



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

---

Escuela Superior de Física y Matemáticas

“Nanotubos de carbono con Fe en su interior sintetizados vía microondas”

TESIS

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Fisicomatemáticas

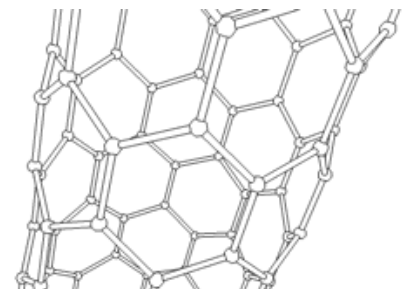
PRESENTA:

Lic. Juan Jesús Vivas Castro

DIRECTORES DE TESIS:

Dra. Gabriela Lourdes Rueda Morales

Dr. Gerardo Ortega Cervantez



México, D.F. Diciembre de 2011



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 14 de Noviembre del 2011

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM en su sesión Ordinaria No. 01 celebrada el día 26 del mes de Enero de 2011 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

<u>Vivas</u> Apellido paterno	<u>Castro</u> Apellido materno	<u>Juan Jesús</u> Nombre (s)
		Con registro: <b>B 0 9 1 2 2 4</b>

Aspirante de: **Maestro en Ciencias Fisicomatemáticas**

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:  
**"Nanotubos de carbono con Fe en su interior sintetizados via microondas"**

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

**Se anexa hoja**

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

**Dr. Gerardo Ortega Cervantez y Dra. Gabriela Lourdes Rueda Morales**

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:  
**El Departamento de Física**

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

\_\_\_\_\_  
Dr. Gerardo Ortega Cervantez

Aspirante

\_\_\_\_\_  
Juan Jesús Vivas Castro

\_\_\_\_\_  
Dra. Gabriela Lourdes Rueda Morales

Presidente del Colegio

\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Toño Velázquez



ESCUELA SUPERIOR DE  
FÍSICA Y MATEMÁTICAS  
I. P. N.  
SECCIÓN DE POSGRADOS



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 14 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM para examinar la tesis titulada:  
"Nanotubos de carbono con Fe en su interior sintetizados via microondas"

Presentada por el alumno:

<b>Vivas</b>	<b>Castro</b>	<b>Juan Jesús</b>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)

Con registro: 

B	0	9	1	2	2	4
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: **Maestro en Ciencias en Fisicomatemáticas**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**

Directores de tesis

\_\_\_\_\_  
Dr. Gerardo Ortega Cervantez

\_\_\_\_\_  
Dra. Gabriela Lourdes Rueda Morales

\_\_\_\_\_  
Dr. Jaime Ortiz López

\_\_\_\_\_  
Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández

\_\_\_\_\_  
Dra. Concepción Mejía García

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Rufino Velázquez



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
MEXICO  
ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS  
I. P. N.  
SECCIÓN DE GRADUADOS

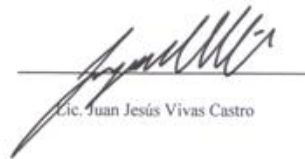


**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México D.F el día 22 del mes Noviembre del año 2011, el (la) que suscribe Juan Jesús Vivas Castro alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias Fisicomatemáticas con número de registro B091224, adscrito a SEPI-ESFM, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Gerardo Ortega Cervantez y Dra. Gabriela Lourdes Rueda Morales y cede los derechos del trabajo intitulado Nanotubos de carbono con Fe en su interior sintetizados via microondas, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [juanquicomán@yahoo.com.mx](mailto:juanquicomán@yahoo.com.mx) . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Lic. Juan Jesús Vivas Castro

## **DEDICATORIA**

*Quisiera dedicar este trabajo a padres, hermanos y familiares, quienes son parte indispensable de mi vida y que gracias a ellos logre lo que por tanto tiempo trabaje y espere, titularme. A mis padres que me educaron desde que nací y que me brindaron todo su apoyo para mi formación profesional, pero sobre todo mi formación como persona*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Quisiera agradecer a la Dra. Gabriela Lourdes Rueda Morales y al Dr. Gerardo Ortega Cervantes quienes me dirigieron la tesis de Maestría y me brindaron todo el apoyo para la culminación de mi trabajo, además de darme la posibilidad de trabajar en su grupo en el Instituto Politécnico Nacional, así como su gran disposición a colaborar en mi formación, pero sobre por todo su apoyo que me brindaron en todo momento.*

*Finalmente agradezco al Instituto Politécnico Nacional por mi formación como profesional. Al CONACYT, PIFI y IPN por la ayuda económica que recibí para la conclusión de mis estudios.*

# CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPITULO 1. ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN.....	3
1.1    Nanotubos de carbono .....	6
1.2    Nanotubos de carbono con Fe en su interior.....	12
1.3    Calentamiento por microondas.....	13
1.4    Antecedentes históricos de compuestos orgánicos sintetizados vía microondas.....	16
1.5    Síntesis vía microondas.....	17
CAPITULO 2. METODLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
2.2    Preparación de las muestras y síntesis de los nanotubos de carbono...	19
2.1    Técnicas de caracterización y análisis.....	22
2.1.1  Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica en modo Barrido (STEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	22
2.1.2  Espectroscopía Raman.....	26
2.1.3  Difracción de Rayos X.....	29

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
3.1    Caracterización por MEB.....	30
3.1.1  Muestra 1.....	30
3.1.2  Muestra 2.....	31
3.1.3  Muestra 3.....	33
3.1.4  Muestra 4.....	35
3.1.5  Muestra 5.....	37
3.1.6  Muestra 6.....	40
3.1.7  Muestra 7.....	41
3.2    Caracterización por STEM.....	44
3.2.1  Muestra 2.....	44
3.2.2  Muestra 3.....	46
3.2.3  Muestra 5.....	49
3.3    Caracterización por MET.....	51
3.3.1  Muestra 2.....	51
3.3.2  Muestra 5.....	55
3.4    Caracterización por Espectroscopía Raman.....	59
3.4.1  Muestra 5.....	59
3.4.2  Muestra 4.....	73
3.4.3  Muestra 6.....	76
3.4.4  Muestra 7.....	79

3.5	Caracterización por DRX.....	85
3.5.1	Muestra 5.....	85
CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....		87
BIBLIOGRAFÍA.....		90
APENDICE.....		93
<i>“Synthesis of carbon Nanostructures by Microwave Irradiation”</i>		
Capítulo 3 del libro: <i>Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications.</i>		



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Tiempo de exposición y temperatura alcanzada por elementos activos, minerales y compuestos sometidos a irradiación de microondas.....	14
Tabla 2.1	Condiciones experimentales de preparación de las muestras para la síntesis de NTCs vía microondas.....	19
Tabla 2.2	Características del horno empleado para la síntesis de nanotubos de carbono.....	21
Tabla 3.1	En esta tabla se muestran los rangos de los diámetros medidos de los NTCs, los cuales se caracterizaron por MEB.....	43
Tabla 3.2	En esta tabla se muestran los rangos de los diámetros medidos de los NTCs, los cuales se caracterizaron por STEM.....	50
Tabla 3.4.1(a)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región de los modos tangenciales (G).....	61
Tabla 3.4.1(b)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región de los modos de desorden (D).....	62
Tabla 3.4.1(c)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	63
Tabla 3.4.1(d)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de $\lambda= 633$ nm en la región de los modos tangenciales (G).....	64
Tabla 3.4.1(e)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm en la región de los modos de desorden (D).....	64
Tabla 3.4.1(f)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	64

Tabla 3.4.1(g)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de $\lambda= 785$ nm en la región de los modos tangenciales (G).....	66
Tabla 3.4.1(h)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm en la región de los modos de desorden (D).....	66
Tabla 3.4.1(i)	Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	66
Tabla 3.4.1(j)	Muestra 5. Dependencia de la posición de las bandas correspondientes a la región D con respecto a la energía del laser de excitación.....	70
Tabla 3.4.1(k)	Muestra 5. Dependencia de la posición de las bandas correspondientes a la región G con respecto a la energía del laser de excitación.....	70
Tabla 3.4.1(l)	Muestra 5. Dependencia de la posición de las bandas correspondientes a la región de los modos de segundo orden con respecto a la energía del laser de excitación.....	70
Tabla 3.4.1(m)	Posiciones de las bandas $D_2$ , $G_0$ y $G_2'$ obtenidas con un laser de 2.54 eV de energía de excitación.....	71
Tabla 3.4.2(a)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región de los modos tangenciales (G).....	73
Tabla 3.4.2(b)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región de los modos de desorden (D).....	73
Tabla 3.4.2(c)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	73
Tabla 3.4.2(d)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de $\lambda= 633$ nm en la región de los modos tangenciales (G).....	74

Tabla 3.4.2(e)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman con un laser $\lambda= 633$ nm en la región de los modos de desorden (D)...	74
Tabla 3.4.2(f)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	74
Tabla 3.4.2(g)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de $\lambda= 785$ nm en la región de los modos tangenciales (G).....	75
Tabla 3.4.2(h)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm en la región de los modos de desorden (D).....	75
Tabla 3.4.2(i)	Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	75
Tabla 3.4.3(a)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región de los modos tangenciales (G).....	76
Tabla 3.4.3(b)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región de los modos de desorden (D).....	76
Tabla 3.4.3(c)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	76
Tabla 3.4.3(d)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de $\lambda= 633$ nm en la región de los modos tangenciales (G).....	77
Tabla 3.4.3(e)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm en la región de los modos de desorden (D).....	77
Tabla 3.4.3(f)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	77

Tabla 3.4.3(g)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de $\lambda= 785$ nm en la región de los modos tangenciales (G).....	78
Tabla 3.4.3(h)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm en la región de los modos de desorden (D).....	78
Tabla 3.4.3(i)	Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	78
Tabla 3.4.4(a)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región de los modos tangenciales (G).....	79
Tabla 3.4.4(b)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región de los modos de desorden (D).....	79
Tabla 3.4.4(c)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	79
Tabla 3.4.4(d)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de $\lambda= 633$ nm en la región de los modos tangenciales (G).....	80
Tabla 3.4.4(e)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm en la región de los modos de desorden (D).....	80
Tabla 3.4.4(f)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	80
Tabla 3.4.4(g)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de $\lambda= 785$ nm en la región de los modos tangenciales (G).....	81
Tabla 3.4.4(h)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm en la región de los modos de desorden (D).....	81

Tabla 3.4.4(i)	Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.....	81
Tabla 3.4.5(a)	Posiciones correspondientes a los modos de desorden D de las muestras 4, 5, 6 y 7.....	83
Tabla 3.4.5 (b)	Valor de la pendiente y ordenada al origen de la recta que ajusta la curva $D_2$ vs $E_{\text{laser}}$ .....	83
Tabla 3.4.5 (c)	Posiciones correspondientes a los modos tangenciales G de las muestras 4, 5, 6 y 7.....	83
Tabla 3.4.5 (d)	Posiciones correspondientes a los modos de segundo orden de las muestras 4, 5, 6 y 7.....	84
Tabla 3.4.5 (e)	Valor de la pendiente y ordenada al origen de la recta que ajusta la curva $G'_2$ vs $E_{\text{laser}}$ .....	84
Tabla 3.5.1 (a)	Tabla que muestra los valores obtenidos en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure versión 1.0.0, julio 2002) para las fases: grafito, $\alpha$ -Fe (bcc), $\gamma$ -Fe (fcc) y $Fe_3C$ .....	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Fig. 1.1</i>	(a) Red hexagonal desenrollada de un nanotubo de carbono. El NTC se forma cuando se conecta <b>OA</b> y <b>BB'</b> . <b>OA</b> y <b>OB</b> definen el vector quiral $C_h$ en donde este queda definido por $na_1+ma_2$ y el vector de traslación del nanotubo <b>T</b> , respectivamente. El rectángulo <b>OAB'B</b> definen la celda unitaria para el nanotubo, (b) SWNTs (Nanotubos de pared simple) del tipo sillón; nótese el patrón tipo “armchair” con índices quirales (n=m), (c) SWNT del tipo Zigzag ; el patrón es zig-zag en el extremo derecho alrededor de la circunferencia con índices quirales (n,0), (d) SWNT del tipo quiral; nótese la helicidad de los anillos hexagonales alrededor del cuerpo tubular, este presenta índices quirales (n,m) con $m \neq 0$ .....	7
<i>Fig. 1.2</i>	Modelo de un nanotubo de carbono. (a) imagen de microscopia electrónica de transmisión, la cual presenta un nanotubo de carbono de pared simple, (b) imagen de MET en donde se puede observar un nanotubo de carbono de múltipared.....	9
<i>Fig. 1.3</i>	Imagen que muestra metales en el interior de un NTCs.....	12
<i>Fig. 2.1</i>	Imagen que muestra el proceso de preparación de las muestra antes de ser sometidas a irradiación de las microondas.....	20
<i>Fig. 2.2</i>	Grafica que muestra la variación de la temperatura del grafito con respecto al tiempo de irradiación a las microondas, en donde se puede observar que después de un determinado tiempo la temperatura permanece constante.....	21
<i>Fig. 2.3</i>	Esquema del horno de microondas en donde se llevó a cabo la síntesis de nanotubos de carbono.....	21
<i>Fig. 2.4</i>	Interacción de los electrones con la materia. Las señales producidas por un haz incidente son útiles para la caracterización de la muestra.....	23

<i>Fig. 2.5</i>	Espectro Raman de NCTs de pared única (SWNT) (CNI Technology Co.) y de pared múltiple (MWNT), comparados con los espectros Raman del grafito HOPG y del grafito policristalino.....	27
<i>Fig. 2.3</i>	Espectros Raman de NTCs, excitados con 3 láseres de diferentes energías y normalizados a la altura de la banda G. Las líneas discontinuas indican el comportamiento dispersivo de las bandas D y G' .....	29
<i>Fig. 2.4</i>	Condición para que se produzca difracción de Bragg. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a $2\pi$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ , donde: n es un número entero, $\lambda$ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, $\theta$ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Cuando el ángulo de desviación es $2\theta$ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).....	31
<i>Fig. 3.1.1 (a)</i>	Imagen de MEB de la muestra 1. Se puede observar NTCs rectos con un diámetro entre 14 y 60 nm aproximadamente.....	30
<i>Fig. 3.1.1 (b)</i>	Imagen de MEB de la muestra 1. Se puede observar zonas en las cuales se presenta grafito sin reaccionar a la irradiación de microondas, además de partículas catalizadoras de Fe con un diámetro entre 60 y 100 nm.....	31
<i>Fig. 3.1.2 (a)</i>	Imagen de MEB de la muestra 2 en la cual se pueden observar NTCs crecidos aleatoriamente con un diámetro entre 30 y 40 nm....	32
<i>Fig. 3.1.2 (b)</i>	Imagen que muestra una conexión en forma de codo entre un nanotubo de carbon tipo armchair (5,5) y un zigza (9,0).....	32
<i>Fig. 3.1.2 (c)</i>	Imagen de MEB de la muestra 2 en donde se muestran NTCs crecidos de forma alineada con un diámetro entre 30 y 60 nm.....	33
<i>Fig. 3.1.3 (a)</i>	Imagen de MEB de la muestra 3 en donde se puede observar un aumento en el diámetro de los NTCs, además de otro tipo de estructuras tales como listones de grafito con un ancho aproximadamente de 375 nm.....	34

<i>Fig. 3.1.3 (b)</i>	Imagen de MEB de la muestra 3 en donde se observan nanofibras de carbono o manojos de NTCs en forma de espiral debido posiblemente a la presencia de defectos como vacancias.....	34
<i>Fig. 3.1.4 (a)</i>	Imagen de MEB de la muestra 4 en donde se observan conjuntos de NTCs crecidos de manera aleatoria.....	36
<i>Fig. 3.1.4 (b)</i>	Imagen de MEB de la muestra 4 en donde se observa una amplificación de los conjuntos de NTCs distribuidos aleatoriamente.....	36
<i>Fig. 3.1.4 (c)</i>	Imagen de MEB de la muestra 4 en donde se observan NTCs rectos, además de la presencia de carbono amorfo y partículas catalizadoras.....	37
<i>Fig. 3.1.5 (a)</i>	Imagen de MEB de la muestra 5 que muestra placas con un área de aproximadamente 9 mm <sup>2</sup> , la cual contiene NTCs crecidos de manera aleatoria.....	38
<i>Fig. 3.1.5 (b)</i>	Imagen de MEB de la muestra 5 en donde se puede observar conjuntos de NTCs crecidos de manera aleatoria.....	38
<i>Fig. 3.1.5 (c)</i>	Imagen de MEB de la muestra 5 en donde se presenta una amplificación de conjuntos de NTCs, además de que se puede observar que el material reaccionado en su totalidad son NTCs.....	39
<i>Fig. 3.1.5 (d)</i>	Imagen de MEB de la muestra 5 en donde se pueden observar NTCs con un diámetro entre 30 y 40 nm con partículas de Fe en la punta.....	39
<i>Fig. 3.1.6 (a)</i>	Imagen de MEB de la muestra 6 en donde se observan NTCs con un diámetro entre 40 y 80 nm , además de la presencia de carbono amorfo.....	40
<i>Fig. 3.1.6 (b)</i>	Imagen de MEB de la muestra 6 en donde se pueden observar NTCs crecidos en forma de espiral.....	41
<i>Fig. 3.1.7 (a)</i>	Imagen de MEB de la muestra 7 en donde se muestra otro tipo de estructuras de carbono debido al incremento del tiempo de síntesis..	42



<i>Fig. 3.1.7 (b)</i>	Imagen de MEB de la muestra 7 que muestra una amplificación de la fig. 3.1.7 (a) en donde se pueden observar listones de grafito enrollados.....	42
<i>Fig. 3.1.7 (c)</i>	Imagen de MEB de la muestra 7 que muestran estructuras tubulares de carbono con diámetros entre 50 y 150 nm.....	43
<i>Fig. 3.2.1 (a)</i>	Imagen de MEB de la muestra 2 en donde se observan NTCs con un diámetro entre 30 y 50 nm.....	44
<i>Fig. 3.2.1 (b)</i>	Imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 2 en donde se observan nanopartículas de hierro con un diámetro entre 20 y 50 n... ..	45
<i>Fig. 3.2.1 (c)</i>	Imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 2 en donde se observa un NTC aislado con un diámetro de 50 nm y un codo con un ángulo de 125°.....	45
<i>Fig. 3.2.1 (d)</i>	Imagen de STEM en campo claro de la muestra 2 en donde se observa un NTC tipo bambú con un diámetro de aproximadamente 30 nm.....	46
<i>Fig. 3.2.2 (a)</i>	Imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 3 en donde se observan NTCs de carbono rectos así como curvos con un diámetro entre 30 y 80 nm .....	47
<i>Fig. 3.2.2 (b)</i>	Imagen de STEM de la muestra 3 en donde se muestran imágenes con electrones secundarios (lado izquierdo) y electrones retrodispersados en campo oscuro (lado derecho).....	47
<i>Fig. 3.2.2 (c)</i>	Imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 3 en donde se observan NTCs con nanoalambres de hierro en su interior de forma más nítida, además de la presencia de NTCs abiertos en su punta y de un NTC con un diámetro de 100 nm aproximadamente.....	48
<i>Fig. 3.3.3 (a)</i>	Imagen de STEM de la muestra 5 en donde se observan NTCs crecidos aleatoriamente con un diámetro entre 25 y 50 nm.....	49
<i>Fig. 3.2.2 (c)</i>	Imagen de STEM de la muestra 5 en donde se logra resolver de forma más nítida un NTC con un diámetro de 50 nm y nanopartículas de hierro en su interior de aproximadamente 15 nm de diámetro.....	50

<i>Fig. 3.3.1 (a)</i>	Imagen de MET de la muestra 2 en donde se observan NTCs distribuidos aleatoriamente con un diámetro entre 30 y 40 nm aproximadamente.....	52
<i>Fig. 3.3.1 (b)</i>	Imagen de MET de la muestra 2 en donde se muestra una ampliación de una zona de la fig. 3.3.1 (a) en la cual se observan NTCs abiertos en su punta.....	52
<i>Fig. 3.3.1 (c)</i>	Imagen de MET de la muestra 2 en donde se observa un NTC tipo bambú con un diámetro externo de 65 nm e interno de 20 nm aproximadamente.....	53
<i>Fig. 3.3.1 (d)</i>	Imagen de MET de la muestra 2 en donde se observa una nanopartícula de hierro con un diámetro de aproximadamente 10 nm en el interior del MWNTs.....	53
<i>Fig. 3.3.1 (e)</i>	Imagen de MET de la muestra 2 que muestra una ampliación de los planos cristalinos orientados en la dirección (110).....	55
<i>Fig. 3.3.2 (a)</i>	Imagen de MET de la muestra 5 en donde se observa NTCs con un diámetro entre 20 y 35 nm.....	56
<i>Fig. 3.3.2 (b)</i>	Imagen de MET de la muestra 5 en donde se muestra un NTC aislado con un nanoalambre de hierro en su interior.....	56
<i>Fig. 3.3.2 (c)</i>	Imagen de MET de la muestra 5 en donde se muestra una nanopartícula de hierro en el interior de un MWNTs, así como las paredes del MWNTs.....	57
<i>Fig. 3.3.2 (d)</i>	Imagen de MET de la muestra 5 en donde se pueden observar las capas de un MWNTs y planos cristalinos del hierro.....	58
<i>Fig. 3.3.2 (e)</i>	Ampliación de los planos cristalinos del hierro que se muestran en la fig. 3.4.2 (d). La distancia interplanar es de $d=0.204$ nm.....	58
<i>Fig. 3.4.1 (a)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm en la región de $80-3500$ $\text{cm}^{-1}$ .....	59

<i>Fig. 3.4.1 (b)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a la región de los modos tangenciales para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm.....	60
<i>Fig. 3.4.1 (c)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 de la región D correspondiente a los modos de desorden para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm.....	62
<i>Fig. 3.4.1 (d)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a los modos de segundo orden para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 532$ nm.....	63
<i>Fig. 3.4.1 (e)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm en la región de $80-3500$ $\text{cm}^{-1}$ .....	65
<i>Fig. 3.4.1 (f)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a la región de los modos tangenciales para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm.....	65
<i>Fig. 3.4.1 (g)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 de la región D correspondiente a los modos de desorden para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm.....	66
<i>Fig. 3.4.1 (h)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a los modos de segundo orden para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 633$ nm.....	66
<i>Fig. 3.4.1 (i)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm en la región de $80-3500$ $\text{cm}^{-1}$ .....	68
<i>Fig. 3.4.1 (j)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a la región de los modos tangenciales para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm.....	68
<i>Fig. 3.4.1 (k)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 de la región D correspondiente a los modos de desorden para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm.....	69
<i>Fig. 3.4.1 (l)</i>	Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a los modos de segundo orden para NTCs obtenido con un laser de longitud de onda $\lambda= 785$ nm.....	69

<i>Fig. 3.4.1 (m)</i>	Grafico que muestra la dependencia lineal de la posición de la banda $D_2$ con respecto a la energía de excitación del laser para la muestra 5.....	71
<i>Fig. 3.4.1 (n)</i>	Grafico que muestra la dependencia lineal de la posición de la banda $G_2'$ con respecto a la energía de excitación del laser para la muestra 5.....	72
<i>Fig. 3.5.1 (a)</i>	Imagen que muestra el patrón de difracción de rayos x de la muestra 5, en donde se pueden identificar las fases correspondientes a grafito, $\alpha$ -Fe (bcc), $\gamma$ -Fe (fcc) así como $Fe_3C$ (cementita).....	85

## RESUMEN

Los nanotubos de carbono se pueden sintetizar por varias técnicas, las más comunes son: descarga eléctrica, ablación láser y depósito de vapor químico (CVD). Sin embargo, cada una de las técnicas anteriores presenta sus limitaciones y por lo tanto es necesario explorar otras alternativas. La importancia de sintetizar nanotubos de carbono mediante microondas radica en que permite mejorar aspectos tales como el calentamiento selectivo y homogéneo de las muestras, la reducción de los tiempos para completar los procesos requeridos, selección eficiente de nanotubos de carbono y costos de producción. Además, esta técnica se proyecta como un método para la producción de nanotubos de carbono alineados y en multicapas así como la síntesis de nanoestructuras de carbono que pueden resultar valiosas para la investigación.

En este trabajo se presentan la síntesis y caracterización de nanotubos de carbono con Fe en su interior obtenidos a partir de una mezcla de grafito y acetato de hierro usando como fuente de energía un horno de microondas de uso doméstico. Las muestras se prepararon en ámpulas de cuarzo selladas, variando las siguientes condiciones experimentales: peso de la mezcla grafito- acetato de hierro, molienda mecánica y tiempo de irradiación a las microondas. Las muestras se caracterizaron usando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X (DRX). De la caracterización de las muestras, el análisis nos permitió observar de qué manera afectan las condiciones experimentales antes descritas en el diámetro de los nanotubos de carbono, porcentaje de nanotubos en las muestras, fases presentes en la muestra, así como la presencia de otras nanoestructuras de carbono. Finalmente se determinó con qué condiciones experimentales se obtiene la mayor cantidad de nanotubos de carbono.

## **ABSTRACT**

Carbon nanotubes can be synthesized by various techniques, of which the most common are electric discharge, laser ablation and chemical vapor deposition (CVD). Yet each of the above techniques have their limitations and therefore it is necessary to explore other alternatives. The importance of synthesizing carbon nanotubes by microwave is that it allows to improve aspects such as selective and homogeneous heating of the samples, to reduction of time to complete the required processes, efficient selection of carbon nanotubes and production costs. Also this technique is planned as a method for the production of aligned carbon nanotubes and multilayer as well as the synthesis of carbon nanostructures can be valuable for investigation.

In this work the synthesis and characterization of carbon nanotubes inside Fe obtained from a mixture of graphite and iron acetate as energy source using a microwave oven for domestic use. The samples were prepared in sealed quartz ampules of varying the following experimental conditions: weight of the mixture graphite – iron acetate, and mechanical milling time microwave irradiation. The samples were characterized using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy and X-ray diffraction (DRX). Characterization of samples, the analysis allowed us to observe how experimental conditions affect described above in the diameter of carbon nanotubes, nanotube percentage in the samples, phases present in the samples, as well as the presence of other nanostructures of carbon. Finally we found with that experimental conditions were obtained the largest number of carbon nanotubes.

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN

Cada etapa de la historia del hombre ha sido enmarcada por algún desarrollo científico o tecnológico. Podemos recordar la edad del cobre, del hierro, del bronce y más recientemente la del silicio. Esta última etapa ha marcado la pauta a seguir en la época contemporánea, ya que la mayor parte de los dispositivos electrónicos y desarrollos tecnológicos están basados en este abundante elemento. Sin embargo, descubrimientos recientes, han mostrado que podemos estar en una etapa de transición donde el carbono parece jugar un papel importante. Estos nuevos hallazgos científicos son parte de una nueva rama de la ciencia comúnmente llamada “nanociencias” cuyo objetivo es explorar e investigar el mundo nanoscópico, es decir, a escalas de nanómetros (sistemas del orden de  $10^{-9}$  m).

Tal vez, los descubrimientos que mayor impacto han tenido a nivel científico y tecnológico son los descubrimientos de los fullerenos, nanotubos de carbono realizados por H. Kroto et al. [1] y por S. Iijima [2] respectivamente y más recientemente el grafeno.

Los Nanotubos de carbono (NTCs) y fullerenos, entre otras nanoestructuras de carbono, se sintetizan por diversos métodos, de los cuales, la producción por ablación láser, descarga de arco y deposición química por vapor resultan ser los más importantes. Debido a las altas temperaturas en el proceso de crecimiento, los NTCs producidos por ablación láser y descarga de arco presentan menor cantidad de defectos estructurales si se comparan con otros métodos existentes. Aunque se hace posible mejorar la calidad de los nanotubos de carbono sintetizados por métodos en los que la temperatura de operación esté por debajo de los 2000 K, algunas de sus propiedades físicas no logran superar las obtenidas por descarga de arco y ablación láser, específicamente en nanotubos de pared múltiple. En nanotubos de carbono de pared simple, la limitada existencia de defectos resulta independiente del método de producción, condición que ha favorecido en la búsqueda de caminos alternativos que permitan investigar la distribución de longitudes, quiralidad y facilidades en la tarea de purificación, aspectos que aún se evalúan en función del método de producción. Se reconoce en la comunidad científica la necesidad de mantener e incrementar estudios teóricos y experimentales orientados en esta dirección.

Por otra parte investigadores teóricos a principios de la década de 1940 realizaron estudios sobre la estructura electrónica del grafeno. Aunque se pensó que el grafeno era imposible de aislar en estudios experimentales, las investigaciones continuaron, por lo que fue un primer paso en el orden del entendimiento del sistema más complejo basado en la química del carbono.

El grafeno es un material recién descubierto. Es una lámina de grafito de un átomo de espesor que tiene los átomos de carbono ordenados hexagonalmente en el plano. Es un semimetal de gap igual a cero y densidad de estados cero al nivel de fermi. En los experimentos se ha observado que su conductancia nunca baja del valor correspondiente al cuanto de conductancia.

También se ha observado que su estructura cristalina es bastante estable a temperatura ambiente. A diferencia de otros materiales, si cortamos el grafeno en cintas (ribbons), dependiendo del ancho de la cinta y de la orientación cristalográfica, se puede comportar como conductor o semiconductor. A la hora de cortarlo puede presentar dos tipos de bordes de acuerdo a la orientación cristalográfica: armchair y zigzag.

Fue hasta el 2005 que dos grupos de investigación independientes, Andre Geim de la universidad de Manchester y Phillip Kim de la universidad de Columbia, casi al mismo tiempo pudieron aislar una sola hojuela de grafeno. El método consiste en colocar al grafito puro una cinta adhesiva y entonces despegarla. Pequeñas piezas de grafito son arrancadas con la cinta adhesiva y ya que el grafito consiste de varias capas de grafeno, donde los enlaces atómicos entre los átomos de la misma capa son más fuertes que los enlaces entre las capas.

Se piensa que tanto el grafeno como los NTCs pueden ser los sustitutos o complementos de la nanoelectrónica a base de silicio. Durante el desarrollo de los circuitos integrados se ha observado que entre más pequeño sean los dispositivos, más eficientes son. Esto es porque al poder hacer cintas metálicas o semiconductoras del mismo material, es posible con las técnicas actuales fabricar un circuito sobre una lámina de grafeno. De esta manera todas las partes del circuito se podrían hacer de la misma muestra, evitando así la resistencia debido al contacto con el electrodo metálico [3].

El empleo de microondas para la síntesis de NTCs y cintas de grafeno (ribbons), en donde la energía suministrada por el campo electromagnético de la onda es entregada al material a través de interacciones de tipo molecular, ofrece un amplio número de ventajas entre las que se destacan: un calentamiento selectivo, uniforme y volumétrico, además de la gran rapidez con la cual se hace posible suministrar la energía térmica. Estos aspectos colocan el uso de las microondas en un lugar de gran importancia en los escenarios de desarrollo de procesos de síntesis de nanomateriales [4].



Los objetivos fundamentales de este trabajo son los siguientes:

- 1.- Determinar las condiciones adecuadas (porcentaje de la mezcla grafito-acetato de Fe, molienda mecánica a la mezcla, irradiación directa o atenuada de las microondas a la muestra y tiempo de irradiación a las microondas) para una mayor producción de NTCs por medio de irradiación de microondas en un menor tiempo, comparado con trabajos anteriores en donde se sintetizaron NTCs de 30 a 120 minutos [5].
- 2.- Sintetizar NTCs con nanoalambres de Fe en su interior, ya que estudios realizados sobre estos nanomateriales muestran fascinantes propiedades físicas que pueden ser utilizadas en aplicaciones en el campo de la medicina y nanoelectrónica.
- 3.- Dar un modelo de crecimiento para los NTCs sintetizados vía microondas, esto con la finalidad de tener un mejor control en el proceso de síntesis. Es decir tener un control en el diámetro de los NTCs, cantidad de defectos en la muestra, formación de otro tipo de Nanoestructuras de carbono (por ejemplo cintas de grafeno), esto en dependencia del tiempo de irradiación a las microondas.
- 4.- Realizar una correlación entre las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo para el análisis de las muestras.

La presente Tesis está organizada de la siguiente manera:

Se inicia en el capítulo 1 en donde se describen los NTCs, su estructura, parámetros que los identifican, propiedades físicas y aplicaciones. Además se describen otros tipos de nanoestructuras de carbono sintetizadas vía microondas, así como la interacción de las microondas con diversos materiales.

El capítulo 2 presenta una breve explicación de las técnicas de caracterización utilizadas: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión en modo Barrido (STEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X (DRX) . También se explica cómo se prepararon las muestras (limpieza del ánupula, preparación de la mezcla grafito-acetato de hierro, preparación de la muestra para la caracterización, etc).

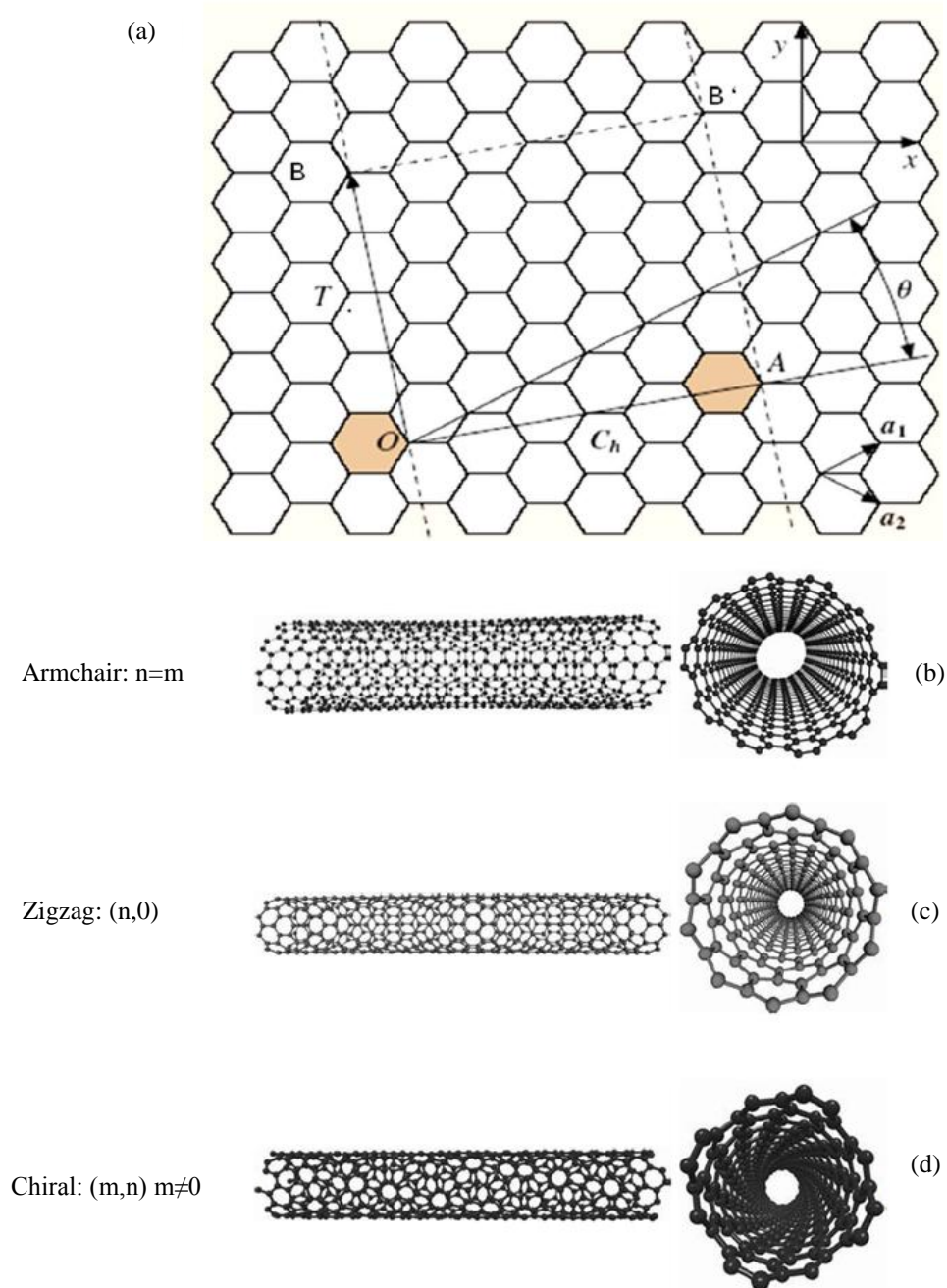
En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las muestras estudiadas, con su respectivo análisis. Al final de este capítulo se realiza una discusión que engloba los diferentes resultados encontrados. En el capítulo 4 se dan las conclusiones unificadas de todo el trabajo.

## 1.1 NANOTUBOS DE CARBONO

En 1991 S. Iijima reportó la producción de una nueva clase de estructuras similares a un fullereno elongado, a los que llamó microtubos helicoidales de carbono gráfico. El reportó la síntesis de un nuevo tipo de estructuras con una topología tubular que fueron producidas en un aparato similar al utilizado para la síntesis en masa de fullerenos. En este caso, estas nuevas estructuras crecían en el extremo negativo del electrodo usado para la descarga eléctrica [2].

Las evidencias reportadas por Iijima muestran que el número de tubos anidados variaban de 2 a 50, en donde la separación entre los tubos concéntricos era de 0.34 nm, ligeramente más grande que en el caso del grafito en bulto (0.335 nm). En consecuencia, las interacciones entre los tubos al igual que las capas del grafito son tipo Van der Waals.

Para la formación de un NTC se podría empezar con una capa de grafito y enrollar ésta en un cilindro tal que los extremos abiertos se ajusten perfectamente para formar una estructura cerrada. El enrollamiento puede ser de varias maneras, siempre y cuando todos los enlaces presentes en ambos extremos queden unidos. Las diferentes posibilidades de hacer esta unión dan lugar a diferentes orientaciones en la red con respecto al eje del tubo. De esta manera, el arreglo hexagonal de los átomos de carbono sobre la superficie curvada del tubo está enroscado en una forma helicoidal, introduciendo helicidad a la estructura [6], ver *fig. 1.1*.

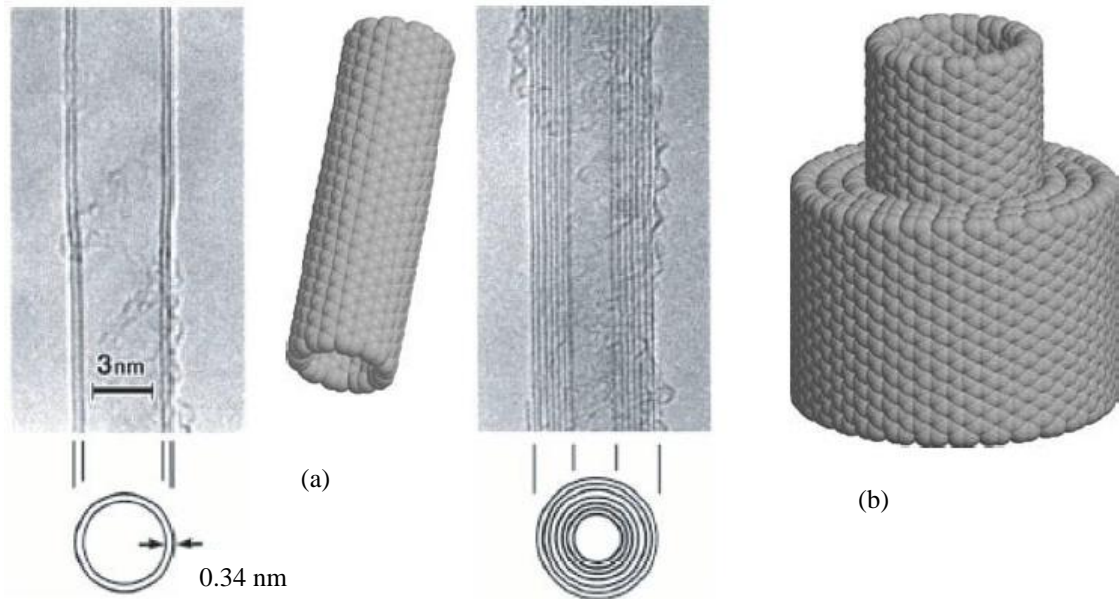


*Fig. 1.1.* (a) Red hexagonal desenrollada de un nanotubo de carbono. El NTC se forma cuando se conecta  $OA$  y  $BB'$ .  $OA$  y  $OB$  definen el vector quiral  $C_h$  en donde este queda definido por  $na_1+ma_2$  y el vector de traslación del nanotubo  $T$ , respectivamente. El rectángulo  $OAB'B$  definen la celda unitaria para el nanotubo, (b) SWCNTs (Nanotubos de pared simple) del tipo sillón; nótese el patrón tipo “ armchair” con índices quirales  $(n=m)$ , (c) SWNT del tipo Zigzag ; el patrón es zig-zag en el extremo derecho alrededor de la circunferencia con índices quirales  $(n,0)$ , (d) SWNT del tipo quiral; nótese la helicidad de los anillos hexagonales alrededor del cuerpo tubular, este presenta índices quirales  $(n,m)$  con  $m \neq 0$

Los nanotubos de carbono se pueden dividir en dos grupos:

- ***Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs)***: Son los que se pueden describir como una capa bidimensional de grafito “enrollada” formando un cilindro de decimas de micras de longitud y radio del orden de nanómetros [2], ver *fig. 1.2 (a)*. Los diámetros de los SWCNTs se encuentran entre 0.4 y 2 nm [8]. Iijima publicó la síntesis de SWCNTs con diámetros de aproximadamente un nanómetro. La producción de estos, la llevó a cabo modificando la técnica de descarga de arco eléctrico al poner dentro de uno de los electrodos partículas de hierro, lo cual favoreció el crecimiento de tubos de SWCNTs. Al momento de hacer pasar la corriente en una atmósfera de metano/argón se evapora el electrodo y también el hierro, llenándose la cámara con átomos de carbono y de hierro entre otros. Estos últimos se depositan en las paredes del contenedor formando pequeños cúmulos que funcionan como centros de nucleación para la formación de SWCNTs [9].
- ***Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)***: Son aquellos formados por capas concéntricas de forma cilíndrica, las cuales están separadas aproximadamente una distancia similar a la distancia interplanar del grafito [2], que tiene un valor de *0.34 nm*, ver *fig. 1.2 (b)*. Otra característica de los MWCNTs, es que los cilindros individuales pueden deslizarse entre sí al aplicarles un esfuerzo mecánico [7]. Los MWCNTs se forman en un rango de diámetros, típicamente de 10 a 50 nm.

En principio los NTCs, por ser parientes próximos al grafito, es de esperar, que parte de sus propiedades sean semejantes, pero en realidad no es así: son de color marrón oscuro mientras que el grafito es negro, lo que indica que, aunque absorben gran cantidad de las radiaciones del espectro visible, no absorben todas, y por lo tanto su estructura electrónica es diferente a la del grafito.



*Fig. 1.2.* Modelo de un nanotubo de carbono. (a) imagen de microscopia electrónica de transmisión, la cual presenta un nanotubo de carbono de pared doble, (b) imagen de MET en donde se puede observar un nanotubo de carbono de múltipared.

Un NTC ideal, sin defectos, es muy resistente y elástico, debido a la ausencia rigurosa de defectos. Es conocido en cristalografía que gran parte de las características de fragilidad de las estructuras cristalinas se deben a la mayor o menor presencia de defectos en la red cristalina, éstos producen que el esfuerzo en cristales se concentre en un solo punto, y entonces la estructura cede. Estudios teóricos de acomodos cristalinos de NTCs mencionan que la ausencia absoluta de defectos, hace que los esfuerzos se distribuyan por igual en todo el cristal, y la cantidad de energía necesaria para romperlo sea mayor [10]. La fuerza que existe entre los átomos de carbono resulta del enlace covalente  $sp^2$  formado entre ellos. En el 2000, Min-Feng y su grupo [11], reportaron un MWCNTs con una resistencia a la tensión de 63 GPa. En comparación, el acero rico en carbono tiene una resistencia a la tensión de aproximadamente 1.2 GPa. Además los nanotubos de carbono tienen un modulo de elasticidad muy alto, del orden de 1 TPa [12].

Los MWCNTs están formados precisamente por múltiples tubos, perfectamente concéntricos unos con otros, exhibiendo una asombrosa propiedad telescópica por lo que un NTC interno puede deslizarse, casi sin fricción, sobre los NTCs exteriores, creando un rodamiento lineal o rotacional atómico perfecto [13]. Ya esta propiedad ha sido utilizada para crear el motor rotacional más pequeño del mundo [14] y una nanoresistencia variable [15].

Las propiedades eléctricas de los NTCs son afectadas por su simetría y estructura electrónica del grafeno en gran medida. En teoría, los nanotubos metálicos pueden transportar una densidad de corriente hasta 1000 veces mayor que metales como la plata y el cobre [16]. Uno de los primeros reportes sobre las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono fue realizado por R. Saito et al. [17] al estudiar la densidad de estados de nanotubos zigzag. Ellos mencionan que los tubos pueden tener comportamientos metálicos dependiendo de sus diámetros. Además, ellos demostraron que la brecha energética para SWCNTs semiconductores disminuye con el incremento en el diámetro de estos hasta hacerse un semiconductor de brecha cero (similar al grafito). Además, reportan que la condición para que los nanotubos presenten un comportamiento metálico es que  $n-m=3q$ , siendo  $q$  un número entero y  $(n,m)$  los índices quirales del NTC. Inmediatamente después Hamada et al. [18] reportaron cálculos de enlace fuerte. Ellos estudiaron el comportamiento de la estructura de bandas de nanotubos zigzag y armchair. Sus resultados coincidieron con los de Saito et al. al comprobar que el gap en tubos zigzag es dependiente de su diámetro. Mientras que en el caso de los armchair encontraron que su comportamiento siempre es metálico. Fue hasta 1998 que experimentalmente se realizaron las primeras mediciones conjuntas de microscopía electrónica de barrido y de espectroscopia de tunelamiento de electrones en SWCNTs obtenidos mediante ablación láser. Estos experimentos comprobaron la dependencia de las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono con respecto a su quiralidad y diámetro. Así pues, las dos técnicas de caracterización se complementaron, pudiéndose observar el arreglo hexagonal de átomos de carbono en las paredes de los tubos y al mismo tiempo medir sus densidades de estados electrónicos.

Es importante mencionar que en nanotubos de múltiples paredes las mediciones de la conductividad muestran que cada nanotubo de carbono exhibe propiedades únicas de transporte. Ellos muestran comportamientos metálicos y no metálicos en los tubos, así como saltos abruptos en la conductividad conforme la temperatura varía, sugiriendo que las propiedades de este tipo de NTCs se encuentran reguladas por su quiralidad, diámetro y cristalinidad [19].

Por otra parte tomando en cuenta sus propiedades térmicas se estima que todos los NTCs sean muy buenos conductores térmicos a lo largo del eje del tubo, mostrando una propiedad de los electrones dentro de los NTCs conocida como conducción balística, pero lateralmente al eje del tubo sean buenos aislantes. Teóricamente se predice que los NTCs sean capaces de transmitir hasta  $6000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , comparado al cobre que solo transmite  $385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Los nanotubos de carbono son estables hasta  $2800 \text{ }^\circ\text{C}$  en el vacío y hasta  $750^\circ\text{C}$  en la atmósfera.

En base a sus propiedades físicas de los NTCs se han propuesto y desarrollado varios dispositivos construidos a base de ellos, tales como memorias, heterouniones metal-semiconductor, circuitos lógicos, dispositivos magnéticos y electro-ópticos.

Una de sus aplicaciones más espectaculares es la construcción de transistores a base de un SWNT individual manipulado mecánicamente para producirles dobleces en dos sitios, los cuales actúan como barrera al paso de electrones. Así mismo, el uso de películas de NTCs alineados como fuentes de emisión de campo pueden ser utilizadas en la fabricación de pantallas ultra delgadas de alta definición de TV o en la construcción de aparatos portátiles de rayos-X para diagnóstico médico. Otras aplicaciones que se han considerado son el almacenamiento de gases como el hidrógeno, argón o el nitrógeno, como puntas de microscopio de tunelaje y fuerza atómica, como capacitores electroquímicos o como contenedores de nanopartículas metálicas ferromagnéticas en procesos de almacenamiento de datos o tintas magnéticas en Xerografía.

En aplicaciones en medicina, un importante desarrollo reciente es el uso de nanotubos de carbono para el tratamiento del cáncer. Agregando ciertos radicales moleculares a las paredes de los SWCNTs, se puede lograr que estos penetren selectivamente dentro de células cancerosas para hacerlos jugar un papel de caballo de troya. Una vez dentro de la célula enferma, los nanotubos serían irradiados con radiación infrarroja aprovechando que los nanotubos absorben resonantemente longitudes de onda en el rango 700-1100 nm. Los SWCNTs así excitados sufren un calentamiento local excesivo causando la muerte de células cancerosas sin afectar a células sanas. El interés y la investigación en nanotubos de carbono en los últimos años han rebasado en mucho lo ocurrido en un inicio con los fullerenos. Actualmente para los NTCs se genera mayor número de patentes que de publicaciones, reflejando esto un interés industrial cada vez más importante. Seguramente el desarrollo de futuras nanotecnologías en muchas otras áreas, tendrá mucho que deberle a los avances que puedan ser alcanzados en el caso particular de los NTCs [7].

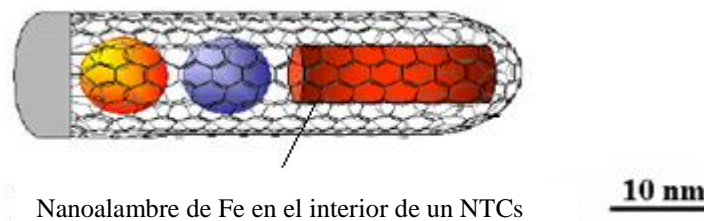
Aun cuando teóricamente los NTCs están bien caracterizados, experimentalmente no existen métodos de síntesis que permitan controlar su diámetro, quiralidad y cristalinidad. Esto es, al momento de la síntesis se obtiene una amplia variación de diámetros, longitudes, número de capas etc. Por lo que actualmente, se han propuesto dos métodos alternativos que permiten modificar las propiedades físicas de los nanotubos de carbono. El primer método se basa en dopar al NTC *in situ* con boro, nitrógeno ó fósforo. La segunda opción, es mediante la deposición de diferentes materiales en la superficie de los tubos con propiedades de aceptores o donadores de electrones ó introducir nanopartículas metálicas dentro de los NTCs, por ejemplo (Fe,

Co, Ni, etc). Por lo cual en este trabajo se sintetizaron NTCs con Fe en su interior por lo que a continuación nos enfocaremos sobre estos nanomateriales.

## 1.2 NANOTUBOS DE CARBONO CON HIERRO EN SU INTERIOR

El introducir metales dentro de los NTCs ha extendido las potenciales aplicaciones de estos materiales, ya que la inclusión de metales (por ejemplo Fe, Co, Ni u otras aleaciones) altera significativamente las propiedades de los NTCs [20], ver *fig 1.3*. Por ejemplo caracterizaciones magnéticas han demostrado que para nanotubos de carbono de pared múltiple con hierro en su interior Fe-MWCNTs con un diámetro entre 20 y 60 nm y longitudes del orden 100-1000 nm alineados a un sustrato presentan un  $\mu_0 H_C > 130$  mT, mientras que para el hierro en bulto es de aproximadamente 0.09 mT [21]. Por lo tanto en los estudios de NTCs con metales en su interior se ha resaltado al hierro debido a sus propiedades ferromagnéticas que posee este comparado con los materiales ferromagnéticos en bulto, estas propiedades ferromagnéticas se mantienen aun expuestos al aire libre debido a que las capas de carbono protege al hierro contra la oxidación y por lo tanto proporciona una gran estabilidad térmica [22]. Una de las aplicaciones más interesantes de estos nanomateriales es en el campo de la medicina, en donde se ha demostrado que los Fe-MWCNTs sirven como nanocontenedores para ser utilizados en tratamientos médicos contra tumores. También se ha demostrado que no presenta un efecto contra la salud debido a que se han realizado pruebas con ratones inyectando cinco dosis durante un año de 1g de Fe-MWCNTs en células cancerígenas y estas no han presentado anomalías (las células) durante ese periodo, lo cual demuestra la biocompatibilidad de estos nanomateriales [19].

Algunas otras de las aplicaciones de los Fe-MWCNTs son: puntas de microscopios de fuerza atómica para alta resolución magnética, dispositivos semiconductores, sensores de campo magnético, emisores de electrones, etc [20].



*Fig. 1.3.* Imagen que muestra metales en el interior de un NTCs.



### 1.3 CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

La ingeniería de microondas como fuente de calentamiento se ha desarrollado principalmente en el área de procesado de alimentos, debido al elemento de composición fundamental en estos: el agua, en la que el efecto de calentamiento se atribuye a la histéresis producida entre la polarización de la molécula  $H_2O$  y el vector de campo eléctrico, la cual causa una distribución de temperatura homogénea.

Sin embargo, a través de los años se ha generalizado el interés en la energía de las microondas para el calentamiento de otros materiales, en diversas áreas como son polímeros, cerámicos y metales.

Una forma particular para clasificar los materiales, de acuerdo a su comportamiento frente a un campo de microondas, es: reflejantes, absorbentes y transparentes. Entendiendo que la absorción se manifiesta como una generación de calor en el material. Los materiales que son absorbentes a las microondas constituyen la clase más importante de materiales para la síntesis de microondas, ya que ellos toman la energía del campo de microondas y se calientan muy rápidamente, ver *tabla 1.1*.

Se han propuesto diversas tesis para la explicación física de la absorción de microondas: la rotación dipolar, calentamiento resistivo, calentamiento electromagnético y calentamiento dieléctrico. Dependiendo de la sustancia, la respuesta puede ser exclusivamente de un mecanismo o una combinación de ellos.

La rotación de los dipolos eléctricos trabaja sobre moléculas polares eléctricamente neutras con cargas eléctricas positivas y negativas espacialmente separadas. Las moléculas expuestas al campo eléctrico responden rotando sus respectivos polos en la dirección del incremento de la amplitud del campo de microondas. La fricción molecular resultante genera calor instantáneo y uniforme a través del material.

Tabla 1.1. Tiempo de exposición y temperatura alcanzada por elementos activos, minerales y compuestos sometidos a irradiación de microondas.

<b>Elemento/Mineral/Compuesto</b>	<b>Tiempo de exposición a las microondas (min)</b>	<b>Temperatura (°K)</b>
<b>Al</b>	6	850
<b>C (amorfo&lt;1µm)</b>	1	1556
<b>C(grafítico, 74 µm)</b>	6	1053
<b>C(grafítico&lt;1 µm)</b>	1.75	1346
<b>Co</b>	3	970
<b>Fe</b>	7	1041
<b>Mo</b>	4	933
<b>V</b>	1	830
<b>W</b>	6.25	963
<b>Zn</b>	3	854
<b>TiB<sub>2</sub></b>	7	1116
<b>Co<sub>2</sub>-O<sub>3</sub></b>	3	1563
<b>CuO</b>	6.25	1285
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite)</b>	2.75	1531
<b>MnO<sub>2</sub></b>	6	1560
<b>NiO</b>	6.25	1578
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11	987
<b>WO<sub>3</sub></b>	6	1543
<b>Ag<sub>2</sub>S</b>	5.25	925
<b>Cu<sub>2</sub>S(chalcoite)</b>	7	1019
<b>CuFeS<sub>2</sub>(chalcopyrite)</b>	1	1193
<b>Fe<sub>1-x</sub>S(phyrrhotite)</b>	1.75	1159
<b>FeS<sub>2</sub>(pyrite)</b>	6.75	1292
<b>MoS<sub>2</sub></b>	7	1379
<b>PbS</b>	1.25	1297
<b>PbS(galeta)</b>	7	956
<b>CuBr</b>	11	995
<b>CuCl</b>	13	892
<b>ZnBr<sub>2</sub></b>	7	847
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	7	882

El calentamiento resistivo se produce en conductores (o semiconductores) con resistividades relativamente altas. Dos subcategorías de estos materiales pueden experimentar este tipo de calentamiento, cuando se exponen a energía de microondas.

1. Los materiales que tienen electrones libres o pares electrón-hueco. Por ejemplo: el **carbono**, el carburo de silicio y el silicio grado conductor.
2. Aquellos materiales que tienen un contenido iónico en el cual los iones tienen suficiente libertad de movimiento para generar corriente. Por ejemplo: átomos cargados o radicales en soluciones electrolíticas o en matrices sólidas.

El calentamiento electromagnético ocurre en los materiales con susceptibilidad magnética y que son expuestos a la energía de microondas. Los polos magnéticos de estos materiales se hacen rotar de una manera análoga a las moléculas polares en campos eléctricos oscilantes. Los óxidos magnéticos son ejemplos de estos materiales [23].

Ahora bien, se sabe que las propiedades dieléctricas de los materiales son función de la temperatura, y se ha encontrado que, en general, el incremento en constantes dieléctrica con la temperatura se debe principalmente a un incremento en polarizabilidad debido a la expansión volumétrica. Esta generación volumétrica del calor por microondas es su ventaja frente a otros tipos de calentamiento convencionales como el de contacto o el de convección. En un **horno convencional**, el horno es el que calienta el producto y, la conducción del calor desde la superficie del producto hacia su interior es un fenómeno lento. Sin embargo, en el calentamiento por microondas es el producto el que calienta el **horno de microondas**, es decir, la generación de calor se produce en el propio producto, lo que reduce enormemente el tiempo necesario para obtener en zonas interiores una determinada temperatura.

Además, la distribución de campo eléctrico a lo largo del material dependerá asimismo de la frecuencia de trabajo, de la geometría del horno o aplicador donde se realiza la irradiación y de la constante dieléctrica del material ( $\epsilon_r$ ), que puede, en general, variar en distintas zonas del producto y en el tiempo [24].

## 1.4 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS SINTETIZADOS VÍA MICROONDAS

La síntesis nanoestructura de carbono vía microondas ha crecido en los últimos años. Así la formación de fullerenos de policarbonato da lugar a un polímero de gran importancia comercial debido a las propiedades ópticas que lo caracterizan, puede ser obtenido con la reacción directa del C<sub>60</sub> con policarbonato en presencia de azo-bisobutironitrilo con el uso de 1, 1, 2, 2-tetracloroetano como solvente bajo radiación de microondas. Por otra parte, bajo radiación de microondas y condición de solvente libre se produce el derivado (60) fulleropirrolidina vía ciclo-adición bipolar [2 + 3], método que resulta ventajoso comparado con los métodos convencionales de calentamiento. El número de publicaciones sobre síntesis orgánica asistida con microondas se ha incrementado exponencialmente en los últimos años, en contraste con el escaso interés y uso de este método en la época en que se reportaron resultados por primera vez. Una gran mayoría de los experimentos pioneros se realizaron con una infraestructura modesta, que incluía el uso de hornos de microondas domésticos adaptados para la realización de las pruebas correspondientes [25].

En la actualidad, se ha desarrollado una instrumentación refinada y de gran precisión para síntesis química con microondas con el consecuente desplazamiento progresivo de los métodos usuales de calentamiento en el campo de la práctica académica y la producción industrial.

Un primer paso significativo en la producción de nanoestructuras de carbono por microondas se reportó en 1995 con las investigaciones de Ikeda T., Kamo T. y Danno M. [4], quienes lograron producir fullerenos a partir de un plasma de naftalina-nitrógeno a presión atmosférica con el uso de una cavidad coaxial cilíndrica. Cuatro años más tarde, se reportó la síntesis con microondas de fullerenos a partir de cloroformo.

Recientemente se han desarrollado técnicas de deposición química de vapor mejorado de plasma excitado con microondas para producir nanotubos de carbono y nanofibras alineados verticalmente, totalmente diferentes a las técnicas de producción vertical y horizontal en horno. Las deposiciones de plasma resultan muy estables, controlables y reproducibles, además de conducir a una producción de estructuras alineadas verticalmente a bajas temperaturas. Ya se han reportado avances en la síntesis de nuevas especies, entre las que se destacan la preparación bajo un plasma de una mezcla de metano, hidrógeno y nitrógeno a 720 °C de una red autoorganizada de carbono totalmente novedosa y diferente a las conocidas nanofibras o cables de nanotubos de carbono. Se trata de una red de carbono con una longitud que supera a 10 micras y un diámetro del orden de una micra, compuesta de una gran cantidad de nanotubos de carbono con diámetros comprendidos entre 20 y 100 nm. Con el uso de moléculas

biológicas como catalizadores, Yoshimura, Tanaka y Ueda [4], han producido nanoestructuras de carbono por deposición química de vapor de plasma excitado con microondas. Sobre un sustrato de níquel y el uso de 20% de  $CH_4$  y 80% de  $H_2$  a presión de 50 Torr se han obtenido nanotubos de carbono de pared múltiple y nanofibras con excelentes propiedades mecánicas. Igualmente, con la asistencia de metano e hidrógeno sobre un sustrato de níquel se ha logrado crecimiento de nanotubos de carbono a bajas temperaturas (520-700 °C) además de grafito, el uso de  $H_2$  y se han sintetizado nanofibras de carbono en forma de conos compuestos de láminas de grafito puro y puntas de longitudes del orden de los nanómetros. O. Kharissova [4]. y su grupo, con montajes experimentales simples, han producido por microondas nanotubos de carbono alineados verticalmente, aprovechando la capacidad del grafito para absorber microondas sin calentamiento previo.

Una estrategia de gran impacto en las tecnologías nanoelectrónicas es la síntesis directa de nanotubos de carbono sobre sustratos flexibles, la cual ha sido generalmente realizada por el método de deposición química de vapor, técnica que presenta limitaciones para la obtención de nanotubos de alta calidad con polímeros. En el 2002, Hong [4] propone una nueva alternativa de síntesis sobre sustratos de polímeros orgánicos haciendo uso de calentamiento de catalizadores por microondas. Esta técnica hace posible llevar la producción de arreglos con nanotubos a una fase de gran aplicabilidad tecnológica, específicamente en la producción de sistemas de emisión de campo.

Por lo anterior, el uso de radiación en el rango de las microondas como herramienta térmica para la síntesis orgánica ha jugado un papel fundamental en los últimos años debido a sus considerables ventajas frente a métodos convencionales.

## 1.5 SÍNTESIS VÍA MICROONDAS

Como se mencionó anteriormente, existen una serie de diversos métodos de producción de nanotubos de carbono, los cuales, a través de los años y gracias a los avances tecnológicos siguen desarrollándose, por ejemplo: la síntesis de nanotubos por radiación electromagnética no ha sido muy usada.

Al utilizar microondas para tal objetivo tiene la ventaja de que no hay contacto físico entre la muestra y la fuente de calor. También se tiene, a priori, que podría ser un buen método que se destaque por su limpieza (menor número de impurezas) sobre sus predecesores, así como su sencillez para ponerse en práctica. Este método se propone como una alternativa más económica para la producción de nanotubos de carbono [26]. La síntesis y preparación de las muestras para la síntesis de NTCs por irradiación de microondas usando un horno domestico como fuente de energía se muestra en detalle en el capítulo 2.

La producción de nanotubos de carbono con la asistencia de microondas, se proyecta como una alternativa favorable para atender las necesidades impuestas por la naciente era de la nanociencia y nanotecnología. En las tareas de solubilización e investigación de interacción controlada de los nanotubos de carbono con otras entidades, la producción juega un papel fundamental. De allí el gran interés que se ha despertado en el estudio de estrategias y métodos para conseguir la modificación por vía exohedral o endohedral de estas estructuras [25].

La radiación por microondas, además de ser una herramienta “limpia”, no presenta un comportamiento invasivo sobre la muestra bajo tratamiento. Esto motiva su uso para activar y acelerar reacciones químicas y procesos físicos.

Las microondas reducen las barreras cinéticas al modificar las energías de configuración permitiendo reducir los tiempos de reacción e incrementar el rango reactivo para más bajas temperaturas. Esta técnica permite además, en un solo paso, obtener nanotubos de carbono con nanopartículas sintetizadas *in situ* por reducción metal-ión durante la producción.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

#### 2.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y SÍNTESIS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Para la síntesis de NTCs se emplea un ámpula de cuarzo que soporta temperaturas de aproximadamente 1200 °C y que además es un material transparente a las microondas. Las ámpulas se limpiaron con detergente HYCLIN (detergente en polvo para limpieza de vidrio y otros materiales de laboratorio) en su interior para quitar residuos orgánicos en la superficie y así permitir un depósito homogéneo de los catalizadores. Una vez limpia el ámpula se deposita la mezcla de grafito-acetato de hierro al fondo de la ámpula, es importante mencionar que al ámpula se le realizó una estrangulación con el fin de facilitar el sellado de la misma en el momento de hacerle vacío (*fig.2.1-1*). Algunas de las muestras se sometieron a una molienda mecánica durante 4 minutos (antes de someter la mezcla a la irradiación de microondas) con un mortero de ágata con el fin de tener una mezcla más homogénea y así facilitar el proceso de síntesis, tal y como se discutirá en los resultados. En la tabla 2.1 se muestran las condiciones experimentales en que se prepararon las muestras.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales de preparación de las muestras para la síntesis de NTCs vía microondas.

No. de muestra	Tiempo de irradiación (min)	Masa de la mezcla (gr)	Molienda mecánica
1	5	0.05	No
2	10	0.05	No
3	15	0.05	No
4	5	0.1	Si
5	7	0.1	Si
6	10	0.1	Si
7	15	0.1	Si

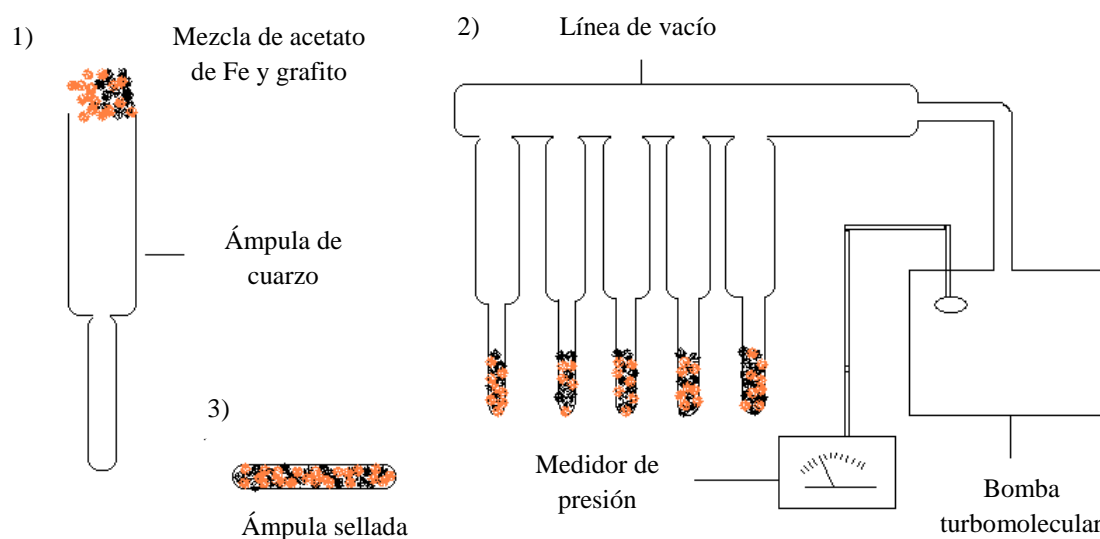


Fig. 2.1. Imagen que muestra el proceso de preparación de las muestra antes de ser sometidas a irradiación de las microondas.

Las muestras consistieron de una mezcla de acetato de hierro ( $(CH_3CO_2)_2Fe$  (99.999% de pureza, proveedor Sigma Aldrich) como agente catalítico y grafito en polvo (99.999% de pureza y tamaño de partícula menor a  $75 \mu m$ , proveedor Sigma Aldrich), ya que este es un material que absorbe las microondas sin necesidad de calentamiento previo y después de un determinado tiempo este se mantiene a una temperatura constante como se muestra en la *fig. 2.2*. Además que la energía de las microondas no es ionizante y por lo tanto no altera la estructura molecular de los compuestos que se calientan previéndose únicamente la activación térmica. Esto permite la posibilidad de procesar el grafito por irradiación de microondas [10].

El extremo abierto de las ámpulas se conecta a una línea de vacío (*fig. 2.1-2*) durante 15 minutos y se sella la estrangulación para finalmente obtener una ámpula con la mezcla en vacío (*fig.2.1-3*). La presión en las muestra se estima de aproximadamente  $1 \times 10^{-4}$  Torr (la línea se evacua con una bomba turbomolecular). Es importante mencionar que el empleo de esta línea de vacío acelera la preparación de las muestras ya que se pueden sellar hasta 5 ámpulas con el mismo tiempo, durante el cual se realiza vacío.

La obtención de nanotubos de carbono se llevó a cabo en un horno de microondas tipo doméstico como reactor, sus características se muestran en la tabla 2.2. En la *fig. 2.3* se muestra un esquema del experimento.



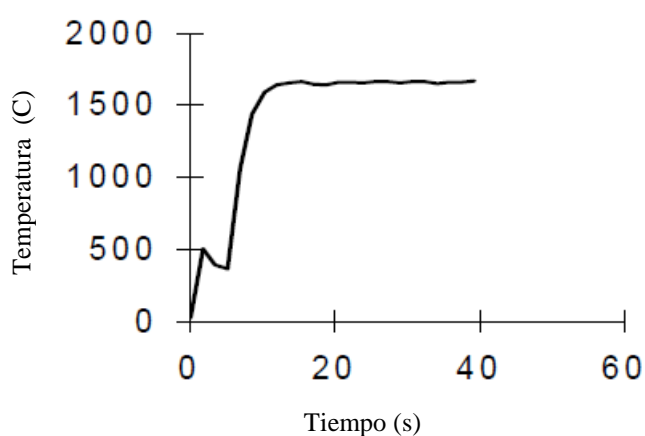


Fig. 2.2. Grafica que muestra la variación de la temperatura del grafito con respecto al tiempo de irradiación a las microondas, en donde se puede observar que después de un determinado tiempo la temperatura permanece constante.

Tabla 2.2. Características del horno empleado para la síntesis de nanotubos de carbono.

Horno	Potencia de salida (watts)	Frecuencia (GHz)	Longitud de onda $\lambda$ (cm)	Modelo	Marca
1	1000	2.45	12.5	MS-07425G	LG

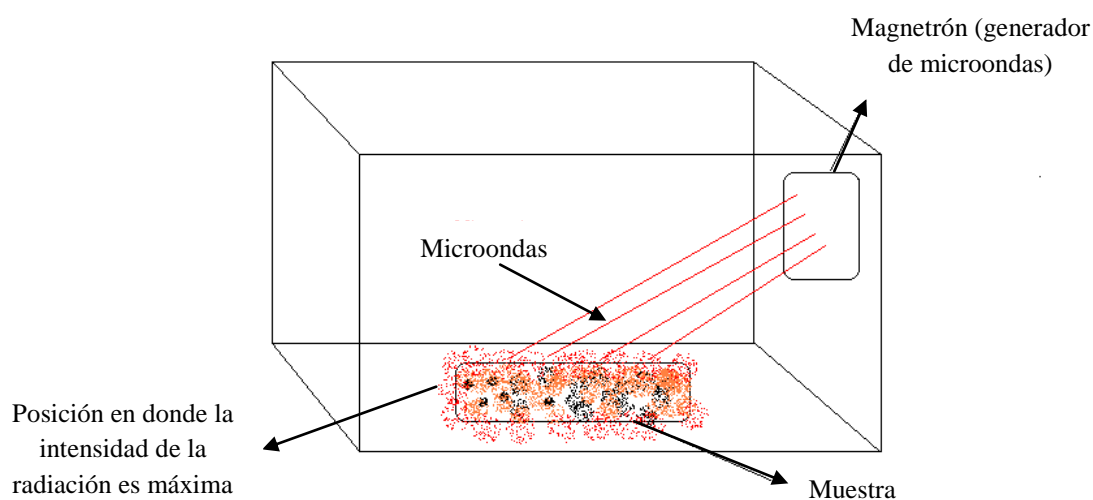


Fig. 2.3. Esquema del horno de microondas en donde se llevó a cabo la síntesis de nanotubos de carbono.

## **2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS**

Para la caracterización de las muestras se han empleado principalmente cuatro equipos, el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), Espectrómetro Raman y Difractómetro de Rayos X. A continuación se describirán las técnicas de análisis, así como también el procedimiento para la fabricación de las muestras estudiadas.

Después del descubrimiento de los NTCs, el esfuerzo inicial estuvo dirigido a la caracterización de estas estructuras cilíndricas. Aunque se emplean varios métodos para obtener información de la estructura de los nanotubos de carbono, las técnicas de microscopía y espectroscopia dominaron el campo ya que la resolución espacial obtenida a través de estas técnicas es compatible con las dimensiones de los NTCs [6].

### **2.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB), MICROSCOPIA ELECTRÓNICA EN MODO BARRIDO (STEM) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)**

La microscopía electrónica es una técnica semejante a la microscopía óptica, en el sentido que ocupa lentes electromagnéticas para enfocar y obtener una imagen magnificada de un objeto. Sin embargo, el fundamento físico es distinto, la microscopía óptica utiliza radiación electromagnética con longitudes de onda del rango visible. En cambio, la microscopía electrónica ocupa electrones como fuente de iluminación: dado que estos presenta dualidad onda partícula, es posible ajustar la longitud de onda de los electrones en función de la energía cinética que estos adquieran al ser acelerados por una diferencia de potencial. Las lente ocupadas, a diferencia de las lentes de vidrio en microscopía óptica, son lentes electromagnéticas cuya función es enfocar, colimar y tratar a los electrones a fin de obtener una imagen.

La longitud de onda de los electrones como ya se describió antes, puede controlarse según el voltaje de aceleración de estos y es posible obtener valores relativamente pequeños por lo que teóricamente se podría observar los mismos átomos. Desafortunadamente, las lentes electromagnéticas presentan aberraciones (cromática, esférica y astigmática) debido a la naturaleza de la interacción de los electrones con el campo magnético y esto limita el poder de resolución de un microscopio electrónico.

La microscopía electrónica nos permite la caracterización estructural, química, volumétrica y superficial de materiales a nivel micrométrico, nanométrico y atómico. En la *fig. 2.4* se ilustran los efectos de la interacción de los electrones con la materia. Estos, al aproximarse a alguno de los átomos que forma la muestra puede interaccionar

por fuerzas Coulombianas, ya sea con otro electrón ligado al núcleo o con el núcleo mismo. También es posible interactuar con la estructura de la muestra en cuyo caso los electrones pueden ser difractados o absorbidos.

Interacción de los electrones con la materia

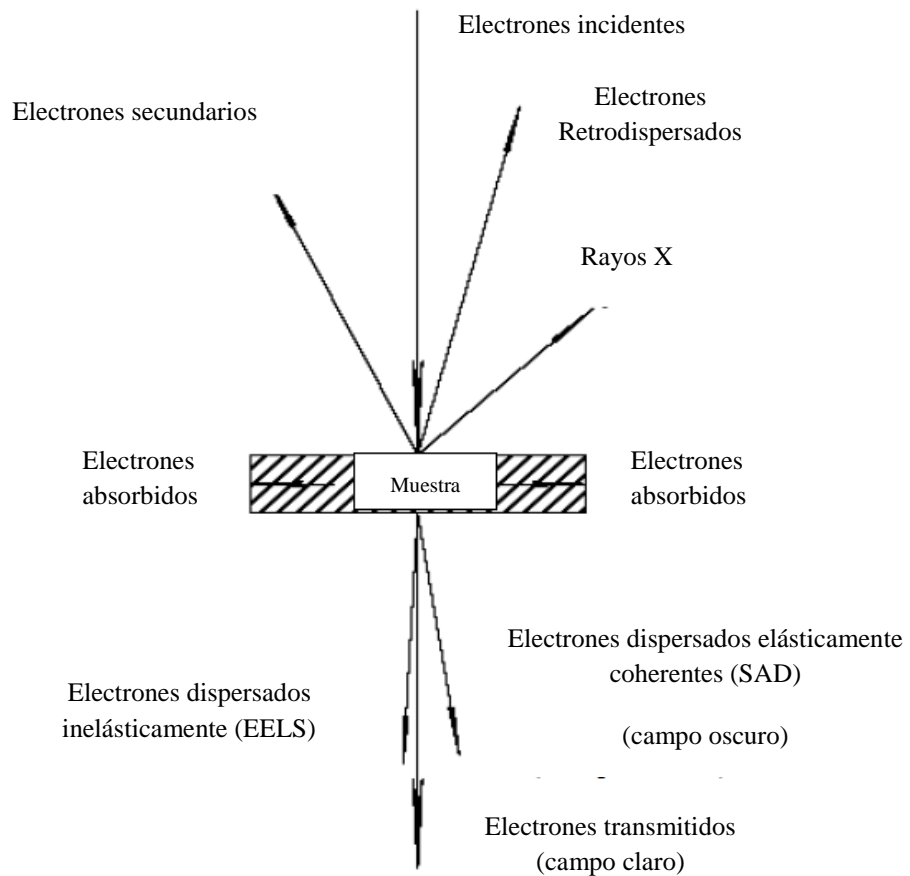


Fig. 2.4. Interacción de los electrones con la materia. Las señales producidas por un haz incidente son útiles para la caracterización de la muestra.

Si el electrón interactúa con otro electrón en la muestra, se pueden generar, ya sea electrones secundarios o rayos X, característicos del material del que esté constituida la muestra. En el primer caso el electrón incidente golpea a otro electrón dentro de la estructura de un átomo, arrancándolo, siendo este último el electrón secundario. Si el electrón secundario pertenece a una capa interna del átomo, el hueco provocado será sustituido por otro de una capa continua provocando con ello una cascada de electrones de las capas exteriores, de manera que en cada transición electrónica se producirá un fotón en el rango de longitud de onda de los rayos X, característico de los átomos que

conforman la muestra. Si el electrón interactúa con los núcleos, éste puede ser dispersado en un ángulo de  $180^\circ$ , lo que se conoce como un electrón retro-dispersado.

Dependiendo de la forma en que los electrones interactúan con la muestra, existen dos tipos de microscopia electrónica: Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia Electrónica de Transmisión.

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), utiliza electrones retro-dispersados y secundarios para formar la imagen de la muestra. El haz de electrones tiene energías en el rango de 5 a 30 keV. La imagen se construye barriendo la muestra con el haz incidente, de manera que en cada punto se generan electrones retro-dispersados y secundarios, los cuales son colectados formando con ello mapas de intensidad.

En algunas ocasiones el contraste no es suficiente para distinguir características presentes en la muestra por lo que es necesario tomar imágenes generadas ya sea con electrones retro-dispersados o con secundarios para obtener un mejor contraste. Es importante tomar en cuenta las propiedades eléctricas de la muestra, es decir si esta es conductora o no, debido a que esto afecta de manera directa la calidad de las imágenes. Si no es conductora, la muestra se cargará eléctricamente con lo que el poder de resolución disminuirá y la imagen no podrá enfocarse. En el peor de los casos, se perderán detalles importantes, presentando la imagen contrastes muy brillantes. Para eliminar esto, es necesario recubrir la muestra con un material conductor. Los nanotubos de carbono analizados en este trabajo con MEB se encontraban en polvo, el cual se fijó sobre un porta muestras.

En este trabajo las muestras para Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) fueron preparadas colocando directamente el polvo obtenido de la síntesis por irradiación de microondas sobre cinta de cobre adherida al porta muestras.

El equipo empleado en la caracterización de las muestras por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido es de la marca FEI, modelo Sirion el cual se ubica en el Departamento de Ciencias de Materiales de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN.

Las imágenes de transmisión en modo de barrido (usualmente conocido como modo STEM) obtenidas en un microscopio electrónico de barrido proporcionan regularmente información de la morfología y de la composición interna de una muestra suficientemente delgada (espesor menor a 100-200 nanómetros). Usualmente, la resolución de este tipo de imágenes puede ser mayor que la obtenida en la microscopia electrónica de barrido, lo mismo que la resolución espacial del análisis químico elemental que se determina por espectroscopia de rayos X. La técnica STEM-EDS permite realizar mapeos químicos de nanopartículas en donde se muestra la distribución

química de cada elemento. Para lograr este tipo de análisis se usa la técnica STEM, la cual converge el haz hasta un tamaño de 0.1 nm permitiendo analizar la muestra punto por punto sobre el área seleccionada. La convergencia del haz sobre la muestra genera una dispersión electrónica de ángulo muy grande con respecto al haz central. Estos electrones dispersados a gran ángulo, conocidos como dispersión de Rutherford, son colectados con un detector de campo oscuro. Así los elementos más pesados dispersan fuertemente (mayor contraste) comparado con los elementos ligeros (menor contraste)

La caracterización con este equipo se puede hacer a todo tipo de materiales que puedan ser preparados en forma de una muestra suficientemente delgada o que se encuentren en forma de partículas finas [27].

El equipo empleado en la caracterización de las muestras por la técnica de Microscopia Electrónica Transmisión en modo Barrido es de la marca FEI-Quanta 3D FEG, cabe aclarar que el equipo cuenta con un detector de campo oscuro adaptado para llevar a cabo las imágenes. El equipo se ubica en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.

La Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) utiliza electrones transmitidos, así como los difractados por los planos cristalinos de la muestra. El haz de electrones incidente tiene una energía de aproximadamente 100 a 400 keV, con lo cual se puede lograr un poder de resolución bastante grande debido a que la longitud de onda de los electrones es más pequeña que en la Microscopia Electrónica de Barrido. En Microscopia de Transmisión se ocupan dos lentes condensadoras que permiten la variación de apertura de iluminación y el área iluminada de la muestra. La distribución de intensidad de electrones después de interactuar con la muestra es proyectada a una pantalla fluorescente por medio de un sistema de lentes y aperturas.

La formación de la imagen se hace básicamente con tres lentes: la lente objetiva, la lente proyectora y la lente magnificadora, aunque los microscopios modernos contienen más lentes, ya sea para obtener un patrón de difracción o para corregir las aberraciones antes mencionadas. En MET, se requiere que la muestra sea muy delgada, del orden de magnitud de 5 a 500 nm [28].

Las muestras para Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) fueron preparadas mezclando directamente el polvo en dicloroetano y se colocó en ultrasonido durante una hora. Posteriormente se depositó una pequeña gota de la suspensión con nanotubos de carbono en una rejilla de Cobre (lacey carbón) para su observación por TEM. Se revisó inicialmente la muestra en un microscopio Tecnai F30 para verificar la buena preparación y dispersión de los nanotubos para su observación en el MET; como se observaron partículas relativamente grandes dentro de los NTCs (aprox. 70 nm de ancho

por 150 nm de largo) se hizo una prueba de difracción de área selecta (SA) en una partícula envuelta en un NTC observando un patrón de difracción de puntos definido, pero fuera del eje de zona (no fue posible orientar el patrón pues la rejilla se colocó en el portamuestras de inclinación sencilla). Después de haber verificado una buena preparación de muestras se procedió a su observación en el MET para lograr mejor resolución de imagen y definir mejor el patrón de difracción de electrones utilizando haz paralelo.

El equipo empleado en la caracterización de las muestras por la técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión es de la marca FEI-Titan 80-300 con correcciones de aberración esférica (Cs TEM). El equipo antes descrito se ubica en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

### **2.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN**

La espectroscopía Raman proporciona información detallada sobre la estructura geométrica, electrónica y vibracional de los NTCs, por tanto se pueden diferenciar los diferentes tipos, para que el resultado de la exploración sea lo más completo posible se requiere de varios láseres. Además por ser una técnica no destructiva puede utilizarse en la caracterización de NTCs montados en dispositivos. Por todo esto se puede afirmar que la espectroscopia Raman se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas en el estudio y caracterización de NTCs, especialmente de los de pared única.

El proceso de dispersión inelástica Raman puede ilustrarse en tres pasos: (1) un electrón es excitado de la banda de valencia a la de conducción mediante absorción de un fotón; (2) el electrón excitado es dispersado emitiendo (o absorbiendo) un fonón; y (3) el electrón se relaja a la banda de valencia emitiendo un fotón. El estado final tiene mayor (menor) energía que el estado fundamental exactamente en la cantidad de energía correspondiente a un fonón. En el proceso total tiene que haber conservación de energía.

La *fig. 2.5* muestra los espectros Raman de distintos materiales de carbono con hibridación  $sp^2$ , incluidos NTCs (SWNTs y MWNTs), excitados con un laser de 1.58 eV de energía. El espectro Raman de NTCs presenta una banda a  $1581\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica para nanotubos de pared múltiple y es la llamada banda G0 del grafito [29]. Otra banda característica (G+) para nanotubos de pared simple se presenta en  $1600\text{ cm}^{-1}$  [30].

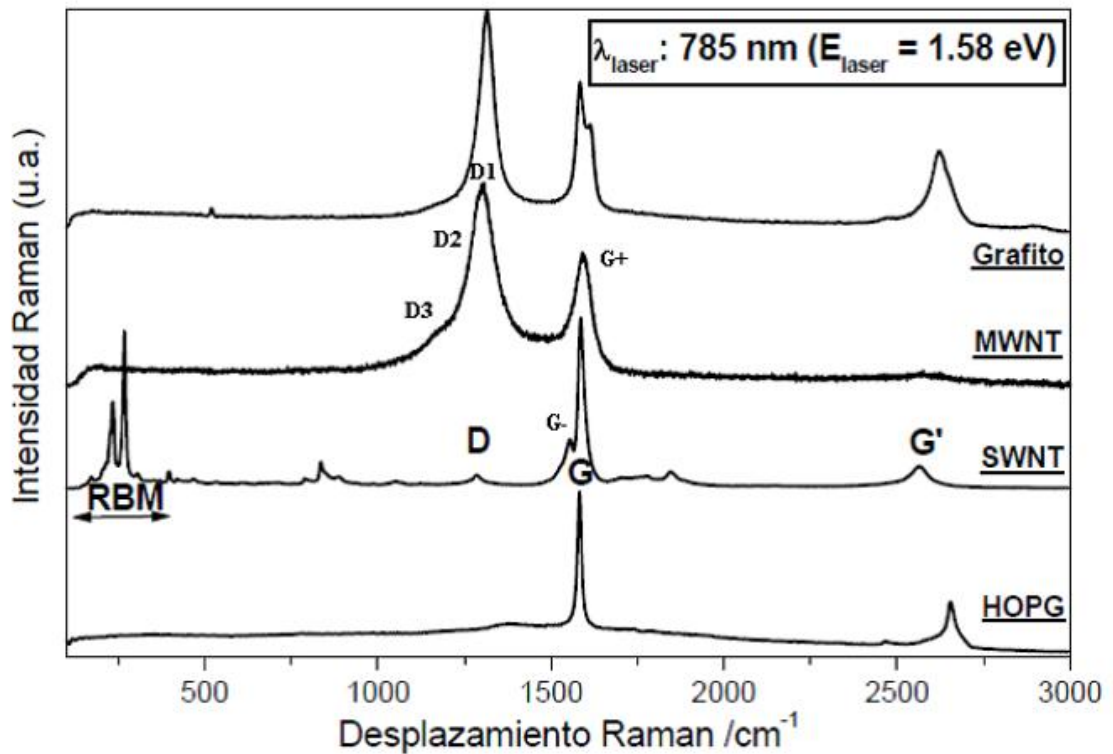


Fig. 2.5. Espectro Raman de NCTs de pared única (SWNT) (CNI Technology Co.) y de pared múltiple (MWNT), comparados con los espectros Raman del grafito HOPG y del grafito policristalino.

En el espectro Raman para SWNTs también se observa otra banda llamada G-, que está asociada a la vibración de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del nanotubo de carbono. La forma de los picos G- cambia dependiendo de si la señal se debe a SWNTs semiconductores o metálicos. En el primer caso, el pico es simétrico y puede modelarse con una lorenziana, mientras que si el SWNT es metálico, la forma del pico es ancha y asimétrica (con una larga cola a bajas frecuencias) y puede modelarse con una curva Breit-Wigner-Fano [31].

En los espectros mostrados en la *fig. 2.5* se observa que existe una banda intensa, esta es la llamada banda D (desorden inducido). Esta banda no es permitida en Raman en el caso de una lámina perfecta e infinita de grafito, pero la presencia de vacancias, defectos, tamaño finito de la red, en suma, la pérdida de simetría traslacional en la red 2D del grafito hace que pueda observarse en el espectro Raman. Por su parte, el espectro Raman de MWNTs muestra bandas D y G0, aunque con anchos medios (FWHM) diferentes de las del grafito cristalino [29].

En los materiales de carbono, hay algunas señales Raman cuyas frecuencias cambian con la energía del láser de excitación, este comportamiento se llama dispersivo. Un ejemplo típico es la banda D<sub>1</sub> a 1350 cm<sup>-1</sup> cuya frecuencia cambia por 52 cm<sup>-1</sup> cuando la energía del láser cambia por 1eV [32]. Otra banda característica (D<sub>2</sub>) para nanotubos de

pared múltiple se presenta a  $1290\text{ cm}^{-1}$  [33]. Como ya se había mencionado, la banda  $D_1$  es indicadora de defectos en las paredes de los nanotubos de carbono, de manera que de la relación de intensidades entre las bandas D y G se puede extraer información sobre la densidad de defectos [29].

Los modos de segundo orden presentan otras bandas como la  $G'$  que al igual que la banda D presentan un fuerte comportamiento dispersivo en función de la energía del láser de excitación (como indican las líneas discontinuas de la *fig. 2.6*) si bien en los NTCs la relación de dispersión se aleja de la linealidad observada en los carbonos  $sp^2$ . En los estudios Raman realizados en NTCs aislados se ha podido comprobar que esta desviación del comportamiento lineal pone una vez más en evidencia la importancia de la estructura 1D en estos sistemas y que el acoplamiento entre electrones y fonones en condiciones de resonancia depende tanto del diámetro como de la quiralidad de los NTCs resonantes.

Debido a la mayor dispersión de la banda  $G'$  y a que es menos sensible a defectos que la banda D, ha sido más utilizada en estudios de nanotubos de carbono aislados para extraer información altamente apreciada sobre la magnitud de la anisotropía de los niveles de equi-energía electrónicos y fonónicos en las proximidades del punto K de la zona de Brillouin, efecto que en inglés se conoce como “*trigonal warping effect*”. Este efecto da lugar a que la banda  $G'$  que presenta un sólo máximo en materiales grafiticos, a veces aparezca como doblete en espectros Raman de SWNTs aislados, ya sean metálicos o semiconductores.

La frecuencia, intensidad y anchura de las bandas D y  $G'$  no solamente aportan información sobre la estructura electrónica y fonónica de los NTCs, sino que, además, tales propiedades espectrales varían dependiendo de las condiciones mecánicas de tensión por estiramiento o compresión, y la temperatura a que se encuentren sometidos los NTCs. Esta información es especialmente relevante en el caso de materiales compuestos (*composites*) basados en NTCs, que son añadidos al material original con objeto de modificar sus propiedades mecánicas, eléctricas, etc. En este caso las bandas D y  $G'$  de dichos NTCs en el espectro Raman del material compuesto, se convierten en un sensor de alta sensibilidad, a nivel microscópico, de las condiciones de tensión por estiramiento o compresión a que se encuentran sometidos los mismos una vez dispersados en el *composite*. Ya es una realidad la inclusión de NTCs en materiales textiles y/o poliméricos que hayan de soportar fuertes tensiones, por ejemplo, debido a cambios de presión o temperatura. Las variaciones observadas en las bandas Raman de los NTCs, tras someter el material al oportuno tratamiento, permite concluir acerca del efecto que el mismo ha tenido sobre el material y estimar tensiones residuales a nivel microscópico en distintas partes del material [29].



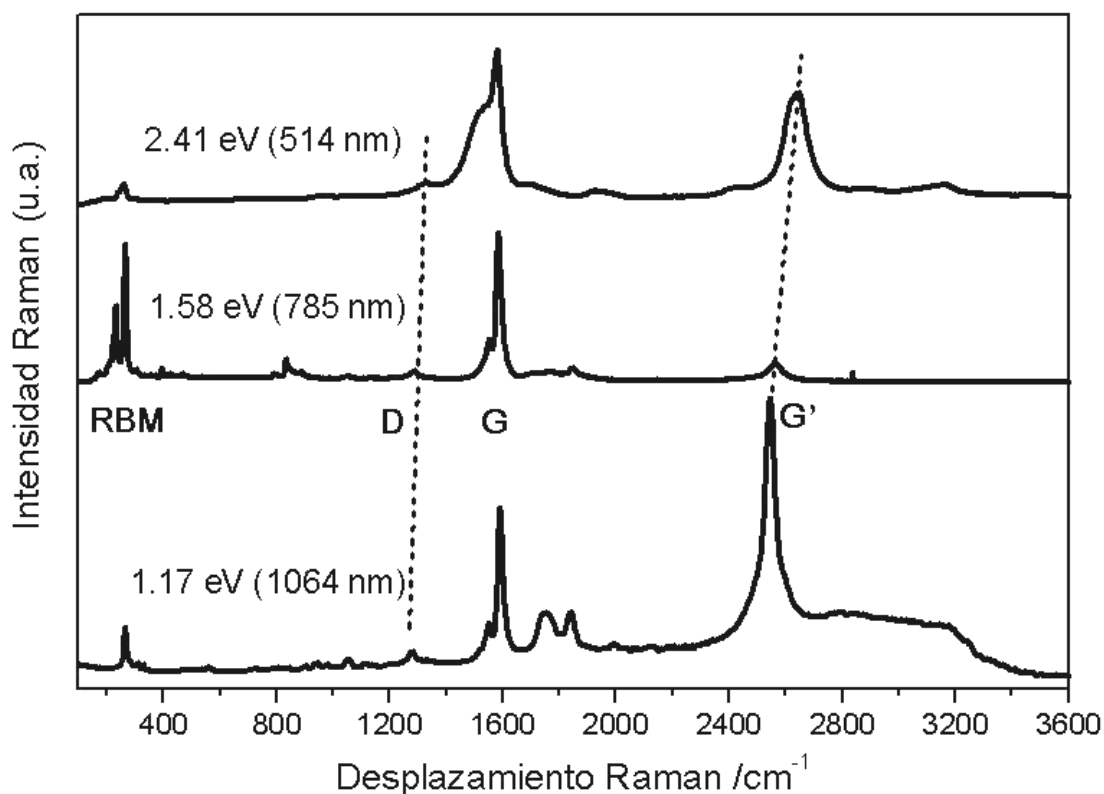


Fig. 2.6. Espectros Raman de NTCs, excitados con 3 láseres de diferentes energías y normalizados a la altura de la banda G. Las líneas discontinuas indican el comportamiento dispersivo de las bandas D y G'.

Los Espectros Raman fueron medidos a temperatura ambiente con el equipo Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, el cual cuenta con 3 laser de 532, 633 y 785 nm de longitud de onda como fuente de excitación. El equipo se ubica en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.

Las muestras se analizaron directamente del polvo de la síntesis, es decir no tuvo una preparación especial de las muestra, lo cual es una de las ventajas al realizar análisis de muestras con esta técnica.

### 2.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica versátil, no destructiva que revela información detallada acerca de la composición química y estructura cristalográfica de los materiales. Ha sido extensamente utilizada desde su descubrimiento en 1912 por Laue, Friedrich y Knipping, y su posterior desarrollo por W. H. Bragg y W. L. Bragg. En años sucesivos, el descubrimiento de la difracción de rayos X dio origen al desarrollo de otras técnicas como la difracción de electrones y de neutrones, conceptualmente muy similares y también tremendamente útiles en el análisis cristalográfico. La difracción de

los rayos X por la materia cristalina se basa en el hecho de que cuando la radiación electromagnética alcanza un electrón cargado, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. La interacción radiación-materia da lugar a dispersión tanto elástica (sin pérdida de energía ni cambio de longitud de onda) como inelástica. En el caso de los rayos X la mayor parte de la dispersión es elástica. En aquellas direcciones en las cuales la interferencia de la radiación dispersada por cada uno de los átomos de la red sea constructiva se producirá un máximo de difracción. Las condiciones geométricas en las cuales se produce este máximo de difracción vienen descritas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar de la familia de planos con índices de Miller ( $hkl$ ) y  $\theta$  el ángulo de incidencia, tal y como se muestra en la *fig.2.7* [34].

En este trabajo solo se realiza un análisis cualitativo. El cual es una de las principales aplicaciones de la DRX en las diferentes ramas de estudio de los sólidos. Ante todo, debemos aclarar cuál es la información que proporciona comparada con otras técnicas, para lo cual es importante recordar el concepto de fases de la termodinámica: fase = volumen dentro del cual las propiedades intrínsecas del material son las mismas, claro está, las cristalitas entre ellas. Entonces en la definición de una fase aparece implícito el acomodo espacial de los átomos en los materiales, por lo que se trata de un grado de complejidad superior al de una simple composición química y con un mayor peso fundamental en las propiedades del material.

El objetivo del análisis cualitativo es indentificar la fase o fases presentes en un patrón de difracción de rayos X, por comparación con patrones de una colección (biblioteca) de patrones que conforman una base de datos. Los fundamentos del método son los siguientes:

- 1) Las posiciones de los máximos y sus intensidades relativas dependen de la periodicidad y posiciones de los átomos en la celda unitaria.
- 2) Cada sustancia posee una distribución característica de sus átomos, esto da como resultado que su patrón de difracción es único, no existiendo dos sustancias que posean exactamente el mismo patrón de difracción. Por lo tanto si se tienen dos difractogramas iguales, ambos corresponden a la misma sustancia.

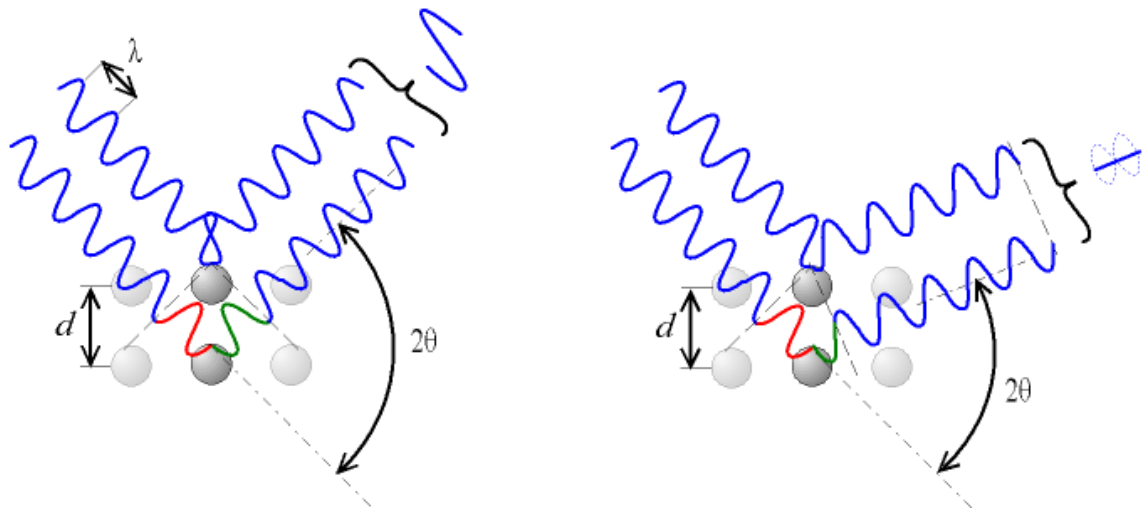


Fig. 2.7. Condición para que se produzca difracción de Bragg. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta$ , donde:  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Cuando el ángulo de desviación es  $2\theta$ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

Hanawalt y colaboradores iniciaron la tarea de construir una colección de patrones de difracción de sustancias desconocidas (1936), sin embargo, la ASTM fue quien publicó por primera vez la colección de datos de DRX en 1941. El patrón de difracción es una huella dactil de cada sustancia cristalina y se puede encontrar en forma de gráfico o de tarjetas de datos para fines de comparación con difractogramas experimentales de sustancias desconocidas [35].

Los difractogramas fueron medidos con el equipo DRX PANalytical Modelo XPert PRO el cual cuenta con una fuente de rayos X de Cu con una longitud de onda de  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ . El equipo se ubica en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.

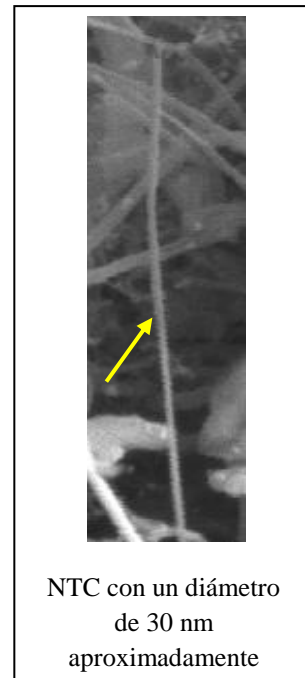
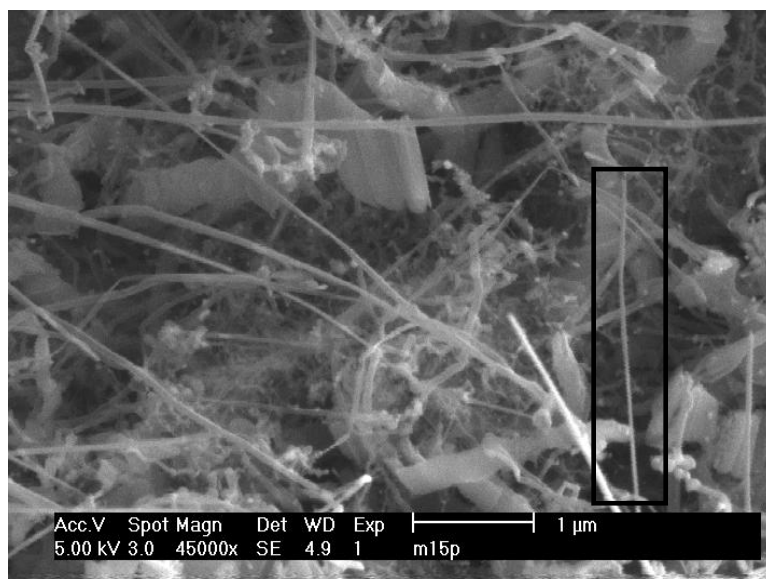
# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

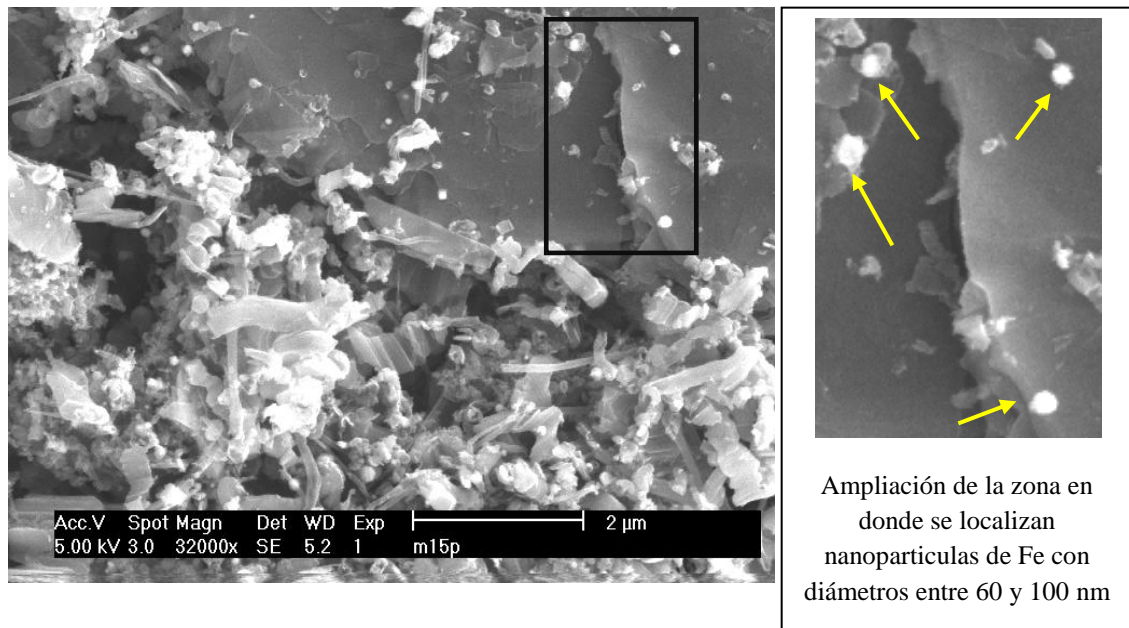
### 3.1 CARACTERIZACIÓN POR MEB

#### 3.1.1 Muestra 1

Las figuras 3.1.1 (a) y 3.1.1 (b) muestran imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), las cuales fueron tomadas con electrones secundarios. Los nanotubos de carbono, crecieron en una ámpula de cuarzo, con un tiempo de irradiación a las microondas de 5 minutos, en esta muestra y en las subsecuentes se realizó vacío con una bomba turbomolecular durante 15 minutos. En la *fig.3.1.1 (a)* se pueden observar NTCs crecidos de forma aleatoria. También se puede observar NTCs rectos, lo cual podría ser un indicativo de la buena calidad estructural de los mismos con pocos defectos, por ejemplo vacancias [36]. Los diámetros medidos de los NTCs de esta imagen se encuentran entre 14 y 60 nm. Cabe mencionar que los diámetros fueron medidos con un programa de procesamiento de imágenes (Image J). La *fig.3.1.1 (b)* muestra que no todo el grafito ha reaccionado, además de estar presentes algunos NTCs, se encuentran presentes nanopartículas de hierro con un diámetro de 60 a 100 nm.



*Fig. 3.1.1 (a).* Imagen de MEB de la muestra 1. Se puede observar NTCs rectos con un diámetro entre 14 y 60 nm aproximadamente, a la derecha ampliación de la zona marcada.



*Fig. 3.1.1 (b).* Imagen de MEB de la muestra 1. Se puede observar zonas en las cuales se presenta grafito sin reaccionar a la irradiación de microondas, además de partículas catalizadoras de Fe con un diámetro entre 60 y 100 nm.

### 3.1.2 Muestra 2

Las figuras 3.1.2 (a) y 3.1.2 (c), muestran imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido. Esta muestra se preparó con un tiempo de 10 minutos de irradiación de microondas, ver tabla 2.1. En la *fig. 3.1.2 (a)* se pueden observar NTCs que crecieron de manera aleatoria, los cuales presentan diámetros entre 30 y 60 nm. También se puede observar que los NTCs muestran una mayor cantidad de defectos estructurales que los de la muestra 1 debido a su curvatura, lo cual podría deberse a conexiones en forma de codos en la estructura del NTC por un cambio en la distancia entre átomos de carbono, (*fig. 3.1.2 (b)*) ó posiblemente a vacancias que generan curvatura en los NTCs [36]. La *fig. 3.1.2 (c)* muestra tapetes de NTCs con un ancho de 7000 nm y con un área superficial de aproximadamente  $7 \times 10^9 \text{ nm}^2$ . La forma alineada de estos NTCs se debe a que partículas catalizadoras de Fe se nuclean en las paredes del ámpula de cuarzo, el cual realiza la función de sustrato y a partir de ahí comienza la formación de los NTCs como crecimiento tipo base o tipo punta o una combinación de estas [37].

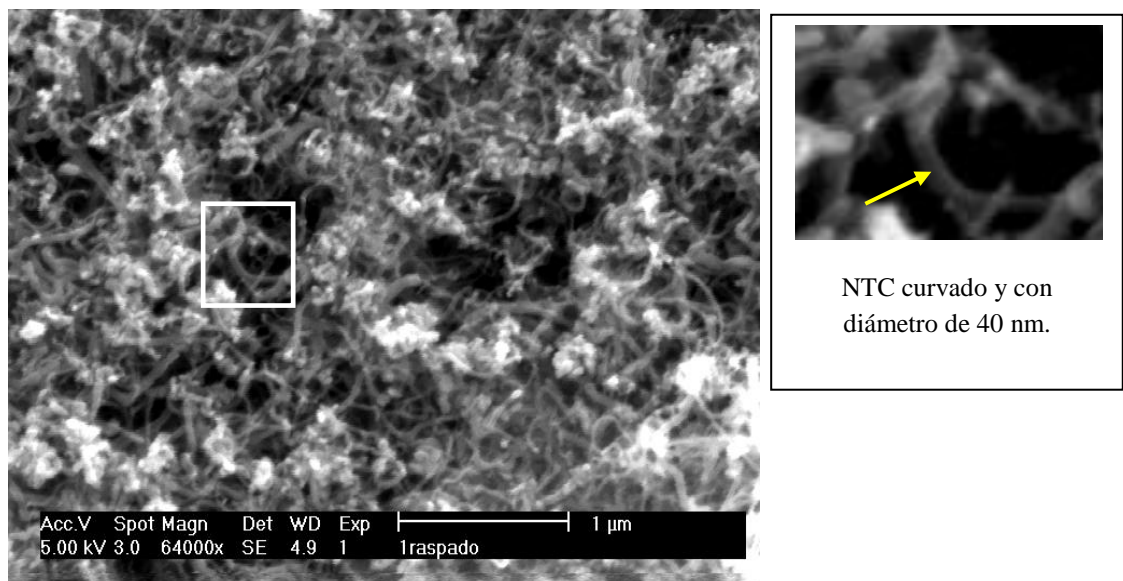


Fig. 3.1.2 (a). Imagen de MEB de la muestra 2 en la cual se pueden observar NTCs crecidos aleatoriamente con un diámetro entre 30 y 40 nm.

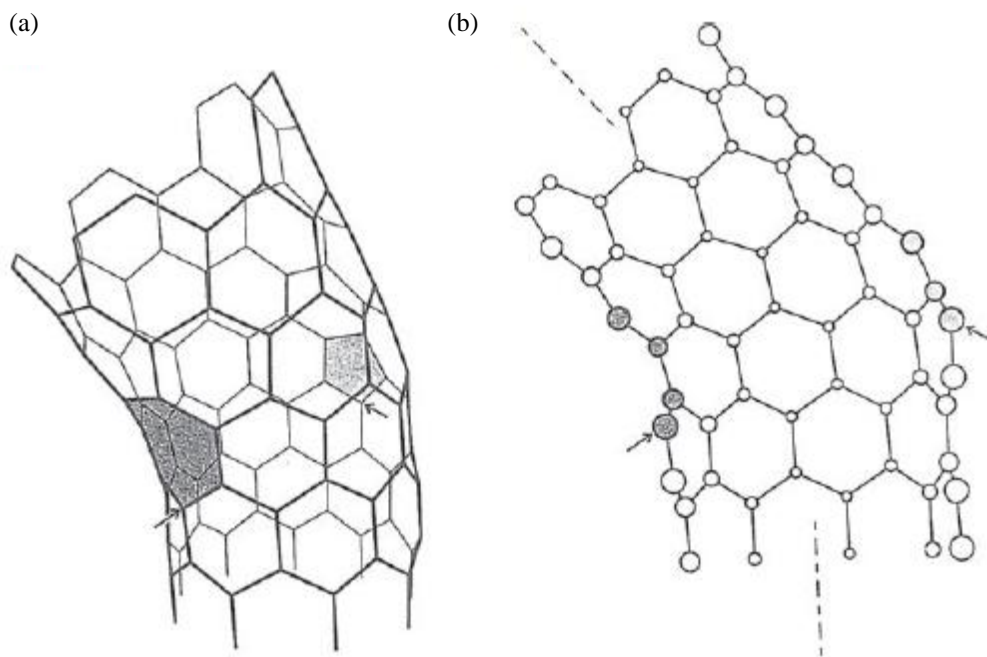


Fig. 3.1.2 (b). Imagen que muestra una conexión en forma de codo entre un nanotubo de carbono tipo (a) armchair (5,5) y un (b) zigzag (9,0).

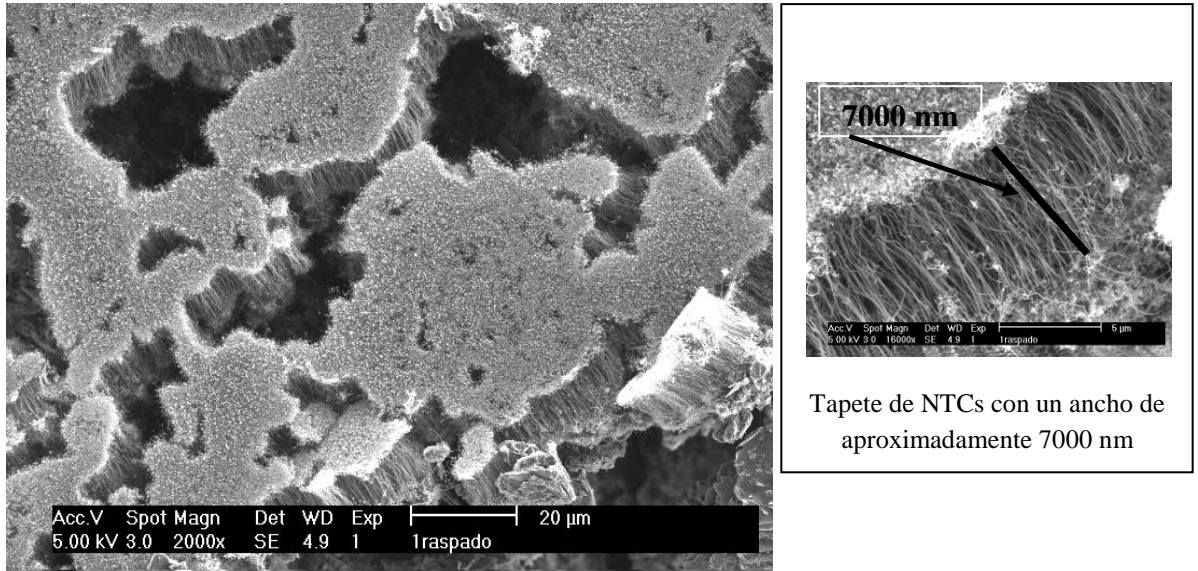
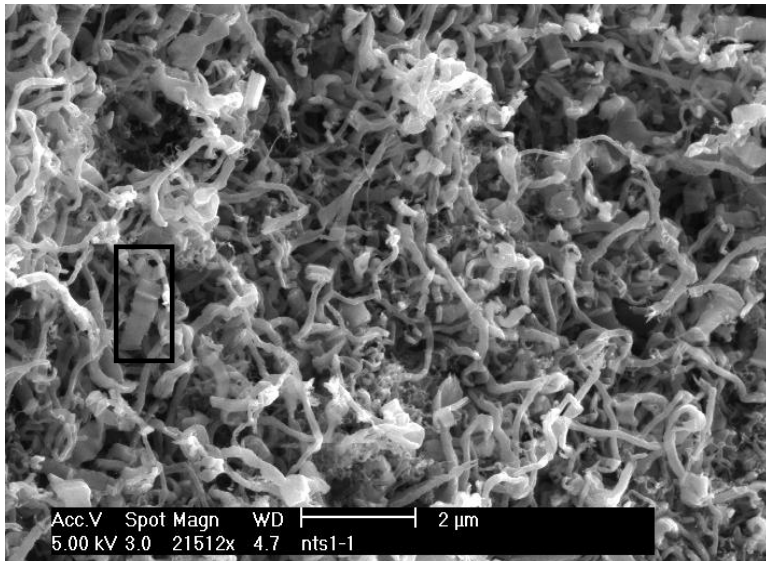


Fig. 3.1.2 (c). Imagen de MEB de la muestra 2 en donde se muestran NTCs crecidos de forma alineada con un diámetro entre 30 y 60 nm.

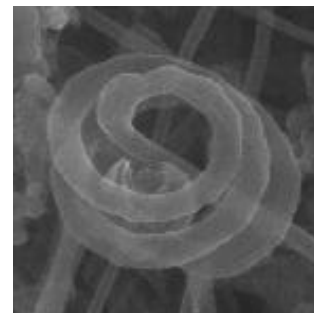
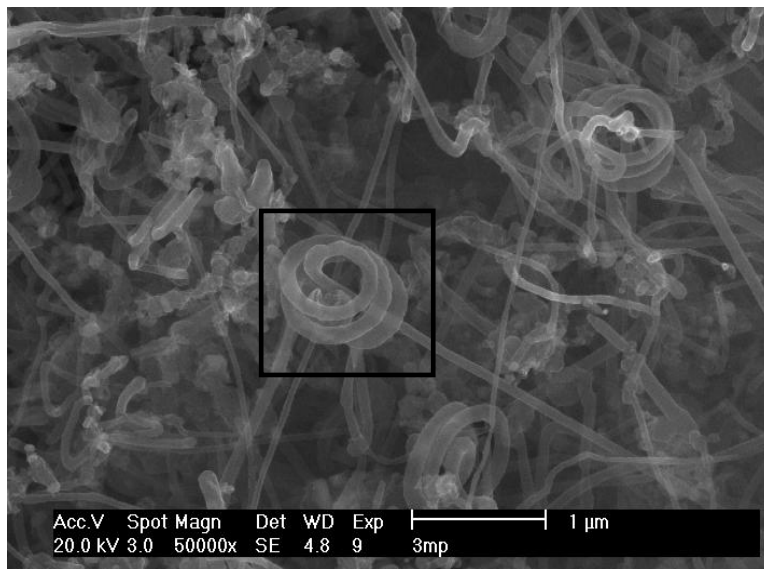
### 3.1.3 Muestra 3

Esta muestra se sometió a la irradiación de las microondas durante 15 min. En la *fig.* 3.1.3 (a) se pudo resaltar a primera instancia que las nanoestructuras tubulares aumentan de diámetro (entre 60 y 200 nm) con el incremento del tiempo de irradiación. Es importante destacar que este tipo de nanoestructuras tubulares podrían ser nanofibras de carbono o manojos de NTCs debido a las dimensiones de estas, aunque el límite de diámetros entre nanotubos de carbono y nanofibras de carbono aun no está definido, es decir, depende del método de síntesis (por ejemplo en CVD se han reportado nanotubos de carbono de pared múltiple con un diámetro de hasta 240 nm) y de la temperatura de síntesis, sin embargo en este trabajo se toma el límite mencionado en la literatura, es decir, para nanotubos de carbono el diámetro se toma entre 0.4 y 50 nm y para nanofibras de carbono entre 50 y 500 nm [29]. También se puede observar que además de la existencia de NTCs existen otro tipo de estructuras, tales como listones de grafito con un ancho de aproximadamente 375 nm. La *fig.* 3.1.3 (b) se pueden observar lo que pueden ser nanofibras de carbono o manojos de NTCs que tienen forma de espiral parecida a un cable de teléfono, esto se le puede atribuir a la presencia de vacancias ó la inclusión de anillos pentagonales o heptagonales que causan tal curvatura [38]. Es importante notar que el incremento en la curvatura de los NTCs también podría deberse al aumento en el tiempo de irradiación a las microondas. Los diámetros de estas nanoestructuras tubulares de carbono se encuentran entre 50 y 100 nm.



Amplificación de un listón de grafito con un ancho de aproximadamente 375 nm.

Fig. 3.1.3 (a). Imagen de MEB de la muestra 3 en donde se puede observar un aumento en el diámetro de los NTCs, además de otro tipo de estructuras tales como listones de grafito con un ancho de aproximadamente 375 nm.



Amplificación de posibles nanofibras de carbono o manojos de NTCs crecido en forma de espiral

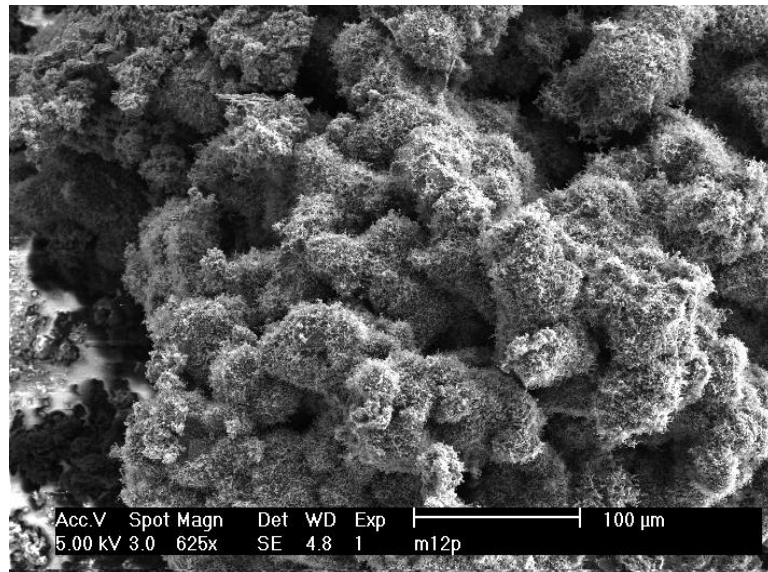
Fig. 3.1.3 (b). Imagen de MEB de la muestra 3 en donde se observan nanofibras de carbono o manojos de NTCs en forma de espiral debido posiblemente a la presencia de anillos pentagonales o heptagonales.



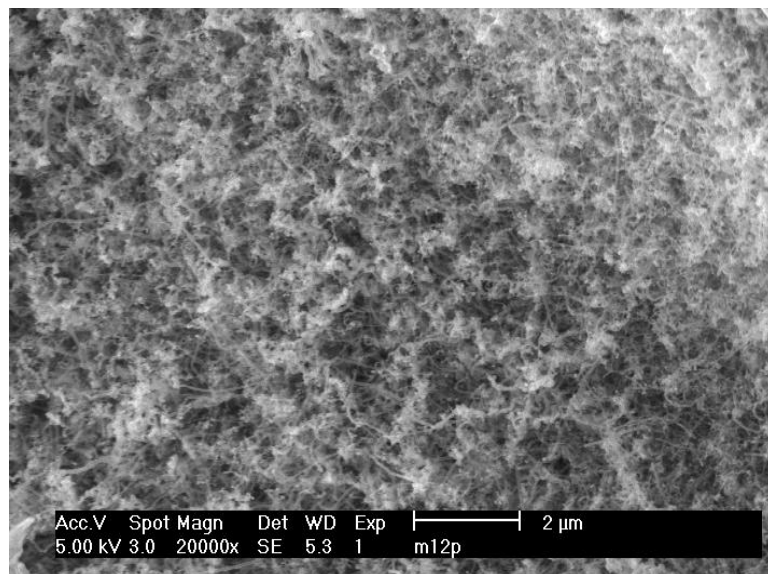
#### 3.1.4 Muestra 4

En busca de las condiciones ideales para la producción de nanotubos de carbono se hace una molienda mecánica de la mezcla de grafito y acetato de hierro en polvo usando un mortero tipo “*agata*” con el doble de cantidad (en peso de la mezcla) que las muestras 1, 2 y 3. Es importante resaltar que la molienda se realizó antes de someter a las muestras a la irradiación de microondas.

Las figuras 3.1.4 (a) - 3.1.4 (c) muestran imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido. La mezcla acetato de hierro y grafito fue molida durante 4 minutos y posteriormente depositada en él ampula de cuarzo para hacer vacío en ella y finalmente sellarla. Esta ampula se somete a la irradiación de las microondas durante 5 minutos. En la *fig.* 3.1.4 (a) se puede observar zonas de conjuntos de NTCs distribuidos de manera aleatoria, lo cual es indicativo de que un mayor porcentaje de material reaccionó a la irradiación de microondas en comparación al de la muestra 1 (ver *fig.* 3.1.1 (b)) que fue sintetizada con el mismo tiempo de irradiación. La *fig.* 3.1.4 (b) muestra una ampliación de la *fig.* 3.1.4 (a) en donde se muestra NTCs que crecieron de forma aleatoria. Los diámetros de los NTCs para esta muestra se encuentran en un rango entre 25 y 35 nm en su mayoría. La *fig.* 3.1.4 (c) muestra que los NTCs sintetizados con este tiempo de exposición a las microondas no están enroscados (como los de la muestra 3) lo cual podría ser un indicativo de la calidad estructural de los mismos, sin embargo también se puede notar la presencia de carbono amorfo así como de partículas catalizadoras pero en una cantidad mucho menor a la de las muestras anteriores (1, 2 y 3).



*Fig. 3.1.4 (a).* Imagen de MEB de la muestra 4 en donde se observan conjuntos de NTCs crecidos de manera aleatoria.



*Fig. 3.1.4 (b).* Imagen de MEB de la muestra 4 en donde se observa una amplificación de los conjuntos de NTCs distribuidos aleatoriamente de la fig. 3.1.4 (a).

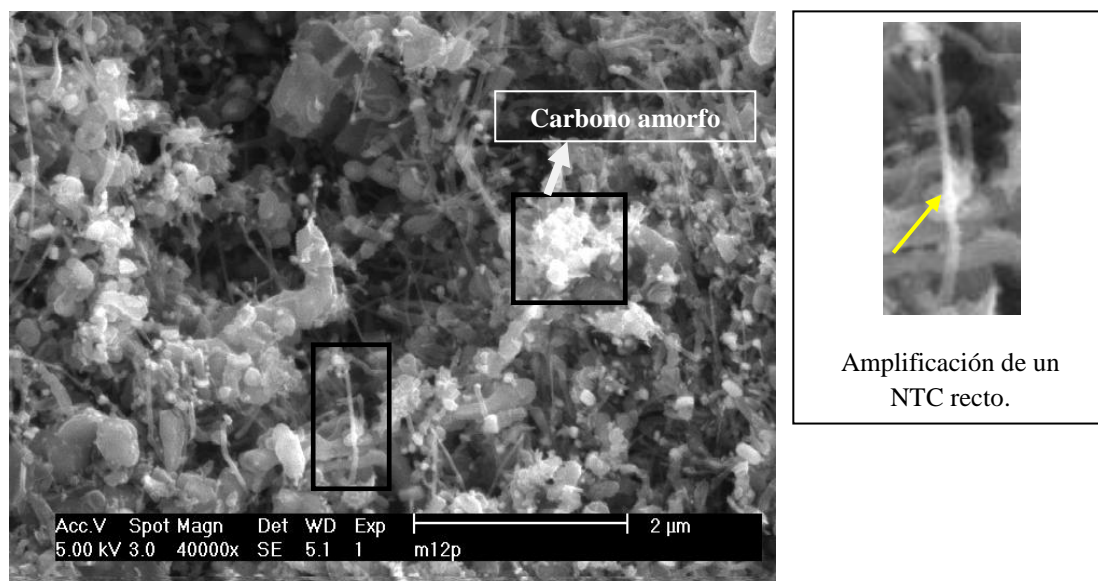
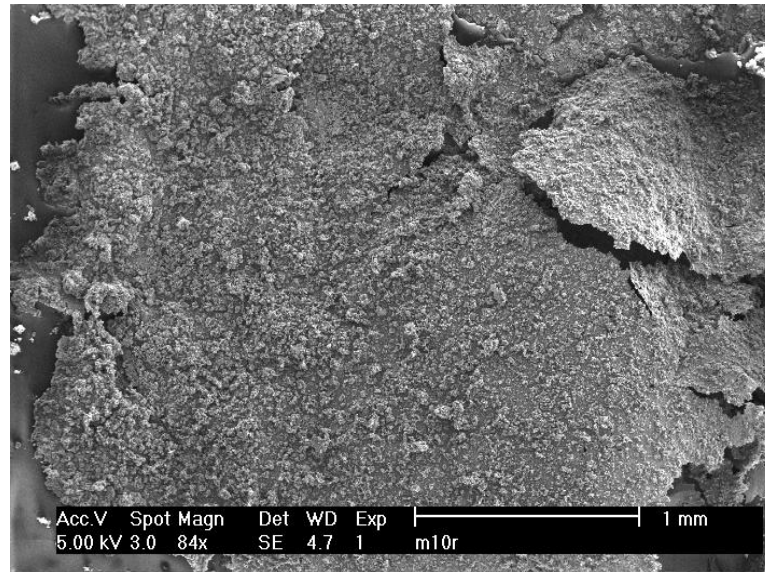


Fig. 3.1.4 (c). Imagen de MEB de la muestra 4 en donde se observan NTCs rectos, además de la presencia de carbono amorfo y partículas catalizadoras.

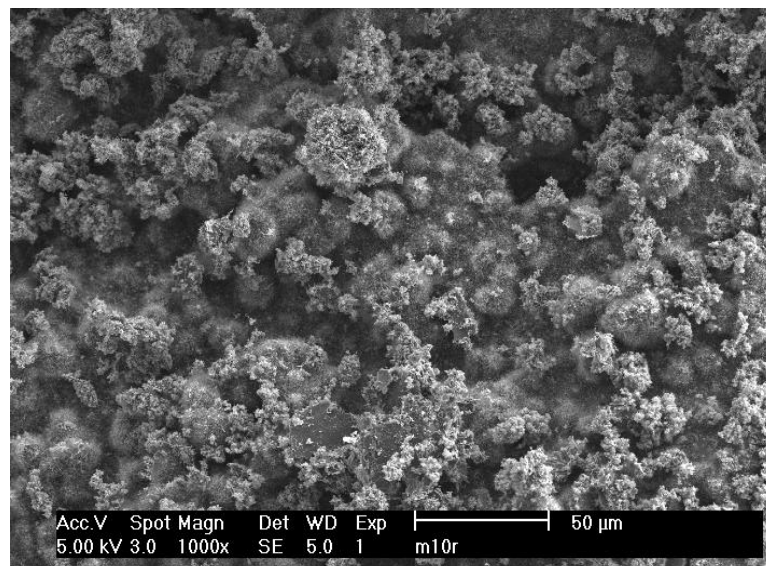
### 3.1.5 Muestra 5

Las figuras 3.1.5 (a) - 3.1.5 (d) muestran imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido, las cuales fueron tomadas con electrones secundarios. Esta muestra también fue sometida a una molienda durante 4 minutos y posteriormente irradiada a las microondas durante 7 minutos. En la *fig.* 3.1.5 (a) se puede observar una placa de NTCs de aproximadamente  $9 \text{ mm}^2$  de área, lo cual es representativo que para estas condiciones de síntesis el material reacciono de la mejor manera, es decir produciendo una mayor cantidad de NTCs a diferencia de las muestras anteriores. Es importante mencionar que las muestras 1-3 se prepararon con diferentes condiciones que las muestras 4 y 5, sin embargo lo que se buscaba era precisamente las condiciones en las cuales se produjera la mayor cantidad de NTCs. La *fig.* 3.1.5 (b) muestra conjuntos de NTCs que crecieron de forma aleatoria. La *fig.* 3.1.5 (c) presenta un acercamiento de la *fig.* 3.1.5 (b). En la *fig.* 3.1.5 (d) se muestra una imagen en donde se pueden observar partículas de hierro en la punta de los NTCs (los cuales podrían seguir el mecanismo de crecimiento tipo punta), pero por otro lado la caracterización con STEM (la cual se presentara en la siguiente sección) revela que pueden estar presente también el mecanismo de crecimiento tipo base. Los diámetros de los nanotubos de carbono para esta muestra se encuentran entre 30 y 40 nm en su mayoría, logrando así con estas condiciones de síntesis un rango menor entre los diámetros de los NTCs, lo cual es de suma

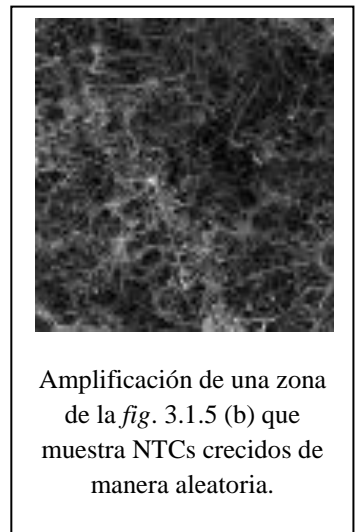
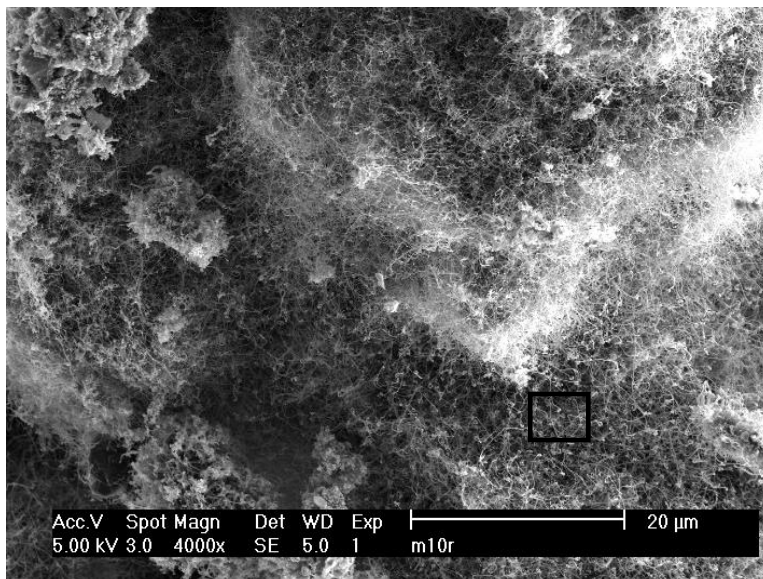
importancia en la síntesis de NTCs ya que las propiedades físicas de estos dependen fuertemente de su diámetro.



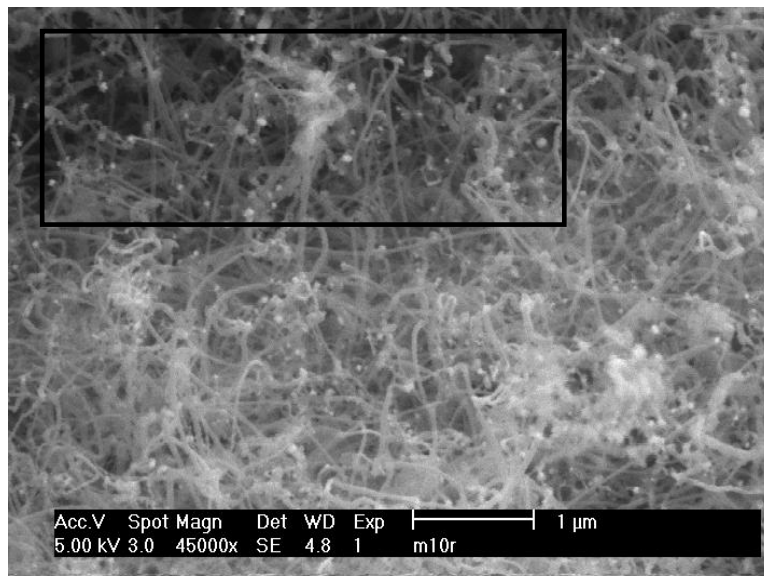
*Fig. 3.1.5 (a).* Imagen de MEB de la muestra 5 que muestra placas con un área de aproximadamente 9 mm<sup>2</sup>, la cual contiene NTCs crecidos de manera aleatoria.



*Fig. 3.1.5 (b).* Imagen de MEB de la muestra 5 en donde se puede observar conjuntos de NTCs crecidos de manera aleatoria.



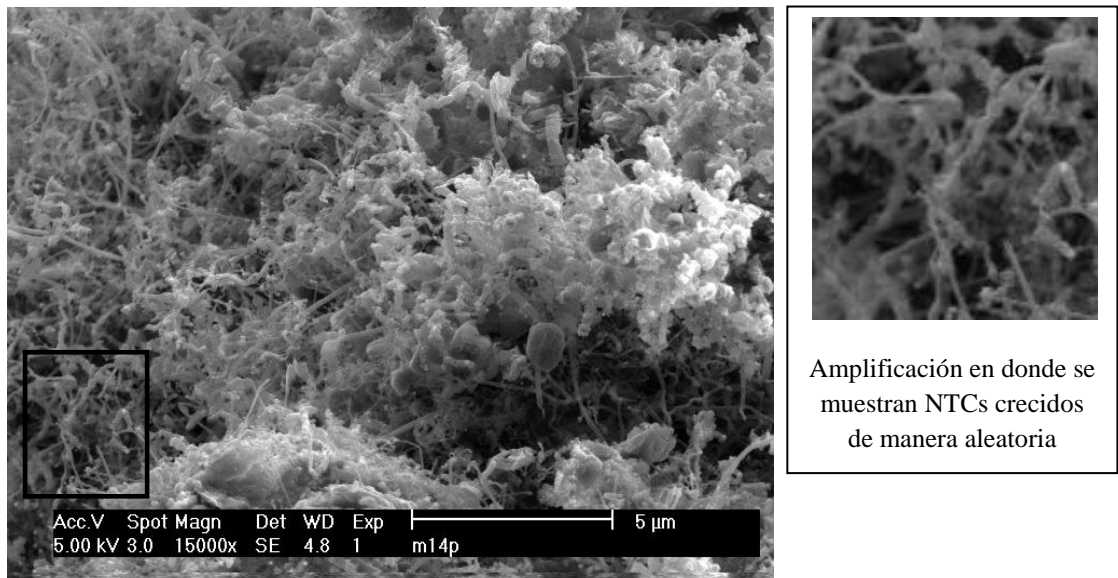
*Fig.* 3.1.5 (c). Imagen de MEB de la muestra 5 en donde se presenta una amplificación de conjuntos de NTCs, además de que se puede observar que el material reaccionado en su totalidad son NTCs.



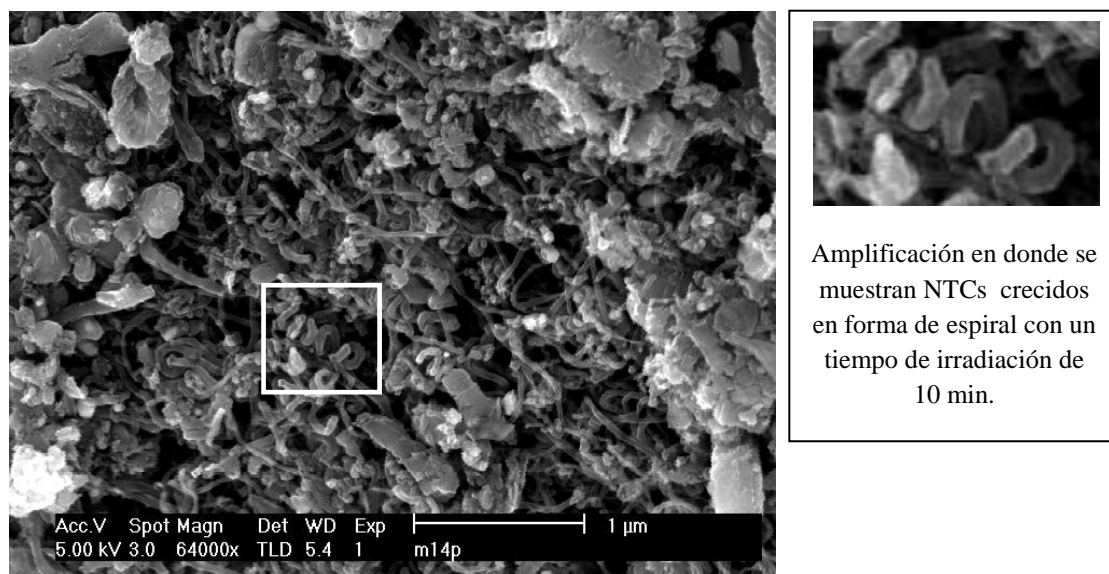
*Fig.* 3.1.5 (d). Imagen de MEB de la muestra 5 en donde se pueden observar NTCs con un diámetro entre 30 y 40 nm con partículas de Fe en la punta.

### 3.1.6 Muestra 6

Esta muestra fue sometida a una molienda durante 4 minutos y posteriormente irradiada a las microondas durante 10 minutos. En la *fig. 3.1.6 (a)* muestra una imagen de MEB tomada con electrones secundarios en donde se pueden observar estructuras tubulares crecidas de forma aleatoria con un diámetro entre 40 y 80 nm, las cuales podrían ser NTCs, manojos de NTCs o nanofibras de carbono. Además también se pueden observar impurezas como carbono amorfo. En la *fig. 3.1.6 (b)*, obtenida con alta resolución (TLD) del MEB, se observan NTCs en forma de espiral con un diámetro entre 40 y 60 nm similares a los de la muestra 3 que fue irradiada a las microondas durante 15 minutos, lo cual es otro indicativo que al realizar la molienda ayuda a que el tiempo de síntesis se reduzca, además del incremento en la producción de estos como se mostró en la caracterización de la muestra 5.



*Fig. 3.1.6 (a).* Imagen de MEB de la muestra 6 en donde se observan NTCs con un diámetro entre 40 y 80 nm , además de la presencia de carbono amorfo.



*Fig. 3.1.6 (b).* Imagen de MEB de la muestra 6 en donde se pueden observar NTCs crecidos en forma de espiral.

### 3.1.7 Muestra 7

Esta muestra fue sometida a una molienda durante 4 minutos y posteriormente irradiada a las microondas durante 15 minutos. En la *fig. 3.1.7 (a)* se observa que el material obtenido de la síntesis está distribuido en aglomerados microscópicos a diferencia de otras muestras donde se observan placas o tapetes de nanotubos. La *fig. 3.1.7 (b)* muestra este tipo de estructuras que al parecer son listones de carbono que se doblan debido posiblemente a la presencia de defectos estructurales (por ejemplo vacancias) provocados por el exceso de irradiación a la muestra. El ancho de estos listones se encuentra entre 90 y 100 nm. En la *fig. 3.1.7 (c)* se observan estructuras tubulares de carbono con diámetros entre 50 y 150 nm. Es decir que el diámetro de estas estructuras aumenta al incrementar el tiempo de exposición a las microondas. La afirmación anterior se verificará por la caracterización de Espectroscopia Raman.

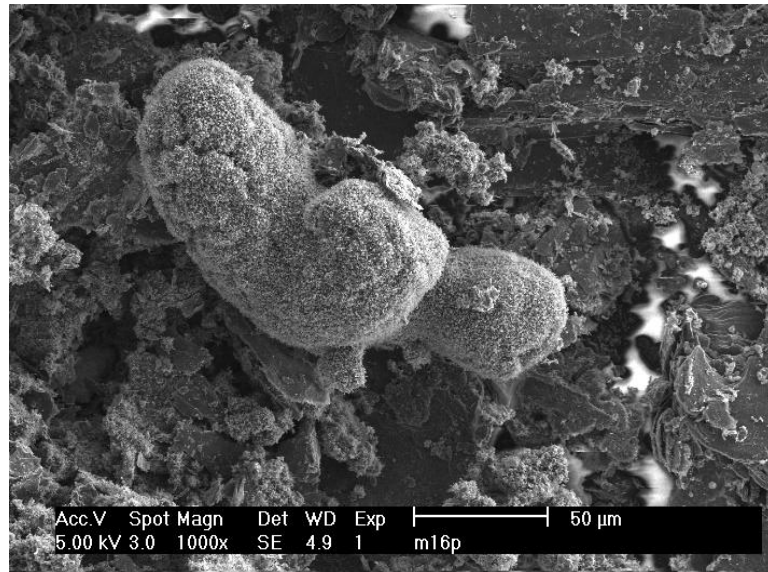


Fig. 3.1.7 (a). Imagen de MEB de la muestra 7 en donde se muestra otro tipo de estructuras de carbono debido al incremento del tiempo de síntesis.

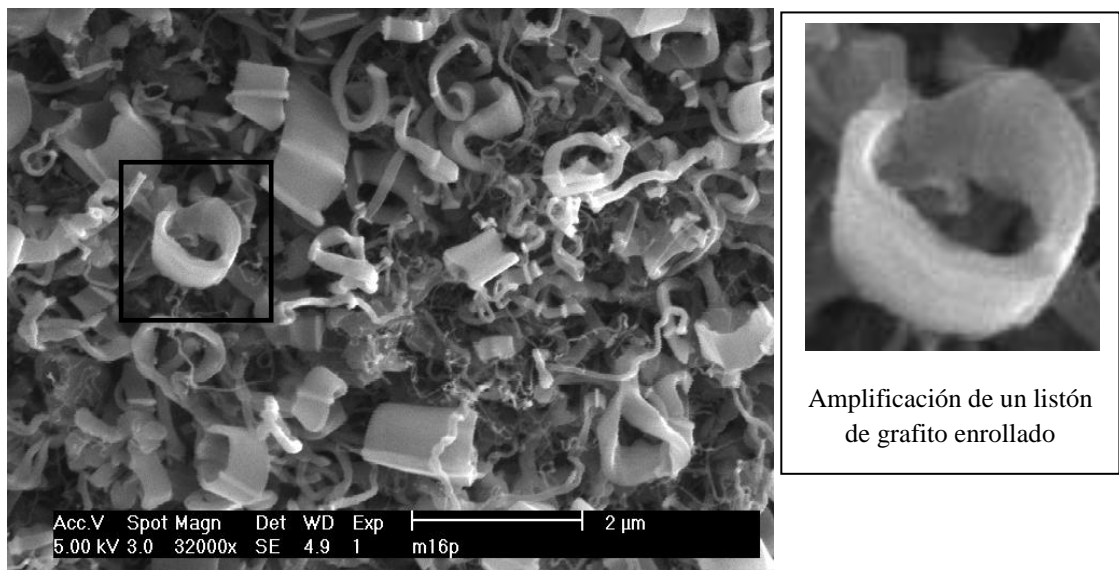


Fig. 3.1.7 (b). Imagen de MEB de la muestra 7 que muestra una amplificación de la fig. 3.1.7 (a) en donde se pueden observar listones de grafito enrollados.



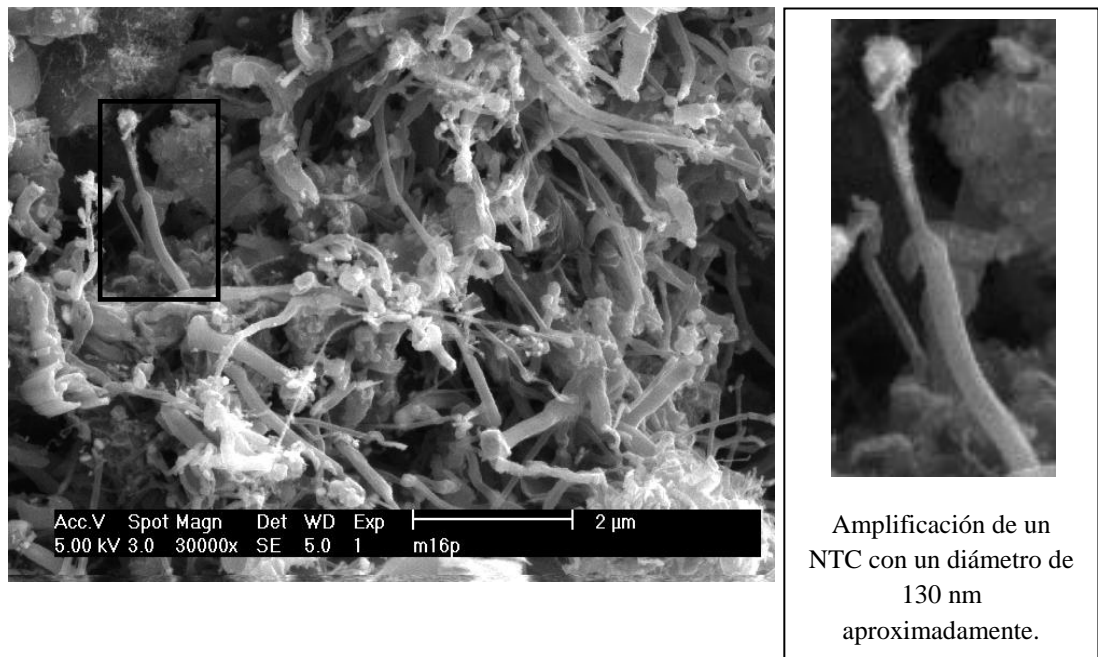


Fig. 3.1.7 (c). Imagen de MEB de la muestra 7 que muestran estructuras tubulares de carbono con diámetros entre 50 y 150 nm.

De la caracterización por MEB se puede observar que el tiempo de irradiación a las microondas es un factor importante, ya que al incrementar este, el diámetro de los nanotubos de carbono aumenta, así como la cantidad de defectos estructurales, lo cual se vio reflejado en la curvatura de los NTCs. En la tabla 3.1 se muestra un resumen de los resultados antes mencionados. También se logró observar que la molienda realizada a la mezcla antes de someterla a la irradiación facilitó la formación de los NTCs, así como el incremento de la producción de estos.

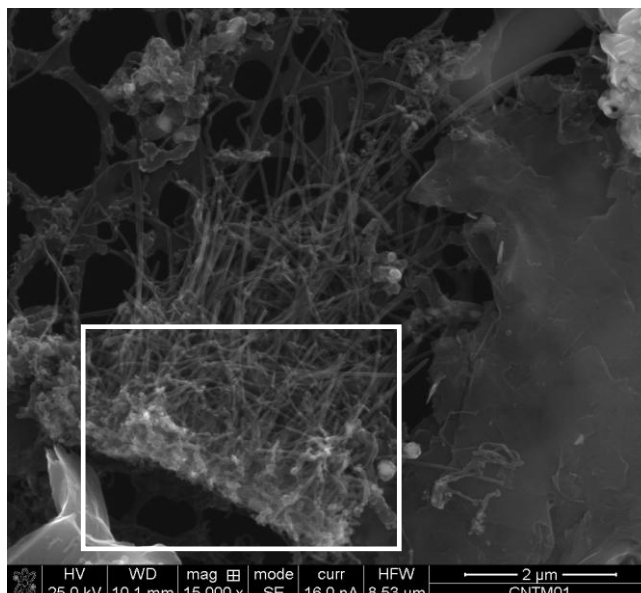
Tabla 3.1. En esta tabla se muestran los rangos de los diámetros medidos de los NTCs, los cuales se caracterizaron por MEB.

No. de muestra	Tiempo de irradiación (min)	Molienda (4 min)	Diámetro de los NTCs (nm)
1	5	No	14-60
2	10	No	30-60
3	15	No	60-200
4	5	Si	25-35
5	7	Si	30-40
6	10	Si	40-80
7	15	Si	50-150

## 3.2 CARACTERIZACIÓN POR STEM.

### 3.2.1 Muestra 2

En la figura 3.2.1 (a) muestra una imagen de MEB tomada con electrones secundarios en la cual se pueden observar parte de un tapete de NTCs que al parecer se rompió debido a la preparación de la muestra para el análisis por STEM. El diámetro de los NTCs se encuentra en un rango de 30 y 50 nm, el cual es congruente con el medido en las imágenes de MEB, ver tabla 3.1.1. En la *fig.* 3.2.1 (b) se muestran una imagen de STEM de campo oscuro. En esta imagen se observa que la base de los tapetes de los NTCs contiene nanopartículas de hierro con un diámetro entre 20 y 50 nm que corresponde aproximadamente al rango medido para el diámetro de los NTCs, lo que sugiere que el diámetro de los NTCs dependerá del tamaño de las nanopartículas de Fe. La *fig.* 3.2.1 (c) muestra una imagen de STEM en campo oscuro de un NTC aislado con un diámetro de 50 nm en donde se puede observar una nanopartícula de hierro en su punta. Otra característica interesante que se puede observar es que se forma un codo con un ángulo de  $125^\circ$  aproximadamente, lo cual podría ser indicios de un MWNT ya que los manojos de SWNTs no presentan codos [6]. Cabe mencionar que el programa Image J con el que se midieron los diámetros de los NTCs cuenta con una opción para la medición de ángulos. En la *fig.* 3.2.1 (d) muestra una imagen de STEM en campo claro en donde se observa un NTCs en forma de bambú con un diámetro de 30 nm aproximadamente.



*Fig.* 3.2.1 (a). Imagen de MEB de la muestra 2 en donde se observan NTCs con un diámetro entre 30 y 50 nm.

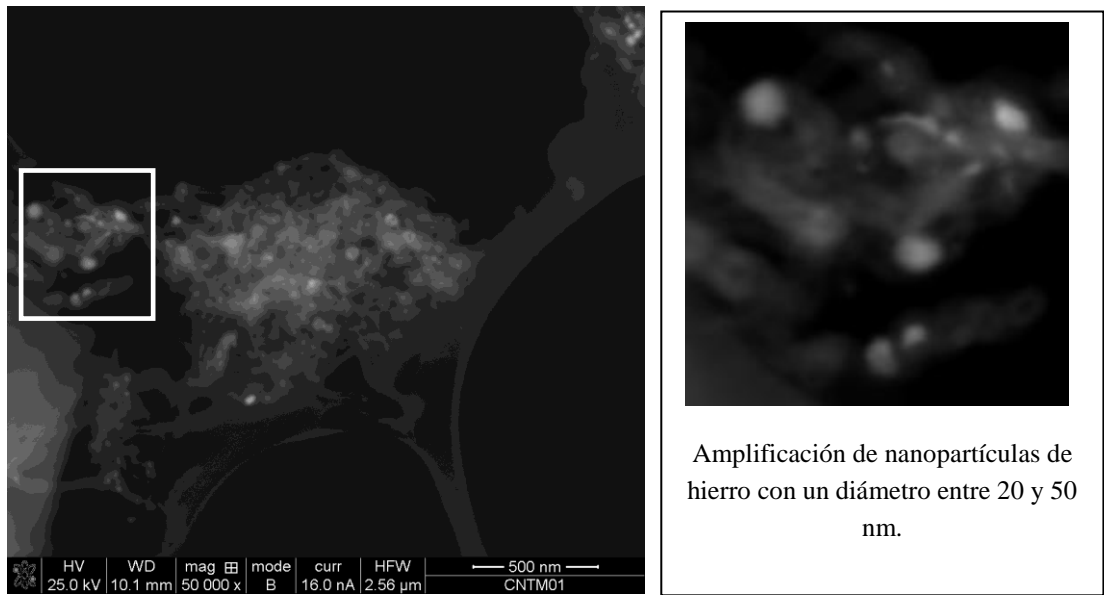


Fig. 3.2.1 (b). Imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 2 en donde se observan nanopartículas de hierro con un diámetro entre 20 y 50 nm.

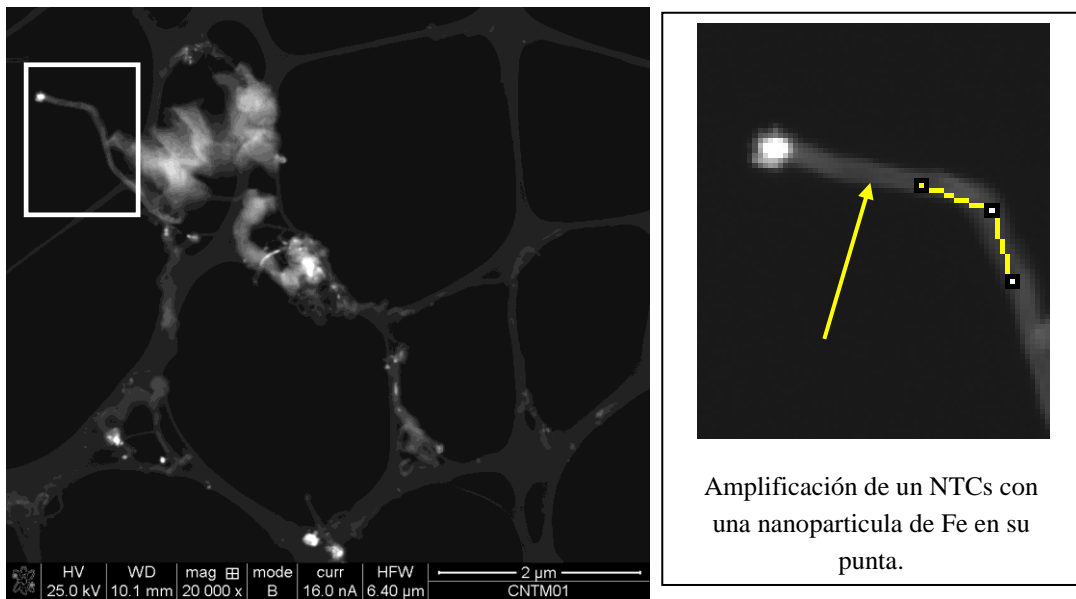
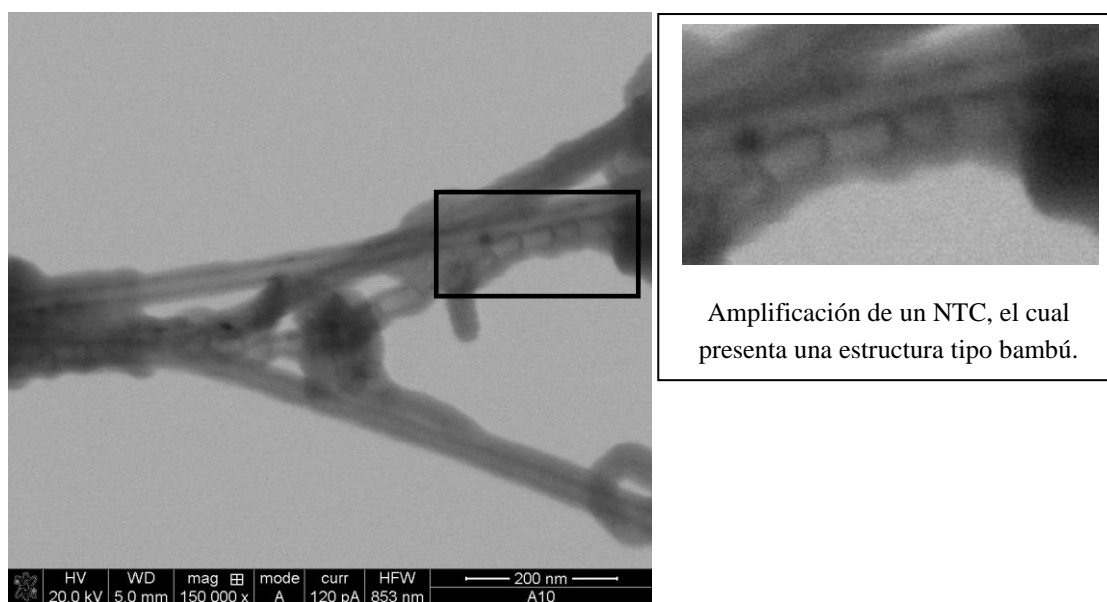


Fig. 3.2.1 (c). Imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 2 en donde se observa un NTC aislado con un diámetro de 50 nm y un codo con un ángulo de 125°.



*Fig. 3.2.1 (d).* Imagen de STEM en campo claro de la muestra 2 en donde se observa un NTC tipo bambú con un diámetro de aproximadamente 30 nm.

### 3.2.2 Muestra 3

En la *fig. 3.2.2 (a)* se muestra una imagen de STEM en campo oscuro en donde se pueden observar NTCs con un diámetro entre 30 y 80 nm. Es importante notar la presencia de un nanotubo de carbono recto con una longitud de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  y en el cual en su interior se encuentra un nanoalambre de hierro, el diámetro de este nanotubo de carbono es de aproximadamente 35 nm. Sin embargo además de NTCs rectos también se pueden observar NTCs enroscados tal y como se mostraron en la caracterización por MEB de la muestra 3. En la *fig. 3.2.2 (b)* se muestran una imagen obtenida con electrones secundarios y otra de STEM con campo oscuro, en donde se observa claramente un NTC con un nanoalambre de hierro en su interior. El diámetro de este NTC es de aproximadamente 44 nm. La *fig. 3.2.2 (c)* muestra una imagen de STEM en campo oscuro en donde se observan de forma más nítida los NTCs con nanoalambres de hierro en su interior. En esta imagen se logró medir el diámetro del NTC así como el del nanoalambre de hierro, los cuales son de 40 y 20 nm respectivamente. Además se pueden observar nanotubos de carbono huecos del orden 100 nm de diámetro y nanotubos de carbono abiertos en su punta con un diámetro de aproximadamente 40 nm.

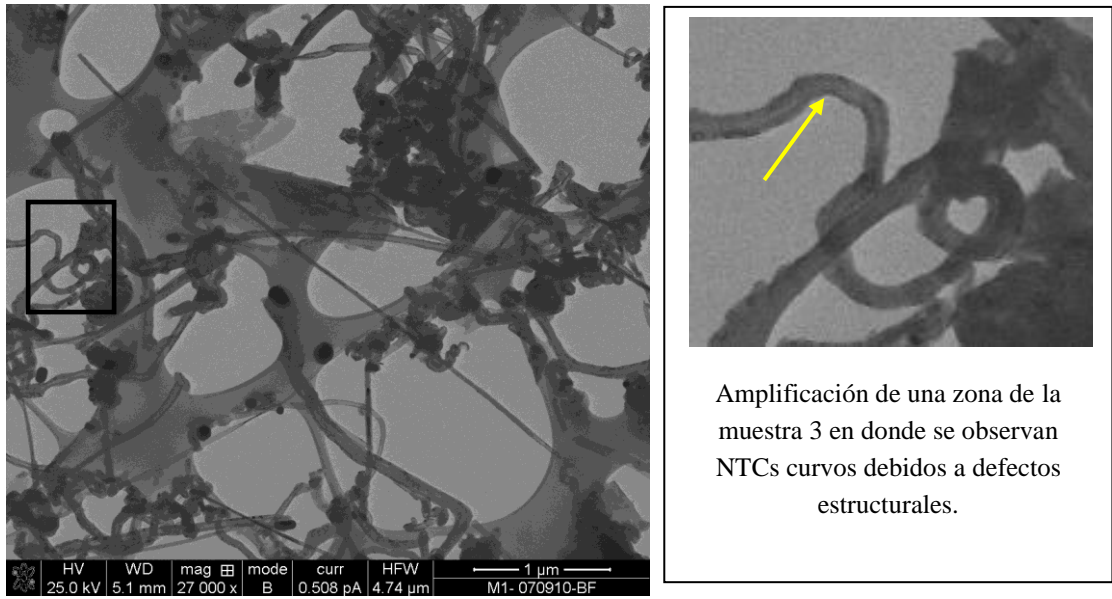


Fig. 3.2.2 (a). Imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 3 en donde se observan NTCs de carbono rectos así como curvos con un diámetro entre 30 y 80 nm

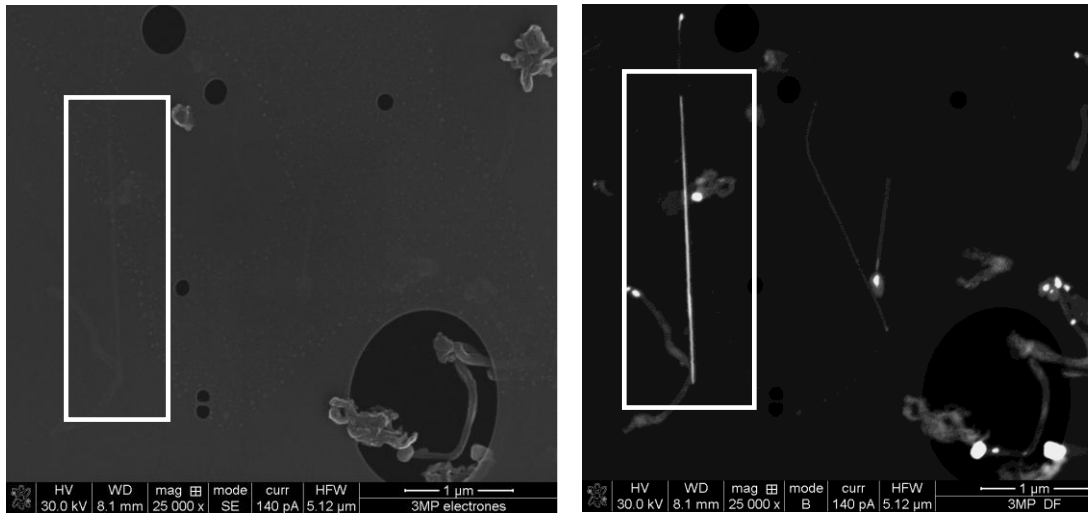


Fig. 3.2.2 (b). Imagen de STEM de la muestra 3 en donde se muestran imágenes con electrones secundarios (lado izquierdo) y electrones retrodispersados en campo oscuro (lado derecho).

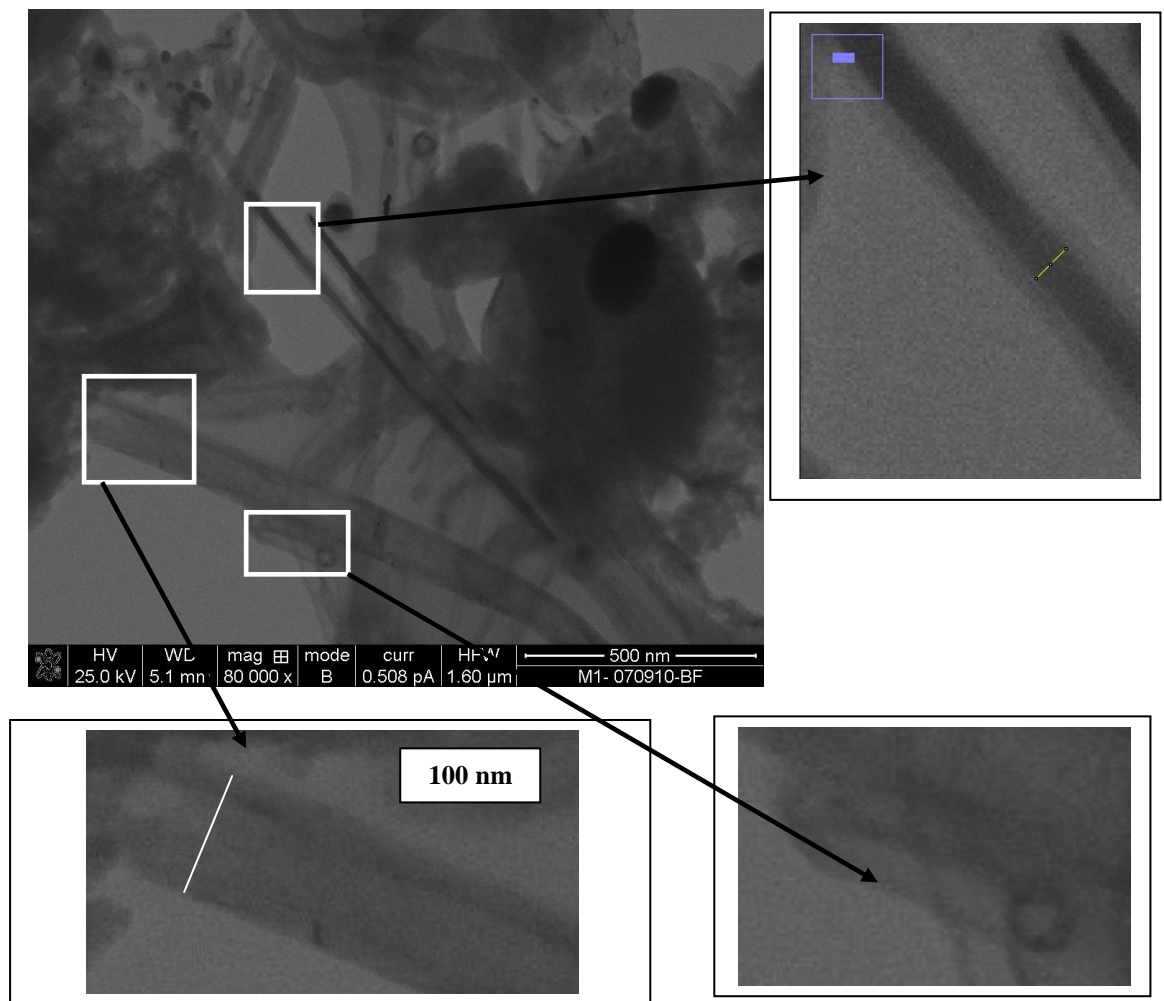
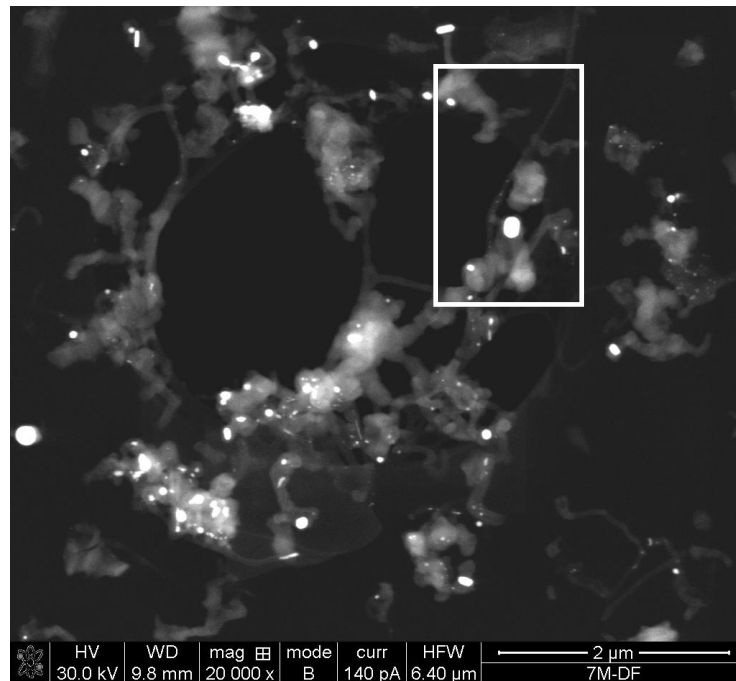


Fig. 3.2.2 (c). Imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 3 en donde se observan NTCs con nanoalambres de hierro en su interior de forma más nítida, además de la presencia de NTCs abiertos en su punta y de un NTC con un diámetro de 100 nm aproximadamente.

### 3.2.2 Muestra 5

En la *fig* 3.3.3 (a) se muestra una imagen de STEM en campo oscuro de la muestra 5, en donde se observan nanotubos de carbono dispersados aleatoriamente. El diámetro de los NTCs se encuentra entre 25 y 50 nm correspondiente al que se caracterizó por la técnica de MEB, en esta imagen también se puede observar los diferentes contrastes que identifican a las fases presentes en la muestra (las zonas con más brillo corresponden a Fe y las mas opacas a grafito). Además de NTCs se puede observar la presencia de nanopartículas de hierro que resultan de la síntesis, en donde algunas de ellas se encuentran en la punta de los NTCs y otras dispersas sobre la muestra. En la *fig* 3.3.3 (b) se muestra una ampliación de la *fig* 3.3.3(a) en la cual se logra resolver un NTC con diámetro de 50 nm y longitud del orden de micras, en el cual se encuentran nanopartículas de hierro en su interior con un diámetro aproximadamente de 15 nm.



*Fig.* 3.3.3 (a). Imagen de STEM de la muestra 5 en donde se observan NTCs crecidos aleatoriamente con un diámetro entre 25 y 50 nm.

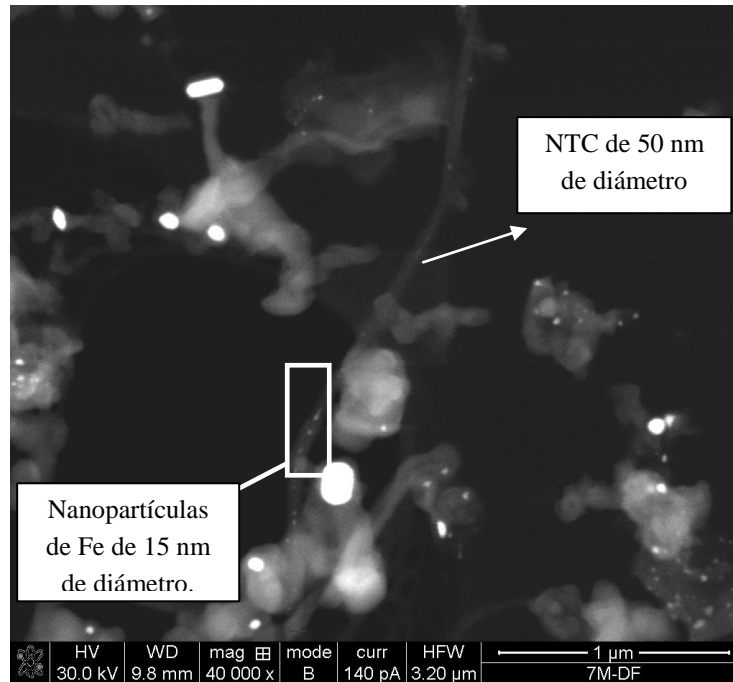


Fig. 3.3.3 (b). Imagen de STEM de la muestra 5 en donde se logra resolver de forma más nítida un NTC con un diámetro de 50 nm y nanopartículas de hierro en su interior de aproximadamente 15 nm de diámetro.

En la tabla 3.2 se muestra un resumen los resultados obtenidos de los diámetros medidos por la técnica de STEM para las muestra 2, 3 y 5, en donde se puede observar que el diámetro de los NTCs aumentó con el incremento del tiempo de irradiación al igual como se determino por MEB. Es importante mencionar que con esta técnica se lograron diferenciar las fases que se encuentran presentes en la muestra, las cuales están en función del valor del número atómico.

Tabla 3.2. En esta tabla se muestran los rangos de los diámetros medidos de los NTCs, los cuales se caracterizaron por STEM.

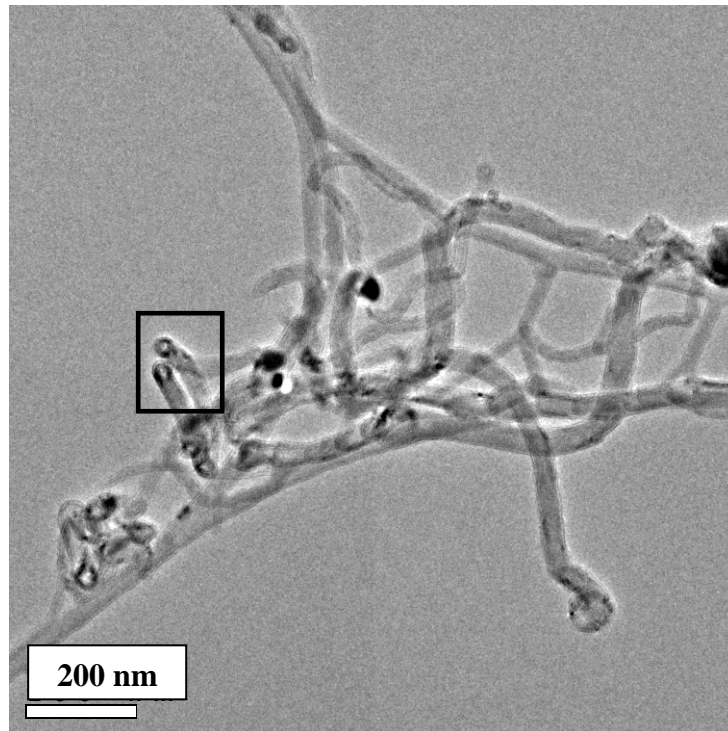
No. de muestra	Tiempo de irradiación (min)	Molienda (4 min)	Diámetro de los NTCs (nm)
2	10	No	30-50
3	15	No	30-80
5	7	Si	25-50



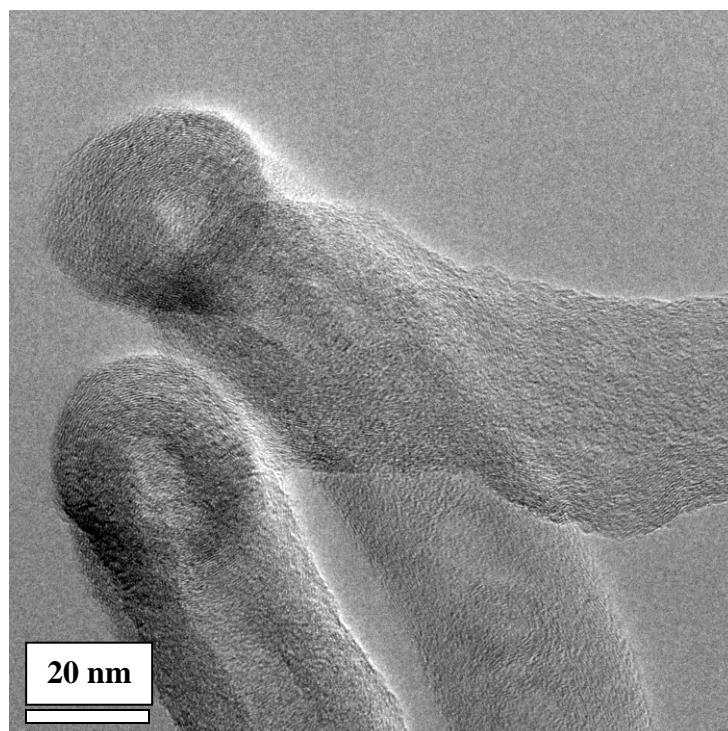
### 3.3 CARACTERIZACIÓN POR MET.

#### 3.3.1 Muestra 2

Las figuras 3.3.1(a) - 3.3.1 (e), muestran imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de la muestra 2. En la *fig.* 3.3.1 (a) se muestran NTCs distribuidos aleatoriamente con un diámetro entre 30 y 40 nm. La *fig.* 3.3.1 (b) muestra una amplificación de la *fig.* 3.3.1 (a) en donde se observan NTCs abiertos en su puntas, tal y como se observaron en la caracterización por STEM de la muestra 2, ver *fig.* 3.2.2 (c). En la *fig.* 3.3.1 (c) se puede observar un NTC tipo bambú, el diámetro externo de este NTC es de 65 nm y el interno de 20 nm aproximadamente. La *fig.* 3.3.1 (d) muestra un MWNTs en donde se logran resolver sus paredes. Posteriormente con la ayuda del programa image J se determino la distancia entre las capas del MWNTs, la cual es de 0.34 nm que es similar a la distancia interplanar del grafito (0.335 nm) [39]. Este espaciamiento entre capas en los MWNTs es ligeramente más grande que el espaciamiento en un cristal de grafito ya que en estos tubos existe una limitación geométrica cuando se forma la unión de los cilindros concéntricos, mientras se mantiene el espaciamiento entre ellos [32]. En la *fig.* 3.4.1 (d) también se puede observar una nanopartícula de hierro encapsulada en el interior del MWNTs de aproximadamente 10 nm de diámetro. En esta imagen se puede observar que la nanopartícula de hierro está conformada por planos cristalográficos orientados en una cierta dirección preferencial (líneas paralelas).



*Fig. 3.3.1 (a).* Imagen de MET de la muestra 2 en donde se observan NTCs distribuidos aleatoriamente con un diámetro entre 30 y 40 nm aproximadamente.



*Fig. 3.3.1 (b).* Imagen de MET de la muestra 2 en donde se muestra una ampliación de una zona de la *fig. 3.3.1 (a)* en la cual se observan NTCs abiertos en su punta.

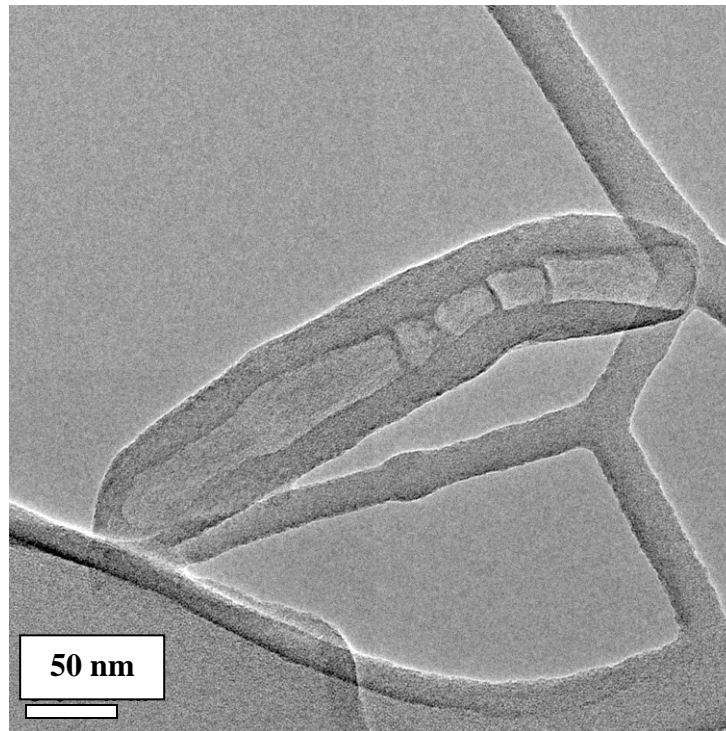


Fig. 3.3.1 (c). Imagen de MET de la muestra 2 en donde se observa un NTC tipo bambú con un diámetro externo de 65 nm e interno de 20 nm aproximadamente.

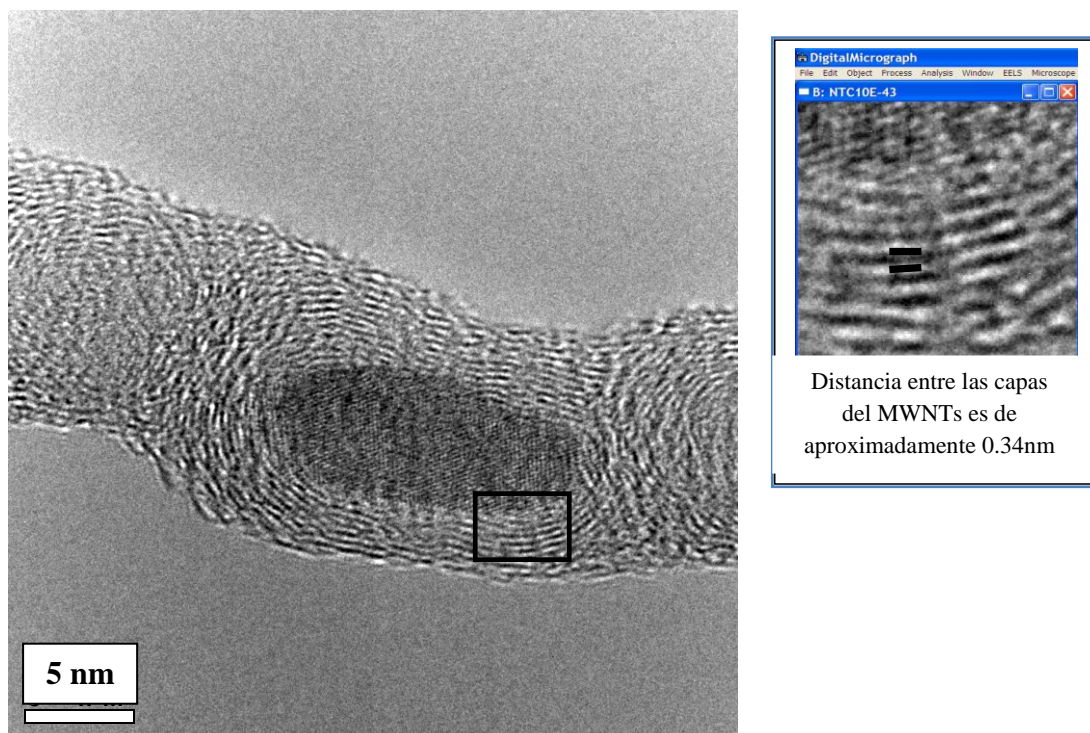


Fig. 3.3.1 (d). Imagen de MET de la muestra 2 en donde se observa una nanopartícula de hierro con un diámetro de aproximadamente 10 nm en el interior del MWNTs.

Para determinar el tipo de fase del hierro y la orientación de los planos cristalinos se realizó una modelación con la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure versión 1.0.0, julio 2002). En la base de datos se encontró la tarjeta con # 64795, la cual corresponde a hierro en su fase alfa con una estructura cubica centrada en el cuerpo y parámetro de red  $a = 2.866 \text{ \AA}$ . Posteriormente en la misma base de datos se orientó un conjunto de planos cristalinos en la dirección (110) y se superpusieron en la imagen de MET tal y como se muestra en la *fig. 3.3.1 (e)*. En seguida se midió la distancia entre planos en la imagen de MET de la *fig. 3.3.1 (e)* con el programa image J, dando como resultado  $d = 0.201 \text{ nm}$ . Por último para verificar el resultado anterior se determinó la distancia interplanar teóricamente, para esto se utilizó la información proporcionada en la base de datos y la siguiente fórmula para determinar la distancia interplanar de una estructura cúbica.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

En donde:

$d$ : Distancia interplanar.

$a$ : Parámetro reticular.

$(hkl)$ : índices de Miller.

Sustituyendo el valor del parámetro reticular  $a = 2.886 \text{ \AA}$  y  $(hkl) = (110)$  en la formula anterior tenemos:

$$d = \frac{0.2886 \text{ nm}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = 0.204 \text{ nm}$$

Lo cual corresponde aproximadamente con el valor medido con el programa Image J.

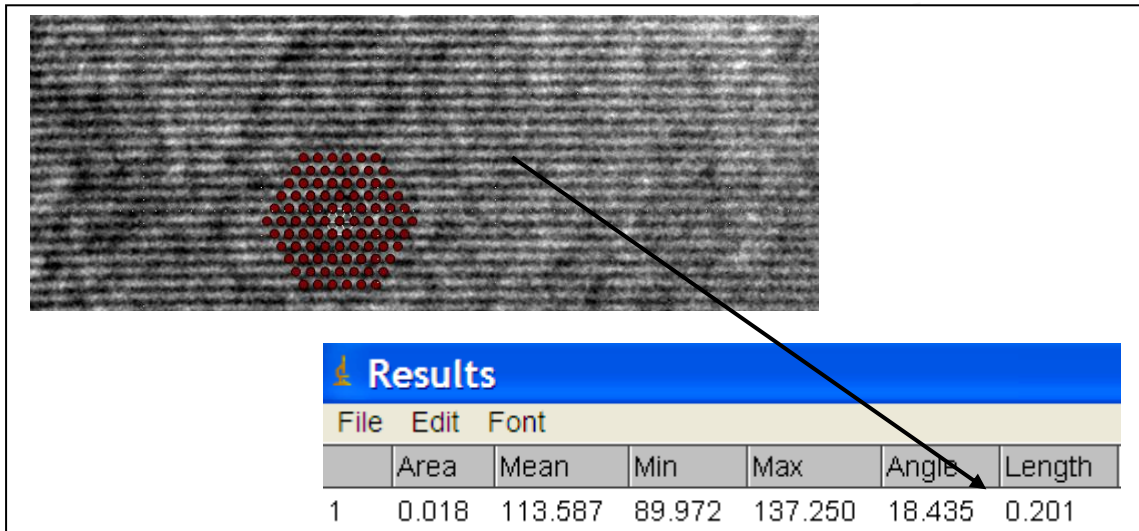
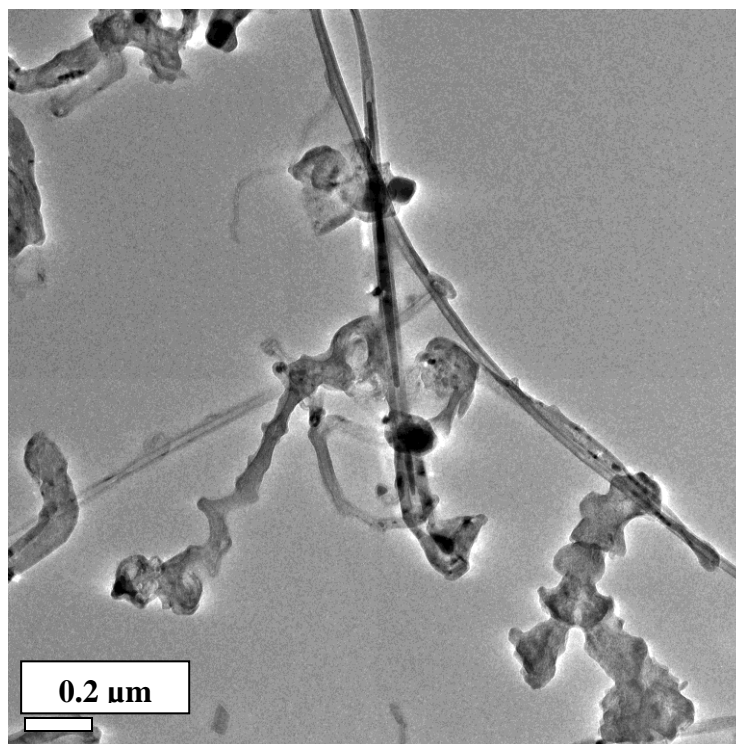


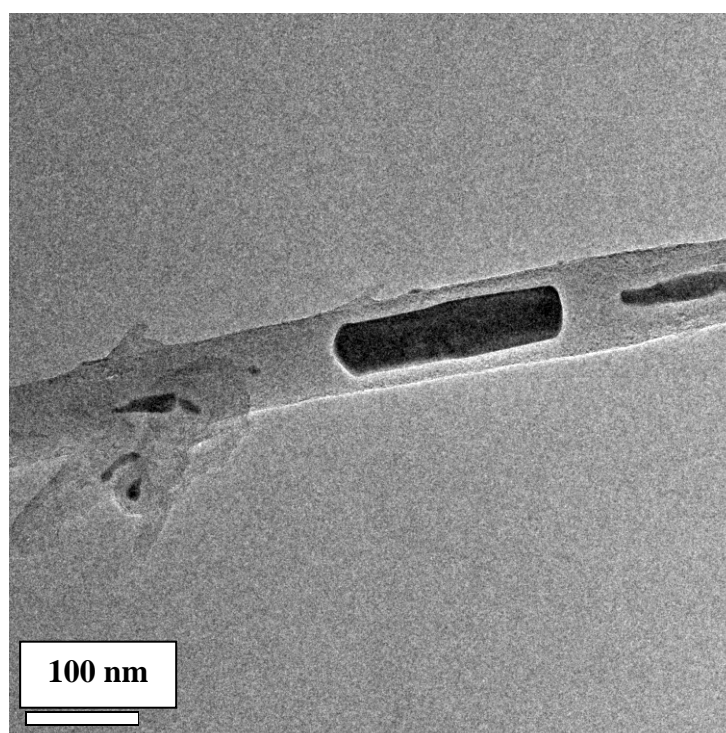
Fig. 3.3.1 (e). Imagen de MET de la muestra 2 que muestra una amplificación de los planos cristalinos orientados en la dirección (110).

### 3.3.2 Muestra 5

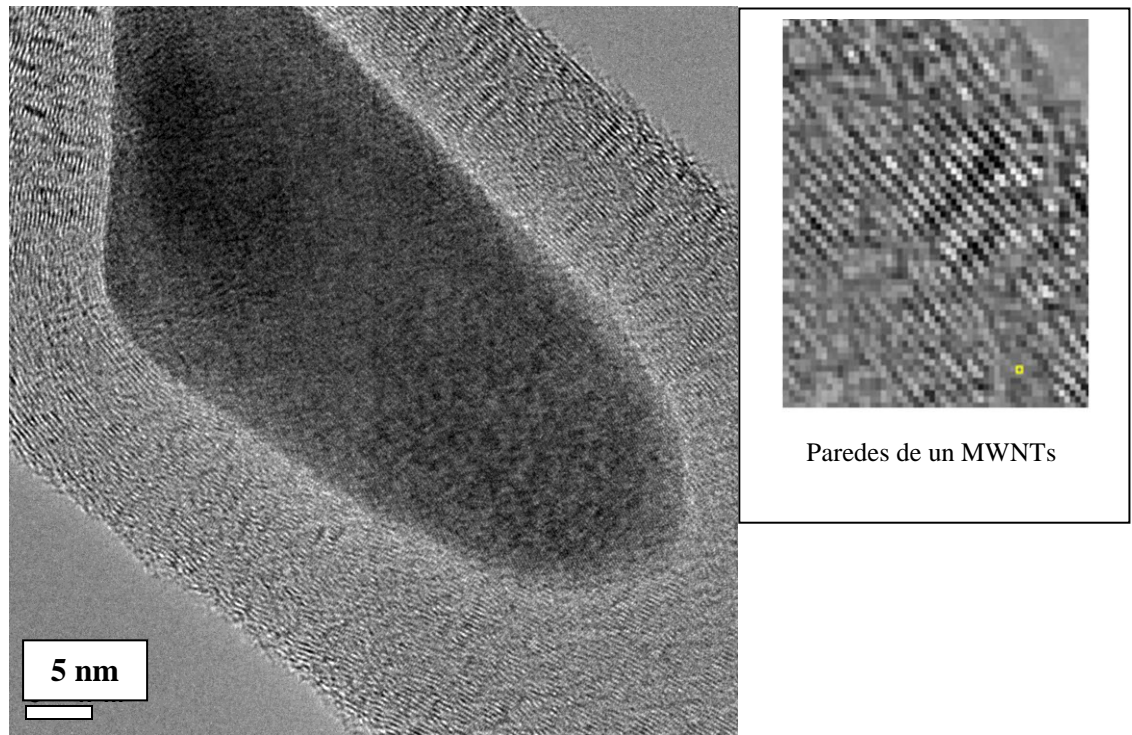
En las figuras 3.3.2 (a) - 3.3.2 (e) se muestran imágenes de MET de la muestra 5. En la *fig.* 3.3.2 (a) se muestran NTCs dispersados con un diámetro entre 20 y 35 nm aproximadamente, en esta imagen al igual que en la 3.3.1 (a) se muestran nanopartículas de hierro en el interior de los NTCs así como nanoalambres de hierro en su interior. La *fig.* 3.3.2 (b) muestra un NTC aislado con un diámetro de externo de 70 nm y un nanoalambre de hierro en su interior ( en la imagen la zona oscura) con un diámetro de 50 nm y una longitud de 200 nm aproximadamente. En la *fig.* 3.3.2 (c) se muestran una nanopartícula de hierro de aproximadamente 20 nm de diámetro en la punta de un MWNTs con diámetro externo de 50 nm, en esta imagen también se logran resolver las paredes del MWNTs con lo cual se puede concluir que en su mayoría se sintetizan MWNTs por la técnica de irradiación de microondas.



*Fig. 3.3.2 (a).* Imagen de MET de la muestra 5 en donde se observa NTCs con un diámetro entre 20 y 35 nm.



*Fig. 3.3.2 (b).* Imagen de MET de la muestra 5 en donde se muestra un NTC aislado con un nanoalambre de hierro en su interior.



*Fig. 3.3.2 (c).* Imagen de MET de la muestra 5 en donde se muestra una nanopartícula de hierro en el interior de un MWNTs, así como las paredes del MWNTs.

En la *fig. 3.3.2 (d)* se muestra una amplificación de un MWNTs en donde se logran observar las capas del MWNTs y los planos cristalinos del hierro. La *fig. 3.3.2 (e)* se muestra una amplificación de los planos cristalinos del hierro, la distancia interplanar es de  $d = 0.204$  nm que corresponde al hierro alfa orientado en la dirección (110).

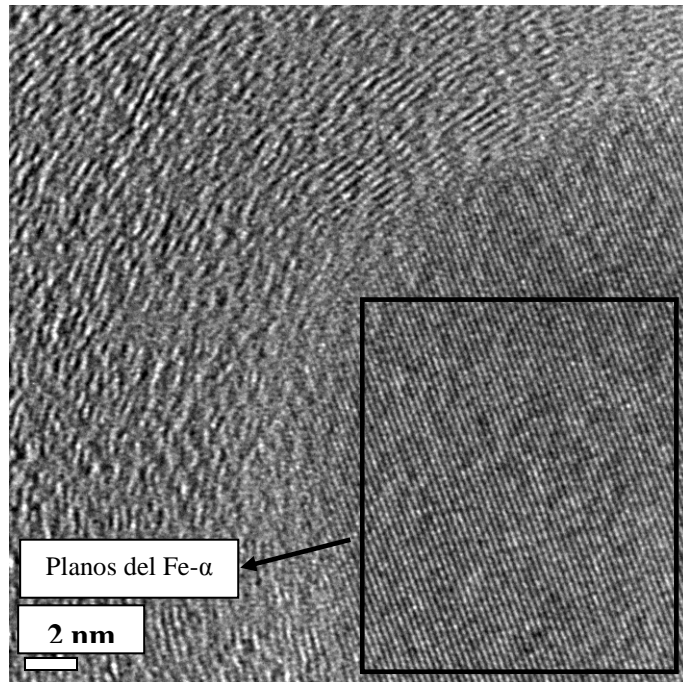


Fig. 3.3.2 (d). Imagen de MET de la muestra 5 en donde se pueden observar las capas de un MWNTs y planos cristalinos del hierro.

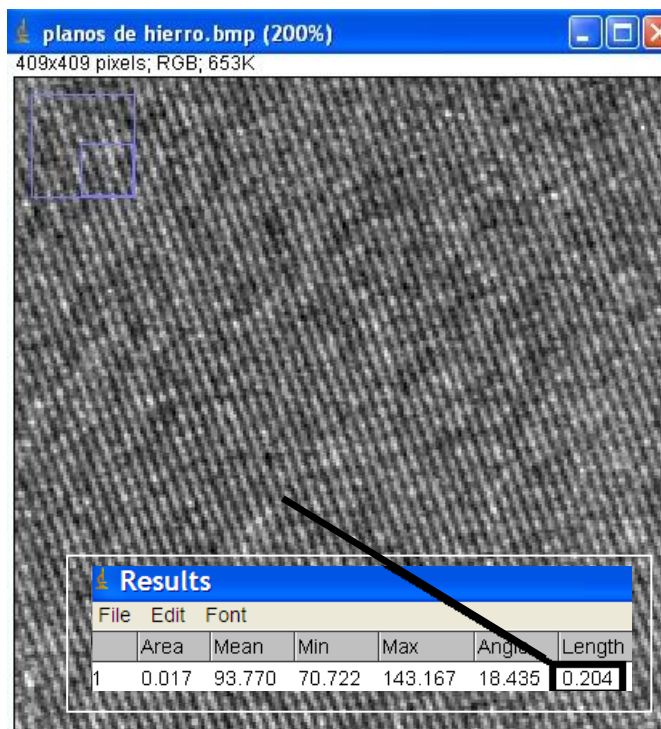


Fig 3.3.2 (e). Amplificación de los planos cristalinos del hierro que se muestran en la fig. 3.4.2 (d). La distancia interplanar es de  $d=0.204$  nm.



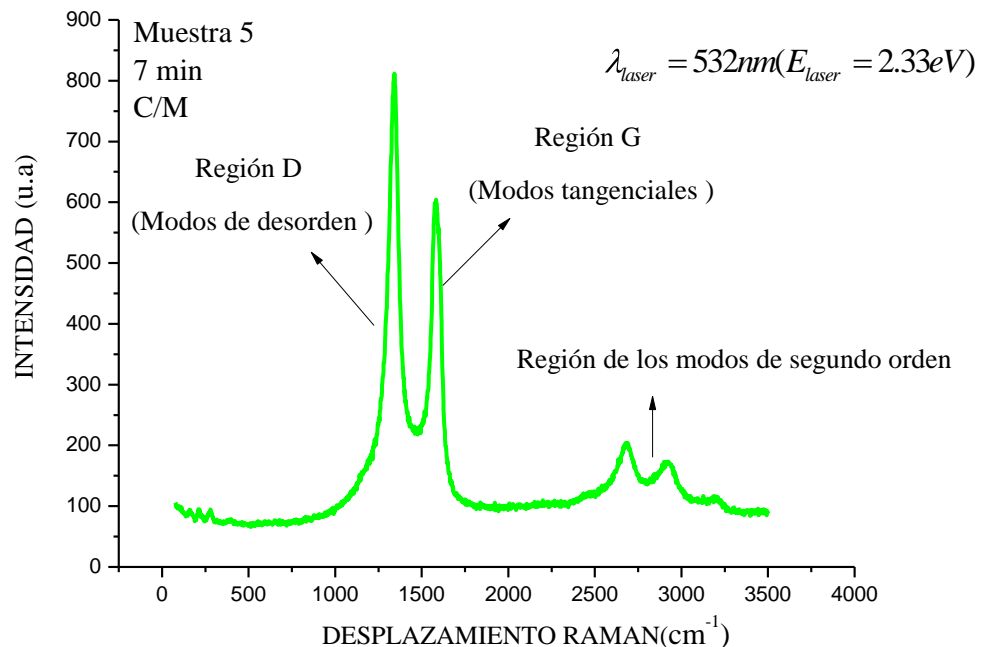
### 3.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.

En esta sección se presenta la caracterización por espectroscopia Raman de las muestras 4, 5, 6 y 7. Se comenzará con la caracterización de la muestra 5 ya que esta es la más representativa para este trabajo, por lo que se explicará en detalle las bandas correspondiente a NTCs y se mostrarán los espectros Raman con las tres diferentes líneas de excitación (532, 633 y 785 nm). Posteriormente solo se presentarán los resultados de los ajustes para las muestra 4, 6 y 7, debido a que los espectros Raman para estas muestra son similares a los de la muestra 5.

#### 3.4.1 Muestra 5.

*Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 532$  nm.*

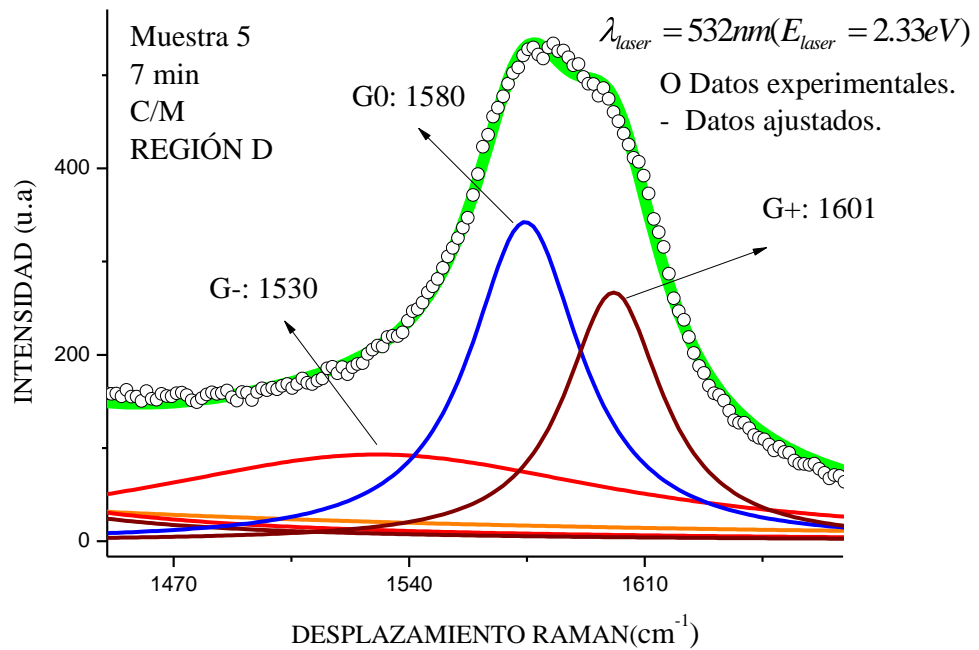
En la *fig. 3.4.1 (a)* se muestra el espectro Raman para la muestra 5 en la región  $80$ - $3500$   $\text{cm}^{-1}$ . El espectro Raman fue obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 532$  nm ( $E_{\text{láser}} = 2.33$  eV). Los modos de desorden se sitúan entre  $1000$ - $1400$   $\text{cm}^{-1}$ , los modos tangenciales G se ubican en el rango de  $1400$ - $1700$   $\text{cm}^{-1}$  mientras que los modos de segundo orden entre  $2200$ - $3300$   $\text{cm}^{-1}$ .



*Fig. 3.4.1 (a).* Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 532$  nm en la región de  $80$ - $3500$   $\text{cm}^{-1}$ .

### Región de modos tangenciales G

En la *fig.* 3.4.1 (b) se muestran el ajuste con tres Lorentzianas que ajustan razonablemente el espectro medido en la región G correspondiente a los modos tangenciales de los NTCs. La banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$  es el llamado modo G0 del grafito [30]. La banda a  $1601\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial, la cual es también observada para nanotubos de múltipared y la presencia de la banda G- en  $1530\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del nanotubo de carbono [29]. Otra diferencia importante entre el espectro Raman del grafito utilizado en este trabajo y el espectro Raman de la muestra 5, es el ancho medio (FWHM) de la banda G, que es mayor para el espectro Raman de la muestra 5, lo cual es otro indicativo de la presencia de NTCs. En la tabla 3.4.1 (a) se muestran los parámetros de tres Lorentzianas que ajustan razonablemente el espectro Raman medido en la región G.



*Fig.* 3.4.1 (b). Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a la región de los modos tangenciales para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 532\text{ nm}$ .

Tabla 3.4.1 (a). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región de los modos tangenciales (G).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G-	Lorentziana	93.05	1530	174.76
G0	Lorentziana	342.51	1580	40.01
G+	Lorentziana	266.97	1601	35.22

### *Región de modos de desorden D*

En la *fig.* 3.4.1 (c) se muestran tres Lorentzianas que ajustan razonablemente el espectro medido en la región D correspondiente a los modos de desorden de los NTCs. La banda a  $1249 \text{ cm}^{-1}$  MWNTs (T) se le puede atribuir a la presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple, debido a que esta banda ha sido observada en espectros Raman para nanotubos de pared múltiple crecidos por la técnica de CVD [40].

La banda a  $1328 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_1$ ) indica desordenes en la hibridación  $sp^2$  de los átomos de carbono [33], mientras que la banda a  $1346 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_2$ ) es indicadora de la presencia de defectos en las paredes de los MWNTs o de carbono amorfo [29]. En la tabla 3.4.1 (b) se muestran los parámetros de tres Lorentzianas que ajustan razonablemente el espectro medido en la región D.

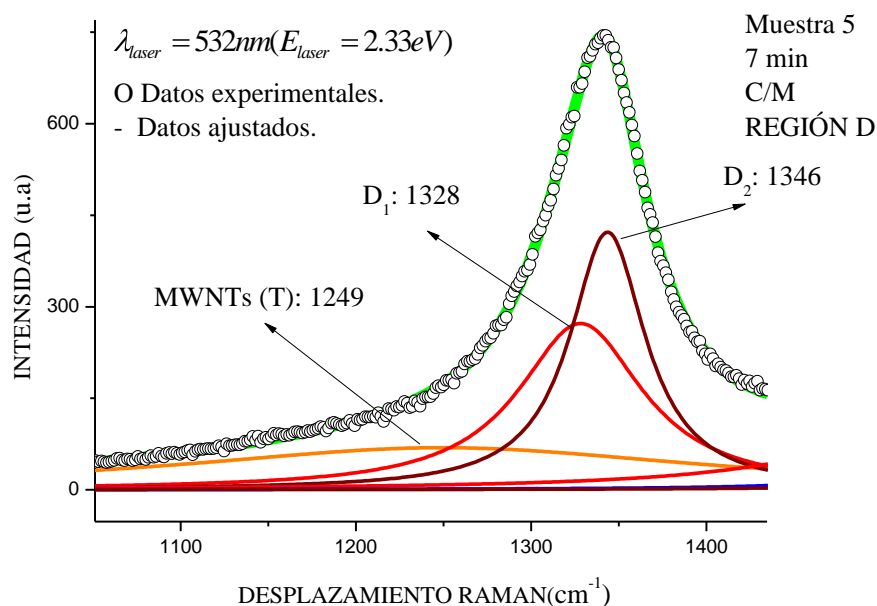


Fig. 3.4.1 (c). Espectro Raman de la muestra 5 de la región D correspondiente a los modos de desorden para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 532$  nm.

Tabla 3.4.1 (b). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 532$  nm, en la región de los modos de desorden (D).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )
MWNTs (T)	Lorentziana	69.01	1249	368.56
D <sub>1</sub>	Lorentziana	272.57	1328	86.80
D <sub>2</sub>	Lorentziana	422.19	1346	52.55

### Región de los modos de segundo orden

En la *fig.* 3.4.1 (d) se muestra el espectro Raman de NTCs que corresponden a modos de segundo orden en la región de 2200-3300 cm<sup>-1</sup>. El mecanismo responsable de estas bandas es una doble resonancia que acopla a electrones y fonones [29]. La banda a 2454 cm<sup>-1</sup> (G\*) corresponde a una combinación de la banda MWNTs (T) y de la banda D [41]. Las bandas a 2658 cm<sup>-1</sup> y 2696 cm<sup>-1</sup> (G<sub>1</sub>' y G<sub>2</sub>') corresponden a sobretonos de las bandas D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> respectivamente [42]. La banda a 2919 cm<sup>-1</sup> (2LO) corresponde a una superposición de la banda D y G así como a un sobretono de los modos ópticos longitudinales (LO) [43]. Por otra parte el espectro Raman en la región de 3000-3400 cm<sup>-1</sup> para un SWNTs muestra una banda a 3182 cm<sup>-1</sup> (2G), la cual corresponde a un sobretono de la banda G a 1591 cm<sup>-1</sup>, mientras que para el grafito se presenta en 3247

$\text{cm}^{-1}$ . Para MWNTs se presenta un comportamiento intermedio en la posición de la banda (2G) es decir que la banda a  $3189 \text{ cm}^{-1}$  que se presenta en el espectro ajustado para la muestra 5 se la podemos atribuir a MWNTs [44]. En la tabla 3.4.1 (c) se muestran los parámetros de cinco Lorentzianas que ajustan razonablemente el espectro Raman medido en la región correspondiente a modos de segundo orden.

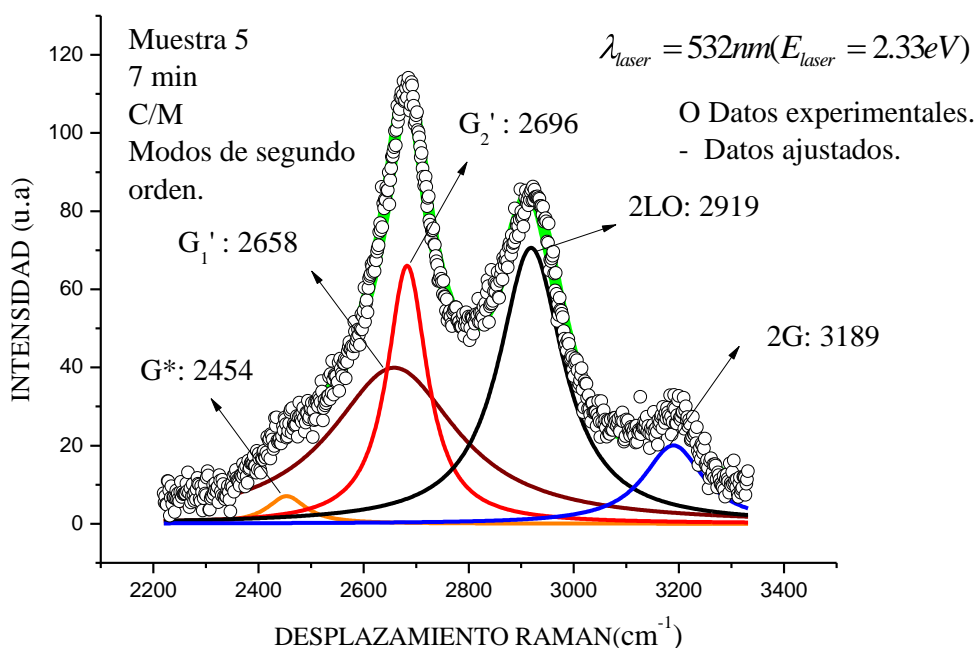


Fig. 3.4.1 (d). Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a los modos de segundo orden para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

Tabla 3.4.1 (c). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , en la región correspondiente a modos de segundo orden

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G*	Lorentziana	7.06	2454	88.91
G <sub>1</sub> '	Lorentziana	39.92	2658	293.26
G <sub>2</sub> '	Lorentziana	66.04	2696	92.79
2LO	Lorentziana	70.60	2919	149.14
2G	Lorentziana	20.05	3189	140.05

***Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 633$  nm.***

En las *fig.* 3.4.1 (e) – 3.4.1 (h) se muestra el espectro Raman para la muestra 5 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 633$  nm ( $E_{\text{láser}}=1.96$  eV). En las tablas 3.4.2 (d) – 3.4.2 (f) se muestran los parámetros de las funciones que ajustan las bandas antes descritas.

***Región de modos tangenciales G***

Tabla 3.4.1 (d). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de  $\lambda= 633$  nm en la región de los modos tangenciales (G).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G-</b>	Lorentziana	99.76	1543	165.92
<b>G0</b>	Lorentziana	708.56	1581	25.66
<b>G+</b>	Lorentziana	183.18	1601	24.98
<b>MWNTs</b>	Lorentziana	226.15	1617	19.42

La banda a 1617 cm<sup>-1</sup> ha sido reportada para MWNTs [30].

***Región de modos de desorden D***

Tabla 3.4.1 (e). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 633$  nm en la región de los modos de desorden (D).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>MWNTs (T)</b>	Lorentziana	46.87	1166	57.10
<b>D<sub>1</sub></b>	Lorentziana	258.50	1314	143.21
<b>D<sub>2</sub></b>	Lorentziana	833.88	1331	46.41

***Región de los modos de segundo orden***

Tabla 3.4.1 (f). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 633$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G*</b>	Lorentziana	22.80	2472	88.78
<b>G<sub>1</sub>'</b>	Lorentziana	96.95	2635	84.93
<b>G<sub>2</sub>'</b>	Lorentziana	285.38	2664	67.83
<b>2LO</b>	Lorentziana	55.33	2910	116.56
<b>2G</b>	Lorentziana	29.84	3235	36.25

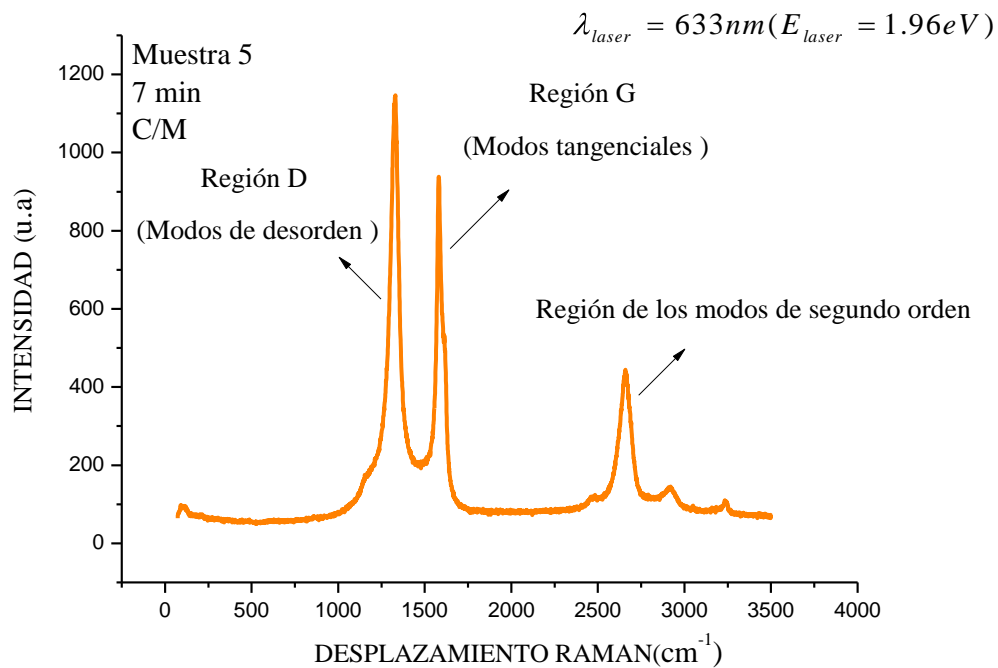


Fig. 3.4.1 (e). Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm en la región de  $80-3500$   $cm^{-1}$ .

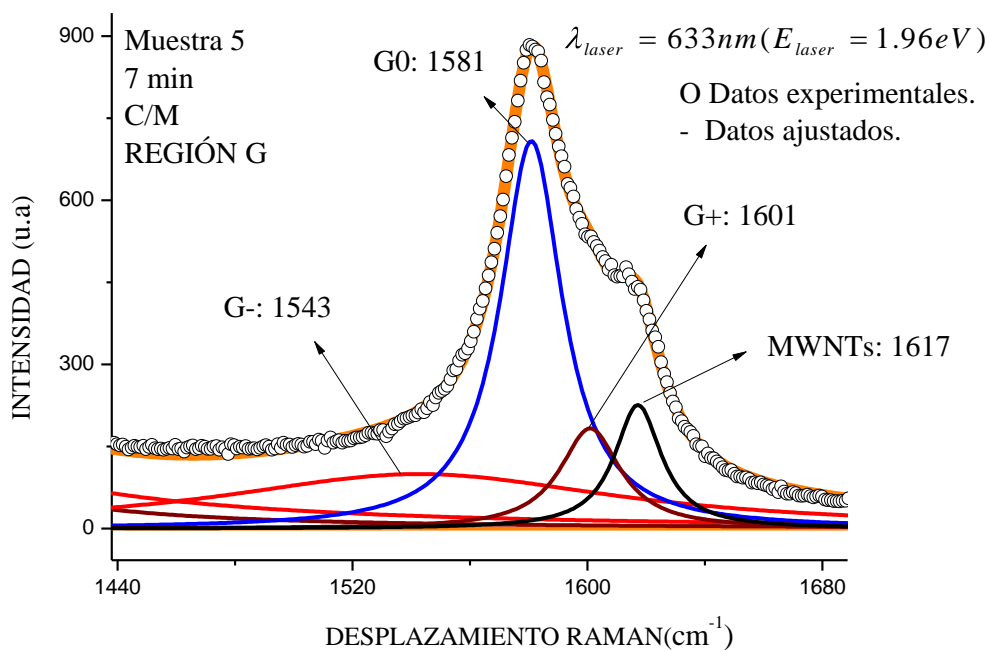


Fig. 3.4.1 (f). Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a la región de los modos tangenciales para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm.

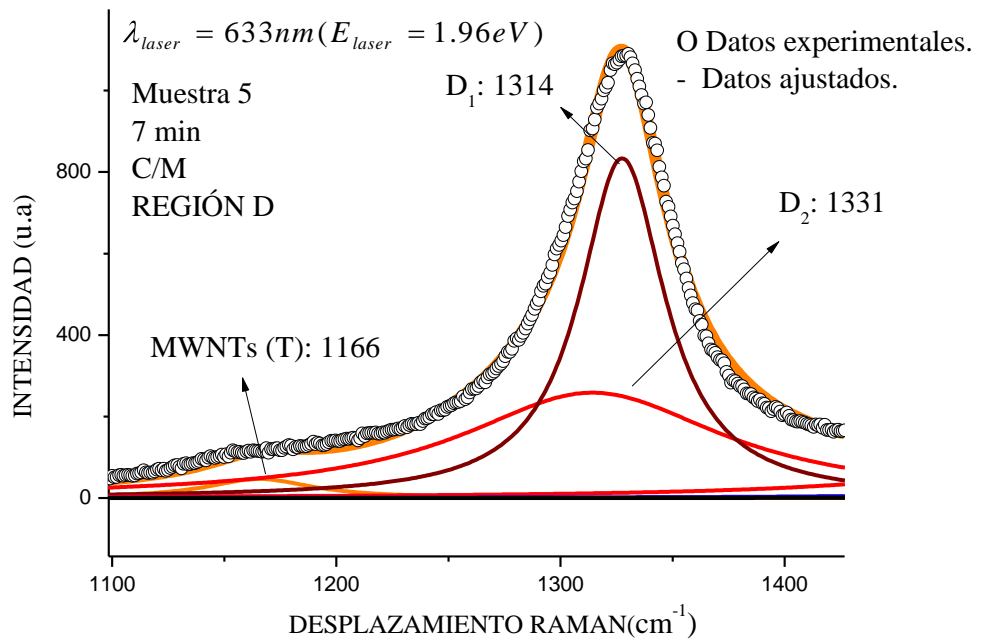
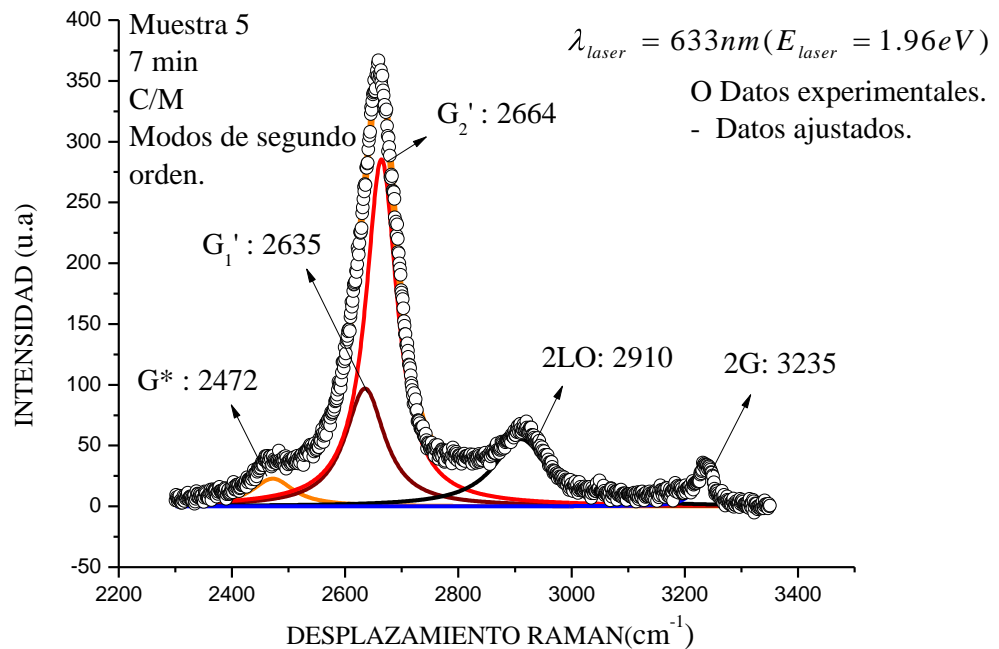


Fig. 3.4.1 (g). Espectro Raman de la muestra 5 de la región D correspondiente a los modos de desorden para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm.



3.4.1 (h). Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a los modos de segundo orden para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm.



***Espectro Raman de la muestra 4 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm.***

En las *fig.* 3.4.1 (i) – 3.4.1 (l) se muestra el espectro Raman para la muestra 5 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm ( $E_{\text{láser}}=1.58\text{eV}$ ). En las tablas 3.4.1 (g) – 3.4.1 (i) se muestran los parámetros de las funciones que ajustan las bandas antes descritas.

***Región de modos tangenciales G***

Tabla 3.4.1 (g). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de  $\lambda=785$  nm en la región de los modos tangenciales (G).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>FWHM (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>G-</b>	Lorentziana	22.94	1554	219.58
<b>G0</b>	Lorentziana	68.01	1590	33.12
<b>G+</b>	Lorentziana	64.95	1608	29.81

***Región de modos de desorden D***

Tabla 3.4.1 (h). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm en la región de los modos de desorden (D).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>FWHM (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>MWNTs (T)</b>	Lorentziana	24.77	1179	105.19
<b>D1</b>	Lorentziana	157.29	1303	93.17
<b>D2</b>	Lorentziana	84.92	1317	53.05

***Región de los modos de segundo orden***

Tabla 3.4.1 (i). Muestra 5. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>FWHM (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>G<sub>1</sub>'</b>	Lorentziana	1.48	2578	73.129
<b>G<sub>2</sub>'</b>	Lorentziana	4.97	2630	148.30
<b>2LO</b>	Lorentziana	3.43	2900	163.25
<b>2G</b>	Lorentziana	1.47	3209	201.44

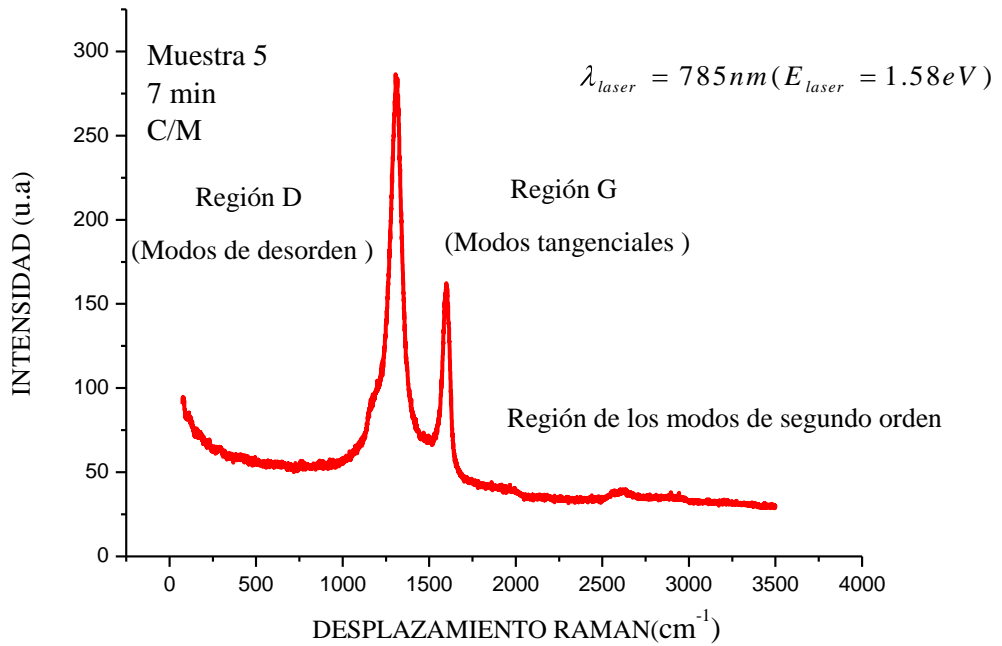


Fig. 3.4.1 (i). Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 785\text{ nm}$  en la región de  $80\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ .

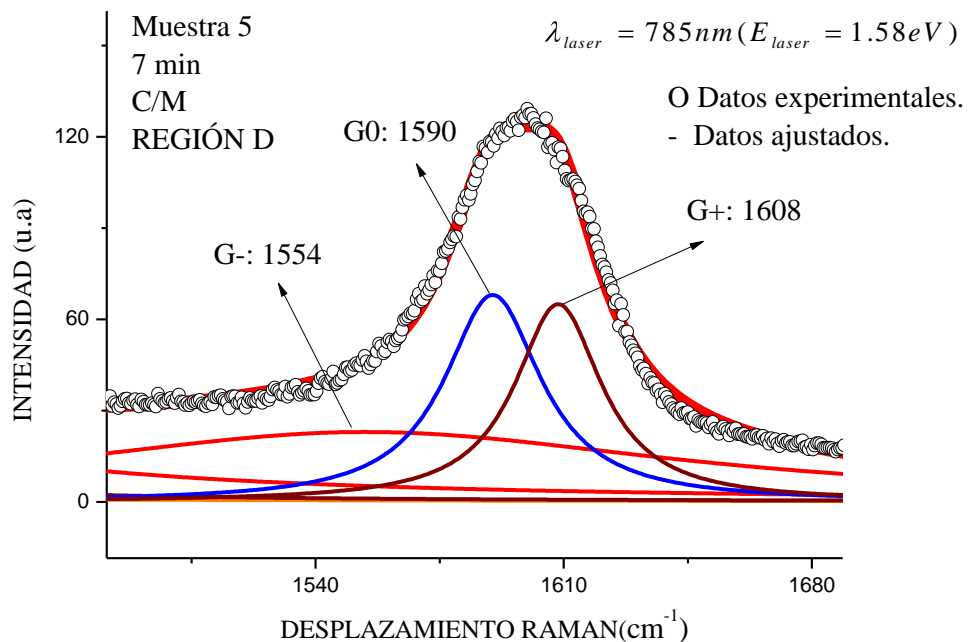


Fig. 3.4.1 (j). Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a la región de los modos tangenciales para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 785\text{ nm}$ .

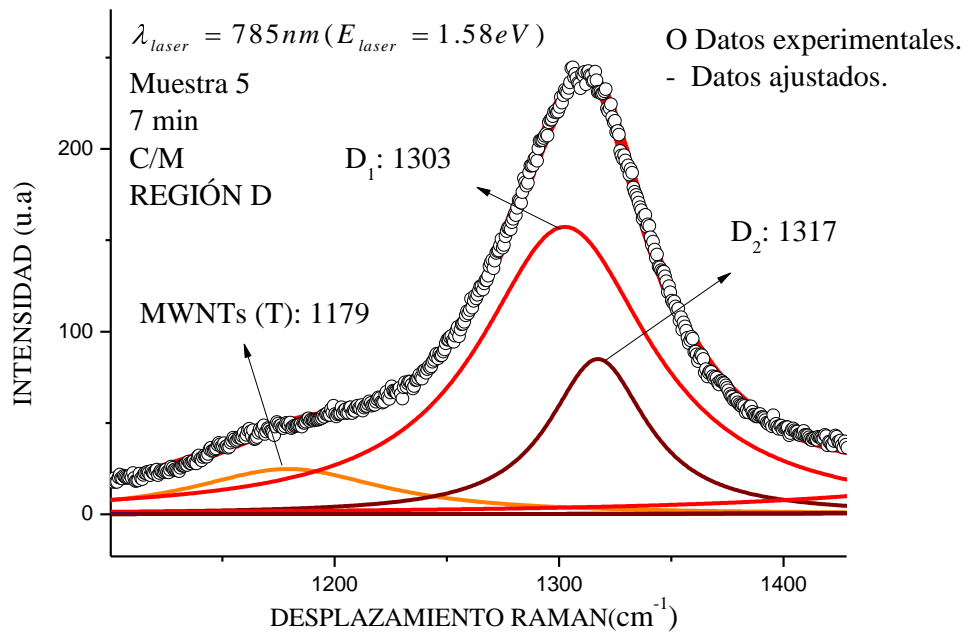


Fig. 3.4.1 (k). Espectro Raman de la muestra 5 de la región D correspondiente a los modos de desorden para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 785$  nm.

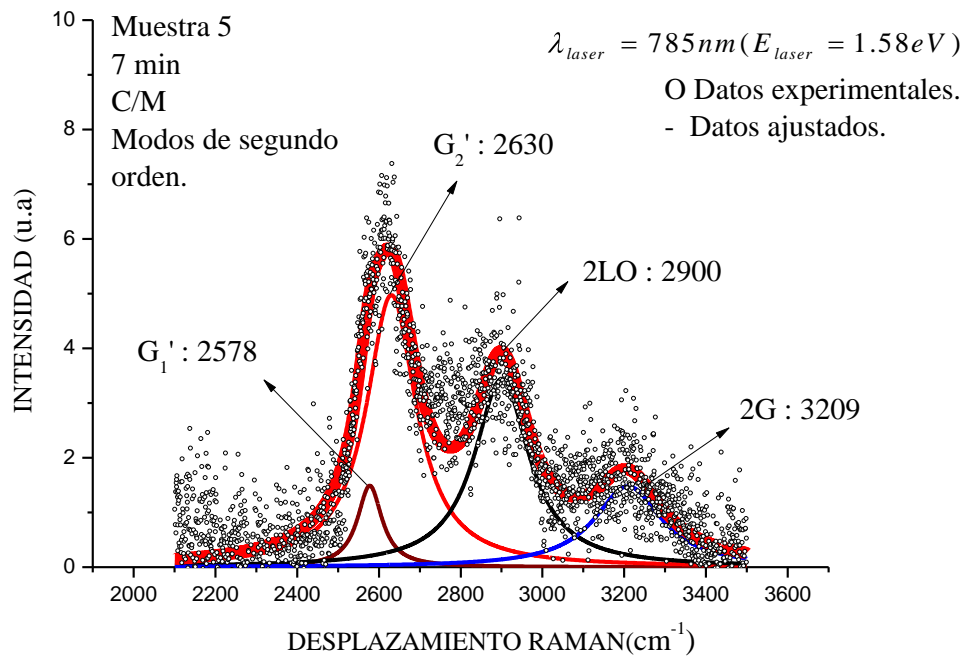


Fig. 3.4.1 (l). Espectro Raman de la muestra 5 correspondiente a los modos de segundo orden para NTCs obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 785$  nm.

En la tabla 3.4.1 (j) muestra un resumen de las posiciones de las bandas correspondientes a la región D, en donde se puede observar una variación apreciable en la posición de las bandas con respecto a la energía del láser de excitación, esto es debido a que estas bandas son fenómenos dispersivos de segundo orden, es decir dependen de la energía de excitación del láser. La tabla 3.4.1 (k) muestra las variación de las bandas correspondientes a la región G, mientras que en la tabla 3.4.1 (l) se presenta el comportamiento de las bandas correspondientes a los modos de segundo orden.

Tabla 3.4.1 (j). Muestra 5. Dependencia de la posición de las bandas correspondientes a la región D con respecto a la energía del láser de excitación

$E_{\text{láser}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	MWNTs (T)	$D_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_2$ (cm <sup>-1</sup> )
2.33	532	1249	1328	1346
1.96	633	1166	1314	1331
1.58	785	1179	1303	1317

Tabla 3.4.1 (k). Muestra 5. Dependencia de la posición de las bandas correspondientes a la región G con respecto a la energía del láser de excitación

$E_{\text{láser}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	G- (cm <sup>-1</sup> )	G0 (cm <sup>-1</sup> )	G+ (cm <sup>-1</sup> )	MWNTs (cm <sup>-1</sup> )
2.33	532	1530	1580	1601	-
1.96	633	1543	1590	1601	1617
1.58	785	1554	1590	1608	-

Tabla 3.4.1 (l). Muestra 5. Dependencia de la posición de las bandas correspondientes a la región de los modos de segundo orden con respecto a la energía del láser de excitación

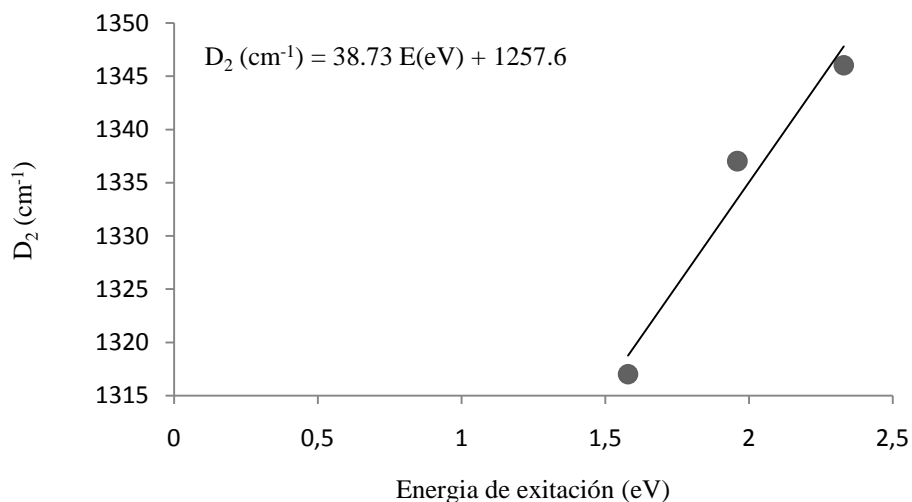
$E_{\text{láser}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	G* (cm <sup>-1</sup> )	G <sub>1</sub> ' (cm <sup>-1</sup> )	G <sub>2</sub> ' (cm <sup>-1</sup> )	2L0 (cm <sup>-1</sup> )	2G (cm <sup>-1</sup> )
2.33	532	2454	2658	2696	2919	3189
1.96	633	2472	2635	2665	2910	3235
1.58	785	-	2578	2630	2900	3209

C. Thomson reporto un comportamiento lineal de las posiciones de las bandas  $D_2$  y  $G_2'$  en función del láser de excitación, dando un valor de la pendiente tanto para SWNTs y MWNTs de  $38 \pm 2$  cm<sup>-1</sup>/eV para la banda  $D_2$  y de  $90 \pm 3$  cm<sup>-1</sup>/eV para la banda  $G_2'$ . Además determino la posición de las bandas  $D_2$ , G0 y  $G_2'$  para SWNTs y MWNTs, así como para el grafito. En la tabla 3.4.1 (m) se muestra los valores antes mencionados obtenidos con un láser de 2.54 eV de energía de excitación [44].

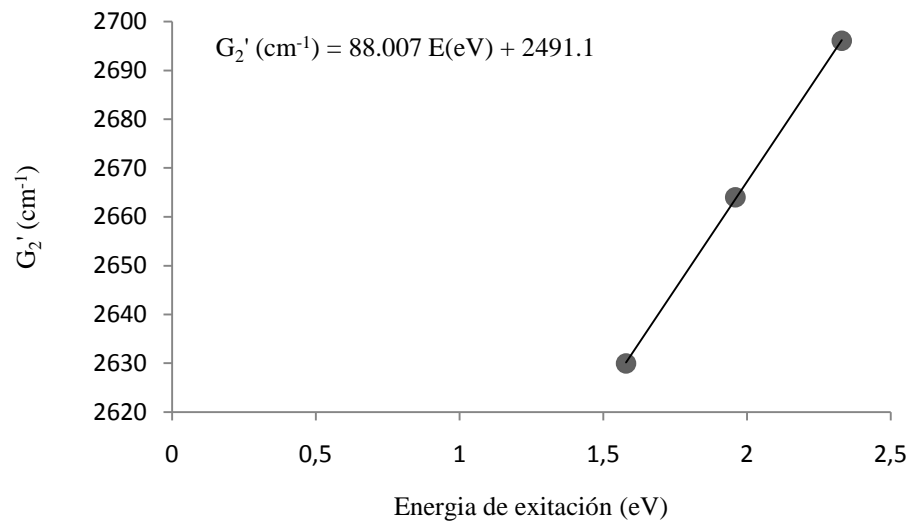
Tabla 3.4.1 (m). Posiciones de las bandas D<sub>2</sub>, G0 y G<sub>2</sub>' obtenidas con un láser de 2.54 eV de energía de excitación.

	D <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	G0 (cm <sup>-1</sup> )	G <sub>2</sub> '(cm <sup>-1</sup> )
SWNTs	1345	1591	2682
MWNTs	1355	1580	2714
Grafito	1362	1579	2737

En las *fig.* 3.4.1 (m) y 3.4.1 (n) se presenta el ajuste a una función lineal de las posiciones de las bandas D<sub>2</sub> y G<sub>2</sub>' con respecto a la energía de excitación del láser. En donde se puede observar que el valor de la pendientes para D<sub>2</sub> es de 38.73 cm<sup>-1</sup>/eV y de 88.007 cm<sup>-1</sup>/eV para G<sub>2</sub>', corresponde a NTCs, por lo cual es otra alternativa para la caracterización de NTCs por espectroscopia teniendo diferentes líneas de excitación. Además de la posiciones de la banda G0, ver tabla 3.4.1 (j) se puede concluir que se tiene una combinación tanto de MWNTs como de SWNTs.



*Fig.* 3.4.1 (m). Gráfico que muestra la dependencia lineal de la posición de la banda D<sub>2</sub> con respecto a la energía de excitación del láser para la muestra 5.



*Fig. 3.4.1 (n).* Grafico que muestra la dependencia lineal de la posición de la banda G<sub>2</sub>' con respecto a la energía de excitación del láser para la muestra 5.

### 3.4.2 Muestra 4.

*Espectro Raman de la muestra 4 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm.*

#### *Región de modos tangenciales G*

Tabla 3.4.2 (a). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región de los modos tangenciales (G).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G-	Lorentziana	65.05	1523	197.46
G0	Lorentziana	351.08	1581	32.01
G+	Lorentziana	137.79	1601	26.31
MWNTs	Lorentziana	156.25	1615	20.71

#### *Región de modos de desorden D*

Tabla 3.4.2 (b). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región de los modos de desorden (D).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
MWNTs (T)	Lorentziana	43.07	1221	300.39
D <sub>1</sub>	Lorentziana	157.24	1327	79.57
D <sub>2</sub>	Lorentziana	392.54	1347	52.28

#### *Región de los modos de segundo orden*

Tabla 3.4.2 (c). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G*	Lorentziana	17.971	2442	54.176
G <sub>1</sub> '	Lorentziana	27.310	2639	350.93
G <sub>2</sub> '	Lorentziana	111.55	2696	79.544
2LO	Lorentziana	62.743	2931	135.81
2G	Lorentziana	23.230	3205	174.74

*Espectro Raman de la muestra 4 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 633$  nm.*

***Región de modos tangenciales G***

Tabla 3.4.2 (d). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de  $\lambda= 633$  nm en la región de los modos tangenciales (G).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G-</b>	Lorentziana	161.28	1537	218.06
<b>G0</b>	Lorentziana	791.52	1582	37.63
<b>G+</b>	Lorentziana	424.66	1607	26.18

***Región de modos de desorden D***

Tabla 3.4.2 (e). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman con un láser  $\lambda= 633$  nm en la región de los modos de desorden (D).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>MWNTs (T)</b>	Lorentziana	125.29	1174	112.99
<b>D<sub>1</sub></b>	Lorentziana	902.33	1315	95.30
<b>D<sub>2</sub></b>	Lorentziana	727.83	1331	46.27

***Región de los modos de segundo orden***

Tabla 3.4.2 (f). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 633$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G*</b>	Lorentziana	17.34	2468	107.26
<b>G<sub>1</sub>'</b>	Lorentziana	88.54	2637	165.88
<b>G<sub>2</sub>'</b>	Lorentziana	120.99	2658	64.97
<b>2LO</b>	Lorentziana	74.76	2900	150.19
<b>2G</b>	Lorentziana	22.49	3219	67.72



*Espectro Raman de la muestra 4 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 785$  nm.*

***Región de modos tangenciales G***

Tabla 3.4.2 (g). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de  $\lambda= 785$  nm en la región de los modos tangenciales (G).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G-</b>	Lorentziana	37.09	1548	219.67
<b>G0</b>	Lorentziana	137.70	1590	33.85
<b>G+</b>	Lorentziana	65.73	1607	23.10

***Región de modos de desorden D***

Tabla 3.4.2 (h). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 785$  nm en la región de los modos de desorden (D).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>MWNTs (T)</b>	Lorentziana	64.71	1195	159.87
<b>D<sub>1</sub></b>	Lorentziana	318.35	1304	76.86
<b>D<sub>2</sub></b>	Lorentziana	33.39	1316	42.11

***Región de los modos de segundo orden***

Tabla 3.4.2 (i). Muestra 4. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 785$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G*</b>	Lorentziana	0.75	2478	33.456
<b>G<sub>1</sub>'</b>	Lorentziana	2.65	2585	144.97
<b>G<sub>2</sub>'</b>	Lorentziana	1.45	2628	75.297
<b>2LO</b>	Lorentziana	1.19	2926	168.41
<b>2G</b>	Lorentziana	1.37	3213	131.41

### 3.4.3 Muestra 6.

*Espectro Raman de la muestra 5 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm.*

#### *Región de modos tangenciales G*

Tabla 3.4.3 (a). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región de los modos tangenciales (G).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G-	Lorentziana	120.24	1547	168.13
G0	Lorentziana	608.65	1581	35.222
G+	Lorentziana	345.45	1608	29.375

#### *Región de modos de desorden D*

Tabla 3.4.3 (b). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región de los modos de desorden (D).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
MWNTs(T)	Lorentziana	38.888	1169	74.492
D <sub>1</sub>	Lorentziana	267.66	1326	163.43
D <sub>2</sub>	Lorentziana	580.53	1343	50.366

#### *Región de los modos de segundo orden*

Tabla 3.4.3 (c). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G*	Lorentziana	24.44	2478	155.48
G <sub>1</sub> '	Lorentziana	70.46	2679	183.16
G <sub>2</sub> '	Lorentziana	202.30	2692	66.13
2LO	Lorentziana	100.45	2924	139.91
2G	Lorentziana	37.91	3204	147.15

*Espectro Raman de la muestra 6 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm.*

***Región de modos tangenciales G***

Tabla 3.4.3 (d). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de  $\lambda = 633$  nm en la región de los modos tangenciales (G).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G0</b>	Lorentziana	165.917	1551	217.534
<b>G-</b>	Lorentziana	484.523	1581	32.3437
<b>G+</b>	Lorentziana	356.324	1605	29.8795

***Región de modos de desorden D***

Tabla 3.4.3 (e). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm en la región de los modos de desorden (D).

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>MWNTs(T)</b>	Lorentziana	108.573	1190	156.593
<b>D<sub>1</sub></b>	Lorentziana	461.860	1314	111.796
<b>D<sub>2</sub></b>	Lorentziana	588.367	1328	50.3871

***Región de los modos de segundo orden***

Tabla 3.4.3 (f). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.

<b>Banda</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Intensidad (u.a)</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G*</b>	Lorentziana	13.430	2473	118.12
<b>G<sub>1</sub>'</b>	Lorentziana	38.965	2631	200.79
<b>G<sub>2</sub>'</b>	Lorentziana	121.54	2655	67.561
<b>2LO</b>	Lorentziana	47.381	2904	152.52
<b>2G</b>	Lorentziana	14.363	3198	142.12

*Espectro Raman de la muestra 6 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm.*

**Región de modos tangenciales G**

Tabla 3.4.3 (g). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de  $\lambda=785$  nm en la región de los modos tangenciales (G).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G0	Lorentziana	47.95	1561	218.21
G+	Lorentziana	132.69	1591	32.66
G-	Lorentziana	83.42	1610	21.92

**Región de modos de desorden D**

Tabla 3.4.3 (h). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm en la región de los modos de desorden (D).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
MWNTs	Lorentziana	53.882	1185	109.25
D <sub>1</sub>	Lorentziana	259.53	1303	90.797
D <sub>2</sub>	Lorentziana	128.97	1317	40.673

**Región de los modos de segundo orden**

Tabla 3.4.3 (i). Muestra 6. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G*	Lorentziana	1.07	2458	78.42
G <sub>1</sub> '	Lorentziana	3.04	2583	57.69
G <sub>2</sub> '	Lorentziana	6.32	2626	44.53
2LO	Lorentziana	0.80	2900	27.52
2G	Lorentziana	1.52	3180	47.52

### 3.4.4. Muestra 7

*Espectro Raman de la muestra 7 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm.*

#### *Región de modos tangenciales G*

Tabla 3.4.4 (a). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región de los modos tangenciales (G).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G-	Lorentziana	87.22	1543	193.11
G0	Lorentziana	183.66	1576	43.36
G+	Lorentziana	146.21	1601	37.26

#### *Región de modos de desorden D*

Tabla 3.4.4 (b). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región de los modos de desorden (D).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
D <sub>1</sub>	Lorentziana	122.22	1323	124.15
D <sub>2</sub>	Lorentziana	272.91	1342	58.85

#### *Región de los modos de segundo orden*

Tabla 3.4.4 (c). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda= 532$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G*	Lorentziana	4.37	2473	131.63
G <sub>1</sub> '	Lorentziana	39.28	2674	139.58
G <sub>2</sub> '	Lorentziana	16.86	2695	466.93
2LO	Lorentziana	36.54	2920	142.88
2G	Lorentziana	9.26	3194	168.48

*Espectro Raman de la muestra 6 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm.*

***Región de modos tangenciales G***

Tabla 3.4.4 (d). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de  $\lambda = 633$  nm en la región de los modos tangenciales (G).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G-	Lorentziana	155.28	1555	191.61
G0	Lorentziana	338.53	1582	43.85
G+	Lorentziana	195.44	1605	29.56

***Región de modos de desorden D***

Tabla 3.4.4 (e). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm en la región de los modos de desorden (D).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
MWNTs (T)	Lorentziana	60.66	1163	167.76
D <sub>1</sub>	Lorentziana	193.63	1315	219.01
D <sub>2</sub>	Lorentziana	720.85	1324	68.98

***Región de los modos de segundo orden***

Tabla 3.4.4 (f). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G*	Lorentziana	6.688	2474	84.676
G <sub>1</sub> '	Lorentziana	34.07	2630	132.27
G <sub>2</sub> '	Lorentziana	32.51	2661	313.38
2LO	Lorentziana	44.54	2899	153.57
2G	Lorentziana	8.868	3187	111.09

*Espectro Raman de la muestra 6 obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm.*

**Región de modos tangenciales G**

Tabla 3.4.4 (g). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de  $\lambda=785$  nm en la región de los modos tangenciales (G).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G-	Lorentziana	77.43	1565	269.12
G0	Lorentziana	134.02	1590	34.52
G+	Lorentziana	42.87	1609	19.49

**Región de modos de desorden D**

Tabla 3.4.4 (h). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm en la región de los modos de desorden (D).

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
MWNTs (T)	Lorentziana	59.62	1184	177.88
D <sub>1</sub>	Lorentziana	247.73	1302	100.24
D <sub>2</sub>	Lorentziana	117.05	1317	62.970

**Región de los modos de segundo orden**

Tabla 3.4.4 (i). Muestra 7. Parámetro de funciones que ajustan el espectro Raman obtenido con un láser de longitud de onda  $\lambda=785$  nm, en la región correspondiente a modos de segundo orden.

Banda	Función de ajuste	Intensidad (u.a)	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
G*	Lorentziana	2.47	2463	34.22
G <sub>1</sub> '	Lorentziana	3.24	2563	64.471
G <sub>2</sub> '	Lorentziana	1.99	2625	57.15
2LO	Lorentziana	3.89	2902	46.95
2G	Lorentziana	5.99	3250	25.67

En la tabla 3.4.5 (a) se muestran las posiciones de las bandas correspondientes a los modos de desorden D para las muestra 4, 5, 6 y 7, en donde no se logra apreciar una diferencia en la posición de las bandas muy significativa, con respecto a cada una de las muestras. En la tabla 3.4.5 (b) se presentan el valor de la pendiente y la ordenada al origen de la recta que ajusta los puntos de la curva  $D_2$  vs  $E_{\text{láser}}$  para las muestras antes mencionadas, en donde se puede notar que el valor de la pendiente se encuentra dentro del rango de  $38 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  lo que corresponde a NTCs, excepto la muestra 7 que presenta un valor de la pendiente de  $33 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ , esto pudiera deberse a que esta muestra como se observó en la caracterización por MEB presenta otro tipos de nanoestructuras de carbono y una mayor cantidad de carbono amorfo. En la tabla 3.4.5 (c) se muestra las posiciones de las bandas correspondientes a la región G en donde se puede observar que la posición de la banda  $G_0$  corresponde tanto a MWNTs como a SWNTs, ver tabla 3.4.1 (m). Sin embargo la banda a  $1576 \text{ cm}^{-1}$  de la muestra 7 excitada con el láser de 2.33 eV corresponde a grafito, lo cual nuevamente es indicativo que esta muestra presenta una mayor cantidad de carbono amorfo. En la tabla 3.4.5 (c) también se puede observar que la diferencia entre la posición de la banda  $G_+$  y  $G_-$  disminuye de la muestra 4 a la 7, esta diferencia ha sido reportada para SWNTs de diámetro grande (que también es el caso de MWNTs), en donde las frecuencias de  $G_+$  y  $G_-$  tienden a ser casi iguales llegándose a confundir las bandas en una sola, mientras que, para diámetros pequeños, el desdoblamiento de ambas bandas es muy evidente y claramente se observan ambas bandas separadas [31], por lo tanto se puede afirmar que con esta caracterización los diámetros de los NTCs aumentan conforme incrementa el tiempo de irradiación de las microondas a la muestra, corroborando así la caracterización por MEB. En la tabla 3.4.5 (d) se muestran las posiciones correspondientes a los modos de segundo orden en donde se puede resaltar la variación de la posición de la banda  $G'_2$  con respecto a la energía, en donde se de la curva que ajusta los puntos se encuentra entre  $90 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ , ver tabla 3.4.5 (e), lo cual corresponde a la presencia de NTCs. También se puede observar que la banda  $2G$  corresponde a MWNTs ya que ésta se localiza entre  $3247 \text{ cm}^{-1}$  y  $3182 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a grafito y a SWNTs respectivamente.



Tabla 3.4.5 (a). Posiciones correspondientes a los modos de desorden D de las muestras 4, 5, 6 y 7

No. de muestra	$E_{\text{láser}}$ (eV)	MWNTs (T)	$D_1(\text{cm}^{-1})$	$D_2 (\text{cm}^{-1})$
4	2.33	1221	1327	1346
	1.96	1174	1315	1331
	1.58	1195	1304.	1316
5	2.33	1249	1328	1346
	1.96	1166	1314	1331
	1.58	1179	1303	1317
6	2.33	1169	1326	1343
	1.96	1190	1314	1328
	1.58	1185	1303	1317
7	2.33	1252	1323	1342
	1.96	1163	1315	1324
	1.58	1184	1302	1317

Tabla 3.4.5 (b). Valor de la pendiente y ordenada al origen de la recta que ajusta la curva  $D_2$  vs  $E_{\text{láser}}$ .

No. De muestra	Pendiente ( $\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ )	Ordenada ( $\text{cm}^{-1}$ )
4	40	1253
5	39	1258
6	37	1262
7	33	1263

Tabla 3.4.5 (c). Posiciones correspondientes a los modos tangenciales G de las muestras 4, 5, 6 y 7

No. de muestra	$E_{\text{láser}}$ (eV)	G- ( $\text{cm}^{-1}$ )	G0 ( $\text{cm}^{-1}$ )	G+ ( $\text{cm}^{-1}$ )	G+ - G- ( $\text{cm}^{-1}$ )
4	2.33	1523	1581	1601	78
	1.96	1537	1582	1607	70
	1.58	1548	1590	1607	59
5	2.33	1530	1580	1601	71
	1.96	1543	1590	1601	58
	1.58	1554	1590	1608	54
6	2.33	1547	1581	1608	61
	1.96	1551	1581	1605	54
	1.58	1561	1591	1610	49
7	2.33	1543	1576	1601	58
	1.96	1555	1582	1605	50
	1.58	1565	1590	1609	44

Tabla 3.4.5 (d). Posiciones correspondientes a los modos de segundo orden de las muestras 4, 5, 6 y 7

No. de muestra	$E_{\text{láser}}$ (eV)	$G^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$G_1'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$G_2'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2L0 ( $\text{cm}^{-1}$ )	2G ( $\text{cm}^{-1}$ )
4	2.33	2442	2639	2696	2931	3205
	1.96	2468	2637	2658	2900	3219
	1.58	2478	2585	2628	2926	3213
5	2.33	2454	2658	2696	2919	3189
	1.96	2472	2635	2665	2910	3235
	1.58	-	2578	2630	2900	3209
6	2.33	2478	2679	2692	2924	3204
	1.96	2473	2631	2655	2904	3198
	1.58	2458	2583	2626	2900	3180
7	2.33	2473	2674	2695	2920	3194
	1.96	2474	2630	2661	2899	3187
	1.58	2470	2563	2625	2902	3250

Tabla 3.4.5 (e). Valor de la pendiente y ordenada al origen de la recta que ajusta la curva  $G_2'$  vs  $E_{\text{láser}}$ .

No. De muestra	Pendiente ( $\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ )	Ordenada ( $\text{cm}^{-1}$ )
4	93	2478
5	88	2486
6	88	2486
7	93	2478

### 3.5 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La muestra 5 se caracterizó por medio de DRX tal cual sale de la síntesis, es decir no tuvo preparación especial. Esta caracterización se realizó para identificar las fases presentes en la muestra. Cabe mencionar que además de la muestra 5 se realizó la caracterización a las muestra 3, 4, 6 y 7, solo que su patrón de difracción fue muy parecido, es por eso que en este trabajo solo se presentará el patrón de difracción de la muestra 5.

#### 3.5.1 Muestra 5

En la figura 3.5.1 (a) se presenta el patrón de difracción medido en el intervalo  $2\theta = 10-100^\circ$  de la muestra 5, el cual fue tomado con el equipo DRX PANalytical Modelo XPert PRO el cual cuenta con una fuente de rayos X de cobre con una longitud de onda de  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ . En el recuadro de la esquina superior derecha se muestra una ampliificación en donde se observa la identificación de la fase grafito,  $\alpha$ -Fe (bcc),  $\gamma$ -Fe (fcc) así como  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita) con estructura ortorrómbica. En la tabla 3.5.1 (a) se muestran la información que se obtuvo del análisis cualitativos en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure versión 1.0.0, julio 2002) de la fases antes mencionadas.

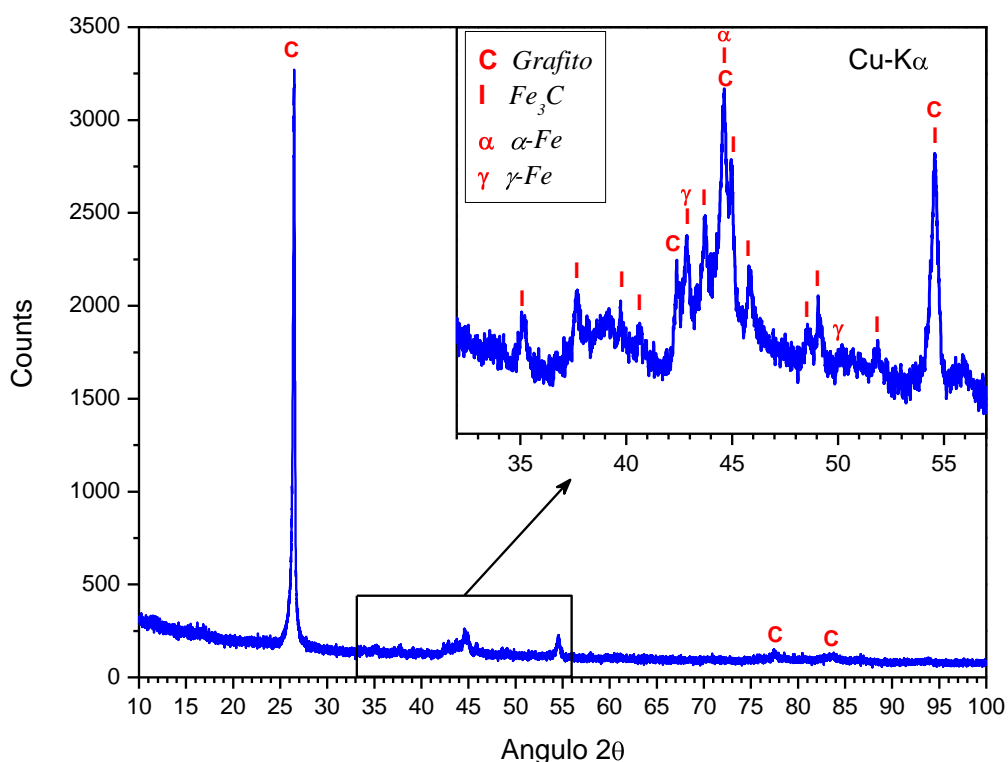


Fig. 3.5.1 (a). Imagen que muestra el patrón de difracción de rayos x de la muestra 5, en donde se pueden identificar las fases correspondientes a grafito,  $\alpha$ -Fe (bcc),  $\gamma$ -Fe (fcc) así como  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita).

Tabla 3.5.1 (a). Tabla que muestra los valores obtenidos en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure versión 1.0.0, julio 2002) para las fases: grafito,  $\alpha$ -Fe (bcc),  $\gamma$ -Fe (fcc) y  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Fase	Parámetros reticulares (Å)	Reflexiones localizadas ( $2\theta$ )	No. de tarjeta.
<b>Grafito</b>	a=2.4617, b=2.4617 y c=6.7106	26.544	00-056-0159
		42.363	
		44.561	
		54.663	
		77.490	
		83.616	
<b><math>\alpha</math>-Fe</b>	a=2.8662, b=2.8662 y c=2.8662	44.667	01-087-0721
<b><math>\gamma</math>-Fe</b>	a=3.6544, b=3.6544 y c=3.6544	42.826	03-065-9094
		49.868	
<b><math>\text{Fe}_3\text{C}</math></b>	a=5.0910, b=6.7434 y c=4.5260	35.223	00-035-0772
		37.774	
		39.779	
		40.632	
		43.742	
		44.570	
		44.993	
		45.863	
		48.3 98	
		49.116	
51.816			
54.184			

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES Y PRESPECTIVAS

La síntesis de nanotubos de carbono y otro tipo de nanoestructuras por irradiación de microondas resalta debido a la sencillez y el bajo costo de inversión. Bajo diferentes condiciones de preparación de las muestras se lograron sintetizar NTCs a partir de una mezcla de grafito y acetato de hierro usando un horno de microondas doméstico como fuente de energía.

Las conclusiones más sobresalientes de este trabajo son las siguientes:

1.- Se sintetizaron MWNTs con hierro en su interior ( Fe-MWNTs), los cuales tienen potenciales aplicaciones debido a sus características ferromagnéticas ya que las capas de carbono proveen una efectiva barrera contra la oxidación permitiendo estabilidad por un largo tiempo, además de permitir modificar sus propiedades térmicas. Estas propiedades físicas de los nanotubos con nanopartículas de hierro en su interior se pueden usar por ejemplo: como puntas para Microscopía de Fuerza Magnética (MFM), así como aplicaciones biológicas entre otras.

2.- Se lograron determinar las condiciones experimentales para la obtención del 80% de NTCs aproximadamente: peso de la mezcla de grafito y acetato de hierro igual a 0.1gr, tiempo de irradiación a la muestra durante 7 minutos y una molienda mecánica a la mezcla por 4 minutos (muestra 5). Con estas condiciones se sintetiza una mayor cantidad de NTCs así como la síntesis selectiva de NTCs. Además en estas condiciones de síntesis, el rango del diámetro de los NTCs (entre 30 y 40 nm) disminuye en comparación de las otras muestra, lo cual es de suma importancia, ya que las propiedades físicas de los NTCs dependen fuertemente del diámetro de estos. También se lograron sintetizar placas compuestas de NTCs crecidos de manera aleatoria que son candidatas para almacenamiento de hidrógeno debido a sus características (semejantes a una esponja).

3. Se lograron reducir tiempos de síntesis de NTCs (hasta 15 minutos) encontrando la posición en donde la radiación de las microondas es más intensa y colocando la muestra directamente a la exposición de las microondas. Con esto la eficiencia de sintetizar NTCs por microondas se incrementó, debido a que en trabajos anteriores se colocaba la muestra sobre un recipiente con agua para atenuar la radiación y así se sintetizaban NTCs con tiempo de hasta 120 min. Además se redujo la síntesis de otro tipo de nanoestructuras de carbono (nanofibras de carbono, nanocébulas de carbono, nanopoliedros de carbono, etc).

4.- Del análisis por MEB, STEM y espectroscopía Raman se observó que al aumentar el tiempo de irradiación a la muestra, el diámetro de los NTCs incrementa, esto podría deberse a que el tamaño de las nanopartículas de hierro se incrementa al aumentar el tiempo de exposición a las microondas (después de la pirólisis del acetato de hierro y de la exfoliación del grafito) y por lo tanto el diámetro de los NTCs se incrementa ya que se observó que algunos de los NTCs siguen el mecanismo de crecimiento tipo punta o base, es decir, que el diámetro de los NTCs depende del tamaño de las nanopartículas catalizadoras.

5.- Con espectroscopía Raman se realizó el estudio con tres diferentes láseres (532 nm, 633 nm y 785 nm longitud de onda) para las muestras 4, 5, 6 y 7. En este análisis se determinó la presencia de NTCs ajustando la recta de las curvas  $D_2$  y  $G_2'$  con respecto a la energía de excitación del láser, obteniendo un valor de la pendiente de  $38 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  para la banda  $D_2$  y de  $90 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  para la banda  $G_2'$  lo cual corresponde a NTCs.

6.- La molienda mecánica sirvió para que los tiempos de síntesis se reduzcan y la producción de NTCs incremente.

7.- En la muestra 2 se observó que el crecimiento de los nanotubos de carbono está bien estructurado ya que se sintetizaron tapetes de NTCs sobre cuarzo (posiblemente las nanopartículas de Fe se nuclean en el ánodo de cuarzo creando núcleos que dan origen al crecimiento de NTCs alineados) con un ancho de aproximadamente  $7 \mu\text{m}$ . Estos tapetes se podrían usar para pruebas de emisión de campo. Además se obtuvo una densidad elevada de NTCs lo cual favorece para el análisis de sus propiedades.

8.- Al incrementar el tiempo de irradiación a las microondas se lograron sintetizar listones de grafeno (ribbons). Esto se observa en una mayor cantidad en la muestra 7 que se sometió a una molienda y se expuso a la irradiación durante 15 minutos. Este tipo de nanoestructuras de carbono resultan interesantes para la investigación ya que sus propiedades físicas dependen de la anchura y espesor del listón.

## **Perspectivas (trabajos a futuro)**

Por lo tanto este estudio da pie a investigaciones futuras como las siguientes:

- 1.- Estudio de las propiedades magnéticas de las nanoestructuras de carbono con nanopartículas de hierro en su interior utilizando resonancia paramagnética electrónica, así como sus posibles aplicaciones.
- 2.- Estudio y aplicaciones posibles de las placas compuestas por NTCs crecidos aleatoriamente así como la de los tapetes de NTCs.
- 3.- Realizar una molienda con molinos especiales (por ejemplo con molinos de bola) en donde el tamaño de las nanopartículas de hierro se reduzcan y así poder sinterizar nanotubos de carbono de pared simple por medio de irradiación de microondas.
- 4.- Determinar las condiciones adecuadas para la síntesis de grafeno por irradiación de microondas

Por lo tanto, ante las ventajas que ofrece el método de producción de nanoestructuras de carbono por radiación en el espectro de las microondas, se requiere intensificar la investigación exploratoria de producción de estas entidades, con parámetros, condiciones y materiales catalíticos que aún no se han reportado, los cuales pueden contribuir con el desarrollo de nuevas estrategias de producción y estudio de propiedades físico-químicas de estos materiales nanoestructurados.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] H. W. Kroto, H. W. Heath, O. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene" *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] Iijima, S. "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] K. S Novoselov, et al, *Science*, 306, 666, (2004).
- [4] Edgar González, Francisco González, *Universitas Scientiarum* , **Vol 13** N°3, pág. 258-266, (2008).
- [5] Juan Jesús Vivas Castro, Tesis de Licenciatura, ESFM-IPN, (2009).
- [6] Gerardo Ortega Cervantes, Tesis de doctorado, ESFM-IPN, (2007).
- [7] J. Ortiz López "Tendencias actuales de la Física en México. El redescubrimiento del carbono". Dirección de publicaciones del IPN (2008), ISBN 978-970-36-0440-1.
- [8] A. Oberun, M. Endo, T. Koyama. "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition" *J. of Cryst. Growth* **32**, 335 (1976).
- [9] S. Iijima, T. Ichihashi. "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature* **363**, 603 (1993).
- [10] Oxana Vasilievna Kharissova, Claudia L. Robledo Jiménez, Ubaldo Ortiz Méndez, *Ingenierias*, **Vol. VII**, No. 23, (2004).
- [11] Min-Feng Yu, et al. *Science* **287**, 637 (2000).
- [12] L. Forró, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, R. Bacsá, N.H. Thomson, S. Garaj, L. Thien-Nga, R. Gaál, A. Kulik, B. Ruzicka, L. Degiorgi, A. Bachtold, C. Schönenberger, S. Pekker, K. Hernadi.: "Electronic and mechanical properties of carbon nanotubes in Science and Application of Nanotubes". Eds. D. Tomfinek and R. J. Enbody; in *FUNDAMENTAL MATERIALS RESEARCH* series Ed. M.F. Thorpe, Kluwer Academic Publishers (2002).
- [13] John Cumings, et al. *Science* **289**, 602 (2000)
- [14] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, Wei-Qiang Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings & A. Zettl. *Nature* **424**, p. 408-410 (2003)
- [15] Cumings, J. and Zettl, A. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086801 (2004)
- [16] Collins, Philip G., Phaedon Avouris. "Nanotubes for Electronics". *Scientific American*: **67- 69**. (2000).



- [17] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. “*Electronic structure of chiral graphene tubules*” Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992).
- [18] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama “*New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*” Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
- [19] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, “*Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*”, *Nature* **382**, 54 (1996).
- [20] E. Borowiak-Palen, E.Mendoza, A.Bachmatiuk, M.H.Rummeli, T.Gemming, J.Nogues, V.Skumryev, R.J.Kalenczuk, T.Pichler, S.R.P. Silva, “*Iron Filled single-wall carbon nanotubes- A novel ferromagnetic medium*” Chemical Physics Letters 421, 129-133 (2006).
- [21] I Mouch, A. Leonhard, A. Meye, S. Hampel, R. Kozhuharova-Koseva, D. Elefant, M.P.Wirth and Buchner, “*Synthesis and characteristics of Fe-filled multi-walled carbon nanotubes for biomedical application*” journal of Physics: Conference Series **61** 820-824 (2007)
- [22] I Mouch, R. Kozhuharova-Koseva, M.Rummeli, D.Elefant, T.Gemming, R. Kaltofen, A.Leonhardt, T.Schafer and B.Buchner. ” *Selective growth of vertically aligned Fe-filled carbon nanotube on oxidized silicon substrates* ” journal of Physics: Conference Series **61** 815-819 (2007)
- [23] I. Gómez, J. Aguilar, CIENCIA UANL, **VOL.VIII**, No. 2, (2005).
- [24] Alejandro Díaz Morcillo, Juan Monzó Cabrera, Elsa Domínguez Tortajada, M Eugenia Requena Pérez,”*Principios Fundamentales y Aplicaciones del Calentamiento por Microondas*”.
- [25] P.Lidström, T.Whatey y J. Westman. Microwave assisted organic synthesis- a review, *Tetrahedron*, Vol. 57, pp. 9225-9283, issn-0003-6951 (2001).
- [26] Oxana Vasilievna Kharissova, CIENCIA UANL, **Vol X, No. 3**, (2007).
- [27] D.B. Williams, Microscopia Electrónica de Transmisión. Un libro para ciencia de materiales, Plenum Press, New York (1996)
- [28] David Saucedo Jiménez, Tesis de Maestria, ESFM-IPN, (2008).
- [29] Concepción Domingo y Gonzalo Santoro, SEDOPTICA, pág. 175-186, (2007).
- [30] A Jorio, MA Pimenta, A G Souza Filho, R Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *New Journal of Physics* 5, pág. 139.1-139.17, (2003).
- [31] S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G.Dresselhaus, R. Saito y K. Kneipp, *Phys Rev. B* 63, 155414 (2001).
- [32] M.en.C. Edgar Belandria, Tesis doctoral, Universidad de Toulouse, (2008).

- [33] German Sierra Gallego, Catherine Batiot-Dupeyrat, Joel Barrault, Fanor Mondragon, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N° 44, pág. 7-11, (2008).
- [34] B.H. Flowers, E. Mendoza, Propiedades de la materia, Limusa (1979).
- [35] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing company, library of Congress No 56-10187 (1956).
- [36] M. Sveningsson, R.E. Morgan, O.A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E.E.B. Campbell, F. Rohmund, Appl. Phys. A73, 409-418, (2001).
- [37] A. Huczko, "Synthesis of aligned carbon nanotubes", Appl. Phys. A 74, 617-638 (2002).
- [38] Multidisciplinary Project: Wondrous Word of Carbon Nanotubes "a review of current carbon nanotube technologies", Eindhoven University of Technology, pags. 1-93, 27 de February 2003.
- [39] S. Iijima, Nature (London) 56, pág. 354, (1991).
- [40] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes", *Phys. Rep.* 409, 47-99 (2005).
- [41] Tan, P.H.; Dimovski, S.; Gogotsi, Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol.362, No. 1824, pp. 2289-2310, ISSN 1471-2962. (2004).
- [42] Kawashima, Y.; Katagiri, G. Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. *Physical Review B*, Vol.52, No.14, pp. 10053-10059, ISSN 1098-0121. (1995),
- [43] Shimada, T.; Sugai, T.; Fantini, C.; Souza, M.; Cançado, L.G.; Jorio, A.; Pimenta, M.A.; Shinohara, R.; Saito, Y.; Grüneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Ohno, Y.; Mizutani, T. & Shinohara, H. Origin of the 2450  $\text{cm}^{-1}$  Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.43, No.5, pp. 1049-1054, ISSN 0008-6223. (2005).
- [44] C. Thomson; second-order Raman spectra of single and multiwalled carbon nanotube, physical review B, VOLUMEN 61, NUMBER 7, (2000)

## APENDICE

### *Synthesis of carbon Nanostructures by Microwave Irradiation.*

#### **Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications**

Edited by Siva Yellampalli

#### **Published by InTech**

Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia

#### **Copyright © 2011 InTech**

All chapters are Open Access articles distributed under the Creative Commons Non Commercial Share Alike Attribution 3.0 license, which permits to copy, distribute, transmit, and adapt the work in any medium, so long as the original work is properly cited. After this work has been published by InTech, authors have the right to republish it, in whole or part, in any publication of which they are the author, and to make other personal use of the work. Any republication, referencing or personal use of the work must explicitly identify the original source.

Statements and opinions expressed in the chapters are these of the individual contributors and not necessarily those of the editors or publisher. No responsibility is accepted for the accuracy of information contained in the published articles. The publisher assumes no responsibility for any damage or injury to persons or property arising out of the use of any materials, instructions, methods or ideas contained in the book.

**Publishing Process Manager** Viktorija Zgela

**Technical Editor** Teodora Smiljanic

**Cover Designer** Jan Hyrat

**Image Copyright** robcocquyt, 2010. Used under license from Shutterstock.com

First published July, 2011

Printed in Croatia

A free online edition of this book is available at [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)

Additional hard copies can be obtained from [orders@intechweb.org](mailto:orders@intechweb.org)

Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, Edited by Siva Yellampalli

p. cm.

ISBN 978-953-307-497-9

# Synthesis of Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation

J. Vivas-Castro<sup>1</sup>, G. Rueda-Morales<sup>1</sup>, G. Ortega-Cervantez<sup>1</sup>,  
J. Ortiz-López<sup>1</sup>, L. Moreno-Ruiz<sup>2</sup> and M. Ortega-Avilés<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional,*  
<sup>2</sup>*Centro de Nanociencias y Micro-Nanotecnologías, I.P.N.,*  
*Mexico*

## 1. Introduction

Carbon nanotubes (CNT) have been synthesized with various techniques of which the most common ones are laser ablation, electric arc discharge, and chemical vapor deposition. These methods produce CNTs with different characteristics, sometimes involving complex experimental setups that add to their cost of production. It is of current general interest the development of new techniques for the efficient and selective synthesis of CNTs and other carbon nanostructures at the cheapest possible cost. One such possibility is the use of microwave radiation, which over the past few years has played an important role as a thermal tool in organic synthesis due to considerable advantages over conventional methods (Lidström, et al., 2001). The use of microwave radiation in the synthesis and functionalization of carbon nanotubes or other nanostructures is advantageous because it provides a fast and uniform heating rate that can be selectively directed towards a targeted area. The first report of the production of carbon nanostructures with microwaves was made by Ikeda et al (Ikeda et al., 1995), who synthesized fullerenes from microwave-induced naphthalene-nitrogen plasma at atmospheric pressure inside a cylindrical coaxial cavity. O. Kharissova has reported the synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using a domestic microwave oven (Kharissova, 2004).

Graphite is a good microwave radiation absorber. It has been used in military applications as radar-absorbing material and in anti-electromagnetic interference coatings for civil purposes. Milled flake graphite and carbon nanotubes have microwave absorption maxima in the 10-15 GHz frequency range (Fan et al., 2009). Microwave radiation can heat or cause arcing in many objects and powdered samples can absorb such radiation and be heated efficiently. Short-time direct exposure to microwave irradiation has been used to produce exfoliated graphite as well as to reduce graphite oxide (Zhu et al., 2010).

In graphite powder, absorbed microwave radiation is converted into heat via dielectric loss and conductive loss mechanisms. Graphite powder is oxidized by long exposure to ambient air and may become partly electrically insulating. Microwaves are absorbed with energy dissipation through the coupling of the radiation electric field with local electric dipoles associated with structural defects in graphite powder particles such as particle edges, dangling bonds, C-O bonds, impurities and others. The electric field of microwaves also drives electric currents with efficient generation of heat due to the highly diffusive transport

of  $\pi$  electrons within small defective graphite particles loosely interconnected between each other.

In this work, we present results on the synthesis of various carbon nanostructures under different preparation conditions using a domestic microwave oven as energy source. Starting material is a mixture of graphite powder with iron acetate which is then subjected to microwave irradiation under different conditions. Heating of mixed powders under microwave irradiation decomposes iron acetate leaving small Fe particles that act as catalysts for the synthesis of carbon nanostructures. Various nanostructures are obtained depending on the way the starting material is prepared and exposed to microwaves as well as on the time of exposure. We make a detailed description of the synthesis results in dependence of those parameters. With this technique, we have obtained blocks of dense arrays of aligned multiwall carbon nanotubes, disordered nanotubes intercalated in between graphite planes, long iron-filled multiwall carbon nanotubes, and other peculiar formations. In addition, we propose mechanisms to explain how the synthesis of these nanostructures takes place.

## 2. Experimental methods and materials

All the material obtained in this work was produced with the aid of a conventional domestic microwave oven operating at 2.45 GHz (12 cm wavelength) with 1000 W power. Starting material was prepared by mixing 30 wt% of iron (II) acetate (ferrous acetate,  $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ) from Sigma-Aldrich (99.999% purity) with 70 wt% graphite powders (99.99% purity, particle size less than 75  $\mu\text{m}$ ). The powders were then mixed and placed inside quartz ampoules (8 mm inner diameter, 10 cm long) which were then sealed under vacuum ( $10^{-4}$  torr).

Temperature of microwave-irradiated ampoules rapidly rises and stabilizes within an elapsed time (few seconds) that depends on sample mass. The final temperature correlates linearly with total mass. It has been reported that 0.25 g of graphite powder irradiated inside a 700 W microwave oven reaches about 1000 °C in 12 seconds (Curling et al., 2009). Microwave irradiation decomposes iron acetate into small Fe particles and at the same time produces thermal swelling of graphite particles inside the ampoules. Various molecular species resulting from thermal decomposition of the iron acetate molecule participate in the chemical reduction of the oxide layer that forms on the surface of graphite and metallic particles and make them catalytically active. Once formed, small Fe particles will also absorb microwave radiation (Liu et al., 2006) and participate in further heating the powder mixture. At initial stages of irradiation, metallic particles are small and eventually coalesce into larger ones. At the same time, they will combine with graphite to form iron carbide from which various nanostructures are generated. Evaporation of the catalytic metal will occur in the case of direct exposure to microwaves because inside the ampoules the mixed powders reach high enough temperatures. Evaporated iron will ultimately condense on the ampoule walls and act as catalyst for the growth of dense arrays of aligned nanotubes.

Quite different products may be obtained by variations in the preparation conditions. We have applied the following: (a) quartz ampoules containing the mixed powders may be sealed under ambient air or under vacuum; (b) the ampoules can be partially submerged in water inside the oven to avoid excessive heating and exposure to microwaves, and (c) direct exposure of the ampoules to microwaves during short periods.

The resulting material was analyzed with scanning electron microscopy (SEM) using a FEI-Sirion instrument operated at 5 kV with secondary electrons. Scanning-transmission

electron microscopy (STEM) was performed with a FEI Quanta Dual Beam instrument. Transmission electron microscopy (TEM) was also employed for the analysis using a JEOL 200 C (200 kV) instrument as well as a FEI-Titan 80-300 with spherical aberration correction (Cs TEM). For determination of the crystalline structure of metal particles inside MWNTs, a double-tilt TEM sample holder was used. For examination with Raman scattering spectroscopy we used two instruments: a Perkin-Elmer Raman Station 400F and a Horiba Jobin Yvon LabRam HR800. For SEM and Raman studies, samples were analyzed 'as grown' with no special preparation. For TEM analysis, suspensions were prepared either in dichloroethane or in deionized water with 0.5 wt% SDBS (dodecylbenzenesulfonic acid) surfactant. To optimize dispersion of sample particles, the suspensions were sonicated in an ultrasonic bath or using a 750 watt ultrasonic tip (Sonics) and later were centrifuged at 16,000 rpm. Samples for STEM and TEM analysis were taken from the supernatant material and deposited by dripping in 300 mesh holey carbon TEM copper grids.

### 3. Description of synthesized material

#### 3.1 Irradiation of quartz ampoules partially submerged in water

To retard sample reactions, we avoided direct microwave irradiation of the mixed powders by partially submerging the prepared ampoules in water. In this way, most of microwave radiation is absorbed by water and only a fraction of the radiation acts on the sample. The consequence of this is that the material temperature rises more slowly and reactions in the synthesis process will take longer to occur. We estimate that in our case, with our 1000 W oven, the material reaches 1000 °C after 30 minutes. We prepared four samples (all of them evacuated ampoules) with 30, 60, 90 and 120 minutes irradiation time at full power with the turning plate of the oven in operation. Material produced under direct irradiation is distinctly different and will be described separately.

Carbon nanotubes (CNT) grow disorderly on the surface of graphite particles after 30 min irradiation, as can be seen in the particle indicated with the lower arrow in Fig. 1(a). Fig. 1(b) is a magnified view of the same particle where CNTs are clearly seen having curled geometry and a wide distribution of diameters. Statistical analysis in the zone of the sample corresponding to Fig 1(b) reveals that 3% of the tubes have diameters in the 4-10 nm range, 40% in the 10-20 nm range, 25% in the 20-30 nm range and the rest are wider than 30 nm. At this stage, some graphite particles have not completely reacted with iron particles and remain with flat surfaces, as shown with the upper arrow in Fig. 1(a).

In samples with 60 min exposure (Fig. 2), CNTs are more abundant and other types of structures appear. This is the case of Fig. 2(a) where a disordered arrangement of 'worm-like' strips about 0.5  $\mu\text{m}$  wide is observed. Fig. 2(b) shows a magnified view of the zone marked with the rectangle in Fig. 2(a). The worm-like features seem to be formed by small-area graphite layers that have slipped and displaced with respect to each other. Analysis of this sample with transmission electron microscopy reveals the presence of graphite nano particles, graphene layers, encapsulated iron particles inside multiwall carbon nanotubes (MWNT) in different stages of growth, iron-filled graphitic onions and peapod-like structures. Two examples of these structures are shown in Fig. 2(c) and (d). In Fig. 2(c) the arrow marks a series of free graphene layers as a result of exfoliated graphite particles, and Fig. 2(d) marks with an arrow a peapod-like structure inside a double-walled nanotube.

For the sample with 90 min exposure in Fig. 3, curled and disordered MWNTs dominate the type of structures observed as seen in Fig. 3(a). TEM image in Fig. 3(b) demonstrates that these nanotubes are indeed (defective) MWNTs, with irregular number of wavy walls separated 0.34 nm.

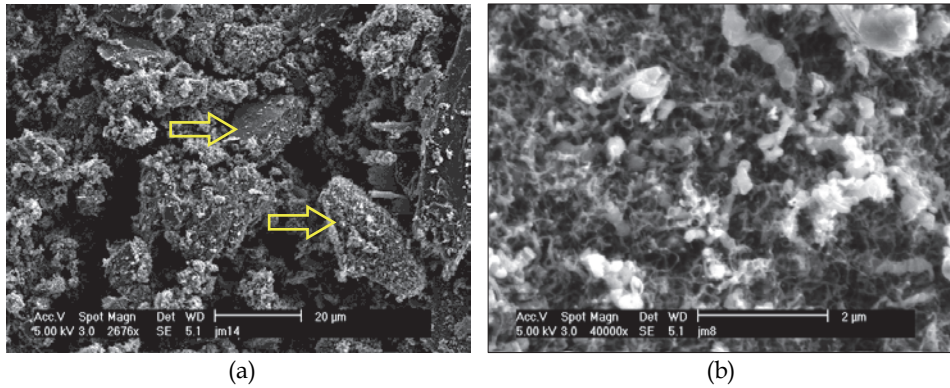


Fig. 1. SEM images of material obtained in an evacuated ampoule submerged in water after 30 min microwave irradiation: a) view at low magnification; b) view at higher magnification of the surface of particle indicated by lower arrow in (a).

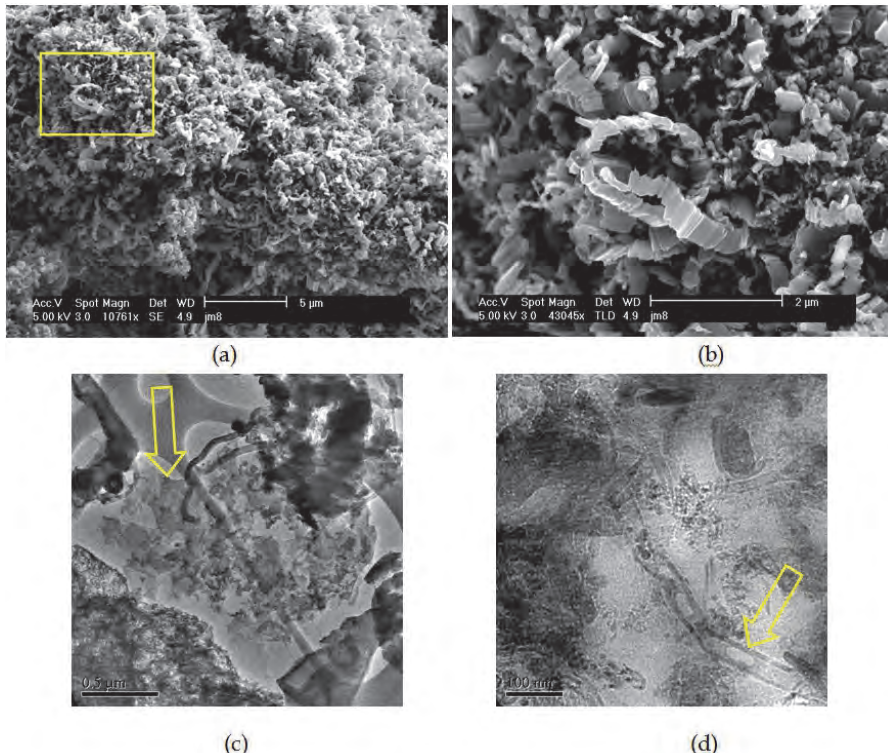


Fig. 2. SEM images of material obtained in an evacuated ampoule submerged in water after 60 min microwave irradiation: a) view at low magnification; b) higher magnification of the rectangular zone marked in (a); c) TEM image of graphene layers marked with an arrow; d) TEM image of a peapod-like structure marked with an arrow.

After 120 min irradiation, the majority of the original graphite powder has reacted with iron catalytic particles and has been converted into MWNT. Large (more than 100  $\mu\text{m}$ ) and thin (about 2  $\mu\text{m}$ ) blocks of disordered MWNTs can be collected on the ampoule walls as seen in Fig. 4(a). The distribution of MWNT diameters falls in the 10-30 nm range. The magnified image of Fig. 4(b) shows a cross sectional view of a fractured block revealing that the blocks are highly porous and have the appearance of metal sponge.

Raman spectroscopy was performed for all samples prepared in evacuated ampoules submerged in water. Their spectra do not display great differences with respect to the irradiation time. Fig. 4(c) shows the Raman response (785 nm excitation,  $E_{\text{laser}}=1.58$  eV) of the sample irradiated 120 min which illustrates the typical spectrum observed in other samples. The signal is dominated by a large and wide D-band (1100-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) with a shoulder around 1176  $\text{cm}^{-1}$  and a smaller G-band (1500-1700  $\text{cm}^{-1}$ ). The spectrum has features typical of nano graphite (Pimenta et al., 2007), but in view of our SEM and TEM observations, the signal of a large amount of disordered and defective MWNTs should be also present. A lorentzian line shape analysis reveals some possible component bands as shown in Fig. 4(c). The measured G band has two components, the first one at 1578  $\text{cm}^{-1}$ , associated with tangential modes in graphite or MWNT and the second one at 1602  $\text{cm}^{-1}$ , to the D' defect induced band in  $sp^2$  carbons (graphite and MWNTs). The D band can be decomposed in two main components at 1281 and 1310  $\text{cm}^{-1}$  as is usual in disordered graphite and MWNTs (Dresselhaus et al., 2005). We identify the shoulder at 1176  $\text{cm}^{-1}$  as the manifestation of a weak dispersive mode (sometimes called T-mode) observed in disordered MWNTs, graphite, and other non-planar  $sp^2$  carbons in the 1084-1100  $\text{cm}^{-1}$  range (Kawashima, 1995; Li, 1997; Tan, 2004). As seen in our SEM and TEM images, all those types of carbon structures may coexist in our highly inhomogeneous samples.

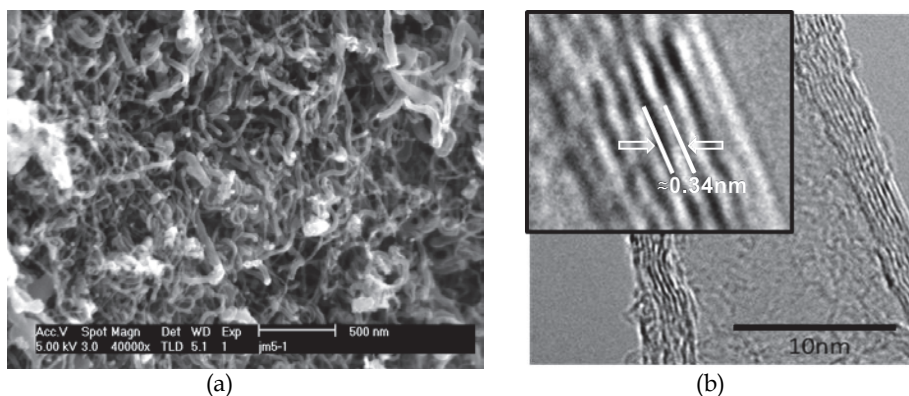


Fig. 3. Material obtained in an evacuated ampoule submerged in water after 90 min microwave irradiation: a) SEM image of a group of disordered nanotubes; b) TEM image showing that the observed tubes are multiwall; the insert shows a magnified view indicating a 0.34 nm interwall separation.

In samples obtained from ampoules submerged in water, small iron particles are attached to the tips of the observed MWNTs, as shown in the TEM image of Fig. 5. For samples prepared under direct irradiation, higher temperatures and stronger temperature gradients induce complete filling of MWNTs interior with metallic iron as described in next section. In



Fig. 5(a) we observe an elongated iron particle (16 by 28 nm in size) attached to the end of a MWNT and covered by several graphitic layers. Few new layers are seen forming inside the tube as the MWNT grows behind the tip. For the same sample, Fig. 5(b) shows a group of MWNTs of various diameters, some of them as wide as 50 nm and others as thin as 10 nm, the latter ones with an iron particle at their tip.

### 3.2 Direct irradiation of quartz ampoules

With direct irradiation, temperature of the mixed powders rises rapidly in few seconds. Reactions are very fast and may become so violent that can cause explosion of the ampoules. Care must be taken to avoid accidents for this reason. To perform these experiments we previously determined the sites inside the microwave oven with maximum radiation intensity. The ampoules (all of them evacuated) were placed horizontally, so that their bottom (filled with the powder mixture) coincided with one of these sites.

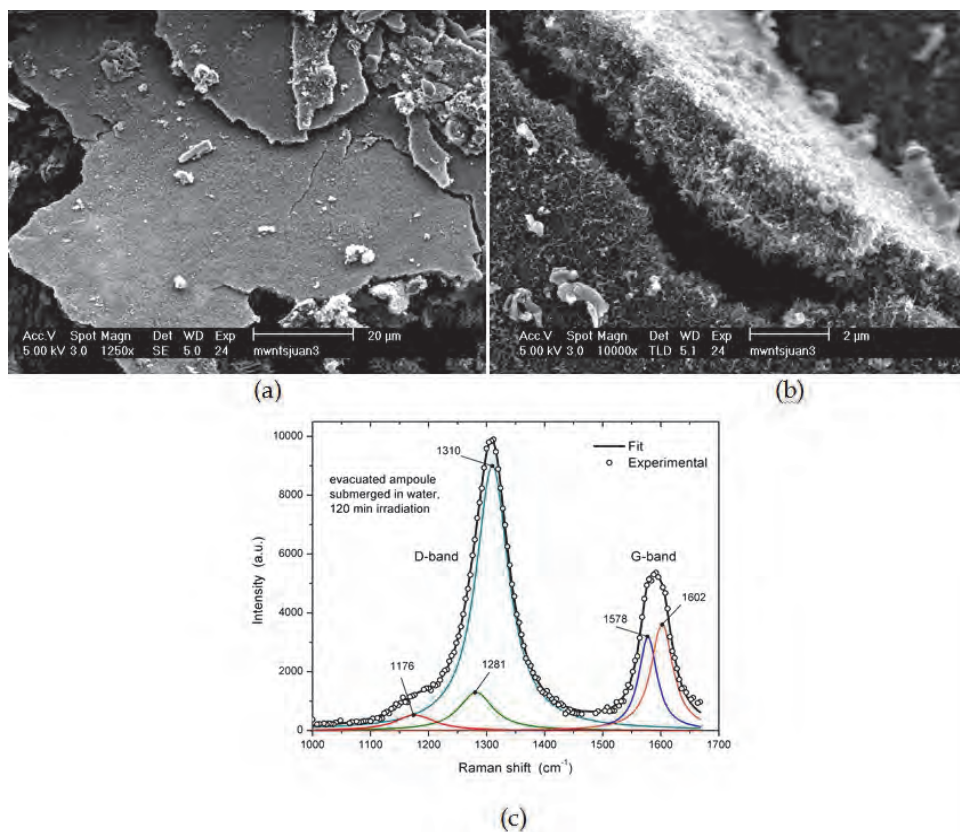


Fig. 4. SEM images of material obtained in an evacuated ampoule submerged in water after 120 min microwave irradiation: a) large blocks of disordered nanotubes collected from the ampoule walls; b) cross sectional view of a fractured block showing that it is entirely composed of disordered MWNTs; (c) Typical Raman spectrum at 785 nm excitation of material obtained after 120 min microwave exposure.

Fig. 6(a) illustrates SEM images of material collected from the ampoule inner walls after 10 min exposure to microwaves. The material is formed by blocks 7 to 10  $\mu\text{m}$  thick of aligned MWNTs also known as CNT 'forests' or 'carpets'. Fig. 6(b), a magnified view of the zone marked with the rectangle in Fig. 6(a), indicates a diameter distribution within the 40-60 nm range. These CNT forests grow from iron particles produced by thermal decomposition of the acetate that accumulate on the inner walls of the ampoules. In Fig. 6(c) we present a Raman spectrum of the same sample. Defect D and tangential G bands are the strongest features of the measured spectrum. The D-band is almost as large as the G-band indicative of a sample with rather defective MWNTs and graphitic particles. At low energy there is a weak feature around  $319\text{ cm}^{-1}$  whose nature is unclear but could be attributed either to iron oxide, iron carbide or nano Fe crystals which become Raman active at small size. Another weak and narrow feature can be found at about  $1450\text{ cm}^{-1}$ , in between D and G bands, which is identified as an LO or defective mode (Dresselhaus, 2005; Gupta et al., 2006). Other weak features in the Raman spectra of Fig. 6(c) include two small bands, one around  $1750\text{ cm}^{-1}$  (M-band) and the other around  $1950\text{ cm}^{-1}$  (iTOLA-band). The M-band consists of two components,  $1745$  and  $1788\text{ cm}^{-1}$ , and it has been assigned to an overtone of the infrared-active 'out-of-plane' mode ( $\sigma\text{TO}$ ) at  $864\text{ cm}^{-1}$  in  $sp^2$  carbon materials (Brar et al., 2002). The iTOLA-band at  $1950\text{ cm}^{-1}$  is identified as a combination of the in-plane transverse optic (iTTO) and longitudinal acoustic (LA) modes by the same authors. Other three notorious features are identified as second harmonics and combination modes: (i) at  $2427\text{ cm}^{-1}$ , the  $G^*$ -band which is combination of defective D and T modes; (ii) at  $2672\text{ cm}^{-1}$ , the  $G'$ -band which is overtone of the D defective mode band, and (iii) at  $2927\text{ cm}^{-1}$ , the superposition of the

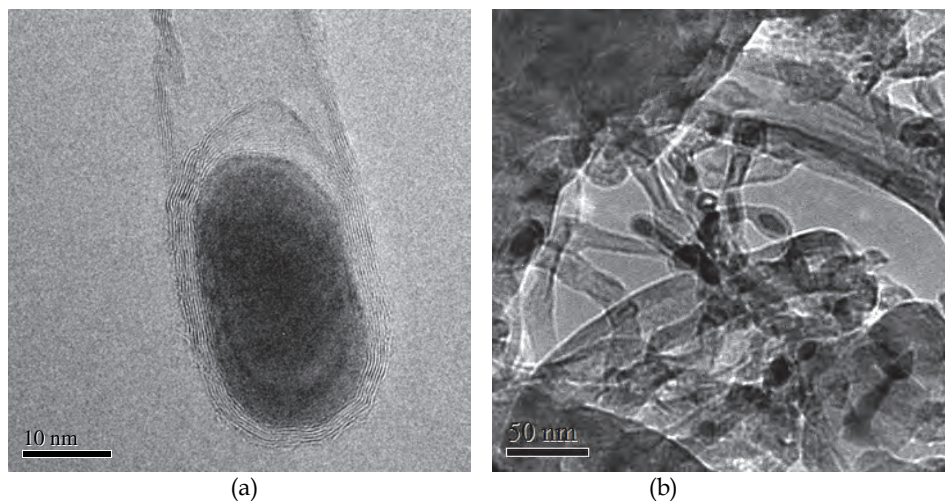


Fig. 5. TEM images of material obtained in an evacuated ampoule submerged in water after 120 min microwave irradiation a) image of an iron particle at the tip of a MWNT; b) image of a group of MWNTs of various diameters, the narrow ones with an iron particle at their tip.

combined G+D modes and the overtone of the LO mode (Dresselhaus et al., 2005; Kawashima, 1995; Shimada et al., 2005; Sveningsson et al., 2001; Tan, 2004). We note that the  $2427\text{ cm}^{-1}$  ( $G^*$ ) band has also been assigned to other combination modes (Maultzsch et al.,

2004) and is usually a weak feature in most  $sp^2$  carbons (Tan, 2004; Yoon, 2009) but in our sample it is rather intense.

Another type of structure that can be obtained is iron-filled MWNTs as shown in the STEM image of Fig. 7(a). The MWNT shown is of about 60 nm external diameter, while the iron filling (in dark trace) is about 2  $\mu\text{m}$  long and 15 nm diameter in its thinnest part. This result was obtained with iron acetate catalyst and direct intermittent exposure to microwaves for an effective time of 15 min. In Fig. 7(b) we present powder X-ray diffraction of the sample corresponding to the image in Fig. 7(a). The identified reflections show the presence of graphite particles (and MWNTs),  $\alpha$ -Fe (cubic bcc) and  $\gamma$ -Fe (cubic fcc) crystalline iron as well as iron carbide  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementite), in agreement with nanostructured carbon material synthesized with other techniques (Chen et al., 2004).

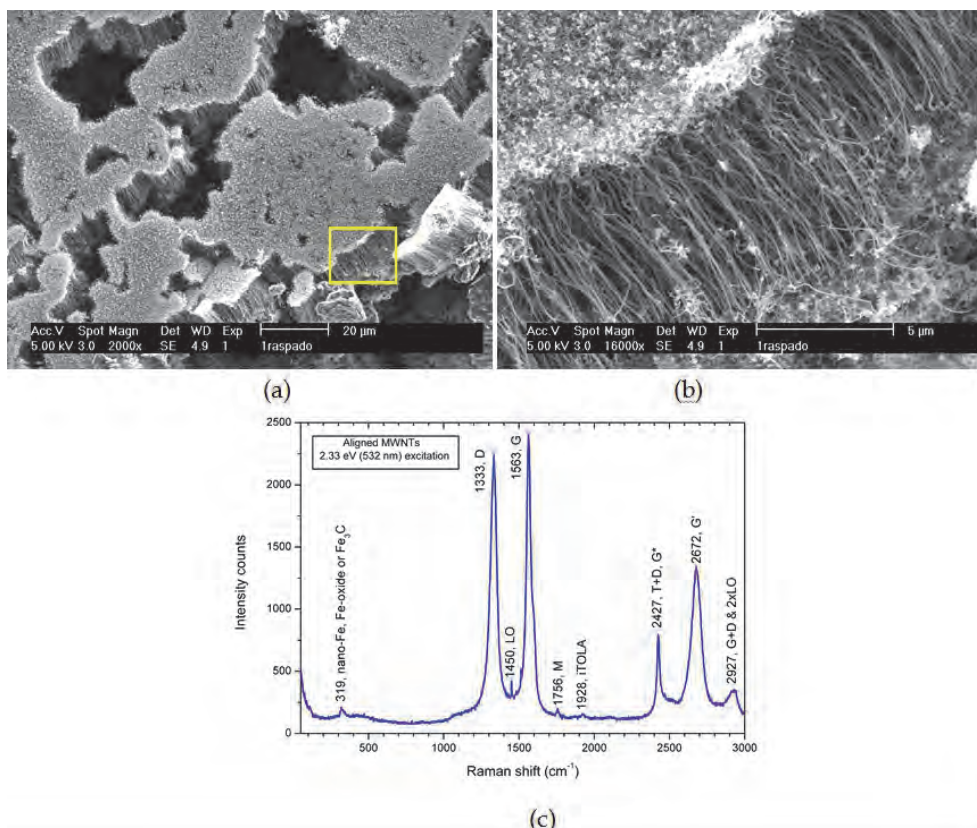


Fig. 6. Material obtained in an evacuated ampoule directly exposed to microwaves for 10 min: a) SEM image at low magnification of parallel arrays of aligned MWNTs; b) higher magnification of the rectangular zone marked in (a); c) Raman spectrum at 532 nm excitation of the same sample.

When the graphite/iron acetate powder mixture is finely ground and thoroughly mixed with mortar and pestle, the time needed of microwave exposure for the synthesis of

nanostructures can be reduced substantially. Seven minutes of irradiation suffice for the appearance of MWNTs and almost complete reaction of the powders. TEM analysis of a sample prepared in this way shows abundant iron filled MWNTs as well as iron particles attached to MWNT tips like the one shown in Fig. 8(a). We chose that particular MWNT for structural identification of the metal particle at the tip using a double-tilt TEM sample holder. The metal particle is relatively large (70 nm wide, 150 nm long) and, as we found from its diffraction pattern, it consisted of several smaller ones of different composition and structure. After few minutes of exposure to the electron beam, the large particle split into smaller ones allowing determination of their individual diffraction patterns from spots close to thin edges. Fig. 8(b) shows the situation after splitting of the original particle and tilting of the sample holder to optimize crystalline orientation respect to the electron beam. Various spots around particle edges were analyzed in detail. The specific spot marked with the square in Fig. 8(b) is shown magnified in Fig. 8(c), in which crystalline planes of the metal particle are clearly resolved. The area marked with the square in this image is further magnified and shown in the inset at the upper left corner in Fig. 8(c). Below this magnified view, its Fourier transform is also shown as inset in Fig. 8(c). The measured interplanar distance is of 2.12 Å in the high resolution image of the inset, and the Fourier transform identifies the crystalline structure as bcc oriented in [110] direction. From this we determine that the particle corresponds to an  $\alpha$ -Fe nanoparticle. From analysis of other spots we also find  $\gamma$ -Fe nanoparticles (fcc structure) oriented in [111], as well as  $\text{Fe}_3\text{C}$  nanoparticles (orthorhombic structure). These results are in agreement with chemical analysis by energy

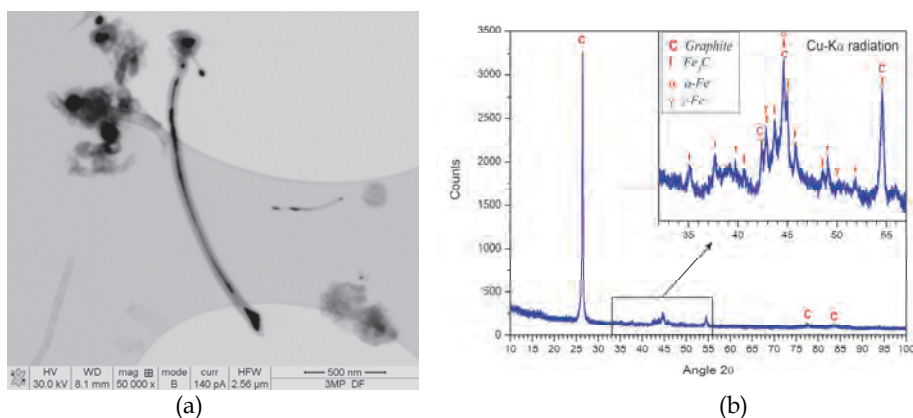


Fig. 7. a) STEM image of iron-filled MWNTs from samples obtained by direct microwave irradiation; b) X-ray diffraction pattern of sample corresponding to the image in a) in which graphite C,  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe and  $\text{Fe}_3\text{C}$  phases are identified.

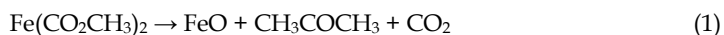
dispersive spectroscopy (EDS) which always showed presence of Fe and C and with the X-ray diffraction pattern presented in Fig. 7(b).

#### 4. Mechanisms of nanostructure formation

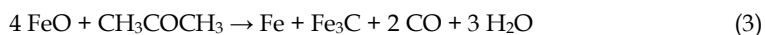
Both methods of irradiation described in this work result in somewhat different synthesized material. Ampoules submerged in water are dynamically exposed to microwaves with temperature gradients constantly changing because the ampoules themselves are set in

random rocking motion due to the surrounding boiling water. The resulting material in this case are curled MWNTs for long exposure times. In the case of direct irradiation, exposure to microwaves and temperature gradients are static, resulting in the growth of well oriented and aligned MWNTs arrays. In spite of these contrasts, it is possible to elaborate models of the mechanisms involved in the formation of the observed nanostructures.

For initial stages, when temperature is not too high, microwave absorption by graphite particles thermally expands its layers, facilitating the intercalation of foreign species between them (red particles), whilst exfoliation of outermost layers is also taking place. This is described schematically in Fig. 9(a). At the same time, ferrous acetate in our mixed powders is pyrolyzed above 200 °C<sup>1</sup>. Similar as reported for nickel acetate (Afsal et al., 1991), pyrolysis of ferrous acetate proceeds according to the following reactions:



In both reactions, thermal decomposition yields FeO (wustite), and volatile and gaseous components such as acetone  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen. Acetone itself can reduce FeO into metallic Fe which will eventually combine with graphite to form iron carbide  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementite) from which carbon nanotubes and other nanostructures grow. A possible route for this to happen is the following:



Graphite particles in our powder mixture will provide feedstock for the growth of the observed nanostructures either from reaction with metallic Fe or from the carbide  $\text{Fe}_3\text{C}$  obtained from the above reaction. At temperatures above 590 °C, acetone from reactions (1) and (2) may decompose into methane  $\text{CH}_4$ , ethylene  $\text{C}_2\text{H}_2$ , carbon monoxide and ketene  $\text{CH}_2\text{CO}$ , as reported as early as 1929 (Rice et al., 1929). Methane and ketene may also act as reduction agents of FeO. In relation to pyrolysis of acetone and methane, we should draw attention to the early work of E. L. Evans and collaborators (Evans et al., 1973) who reported the growth of filamentary carbonaceous deposits in the presence of iron, nickel and stainless steel surfaces. In the case of acetone pyrolysis on iron surfaces, these authors found the formation of lamellar  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at temperatures as low as 400 °C. This last observation indicates that pyrolysis and redox reactions of all chemical species involved may be quite more complex than those implied by the simple reactions (1) - (3).

Metallic particles will interact differently with neighboring graphite grains depending on their relative position respect to the graphite planes (graphene layers). It is expected that catalytic reactivity will be facilitated when the metallic particle sits close to the edges of graphite planes because it will readily interact with carbon end atoms. Evidence of this is seen in the SEM image of Fig. 9(b) where a graphite grain has reacted with iron particles mostly along its flanks (right arrow), while the uppermost layers look unaffected (left arrow). When this occurs, carbon and metallic iron will combine into metallic carbide and a carbon nanostructure will grow from the carbide particle as it becomes saturated with carbon atoms. This growth mechanism for carbon nanotubes is well known in the literature (Saito, 1995). If the metallic particles are small enough (less than 0.7 nm), they will react only

---

<sup>1</sup>Sigma-Aldrich, material safety data sheet of iron (II) acetate

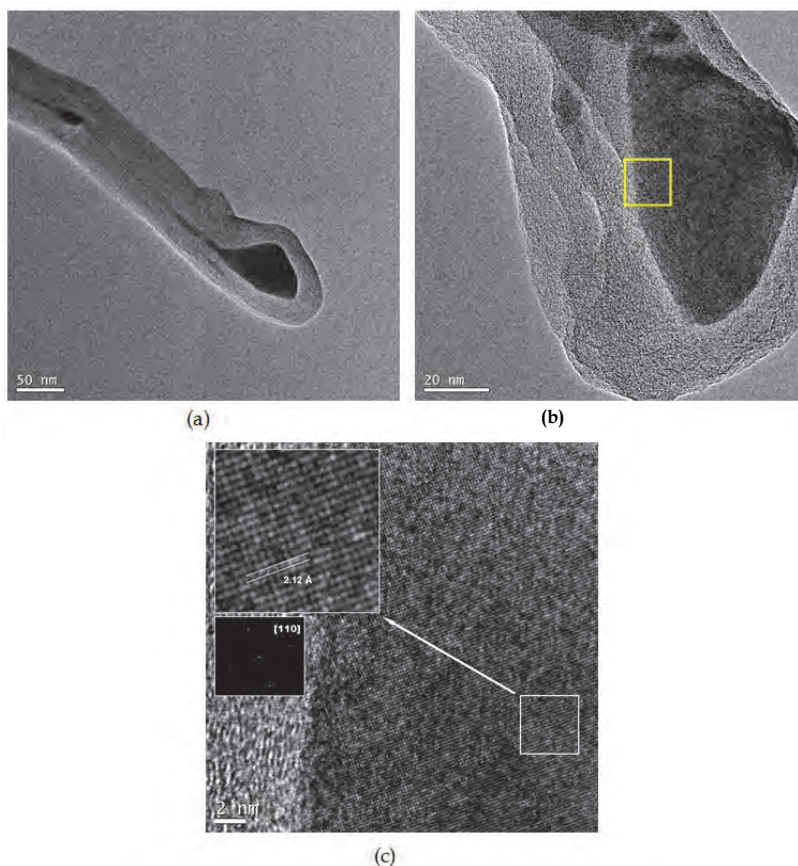


Fig. 8. TEM analysis of metal particle at the tip of a MWNT: a) image of the analyzed particle at low magnification; b) image at higher magnification after splitting of the original particle and tilting of the sample holder; c) higher magnification of the spot marked with the square in (b); inset at the upper left corner is an amplified view of the square marked at the lower right hand side, with its Fourier transform shown underneath.

with a single graphene layer of the graphite particle and may result in an assortment of carbon nanotubes intercalated in between planes of the graphite particle structure. This is schematically illustrated in the drawing of Fig. 9(c) and supported by the SEM image of Fig. 9(d) where a series of disordered nanotubes are seen protruding from amid graphite planes which are normal to the plane of the image and run across the vertically direction. These effects occur at short times of microwave exposure when metallic particles are small. For longer times, metallic particles coalesce into larger ones (red particles in upper drawing of Fig. 9(e), carbon nanostructures emanating from these particles are not drawn) and can interact with more than one graphene layer, leaving unaffected zones of the graphite grains in the form exfoliated graphitic structures, consisting of small-area layers with notorious slippage between each other as indicated in the lower drawing in Fig. 9(e). The SEM image of Fig. 8(f) shows this type of 'worm-like' strips which were already described in Fig. 2(b).

## 5. Conclusions

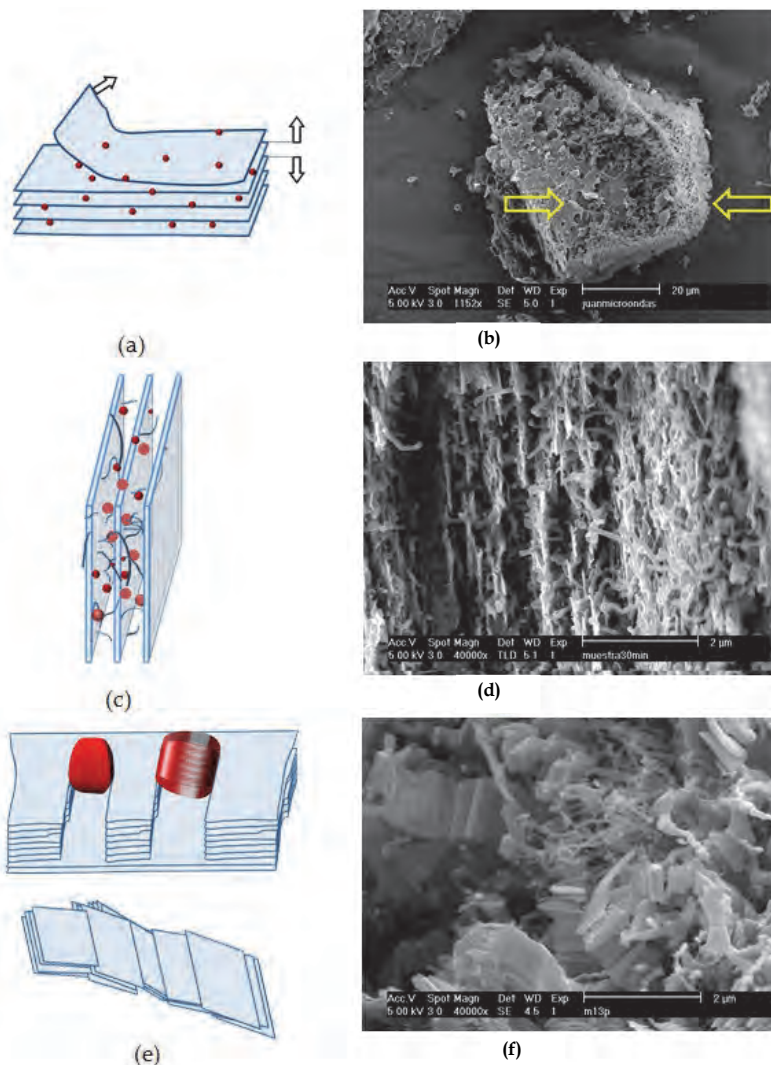


Fig. 9. a) Schematic drawing of expansion, intercalation and exfoliation of graphite particles as consequence of microwave irradiation; b) SEM image showing preferential reaction with iron catalytic particles along the flanks of a graphite particle (right arrow), whilst uppermost layers are almost unaffected (left arrow); c) reaction of small iron particles with individual graphene layers; d) SEM image supporting illustration in (c); e) upper drawing: reaction of large iron particles (red color) with several graphene layers at a time; lower drawing: leftovers of later mechanism leaving 'worm-like' strips of small-area graphene layers with notorious slippage between each other; f) SEM image of 'worm-like' strips illustrated in (e).

The method of synthesis of carbon nanotubes and other carbon nanostructures by microwave irradiation is simple and low-cost. With this technique and under various preparation conditions we obtained nanostructured material from a graphite/iron acetate powder mixture using a commercial microwave oven as energy source. Microwave absorption by the powder mixture results in pyrolysis of iron acetate. Decomposition of the acetate provides metallic iron nanoparticles that act as catalysts in the synthesis of nanotubes and other carbon nanostructures. Different type of nanostructured carbon can be obtained by variation of preparation conditions. Direct irradiation of (vacuum sealed) quartz ampoules, and attenuated irradiation by partial submerging the ampoules in water provide examples of the variety of nanostructures that can be obtained at different stages of microwave exposure. With information collected from these two cases we provide a general explanation of the observed phenomena with a model based on the reaction and exfoliation of graphite powder grains by metallic iron particles. This reaction occurs preferentially on graphene layer edges where carbon end atoms have non saturated dangling bonds. Depending on the size of the iron particle (which depends on effective irradiation time), the interaction will be established with single graphene layers when the particle is small, or with several layers when the particle is large. These conditions will result in the formation of different carbon nanostructures as irradiation time evolves.

## 6. Acknowledgments

We are thankful to Ing. Daniel Ramirez Gonzalez of IPICYT-Mexico, for TEM analysis of some samples. GRM, GOC and JOL acknowledge support from COFAA-IPN scholarships. GRM, GOC and MOA acknowledge support from EDI-IPN scholarships. JOL acknowledges support from EDD-IPN scholarship. This work was supported by CONACYT-Mexico grant No. 57262 and by SIP-IPN through GRM, GOC and JOL research projects.

## 7. References

- Afzal, M.; Butt, P.K.; Ahrnad, H. (1991). Kinetics of thermal decomposition of metal acetates. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 37, No.5, pp.1015-1023, ISSN 1388-6150.
- Brar, V.W.; Samsonidze, G.G.; Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Swan, A.K.; Ünlü, M.S.; Goldberg, B.B.; Souza Filho, A.G.; Jorio, A. (2002). Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, Vol.66, No.15, pp. 155418-155427, ISSN 1098-0121.
- Chen, Y.; Conway, M.J.; Fitz Gerald, J.D.; Williamsand, J.M. & Chadderton, L.T. (2004). The nucleation and growth of carbon nanotubes in a mechano-thermal process. *Carbon*, Vol.42, No.8-9, pp.1543-1548, ISSN 0008-6223.
- Curling, M.; Collins, A.; Dima, G.; Proud, W. (2009). Progress towards microwave ignition of explosives. *Shock Compression of Condensed Matter-2009*, AIP Conference Proceedings 1195, pp. 486-489, ISBN 978-0-7354-0732-9.
- Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, Vol.409, No. 2, pp. 47-99, ISSN 0370-1573.
- Evans, E.L.; Thomas J.L.; Thrower, P.A.; Walker, P.L. (1973). Growth of filamentary carbon on metallic surfaces during the pyrolysis of methane and acetone, *Carbon*, Vol.11, No.5, pp. 441-445, ISSN 0008-6223.



- Fan, Y.; Yang, H.; Li, M.; Zou, G. (2009). Evaluation of the microwave absorption property of flake graphite. *Materials Chemistry and Physics*, Vol.115, No.2-3, pp.696-698, ISSN 0254-0584.
- Gupta, A.; Chen, G.; Joshi, P.; Tadigadapa, S.; Eklund, P.C. (2006). Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. A. *Nano Letters*, Vol.6, No.12, pp. 2667-2673, ISSN 1530-6984.
- Ikeda, T.; Kamo, T. & Danno, M. (1995). New synthesis method of fullerenes using microwave-induced naphthalene-nitrogen plasma at atmospheric pressure, *Applied Physics Letters*, Vol.67, No.7, pp. 900-902, ISSN 0003-6951.
- Kawashima, Y.; Katagiri, G. (1995). Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. *Physical Review B*, Vol.52, No.14, pp. 10053-10059, ISSN 1098-0121.
- Kharissova, O. (2004). Vertically aligned carbon nanotubes fabricated by microwaves, *Reviews on Advanced Materials Science*, Vol.7, No.1, pp. 50-54, ISSN 1605-8127.
- Li, W.; Zhang, H., Wang C.; Zhang, Y.; Xu, L.; Zhu, K.; Xie, S. (1997). Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. *Applied Physics Letters*, Vol.70, No.20, pp. 2684-2686, ISSN 0003-6951.
- Lidström, P.; Tierney, J.; Whatey, B. & Westman J. (2001). Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron*, Vol.57, pp. 9225-9283, ISSN 0040-4020.
- Liu, J.R.; Itoh, M.; Machida, K. (2006) Magnetic and electromagnetic wave absorption properties of  $\alpha$ -Fe/Z-type Ba-ferrite nanocomposites. *Applied Physics Letters* Vol.88, No.6, pp. 062503-1-3, ISSN 0003-6951.
- Maultzsch, J.; Reich, S.; Thomsen, C.; Requardt, H.; Ordejon, P. (2004). Phonon dispersion in graphite. *Physical Review Letters*, Vol. 92, No. 7, pp. 075501-075504, ISSN 0031-9007.
- Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Cançado, L.G.; Jorio, A.; Saito. R. (2007) Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.9, No.11, pp. 1276–1291, ISSN 1463-9076.
- Rice, F.O.; Vollrath, R. E. (1929). The thermal decomposition of acetone in the gaseous state. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol.15, No.9, pp. 702-705, ISSN 0027-8424.
- Saito, Y. (1995). Nanoparticles and filled nanocapsules. *Carbon*, Vol.33, No.7, pp. 979-988, ISSN 0008-6223.
- Shimada, T.; Sugai, T.; Fantini, C.; Souza, M.; Cançado, L.G.; Jorio, A.; Pimenta, M.A.; Shinohara, R.; Saito, Y.; Grüneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Ohno, Y.; Mizutani, T. & Shinohara, H. (2005). Origin of the 2450  $\text{cm}^{-1}$  Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.43, No.5, pp. 1049-1054, ISSN 0008-6223.
- Sveningsson, M.; Morjan, R.E.; Nerushev, O.A.; Sato Y.; Bäckström, J.; Campbell, E.E.B.; Rohmund, F. (2001). Raman spectroscopy and field-emission properties of CVD-grown carbon-nanotube films. *Applied Physics A*, Vol.73, No.4, pp. 409–418, ISSN 0947-8396.
- Tan, P.H.; Dimovski, S.; Gogotsi, Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones (2004). *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol.362, No. 1824, pp. 2289–2310, ISSN 1471-2962.
- Yoon, D.; Moon, H.; Cheong, H.; Sik Choi, J.; Ae Choi, J.; Ho Park, B. (2009). Variations in the Raman Spectrum as a Function of the Number of Graphene Layers, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol.55, No.3, pp. 1299-1303, ISSN 0374-4884.
- Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M.D.; Velamakanni, A.; Piner, R.D.; Ruoff, R.S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors, *Carbon*, Vol.48, No.7, pp. 2118-2122, ISSN 0008-6223