



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON TRICLORURO
DE TERBIO**
(Modalidad: Trabajo de grado)

JANIESCARLOS BARRETO ASCANIO

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

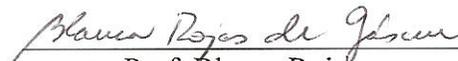
CUMANÁ, 2012

SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON TRICLORURO DE
TERBIO

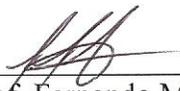
APROBADO POR:



Prof. Oscar González



Prof. Blanca Rojas



Prof. Fernando Mago

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMEN	vii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
MARCO TEÓRICO	3
Estructura de nanotubo de carbono	5
Los nanotubos de carbono (NTsC)	7
Nanotubos de carbono de una sola capa (NTsCUC)	8
Nanotubo de carbono de múltiples capas (NTsCMC)	8
Método de síntesis de los nanotubos de carbono Deposición química en fase de vapor (CVD)	9
Radiación de microondas (RM)	9
Dopaje	10
Microscopía electrónica de barrido (MEB) [8]	10
Microscopía electrónica de transmisión (MET) [8]	11
Espectroscopía Raman [12]	11
Difracción de rayos X (DRX) [13]	12
CAPÍTULO II	14
METODOLOGÍA	14
Síntesis de los NTsC	14
Radiación de Microondas (RM)	14
Deposición química en fase de vapor (CVD)	14
Purificación	16
Paso 1	16
Paso 2	16
Paso 3	17
Dopaje con tricloruro de Terbio (TbCl ₃)	17
Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	17
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	18
Difracción de rayos X (DRX)	18
Dispersión Raman	18
CAPÍTULO III	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
Análisis químico por microscopía electrónica de barrido	28
Figura 28. Difractograma de NTsC de multicapas prístino comercial (Aldrich > 90% AS) D.E 10-15 nm. D.I 2-6 nm, longitud 0.1-10µm. NTsCMC	32
CONCLUSIONES	37
RECOMENDACIONES	38
BIBLIOGRAFÍA	39
HOJA DE METADATOS	41

DEDICATORIA

A DIOS, sobre todas las cosas.

A mi madre que ves desde allá arriba en el cielo, protegiéndome siempre.

A mi familia de nacimiento y a la nueva que he formado.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, amigos, a mi nueva familia (Esposa e hija) y al profesor asesor, Oscar González. Gracias por sus consejos y experiencia.

Al profesor Fernando Mago, T.S.U. José Prin por la asesoría y tiempo prestado sus conocimientos fueron necesarios. Gracias por su tiempo.

A mis compañeros de porra José Ramírez, Robert Carvajal, José Zabala, Luis Mac-Lellan, Jesús Cordova, José Félix, Antonio Luggi y Javier Ramírez por su camaradería y apoyo. Gracias por ceder un poco de su espacio y su tiempo.

Al Prof. Franco Zarabia, Ernesto Bastardo, Marco Donato, Lorena Fuentes, por suministrarme reactivos Gracias por prestarme la ayuda necesaria.

En general, a todo el personal de la UDO que siempre me recibieron con un trato ameno cada vez que estaba allí.

A todos, muchas gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de nanotubos. a) El ángulo quiral Θ , b) el vector quiral, c) la teoría de grupos.....	4
Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de NTsC (RM).	14
Tabla 3. Condiciones experimentales en la síntesis de los NTsC (CVD)	15
Tabla 4. Etapas de purificación-paso 1.....	16
Tabla 5. Etapas de purificación-paso 2.....	16
Tabla 6. Etapa de purificación-paso 3.	17
Tabla 7. Dopaje mediante reflujo de las muestras sintetizadas por RM y CVD.	17
Tabla 8. Experimentos y cantidades de muestras obtenidas mediante radiación por microondas (RM) y deposición química en fase de vapor (CVD)	20
Tabla 9. Proceso de purificación paso 1.	20
Tabla 10. Proceso de purificación paso 2.	21
Tabla 11. Proceso de purificación paso 3.	21
Tabla 12. Dopaje por reflujo ácido de los NTsC.....	21

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Nanotubos a) Brazo de silla, b) zigzag y c) helicoidal.	4
Figura 2 a) Celda Unidad de un NTsCUC b) el espacio recíproco de la capa de grafeno. Líneas paralelas equidistantes representan las líneas de corte para el nanotubo [11].....	5
Figura 3. Capa de grafeno plegable dando origen a nanotubo de carbono de una capa única [8].	8
Figura 4. Nanotubo de carbono de una sola capas (NTsCUC) [7].	8
Figura 5. Nanotubo de carbono de múltiples capas (NTsCMC) [7].	9
Figura 6. Crecimiento de los NTsC desde la capa metálica usada como catalizado [9]. ..	9
Figura 7. Posibles dopajes de los NTsC: a) Dopaje a través de defectos, b) Covalente en las paredes, c) Exoédrico, no covalente con surfactantes, d) Exoédrico, no covalente con polímeros, e) Endoédrico (por ejemplo C ₆₀).	10
Figura 9. Ley de Bragg. [13].	13
Figura 10. Equipo empleado en síntesis de NTsC por radiación de microondas (RM). .	14
Figura 11. Sistema CVD para la síntesis de los NTsC [6].	15
Figura 12. Micro-Raman confocal XY Dilor con CCD enfriado a nitrógeno líquido.	18
Figura 13. Esquema de funcionamiento del Micro-Raman confocal XY Dilor.	19
Figura 14. Micrografía de MEB de los NTsC sintetizados por radiación de microondas RM. (a, b y c) es el manojito de nanotubos alineados y (d) es un nanotubo bien definido sobre el manojito alineado.	22
Figura 15. Micrografía de MEB de los NTsC sintetizados por CVD. (a) un manojito de nanotubos alineados y (b, c y d) muestra nanotubos de diferentes diámetros.	23
Figura 16. Micrografía de MEB de los NTsC, sintetizados por RM. (a, b y c). Se observa la pérdida por recubrimiento de las muestras por Fe y cómo se recogió el metal en este proceso en (d, e y f).	24
Figura 17. Micrografía de MEB de los NTsC por CVD. (a y b) muestra cómo se recupera el Fe en esferas y que a la vez funciona como catalizador como se observa en (c y d), representa el crecimiento de un nanotubo sobre el metal.	25
Figura 18. Micrografías de MEB de los NTsC, (a y b) RM y (c) CVD	26
Figura 19. Micrografía de MEB de los NTsC-CVD. (a) el manojito de nanotubos esponjados luego del ultrasonido, (b y c) se nota claramente que el manojito está menos compacto y (d) muestra el diámetro de unos de los NTsC.	27
Figura 20. Micrografía por MET. Nanotubos obtenidos por RM a) y b) Nanotubos obtenidos por CVD. c) y d), obtenidas del proceso de purificación y dopado. No se observó el TbCl ₃ , se considera un dopado tipo covalente en las paredes según el análisis químico.	28
Figura 21. Análisis químico de la muestra dopada por RM.	29
Figura 22. Análisis químico de la muestra dopada por CVD.	29
Figura 23. Difractograma de los NTsC multicapas dopados con tricloruro de terbio según la técnica de RM.	30
Figura 24. Difractograma de los NTsCMC dopados con tricloruro de terbio según la técnica de CVD.	31

Figura 25. Difractograma de tricloruro de terbio $TbCl_3$ prístinos.	31
Figura 26. Micrografías de NTsC multicapas comercial (Aldrich > 90% AS) D.E 10-15 nm. D.I 2-6 nm longitud 0.1-10 μ m, NTsCMC.....	31
Figura 27. Analisis químico de NTsC de multicapas (Aldrich > 90% AS).....	32
Figura 28. Difractograma de NTsC de multicapas prístino comercial (Aldrich > 90% AS) D.E 10-15 nm. D.I 2-6 nm, longitud 0.1-10 μ m. NTsCMC.....	32
Figura 29. Espectroscopía Raman de los nanotubos prístinos por (CVD): a) RBM, b) banda D y G y c) banda D'	33
Figura 30. Espectroscopía Raman de los nanotubos dopados (CVD): a) RBM, b) banda D y G y c) banda D'	35
Figura 31. Espectroscopía Raman de los nanotubos dopados (RM): a) banda D y G y b) banda D'	36

LISTA DE ABREVIATURAS

CVD	Deposición química en fase de vapor
RM	Radiación de microondas
NTsC	Los nanotubos de carbono
NTsCUC	Nanotubos de carbono de una única capa
NTsCMC	Nanotubos de carbono de múltiples capas
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
DRX	Difracción de Rayos X

RESUMEN

En este trabajo se presentan dos técnicas de síntesis de nanotubos de carbono (NTsC) que son llamadas Radiación por Microondas (RM) y la Deposición química en fase de vapor (CVD, “chemical vapour deposition”); para ambas técnicas se usó el ferroceno como material precursor. La primera experiencia se realizó con una ampolla de cuarzo al vacío, sellada y luego sometida a un tratamiento térmico en un horno microondas doméstico, operado a 1350W y 2450 MHz (con temperatura aproximada de 1000°C) y por un tiempo de 30 min; en la segunda se usó un equipo compuesto por el reactor de pirólisis (tubo de cuarzo de 2,2 cm de diámetro interno x 140,0 cm de longitud), el cual fue calentado por un sistema calefactor, compuesto de dos hornos calibrados a temperaturas independientes. El sistema de inyección de gases formado de dos caudalímetros, permitió regular el valor del flujo inyectado en el reactor. Se colocaron en la zona del primer horno el ferroceno ($\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$), $M_r = 186 \text{ g/mol}$, y un substrato de cuarzo en la del segundo. Se hicieron circular los gases (Ar/H_2) en la relación y flujo deseados. La temperatura a la cual se realizó la pirólisis estuvo entre (600°-1150°C) bajo el flujo gaseoso de Ar/H_2 ; en la segunda zona del reactor se colocó el substrato de cuarzo, se crecieron los NTsC. Y en ambas se obtuvo resultados satisfactorios conocidos luego que se recogió una muestra sin purificar y se observó en el microscopio electrónico de barrido, identificándose NTsC bien definidos pero con muchas impurezas, como reportado por otros autores. De allí empezó el proceso de purificación utilizando los siguientes pasos: recocido, reflujos y ultrasonido no sólo en este orden sino también en otras combinaciones y cumplido estos pasos, se utilizó un método para el dopaje de los NTsC; es decir, realizado por el método de reflujo en ácido nítrico HNO_3 y tricloruro de terbio (TbCl_3). En cada una de las oportunidades, se recogieron muestras que fueron analizadas en los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión, espectroscopia de Difracción de rayos X y Raman; donde se obtuvo su clasificación de isometría, diámetros, longitudes, composición.

Palabras clave: Microondas, CVD, Nanotubos de Carbono.

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono (NTsC) tienen una estructura periódica de átomos de carbono en una red hexagonal curvada y cerrada, formando tubos de carbono nanométricos. Estos fueron observados por Iijima [1], cuando estudiaba el material depositado en el cátodo durante la síntesis por evaporación en descarga de arco de los fullerenos [2], descubrimiento que ha inspirado a numerosos científicos durante los últimos años. Su inusual alto módulo de Young, resistencia a la tracción, y junto a su baja densidad, ha promovido el desarrollo de estos materiales como refuerzos de matrices poliméricas, debido no sólo a sus excelentes propiedades intrínsecas, sino además, a su buena dispersión y alineamiento. La producción de los NTsC es muy costosa debido a las incipientes técnicas de síntesis que conducen a optimizar sus propiedades con fines tecnológicos. En efecto, mediante el dopaje pueden enriquecerse sus propiedades físicas, envolviéndolos con una sustancia. Actualmente, una de las grandes aplicaciones consisten en la posibilidad potenciar la cura del cáncer; pues, una droga anticancerosa es colocada en un hilo de platino enlazado a un nanotubo, el cual aumenta la eficiencia para penetrar en la célula y destruirla. Sin embargo, ciertos investigadores suelen sugerirla con cierta precaución hasta tanto no se tenga la certeza de efectos secundarios sobre la salud. Aunque se conocen algunos trabajos experimentales del dopaje sustitución de nanotubos tipo-p y tipo-n, la mayor parte de esta actividad experimental se ha realizado con metales alcalinos [3].

Los metales alcalinos realmente se intercalan dentro del grafito como capas de metales alcalinos, los cuales están localizados entre capas de grafeno en la red del cristal. Estas capas de metales alcalinos donan electrones a las capas del grafito, incrementando grandemente la conductividad eléctrica, mientras que al mismo tiempo expande el tamaño de la muestra a lo largo de la dirección normal a los planos de la red. Debido a la estructura cilíndrica cerrada de los nanotubos de carbono, los iones de metales alcalinos relativamente grandes no pueden encontrar fácil entrada dentro de los nanotubos perfectos, tampoco existe suficiente espacio para estos iones entre capas adyacentes de un nanotubo multicapas (NTsCMC). Así, los iones de metales alcalinos entran dentro de los nanotubos de carbono cerca de los defectos estructurales. Una vez que los iones penetran la superficie externa de los nanotubos, su largo tamaño abre la pared del nanotubo. Este efecto puede verse mediante estudios microscópicos en nanotubos de carbono que han sido atacados por metales alcalinos [4]. Un NTsCMC de 12 nm en diámetro, compuesto de 3 capas de carbono en el interior seguido de 6 capas centrales y cinco capas de carbono en el exterior, fue sintetizado por el método de descarga de arco, usando un electrodo HfB_2 y un electrodo de carbón en una atmósfera de N_2 [5].

Las técnicas generalmente utilizadas en el crecimiento de nanotubos son las siguientes:

- La deposición química en fase de vapor (CVD). (CVD, “chemical vapour deposition”, siglas en inglés que representa el crecimiento por vapor). Se basa en colocar en un sustrato una película delgada de un metal que actuará como catalizador, en presencia de un gas inerte a un gradiente establecido. El crecimiento de los NTsC empieza por medio de la pirolisis del material precursor, obteniéndose hasta un 100% con presencia de NTsCUC y NTsCMC. La CVD

es el procedimiento más sencillo que se podría usar a nivel industrial para la elaboración de nueva materia prima. Debido a la atmósfera rica en hidrógeno, los iones metálicos se reducen a hierro atómico y se depositan como nanopartículas sobre el sustrato de cuarzo ubicado en la segunda zona del reactor. El efecto del hidrógeno en la descomposición del xileno en un reactor CVD usado para producir NTsCMC, se ha estudiado experimentalmente mediante las imágenes MEB y MET, mostrando que la concentración de hidrógeno dentro del reactor CVD tiene un efecto en la concentración, la naturaleza y calidad de los materiales sintetizados. La ausencia de hidrógeno resultó en hollín o síntesis de carbón negro en lugar de NTsCMC. El aumento en la concentración de hidrógeno resultó en la aparición de NTsCMC. La función del hidrógeno en la producción es regular la carbonización espontánea, de manera que la formación del hollín no compita con la formación de nanotubos que es más lenta [6, 7,8].

- La ablación por láser. Es una técnica que consiste en colocar un trozo de grafito bajo la acción de un pulso de laser, produciendo buenas cantidades de nanotubos de carbono de una sola pared NTsCUC alineados, las cuales representan el 70% del peso en comparación con la masa utilizada. [7]
- Descarga de arco. Consiste en generar un arco eléctrico entre dos barras de grafito a un voltaje de 20 – 50 V y suministrarle de 55 – 140 A, en presencia de una atmósfera de gas inerte. Esta técnica permite crecer NTsC en cantidades macroscópicas, con un rendimiento del 30% y presencia de impurezas como: carbono amorfo, fullerenos y el metal catalizador usado. [7]
- La irradiación de microondas. Consiste en la absorción molecular de una energía proveniente de un campo electromagnético la cual produce un calentamiento selectivo, uniforme a todo el volumen del material precursor. Este método se aplica mucho en algunas áreas de la química y en la tecnología para la producción y destrucción de diversos materiales y compuestos químicos, así como, en el estudio de procesos físicos; sin embargo, no se ha hecho un estudio detallado de cómo la absorción de la energía influye en el crecimiento de los NTsC. [7,9]

En este trabajo, se sintetizaron NTsC usando dos técnicas, y dopados posteriormente; ambos materiales fueron caracterizados mediante la Dispersión de rayo X, MEB, MET y Raman respectivamente.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

Un nanotubo de capa única, es descrito como una capa de grafeno de una forma cilíndrica, de manera que la estructura es unidimensional con simetría axial, presentando, en general, una conformación espiral, denominada quiralidad, expresada mediante un vector simple llamado vector quiral. Los diámetros están comprendidos entre 0,7 – 10,0 nm, aunque la mayoría de los nanotubos observados presentan diámetros $< 2\text{nm}$. Focalizándose en la relación longitud/ diámetro, lo cual puede ser tan grande como $10^4 - 10^5$, las nanoestructuras pueden asumirse unidimensionales.

Un hecho esencial e interesante relacionado con la estructura de un nanotubo de carbono, es la orientación de los anillos de carbono de sus miembros – hexagonal en la red “nido de abejas” respecto el eje del nanotubo. Se observa en la Figura1. La dirección del anillo de seis miembros en el “nido de abejas” puede tomarse casi arbitrariamente, sin distorsión alguna de los hexágonos excepto para la distorsión debida a la curvatura del nanotubo de carbono. Esto suministra muchas estructuras posibles para nanotubos de carbono, aún cuando la forma básica de la pared del nanotubo de carbono es un cilindro.

Desde el punto de vista de la simetría, un nanotubo de carbono puede clasificarse en aquiral (simórfico) o quiral (no-simórfico). En un nanotubo aquiral su imagen especular tiene una estructura idéntica al original. Existen solamente dos casos: nanotubos brazo de silla y zigzag, (Figura1), respectivamente, cuyos nombres tienen su origen en la forma de la sección transversal del anillo los nanotubos quiral muestran una simetría cuya imagen especular no puede superponerse sobre la original, denominado quiral debido a que tales estructuras son llamadas axialmente quiral en la nanoestructura química. Una variedad de geometrías en nanotubos de carbono puede cambiar diámetro, quiralidad y estructura de capas. La tabla 1 muestra los distintos tipos de nanotubos y sus características respectivas. [10]

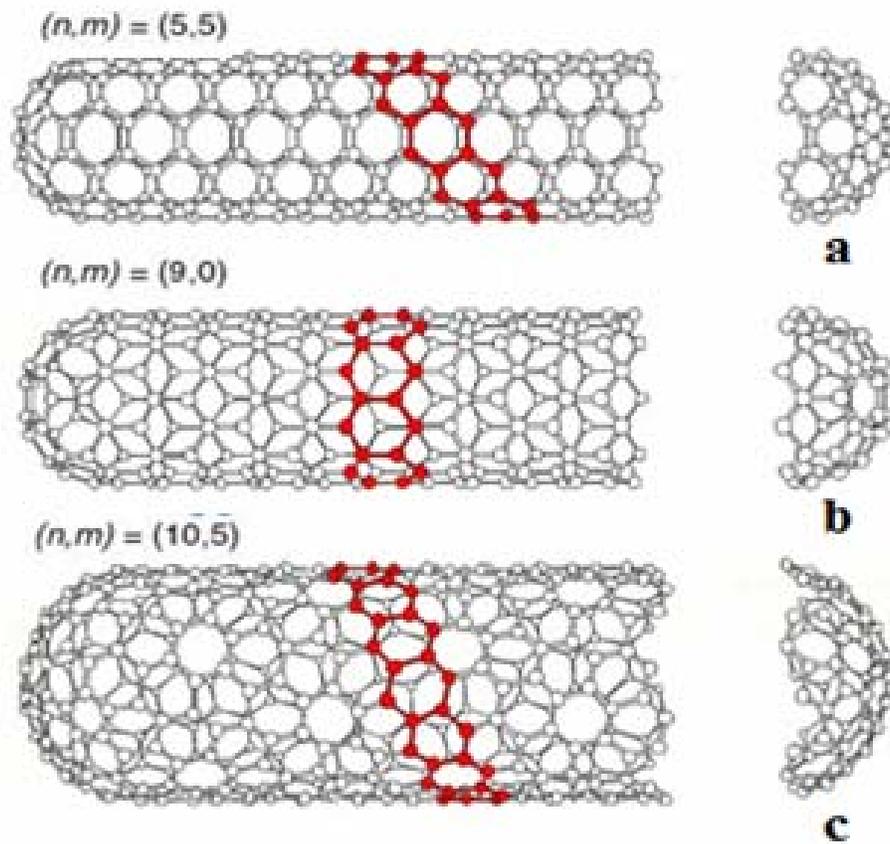


Figura 1. Nanotubos a) Brazo de silla, b) zigzag y c) helicoidal.

Tabla 1. Clasificación de nanotubos. a) El ángulo quiral Θ , b) el vector quiral, c) la teoría de grupos.

Tipo	Θ^a	Ch^b	Forma de sección transversal	Simetría ^{c)}
Brazo de silla	30°	(n,n)	Tipo-cis	\otimes Dn Ci
Zigzag	0°	(n,o)	Tipo-trans	\otimes Dn Ci
Quiral	$0^\circ < \Theta < 30^\circ$	(n,m)	Mezcla de cis y trans	\otimes Cd Cn/d

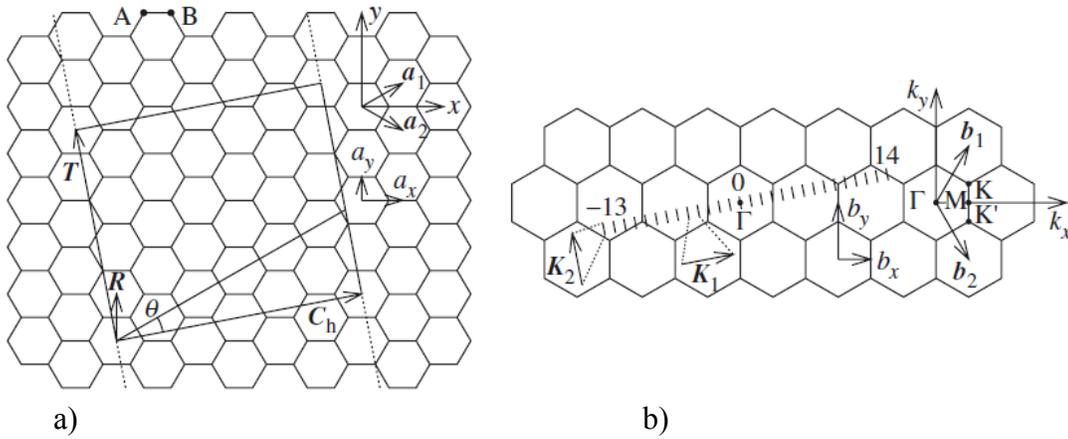


Figura 2 a) Celda Unidad de un NTsCUC b) el espacio recíproco de la capa de grafeno. Líneas paralelas equidistantes representan las líneas de corte para el nanotubo [11]

Estructura de nanotubo de carbono

La estructura de nanotubos es determinada únicamente por el vector quiral \vec{C}_n , el cual cubre la circunferencia del cilindro del NTsC. El vector quiral puede escribirse en la forma.

$$\vec{C}_n = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \quad (1)$$

Donde, los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 de la celda unidad de la capa de grafeno son mostrados en la (Figura 2). La notación (n,m), (n y m son enteros) es ampliamente usada para caracterizar la geometría de cada nanotubo (n,m) y distinta para cada celda unidad en el enrollado de una capa de grafeno limitado por los vectores \vec{C}_n y \vec{T} mostrados en la (Figura 2a), para el nanotubo (4,2). La celda unidad del nanotubo proyectada sobre la capa de grafeno consiste de N hexágonos limitados por los vectores \vec{C}_n y \vec{T} . El vector de traslación \vec{T} es dado por.

$$\vec{T} = \frac{\sqrt{3}zn\vec{C}_h}{d_R} = \frac{(2m+n)\vec{a}_1}{d_R} - \frac{(2n+m)\vec{a}_2}{d_R}, \quad (2)$$

Donde, z es un vector unitario normal a la capa de grafeno y

$$d_R = g_{rd}(2n+m, 2m+n) \quad (3)$$

El diámetro d_t del nanotubo y ángulo quiral Θ , los cuales determinan la longitud L del vector quiral $\vec{C}_h = |\vec{C}_{1h}| = \pi d_t \equiv L$ y la orientación de \vec{C}_h sobre la capa de grafeno (Figura 2a), pueden ambos expresarse en función de los índices n y m mediante las relaciones.

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2+nm+m^2}}{\pi} \quad (4)$$

$$\text{tg}\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \quad (5)$$

Como puede derivarse de la Figura 2a, $a = \sqrt{3}a_{c-c} = 0,246\text{nm}$, es la constante de red para la capa de grafeno y $a_{c-c} = 0,142\text{nm}$ es la distancia c-c de primeros vecinos. [12]

Cuando una capa de grafeno es enrollada para formar un nanotubo de carbono, los vectores de onda en la dirección circunferencial son cuantizadas debido a las condiciones de frontera periódicas ($k_{\perp} = lk_1$, donde $k_1 = 2/d_t$ y $l=1, \dots, N$, donde $N = 2(n^2 + m^2 + nm)/d_R$), mientras que los vectores de onda k_{\parallel} en la dirección del eje del tubo, \vec{k}_2 permanece casi continuo y las líneas resultantes de vectores de onda permitidos en el espacio recíproco de NTsC pueden representarse en la zona de Brillouin bidimensional (2D) de la capa de grafeno por línea corta de los vectores de onda permitidas, Figura 2b). [11]

Los vectores del espacio recíproco para el nanotubo, \vec{k}_1 y \vec{k}_2 , pueden construirse usando la definición: $\vec{C}_h \cdot \vec{k}_1 = \vec{T} \cdot \vec{k}_2 = 2\pi$ y $\vec{C}_h \circ \vec{k}_2 = \vec{T} \circ \vec{k}_1 = 0$. El vector \vec{k}_2 esta dirigido según el eje del nanotubo, de manera que las láminas planos de corte están también alineadas según el eje del tubo, \vec{k}_1 puede escribirse en la forma $\vec{k}_1 \propto t_2\vec{b}_1 - t_1\vec{k}_2$ para asegurar la ortogonalidad al vector \vec{T} , tomando en cuenta que $\vec{a}_i \circ \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ análogamente,

$\vec{k}_2 \propto m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2$ es ortogonal a \vec{c}_n . Las condiciones de normalización $\vec{c}_n \cdot \vec{k}_1 = \vec{r} \cdot \vec{k}_2 = 2\pi$ son usadas en el cálculo de los coeficientes, dando las magnitudes de los vectores de la red recíproca,

$$|\vec{k}_1| = \frac{2}{d_r} \quad (6) \quad \text{y} \quad |\vec{k}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{r}|} \quad (7)$$

La longitud y orientación de cada línea de corte en el espacio recíproco, son determinadas por el vector de onda \vec{k}_2 , mientras que la separación entre dos líneas de corte es dada por el vector de onda \vec{k}_1 . Para el nanotubo (4,2), las N=28 líneas de corte se muestran en la Figura 2b y son enumeradas por el índice μ , variando de $1 - \frac{N}{2} = -13$ a $\frac{N}{2} = 14$, donde la línea de corte media $\mu=0$ cruza el punto Γ , el centro de la primera zona de Brillouin de la capa de grafeno, perteneciente a la representación irreducible totalmente simétrica.

Los nanotubos de carbono (NTsC)

Una cara más del carbono, que en esta oportunidad aparece en una relación longitud/radio que es la característica principal de los NTsC, aparte de sus grandes propiedades intrínsecas propias y este puede modificarse estructuralmente; una teoría de su crecimiento dice que es el enrollado de una capa de grafeno, explicación que sólo llega a alcanzar al crecimiento de los NTsCUC como se muestra en la figuras 3 y acto que no queda muy claro para explicar el crecimiento de los NTsCMC [7] sin embargo se sabe que el crecimiento empieza sobre una capa metálica que es usada como catalizador y sobre ella se deposita el carbono en forma de tubular como se muestra en la figura 6.

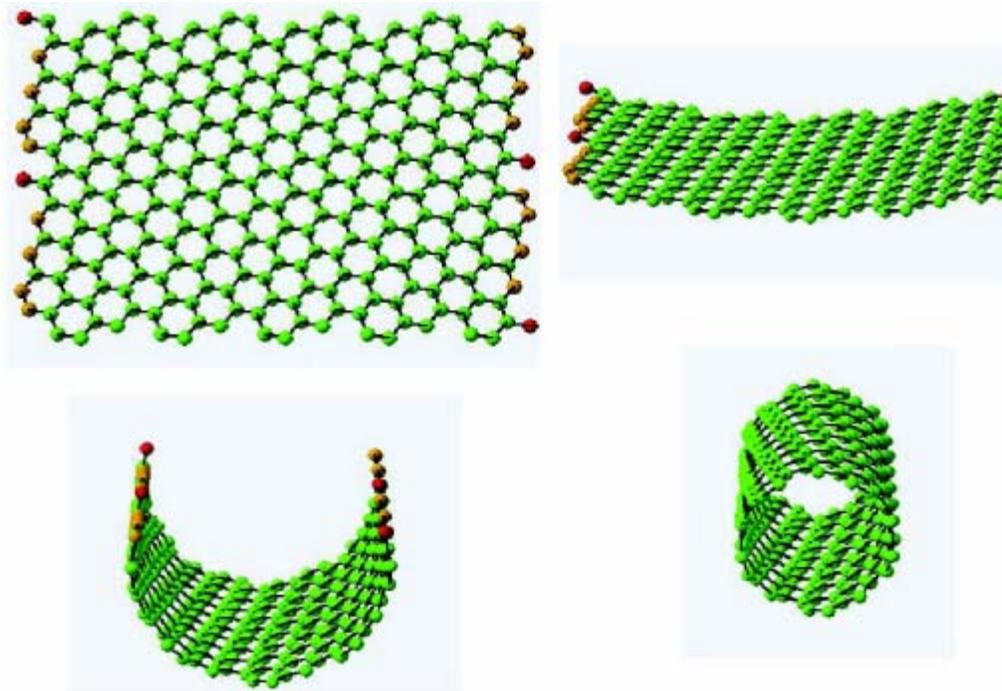


Figura 3. Capa de grafeno plegable dando origen a nanotubo de carbono de una capa única [8].

Nanotubos de carbono de una sola capa (NTsCUC).

Es el más apreciado por los tecnólogos debido a que éste posee menos defectos moleculares, puede crecer varias decenas de veces su largo en comparación a su diámetro, véase la (figura 4).

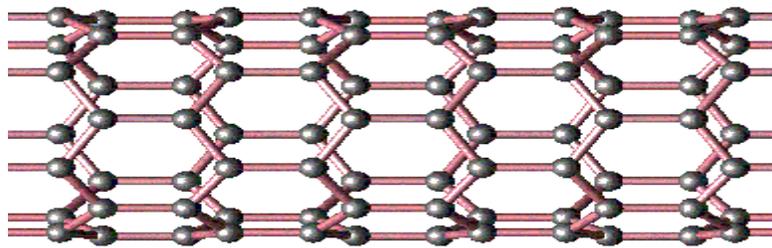


Figura 4. Nanotubo de carbono de una sola capas (NTsCUC) [7].

Nanotubo de carbono de múltiples capas (NTsCMC).

Posee muchos defectos sobre todo en sus últimas capas, y es el que posee mayor heterogeneidad de su crecimiento, puede alcanzar hasta un centímetro de largo y su diámetro puede variar desde (20-350) nm, véase la (figura 5).

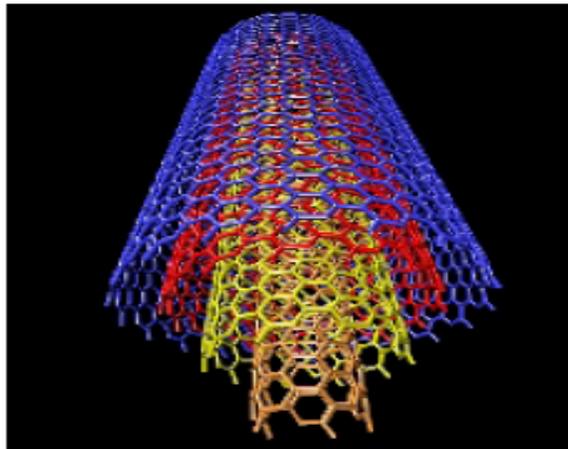


Figura 5. Nanotubo de carbono de múltiples capas (NTsCMC) [7].

Método de síntesis de los nanotubos de carbono Deposición química en fase de vapor (CVD).

El proceso de pirolisis o descomposición térmica del material precursor para la formación de los nanotubos. Se conoce que el mecanismo de crecimiento de los NTsC mediante esta técnica, procede primero con la degradación del precursor en moléculas más pequeñas en sus átomos fundamentales, en la colocación de una capa del metal catalizador tales como Co, Ni o Fe, que sirva como semilla de crecimiento del nanotubo, luego el crecimiento en que el C se deposita en el metal catalítico y, por último, llega el crecimiento lentamente del nanotubo ver figura 6. [6, 7, 9]

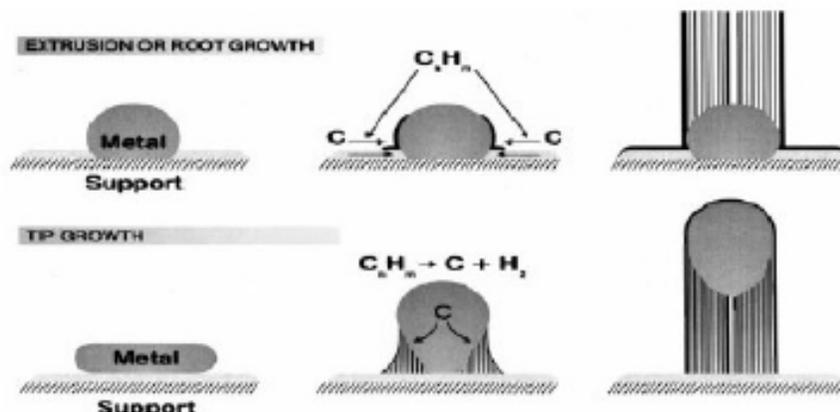


Figura 6. Crecimiento de los NTsC desde la capa metálica usada como catalizado [9].

Radiación de microondas (RM)

La radiación por microondas es muy utilizada actualmente en los procesos de elaboración de compuestos en el laboratorio, en los cuales pueden ocurrir tres hechos: reflejar, transmitir y absorber. Se puede utilizar la energía electromagnética en calor dirigido uniformemente sin previo calentamiento. En sustancias de superficie muy pequeña como polvo, la muestra puede alcanzar su punto de fusión o de degradación en poco tiempo, en vacío. [7, 9]

Dopaje

Proceso físico o químico por medio del cual, en el laboratorio, pueden cambiarse las propiedades intrínsecas de los NTsC con características específicas de esta materia prima en futuras aplicaciones diversas (figura 7).

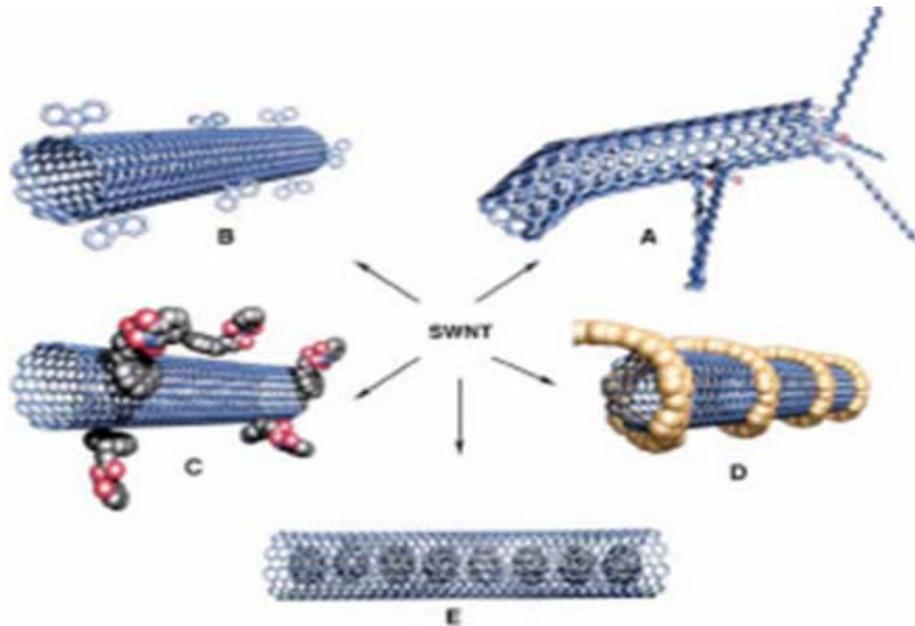


Figura 7. Posibles dopajes de los NTsC: a) Dopaje a través de defectos, b) Covalente en las paredes, c) Exoédrico, no covalente con surfactantes, d) Exoédrico, no covalente con polímeros, e) Endoédrico (por ejemplo C₆₀).

Desde el descubrimiento de los (NTsC), surgió un gran interés debido a la predicción de propiedades únicas y aplicaciones potenciales, tales como: gran almacenamiento de hidrógeno, sensores químicos y dispositivos electrónicos a nivel de nanoescala. Debido al aumento de campos de aplicaciones, algunas rutas simples y menos costosas de fabricación para la síntesis de NTsC por las técnicas de (CVD) y (RM), dopadas con tricloruro de terbio y su caracterización mediante técnicas espectroscópicas. Con la experiencia de sintetizar, purificar y dopar se podrá optar en futuras aplicaciones.

Microscopía electrónica de barrido (MEB) [8]

Crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un MEB, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El MEB explora la imagen de la superficie punto por punto, al contrario que el MET, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz de electrones muy concentrado de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de un televisor. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido

pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

Microscopía electrónica de transmisión (MET) [8]

Permite la observación de muestra en cortes ultrafinos. Un MET dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un MET debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Espectroscopía Raman [12]

Adquirió una gran relevancia, sobre todo para caracterizar los nanotubos de carbono, producto de la síntesis y proceso de purificación. Sirve para identificar composiciones de materiales registrando los modos de vibración de sus enlaces covalentes, o estructuras debido a que dispersan la luz incidente a frecuencias diferentes, en donde el proceso de dispersión (inelástica) Raman puede ilustrarse en 3 pasos:

1. No existe intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas y, por lo tanto, no existe efecto Raman; es decir, dispersión Rayleigh, Figura 8a). Los cambios de energía ocurren entre los fotones incidentes y las moléculas. Las diferencias de energía son iguales a las diferencias de los estados vibracionales o rotacionales de la molécula. En los cristales sólo ciertos fonones son admitidos, las soluciones de las ecuaciones de onda hacen que se cancelen unos con otros por la estructura cristalina; de esta forma el efecto de dispersión Raman puede aparecer sólo a ciertas frecuencias. Por ejemplo, en los materiales amorfos como los vidrios, se permiten más fonones y, por lo tanto, los estados discretos admitidos son más amplios.
2. Las moléculas absorben la energía: a esto se le denomina dispersión Stokes, figura 9b). El fotón resultante es de inferior frecuencia y genera una línea de Stokes en el lado rojo del espectro incidente.
3. La molécula pierde energía: dispersión anti-Stokes, figura 9c). Los fotones incidentes son desplazados a frecuencias más elevadas (azul) del espectro, y generan, por lo tanto, una línea que se denomina anti-Stokes.

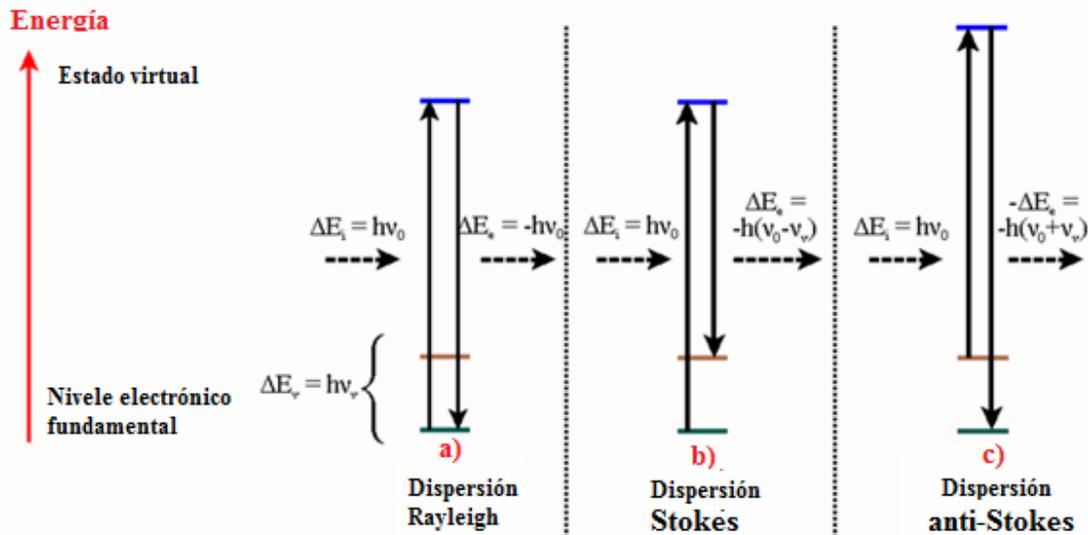


Figura 8. Niveles de Energía. a)

Dispersión de Rayleigh (sin efecto Raman), b) dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y c) dispersión anti-Stokes (molécula pierde energía).

Se demostró la dependencia de la energía de excitación del laser E_{laser} , la cual resulta de la dispersión Raman resonante de diámetro selectivo de los modos vibracionales en nanotubos de carbono. Espectroscopía Raman se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas en el estudio y caracterización de NTsC, especialmente de NTsCUC. En combinación con la estructura electrónica unidimensional (1D) y el acoplamiento electrón-fonón fuerte de NTsCUC bajo condiciones de resonancia, los experimentos de dispersión Raman a nivel de nanotubo simple, permite identificar la estructura del nanotubo incluyendo el diámetro d_t y ángulo quiral Θ , y obtener suficiente información detallada acerca de las propiedades vibracionales y electrónicas de nanotubos. El confinamiento de electrones y fonones en una estructura 1D, da lugar a una inesperada forma de línea Raman dependiente de la E_{laser} , y efectos interesantes como la asimetría Stokes/ anti-Stokes, y muchos fenómenos no observados previamente en otros sistemas.

Difracción de rayos X (DRX) [13]

Para estudiar la simetría cristalina por difracción de rayos X es necesario utilizar longitud de onda ($\sim 1\text{\AA}$) menor a los espaciados interatómicos en los cristales, es por eso que se emplean rayos X. En los materiales cristalinos, la intensidad de onda captada se describe como intensos picos de la radiación dispersada que ocurren, según la Ley de Bragg, debido a que:

1. Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos ubicados en planos dentro del cristal.
2. El haz de rayos X reflejados en planos vecinos continuos interfieren constructivamente.

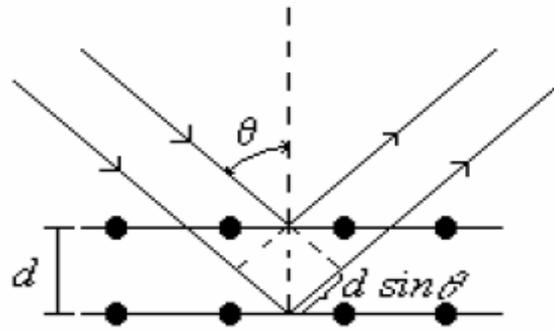


Figura 9. Ley de Bragg. [13]

La diferencia de camino entre dos de esos rayos es $2d\sin\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia (Figura 9). Para que los rayos interfirieran constructivamente la diferencia de camino debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ), ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

En este trabajo se realizó difracción de rayos X (DRX) en NTsCMC en muestras de (polvo), para observar las distancias interplanares que determinan las posiciones de los picos, en un diagrama de difracción, e identifican los compuestos grafíticos, material intercalado y traza de impureza del material catalítico como el hierro. La intensidad, el ancho de los picos depende tanto de la muestra como del instrumento y la intensidad de los mismos está determinada por el arreglo de átomos dentro de la celda y por factores instrumentales.

CAPÍTULO II METODOLOGÍA

Síntesis de los NTsC.

Radiación de Microondas (RM)

En una ampolla de cuarzo de 18ml, se colocaron 100 mg de ferroceno ($\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$), conectada a un sistema de vacío a temperatura ambiente; una vez alcanzado el vacío adecuado fue sellada e introducida en un horno microonda domestico de características: 1350W y 2450 MHz, (Figura 10). Durante 30 minutos a máxima potencia del horno. La Tabla 2 muestra las condiciones experimentales de la síntesis mediante la técnica de RM.

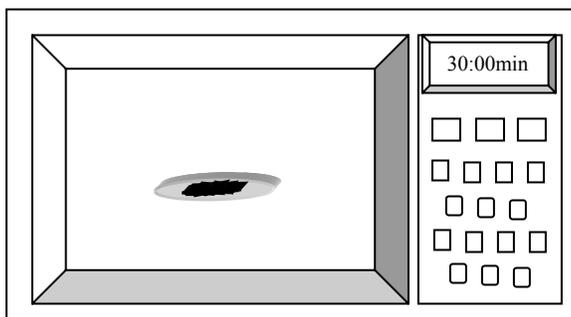


Figura 10. Equipo empleado en síntesis de NTsC por radiación de microondas (RM).

Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de NTsC (RM).

N° Experiencia (RM)	Tiempo de ejecución (min)	Ferroceno (mg)
1	30	100,60
2	30	100,90
4	30	100,10
6	30	103,10

Deposición química en fase de vapor (CVD)

El sistema está formado de un reactor de pirolisis (tubo de cuarzo de 2,2 cm de diámetro interno x 140,0 cm de longitud), el cual es calentado por un sistema calefactor, constituido de dos hornos calibrados a temperaturas independientes. La inyección de gases en el reactor fue controlada mediante dos fluxómetros. En la zona del primer horno, se colocaron 200mg de ferroceno ($\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$) a una temperatura de 600°C de precalentado, y en la zona del segundo un substrato de cuarzo a 900°C . Se hicieron circular los gases (Ar/H_2) en la relación (1:1) con un flujo total de $24 \text{ cm}^3/\text{min}$. Transcurrido 10 minutos del precalentado, se elevó la temperatura de la primera zona a 900°C durante 15min para igualarla a aquella de la segunda zona, luego se desconectó el circuito, dejando el reactor enfriarse bajo un flujo de argón. La Tabla 3 muestra las condiciones experimentales CVD, (Figura 11).

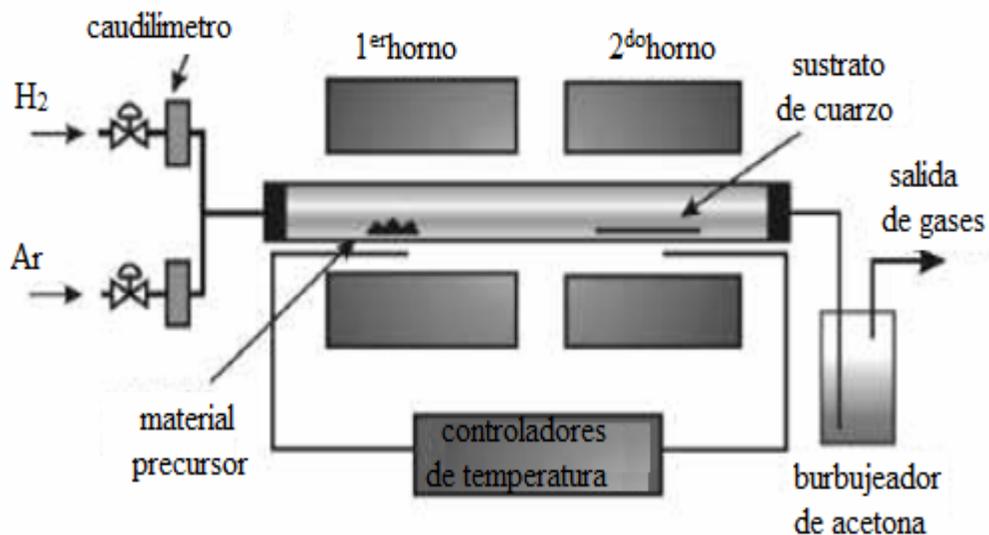


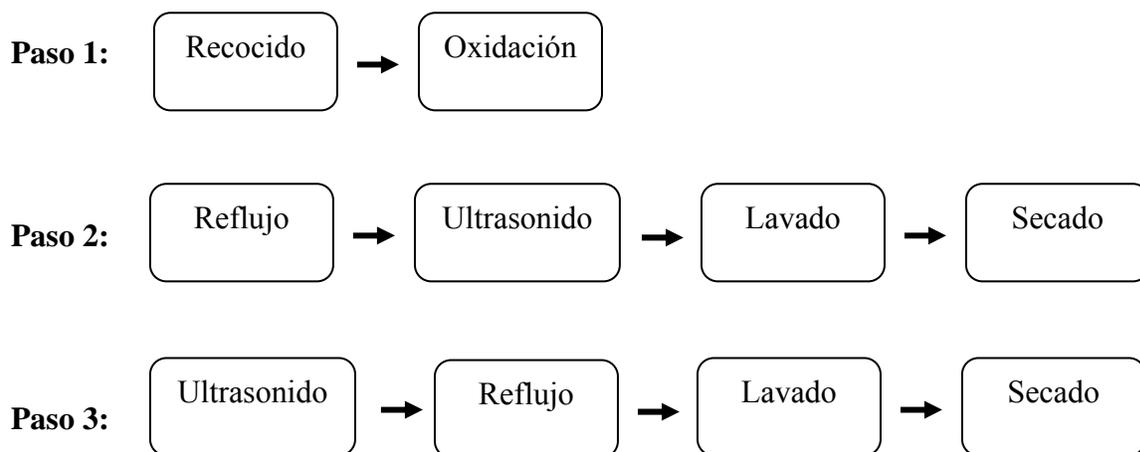
Figura 11. Sistema CVD para la síntesis de los NTsC [6].

Tabla 3. Condiciones experimentales en la síntesis de los NTsC (CVD)

N° Experiencia (CVD)	Flujo Total de Ar/H ₂ (cm ³ /min)	Ferroceno (mg)
1	24	192,32
2	24	217,10
3	24	203,70
4	24	207,00
5	24	206,70
6	24	204,00
7	24	200,60

Purificación

Durante el proceso de purificación se realizaron los pasos siguientes:



Paso 1.

Las muestras sintetizadas se colocaron en el reactor del sistema CVD calentándolas a una temperatura de 1000°C bajo un flujo de 2 cm³/min de argón durante 9h, transcurrido este tiempo, el flujo de argón fue suprimido manteniendo el horno a la misma temperatura durante 3h en presencia de aire para dar lugar a la oxidación. En la Tabla 4 se resumen las etapas correspondientes al paso 1 del proceso de purificación.

Tabla 4. Etapas de purificación-paso 1.

Nº Experiencia	Cantidad de muestra(mg)	Recocido (horas)	Flujo de Ar (cm ³ /min)	Oxidación al aire (horas)
1 (RM)	200,10	9	2	3
2 (RM)	193,65	9	2	3
3(CVD)	316,00	9	2	3
4(CVD)	310,23	9	2	3

Paso 2.

Las muestras del paso 1 fueron sumergidas separadamente en una solución de 250ml de HNO₃ al 2,4mol/l en un sistema de reflujo durante 48h continuas; dejándolas enfriar a temperatura ambiente, se agregó KOH hasta alcanzar un pH aproximado a 10 con la finalidad de neutralizar su acidez. Seguidamente, a la solución se le agregó 4ml de triton X-100 e inmediatamente fue introducida en el equipo de ultrasonido funcionando a una amplitud de 25 durante 2 h, la muestra recuperada de la solución se lavó con abundante agua desionizada y, por último, fue secada en un horno a 150°C durante 2h. En la Tabla 5 se indican las etapas correspondientes al paso 2 del proceso de purificación.

Tabla 5. Etapas de purificación-paso 2.

Nº Experiencia	Cantidad de	Reflujo	Ultrasonido	Tiempo (horas)
----------------	-------------	---------	-------------	----------------

	muestra(mg)	(horas)	(Amp)	
1 (RM)	90,98	48	25	2
2(CVD)	320,71	48	25	2

Paso 3.

En este caso, las muestras sumergidas en una solución de agua destilada con 4ml de triton X-100, fue sometida a ultrasonido durante 1 hora aumentando su amplitud a 60. La muestra recuperada por filtración, se sumergió en una solución de 250ml de HNO₃ al 2,4mol/l en un sistema de reflujo durante 48h seguidas. Luego a la muestra se le agregó una solución de KOH con la finalidad de neutralizar su acidez con un pH ~ 10; la muestra después de la filtración, fue lavada con abundante agua desionizada y, por último, fue secada en un horno a 150°C durante 2h. La Tabla 6 resume las etapas respecto al paso 3 del proceso de purificación.

Tabla 6. Etapa de purificación-paso 3.

N° Experiencia	Cantidad de muestra(mg)	Ultrasonido(Amp)	Tiempo (hora)	Reflujo (horas)
1 (RM)	51,59	60	1	48
2(CVD)	239,29	60	1	48

Dopaje con tricloruro de Terbio (TbCl₃)

Dopado en reflujo ácido. Las muestras del paso 3 fueron sumergidas separadamente en una solución de HNO₃ con TbCl₃ anhidro en forma de polvo, en un sistema de reflujo durante 4h ininterrumpidas; después las muestras fueron filtradas y lavadas con una solución de HCl al 25%, para disolver el exceso del tricloruro de terbio. Nuevamente, se lavaron varias veces con agua destilada y, finalmente, secadas por 2h a 150°C. Luego, se procedió a observarlas en los microscopios electrónicos, véase Tabla 7.

Tabla 7. Dopaje mediante reflujo de las muestras sintetizadas por RM y CVD.

N° Experiencia	NTsC (mg)	TbCl ₃ (mg)	Tiempo (horas)
1 (RM)	28,90	50,00	4
2 (CVD)	163,72	205,70	4

Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

El análisis de los NTsC se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (MET) marca Hitachi modelo H-600 operando bajo un voltaje de aceleración de 100 kV las muestras se colocaron en una rejilla preparada mediante suspensión en etanol.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis por MEB se realizó en un equipo modelo S-800 FE, marca Hitachi bajo un voltaje de aceleración de 25 kV. La muestra se colocó en un porta muestra de aluminio, con una cinta conductora de carbón con doble adhesión con pintura de carbón para aumentar la conductividad de las muestras.

Difracción de rayos X (DRX)

El estudio se realizó con un difractómetro de rayos X Siemens-D 5000, operando a 30 kV, 20 mA y como fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), colocando la muestra en forma de polvo y sometiéndola a varios minutos de exposición según el ángulo de estudio.

Dispersión Raman

El equipo de espectroscopia Raman disponible en el Centro de Estudio de Semiconductores (CES) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, usa como fuente de excitación luminosa un láser de argón con longitud de onda de 514,5nm, un espectrómetro confocal Dilor XY800 de alta resolución, (Figura 12) (que en nuestro caso fue usado en modo sustractivo) y un detector CCD (Charge-Coupled Device) de alta definición enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).

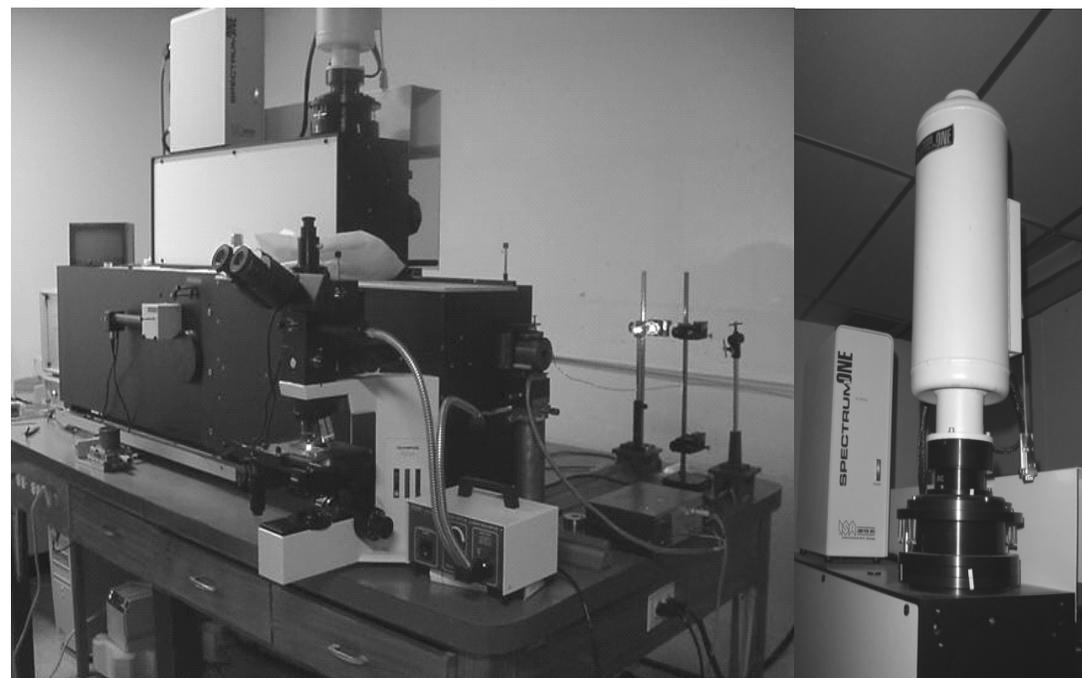


Figura 12. Micro-Raman confocal XY Dilor con CCD enfriado a nitrógeno líquido.

El espectrómetro confocal opera por retrodispersión o “backscattering”, con una rendija especial “slit” de entrada al monocromador, que aumenta considerablemente la precisión experimental.

El equipo en modo sustractivo posee un doble monocromador que filtra la difusión Rayleigh (que es entre 10^2 y 10^4 veces más intensa que los picos Raman más fuertes), seguido de un espectrógrafo que separa las diferentes componentes del espectro y las envía hacia el CCD. En esta modalidad se puede trabajar a frecuencias relativamente bajas, aproximadamente a 5cm^{-1} de la frecuencia de la excitatriz.

El CCD es un dispositivo que puede medir la intensidad de la luz, por medio de un arreglo bidimensional de "píxeles" los cuales nos definen la resolución del equipo, para nuestro experimento fue de 0.63cm^{-1} ; entonces este valor nos da la apreciación del espectrómetro Raman. Este espectrómetro puede funcionar en modo aditivo y sustractivo. La (Figura 13), muestra un esquema del funcionamiento del micro-Raman XY Dilor.

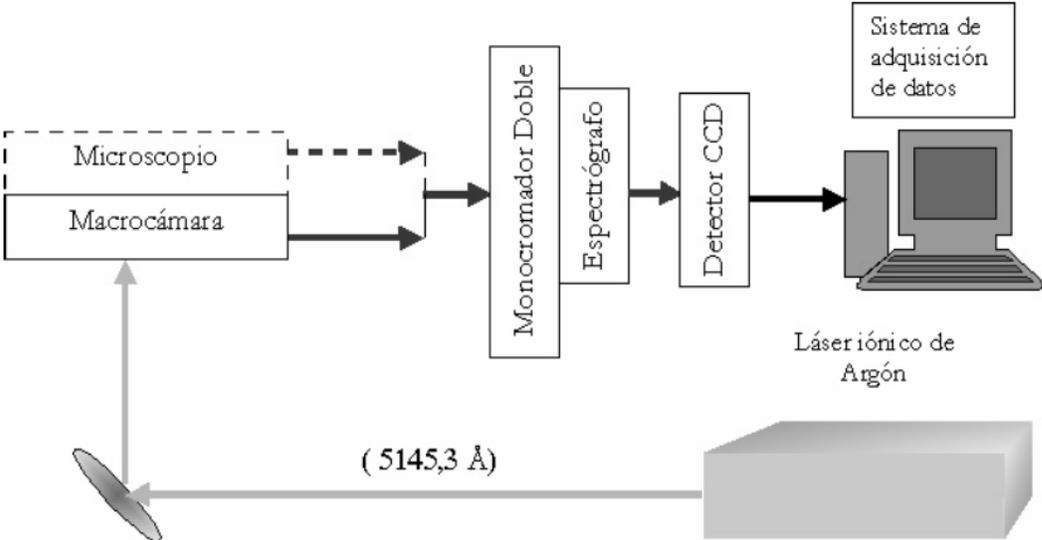


Figura 13. Esquema de funcionamiento del Micro-Raman confocal XY Dilor.

Este instrumento posee un sistema de dispersión, que consta de un monocromador doble y un espectrógrafo que separa la radiación dispersada Raman hacia un detector CCD enfriado con nitrógeno líquido. En el modo aditivo, usa tres sistemas en serie con lo que se puede obtener un espectro con una distancia focal tres veces mayor, esto significa que puede aumentarse considerablemente la resolución del equipo. Sin embargo, este modo posee la desventaja de no poder trabajar a baja frecuencia, debido a que no se filtra la señal Rayleigh la cual opaca la señal Raman.

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para cada proceso de síntesis las muestras se recolecto selectivamente para evitar la mayor cantidad de impureza posible. En la Tabla 8 se expone las cantidades de muestras que se recolectó en ambas técnicas para la síntesis.

Tabla 8. Experimentos y cantidades de muestras obtenidas mediante radiación por microondas (RM) y deposición química en fase de vapor (CVD)

Nº Experiencia (RM)	Muestra Recolectadas (mg)	Nº Experiencia (CVD)	Muestra Recolectadas (mg)
1	98,40	1	20,60
2	95,30	2	61,11
3	86,40 (Ø)	3	116,1
4	60,50	4	123,00
5	33,15 (Ø)	5	101,30
6	100,00	6	120,30
		7	86,40

(Ø) se produjo una sublimación, conservándose el vacío, y la experiencia pudo realizarse.

En las siguientes Tablas, 9, 10, y 11 el proceso de purificación queda expuesto con la pérdida de muestras en cada paso de purificación que se aplica, dando a conocer lo fundamental que es la escogencia de las técnicas más optimas para este trabajo; en la Tabla 12 se muestra el proceso de dopaje que a su vez sirve como un método más de purificación.

Tabla 9. Proceso de purificación paso 1.

Nº Experiencia (Paso 1)	Cantidad de muestra(mg)	Muestra recogida(mg)
1 (RM)	200,10	91,70
2 (RM)	193,65	144,80**
3(CVD)	316,00	253,16
4(CVD)	310,23	167,55

- ** Pérdida de la muestra recubierta por Fe.

Tabla 10. Proceso de purificación paso 2.

Nº Experiencia (Paso 2)	Cantidad de muestra(mg)	Muestra recogida(mg)
1 (RM)	90,98	54,59
2(CVD)	320,71	240,53

Tabla 11. Proceso de purificación paso 3.

Nº Experiencia (Paso 3)	Cantidad de muestra(mg)	Muestra recogida(mg)
1 (RM)	51,59	30,95
2(CVD)	239,29	164,87

Tabla 12. Dopaje por reflujo ácido de los NTsC.

Nº Experiencia	NTsC (mg)	Muestra recogida(mg)
1(RM)	28,90	16,24
2(CVD)	163,72	122,15

Las muestras sin purificar fueron observadas en un Microscopio Electrónico de Barrido S800-FE funcionando a 10 KV, previa preparación de tipo convencional. En las Figuras 14 y 15, las micrografías muestran una cantidad de NTsC bien definidos cuyos espesores están en el intervalo de 30-155 nm. Éstos se encuentran fuertemente compactados en aglomerados, se observan NTsC en presencia de impurezas propias del material fuente, como el hierro, y el carbono en forma de nanopartículas amorfas.

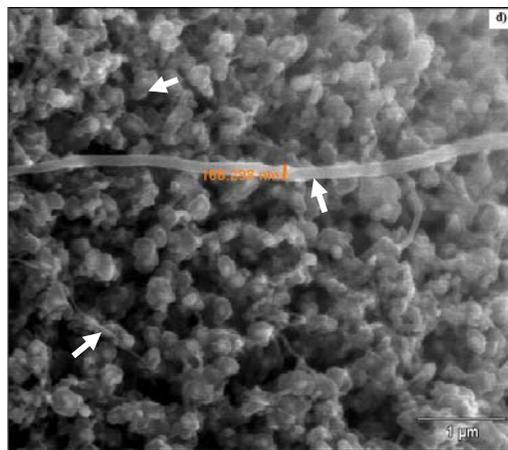
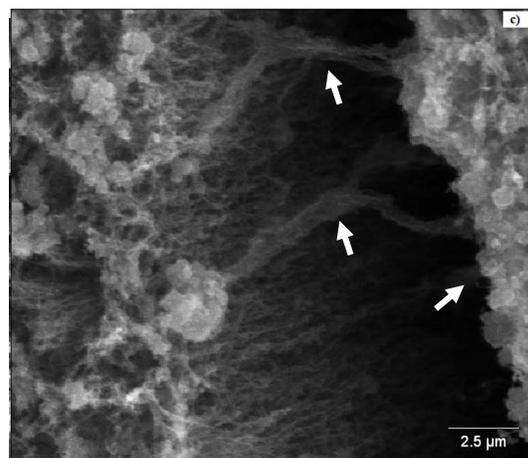
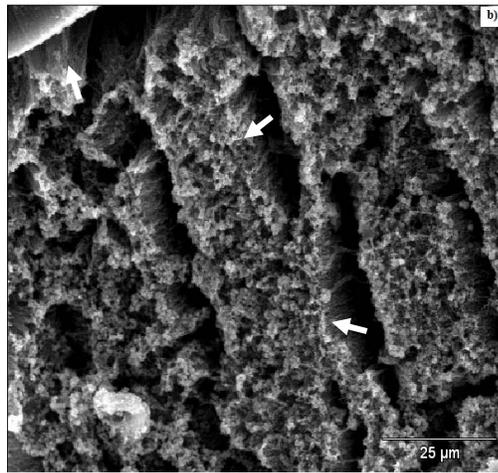
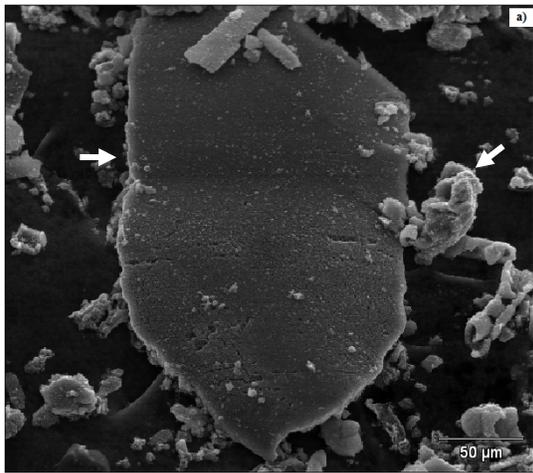
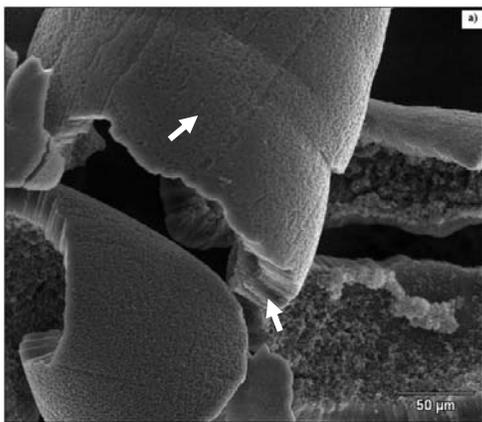


Figura 14. Micrografía de MEB de los NTsC sintetizados por radiación de microneas RM. (a,b y c) es el manojo de naotubos alineados y (d) es un nanotubo bien definido sobre el manojo alineado.



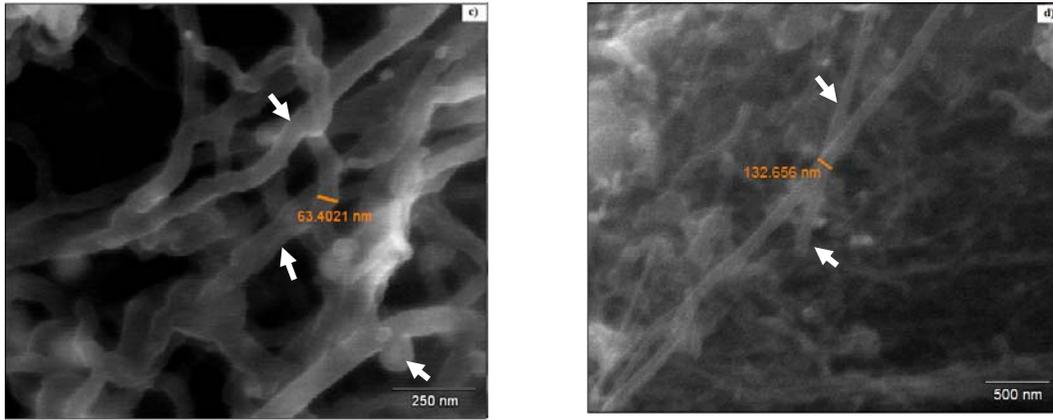


Figura 15. Micrografía de MEB de los NTsC sintetizados por CVD. (a) un manojito de naotubos alineados y (b, c y d) muestra nanotubos de diferentes diámetros.

Luego del primer proceso de purificación, las muestras recogidas presentaron dos colores, uno de color negro y otra gris. La Figura 16 exhibe las micrografías de MEB en donde la muestra correspondiente al color gris, resultó ser óxido de hierro en gran cantidad, Figura 16(a, b, c), en tanto que, en aquellas de color negro, Figura 16(d, e, f) observándose la redistribución del hierro en forma de esferas y NTsC, respectivamente.

Paso 1.

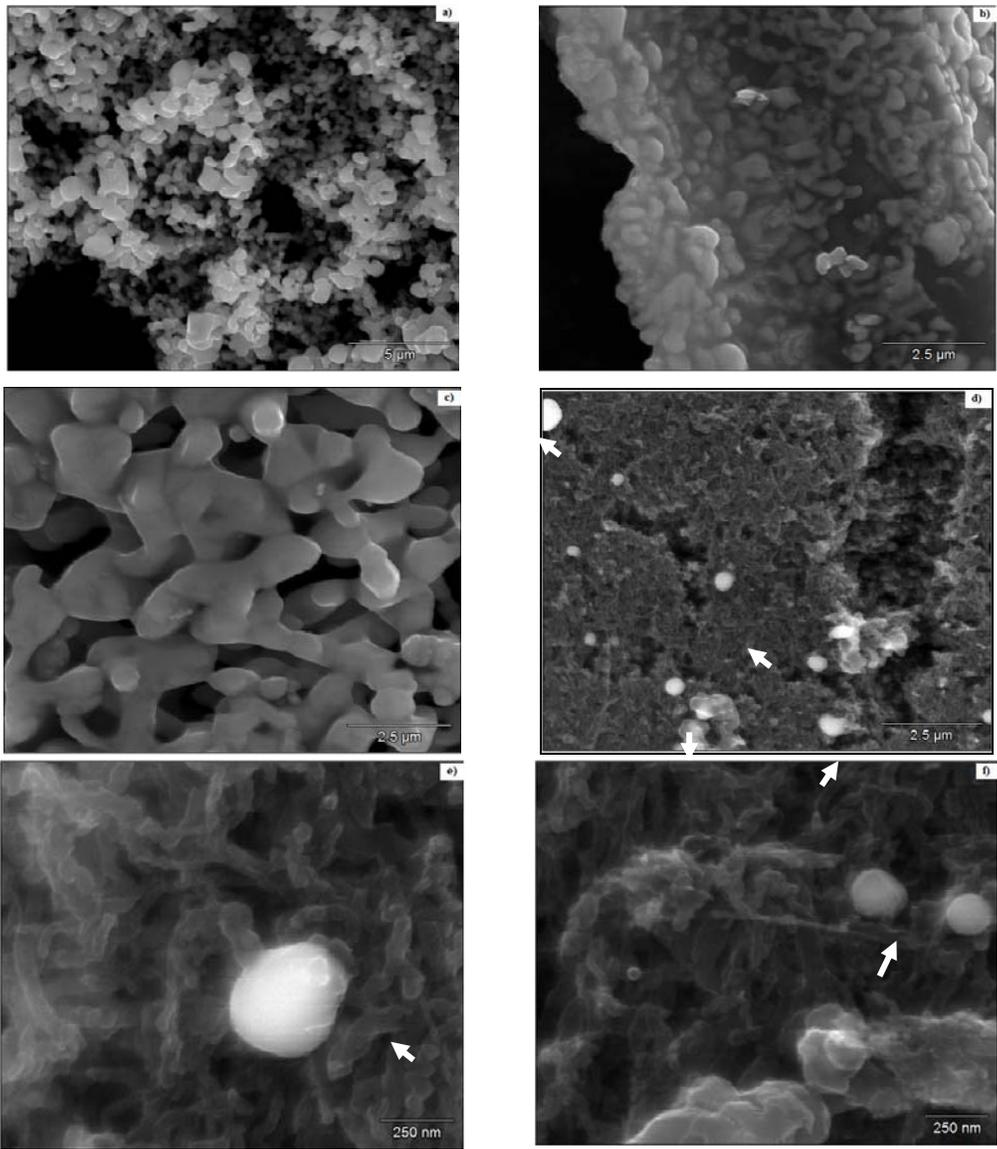


Figura 16. Micrografía de MEB de los NTsC, sintetizados por RM. (a, b y c). Se observa la pérdida por recubrimiento de las muestras por Fe y cómo se recogió el metal en este proceso en (d, e y f).

En las Figuras 17 (a y b), se observó la recuperación de el hierro en esferas. En tanto que, en las Figuras 17 (c y d). el hierro está en el extremo de un NTC, que a su vez, muestra un engrosamiento no visto anteriormente en las otras micrografías, sin embargo, este proceso de recocido y oscilación, se utilizó para reacomodar los defectos existentes debido a la síntesis. Es decir, crecieron nuevos NTsC en el momento del recocido, procedente del carbón amorfo, utilizando las esferas de hierro nuevamente como catalizador, creciendo NTsC con extremos abiertos. En las Figuras 17(c-d), pudo verse la punta de un NTC y el engrosamiento de éste.

Paso 1.

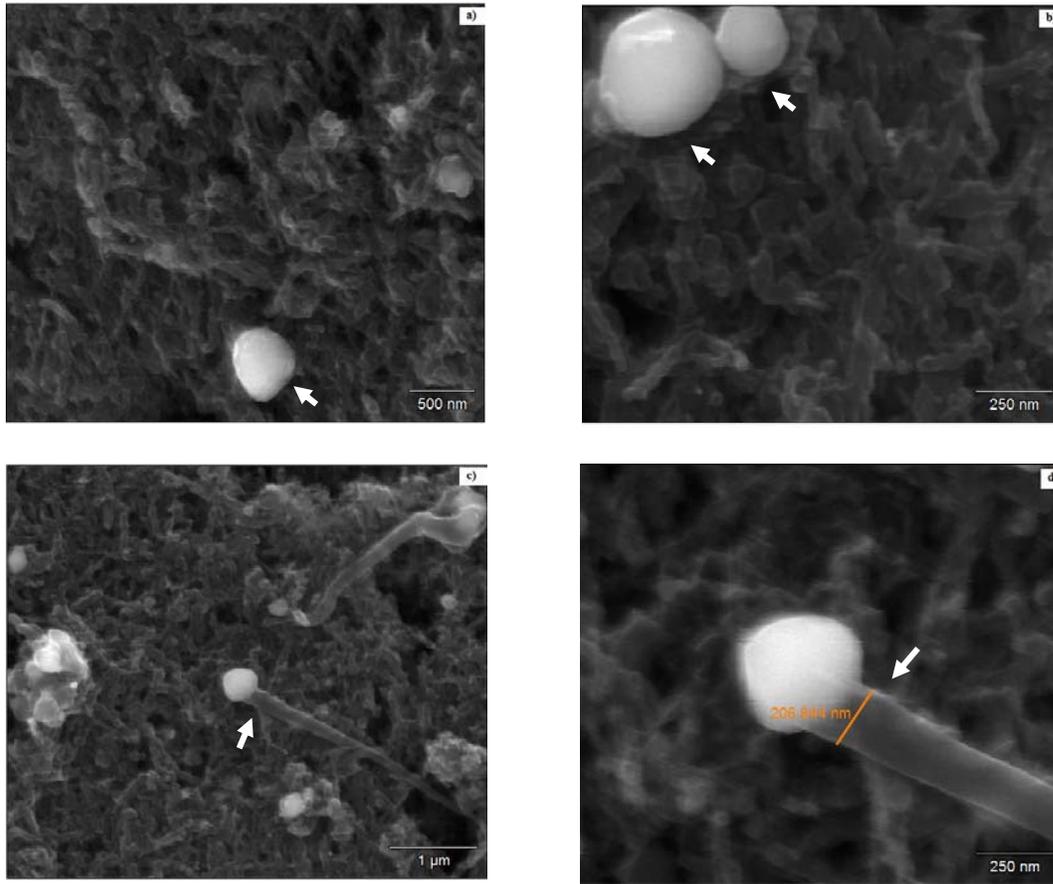


Figura 17. Micrografía de MEB de los NTsC por CVD. (a y b) muestra cómo se recupera el Fe en esferas y que a la vez funciona como catalizador como se observa en (c y d), representa el crecimiento de un nanotubo sobre el metal.

En la Figura 18, correspondiente al paso 2, puede observarse claramente la eliminación de las esferas metálicas debido al contacto abrasivo que tuvo lugar en presencia del ácido; sin embargo, ahora hay presencia de barras metálicas y nuevamente de carbón amorfo. Cabe destacar que aquí se utilizó el ultrasonido para cortar y desenredar los NTsC crecidos en forma de manojos o tejidos como un nido de ave, lo que permitió descubrir e identificar las impurezas internas de las muestras.

Paso 2.

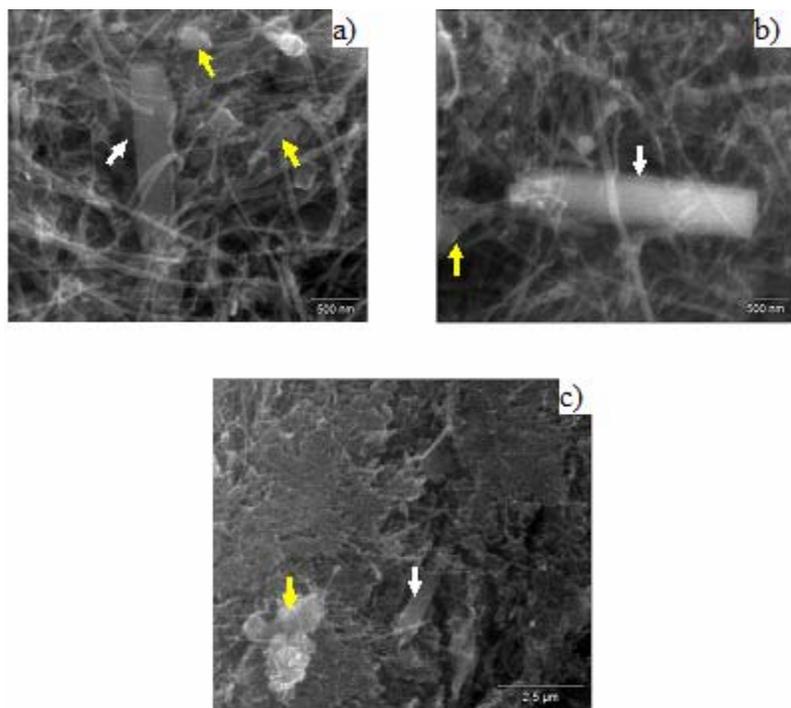


Figura 18. Micrografías de MEB de los NTsC, (a y b) RM y (c) CVD

En la Figura 19(a), la muestra se aprecia más esponjosa, las láminas metálicas no se observaron, pudiéndose haber desprendido en el proceso de ultrasonido o eliminando en el proceso de reflujo. Sin embargo, los NTsC están más dispersados, con presencia de hierro en una reducción porcentual significativa, según el análisis químico suministrado por el MEB. Cabe señalar la influencia del ultrasonido y el proceso de reflujo en la eliminación de los impurezas creadas mediante la síntesis, como puede observarse en las Figuras 14(a) 15(a).

Paso 3.

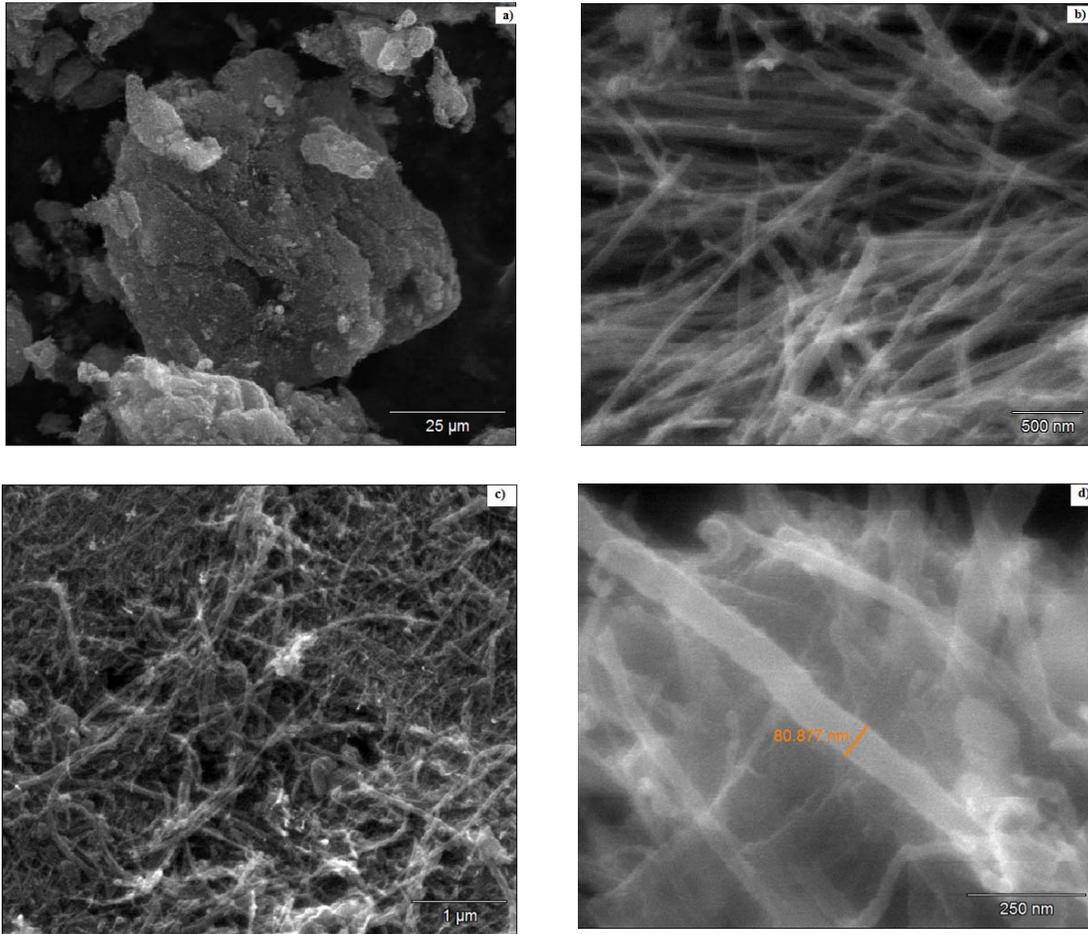


Figura 19. Micrografía de MEB de los NTsC-CVD. (a) el manajo de nanotubos esponjados luego del ultrasonido, (b y c) se nota claramente que el manajo esta menos compacto y (d) muestra el diámetro de unos de los NTsC.

La Figura 20 muestra cuatro (4) micrografías con pequeños puntos sobre la superficie de las paredes externas de los nanotubos, que se considera como focos de dopaje por recubrimiento del terbio en alguna regiones de éstos, pudiéndose pensar en un dopaje tipo covalente en las paredes de los mismos.

Dopado.

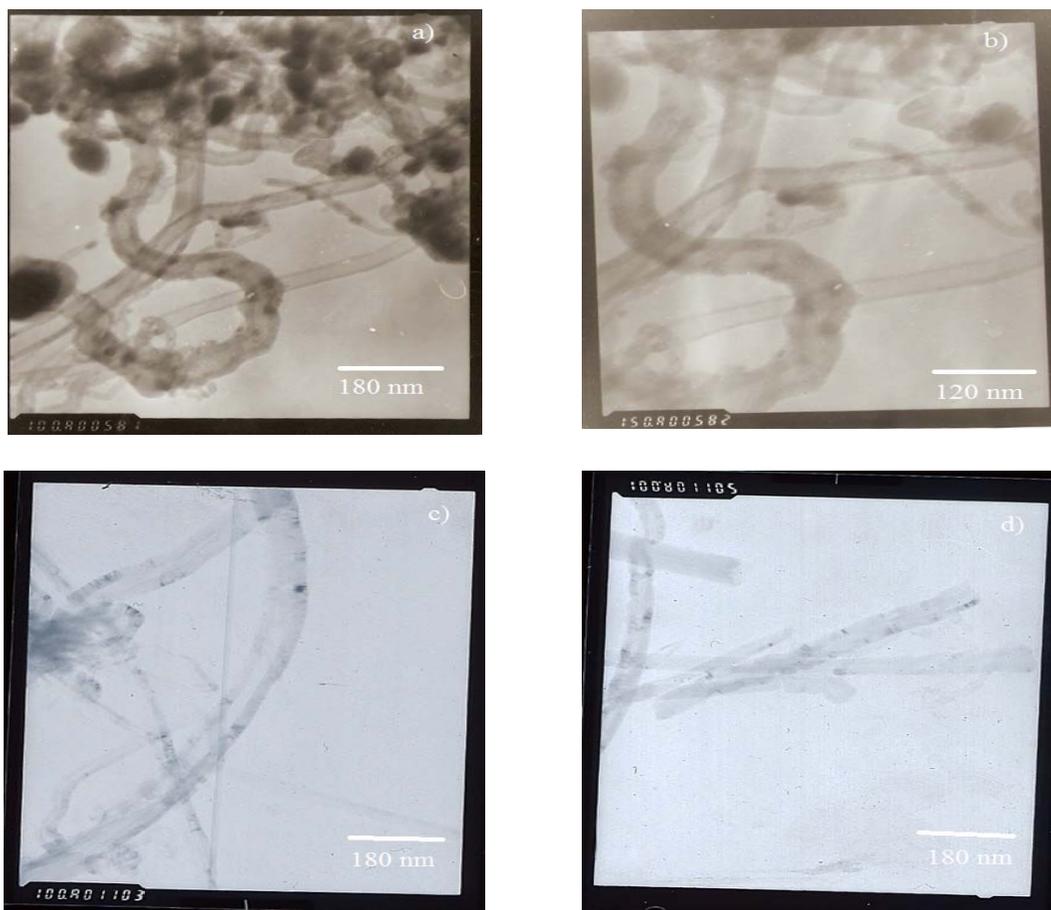


Figura 20. Micrografía por MET. Nanotubos obtenidos por RM a) y b) Nanotubos obtenidos por CVD. c) y d), obtenidas del proceso de purificación y dopado. No se observó el $TbCl_3$, se considera un dopado tipo covalente en las paredes según el análisis químico.

Análisis químico por microscopía electrónica de barrido

Las Figuras 21 y 22 presentan el análisis químico de las muestras dopadas mediante las técnicas de CVD y RM respectivamente, realizado mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM). La presencia del terbio y del cloro, hace pensar que el dopaje de los NTsC tuvo lugar, con traza aún del elemento hierro en una reducción del 80% en ambas experiencias y en algunas ocasiones se encontró material de silicio utilizado como sustrato en la síntesis.

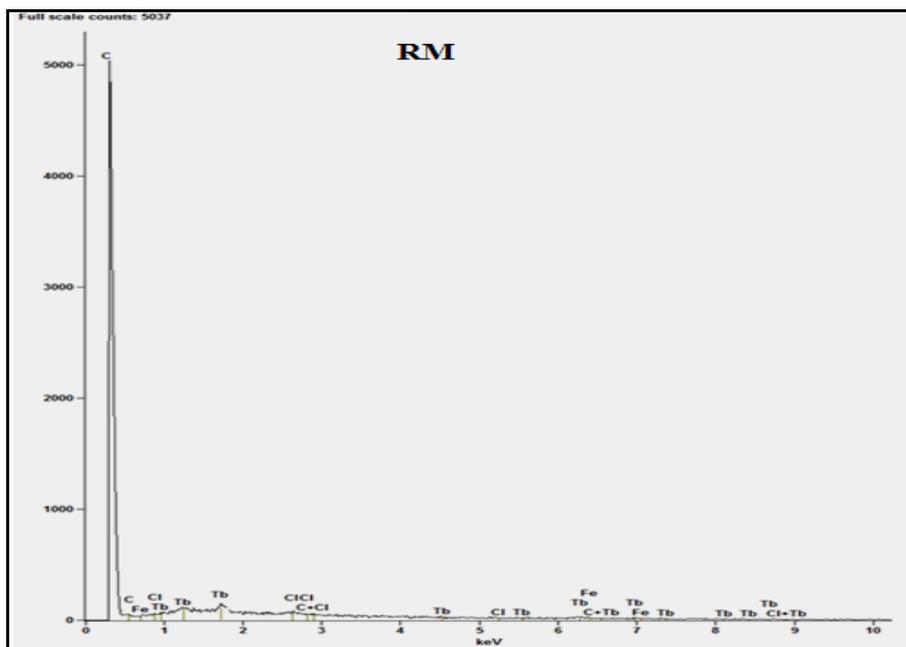


Figura 21. Analisis químico de la muestra dopada por RM.

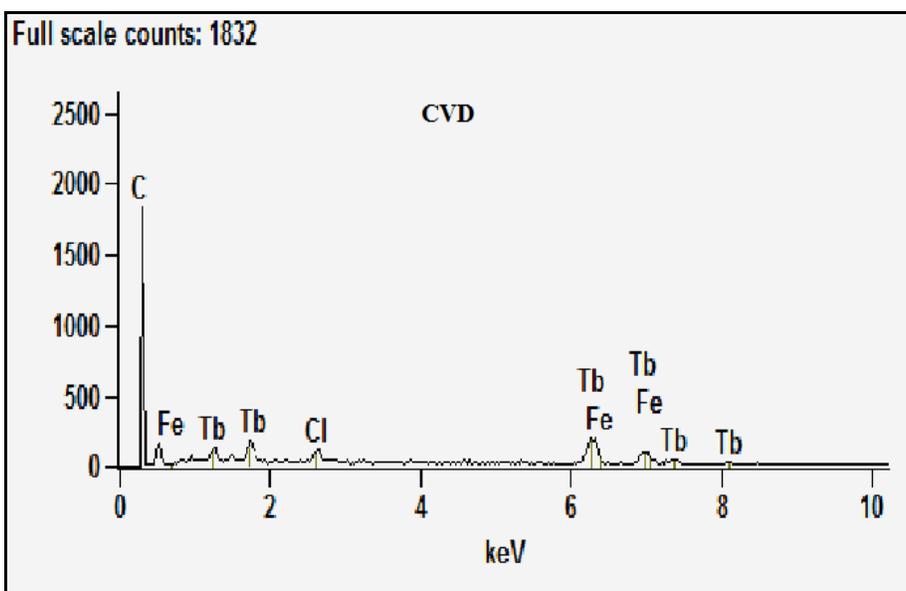


Figura 22. Analisis químico de la muestra dopada por CVD.

En los difractogramas de rayos X de las (figuras 23 y 24) se muestran graficas que en comparación a las ya registradas de los nanotubos sintetizado con hierro [15], las distancias interplanares del hierro son los picos que se encuentran a la derecha de las graficas entre para RM en $2\theta^\circ = (30^\circ)$ y para CVD en $2\theta^\circ (35^\circ \text{ a } 45^\circ)$, que es el más definido en este caso, el carbono se identifica por las distancias laminares grafíticas que están entre $(26^\circ \text{ a } 27^\circ)$ respectivamente. Para el terbio se toma el primer pico de la izquierda para RM (24°) y para CVD en (22°). Comparándolo con la difracción de rayos X (figura 25), se expone que le pertenece el tricloruro de terbio, según el pico de intensidad que encuentran en gran presencia junto con los NTsCMC. Comparando la (Figura 28) con las (figuras 23 y 24), encontramos que los NTsCMC comerciales Aldrich tienen

distancias interplanares similares, que indica traza de hierro ya que seguro también fue sintetizado con un catalizador ferroso.

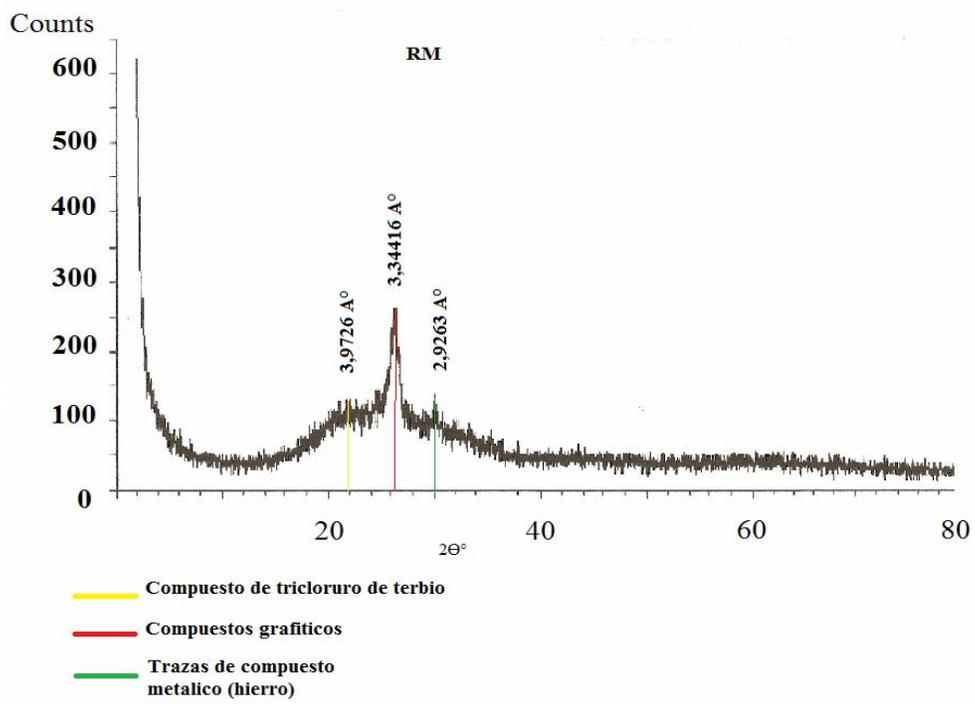


Figura 23. Difractograma de los NTsC multicapas dopados con tricloruro de terbio según la técnica de RM.

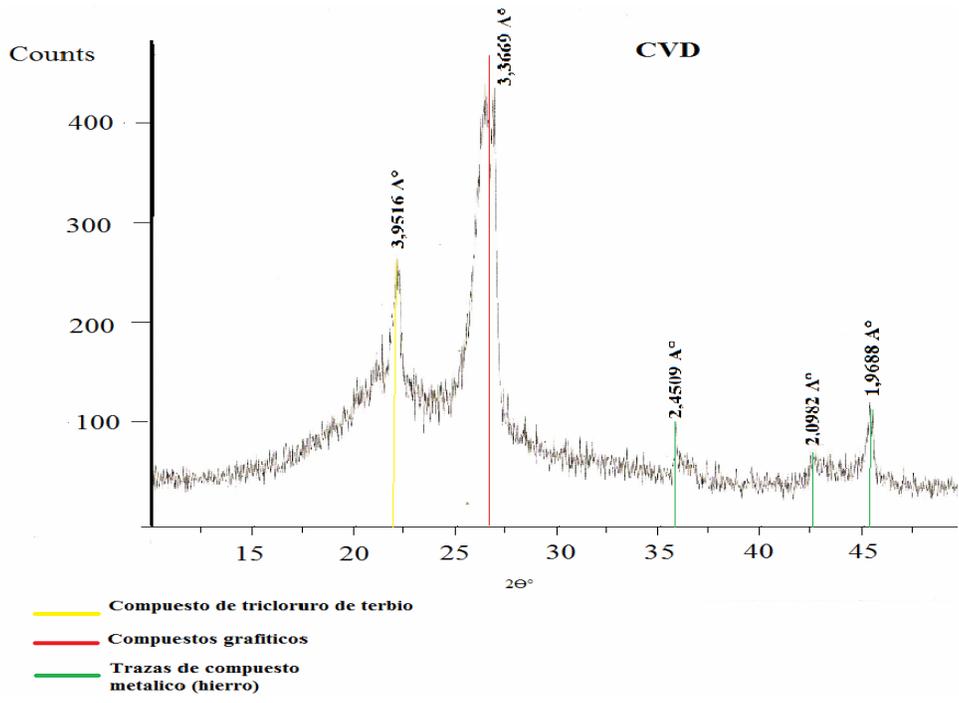


Figura 24. Difractograma de los NTsCMC dopados con tricloruro de terbio según la técnica de CVD.

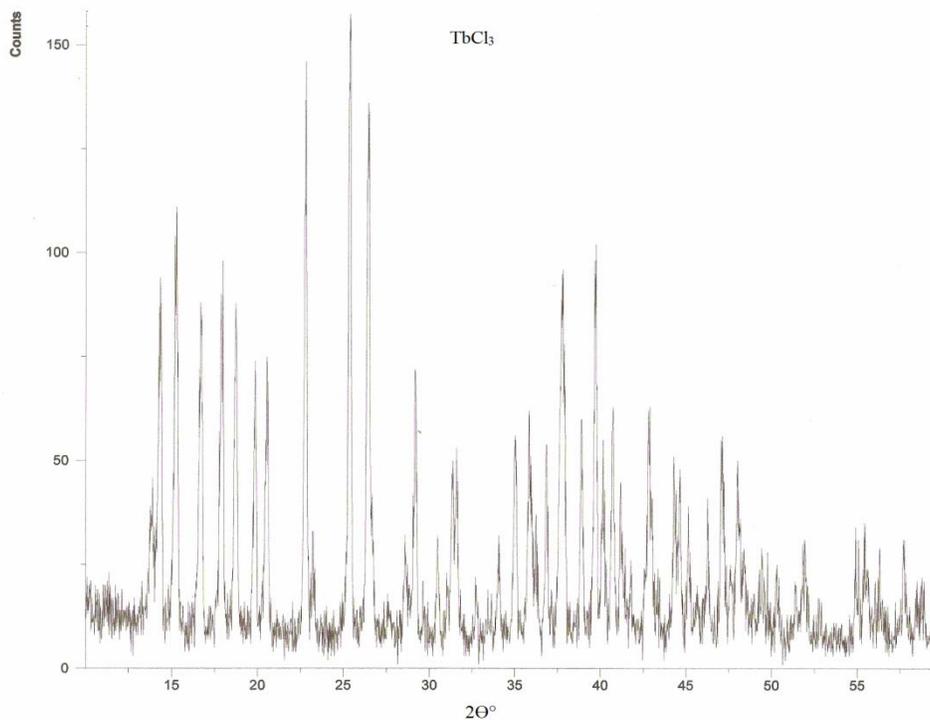


Figura 25. Difractograma de tricloruro de terbio TbCl₃ prístinos.

Las figuras (26 y 27) muestran micrografías y análisis químico mediante MEB, de nanotubos multicapas comerciales Aldrich de 90% de pureza con traza de hierro sin embargo, de diámetros uniforme.

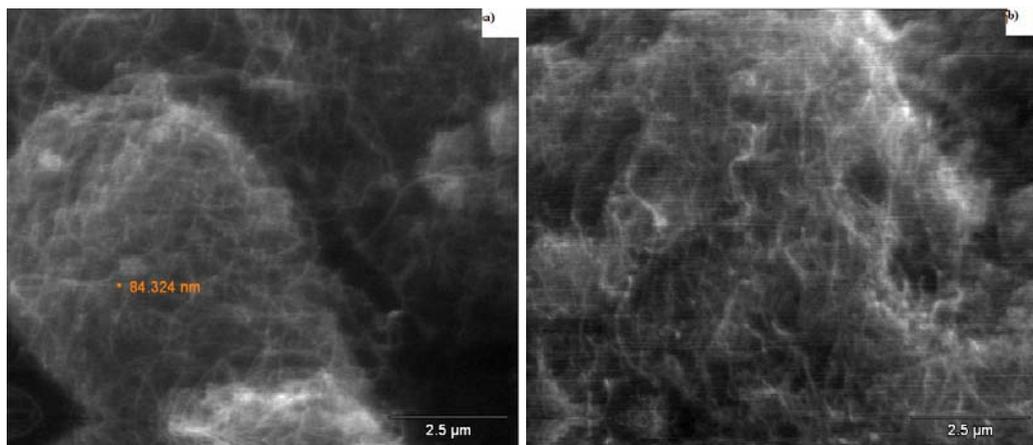


Figura 26. Micrografías de NTsC multicapas comercial (Aldrich > 90% AS) D.E 10-15 nm. D.I 2-6 nm longitud 0.1-10μm, NTsCMC.

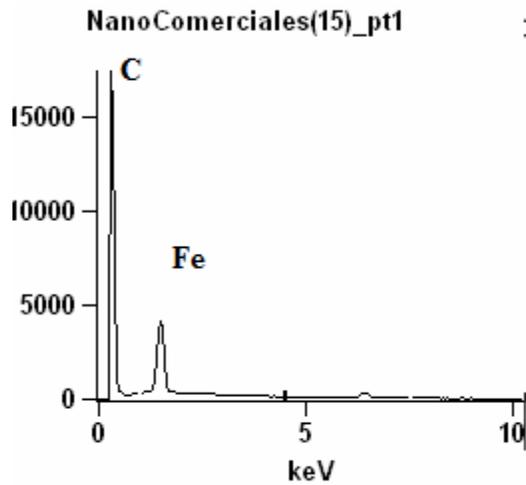


Figura 27. Analisis químico de NTsC de multicapas (Aldrich > 90% AS).

En la Figura 28 se muestra un Difractograma de NTsC de multicapas prístino comercial Aldrich de 90% de pureza con traza de hierro sin embargo, de diámetros uniforme.

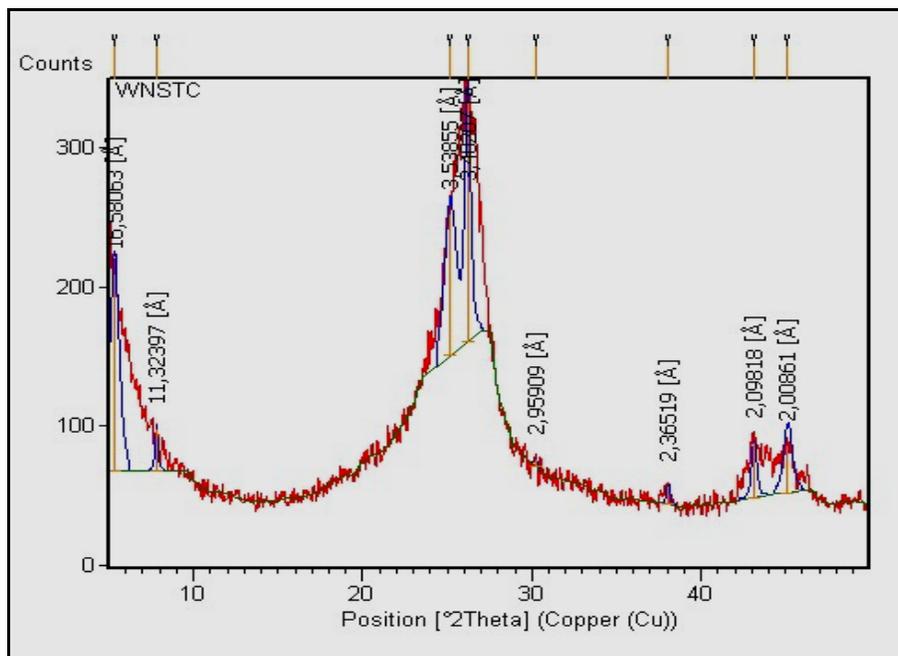


Figura 28. Difractograma de NTsC de multicapas prístino comercial (Aldrich > 90% AS) D.E 10-15 nm. D.I 2-6 nm, longitud 0.1-10 μ m. NTsCMC.

La figura 29 a) revela el espectro Raman de NTsC, prístino donde no aparece el modo RBM, mientras que la figura 29 b) muestra la banda D en 1350 cm^{-1} , G^- en 1576 cm^{-1} y G^+ en 1642 cm^{-1} . La banda D es un desorden incluido resultado de un proceso de dispersión Raman de resonancia doble de un modo fonón central distinto de cero [24 - 25]. La banda es atribuida a la presencia de carbón amorfo o desordenado en las muestra de NTsC. El desorden estructural del carbón es debido al tamaño fuerte o nano de los planos gráfiticos y otras formas de carbón, tales como anillos con defectos a lo largo de las

paredes del nanotubo, vacancias, paredes heptágono-pentágonas, retorcimientos y heteroátomos. Hasta los momentos, ningún estudio sistemático se ha realizado para diferenciar las varias contribuciones a la intensidad de la banda D. la banda G^- está asociada con las vibraciones a lo largo de la circunferencia del nanotubo, se atenúa con el decrecimiento del diámetro d_t ; esta disminución surge , cuando la curvatura del nanotubo de capa única aumenta. La banda G^+ , asociada con las vibraciones atómicas a lo largo del eje del tubo, es prácticamente independiente del diámetro del tubo [14] la figura 29 c) muestra la banda D' en 2690cm^{-1} , la cual es un débil lomo de la banda G a frecuencias muy altas, representando un rasgo de resonancia doble inducida por desordenes y defectos.

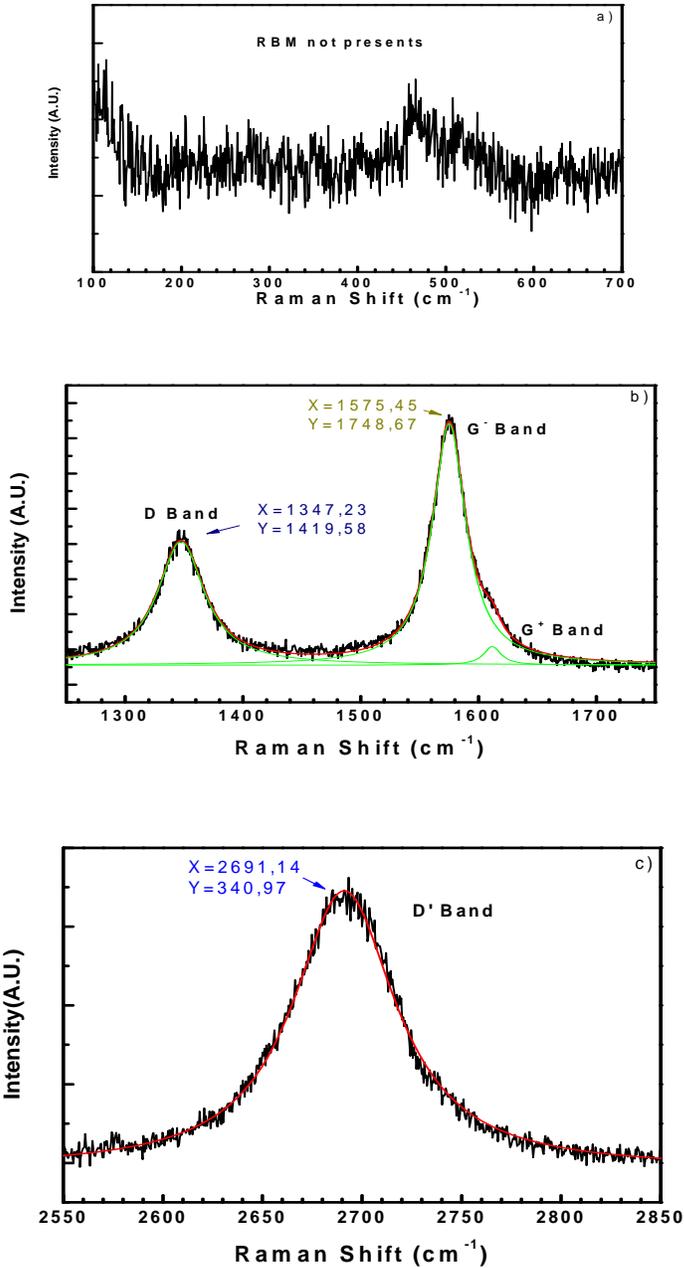
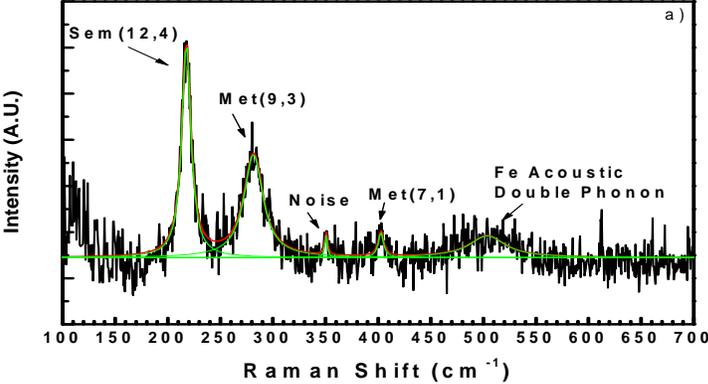


Figura 29. Espectroscopía Raman de los nanotubos prístinos por (CVD): a) RBM, b) banda D y G y c) banda D' .

La Figura 30 presenta el espectro Raman de los NTsC dopados, en el mismo intervalo de frecuencia de la Figura 29 a), se observan una banda en $\sim 225 \text{ cm}^{-1}$ perteneciente a nanotubos semiconductores (12,4), las bandas en $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$ y en $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, traducen el comportamiento metálico (9,3) y (7,1), respectivamente. Sin embargo, en $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, se observa una banda relacionada con un fonón acústico doble asociado al Fe proveniente del material precursor. La Figura 30 b) muestra el espectro Raman de los NTsC, en el intervalo de frecuencias $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, presentando las bandas D, G⁻ y G⁺. Comparando con el efecto en la Figura 29 b), puede notarse que la intensidad de la banda D se redujo aproximadamente a 1/3, producto del dopaje. La banda G⁻ disminuyó $\sim 6\%$ de intensidad vibracional. La figura 30 c) muestra la banda D' que comparada con la Figura 29 c), indica poco aumento en los desordenes y defectos.



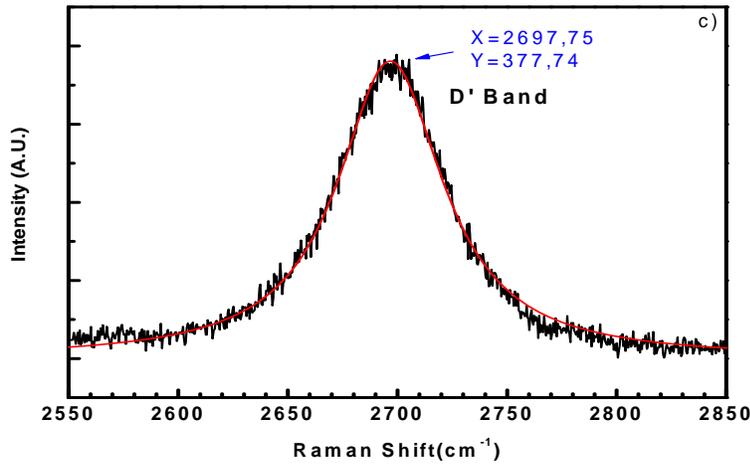
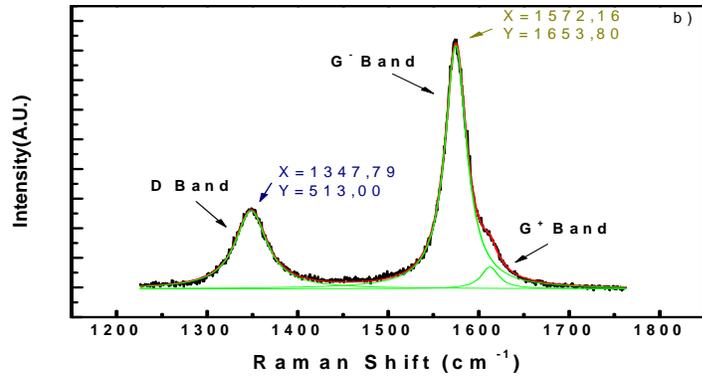
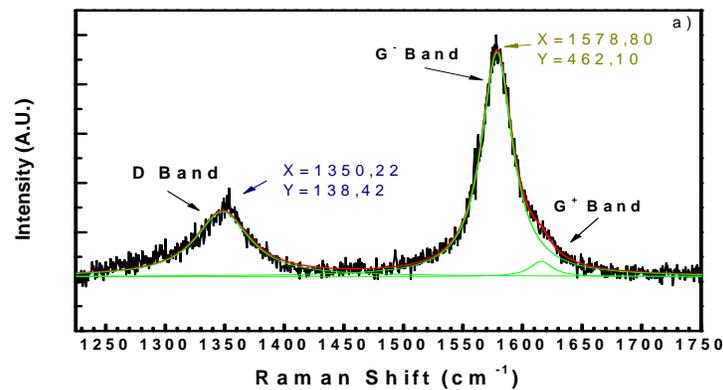


Figura 30. Espectroscopía Raman de los nanotubos dopados (CVD): a) RBM, b) banda D y G y c) banda D'.

En las Figuras 31 a) y b), se exhiben los espectros Raman de los NTsC crecidos mediante la técnica de radiación de microondas – RM. En la Figura 31 a) se muestran las bandas D en 1350 cm⁻¹, G⁺ en 1580 cm⁻¹ y G⁺ en ~ 1650 cm⁻¹. En la Figura 31 b), la banda D' está localizada en ~ 2700 cm⁻¹.



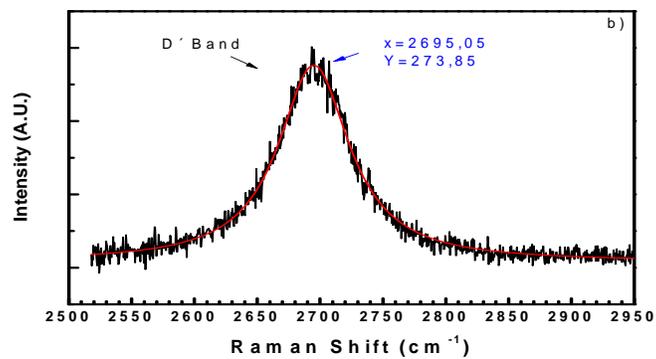


Figura 31. Espectroscopía Raman de los nanotubos dopados (RM): a) banda D y G y b) banda D'.

CONCLUSIONES

Se encontró que el CVD es una técnica de gran eficacia, sobre todo si se habla de escala, el método puede ser utilizado para la producción masiva o industrial de NTsC, obteniendo un gran porcentaje de NTsC por material precursor utilizado, hablando de más de un 90% en cantidad de masa y con buena simetría y uniformidad. La radiación de microondas, es un proceso óptimo y muy rápido, puede actuar directamente en el calentamiento del material sin ningún precalentado del sistema anterior, operando uniformemente en todo el material a sintetizar.

La escogencia de los pasos de purificación y la combinación de éstos es muy importante, hay muchos; unos sofisticados y otros más sencillos. En este caso, los pasos escogidos fueron acertados: recocido para su reacomodo estructural, el ultrasonido para desenredar y cortar para obtener NTsC simétricos, los otros, se utilizaron para la directa eliminación de las impurezas tales como, carbono amorfo y traza de hierro proveniente del mismo material precursor, como es la oxidación al aire y el reflujo, donde se nota una desventaja muy marcada que es la pérdida de masa proveniente no sólo de la eliminación de la impureza sino también pérdida de NTsC, que en porcentaje la pérdida de masa por cada paso puede ser superior al 40%.

Mediante el dopaje de las muestras sintetizadas por CVD, se obtuvo una disminución $\sim 1/3$ de intensidad de la banda D, en el intervalo $(1200 - 1800) \text{ cm}^{-1}$, indicando una disminución de carbono amorfo y otras sustancias. Se observó, además, la presencia de nanotubos metálicos y semiconductores, destacándose un fonón acústico doble perteneciente al Fe, contenido en la sustancia precursora.

Se observó una disminución notable de los defectos estructurales en los NTsC sintetizados mediante CVD respecto a aquellos sintetizados por RM, ambos dopados. Esta disminución es aproximadamente $3/4$ en intensidad. Análogamente, en las Figuras 30 b) y 31 a), se notó que las bandas G^- presentan una disminución proporcional $\sim 3/4$, en intensidad. Esto señala que el efecto de dopaje, probablemente disminuye las vibraciones circunferenciales de los NTsC.

RECOMENDACIONES

Mejorar el sistema de caudalímetro para probar con diferentes flujos de gases. Utilizar nuevos gases para el transporte, y, como portador de carbono, probar con otros materiales precursores solo para observar el ordenamiento e impureza de los NTsC.

La refinación o la optimización del proceso de dopaje se debe realizar, también es imprescindible buscar otras formas de lograr este objetivo en todas sus formas teóricamente existentes, debido a que no se obtuvo un recubrimiento esperado de la muestra a sintetizar.

BIBLIOGRAFÍA

1. Biagiotti, J; Valentini, L; Kenny, López J; Arroyo; M. 2004. Síntesis y caracterización de composites de TPOS reforzados con nanotubos de carbono. Materials Engineering Center, Università di Perugia, 05100-Terni – Italy. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, 28006-Madrid – España.
2. Segura, R; Ibañez, W. y Häberle, P. 2004. Síntesis de Nanotubos de Carbon mediante CVD. Universidad Técnica Federico Santa María. Av. España 1680, Valparaíso, Chile. MC-129.
3. Zaporotskova, I; Lebedev, N. and Chernozatonski, L. 2003. Electronic structure of carbon nanotubes modified by alkali metal atoms. Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow.
4. Zhon, O; Fleming, R; Murphy, D; Chen, C; Haddon, R; Ramirez, A. and Glarum, S. (1994) . Defects in Carbon Nanostructures. Science 263, 1744.
5. Suenaga, K; Colliex, C; Démoncy, N; Loiseau, A; Pascard, H. y Willaime, F. Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon(1997). Science 278, 653.
6. Zilli, D; Bozzano, P; Goyanes, S; Rubiolo, G; y Cukierman, A. 2003. Síntesis de nanotubos de carbono mediante un proceso de Deposición química en fase vapor. Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato. UNSM. Buenos Aires Argentina.
7. Vasilievna, O. 2007. Obtención de los nanotubos alineados mediante irradiación de microondas. Ciencia UANL / Vol. X, (3): 269-274.
8. Wasel, W. Kuwana, K. Reilly, P. Saito, K. 2007. Experimental Characterization of the Role of Hydrogen in CVD Synthesis of MWCNTs. Carbon 45: 833-838.
9. González, E. González, F. 2008. Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono. Universitas Scientiarum, 13(3), 258-266.
10. Samsonidze G; Saito, R; Jorio, A; Pimenta, M; Souza Filho, A; Grüneis, A; Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. The Concept of Cutting Lines in Carbon Nanotube Science, 2003a. Nanosci. Nanotechnol. 3(6), 431–458.

11. Jorio, A; Pimenta, M; Souza, A; Jiang, J; Saito, R; Dresselhaus, G; Samsonidze, G and Chou, G. Physical property of carbon nanotubes. (1998). Imperial college press. (35 - 53).
12. Meneses, D. 2009. Síntesis, caracterización y propiedades Magnéticas de de sistemas nanoestructurados: tricapas Ag/Co/Ag, Nanotubos de Carbono-SiO_x y micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados Tesis para optar al título de Doctor en ciencias aplicadas en la opción de nanociencias y nanotecnología. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTIFICA Y TECNOLOGICA A.C. México.
13. Leyva , A. 2007. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física. UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN. República Argentina.
14. Jorio, A; Pimenta, M; Souza, A; Saito, R; Dresselhaus, G. y Dresselhaus, M. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. (2003). New journal of physics 139.1 – 139.17.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON TRICLORURO DE TERBIO
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
BARRETO ASCANIO JANIESCARLOS	CVLAC	14.420.025
	e-mail	janiescarlos@hotmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Microondas
CVD
Nanotubos de Carbono

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Física

Resumen (abstract):

En este trabajo se presentan dos técnicas de síntesis de nanotubos de carbono (NTsC) que son llamadas Radiación por Microondas (RM) y la Deposición química en fase de vapor (CVD, “chemical vapour deposition”); para ambas técnicas se usó el ferroceno como material precursor. La primera experiencia se realizó con una ampolla de cuarzo al vacío, sellada y luego sometida a un tratamiento térmico en un horno microondas doméstico, operado a 1350W y 2450 MHz (con temperatura aproximada de 1000°C) y por un tiempo de 30 min; en la segunda se usó un equipo compuesto por el reactor de pirólisis (tubo de cuarzo de 2,2 cm de diámetro interno x 140,0 cm de longitud), el cual fue calentado por un sistema calefactor, compuesto de dos hornos calibrados a temperaturas independientes. El sistema de inyección de gases formado de dos caudalímetros, permitió regular el valor del flujo inyectado en el reactor. Se colocaron en la zona del primer horno el ferroceno ($\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$), $M_r = 186 \text{ g/mol}$, y un sustrato de cuarzo en la del segundo. Se hicieron circular los gases (Ar/H_2) en la relación y flujo deseados. La temperatura a la cual se realizó la pirólisis estuvo entre (600°-1150°C) bajo el flujo gaseoso de Ar/H_2 ; en la segunda zona del reactor se colocó el sustrato de cuarzo, se crecieron los NTsC. Y en ambas se obtuvo resultados satisfactorios conocidos luego que se recogió una muestra sin purificar y se observó en el microscopio electrónico de barrido, identificándose NTsC bien definidos pero con muchas impurezas, como reportado por otros autores. De allí empezó el proceso de purificación utilizando los siguientes pasos: recocido, reflujos y ultrasonido no sólo en este orden sino también en otras combinaciones y cumplido estos pasos, se utilizó un método para el dopaje de los NTsC; es decir, realizado por el método de reflujo en ácido nítrico HNO_3 y tricloruro de terbio (TbCl_3). En cada una de las oportunidades, se recogieron muestras que fueron analizadas en los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión, espectroscopia de Difracción de rayos X y Raman; donde se obtuvo su clasificación de isometría, diámetros, longitudes, composición.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Oscar	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	1158727
	e-mail	oscarg@gmail.com
	e-mail	
Blanca	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	6524681
	e-mail	Blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
Fernando	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	11829462
	e-mail	magofernandoa@yahoo.es
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	04	27
------	----	----

Lenguaje: SPA _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-BarrttoJ.DOC	Application/word

Alcance:

Espacial: _____ (Opcional)

Temporal: _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Física _____

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado _____

Área de Estudio: Nanotecnología. (física) _____

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA

RECIBIDO POR *[Firma]*

FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

[Firma]
JUAN A. BOLANOS CUNVELO
Secretario



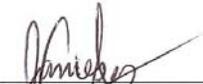
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos ara Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Barreto James Carlos
Autor



Prof: González Oscar
Asesor