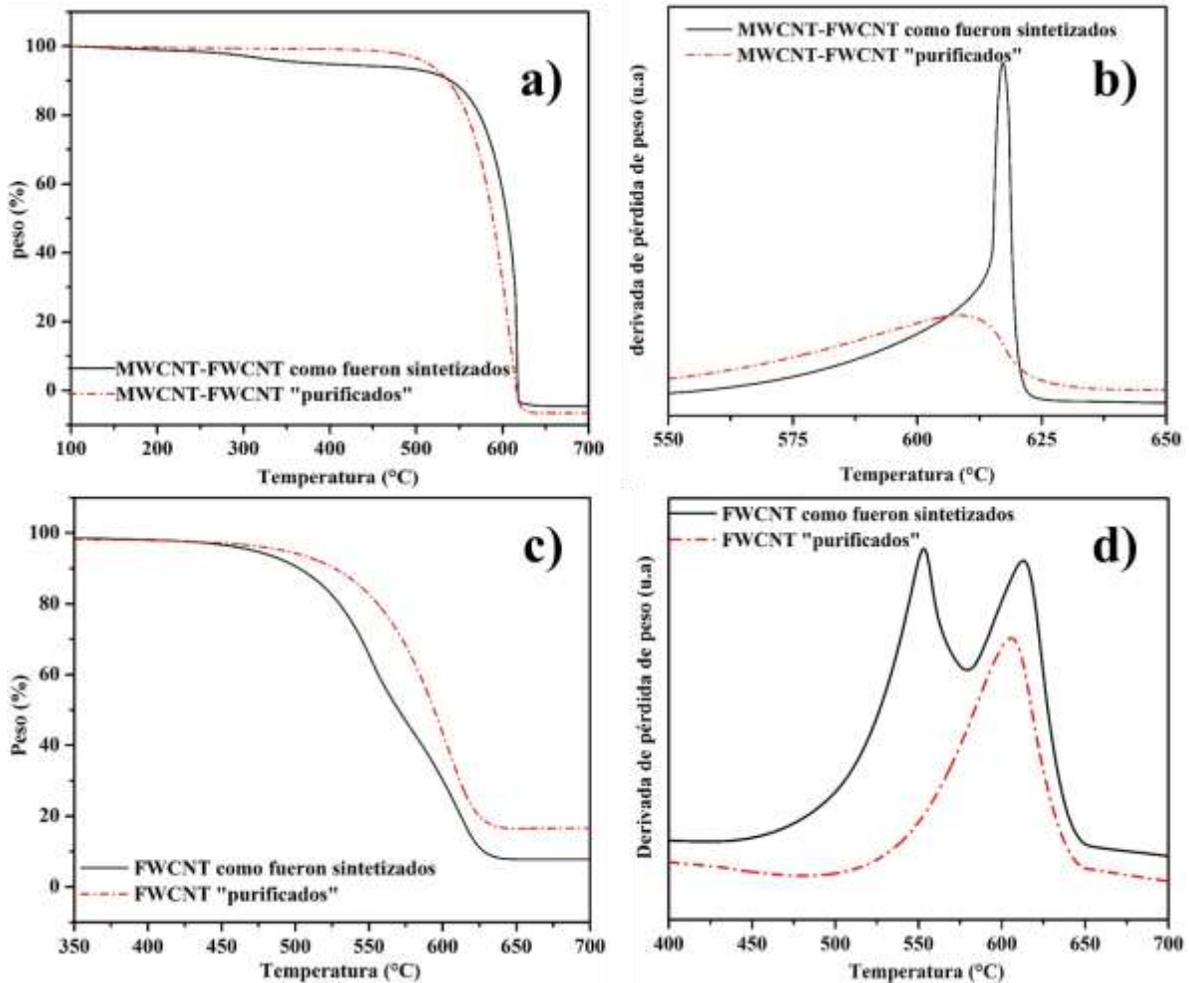


Figura 31.-Gráficas a) TGA, MWCNT+ FWCNT, b) DTG, MWCNT+ FWCNT (ambas sintetizadas sin plasma) y c) TGA, MWCNT +FWCNT, d) DTG, FWCNT (ambas sintetizadas con plasma) de muestras de CNT como fueron producidas (líneas negras sólidas) y con el proceso de purificación (líneas rojas punteadas) a 480°C y 3 lpm de argón por 20 min.

La Fig. 32 es una micrografía SEM típica de los CNT crecidos con la mezcla de reactivos en aerosol-gases y con plasma encendido. En la ampliación, Fig. 32b, se aprecia que mediante esta ruta de síntesis creció una probable mezcla de MWCNT y FWCNT con residuos de carbono amorfo (ambos no discernibles en la amplificación que da el instrumento). La Fig. 33 son espectros Raman de una muestra impurificada (línea sólida) y una purificada (línea punteada) y una micrografía TEM insertada de FWCNT donde se distinguen del carbono amorfo. Existe un cambio apreciable en la intensidad de las 3 bandas características (D, G, G') de los espectros Raman de las muestras como fueron sintetizadas contra las obtenidas después del proceso de

purificación con calor: las muestras de CNT purificadas generan una señal Raman más intensa debido a la eliminación de la señal de ruido proveniente del carbono amorfo.

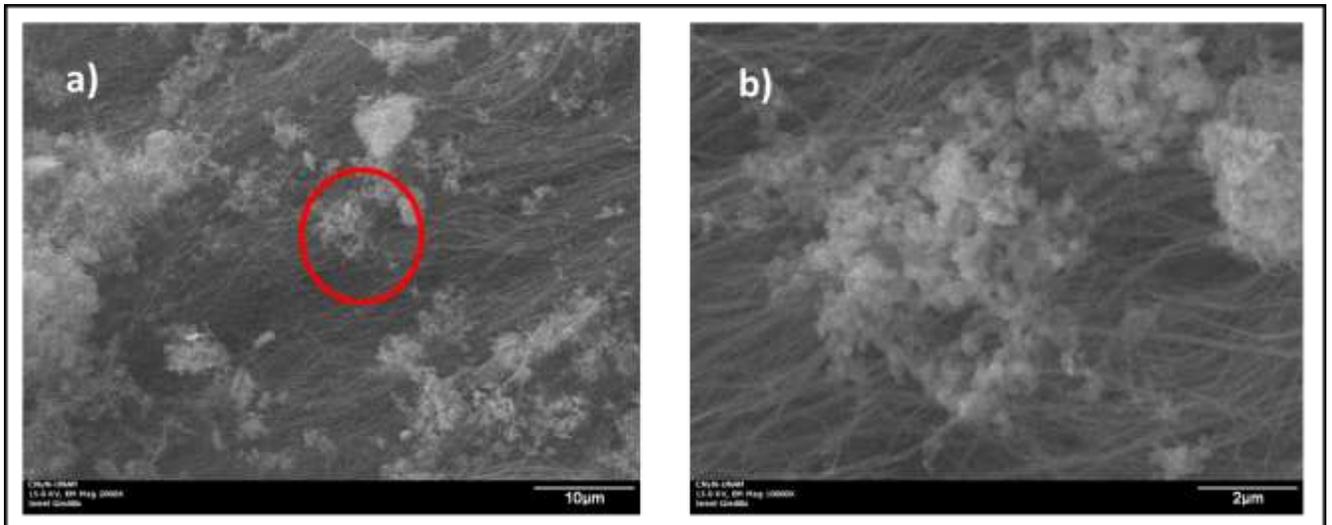


Figura 32.-Micrografías SEM de muestras de CNT obtenidas en la ruta de síntesis aerosol-gases-plasma con un 3% C_2H_2 . a) Micrografía general a 2000 x, b) región seleccionada expandida a 10000 x.

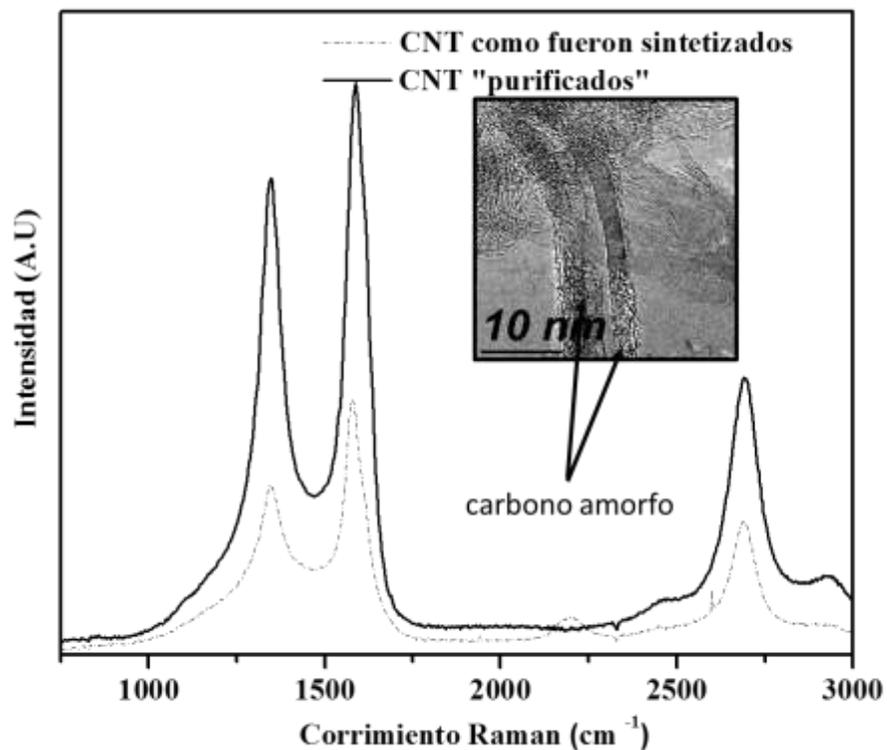


Figura 33.-Espectros Raman y micrografía TEM insertada de muestras de FWCNT con carbono amorfo incorporado en ellos.

Se estimó el porcentaje de carbono amorfo comparando las muestras impurificadas y purificadas. Las gráficas TGA de la Fig. 34 fueron obtenidas en muestras de CNT producidas a distintos porcentajes de C_2H_2 , en la síntesis aerosol-gas-plasma, impurificadas (línea negra) y purificadas (línea roja). El porcentaje de peso perdido se incrementó conforme se introdujo un mayor porcentaje de C_2H_2 . En las Figs. 34a-d, se aprecia que la diferencia de peso perdido (Δ_{peso}) debido al proceso de purificación es de 3.4, 7.4, 13 y 19 % respectivamente para las muestras de CNT con porcentajes de C_2H_2 de 1, 2, 3 y 4%. La purificación in-situ propuesta aquí desde el punto de vista tecnológico para la producción de nanotubos es muy importante, porque elimina los procedimientos químicos que actualmente se emplean por medio de tratamientos ácidos.

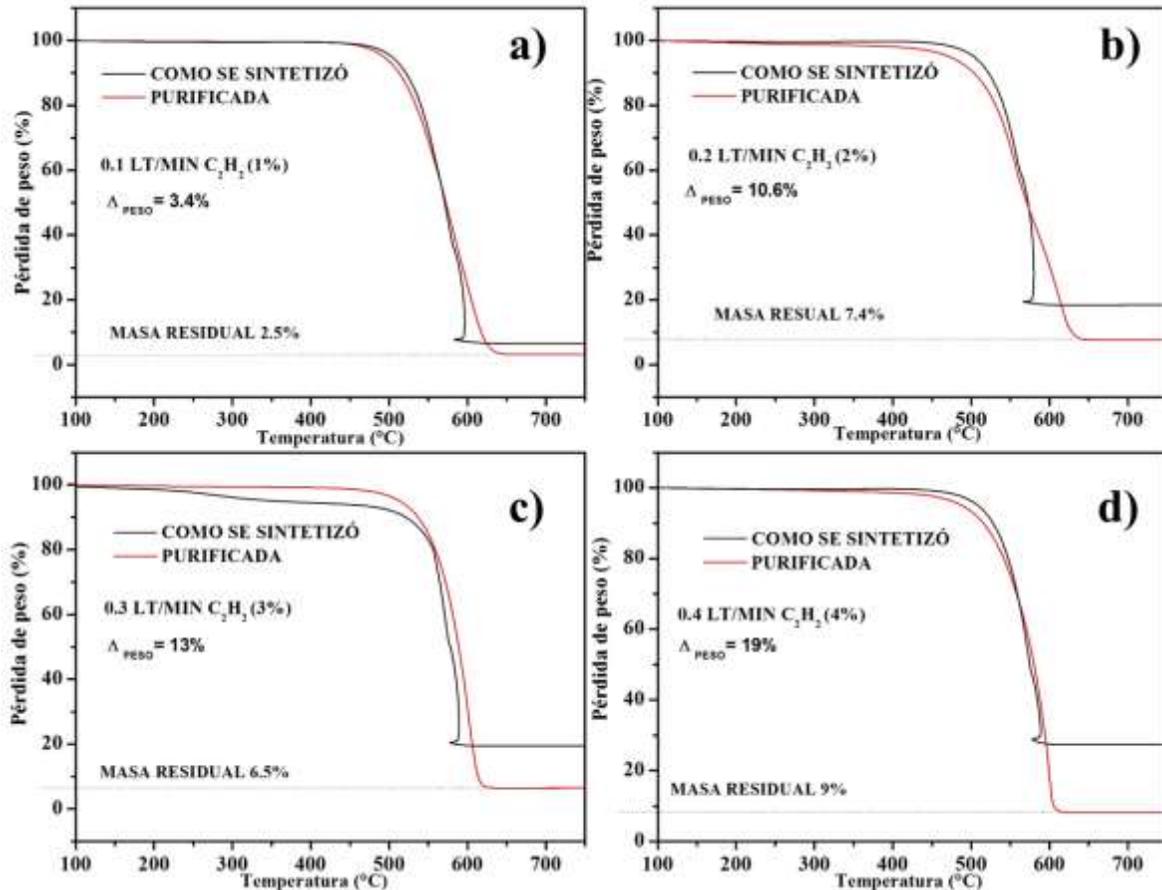


Figura 34.- Graficas TGA de muestras de CNT crecidas a distintos porcentajes de C_2H_2 : a) 1%, b) 2%, c) 3% y d) 4%, impurificadas (líneas negras) y purificadas (líneas rojas)

En la tabla 4 se reportan los porcentajes de ganancia de peso efectivo por la adición de C_2H_2 en la síntesis aerosol–acetileno–plasma encendido. Sustrayendo la diferencia entre el peso de las muestras impurificadas y purificadas de la Fig. 34 y el incremento en peso registrado en la Fig. 27, el porcentaje efectivo de crecimiento de CNT por adición C_2H_2 es de 17% en el mejor de los casos, para un 3% de C_2H_2 incorporado.

Tabla 4- Porcentajes efectivos de ganancia de peso y de CNT

Gas C_2H_2 incorporado (%F_{tot})	1	2	3	4
Peso ganado (%)	16	23.6	30	25
Peso removido, estimado en TGA (%)	3.4	7.4	13	19
Peso neto de CNT ganado (%)	12.6	16.2	17	6

Capítulo 4. Discusión

La presente tesis se fundamenta en el trabajo realizado por Kim et al. 2012, el cual logra crecimientos masivos de CNT. La síntesis de Kim es basada en un lecho fluidizado, que puede ser escalada a producciones muy altas. Dada la gran cantidad de aplicaciones potenciales de los CNT en las nuevas tecnologías, cualquier mejora que se incorpore a los procesos de síntesis puede lograr ahorros económicos considerables. El esfuerzo científico en la optimización de parámetros de síntesis masiva tiene entonces un significado muy importante desde el punto de vista tecnológico.

La síntesis de Kim et al. no está libre de imperfecciones. Por ejemplo, en una síntesis por medios térmicos exclusivamente, un problema constante es que el control sobre el tamaño, diámetro y número de paredes de los CNT logrados no siempre es el ideal. En esta tesis se ha propuesto que la producción auxiliada por plasma puede mejorar varios inconvenientes de la síntesis de Kim et al. En la hipótesis central de esta tesis se plantea la posibilidad de usar plasma atmosférico, en conjunto con la tecnología de lecho fluidizado, para sintetizar CNT de pocas paredes. Dado que utilizar plasmas de vacío no es lucrativo dados los requerimientos actuales en cuanto a nivel de producción, en términos de los costos tecnología de vacío requerida, se ha propuesto utilizar plasmas atmosféricos. En ese sentido, los resultados mostrados en la serie experimental 2 hacen patente las ventajas de incorporar la variable del plasma atmosférico (AP) y son discutidos en la sección 4.1.1.

Fue necesario adaptar la síntesis de Kim et al a las condiciones para el empleo del plasma. El proceso seguido por Kim consta de una ruta por impregnación de catalizador en sustratos cerámicos por evaporación de FeCp_2 , que es un precursor en fase sólida, y crecimiento a partir de precursores C_2H_2 y H_2 que son gases. En esta propuesta se utiliza una molécula aromática que aporta una mayor cantidad de carbonos por unidad de tiempo y volumen, en comparación con la síntesis de Kim. El tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) es un precursor líquido a condiciones ambientales, denso en carbono, y que ha probado ser un buen promotor de la reacción de CNT. Disuelto en él un precursor de Fe, como

FeCp₂, logran una solución adecuada para producir grandes cantidades de CNT. Así, la solución nebulizada en aerosol de C₆H₅CH₃/ 2.5% FeCp₂ se utilizó como alternativa en la síntesis original de Kim et al; esto en lugar de FeCp₂ y gases C₂H₂ y H₂. El uso de una solución nebulizada en aerosol implica un adecuado control de la fluidización de los soportes de esferas de aluminosilicatos, lo cual a su vez logra un control óptimo del tamaño de CNT. Los resultados mostrados en la serie experimental 5 hacen referencia a la optimización de la variable de fluidización–tamaño de CNT, y son discutidos en la sección 4.1.2.

Los resultados mostrados en la serie experimental 6 hacen referencia al aporte extra de C₂H₂ y su efecto en la producción de CNT y son discutidos en la sección 4.1.3. Al lograr una síntesis estable por medio de la solución en aerosol y plasma, e incorporar una cantidad extra de carbono por medio de C₂H₂, se intenta incrementar el volumen de producción, sin afectar notablemente la fluidización, y a su vez el tamaño del CNT.

Finalmente, los CNT producidos en la serie experimental 6 fueron sometidos a un proceso de purificación in-situ. Al remover las impurezas de carbono amorfo, se reporta un proceso completo del reactor APPE–FB–CVD donde se cumplen con las propuestas dadas en la hipótesis. Los resultados mostrados en la serie experimental 7 hacen referencia a la comparación de muestras impurificadas contra las muestras purificadas en el proceso y son discutidos en la sección 4.1.4. Es importante mencionar que todo el trabajo de tesis está enfocado a los aspectos tecnológicos de la producción masiva de CNT. Es por ello que algunos aspectos científicos no se abordan en la profundidad que algunos revisores podrían esperar en un trabajo de esta índole.

4.1.1 Comparación del crecimiento de CNT con plasma encendido y apagado. Serie experimental 2

En esta sección se discuten las características de CNT cuando se variaron 2 condiciones experimentales de control como la temperatura del horno CVD (780,820 y 860 °C) y los estados de plasma (apagado y encendido).

Con base en los resultados TGA/DTG (Figs. 16a y 16b), la formación de CNT no ocurre solamente por la potencia o entalpía del plasma por sí misma. Al acoplar el plasma con la cámara CVD a 780 °C, se producen 3 tipos de carbono amorfo los cuales se oxidan entre 300 y 450°C. Adicionar la radiación del plasma a la cámara CVD resultó en la formación de más CNT (18.8%) que en el caso de la síntesis CVD sin plasma (10.9%, Fig. 16a). El análisis Raman (Fig. 16c), indica que la fracción de carbono amorfo y CNT co-existe en un producto impurificado, resultado del efecto combinado del plasma y la cámara CVD. Las señales de las bandas D y G de los CNT son mínimas, pero suficientes para discernir del nivel de ruido que propicia el carbono amorfo. Esto reconfirma los resultados TGA/DTG de la Fig. 16.

Los resultados más destacados ocurrieron a una temperatura del horno de 820 °C. Con base en los resultados de las Figs. 17a y 17b y las micrografías TEM de la Figs. 18a y 18b, los CNT sintetizados con plasma contienen una menor cantidad de Fe comparados con los CNT producidos con el CVD sin plasma. El pequeño cambio de T_{max} in la gráfica DTG de la Fig. 17b (de 620 °C para *CVD-T820_{con plasma}* a 600 °C para *CVD-T820_{sin plasma}*) puede ser causado por el efecto catalítico del metal durante la oxidación térmica de carbono. Un aumento en la cantidad de metal en la muestra reduce su temperatura de oxidación (Bustero et al., 2006; Hu et al., 2003). El uso del plasma causa la radicalización de especies de hidrocarburos antes de la llegada en la cámara CVD. Esto promueve una mejor grafitización de los hidrocarburos fragmentados, dando como resultado en una menor acumulación de partículas de catalizador en los resultantes CNT.

Los espectros Raman de la Fig. 17c, para las muestras *CVD-T820_{con plasma}* y *CVD-T820_{sin plasma}*, revelan que la banda-D puede estar atribuida a defectos en los CNT o en las hojas curvadas de grafito, con una capa de carbono amorfo cubriendo la superficie exterior, o por la orientación al azar de los CNT (Saito et al., 1998). La banda-G indica la formación de estructuras gráficas. La banda-G' a 2640 cm^{-1} (aproximadamente $2 \times 1328 \text{ cm}^{-1}$) es atribuida a la dispersión de segundo orden de la banda-G, mientras que la banda observada a 2931 cm^{-1} puede aparecer por la combinación de las bandas D y G (aproximadamente $1328 \text{ cm}^{-1} + 1571 \text{ cm}^{-1}$, Li et al., 2004b). Las señales Raman

observadas en la muestra *CVD-T820_{con plasma}* entre 211 y 419 cm^{-1} pueden ser asignadas a bandas de respiración radial (RMB) correspondientes a CNT de paredes sencillas (SWCNT) o de las capas interiores de CNT de pocas paredes (FWCNT), según Zhao et al, 2002 y Rao et al, 1997. En contraparte, las intensidades de RMB, G y G' se redujeron drásticamente cuando CNT fueron sintetizados sin plasma (*CVD-T820_{sin plasma}*). Con el uso de la fórmula:

$$d = 223.75/w \quad (5)$$

donde:

d= diámetro del CNT (nm)

w= frecuencia Raman de RMB (cm^{-1})

se pueden identificar picos en 211, 287, 410 cm^{-1} . Estos corresponden a diámetros interiores de SWCNT e 1.06, 0.78 y 0.55nm, respectivamente, como los observados en las Figs. 19a-d para *CVD-T820_{con plasma}*.

A una temperatura del horno de 860°C, el valor $T_{\text{max}2}$ en la gráfica DTG de las muestras *CVD-T860_{con plasma}* y *CVD-T860_{sin plasma}* en la Fig. 20b son consistentes con la formación de mezclas de MWCNT y SWCNT o CNT con poco grado de defectos estructurales (Zhao et al 2002; Rao et al 1997). Se puede concluir que el plasma acoplado a la cámara CVD puede producir una mezcla de arreglos de CNT, incluso FWCNT con defectos. Los CNT con defectos estructurales, producidos a 860° C mostraron homogeneidad entre sí, sobre todo los FWCNT crecidos sobre las esferas de aluminosilicatos (*CVD-S860_{con plasma}*). Estos FWCNT pueden ser útiles para diversas aplicaciones industriales y tecnológicas debido a la introducción intencional de defectos, lo que resulta en una nueva reactividad química del CNT.

4.1.2 Efecto de la fluidización en la producción de CNT mediante aerosol. Serie experimental 5

En esta sección se discuten a aspectos técnicos del uso del aerosol y su implicación con la hidrodinámica del lecho fluidizado, y por lo tanto, en el crecimiento de CNT.

En primer lugar, la calidad de la fluidización reside en el compromiso que existe entre la velocidad mínima de fluidización (U_{mf}) y el tiempo de residencia de los reactivos que fluyen el reactor, parámetro importante en la cinética química de crecimiento de CNT. Según la clasificación de Geldart (Geldart, 1973), las partículas de aluminosilicatos utilizadas en este trabajo como sustratos se sitúan en la categoría B (partículas con diámetros entre 40-500 μm , densidad entre 1.4 y 4 gr/cm^3). Este tipo de partículas tiene una fluidización naturalmente burbujeante. La mayoría de las burbujas en el seno del lecho crecen más rápidamente que la velocidad intersticial del gas y el tamaño de la burbuja se incrementa linealmente con la cama de partículas y la velocidad excedente U_{ex} :

$$U_{ex} = U_{gas} - U_{mf}$$

Donde:

U_{ex} = Velocidad excedente

U_{gas} = velocidad del gas

U_{mf} = velocidad mínima de fluidización

La U_{mf} se calculó para la temperatura de operación de 820°C como (Kim et al., 2011):

$$U_{mf} = d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g / 1650 \mu$$

Donde:

d_p = diámetro de la partícula

ρ_p = densidad de la partícula ($3.68 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$)

ρ_g = densidad del gas (0.45 Kg/m^3)

μ = viscosidad del gas a ($5.7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)

A una temperatura de $820 \text{ }^\circ\text{C}$, para el gas de circulación (argón), se estimó la U_{mf} del orden de 0.096 m/s ($F_{tot} \approx 1.8 \text{ lpm}$), por lo cual, haber operado en reactor en el intervalo de $2\text{-}7 \text{ lpm}$ de F_{tot} es adecuado para que ocurra fluidización.

En nuestra experimentación y según nuestra observación, el fenómeno de crecimiento lineal de la burbuja ocurrió entre 2 y 5 lpm de F_{tot} (lecho burbujeante) a una velocidad de flujo de 0.106 m/s a 0.265 m/s y terminó cuando aparecieron *sluggings*, después de 5 lpm y hasta $\sim 7 \text{ lpm}$ de F_{tot} , seguido del comportamiento caótico del lecho. En la frontera entre el máximo tamaño de la burbuja y el comportamiento con *sluggings* ($\sim 5 \text{ lpm}$), se tiene el mínimo en el espesor los CNT con una media de 11 nm (Figs. 23, 24, tabla 2).

No existen muchos reportes que aborden el fenómeno anterior y sean concluyentes. Morançais y colaboradores mostraron una relación existente entre la razón U_{ex}/U_{mf} y el tamaño y rendimiento de los CNT. Aparentemente, el rendimiento de carbono se incrementa cuando la razón U_{ex}/U_{mf} se reduce (Morançais *et al.*, 2007). Esto se debe a que el tiempo de residencia del gas se incrementa al reducir la razón U_{ex}/U_{mf} . Este reporte sugiere que un lecho mayormente empaquetado mejora la disponibilidad de carbono en los soportes (esferas de aluminosilicatos con partículas de Fe impregnadas). En la tabla 5 se muestran las velocidades de flujo relacionadas con el comportamiento del lecho fluidizado y el espesor de los CNT que se produjeron.

Tabla 5- Velocidad de flujo en función del flujo total de gas que circula en el reactor. U_{gas} fue calculado con la razón F_{tot}/A_{int} donde A_{int} ($=3.1416 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) es el área interna del tubo de 20 mm de diámetro.

F_{tot} (lpm)	F_{tot} (m^3/s)	U_{gas} (m/s)	Comportamiento del lecho	Espesor medio de los CNT (nm)
1	1.67×10^{-5}	5.31×10^{-2}	cuasiestático	-
2	3.33×10^{-5}	1.06×10^{-1}	cuasiestático	80
3	5.00×10^{-5}	1.59×10^{-1}	burbujeante	20
4	6.67×10^{-5}	2.12×10^{-1}	burbujeante	16
5	8.33×10^{-5}	2.65×10^{-1}	burbujeante	11
6	1.00×10^{-4}	3.18×10^{-1}	burbujeante (<i>sluggings</i>)	28
7	1.17×10^{-4}	3.71×10^{-1}	burbujeante (<i>sluggings</i>)	48
8	1.33×10^{-4}	4.24×10^{-1}	turbulento	-

Por otro lado, es importante mencionar que la fluidización de los sustratos de aluminosilicatos se interrumpe cuando hay exceso de materia líquida contenida (aerosol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/ 2.5\% \text{ FeCp}_2$) en el seno del gas predominante (argón) sin presencia de plasma, pero no así en presencia de plasma. La evaporación del aerosol es debida solamente al gradiente térmico en el interior de la zona caliente del horno, cuando no hay presencia de plasma. El fondo del lecho de partículas corresponde a la zona de menor temperatura. En esta zona, el reactivo $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/ 2.5\% \text{ FeCp}_2$ es aún líquido a la temperatura de operación del horno (820°C). Las microgotas de aerosol se contraponen a la sustentación en el seno de gas de los sustratos de aluminosilicatos en esta zona, problema técnico que se resuelve al encender el plasma.

Volviendo al caso de ausencia de plasma, la velocidad de flujo que circula por el reactor es el parámetro de control que rige la interacción líquido-sólido; la fuerza de arrastre del aerosol tiene que vencer la interacción de las fuerzas viscosas del líquido (micro-gotas de solución) con el sólido (partículas de aluminosilicatos). En gran medida, este fenómeno afecta el crecimiento de CNT. La fluidización de los sustratos de aluminosilicatos en el seno del gas de arrastre (argón), se interrumpe si las fuerzas viscosas son mayores a las fuerzas de arrastre, debido a una velocidad de flujo baja. Sin embargo, una excesiva velocidad afecta el comportamiento del lecho de partículas soporte y modifica la dinámica de crecimiento de CNT discutida anteriormente.

4.1.3 Síntesis de CNT con aerosol y aporte de acetileno. Serie experimental 6.

En esta sección se discute la incorporación de gas (C_2H_2) al aerosol ($C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$) con el uso del plasma en la síntesis con el fin de optimizar la producción de CNT, esperando mantener el espesor al mínimo.

Sin duda, el plasma no solo resuelve el problema técnico del aerosol, hay muchas consideraciones científicas implicadas. Ya se ha mencionado y argumentado el efecto de disminución de la aglomeración del catalizador por el plasma, tanto en un promedio general como en CNT individuales, y una prueba más es la Fig. 26. Es también apreciable el grado de defectos estructurales (Fig. 26d) y por lo tanto, la estimulación de la funcionalización al incrementar el efecto covalente de la paredes.

En el caso de la síntesis de CNT con aerosol, la producción de radicales CH_x , ciclopentadienilo (C_5H_5 o Cp), por medio del plasma son los esperados. Hanabusa et al., han reportado con éxito la funcionalización de partículas de carbón activado en un reactor de lecho fluidizado con grupos funcionales CH_x generados a partir de la radicalización de C_2H_2 y C_2H_4 en un plasma de DC a presión atmosférica (Hanabusa et al., 1996). Nanotubos de carbono funcionalizados con grupos CH_x pueden ser usados efectivamente en detección de gases. Se espera que los CNT jueguen un papel importante en la transferencia de electrones foto-inducidos. Para este propósito, ha sido buscado el ensamble de donadores de electrones, como el $FeCp_2$ en una matriz de CNT. Utilizando dos radicales Cp (Cp_2) modificado con glicina y para-formaldehído, se han obtenido CNT decorados alrededor de su esqueleto. La transferencia de electrones desde el Cp_2 hacia el CNT puede ocurrir por fotoexcitación mientras ocurre una lenta cinética de recombinación de carga, fenómeno deseable en la producción de las celdas solares de alta eficiencia (Tagmatarchis et al., 2004). Al tener las condiciones de radicalización de Cp por el plasma y la producción de CNT en nuestro reactor, cabe la posibilidad de incursionar en estas aplicaciones.

Por otra parte, en el caso de la síntesis de CNT con aerosol y gas ($C_6H_5CH_3/ 2.5\%$ $FeCp_2$ y C_2H_2), es de gran importancia mantener un porcentaje de C_2H_2 adecuado en el control del tamaño y producción de CNT. El uso de C_2H_2 en la síntesis de CNT es una de las opciones mayormente consideradas en la literatura debido a su alta reactividad y a su relativo bajo costo. En nuestro trabajo, la radicalización del C_2H_2 por parte del plasma genera especies C y H^+ . Hay múltiples reportes que sugieren que un porcentaje adecuado de H_2 promueve la estabilidad de los enlaces sp^2 del carbono para formar SWCNT (Zhang *et al.*, 2005, Okita *et al.*, 2007). Sin embargo, cuando el H_2 excede cierto porcentaje en la dilución, inhibe la formación de enlaces sp^2 del carbono y favorece los enlaces sp^3 para la formación del diamante (Zhang *et al.*, 2005). Según Okita *et al.*, 2007 y Amama *et al.*, 2008, el exceso en la razón C_2H_2/H_2 (Exceso de C y deficiencia en H_2) es perjudicial para una síntesis catalítica CVD de CNT debido a la contaminación del catalizador.

El proceso de síntesis particular de SWCNT por medio de un hidrocarburo convencional (como C_2H_2) consta de dos rutas de reacción en una competencia simultánea: La ruta 1 produce SWCNT (síntesis) mientras que la ruta 2 produce una capa carbono amorfo sobre el catalizador (desactivación), siendo este último el proceso dominante (Yamada *et al.*, 2008). Por lo tanto, un exceso de C_2H_2 tiende a desactivar al catalizador por contaminación de subproductos de carbono (Hasewaga y Noda, 2011). El valor límite máximo reportado en la dilución de C_2H_2 en argón es del 30% para obtener una eficiencia óptima en el tamaño de los CNT, según Hasewaga y Noda, 2011. En nuestro caso, se debe tomar en cuenta que la incorporación de C_2H_2 se lleva a cabo mezclándolo con los precursores del aerosol ($C_6H_5CH_3/ 2.5\%$ $FeCp_2$), además de argón. El plasma promueve la disociación del C_2H_2 y la formación de radicales C e H^+ , sin embargo, el aerosol es rico en hidrógeno y resulta complejo optimizar la razón C/H. En nuestro trabajo, no fue posible precisar la tasa de radicalización *in-situ* de la mezcla aerosol- acetileno, la cual podría haber sido monitoreada por espectroscopia óptica de plasma.

En la Fig. 27 se observan los porcentajes de reactivos en la síntesis y su implicación en el peso de la muestra. Bajo lo anteriormente mencionado, por debajo del 3 % de C_2H_2

se tiene una síntesis excedente en H^+ y por encima del 3% una síntesis deficiente en H^+ y excedente en subproductos de C. El comportamiento de las bandas DTG de la Fig. 28 sugiere que el exceso de carbono producido por el plasma en la disociación C_2H_2 , engrosa el diámetro de los CNT o que produce partículas de carbono amorfo al desplazar la banda de T_{max} hacia altas temperaturas. La generación de defectos en los CNT queda de manifiesto en el análisis Raman de la Fig. 29. El crecimiento de la banda D y el incremento de la relación I_D/I_G , también sugiere que el carbono “extra” genera desorden en las paredes de los CNT. Hay dos posibles destinos para la incorporación de átomos de carbono por la descomposición de C_2H_2 : que estos átomos se adhieran en las paredes exteriores de un CNT previamente formado o que tomen parte en el proceso de saturación superficial del catalizador y posterior segregación para la formación de un nuevo CNT. En cualquier caso, la descomposición del carbono diatómico tiene más probabilidad de generar defectos puntuales que los radicales de las cadenas aromáticas provenientes del $C_5H_6CH_3$ o Cp de la mezcla de aerosol. Estos últimos pueden promover la funcionalización como especies adheridas.

4.1.4 Purificación *in situ* de CNT con calor. Serie experimental 7.

En esta sección se discute el proceso simple de purificación efectuado dentro del reactor con la intención de reportar una funcionalidad extra del reactor APPE–FB–CVD y aumentar la calidad a los CNT producidos.

Fue propuesto un proceso de purificación dentro del reactor donde no interviniera O_2 para quemar el exceso de carbono amorfo. En principio, omitir la presencia de O_2 reduciría la probabilidad de remoción átomos de la estructura de los CNT. La remoción de carbono amorfo debería solo efectuarse la remoción física con argón o por desorción. Fue observada una anomalía recurrente en las gráficas TGA; a cierta temperatura, una caída súbita en la masa del espécimen se acompañó de un rápido incremento en la temperatura de hasta unos 20 °C (Fig.34). Esta observación puede ser explicada por una combustión espontánea de los CNT (i.e, cuando el calor rechazado en una reacción exotérmica es suficiente para sostener un quemado rápido del espécimen). Hay que aclarar que los análisis TGA se efectúan en aire y no confundir

con el proceso de purificación que se efectúa en un ambiente inerte de argón, por lo que existe una concentración parcial de oxígeno durante la prueba y es posible la combustión. El fenómeno de combustión espontánea fue observado en todas las muestras impurificadas de CNT como las presentadas en las gráficas TGA y DTG de la Fig. 31 crecidas sin y con plasma.

Las micrografías SEM de la Fig. 32 se presentan como evidencia de que la muestra producida al 3% de C_2H_2 y con plasma es una mezcla de MWCNT+ FWCNT. El aumento de la intensidad de la señal Raman de la Fig. 33 junto con la micrografía TEM insertada, son pruebas de la eliminación del carbono amorfo en la porción de FWCNT producidos con el plasma. Las gráficas TGA y DTG de CNT crecidos sin plasma (Figs. 34a y 34b) difieren de las gráficas de los CNT crecidos con plasma (Figs. 34c y 34d) en el número de T_{max} observadas. Se pudo comprobar que la estabilidad térmica de los FWCNT es menor a la de los MWCNT, tal y como lo reportaron Lemhan y colaboradores (Lemhan *et al.*, 2010), debido a que la señal DTG asociada a ellos ($T_{max} \approx 535$ °C, Fig. 34d) se desvanece por completo.

Los procesos típicos de purificación de SWCNT-FWCNT incluyen evaporación en agua caliente, lenta oxidación en aire (≈ 250 °C) ultrasonificación, centrifugación, entre otras (Arepalli *et al.*, 2004). Mientras se remueven impurezas, los procesos mencionados modifican las superficies por adición de grupos funcionales. La purificación de SWCNT es un proceso largo y complicado, es en gran parte causa de su alto costo de venta. Se recomienda leer el protocolo de purificación realizado por Arepalli y colaboradores para contrastar con el realizado en este trabajo. Recordar al lector que este trabajo busca una propuesta industrialmente escalable de producción, en la mayor cantidad de aspectos posibles. El uso de argón es en principio una propuesta atractiva al ser no oxidante, sin embargo se infringió daño indeseado en FWCNT. Modificaciones al protocolo como reducción de la velocidad de flujo, menor temperatura de calcinación, menor tiempo de exposición serían adecuadas para especímenes mezclados de MWCNT y FWCNT producidos con el plasma.

4.1.5 Rendimiento final del reactor APPE–FB–CVD

Finalmente, una discusión acerca del rendimiento de la síntesis. En este trabajo, el cual está directamente enfocado en el rendimiento óptimo de CNT con el acoplamiento de 2 técnicas, pero que no está enfocado en la selección del mejor sustrato como soporte, se logró una producción de masa de CNT entre 0.3 y 0.5 gr por experimento en las mejores condiciones. Esto fue logrado alimentando con 10 gr de esferas densas de aluminosilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$). En comparación, Kim y colaboradores (Kim *et al.*, 2011), reportaron una producción de 0.26 gr de CNT con 40 g de esferas de Al_2O_3 de 0.5 mm de diámetro, a una temperatura de síntesis de 820 °C. Estos rendimientos son menores a los obtenidos, comparándolos con un similar tipo de sustrato. Sin embargo, Diachira y Bai reportaron rendimientos mayores en un sistema CVD asistido con aerosol a baja temperatura, donde se usaron partículas de alúmina (Al_2O_3) micro esférica y micro plaquetas de carburo de silicio (SiC), con diámetros de 2-5 μm como soporte (Dichiara y Bai., 2012). Reportaron un rendimiento de 0.42 g de CNT con 0.4 gr de esferas, atribuyéndolo a la incremento de la reactividad de la superficie catalítica con el aumento de la relación volumen /área del sustrato.

En una estimación de costos que considera insumos y energía eléctrica, la producción de CNT en nuestro reactor APPE–FB–CVD rondaría los 9 dólares americanos por gramo de MWCNT y 175 dólares por gramo de FWCNT, incluyendo el proceso de purificación con calor.

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo se presentaron aspectos tecnológicos del diseño de un reactor CVD acoplado a una fuente de plasma atmosférico para producir CNT con diversas características. Existen varios parámetros críticos que tienen influencia en la formación de diferentes tipos de CNT y el rendimiento del reactor APPE–FB–CVD: la temperatura del horno, la influencia del plasma atmosférico, la hidrodinámica del lecho fluidizado y el uso de distintos precursores en aerosol y gas. A continuación se resumen algunas conclusiones finales de la investigación:

- El plasma en la entrada del horno CVD, reduce la aglomeración o coalescencia de catalizador, comparado a la misma síntesis sin plasma. El plasma permite una disociación de los reactivos más eficiente y puede permitir la formación de clústeres finos de Fe en el trayecto hacia la zona de reacción CVD, dando como resultado la reducción de la partícula catalizadora y por lo tanto menor diámetro del CNT producido.
- Se estableció un flujo óptimo de fluidización (F_{tot}) de la solución en aerosol $C_6H_5CH_3/2.5\% FeCp_2$ –argón en 5 lpm para un reactor que opera en régimen de lecho fluidizado burbujeante y el cual produce CNT con diámetro promedio de 11 nm.
- Se estableció un protocolo de purificación con calor a 480 °C dentro del reactor que remueve impurezas de carbono amorfo. Se encontró que la remoción productos no deseados es de entre un 3 a 19 % en función de la cantidad de C_2H_2 usado para la síntesis de CNT.
- Dependiendo del porcentaje de C_2H_2 incorporado en la síntesis aerosol–acetileno–plasma, se reportó un aumento efectivo de la producción de CNT entre el 6 y 17%.
- Se obtuvieron MWCNT con una pureza >90 % a una razón de ~9 USD por gramo y FWCNT con una pureza >90 % a una razón de ~ 175 USD por gramo. El rendimiento del reactor APPE-FB–CVD es comparable con el de otros reportes, en donde se llevan

a cabo reacciones catalíticas con soportes similares en lecho fluidizado para producir CNT.

Observaciones y trabajos posteriores de investigación que derivan de la presente tesis:

- Investigar como incrementar la producción de SWCNT cuando se suministra C_2H_2 , ya según nuestra observación y lo reportado por algunos autores, con el uso de plasma atmosférico no se requiere de átomos aditivos para promover su mecanismo de crecimiento como los sugieren Zhang *et al* 2006 (H_2 y O_2) o Amama *et al* 2009 (agua).
- Explicar el efecto combinado del plasma con el uso de acetileno. En el apéndice C de este trabajo se reportó que por encima del 3% de C_2H_2 incorporado con la solución en aerosol $C_6H_5CH_3$ / 2.5% $FeCp_2$ y el plasma en estado encendido, se promueve la formación de CNT ramificados
- Optimizar el protocolo de purificación con calor para SWCNT y MWCNT por separado. En este trabajo se comprobó que ambas estructuras tienen temperaturas de descomposición distintas y por lo tanto, un proceso de separación *in-situ* de los distintos tamaños de CNT sería apropiado.

Lista de referencias bibliográficas

- Abdi, Y., Mohajerzadeh, S., Koohshorkhi, J., Robertson, M. D., y Andrei, C. M. (2008). A plasma enhanced chemical vapor deposition process to achieve branched carbon nanotubes. *Carbon*, *46*(12), 1611–1614.
- Allouche, H., Monthieux, M., y Jacobsen, R. L. (2003). Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes: Part 1. Synthesis and morphology. *Carbon*, *41*(15), 2897–2912.
- Alvarez, W. E., Pompeo, F., Herrera, J. E., Balzano, L., y Resasco, D. E. (2002). Characterization of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) produced by CO disproportionation on Co-Mo catalysts. *Chemistry of Materials*, *14*(4), 1853–1858.
- Amama, P. B., Pint, C. L., McJilton, L., Kim, S. M., Stach, E. A., Murray, P. T., Maruyama, B. (2008). Role of water in super growth of single-walled carbon nanotube carpets. *Nano Letters*, *9*(1), 44–49.
- Arepalli, S., Nikolaev, P., Gorelik, O., Hadjiev, V. G., Holmes, W., Files, B., y Yowell, L. (2004). Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon*, *42*(8), 1783–1791.
- AuBuchon, J. F., Chen, L.-H., Daraio, C., y Jin, S. (2006). Multibranching carbon nanotubes via self-seeded catalysts. *Nano Letters*, *6*(2), 324–328.
- Baker, R. T. K. (1989). Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, *27*(3), 315–323.
- Bárdos, L., y Baránková, H. (2010). Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, *518*(23), 6705–6713.
- Barfuss, S., Grade, M., Hirschwald, W., Rosinger, W., Boag, N. M., Driscoll, D. C., y Dowben, P. A. (1987). The stability and decomposition of gaseous chloroferrocenes. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *5*(4), 1451–1455.
- Belmonte, T., Arnoult, G., Henrion, G., y Gries, T. (2011). Nanoscience with non-equilibrium plasmas at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *44*(36), 363001.
- Braidy, N., El Khakani, M. A., y Botton, G. A. (2002). Effect of laser intensity on yield and physical characteristics of single wall carbon nanotubes produced by the Nd: YAG laser vaporization method. *Carbon*, *40*(15), 2835–2842.
- Bronikowski, M. J., Willis, P. A., Colbert, D. T., Smith, K. A., y Smalley, R. E. (2001). Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science y Technology A*, *19*(4), 1800–1805.

- Bustero, I., Ainara, G., Isabel, O., Roberto, M., Inés, R., y Amaya, A. (2006). Control of the properties of carbon nanotubes synthesized by CVD for application in electrochemical biosensors. *Microchimica Acta*, 152(3-4), 239–247.
- Calvert, P. (1992). Strength in disunity. *Nature*, 357(6377), 365–366. <http://doi.org/10.1038/357365a0>
- Chen, L.-H., AuBuchon, J. F., Chen, I.-C., Daraio, C., Ye, X.-R., Gapin, A., Wang, C. M. (2006). Growth of aligned carbon nanotubes on carbon microfibers by dc plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 88(3), 033103.
- Chiang, W.-H., Richmonds, C., y Sankaran, R. M. (2010). Continuous-flow, atmospheric-pressure microplasmas: a versatile source for metal nanoparticle synthesis in the gas or liquid phase. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(3), 034011.
- Choi, S. I., Nam, J. S., Kim, J. I., Hwang, T. H., Seo, J. H., y Hong, S. H. (2006). Continuous process of carbon nanotubes synthesis by decomposition of methane using an arc-jet plasma. *Thin Solid Films*, 506, 244–249.
- Choi, S. I., Nam, J. S., Lee, C. M., Choi, S. S., Kim, J. I., Park, J. M., y Hong, S. H. (2006). High purity synthesis of carbon nanotubes by methane decomposition using an arc-jet plasma. *Current Applied Physics*, 6(2), 224–229.
- Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., y Smalley, R. E. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 260(3), 471–475.
- Dasgupta, K., Joshi, J. B., y Banerjee, S. (2011). Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes—A review. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 841–869.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Galiotis, C. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46(6), 833–840.
- De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., y Hart, A. J. (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 339(6119), 535–539.
- Devaux, X., Tsareva, S. Y., Kovalenko, A. N., Zharikov, E. V., y McRae, E. (2009). Formation mechanism and morphology of large branched carbon nanostructures. *Carbon*, 47(5), 1244–1250.
- Dichiara, A., y Bai, J. (2012). The growth of carbon nanotube multilayers on ceramic μ -particles by catalytic chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 29, 52–58.

- Endo, M., Oberlin, A., y Koyama, T. (1977). High resolution electron microscopy of graphitizable carbon fiber prepared by benzene decomposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 16(9), 1519.
- Endo, M., Takeuchi, K., Kobori, K., Takahashi, K., Kroto, H. W., y Sarkar, A. (1995). Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers. *Carbon*, 33(7), 873–881.
- Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48.
- Fauchais, P., Vardelle, A., y Dussoubs, B. (2001). Quo vadis thermal spraying? *Journal of Thermal Spray Technology*, 10(1), 44–66.
- Geldart, D. (1973). Types of gas fluidization. *Powder Technology*, 7(5), 285–292
- Hafner, J. H., Bronikowski, M. J., Azamian, B. R., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Smalley, R. E. (1998). Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. *Chemical Physics Letters*, 296(1), 195–202.
- Hahn, J., Han, J. H., Yoo, J.-E., Jung, H. Y., y Suh, J. S. (2004). New continuous gas-phase synthesis of high purity carbon nanotubes by a thermal plasma jet. *Carbon*, 42(4), 877–883.
- Hanabusa, T., Uemiya, S., y Kojima, T. (1997). Surface modification of particles in a plasma jet fluidized bed reactor. *Surface and Coatings Technology*, 88(1), 226–231.
- Hasegawa, K., y Noda, S. (2011). Millimeter-tall single-walled carbon nanotubes rapidly grown with and without water. *Acs Nano*, 5(2), 975–984.
- He, Z., Maurice, J.-L., Lee, C. S., Cojocaru, C. S., y Pribat, D. (2014). Growth mechanisms of carbon nanostructures with branched carbon nanofibers synthesized by plasma-enhanced chemical vapour deposition. *CrystEngComm*, 16(14), 2990–2995.
- Hu, H., Zhao, B., Itkis, M. E., y Haddon, R. C. (2003). Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(50), 13838–13842.
- Hurley, S., Xu, C. C., Preto, F., Shao, Y., Li, H., Wang, J., y Tourigny, G. (2012). Catalytic gasification of woody biomass in an air-blown fluidized-bed reactor using Canadian limonite iron ore as the bed material. *Fuel*, 91(1), 170–176.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58. <http://doi.org/10.1038/354056a0>

- Jak, M. J. J., Konstapel, C., Van Kreuningen, A., Verhoeven, J., y Frenken, J. W. M. (2000). Scanning tunnelling microscopy study of the growth of small palladium particles on TiO₂(110). *Surface Science*, 457(3), 295–310.
- Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de La Chapelle, M. L., Lefrant, de la S., Fischer, J. E. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388(6644), 756–758.
- Kato, T., Jeong, G.-H., Hirata, T., Hatakeyama, R., y Tohji, K. (2004). Freestanding individual single-walled carbon nanotube synthesis based on plasma sheath effects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(10A), L1278.
- Kato, T., Jeong, G.-H., Hirata, T., Hatakeyama, R., Tohji, K., y Motomiya, K. (2003). Single-walled carbon nanotubes produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 381(3), 422–426.
- Kim, D. Y., Sugime, H., Hasegawa, K., Osawa, T., y Noda, S. (2011). Sub-millimeter-long carbon nanotubes repeatedly grown on and separated from ceramic beads in a single fluidized bed reactor. *Carbon*, 49(6), 1972–1979.
- Kim, D. Y., Sugime, H., Hasegawa, K., Osawa, T., y Noda, S. (2012). Fluidized-bed synthesis of sub-millimeter-long single walled carbon nanotube arrays. *Carbon*, 50(4), 1538–1545.
- Kolacyak, D., Ihde, J., y Lommatzsch, U. (2011). Carbon nanotube functionalization by atmospheric pressure plasma and post-plasma reactions. *Surface and Coatings Technology*, 205, S605–S608.
- Komova, O. V., Simakov, A. V., Kovalenko, G. A., Rudina, N. A., Chuenko, T. V., y Kulikovskaya, N. A. (2007). Formation of a nickel catalyst on the surface of aluminosilicate supports for the synthesis of catalytic fibrous carbon. *Kinetics and Catalysis*, 48(6), 803–811.
- Kong, J., Soh, H. T., Cassell, A. M., Quate, C. F., y Dai, H. (1998a). Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature*, 395(6705), 878–881.
- Kong, J., Soh, H. T., Cassell, A. M., Quate, C. F., y Dai, H. (1998b). Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature*, 395(6705), 878–881.
- Kunii, D., y Levenspiel, O. (1990). Fluidized reactor models. 1. For bubbling beds of fine, intermediate, and large particles. 2. For the lean phase: freeboard and fast fluidization. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 29(7), 1226–1234.
- Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., y Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), 2581–2602.

- Li, Y., Zhang, X., Luo, J., Huang, W., Cheng, J., Luo, Z. (2004). Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments. *Nanotechnology*, 15(11), 1645.
- Liu, J., Fan, S., y Dai, H. (2004). Recent advances in methods of forming carbon nanotubes. *MRS Bulletin*, 29(04), 244–250.
- Liu, J., y Harris, A. T. (2009). Industrially scalable process to separate catalyst substrate materials from MWNTs synthesised by fluidised-bed CVD on iron/alumina catalyts. *Chemical Engineering Science*, 64(7), 1511–1521.
- Luo, C., Liu, L., Jiang, K., Zhang, L., Li, Q., y Fan, S. (2008). Growth mechanism of Y-junctions and related carbon nanotube junctions synthesized by Au-catalyzed chemical vapor deposition. *Carbon*, 46(3), 440–444.
- Malesevic, A., Vizireanu, S., Kemps, R., Vanhulsel, A., Van Haesendonck, C., y Dinescu, G. (2007). Combined growth of carbon nanotubes and carbon nanowalls by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 45(15), 2932–2937.
- Mathur, R. B., Seth, S., Lal, C., Rao, R., Singh, B. P., Dhami, T. L., y Rao, A. M. (2007). Co-synthesis, purification and characterization of single-and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method. *Carbon*, 45(1), 132–140.
- Melechko, A. V., Merkulov, V. I., McKnight, T. E., Guillorn, M. A., Klein, K. L., Lowndes, D. H., y Simpson, M. L. (2005). Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: controlled synthesis and directed assembly. *Journal of Applied Physics*, 97(4), 041301.
- Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A., y Hash, D. (2003). Carbon nanotube growth by PECVD: a review. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(2), 205.
- Miccio, F., Piriou, B., Ruoppolo, G., y Chirone, R. (2009). Biomass gasification in a catalytic fluidized reactor with beds of different materials. *Chemical Engineering Journal*, 154(1), 369–374.
- Moisala, A., Nasibulin, A. G., Brown, D. P., Jiang, H., Khriachtchev, L., y Kauppinen, E. I. (2006). Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor. *Chemical Engineering Science*, 61(13), 4393–4402.
- Mora, E., Tokune, T., y Harutyunyan, A. R. (2007). Continuous production of single-walled carbon nanotubes using a supported floating catalyst. *Carbon*, 45(5), 971–977.
- Morançais, A., Caussat, B., Kihn, Y., Kalck, P., Plee, D., Gaillard, P., Serp, P. (2007). A parametric study of the large scale production of multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition. *Carbon*, 45(3), 624–635.

- Müller, J., D'or, L. (1967). Massenspektrometrische untersuchungen an dicyclopentadienylkomplexen von übergangsmetallen. *Journal of Organometallic Chemistry*, 10(2), 313–322.
- Ohishi, T., Yoshihara, Y., y Fukumasa, O. (2008). Continuous synthesis of carbon nanoclusters using well-controlled thermal plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 202(22), 5329–5332.
- Okita, A., Suda, Y., Oda, A., Nakamura, J., Ozeki, A., Bhattacharyya, K., Sakai, Y. (2007). Effects of hydrogen on carbon nanotube formation in CH₄/H₂ plasmas. *Carbon*, 45(7), 1518–1526.
- Pedano, M. L., y Rivas, G. A. (2004). Adsorption and electrooxidation of nucleic acids at carbon nanotubes paste electrodes. *Electrochemistry Communications*, 6(1), 10–16.
- Perry, R. H., y Green, D. W. (1974). Manual del ingeniero químico. *Tomo II*, 6.
- Rao, A. M., Richter, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P. C., Williams, K. A. (1997). Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275(5297), 187–191.
- Rinzler, A. G., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C. B., Rodriguez-Macias, F. J. (1998). Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Applied Physics A: Materials Science y Processing*, 67(1), 29–37.
- Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. (1998). *Physical properties of carbon nanotubes* (Vol. 4). World Scientific.
- Sengupta, J., y Jacob, C. (2010). The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(2), 457–465.
- Shi, Z., Lian, Y., Zhou, X., Gu, Z., Zhang, Y., Iijima, S., Zhang, S. (1999). Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method. *Carbon*, 37(9), 1449–1453.
- Shin, S. S., Choi, B. H., Kim, Y. M., Lee, J. H., y Shin, D. C. (2009). The effects of atmospheric pressure plasma on the synthesis of carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering*, 86(4), 925–928.
- Singh, C., Shaffer, M. S., Koziol, K. K., Kinloch, I. A., y Windle, A. H. (2003). Towards the production of large-scale aligned carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 372(5), 860–865.
- Singh, C., Shaffer, M. S. P., y Windle, A. H. (2003). Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour

- deposition method. *Carbon*, 41(2), 359–368. Recuperado de: [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00314-7](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00314-7)
- Smiljanic, O., Stansfield, B. L., Dodelet, J.-P., Serventi, A., y Désilets, S. (2002). Gas-phase synthesis of SWNT by an atmospheric pressure plasma jet. *Chemical Physics Letters*, 356(3), 189–193.
- Smirnov, B. M. (1997). Processes in plasma and gases involving clusters. *Physics-Uspekhi*, 40(11), 1117–1147.
- Smirnov, B. M. (2003). Generation of cluster beams. *Physics-Uspekhi*, 46(6), 589–628.
- Snoeck, J.-W., Froment, G. F., y Fowles, M. (1997). Filamentous carbon formation and gasification: thermodynamics, driving force, nucleation, and steady-state growth. *Journal of Catalysis*, 169(1), 240–249.
- Tagmatarchis, N., y Prato, M. (2004). Functionalization of carbon nanotubes via 1, 3-dipolar cycloadditions. *Journal of Materials Chemistry*, 14(4), 437–439.
- Tan, S. H., Goak, J. C., Hong, S. C., y Lee, N. (2008). Purification of single-walled carbon nanotubes using a fixed bed reactor packed with zirconia beads. *Carbon*, 46(2), 245–254.
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmanson, J., y Leprince, P. (2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1), 2–30.
- Tennent, H. G. (1987). *Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same*. Google Patents. Extraído de: <http://www.google.com/patents/US4663230>
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, 273(5274), 483–487.
- Tibbetts, G. G. (1983). Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes. *Applied Physics Letters*, 42(8), 666–668.
- Tibbetts, G. G. (1989). Vapor-grown carbon fibers: status and prospects. *Carbon*, 27(5), 745–747.
- Tiller, W. A. (1991). *The science of crystallization: microscopic interfacial phenomena* (Vol. 1). Cambridge University Press.
- Wei, Q., Liu, Y., Zhang, L., y Huang, S. (2013). Growth and Formation Mechanism of Branched Carbon Nanotubes by Pyrolysis of Iron (II) Phthalocyanine. *Nano-Micro Letters*, 5(2), 124–128.

- Wurzel, T., y Mleczko, L. (1998). Engineering model of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in a fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 69(2), 127–133.
- Xu, C., y Zhu, J. (2004). One-step preparation of highly dispersed metal-supported catalysts by fluidized-bed MOCVD for carbon nanotube synthesis. *Nanotechnology*, 15(11), 1671.
- Yamada, T., Maigne, A., Yudasaka, M., Mizuno, K., Futaba, D. N., Yumura, M., Hata, K. (2008). Revealing the secret of water-assisted carbon nanotube synthesis by microscopic observation of the interaction of water on the catalysts. *Nano Letters*, 8(12), 4288–4292.
- Zhang, G., Mann, D., Zhang, L., Javey, A., Li, Y., Yenilmez, E. (2005). Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(45), 16141–16145.
- Zhao, X., Ando, Y., Qin, L.-C., Kataura, H., Maniwa, Y., y Saito, R. (2002). Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 361(1), 169–174.

APENDICE A.- efecto de la temperatura de reacción en la formación de CNT (crecimiento de CNT sin plasma). Serie experimental 1.

Dependiendo de la temperatura del horno establecida, un material carbonaceo (con apariencia de hojuelas oscuras) creció azarosamente en las superficies de los soportes de aluminosilicato y/o en las paredes interior del tubo de cuarzo.

A la temperatura de síntesis de 780 °C, una pequeña cantidad depósito oscuro se formó en las paredes tubo del reactor (*CVD-T780*) pero no en la superficie de las esferas. Esto indica que a esta temperatura, la acumulación de átomos de hierro (Fe) y carbono (C) desprendidos de la pirólisis del aerosol ($C_6H_5CH_3/ 2.5\% FeCp_2$), no se produce alrededor de las esferas de aluminosilicato. Durante el proceso de descomposición del reactivo, la acumulación de especies alcanzó una ligera saturación sólo en las paredes interiores de la cámara CVD, dando como resultado una discreta cantidad de carbono amorfo depositada sobre ellas.

A una temperatura de reacción de 820 °C, el material carbonaceo creció simultáneamente en la superficie del soporte y en el tubo de reacción CVD. Se extrajeron 2 muestras y se etiquetaron como *CVD-S820* y *CVD-T820*, respectivamente. El crecimiento tuvo forma de islas en cada esfera de aluminosilicato, lo que indica que el depósito de catalizador procede de un mecanismo de nucleación de islas y coalescencia (Tiller, 1991). En las Figs. 35a y 35c se muestran fotografías de las esferas de aluminosilicatos donde crecieron CNT (*CVD-T820*) y en la Figs. 35b y 35d (*CVD-T820*) se muestran fotografías de las hojuelas carbonaceas extraídas de las paredes interiores de tubo de cuarzo.

La Fig. 36 muestra en detalle los cambios morfológicos de los materiales carbonaceos obtenidos en los sustratos de aluminosilicato a diferentes temperaturas. La Fig. 36a muestra una micrografía de baja magnificación SEM de una esfera de aluminosilicato como referencia y la Fig. 36b es una micrografía de alta magnificación donde se muestra la homogeneidad típica de la superficie de la esfera cerámica, la cual es rugosa y de muy baja porosidad. En las Figs. 36c y 36d es claramente visible un

recubrimiento exterior compuesto por islas de catalizador que rodean el contorno de las esferas de aluminosilicato después del proceso de crecimiento a 820° C. El espesor de película carbonacea que recubre a las esfera de aluminosilicato en la muestra *CVD-S820* fue estimada a partir de la diferencia entre el diámetro de la esfera recubierta con CNT el diámetro de partícula de cerámica limpia (~ 0,7 mm) en aproximadamente 0,2 μm . La Fig. 36 e muestra que la cubierta esponjosa y áspera de la película carbonacea consiste en racimos de tiras de grafito cilíndricos (CNT). A una temperatura de 860 °C, una superficie relativamente delgada de material carbonaceo creció sobre el área expuesta de las esferas (*CVD-S860*, Fig. 35b), mientras que un depósito sólido grueso y no homogéneo se extrajo de las paredes internas del tubo (*CVD-T860*, Fig. 35d). En la Fig. 36e, se muestra la micrografía SEM de una película carbonacea crecida a 860 °C sobre un soporte de aluminosilicato (*CVD-S860*). El espesor de la película carbonacea fue calculado a partir de la comparación entre los diámetros de la muestra de soporte recubierto con material carbonaceo (*CVD-S860*) y una esfera de aluminosilicato de soporte sin recubrimiento, fue de aproximadamente 5 nm. La Fig. 36f muestra una micrografía SEM de alta magnificación de la superficie recubierta del soporte de aluminosilicato, la cual presenta baja densidad y que contiene CNT de varios diámetros desde y engrosamiento de los aglomerados de catalizador. Aunque en ambos casos (*CVD-S820* y *CVD-S860*) crecieron CNT con longitudes relativamente largas (del orden de cientos de μm) con orientación al azar y morfología tipo espagueti, la cantidad total de depósitos sólidos producidos disminuyó con el aumento de temperatura del horno.

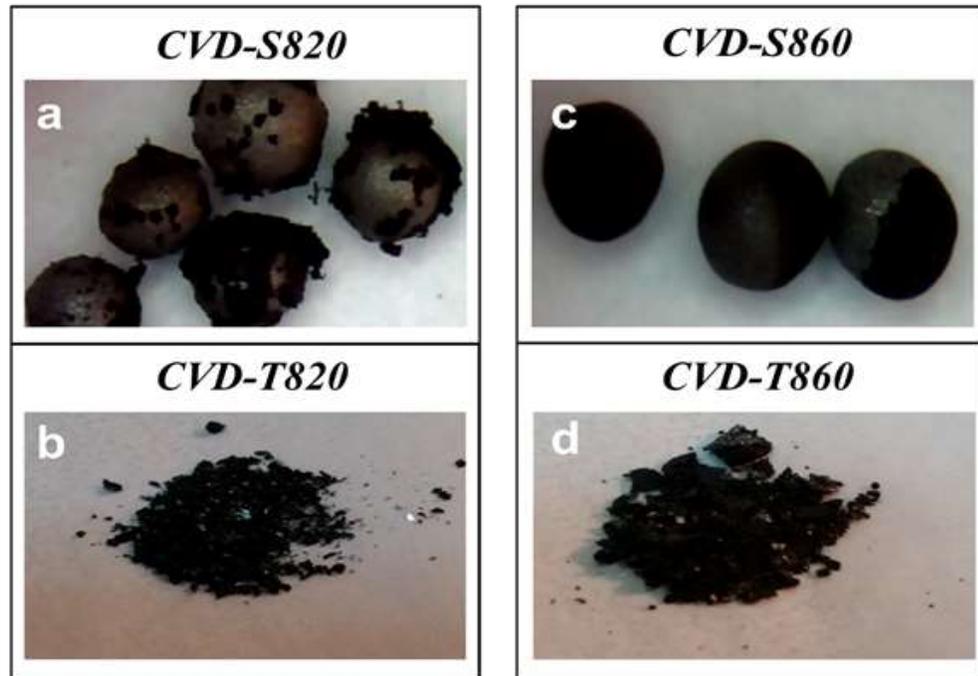


Figura 35. Imágenes ópticas de los CNT sintetizados a a) 820 °C en las esferas, b) 820 °C extraída de las paredes del reactor, c) 860 °C en las esferas y d) 860°C extraída de las paredes del reactor.

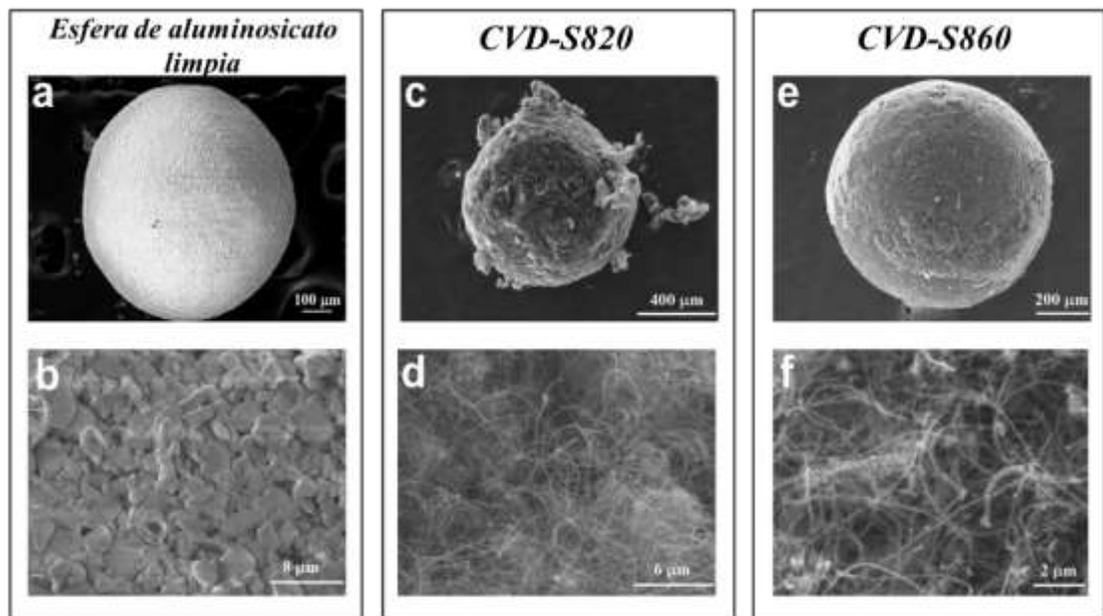


Figura 36. Micrografías SEM de a) una esfera de aluminosilicato limpia, b) superficie de la esfera limpia c) la esfera cubierta con CNT a 820°C, d) la superficie de la esfera cubierta con CNT a 820°C e) la esfera cubierta con CNT a 860°C f) la superficie de la esfera cubierta con CNT a 860°C

El espectro EDX de la Fig. 37 muestra la existencia de C elemental (0.268 eV) que es aportado principalmente de la fuente primaria (tolueno); O (0.533 keV) y Al (1.488 keV)

que provienen del sustrato (mayormente Al_2O_3) y Fe (6.401 keV) que proviene del precursor de catalizador (ferroceno, FeCp_2). En la Tabla 6 se resume la composición química de las muestras *CVD-S820* and *CVD-S860* medidas por análisis EDX.

Las señales de O y Al se intensificaron con el aumento de la temperatura del reactor APPE–CVD desde 820 a 860°C, lo que confirma que los depósitos carbonaceos disminuyeron en las esferas de aluminosilicato (muestra *CVD-S860*) a una temperatura de reacción de 860°C. La relación atómica C/Fe fue 47 y 44 para *CVD-S820* and *CVD-S860*, respectivamente. Una mayor cantidad de Fe en la muestra *CVD-S860* indica que a 860°C, los átomos del catalizador interactúan más fuertemente con sí mismos que con los átomos de carbono del vapor que formaría la solución sólida hierro-carbono. La observación anterior es consistente con las observaciones de micrografías de SEM (Figs. 36e y 36f). El análisis EDX también reveló que otras impurezas no están presentes en el proceso de síntesis.

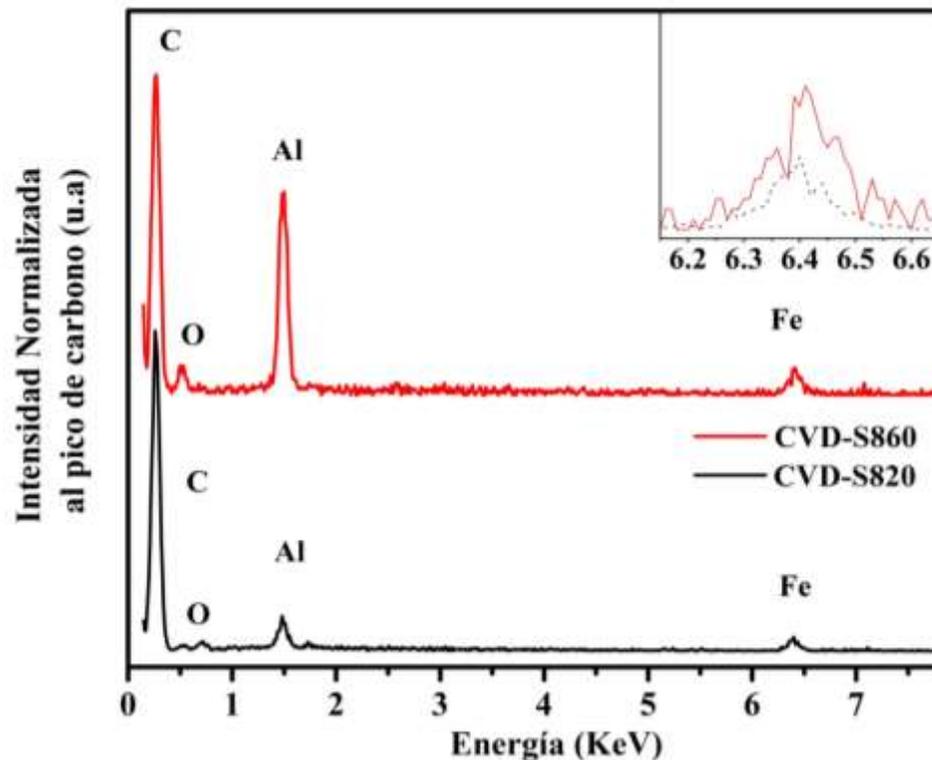


Figura 37. Espectro EDX de las esferas de aluminosilicato cubiertas con CNT sintetizadas a 820 y 860 °C

Tabla 6. Resultados (% atómico % en peso) del análisis EDX de soportes de aluminosilicato recubiertos con deposito carbonaceo formado en la zona CVD del reactor APPE-CVD a la temperatura de operación 820 (CVD-S820) u 860 °C (CVD-S860)

Muestra	C		O		Al		Fe	
	% at	%peso	% at	% peso	% at	%peso	% at	%peso
CVD-S820	94.0	85.9	2.8	3.5	1.2	2.3	2.0	8.3
CVD-S860	87.0	75.5	6.0	7.0	5.0	9.7	2.0	7.8

En la Fig. 38 se comparan las curvas de degradación térmica de las muestras *CVD-T780*, *CVD-T820* and *CVD-T860*. Para la reacción de oxidación de los CNT en atmósfera de aire, la pérdida de peso observada en TGA (Fig. 38a) es resultado de la formación de CO₂ a partir de material carbonaceo. Por otro lado, la oxidación de catalizador de metal residual en óxidos sólidos promueve el aumento de peso. Así, la masa residual (M_{res}) es un factor contribuido principalmente por la presencia de Fe en la muestra. Como resultado, *CVD-T780*, *CVD-T820* y *CVD-T860* tienen una temperatura inicial de oxidación (T_{onset}) a ~ 358, 560 y 530 ° C, respectivamente (Fig. 38b). Para la muestra *CVD-T780*, la M_{res} fue encontrada en 31.0% de peso, lo que indica que la conversión de tolueno en carbono sólido no es elevada a 780°C. Una M_{res} de ~ 6% fue encontrada *CVD-T820* and *CVD-T860*. Sin embargo *CVD-T820* presentó una pérdida de peso gradual solamente a 619 °C en la gráfica DTG. Esto es atribuido a la formación de CNT (Rinzler *et al.*, 1998). Para *CVD-S860*, dos picos fueron observados, uno a 561 °C (70 % pérdida de peso) y otro a 621 °C (18 % pérdida de peso). La doble señal indica que las hojuelas de material carbonaceo están compuestas por dos tipos diferentes de CNT. (Lemhan *et al.*, 2011). Todos los picos observados en DTG en el intervalo entre 300 y 450 °C (Fig. 18b) corresponden a carbono amorfo (Tan *et al.*, 2008; Mathur *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2004a; Xu y Zhu 2004). Es conocido que los CNT tienden a oxidarse a una mayor temperatura debido a que poseen menores sitios activos para la oxidación, comparados con el carbono amorfo (Liu y Harris 2009; Datsyuk *et al.*, 2008).

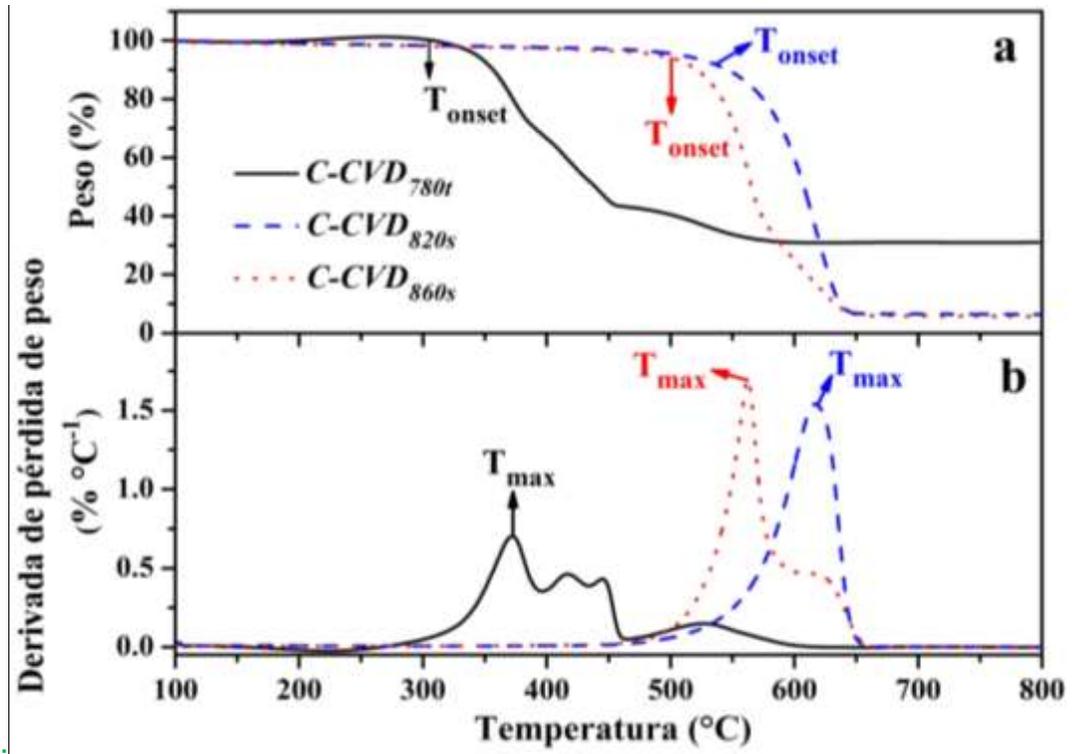


Figura 38. Gráficas TGA y DST de muestras de CNT sintetizadas en el reactor APPE-CVD a 780, 820 y 860 °C

APÉNDICE B.- Síntesis de CNT con gases. Series experimentales 4 y 5.

Experimentada la configuración horizontal, la primera ruta de producción de CNT en las configuraciones del reactor FB-CVD propuesta comprende de tres pasos: a) la impregnación del catalizador en los soportes de aluminosilicatos b) la reducción del catalizador impregnado en la esferas de aluminosilicatos y c) crecimiento de CNT con el uso de gases) y el plasma en estado encendido y apagado. El lector debe recordar que dos métodos de impregnación fueron probados.

El primero se realizó *in-situ* y constó de la dentro evaporación de FeCp_2 a un flujo de 5 lpm de argón por 3 min. Aunque este método no posee de un control de la tasa de impregnación superficial, fue sugerido en el trabajo de Kim y colaboradores (Kim *et al.*, 2011) por su sencillez y donde se obtuvieron FWCNT con poca dispersión de espesores y con una media en 7 nm.

Ya se ha mencionado que la aglomeración del catalizador dificulta el crecimiento de filamentos de carbono. Como consecuencia, es difícil lograr la cinética de crecimiento de CNT por el mecanismo de descomposición-saturación-segregación. En la Fig. 39a se observa aglomeración del catalizador y el depósito de material carbonaceo en su superficie. La Fig. 39b es una micrografía a detalle del depósito del material carbonaceo que no inicia el proceso de difusión para formar filamentos (como CNT). En la Fig. 39c y 39d se aprecia alguna formación de filamentos y lo que podrían ser paredes de CNT en vista frontal, sin embargo, abunda mayormente el metal con carburo depositado.

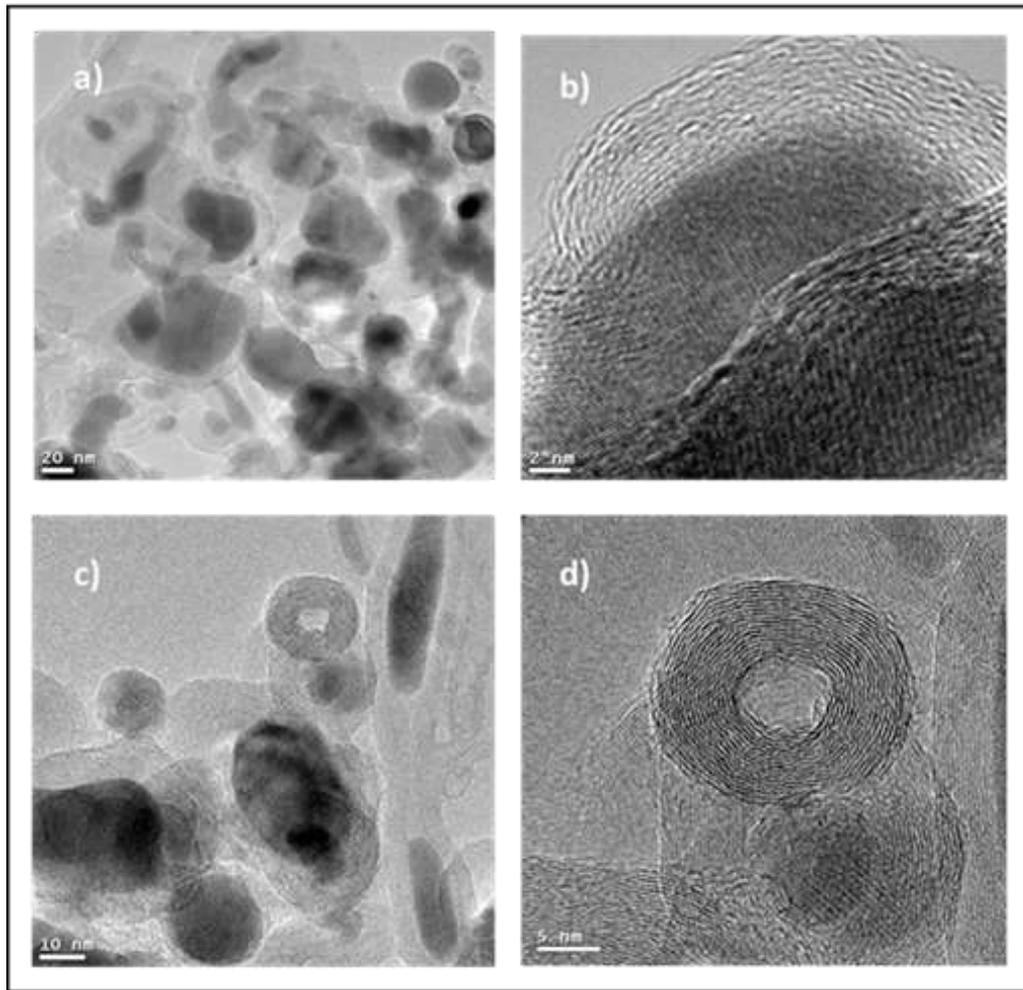


Figura 39- Muestra sintetizada con el proceso de impregnación dentro del reactor en condiciones de AP encendido en donde se observa a) aglomeración de catalizador y depósito de material carbonaceo en la superficie, b) detalle del material carbonaceo que no difunde en el metal, c) mezcla de carbono superficial y filamentosos d) estructura tipo “paredes de CNT” encontrada en la mezcla

La Fig. 40 es una comparación de espectros Raman de una muestra extraída bajo las condiciones de plasma encendido y el proceso de crecimiento experimentado con la impregnación dentro del reactor comparado contra un estándar de grafito 99.95% de referencia. Se aprecia que las bandas de la muestra extraída no corresponden a las del grafito, esto es, se observan las bandas D y G características de los CNT, por lo cual se puede deducir que la capa gráfica depositada sobre el catalizador es delgada al generar el espectro vibracional típico de paredes de CNT. Esta información es suficiente para descartar la ruta de impregnación, al comprobar que, operando el plasma a distinta potencia, los resultados son similares. El objetivo de este trabajo es

proponer una metodología que asegure buena producción con el uso del plasma y por lo tanto este método fue discontinuado.

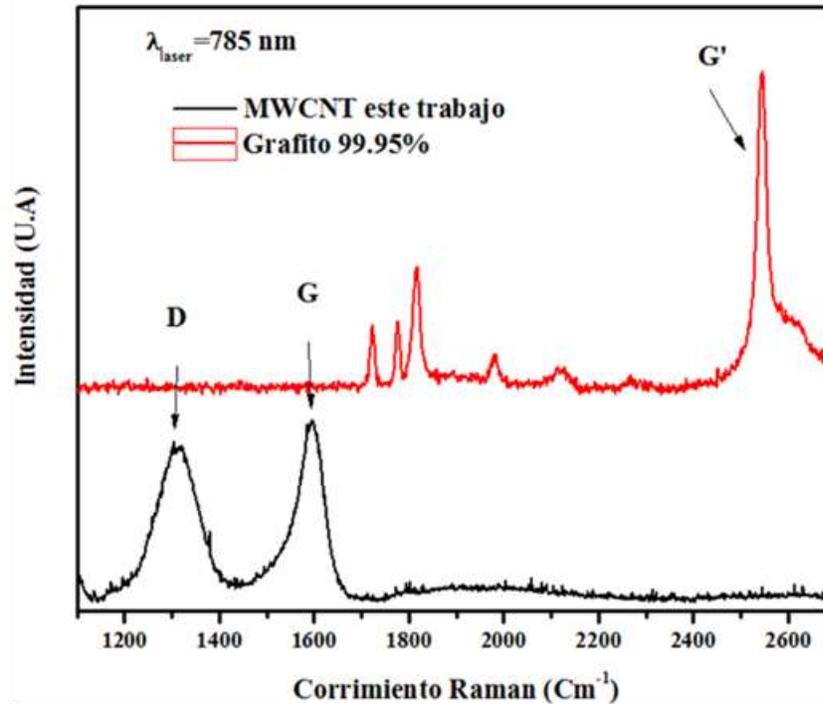


Figura 40- Espectro Raman de una muestra sintetizada con el proceso de impregnación dentro del reactor en condiciones de plasma encendido (línea negra), comparado con un estandar de grafito 99.95% (línea roja).

El segundo método es una impregnación húmeda realizada en agitación continua en el exterior del reactor CVD, a una relación molar 1:100 Urea –FeNO₃ y en agitación y lenta evaporación a 85°C. El resultado de la impregnación comparado con la superficie de la esfera de aluminosilicato sin impregnar se observa en la Fig. 28a y 28b. Este segundo método fue utilizado por Komova y colaboradores (Komova *et al.*, 2008) para crecer un catalizador de hidróxido de níquel en soportes monolíticos de aluminosilicatos y usarlos para crecer de fibras de carbono en su interior. Se observa que el metal (Fe) es distribuido en diversos tamaños en la superficie de un grano la esfera de aluminosilicatos y alcanza tamaños nanométricos. El porcentaje de Fe en la superficie fue estimado por el FIB-SEM alrededor del 1.3% (Fig. 41c, d).

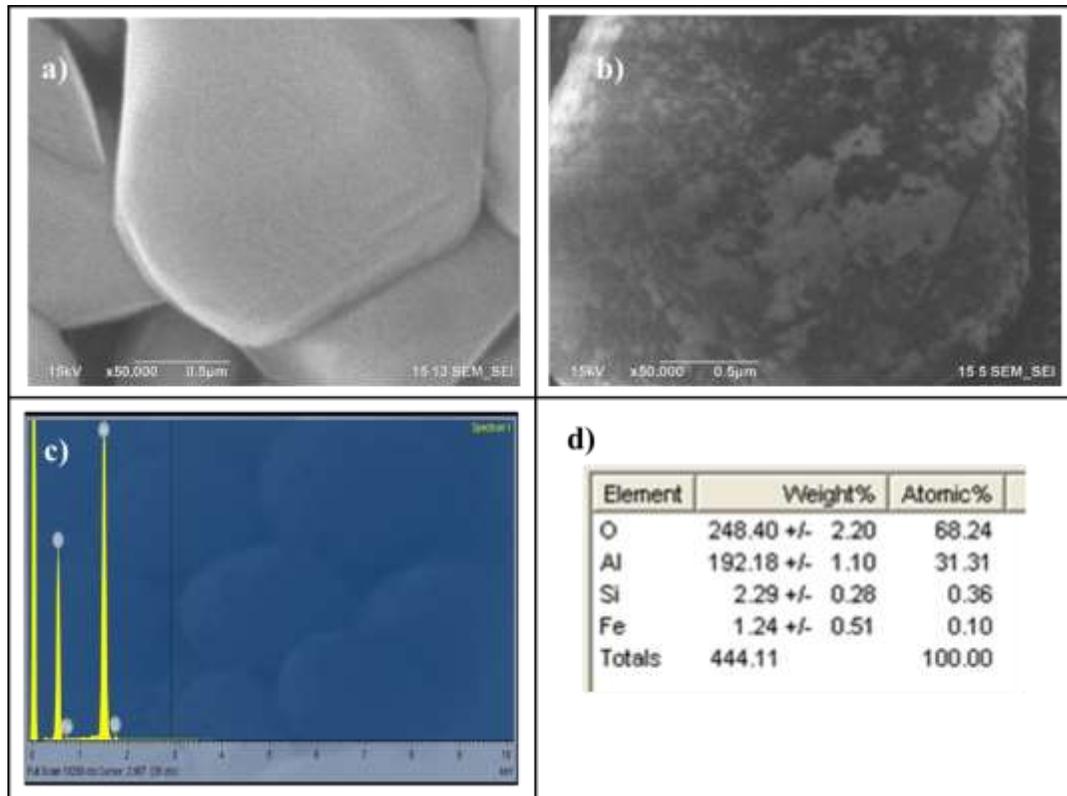


Figura 41. Esfera de aluminosilicatos Impregnada de Fe por la ruta húmeda: a) grano facetado de la superficie sin impregnar, b) grano impregnado con distribución de tamaños de partículas de Fe c) espectro EDS que muestra las señales de los elementos presentes en la superficie analizada (O, Al, Si, Fe) y d) micrografía que muestra la composición elemental de esta superficie impregnada.

La Fig. 42 muestra micrografías TEM y HRTEM de los CNT producidos en el reactor FB-CVD después del proceso de impregnación húmeda del soporte de aluminosilicatos y con el estado de plasma encendido. La Fig. 42a es una micrografía (TEM) que muestra filamentos con longitudes del orden de milímetros, la Fig. 42b (HRTEM) muestra fragmentos carbonaceos con aspecto de capas de unas 5 paredes que se depositaron en una partícula metálica de catalizador. La Fig. 42c (micrografía HRTEM) muestra que los fragmentos carbonaceos son de CNT de pocas paredes con diámetros del orden de 10 nm. La cantidad de muestra producida no es considerable (pocos mg), pero suficiente para estimar la temperatura de máxima de oxidación (T_{max}) en pruebas DTG y complementar la información de las micrografías TEM sobre la naturaleza de los CNT crecidos.

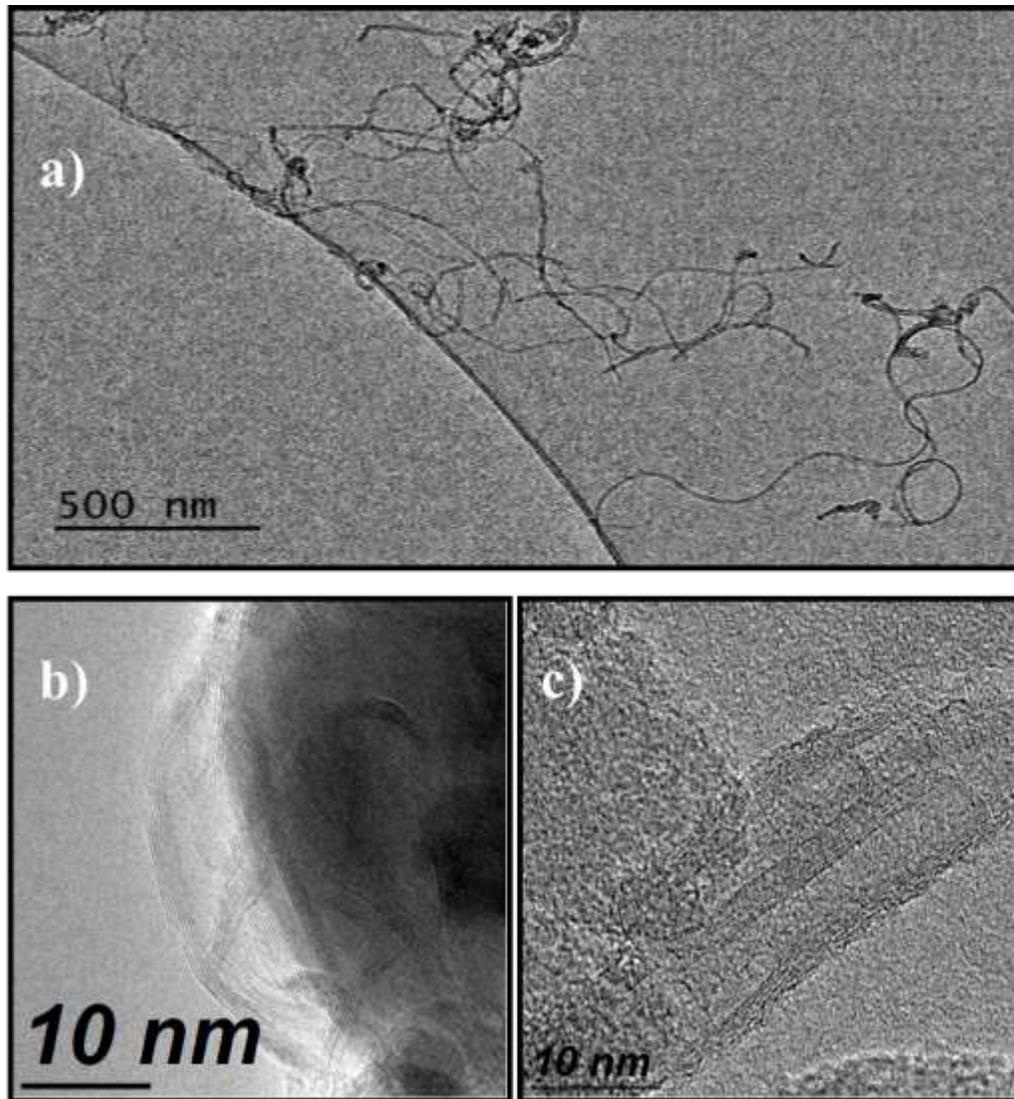


Figura 42. Nanotubos de carbono producidos en el reactor CVD con la ruta de impregnación húmeda. a) Micrografía donde se muestran CNT con longitudes de pocos mm. b) Capas gráficas depositadas en y sobre la superficie de una partícula metálica de catalizador de Fe. c) Fragmentos de CNT de unas 5 paredes.

En la Fig. 43 se identificaron 4 temperaturas de oxidación máximas ($T_{\max1}$ y $T_{\max2}$, $T_{\max3}$ y $T_{\max4}$) para 4 muestras de CNT obtenidas en los 2 métodos de impregnación del sustrato y con el estado de plasma encendido y apagado. Las temperaturas de oxidación máxima para el caso de las muestras en estado de plasma encendido impregnada dentro y fuera del reactor fueron ($T_{\max1}$ y $T_{\max2}$) de 558 y 580 °C y ($T_{\max1}$ y $T_{\max4}$) de 558 y 613 °C, respectivamente. Las temperaturas de oxidación máxima para el caso de las muestras en estado de plasma apagado impregnada dentro y fuera del

reactor fueron (T_{max1} , T_{max3} y T_{max4}) de 558, 580 y 593°C y (T_{max1} , T_{max2} , T_{max3} y T_{max4}) de 558, 580, 593 y 613 °C, respectivamente.

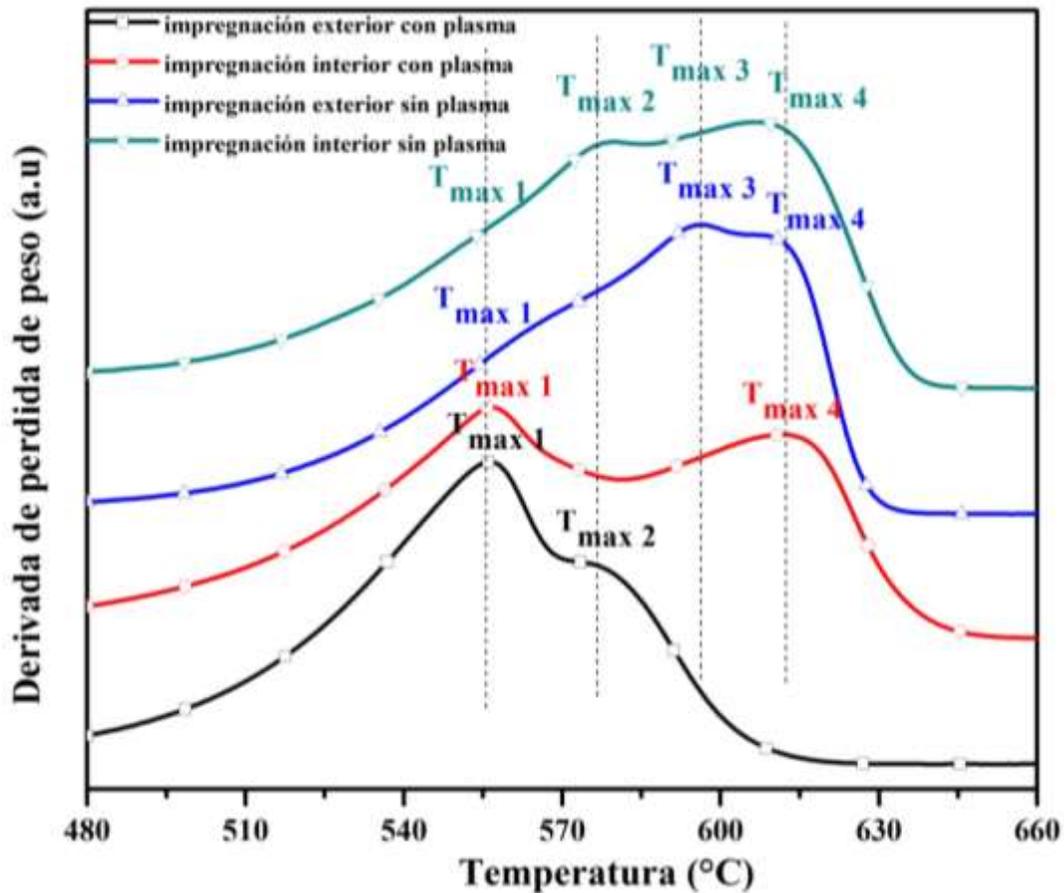


Figura 43. Gráficas DTG de 4 muestras de CNT producidas en el reactor CVD bajo condiciones de impregnación exterior e interior y con estado de plasma encendido y apagado.

Se observa que la influencia del plasma y la impregnación controlada en el exterior (impregnación húmeda) de los sustratos de aluminosilicatos producen las menores T_{max} , así como su menor dispersión. Por el contrario, las temperaturas de oxidación de los CNT son más altas cuando la impregnación se produce en el reactor en un proceso anterior al crecimiento de CNT.

APÉNDICE C.- Crecimiento de CNT enramados

Un efecto interesante sobre el aporte de C_2H_2 en la producción de CNT con el uso de plasma fue la aparición de CNT enramados (Fig. 30). El crecimiento de CNT enramados apareció después de un 3% de C_2H_2 y con el uso de plasma. Shin *et al.*, 2009, reportaron el fenómeno anterior como una consecuencia de la incorporación de C_2H_2 sin dar una explicación del mecanismo de crecimiento. Abdi *et al.*, 2009, llevaron a cabo un estudio sistemático sobre el efecto del plasma en el crecimiento de CNT enramados producidos en la descomposición de C_2H_2 . Según la referencia anterior, habría un mecanismo que sugiere que los átomos incorporados en las puntas superiores hacen aparecer nuevas ramas de CNT a partir de sitios con deficiencia de electrones en donde se insertan grupos metileno (CH_2). Estos grupos metileno pueden ser el inicio de una nueva rama de menor diámetro al troco principal. Este tipo de CNT son posiblemente iniciados a partir del crecimiento en la base o extrusión, donde la partícula catalizadora está muy bien anclada al sustrato (Fig. 43b). El subsecuente crecimiento de CNT es responsabilidad de la adhesión de las especies carbonaceas que continúen agregándose sobre la estructura que se encuentra ya formada.

Otro mecanismo propuesto por He *et al.*, 2013 no depende en gran medida de la descomposición del C_2H_2 , pero sí de la interacción plasma- partícula catalizadora. La posible explicación fue documentada por (He et al., 2013). Inicialmente, la partícula catalizadora se encuentra soportada y se efectúa el crecimiento en base al proceso descomposición-segregación-difusión típica de CNT (Snoeck *et al.*, 1997). La partícula catalizadora tiende a alongarse en parte por el esfuerzo de compresión al que es sometida por las paredes de grafeno durante el crecimiento y en parte a la fuerza electrostática debida a la naturaleza del plasma DC, cuya dirección es en principio aleatoria y no produciría una ruta preferencial de crecimiento. Si la partícula es suficientemente grande, empezara a fragmentarse y convertirse en más pequeñas. La división sería iniciada en las fronteras de grano donde los enlaces metal-metal son débiles, y que se debilitan aún más por la saturación con carbono. Las trayectorias posibles pueden incluir 2 o más partículas en direcciones encontradas, en el mismo sentido o en sentidos contrarios (Fig. 44). Otros autores argumentan que el uso de

“átomos aditivos” como el azufre modifica el punto de fusión de la partícula catalizadora de Fe (de 1535 °C para Fe a 1193 °C para FeS) y ésta se encuentra aún en estado líquido al momento de catalizar el carbono (Wey *et al.*, 2013). De esta manera, se cree que ocurra más fácilmente la fragmentación (Luo *et al.*, 2007, Debaux *et al.*, 2008). La radiación del plasma, como una fuente secundaria de calor, puede aportar energía requerida para la fusión de la partícula catalizadora (He *et al.*, 2013), o incrementar el grado erosión de la partícula con una alta potencia de plasma DC, provocar la desaglomeración (i.e, fragmentar) y minimizar su energía superficial (AuBuchon *et al.* 2006).

Para dar por válida la justificación anterior, los CNT deberían ser iniciados a partir del mecanismo de crecimiento en la punta, donde la partícula catalizadora está débilmente enlazada al sustrato (Fig. 45). El subsecuente crecimiento de CNT es debido a que siguen ocurriendo los procesos descomposición-segregación-difusión de las especies carbonaceas al estar presente la partícula catalizadora (i.e., la partícula deja una “estela” en su recorrido).

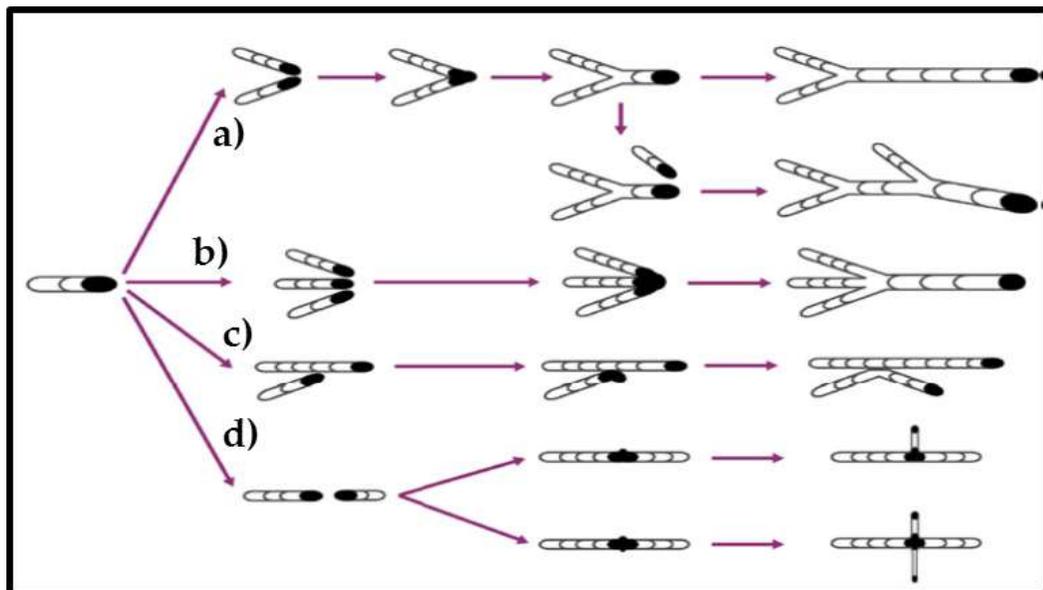


Figura 44.- Probables trayectorias de las partículas de catalizador fraccionadas por el efecto del elongación producido por las capas gráficas y el efecto electrostático producido por el plasma durante el crecimiento de CNT (síntesis aerosol-gas-plasma): a) dos partículas, direcciones encontradas, mismo sentido, b) tres partículas, direcciones encontradas, mismo sentido, c) una

partícula que impacta un nanotubo existente, d) dos partículas, direcciones encontradas, sentido contrario.

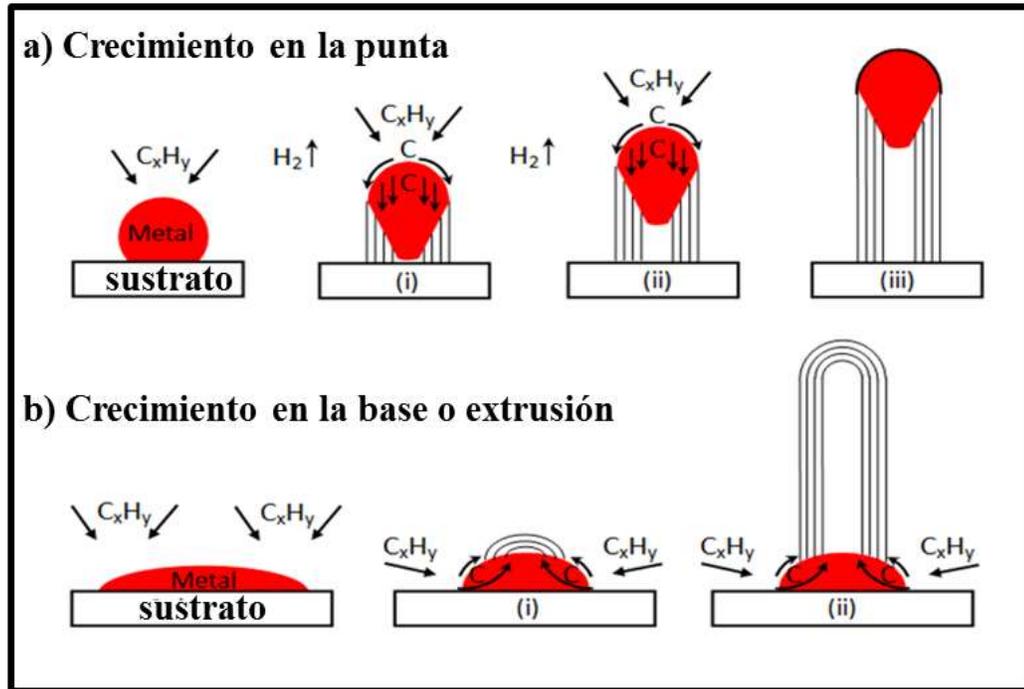


Figura 45.- Mecanismos de crecimiento de un CNT con la incorporación de un precursor carbonaceo (C_2H_2 en el presente caso), a) crecimiento de CNT en la punta, b) crecimiento de CNT en la base o extrusión.