



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

**SÍNTESIS DE NANOMETALES PARA EL CRECIMIENTO DE
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO POR CVD**

TESIS QUE PRESENTA

ING. ANDRES MAURICIO ESPINOZA RIVAS

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

DIRECTOR DE TESIS

DR. MAURICIO ORTEGA LÓPEZ

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO DEL 2016

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico proporcionado a través de la beca con en número de registro 234326.

Al **Dr. Mauricio Ortega López** por ser mi guía durante toda mi estancia en el Cinvestav, por sus valiosos consejos y enseñanzas que recibí de él. Al **Dr. Víctor Sánchez Reséndiz**, primero por su indispensable ayuda en la construcción del equipo de CVD sin el cual no hubiera sido posible realizar este trabajo y segundo por sus comentarios y observaciones sobre este trabajo.

A los doctores **Alejandro Ávila García** y **Yasuhiro Matsumoto Kuwabara** por sus consejos y correcciones en la elaboración de esta tesis así como por su paciencia y conocimientos que me han transmitido.

Al **Dr. Jaime Santoyo Salazar** del departamento de Física por las caracterizaciones en TEM como también por sus enseñanzas. Al **Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos** de la UANL por sus comentarios de mis tesis y por su guía y todo lo que aprendí de él durante mis primeros años de estancia en el Cinvestav.

Al grupo de hipertermia magnética del Instituto de Nanociencias de Aragón (Zaragoza, España), especialmente al **Dr. Gerardo Fabián Goya** y la **Dra. Pilar Calatayud Sanz** por acogerme calurosamente en su grupo y hacerme sentir en casa.

A las señoritas **Yesenia Cervantes Aguirre** y **Beatriz Urrutia Bohórquez** por su apoyo y paciencia.

Un agradecimiento especial a mi gran amigo **Álvaro Guzmán Campuzano** por su gran apoyo técnico en los trabajos de síntesis y por su enorme paciencia que mostró conmigo en todos estos años. A mis amigos, **M. en C. Manuel Alejandro Pérez Guzmán** e **Ing.**

Rebeca Ortega Amaya por estar conmigo siempre en los momentos difíciles, por sus consejos, su compañía y, principalmente, por otorgarme su amistad.

Y por último pero no menos importante, le agradezco y le dedico este trabajo a mi familia: mi madre **Esperanza**, mi padre **Andrés** y mi hermano **Ezequiel**.

TABLA DE CONTENIDO

ABSTRACT	11
RESUMEN	14
Capítulo 1 : Estado del arte, objetivos y planteamiento del trabajo	17
1.1 Las nanoestructuras de carbono	17
1.2 Principales métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono	21
1.3 Nanopartículas metálicas	22
1.4 Síntesis de nanopartículas metálicas	23
1.5 Trabajos actuales en la síntesis de nanoestructuras de carbono	24
1.6 Objetivos y planteamiento del trabajo	28
1.7 Descripción del Contenido	29
1.8 Referencias	30
Capítulo 2 . Fundamentos teóricos	36
2.1 El Átomo de carbono y el grafeno	36
2.1.1 El átomo de carbono, estado basal e híbrido	36
2.1.2 El grafeno	38
2.2 Los nanotubos de carbono	41
2.2.1 Estructura del nanotubo	41
2.2.2 Propiedades Eléctricas	44
2.3 Deposito Químico en Fase de Vapor (CVD).	45
2.3.1 Termodinámica del CVD	46
2.3.2 Capa frontera	46
2.3.3 Cinética y mecanismos de transporte	48
2.3.4 Mecanismos limitantes	50
2.3.5 Nucleación y crecimiento	51
2.4 Química Coloidal	53
2.4.1 Agentes reductores y precursores	54
2.4.2 Nucleación y crecimiento de nanopartículas	54
2.4.3 Surfactantes y funcionalización	57

2.5 Técnicas de Caracterización	59
2.5.1 Microscopía Electrónica	59
2.5.2 Espectroscopia Raman	60
2.5.3 UV-vis y el plasmón superficial	62
2.6 Referencias	64
Capítulo 3 . Experimentación	68
3.1 Síntesis de nanopartículas metálicas	68
3.1.1 Síntesis de Oro	68
3.1.2 Maduración digestiva de nanopartículas de oro	69
3.1.3 Depósito de oro en Substratos por goteo	69
3.1.4 Electrodeposición de nanopartículas de oro	70
3.1.5 Depósito por bicapas polímero-oro	71
3.1.6 Depósito de nanopartículas de oro sobre alúmina por el proceso de Bayer	72
3.1.7 Impregnación de nanopartículas en polvos de alúmina	73
3.2 Preparación de sales para catálisis	73
3.3 Deposito químico en fase de vapor (CVD)	74
3.4 Caracterización	76
3.4.1 UV-Vis	76
3.4.2 Raman	77
3.4.3 TEM y SEM	79
3.5 Referencias	79
Capítulo 4 . Discusión de resultados	81
4.1 Estabilidad de nanopartículas de oro	82
4.2 Caracterización Óptica de nanopartículas de oro	83
4.2.1 Experimentos de funcionalización y transferencia de fase	83
4.2.2 Espectros UV-vis de nanopartículas ensambladas con PDDA	86
4.2.3 Espectroscopia UV-vis de nanopartículas sometidas a maduración digestiva	87
4.3 Microscopia de nanopartículas de oro	89
4.3.1 Caracterización por SEM de nanopartículas de oro	89
4.3.2 Caracterización por EDS de nanopartículas de oro	92
4.3.3 Caracterización por SEM de bicapas oro-PDDA	93
4.3.4 Caracterización por TEM de nanopartículas de oro	94
4.3.5 Caracterización por TEM de nanopartículas sometidas a maduración digestiva	96

4.4	Caracterización de nanoestructuras de carbono	99
4.4.1	Experimentos preliminares	99
4.4.2	Nanoestructuras de carbono resultantes de la síntesis con catalizadores impregnados en polvos	106
4.4.3	Nanoestructuras de carbono sintetizadas en láminas de cobre	112
4.5	Mecanismos de Formación	117
4.6	Referencias	120
CONCLUSIONES		123
Apéndice A	<i>Nanopartículas de oro-hierro</i>	129
Apéndice B	<i>Nanopartículas de plata</i>	146

TABLA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 Nanotubos crecidos por CVD asistido por agua. a) fotografía de manojo de SWNT de 2.5 mm de alto, b) y c) SEM de los mismos tubos y d) y e) imagenes TEM. Imagen tomada de ref. [48].</i>	26
<i>Figura 1.2 MWNT sintetizados por arco-descarga. Imagen tomada de Ref. [49].</i>	27
<i>Figura 1.3 SWNT sintetizados por ablación laser. Imagen tomada de Ref. [50].</i>	27
<i>Figura 2.1 Estructura electrónica del átomo de carbono en su estado basal y la forma espacial de los orbitales.</i>	36
<i>Figura 2.2 Hibridación sp^3</i>	37
<i>Figura 2.3 a) Enlace sigma entre dos átomos de carbono, b) La hibridación sp^3 da paso al diamante, un alótropo del carbono.</i>	37
<i>Figura 2.4 Hibridación sp^2.</i>	37
<i>Figura 2.5 a) enlace pi en el átomo de carbono, b) hoja de grafeno</i>	38
<i>Figura 2.6 La red "panal de abeja" del grafeno es una red de bravais. Cada vértice representa un átomo en la red. Su celda unitaria es un paralelogramo (líneas punteadas) con dos átomos por celda etiquetados como A y B</i>	39
<i>Figura 2.7 Red reciproca del grafeno. La zona sombreada representa la primera zona de Brillouin</i>	40
<i>Figura 2.8 Bandas de energía del grafeno (rojo), el plano azul representa el nivel de fermi. Las bandas de conducción y valencia se tocan en los puntos K de la red recíproca.</i>	41
<i>Figura 2.9 a) ejemplos de los vectores quirales (6,6) y (9,0) dentro de una red de grafeno y b) nanotubos resultantes de estos vectores</i>	42
<i>Figura 2.10 Vectores k permitidos de tres diferentes nanotubos de carbono: armchair, chiral y zig-zag.</i>	44
<i>Figura 2.11 Capa frontera.</i>	48
<i>Figura 2.12 Secuencia de depósito en un sistema CVD</i>	49
<i>Figura 2.13. Crecimiento limitado por reacción.</i>	50
<i>Figura 2.14. Crecimiento limitado por Transporte</i>	51
<i>Figura 2.15. Dependencia del radio del núcleo del cluster con la energía libre, tomado de Ref. [23].</i>	56
<i>Figura 2.16. Modelo de LaMer para el crecimiento de nanopartículas, tomado de Ref. [24].</i>	56
<i>Figura 2.17. Nanopartícula funcionalizada por surfactantes</i>	58
<i>Figura 2.18. Principales surfactantes usados en nanopartículas de oro dispersas en medios orgánicos.</i>	58
<i>Figura 2.19. Señales presentes en un microscopio electrónico.</i>	59
<i>Figura 2.20 Las cargas eléctricas se alinean de acuerdo al campo eléctrico.</i>	63
<i>Figura 3.1. Maduración digestiva</i>	69
<i>Figura 3.2 Electrodeposición de nanopartículas de oro</i>	71
<i>Figura 3.3 Reactor CVD</i>	75
<i>Figura 3.4 Secuencia de depósito CVD</i>	75

<i>Figura 3.5 Diagrama básico de un espectrofotómetro</i>	77
<i>Figura 3.6 Esquema básico de un equipo de espectroscopia Raman</i>	78
<i>Figura 4.1 Coloides en fase acuosa de oro: a) a los pocos segundos de la síntesis, b) después de unas horas de la síntesis</i>	82
<i>Figura 4.2 Comparación de espectros UV-vis de nanopartículas de oro</i>	84
<i>Figura 4.3 a) Monómero del policloruro de dialildimetilamonio, b) Las cadenas de PDDA son de naturaleza catiónica, c) interacción entre la partícula de oro (AuNP), una cadena de PDDA y el ácido tioglicólico (TGA), d) encapsulamiento de AuNPs por el PDDA</i>	86
<i>Figura 4.4 Evolución del espectro UV-vis de la muestra Oro/PDDA</i>	87
<i>Figura 4.5 Espectros UV-Vis de nanopartículas sometidas a maduración digestiva.</i>	88
<i>Figura 4.6 Evolución de la posición de la longitud de onda del plasmón superficial y del ancho medio del pico en la maduración digestiva</i>	89
<i>Figura 4.7 Autoensamble de nanopartículas de oro depositadas en vidrio</i>	90
<i>Figura 4.8 Imagen SEM de nanopartículas de oro depositadas por goteo sobre vidrio. Se observa la aglomeración de partículas al centro de la imagen.</i>	90
<i>Figura 4.9 Imágenes SEM de nanopartículas de oro depositadas en vidrio en dos zonas: en (a) se muestra una zona donde hay varias partículas separadas mientras que (b) muestra una zona donde hay gran aglomeración de partículas.</i>	91
<i>Figura 4.10 Análisis químico de un cumulo de nanopartículas de oro a 20 KV</i>	92
<i>Figura 4.11 Caracterización SEM de bicapas oro-PDDA</i>	93
<i>Figura 4.12 Imagen TEM de nanopartículas de oro recién sintetizadas</i>	94
<i>Figura 4.13 Tamaño de nanopartículas de oro</i>	95
<i>Figura 4.14 Difracción de electrones de muestra de nanopartículas de oro.</i>	95
<i>Figura 4.15 Caracterización TEM de nanopartículas de oro sometidas a maduración digestiva desde una a cinco horas.</i>	96
<i>Figura 4.16 Espectros de difracción de electrones de las nanopartículas de oro sometidas a maduración digestiva por tiempos de una hasta cinco horas.</i>	97
<i>Figura 4.17 Espectros Raman de dos depósitos de carbono en substratos de silicio (CNT1Si) y cuarzo (CNT1Cuarzo). Las muestras fueron sintetizadas a 800 °C y flujo de 40 ml/min de metano por 20 minutos usando un flujo de argón de 424 ml/min como gas de arrastre.</i>	101
<i>Figura 4.18 Variación de I_D/I_G con respecto al tamaño del cristal. Tomado de Ref. [17]</i>	101
<i>Figura 4.19 Espectros Raman de depósitos de carbono con catalizadores de bicapas oro-PDDA</i>	102
<i>Figura 4.20 Espectro Raman de depósito de carbono usando oro electrodepositado en cobre</i>	104
<i>Figura 4.21 Banda G de muestra Cu50x</i>	104
<i>Figura 4.22 Espectro Raman de muestra CNT10</i>	105
<i>Figura 4.23 Espectro Raman de nanoestructuras de carbono sintetizadas con catalizadores soportadas en polvos de alúmina</i>	106
<i>Figura 4.24 Caracterización SEM de CNT14</i>	107
<i>Figura 4.25 Caracterización TEM de muestra CNT14</i>	108
<i>Figura 4.26 Nanoestructuras de carbono sintetizadas usando catalizadores de oro</i>	109

<i>Figura 4.27 Nanoestructuras de carbono sintetizadas con molibdato de amonio como catalizador</i>	110
<i>Figura 4.28 Nanoestructuras de carbono sintetizadas usando nitrato de cobalto como catalizador</i>	111
<i>Figura 4.29 Caracterización Raman de nanoestructuras de carbono sintetizadas usando magnetita como catalizador</i>	112
<i>Figura 4.30 Caracterización TEM de nanoestructuras de carbono sintetizadas usando Magnetita como catalizador</i>	113
<i>Figura 4.31. Caracterización SEM de nanoestructuras de carbono obtenidas usando o magnetita como catalizador</i>	114
<i>Figura 4.32 a) Imagen en HRTEM de capsula de hierro protegida con capas de carbono, b) curvas de magnetización de las capsulas (rojo) y magnetita (negro), el material de partida.</i>	115
<i>Figura 4.33 Difracción de rayos X para la magnetita (rojo) y las capsulas (negro). El pico marcado por * corresponde al grafito</i>	116
<i>Figura 4.34. Nanolistones de carbono</i>	116
<i>Figura 4.35 Formación de nanotubos y capsulas de carbono.</i>	118
<i>Figura 4.36 Mecanismo de crecimiento de nanoestructuras de carbono en óxidos de hierro</i>	119

ABSTRACT

In this thesis work the synthesis of carbon nanostructures by Chemical Vapor Deposition is reported. Our main objective is obtaining single walled carbon nanotubes (SWNT), using methane as the carbon precursor. The process requires the participation of transition metal nanoparticles as the catalyst and seed to promote the SWNT growth. The success to prepare SWNT strongly depends on the uniformity in size and shape of the metal nanoparticles. So that a great effort was made in order to obtain small, monodisperse and well supported catalyst. Furthermore, the catalyst had to endure the extreme conditions of temperature inside the CVD chamber. We chose three methods to obtain the catalytic material: gold and silver nanoparticles, salts supported on alumina powders and 5 nm iron oxide nanoparticles.

Referring to metal nanoparticles, they were produced by colloidal chemistry. We could initially obtain 3.6 nm spherical gold nanoparticles which were processed by digestive ripening. As a result, it was possible to reach a size of 2.3 nm and reduce the dispersion of sizes. The nanoparticle shape and size was first determined by TEM and then optically characterized by UV-vis spectroscopy to correlate the plasmon wavelength behavior with the nanoparticles morphology. Thus a shift to blue in the surface plasmon wavelength means that nanoparticles became smaller. Additionally, it was studied the dependence on the optical properties with the surfactants such as 1-dodecanthiol, thioglicolic acid / PDDA and sodium citrate to determine the surface plasmon position as the gold nanoparticles were functionalized with a given surfactant.

Besides gold nanoparticles, 6.83 nm in size silver nanoparticles were also synthesized. As nano-gold, we studied the surface plasmon in function with the surfactant using polyvinylpyrrolidone, TGA and 1-dodecanthiol.

The predominant carbon nanostructure (graphenes, ribbons, capsules, nanotubes, etc.) obtained in the CVD process depends on the catalyst used, namely:

- ***Metal nanoparticles***: they gave a few tubes with 7 – 14 nm diameters. However, Raman spectroscopy indicated a considerable number of amorphous materials. We have to mention that in the practice it was only possible to use gold nanoparticles because silver nanoparticles resulted so unstable that it was impossible to work with them.
- ***Iron Chloride***: This catalyst led carbon nano-onions. Raman spectroscopy in carbon nano-onions showed the D (1350 cm^{-1}) and G (1580 cm^{-1}) bands revealing a crystalline structure but with defects. We could see by SEM and TEM characterization that the onions comprise a metal core (although vacuum cores were also observed) surrounded by carbon coating. We reported thickness coating of 4 – 17 nm that means 11 to 48 carbon layers. TEM also revealed the interplanar distance of 0.35 nm which is the reported to graphitic material. The whole structures comprised a size from 20 to 80 nm.
- ***Cobalt nitrate***: Multi-walled carbon nanotubes were synthesized with cobalt nitrate. They had 6 to 30 nm diameters according to the observed in TEM. TEM characterization also revealed a huge number of defects on the walls. Although no one single walled nanotube was observed, a notorious aspect of this catalyst is the large number of nanotubes and the lack of other sort of structures.
- ***Ammonium molybdate***: Nanotubes obtained with ammonium molybdate presented diameters of 5 nm up to 25 nm which is a little smaller than the reported with cobalt nitrate. Another difference was the major quantity of carbon species other than the above mentioned.

- ***Iron oxide:*** Carbon nanostructures reached with iron oxide (magnetite) as catalyst reported the best crystalline quality according to Raman spectroscopy. The D, G and G' (2700 cm^{-1}) band were present in the spectrum proving a graphitic material. The spectra obtained correspond to the reported by other researchers as highly oriented graphitic. The species observed in TEM were single- and multi- walled carbon nanotubes, graphene, nanoribbons and capsules comprised graphite-coated magnetic nanoparticles. The nanotubes had 2.2 – 6 nm diameters, the graphene sheets presented up to 500 nm of length, nanoribbons showed 5 nm of thickness and capsules reported 200 to 500 nm in size.

RESUMEN

En este trabajo de tesis reportamos la síntesis de nanoestructuras de carbono por Deposito Químico en fase de Vapor (CVD por sus siglas en inglés). Nuestro objetivo principal fue la obtención de nanotubos de carbono de uní-pared (SWNT) usando metano como el precursor de carbono. El proceso requiere la participación de nanopartículas de metales de transición como catalizadores y semillas que promuevan el crecimiento de SWNT. El éxito en la preparación de SWNT depende ampliamente de la uniformidad en tamaño y forma de las nanopartículas metálicas. Es por eso que se invirtió un gran esfuerzo para obtener catalizadores pequeños, monodispersos y manejables. Además, los catalizadores tenían que soportar las condiciones extremas de temperatura dentro del reactor del CVD. Nosotros elegimos tres métodos para obtener el material catalítico: nanopartículas de oro y plata, sales impregnadas en polvos de alúmina y nanopartículas de 5 nm de óxido de hierro.

Las nanopartículas metálicas fueron producidas por la técnica de química coloidal. Inicialmente obtuvimos nanopartículas de oro esféricas de 3.6 nm las cuales fueron procesadas por maduración digestiva. Como resultado, fue posible alcanzar tamaños de 2.3 nm y reducir la polidispersidad de tamaños. Los tamaños y formas de las nanopartículas fueron primeramente determinados por TEM y luego caracterizados ópticamente por espectroscopia UV-vis para correlacionar el comportamiento de la longitud de onda del plasmón con la morfología de las partículas. Así fue posible ver un corrimiento al azul en la longitud de onda del plasmón superficial mientras que las nanopartículas se volvían más pequeñas. Adicionalmente, la dependencia de las propiedades ópticas respecto a los surfactantes tales como 1-dodecanotiol, ácido tioglicólico / PDDA y citrato de sodio fue estudiada mediante la posición del plasmón superficial cuando las nanopartículas de oro se funcionalizaban con estos surfactantes.

Además de nanopartículas de oro, también se sintetizaron nanopartículas de plata de 6.83 nm. Tal como en el oro nanométrico, se estudió el plasmón superficial en función con el surfactante usando polivinilpirrolidona, ácido tioglicólico y 1-dodecanotiol.

La nanoestructura de carbono predominante (grafeno, listones, capsulas, nanotubos, etc.) obtenidos en el proceso CVD depende del catalizador usado:

- Nanopartículas metálicas: ellas dieron pocos tubos con diámetros entre 7 y 14 nm. Sin embargo, la espectroscopia Raman indicaba una considerable cantidad de material amorfo. Tenemos que mencionar que en la práctica fue solo posible usar nanopartículas de oro debido a que las nanopartículas de plata resultaron ser tan inestables que fue imposible trabajar con ellas.
- Cloruro férrico: este catalizador condujo a nano-cebollas de carbono. La espectroscopia Raman mostro las bandas D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}) lo que revela una estructura cristalina pero con defectos. Por SEM y TEM fue posible observar que una estructura consistía en un núcleo de metal (aunque también se observaron núcleos vacíos) rodeado de un cubrimiento de carbono. Reportamos que estas cubiertas tenían espesores de 4 – 17 nm lo que significa 11 a 48 capas de carbono. TEM reveló también la distancia interplanar de 0.35 nm la cual corresponde a la reportada para materiales grafíticos. Las estructuras completas comprenden tamaños desde 20 a 80 nm.
- Nitrato de cobalto: Nanotubos de carbono multipared fueron sintetizados con nitrato de cobalto. Se vieron diámetros de 6 a 30 nm según lo observado en TEM. La caracterización TEM también reveló un gran número de defectos en las paredes. Aunque ningún nanotubo uní-pared fue observado, un aspecto notorio de este catalizador es el amplio número de nanotubos y la falta de otros tipos de nanoestructuras.

- Molibdato de amonio: Los nanotubos obtenidos con molibdato de amonio presentaron diámetros de 5 nm y hasta 25 nm lo que los hace un poco más pequeños que los reportados con nitrato de cobalto. Otra diferencia fue la mayor cantidad de especies de carbono además de las ya mencionadas.
- Óxidos de hierro: Las nanoestructuras de carbono hechas con óxidos de hierro (magnetita) como catalizador reportaron la mejor calidad cristalina según la espectroscopia Raman. Las bandas D, G y G' (2700 cm^{-1}) estuvieron presentes en el espectro probando así un material grafitico. Los espectros obtenidos corresponden al grafito altamente orientado, según lo ya reportado. Las especies observadas en TEM fueron: nanotubos de carbono uní- y multi-pared, grafenos, nanolistones, y capsulas que consistían en nanopartículas magnéticas rodeadas de capas de grafito. Los nanotubos tienen diámetros de 2.2 a 6 nm, las hojas de grafenos alcanzaron tamaños hasta de 500 nm de longitud, los nanolistones mostraron espesores de 5 nm y las capsulas reportaron tamaños de 200 a 500 nm.

Capítulo 1: Estado del arte, objetivos y planteamiento del trabajo

1.1 Las nanoestructuras de carbono

La capacidad que posee el átomo de carbono de hibridar sus orbitales en sp , sp^2 y sp^3 da lugar a una amplia variedad de nanoestructuras de carbono (alotropía), entre las principales están: diamantes (sp^3), grafenos (sp^2), fullerenos (sp^2) y nanotubos (sp^2). Cada una de ellas única en sus características y aplicaciones.

En los últimos años ha habido un amplio interés en lo que se refiere al grafeno, este material consiste en una capa monoatómica de carbono que forma una estructura similar a un “panal de abeja” [1]. Esta estructura se forma a partir de tres enlaces sigma que dan al grafeno y, posteriormente a los nanotubos y fullerenos, sus propiedades mecánicas, quedando un electrón deslocalizado, el cual forma un doble enlace llamado enlace π . Este último electrón es el causante de todas las propiedades tanto ópticas, eléctricas y químicas del grafeno.

Por mucho tiempo se consideró al grafeno como una teoría puramente matemática, es decir, imposible de obtener, sin embargo, en el 2004 con la simple ayuda de cinta adhesiva fue

posible la exfoliación o aislamiento de una monocapa de carbono y su posterior estudio [2]. Aun así, fue hasta el 2010 cuando se empezó a tener un gran interés en sus aplicaciones.

Entre las principales características del grafeno esta su ancho de banda cero y los electrones de masa efectiva casi-cero [3]. Esto lo hace un material sumamente atractivo para aplicaciones electrónicas e incluso se habla de la posibilidad de obtener superconducción [4] o de suplantar al silicio como material base de la electrónica. Una de las aplicaciones más populares del grafeno son los contactos transparentes [5], ahí el grafeno es trasladado (con la ayuda de ataques químicos y polímeros) desde un sustrato de cobre a cualquier otra superficie, esto es aplicable a una celda solar donde se desea precisamente un contacto altamente conductor y que permita a su vez el paso de luz.

Por su naturaleza orgánica, el grafeno es un material hidrófobo e insoluble en prácticamente cualquier solvente, esto ha llevado a la búsqueda de métodos para la funcionalización y dispersión del grafeno; adicionalmente, funcionalizar el grafeno trae consigo otras consecuencias como el dopado y la formación de un ancho de banda [6]. Existen dos tipos de funcionalización: covalente y no-covalente.

La funcionalización covalente es aquella donde existe un enlace covalente entre el átomo de carbono y la molécula surfactante. Un ejemplo de esto es la hidrogenación del grafeno, aquí un átomo de hidrogeno se enlaza a un electrón p del carbono lo que conduce a un cambio de la estructura electrónica de sp^2 a sp^3 . La hibridación sp^3 es aislante (a diferencia de la sp^2 que es metálica) lo cual trae consigo la aparición de una banda prohibida en el grafeno y, al eliminarse un electrón libre, se considera como un dopado tipo p . El ejemplo más común de la funcionalización covalente es la oxidación del grafeno [7], la cual se obtiene al agregar grupos funcionales oxigenados tales como hidróxidos, epoxis y carboxilos a la superficie del grafeno, al resultado se le conoce como óxido de grafeno (GO). Estas especies negativamente cargadas le dan al grafeno repulsión electrostática y solvatación haciendo posible la solubilidad y dispersión del grafeno. Al igual que por la hidrogenación, el grafeno pasa a ser aislante debido a la perturbación en los enlaces π .

Adicionalmente, al no haber control sobre las zonas donde ocurre la oxigenación, no se puede considerar como un material estequiométrico.

La funcionalización no-covalente [8] es aquella que se basa solo en la fisisorción de moléculas principalmente aromáticas al plano del grafeno. En este caso, el mecanismo que domina son las fuerzas de van der Waals. Si uno desea solo dispersar el grafeno esta sería una gran opción pues la funcionalización no-covalente no afecta los enlaces π por lo que ni la estructura ni el gap se ven comprometidos y se obtiene material soluble.

Muchas de las propiedades antes mencionadas son vistas también en otras nanoestructuras de carbono tales como los nanotubos, de ahí la importancia de conocer al menos los aspectos básicos del grafeno. Aun así, no hay que olvidar que se trata de un material nuevo y aun se deben solucionar grandes problemas en su síntesis y manejo antes de implementarse a gran escala.

Antes de la obtención de los primeros grafenos, ya se habían descubierto otras nanoestructuras de carbono, entre las que destacan los nanotubos de carbono. Desde el descubrimiento por Iijima en 1991 [9] de los nanotubos multipared (MWNT) y en 1993 de los uní-pared (SWNT) [10], estos nanotubos de carbono han sido estudiados y aplicados en varios campos, entre los que destacan: la electrónica [11], las celdas solares [12] e incluso se aprovechan sus propiedades mecánicas y térmicas [13] que los hacen atractivos para la construcción y sus propiedades electroquímicas los hacen tan versátiles que incluso son usados en las neurociencias [14].

Comúnmente se representa al nanotubo de carbono como una hoja de grafeno que ha sido enrollada a lo largo de un vector *chiral* C . Este vector determina las características eléctricas y ópticas del nanotubo. El vector C determina si el nanotubo es metálico o semiconductor, lo cual llama mucho la atención pues, a diferencia de otros materiales donde se tiene que funcionalizar, dopar o incluso alterar la estequiometría, la modulación

del ancho de banda depende únicamente de la geometría del nanotubo. Esto se explicará en el siguiente capítulo.

La estructura unidimensional del nanotubo le da propiedades únicas como las singularidades Van Hove. Los enlaces σ son sumamente fuertes y le dan al nanotubo propiedades mecánicas únicas como módulos de Young superiores a los 1000 GPa. La rehibridación σ - π que se da al doblar la hoja de grafeno le da propiedades químicas y biológicas interesantes debido a su alta sensibilidad a las interacciones químicas o ambientales. Las características [15] que son de más interés son el dopado, el mojado, la funcionalización, la transferencia de carga y la absorción.

Los nanotubos son más reactivos en las zonas donde hay defectos, por ejemplo heptágonos o pentágonos en la red, vacancias, curvaturas y bordes abiertos. Los nanotubos son hidrófobos y no pueden ser mojados por la mayoría de las sustancias, eso los hace prácticamente insolubles en la mayoría de los solventes.

Para dispersar un nanotubo en un solvente es necesaria su funcionalización, para funcionalizarlo se requiere la absorción de grupos funcionales relativamente largos [16]. Los nanotubos recién sintetizados vienen en “manojos” o aglomerados, la funcionalización rompe estos manojos lo cual es esencial para la solubilidad. Un fenómeno interesante es la funcionalización selectiva, es decir, diferentes surfactantes funcionalizan a diferentes nanotubos [17] (MWNT, SWNT, metálicos, semiconductores), lo cual es sumamente útil al momento de purificarlos y separarlos.

Actualmente los nanotubos son atacados para romper la molécula y formar nanolistones (nanoribbons) de grafeno. Lo más común es usar ácidos como el ácido sulfúrico y sales como el permanganato de potasio [18] para abrir el nanotubo a lo largo de su eje. El resultado son “tiras” o “listones” de monocapas de carbono y, dependiendo de las condiciones experimentales, es posible obtener grafeno, grafito u óxidos de grafeno. Estos

nuevos métodos prometen una forma más fácil de obtener grafeno de buena calidad en grandes cantidades.

1.2 Principales métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono

Existen tres métodos principales para sintetizar nanotubos de carbono: ablación laser, arco-descarga y CVD. Sobre la técnica de CVD o *chemical vapor deposition* se hablara con mayor detalle en el siguiente capítulo. Las técnicas de ablación laser y arco-descarga son similares en el sentido de que se basan en la evaporación del grafito.

La técnica de ablación laser históricamente fue la pionera en la síntesis de nanoestructuras de carbono, con esta técnica inicialmente se crearon los primeros fullerenos. En esta técnica, un blanco de grafito es colocado dentro de un reactor donde es calentado a 1200 °C aproximadamente, un flujo de argón (o cualquier otro gas inerte) constante a presión sub-atmosférica es mantenido dentro del reactor. Un potente laser pulsado bombardea el grafito y lo evapora. Los clusters de carbono nuclean y coalescen mientras que el gas inerte los arrastra hacia una zona fría donde se condensan y forman hollín. En este hollín se concentran las nanoestructuras de carbono. Esta técnica puede dar fullerenos, grafito cristalino, carbón amorfo y, al agregar nanopartículas metálicas, se puede obtener nanotubos multi-pared y uni-pared (MWNT y SWNT respectivamente).

La técnica de arco-descarga usa dos electrodos de grafito cercanos dentro de una atmósfera inerte los cuales son polarizados por una fuente de corriente directa. Esto provoca una descarga eléctrica y la formación de un arco al romperse la atmosfera dieléctrica entre ambos electrodos. El arco provoca temperaturas de hasta 6000 °C lo que a su vez lleva a la sublimación del grafito. Durante la sublimación la presión llega a niveles muy altos eyectando los átomos de carbono del sólido y formando un plasma. Estos átomos se difunden hacia zonas más frías dentro de la cámara evitando así su depósito en el cátodo. Al igual que en el caso del método de ablación laser, el carbono nuclea y coalesce para

formar las nanoestructuras e igualmente se pueden obtener varias especies de carbono tales como grafito, fullerenos y nanotubos. La presencia de nanopartículas metálicas en uno de los electrodos promueve la formación de nanotubos uní-pared sobre las especies de carbono.

1.3 Nanopartículas metálicas

La importancia fundamental que tienen las nanopartículas metálicas se debe a que sirven como semillas para la formación de nanotubos de carbono, y dado que es el objetivo de este trabajo, gran parte de nuestros esfuerzos se concentraron en la síntesis y manipulación de metales nanométricos.

Los primeros trabajos en nanotubos indican que los únicos metales que pueden producir nanotubos son el hierro, el níquel y el cobalto [19, 20], sin embargo, con el paso de los años se encontró que la mayoría de los metales de transición así como aleaciones de estos metales tienen potencial para su uso en la síntesis [21]. Adicionalmente, también se ha realizado crecimientos de nanotubos usando sales metálicas de hierro, cobalto y níquel [22] impregnadas en alúminas u óxidos de magnesio o manganeso. En nuestro trabajo se explora cada una de estas posibilidades con el objetivo de obtener un número aceptable de nanotubos de carbono.

Los metales que se trabajaron fueron oro y plata principalmente. Se eligieron estos dos básicamente por su facilidad de síntesis y por su amplia gama de aplicaciones. En el caso partículas de oro, éstas tienen la propiedad de ser biocompatibles y estables en cierto rango de tamaño por lo que se han usado en biomedicina [23] para el transporte y aplicación localizada de medicamentos [24, 25], terapia fototérmica [26], identificación de tejidos cancerígenos y el tratamiento de esta enfermedad [27, 28]. Todas estas aplicaciones son consecuencia del comportamiento óptico de las nanopartículas el cual tiene fuerte dependencia con la química del material, morfología de las partículas, el tamaño, monodispersidad y el medio que rodea a las partículas. Estas características mencionadas

son modulables por lo que también lo son las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro. Las aplicaciones de las nanopartículas de oro no se limitan al campo de la biología y medicina. También se han usado en celdas fotovoltaicas [29], en estructuras MIS [30], sensores [31], mejoramiento de señales Raman [32] y, por supuesto, se usan como catalizadores en síntesis química de otras estructuras o compuestos.

El caso de la plata es muy similar al del oro en relación a sus propiedades como sus aplicaciones. Sus propiedades ópticas depende tanto de su forma, tamaño, dispersidad, química y medio que las rodea [33]. Las nanopartículas de plata tienen en esencia las mismas aplicaciones que las de oro pues sus propiedades son similares, sin embargo, últimamente han sido ampliamente usadas como agentes antimicrobianos [34]. En contraste con el oro, la plata puede resultar un material más atractivo debido a que suele ser un metal más barato, pero nuestros trabajos experimentales mostraron poca resistencia a la degradación lo cual es una evidente desventaja.

Estos solo son unos ejemplos de aplicaciones de nanopartículas de oro y plata, sin embargo, en el campo de las nanociencias otros materiales han sido ampliamente usados o se están estudiando debido al gran potencial que prometen. Se han estudiado nanopartículas magnéticas para su uso en hipertermia y mejoramiento de contraste en resonancia magnética [35, 36], limpieza de contaminantes [37, 38], etc.

1.4 Síntesis de nanopartículas metálicas

Se han encontrado nanopartículas de oro impregnadas en copas del antiguo imperio romano y nanopartículas de plata en los vitrales de la catedral de Notre-Dame en Paris; esto producto de los trabajos de alfarería que implicaban, sin que se tuviera conciencia de ello, la fabricación de nanopartículas. Pero no fue hasta los trabajos de Faraday cuando se empezó a pensar en la existencia de estas nanopartículas. Faraday redujo una solución de HAuCl_4 con fósforo y el resultado fue una solución color vino. Él sólo especuló que el

color se debía a la dispersión de la luz que producían pequeñas partículas de oro en suspensión pero no pudo probarlo con los instrumentos y métodos de su época. Hoy se sabe que lo que produjo en ese entonces fue oro coloidal y ese color peculiar que observó se debe al plasmón superficial. No fue hasta los trabajos de Brust [39] y Turkevich [40] que se empezó a popularizar la síntesis de estas nanopartículas metálicas.

Los métodos de síntesis que usamos en este trabajo no difieren mucho de los presentados por Brust o Turkevich los cuales están basados en la química coloidal. Esta técnica y los mecanismos de nucleación y crecimiento son descritos con detalle en el siguiente capítulo. Cabe destacar que lo que se buscó en el trabajo fueron las condiciones idóneas para obtener nanopartículas pequeñas, cuasi-esféricas, monodispersas y estables. Todo eso con el propósito de tener el mejor catalizador para el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

1.5 Trabajos actuales en la síntesis de nanoestructuras de carbono

Actualmente la mayor parte de los esfuerzos en la síntesis y aplicaciones de nanoestructuras de carbono se concentran en el grafeno y los nanotubos. Al ser materiales similares es comprensible que sus métodos de síntesis y aplicaciones sean también parecidos. Sin embargo, dado que el grafeno es un material nuevo comparado con el nanotubo es lógico que existan más estudios sobre el nanotubo y sus métodos de síntesis y aplicaciones se encuentren en etapas más avanzadas. En cambio, el grafeno, al ser un material relativamente nuevo, aún le quedan muchos retos en su fabricación antes de su uso a gran escala.

Hay varios reportes sobre la síntesis de grafeno pero básicamente todos entran en cualquiera de estas dos categorías: exfoliación y descomposición térmica [41].

La exfoliación se considera un método de síntesis de dispersión, es decir, produce nanoestructuras a partir de devastar un material volumétrico, en este caso, grafito altamente cristalino. El grafito se compone de hojas de grafeno apiladas y unidas por fuerzas van der

Waals, este se ataca químicamente para oxidar las hojas de grafeno que lo componen de tal manera que las fuerzas que las unen queden debilitadas. El resultado son hojuelas de grafeno oxidado (denominado GO) fácilmente de separar; estas hojuelas se reducen por tratamientos químicos y/o térmicos y así se obtienen hojas de grafeno [42, 43].

Esta técnica ofrece la síntesis de hojas de grafeno a gran escala pero tiene la desventaja de que el material tiene baja calidad cristalina y además no se ha encontrado la forma de reducir por completo las hojas de GO por lo que el material final tiene una gran cantidad de impurezas.

La descomposición térmica es un método condensado (parte de átomos y/o iones del material que nuclean para formar la nanoestructura), como su nombre lo dice, usa altas temperaturas para descomponer un compuesto precursor de carbono, este se deposita en una superficie metálica donde crece el grafeno. La forma más usada de este método es CVD [44, 45]. El proceso con que se sintetiza grafeno y nanotubos por CVD son casi idénticos. La diferencia radica principalmente en que el grafeno necesita crecer sobre un sustrato metálico (los más usados son níquel y cobre) mientras que el nanotubo necesita ese metal pero en forma de nanopartícula. La temperatura usada para sintetizar grafeno es de 1000 °C en sistemas CVD a presión atmosférica (APCVD) y de baja presión (LPCVD), mientras que puede ser menor (450 – 750 °C) en sistemas CVD de plasma asistido por microondas (MWCVD) [46].

La síntesis de grafeno por CVD da material de alta calidad cristalina y bajas impurezas en el material. En contraste CVD es un método caro para la fabricación de grafeno que hasta el momento no puede sintetizar el material a gran escala y da hojas de grafeno muy pequeñas.

En lo que se refiere al grafeno, actualmente existe una carrera por encontrar un método que permita obtener hojas grandes de grafeno (del orden de cm^2 , al menos) con alta calidad cristalina, de una sola capa atómica de espesor y, por supuesto, de bajo costo.

Los métodos que se utilizan actualmente en la síntesis de nanotubos de carbono [47] son: CVD (con todas sus variantes), arco-descarga, ablación laser, electrólisis y métodos hidrotermales aunque los primeros tres son claramente los más usados.

CVD

Esta técnica se ha convertido en el estandarte de la síntesis de nanotubos de carbono. Es el método que usa la industria para producir nanotubos a gran escala (figura 1.1), puede producir nanotubos con longitudes del orden de varios milímetros de largo [48] y un CVD bien equipado da material libre de impurezas. Sin embargo, la técnica no está del todo comprendida pues aún no se está de acuerdo sobre cómo es el mecanismo de formación de los nanotubos. Adicionalmente, resulta muy difícil controlar el “*vector chiral*” y obtener nanotubos de comportamiento metálico por esta técnica. Además, CVD produce una gran variedad de subproductos indeseados.

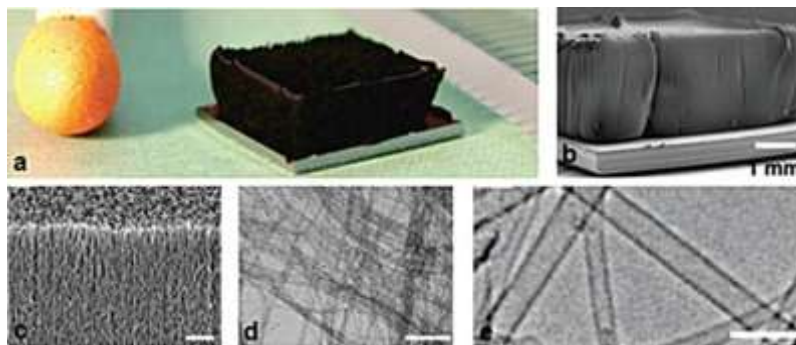


Figura 1.1 Nanotubos crecidos por CVD asistido por agua. a) fotografía de manojo de SWNT de 2.5 mm de alto, b) y c) SEM de los mismos tubos y d) y e) imágenes TEM. Imagen tomada de ref. [48].

Arco-descarga

Esta es la técnica más usada para la síntesis de MWNT (figura 1.2), aunque la adición de catalizadores metálicos hace posible la obtención de SWNT y nanotubos de doble pared (DWNT). Esta técnica es la que produce menos defectos estructurales en el nanotubo al compararse con otras. Al sintetizar SWNT, arco-descarga da nanotubos con un diámetro de entre 1.1 a 1.4 nm en la mayoría de las veces aunque la longitud de estos solo alcanza las

micras [49] (poco en comparación con el CVD). En contraste, esta técnica genera tubos con muchas impurezas difíciles de eliminar.

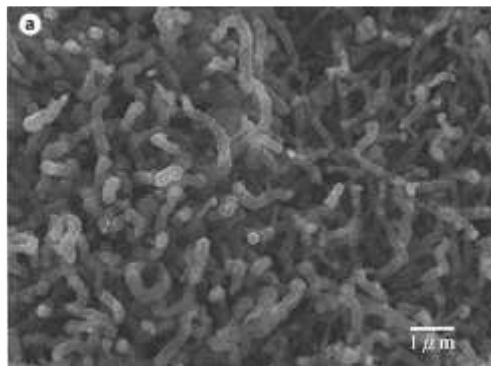


Figura 1.2 MWNT sintetizados por arco-descarga. Imagen tomada de Ref. [49].

Ablación láser

Esta técnica es más comúnmente llamada depósito por láser pulsado (PLD). Puede generar nanotubos de alta calidad cristalina. Las propiedades del nanotubo están en función de las características del láser. PLD es una técnica que compite contra el CVD para implementarse a nivel industrial principalmente por la cristalinidad del producto y porque es posible obtener nanotubos de carácter metálico. Este método favorece el crecimiento de SWNT y dificulta el de MWNT [50]. Aunque PLD está pensado para fabricación de nanotubos a gran escala tiene la gran desventaja de producir una gran cantidad de subproductos indeseados y el rendimiento al sintetizar nanotubos es bajo.

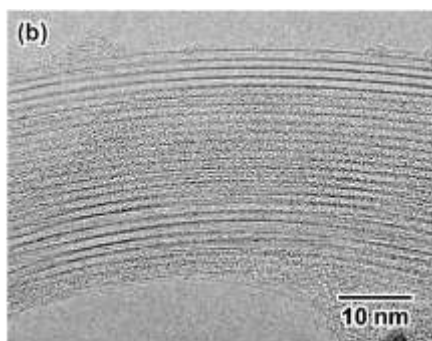


Figura 1.3 SWNT sintetizados por ablación láser. Imagen tomada de Ref. [50].

Sin importar la técnica que se elija para la síntesis de nanotubos, los esfuerzos hoy en día se enfocan en tener un control del vector chiral del nanotubo, reducir la cantidad de subproductos indeseados y comprender mejor los mecanismos de formación aún sin definirse por completo (principalmente en CVD).

Tanto el nanotubo como el grafeno tienen aplicaciones en el campo de la electrónica [51], biosensores [52], medio ambiente [53] y la industria textil [54], solo por citar algunos ejemplos.

1.6 Objetivos y planteamiento del trabajo

El objetivo principal de esta tesis fue obtener nanoestructuras de carbono enfocándose en los nanotubos uní-pared (SWNT) por descomposición térmica del metano usando la técnica de CVD. En nuestro trabajo mostramos las dificultades que se presentaron para sintetizar los nanotubos de carbono y los resultados obtenidos; incluso, presentamos los resultados concernientes a otras especies de carbono obtenidas durante la síntesis. Para el logro de nuestro objetivo es de fundamental importancia la preparación de catalizadores para activar la reacción, por lo que dichos catalizadores deben poseer un tamaño, forma y monodispersidad tales que pudieran desempeñar su función en la catálisis. Adicionalmente, debían soportar las condiciones de temperatura inherentes en el reactor de CVD.

Este trabajo de tesis hace mucho hincapié en la búsqueda de un buen catalizador. Este catalizador tiene dos funciones principales: promover la descomposición térmica del metano y promover un alto rendimiento en la obtención de nanotubos.

Nuestro trabajo en la obtención de catalizadores se divide en dos métodos: usando sales y usando nanopartículas. En el caso de catalizadores de sales seguimos un procedimiento muy similar al usado por *J. Kong et al.* [55] el cual consiste en impregnar las sales en sílica o alúmina por medio de soluciones. De manera explícita, diluyeron en agua sales como

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y posteriormente agregaron alúmina (o silica) en polvo aplicando agitación por algún tiempo (una hora) posteriormente se inicia un proceso térmico para evaporar el líquido. Los autores reportan la obtención de óxidos de hierro, así como de otros metales como níquel y cobalto.

Sin embargo, nosotros teníamos en mente la necesidad de controlar el tamaño y forma de la partícula pues sabíamos su enorme importancia al momento de la síntesis, ya que solo partículas muy pequeñas y esféricas pueden producir tubos de una sola pared. Inicialmente se pretendió replicar el método de *S. Bhaviripudi et al.* [56] quien usa nanopartículas de oro de poco más de 3 nm de diámetro. Estas nanopartículas se depositan en una matriz de polímeros lo cual evita su aglomeración al momento de la síntesis. Sin embargo, nosotros no pudimos replicar su experimento ya que comprobamos que las nanopartículas de oro no soportan ningún tratamiento térmico fuerte, y mucho menos las condiciones en el reactor del CVD y, como mencionamos anteriormente, es evidente que el catalizador debe soportar las condiciones de temperatura. El problema se resolvió haciendo una fusión del método de sales y la síntesis de nanopartículas, es decir, las nanopartículas se impregnaron en alúmina, de esta manera obtenemos un material utilizable como catalizador, pero se sacrifica un poco el control en el tamaño de las nanopartículas.

Otras nanopartículas usadas fueron los óxidos de hierro en su fase de magnetita, las cuales anteriormente se habían trabajado en su síntesis y caracterización. Estas partículas tienen la propiedad de soportar muy bien las condiciones dentro del CVD por lo que no fue necesario someterlas a ningún proceso de soporte.

1.7 Descripción del Contenido

Capítulo 1. En este primer capítulo se menciona brevemente el estado del arte, las aplicaciones y las propiedades fisicoquímicas más relevantes de las nanoestructuras de carbono de interés. Se habla de dos de las tres principales técnicas de síntesis: arco-

descarga y ablación laser. La tercera técnica, CVD, se profundiza en el capítulo 2. Al final se explican los objetivos y alcances de la tesis.

Capítulo 2. En el segundo capítulo se explican los aspectos básicos de las nanoestructuras de carbono, su clasificación y sus características eléctricas y ópticas. También se detalla la técnica CVD catalítico y los mecanismos de crecimiento de las nanoestructuras. Otra técnica de la que se habla es química coloidal, si bien no se profundiza mucho en ella, es importante conocerla a nivel básico por su papel en la obtención de los catalizadores. Por último se explican las técnicas TEM y Raman las cuales fueron fundamentales para la caracterización de las muestras.

Capítulo 3. Este capítulo corresponde a la parte experimental del trabajo, aquí se indican las condiciones de síntesis, el proceso CVD, la obtención de los catalizadores y el tratamiento del material.

Capítulo 4. En este capítulo se exponen los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización, mostramos nuestros espectros Raman e imágenes obtenidas en el Microscopio Electrónico de Transmisión, así como la interpretación y análisis que les damos.

Capítulo 5 (conclusiones). En este capítulo se expresan las conclusiones obtenidas y un análisis sobre los alcances del trabajo y seguimiento del mismo.

1.8 Referencias

1. Allen, M.J., V.C. Tung, and R.B. Kaner, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*. Chemical Reviews, 2009. **110**(1): p. 132-145.

2. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. **102**(30): p. 10451-10453.
3. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
4. Heersche, H.B., et al., *Induced superconductivity in graphene*. Solid State Communications, 2007. **143**(1-2): p. 72-76.
5. Li, X., et al., *Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes*. Nano Letters, 2009. **9**(12): p. 4359-4363.
6. Loh, K.P., et al., *The chemistry of graphene*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(12): p. 2277-2289.
7. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
8. Pumera, M., *Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage*. The Chemical Record, 2009. **9**(4): p. 211-223.
9. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
10. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.
11. Bachtold, A., et al., *Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors*. Science, 2001. **294**(5545): p. 1317-1320.
12. Rowell, M.W., et al., *Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(23): p. 233506-3.
13. Ruoff, R.S. and D.C. Lorents, *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes*. Carbon, 1995. **33**(7): p. 925-930.
14. Heo, C., et al., *The control of neural cell-to-cell interactions through non-contact electrical field stimulation using graphene electrodes*. Biomaterials, 2011. **32**(1): p. 19-27.
15. Meyyappan, M., *Carbon Nanotubes: Science and Applications*, in Taylor - Francis. 2004, CRC Press. p. 304.

16. Sun, Y.-P., et al., *Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications*. Accounts of Chemical Research, 2002. **35**(12): p. 1096-1104.
17. Moore, V.C., et al., *Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants*. Nano Letters, 2003. **3**(10): p. 1379-1382.
18. Kosynkin, D.V., et al., *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature, 2009. **458**(7240): p. 872-876.
19. Hernadi, K., et al., *Catalytic synthesis and purification of carbon nanotubes*. Synthetic Metals, 1996. **77**(1-3): p. 31-34.
20. He, C., et al., *Carbon nanotubes and onions from methane decomposition using Ni/Al catalysts*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**(1): p. 109-115.
21. Magrez, A., et al., *Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth*. Materials, 2010. **3**(11): p. 4871-4891.
22. Qingwen, L., et al., *A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(4): p. 1179-1183.
23. Dreaden, E.C., et al., *The golden age: gold nanoparticles for biomedicine*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(7): p. 2740-2779.
24. Kim, C.-k., P. Ghosh, and V.M. Rotello, *Multimodal drug delivery using gold nanoparticles*. Nanoscale, 2009. **1**(1): p. 61-67.
25. Ghosh, P., et al., *Gold nanoparticles in delivery applications*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008. **60**(11): p. 1307-1315.
26. Pissuwan, D., S.M. Valenzuela, and M.B. Cortie, *Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles*. Trends in Biotechnology, 2006. **24**(2): p. 62-67.
27. Huang, X., et al., *Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(6): p. 2115-2120.
28. Mallidi, S., et al., *Multiwavelength Photoacoustic Imaging and Plasmon Resonance Coupling of Gold Nanoparticles for Selective Detection of Cancer*. Nano Letters, 2009. **9**(8): p. 2825-2831.

29. Hasobe, T., et al., *Photovoltaic Cells Using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **127**(4): p. 1216-1228.
30. Paul, S., et al., *Langmuir–Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures*. Nano Letters, 2003. **3**(4): p. 533-536.
31. Luo, X., et al., *Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors*. Electroanalysis, 2006. **18**(4): p. 319-326.
32. Félidj, N., et al., *Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering*. Physical Review B, 2002. **65**(7): p. 075419.
33. Mulfinger, L., et al., *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles*. Journal of Chemical Education, 2007. **84**(2): p. 322.
34. Sharma, V.K., R.A. Yngard, and Y. Lin, *Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **145**(1–2): p. 83-96.
35. Hadjipanayis, C.G., et al., *Metallic Iron Nanoparticles for MRI Contrast Enhancement and Local Hyperthermia*. Small, 2008. **4**(11): p. 1925-1929.
36. Rudolf, H., et al., *Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(38): p. S2919.
37. Kanel, S., et al., *Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation*. Journal of Nanoparticle Research, 2007. **9**(5): p. 725-735.
38. Dickinson, M. and T.B. Scott, *The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **178**(1–3): p. 171-179.
39. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994. **0**(7): p. 801-802.

40. Kimling, J., et al., *Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(32): p. 15700-15707.
41. Choi, W., et al., *Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010. **35**(1): p. 52-71.
42. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
43. Chen, J., et al., *An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide*. Carbon, 2013. **64**: p. 225-229.
44. Muñoz, R. and C. Gómez-Aleixandre, *Review of CVD Synthesis of Graphene*. Chemical Vapor Deposition, 2013. **19**(10-11-12): p. 297-322.
45. Zhang, Y., L. Zhang, and C. Zhou, *Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(10): p. 2329-2339.
46. Kim, Y., et al., *Low-temperature synthesis of graphene on nickel foil by microwave plasma chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(26): p. 263106.
47. Prasek, J., et al., *Methods for carbon nanotubes synthesis-review*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(40): p. 15872-15884.
48. Van Hooijdonk, E., et al., *Functionalization of vertically aligned carbon nanotubes*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2013. **4**: p. 129-152.
49. Szabó, A., et al., *Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials*. Materials, 2010. **3**(5): p. 3092.
50. Zhang, Y., H. Gu, and S. Iijima, *Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(26): p. 3827-3829.
51. Baughman, R.H., A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. Science, 2002. **297**(5582): p. 787-792.
52. Vamvakaki, V. and N.A. Chaniotakis, *Carbon nanostructures as transducers in biosensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. **126**(1): p. 193-197.

53. Moura, F.C.C. and R.M. Lago, *Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic “nanosponges” for oil spill remediation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **90**(3–4): p. 436-440.
54. Liu, Y., et al., *Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(11): p. 1071-1078.
55. Kong, J., A.M. Cassell, and H. Dai, *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 1998. **292**(4–6): p. 567-574.
56. Bhaviripudi, S., et al., *CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes from Gold Nanoparticle Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(6): p. 1516-1517.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos

2.1 El Átomo de carbono y el grafeno

2.1.1 El átomo de carbono, estado basal e híbrido

El átomo de carbono tiene cuatro electrones en su última capa, en su estado basal (figura 2.1) [1] el orbital 2s está completamente lleno y un orbital 2p está vacío, solo dos orbitales 2p tienen un electrón desapareado. Estos orbitales tienden a agruparse para formar nuevos orbitales híbridos. De acuerdo a la cantidad de orbitales 2p que se hibriden con el orbital 2s será el tipo de hibridación.

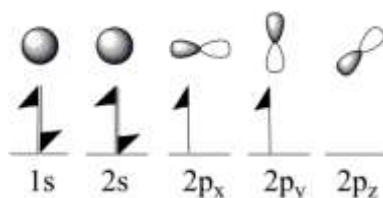


Figura 2.1 Estructura electrónica del átomo de carbono en su estado basal y la forma espacial de los orbitales.

En la hibridación sp^3 el orbital s se combina con los tres orbitales **p** (figura 2.2) dando como resultado la aparición de cuatro nuevos orbitales sp^3 . Estos nuevos orbitales son asimétricos, la energía requerida para llevar al átomo de carbono del estado basal a este estado tetravalente es 230 kJ/mol y sus lóbulos mantienen un ángulo entre sí de $109^{\circ}28'$ dando paso a formas tetraédricas.

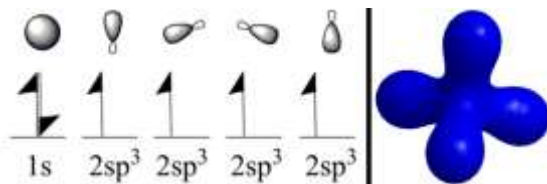


Figura 2.2 Hibridación sp^3

Por convención, un orbital direccional o estereoespecífico tal como el orbital sp^3 se le da el nombre de orbital sigma (σ) y al enlace covalente que forma se le denomina enlace sigma (figura 2.3a). Estos enlaces son sumamente fuertes, la energía de enlace es aproximadamente 370 kJ/mol y la longitud de enlace es 0.154 nm. Esta hibridación se aprecia en los alcanos como el metano y estructuras puras de carbono como el diamante (figura 2.3b).

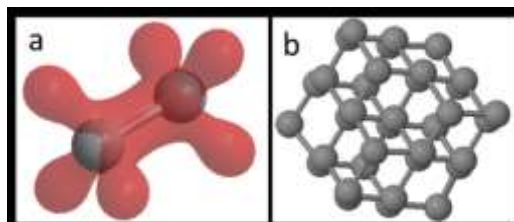


Figura 2.3 a) Enlace sigma entre dos átomos de carbono, b) La hibridación sp^3 da paso al diamante, un alótropo del carbono.

La hibridación sp^2 se da al superponerse solo dos orbitales p y uno s dejando un orbital p puro y tres orbitales híbridos sp^2 (figura 2.4), al orbital puro se le conoce como orbital deslocalizado. Los orbitales se separan 120° entre sí en el mismo plano formando un triángulo, el orbital puro se mantiene ortogonal al plano formado por los orbitales híbridos.

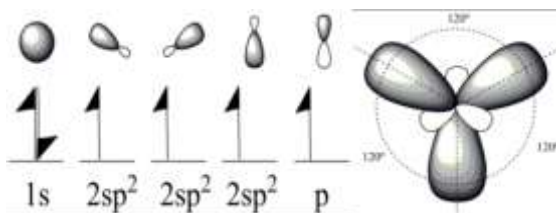


Figura 2.4 Hibridación sp^2 .

El enlace entre orbitales híbridos sp^2 es similar al sp^3 , al ser direccional se le da el nombre convencional de sigma, su asimetría hace que sea sumamente fuerte pero la energía de enlace es mayor (680 kJ/mol) y la longitud de enlace es ligeramente menor (0.142 nm). El orbital p restante se solapa con otro orbital p de otro átomo de carbono formando un doble enlace, dado que este enlace no es direccional se le da el nombre convencional de enlace pi (π) tal como se muestra en la figura 2.5a.

Los enlaces sigma forman estructuras hexagonales planas llamadas grafeno (figura 2.5b) las cuales a su vez se agrupan en pilas paralelas formando el grafito. Los enlaces π son deslocalizados, es decir, la superposición de los orbitales p en toda la red de carbono no hace posible ubicar el electrón o, en otras palabras, este electrón se encuentra libre y forma una nube electrónica en una hoja de grafeno similar a la de los metales.

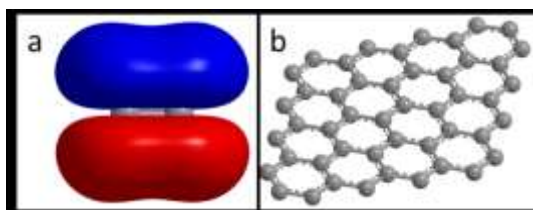


Figura 2.5 a) enlace pi en el átomo de carbono, b) hoja de grafeno

2.1.2 El grafeno

Como ya se mencionó en la sección anterior, el grafeno consta de una hoja plana de átomos de carbono con hibridación sp^2 , los enlaces σ proporcionan al grafeno su dureza y todas sus características mecánicas mientras que los enlaces π gobiernan sus características ópticas y eléctricas. Dado que los electrones π están débilmente ligados al núcleo de los átomos estos se mueven libremente por toda la hoja formando una nube electrónica.

En la sección anterior se dijo que la hibridación sp^2 forma una estructura hexagonal coloquialmente llamada “panal de abeja” y puede representarse como una red de Bravais con una base de dos átomos (figura 2.6), en este se tiene una red hexagonal con constante

de red $a = \sqrt{3}a_{C-C}$. Donde a_{C-C} es la longitud de enlace σ igual a 0.142 nm. Los vectores de la celda unitaria mostrados en la figura 2.6 están definidos por la ec. 2-1 con $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$. Cada átomo está enlazado a sus tres vecinos más cercanos. La separación entre átomos está representada por los vectores \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 y \mathbf{R}_3 .

$$\bar{\mathbf{a}}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad \bar{\mathbf{a}}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right)$$

Ec. 2-1

La red recíproca del grafeno (figura 2.7) también es una red hexagonal pero rotada 90° con respecto a la red real, los vectores de la red están dados por:

$$\bar{\mathbf{b}}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \bar{\mathbf{b}}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$

Ec. 2-2

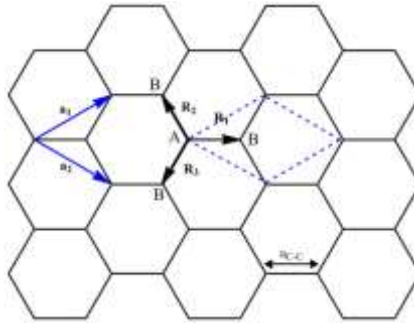


Figura 2.6 La red "panal de abeja" del grafeno es una red de bravais. Cada vértice representa un átomo en la red. Su celda unitaria es un paralelogramo (líneas punteadas) con dos átomos por celda etiquetados como A y B

Con $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/\sqrt{3}a$. La zona de Brillouin está señalada por el área sombreada. Sus lados se calculan como $b_{ZB} = |\mathbf{b}_1|/\sqrt{3} = 4\pi/3a$ y el área es igual a $8\pi^2/\sqrt{3}a$. Hay tres puntos de alta simetría en la zona de Brillouin mostrados en la figura 2.7 identificados por convención con Γ , M y K.

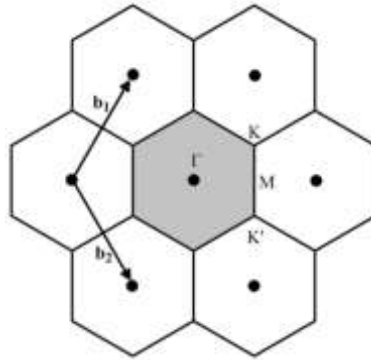


Figura 2.7 Red recíproca del grafeno. La zona sombreada representa la primera zona de Brillouin

La estructura de bandas del grafeno se calcula en base al modelo del electrón fuertemente ligado [2] el cual considera como primera aproximación que el electrón se encuentra altamente localizado en su respectivo átomo sin ser perturbado por átomos vecinos, los niveles de energía son, por lo tanto discretos. Estos niveles de energía se traslapan con los de los átomos vecinos lo que da lugar a bandas cuasi-continuas de energía. Las bandas de energía del grafeno [3] se calculan considerándolo como una macromolécula y haciendo una combinación lineal de los orbitales como primera aproximación. Adicionalmente, se considera que una función de onda solo se traslapa con las de sus vecinos más cercanos y que las bandas de electrones y huecos son idénticas al menos en la vecindad de los puntos de Dirac o el nivel de fermi.

De estas consideraciones se desprende la expresión para la estructura de bandas del grafeno:

$$E(k)^{\pm} = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}a}{2} k_x \cos \frac{a}{2} k_y + 4 \cos^2 \frac{a}{2} k_y}$$

Ec. 2-3

Esta forma de ecuación es ampliamente usada en el modelo del electrón fuertemente ligado y de aquí se desprende la estructura de bandas del nanotubo de carbono. El valor exacto de γ es difícil de determinar y generalmente se hacen aproximaciones con modelos

computacionales o datos experimentales. Comúnmente γ toma valores entre 2.7 eV y 3.3 eV. Para cálculos ordinarios, un valor de 3.1 eV, tomando como velocidad de grupo $v_F = 10^6$ m/s, es adecuado para el grafeno [4]. Es sumamente importante saber dónde ocurre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Como se puede ver en la figura 2.8, esto ocurre en los puntos K, también llamados *puntos de Dirac*. El nivel de fermi se encuentra justo en estos puntos K, donde la banda de conducción toca a la banda de valencia o, en otras palabras, no hay banda prohibida. Esta es la razón por la cual el grafeno es considerado un semi-metal. En un metal el nivel de fermi está dentro de la banda de conducción y en un semiconductor se encuentra en una banda prohibida finita.

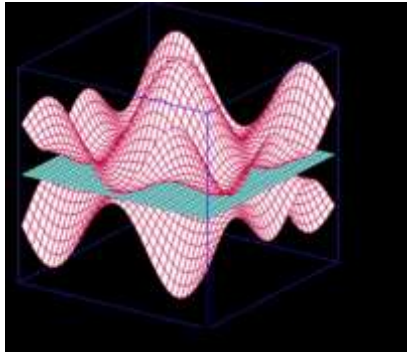


Figura 2.8 Bandas de energía del grafeno (rojo), el plano azul representa el nivel de fermi. Las bandas de conducción y valencia se tocan en los puntos K de la red recíproca.

2.2 Los nanotubos de carbono

2.2.1 Estructura del nanotubo

Un nanotubo de carbono se puede representar como una hoja de grafeno que ha sido enrollada por el vector \vec{C} (figura 2.9a), llamado vector *chiral*. Este vector se expresa según la siguiente ecuación:

$$\vec{C} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$$

Ec. 2-4

Donde m y n son números enteros mayores que cero y $|\vec{a}_1|, |\vec{a}_2| = a$ son los vectores de la celda unitaria del grafeno. Los nanotubos se obtienen al hacer coincidir el origen del vector \mathbf{C} con su punta. Además del vector \mathbf{C} , otros parámetros que describen al nanotubo son su ángulo chiral (θ), el diámetro del nanotubo (d_t) y el vector de translación (\mathbf{T}), este último se define como el vector más pequeño que describe la periodicidad de la red, es decir, un vector unitario de la red. Todos ellos se derivan del par de números (n, m) . Este par de números es sumamente importante pues no solo determina la geometría del tubo sino que además gobierna sus características eléctricas [5]. De acuerdo a estos números, un nanotubo se puede clasificar como armchair (los números n y m son iguales), zig-zag (n ó m es cero) o chiral (los dos números son diferentes y distintos de cero). La figura 2.9a muestra dos tipos de vectores: armchair y zig-zag, los nanotubos resultantes se muestran en la figura 2.9b.

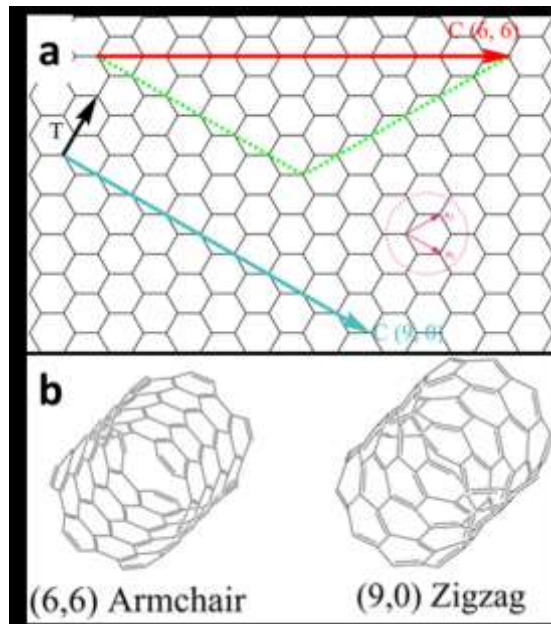


Figura 2.9 a) ejemplos de los vectores quirales (6,6) y (9,0) dentro de una red de grafeno y b) nanotubos resultantes de estos vectores

Dado que la longitud del vector \mathbf{C} es igual a la circunferencia del nanotubo, es posible calcular el diámetro de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$d_t = \frac{|C|}{\pi} = \frac{\sqrt{C \cdot C}}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

Ec. 2-5

Otros dos parámetros que pueden ser deducidos a partir del vector **C** son el vector de translación **T** y el ángulo chiral **θ**. El ángulo **θ** se define como aquel que se forma entre el vector **C** y el vector de red del grafeno **a₁**.

$$\cos \theta = \frac{C \cdot a_1}{|C| |a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

Ec. 2-6

El vector de translación **T**, junto con el vector **C**, define la celda unitaria del nanotubo. Para un nanotubo armchair este vector toma el valor de $T = (1, -1)$, para un vector zig-zag, se puede ver que adquiere un valor de $T = (1, -2)$. En general, este vector debe cumplir con la condición de ortogonalidad $C \cdot T = 0$. Si $T = t_1 a_1 + t_2 a_2$ entonces:

$$T = (t_1, t_2) = \left(\frac{2m + n}{g_d}, -\frac{2n + m}{g_d} \right)$$

Ec. 2-7

Donde g_d es el máximo común divisor de $2m + n$ y $2n + m$.

Los vectores chiral y de translación describen una celda unitaria del nanotubo, la cual es un cilindro con diámetro **d_t** y longitud **T**.

2.2.2 Propiedades Eléctricas

Aunque el grafeno se considera un semimetal con una banda prohibida de cero, esto no se aplica a los nanotubos de carbono. Los cálculos teóricos predicen que el nanotubo puede comportarse como un metal o semiconductor y este comportamiento es altamente sensible a la geometría y/o estructura del tubo [6]. Al enrollar una hoja de grafeno por el vector C se le dan condiciones de frontera periódicas a lo largo de este o de la circunferencia. Esto provoca la cuantización de los estados k en la red recíproca (figura 2.10). Solamente los valores k que cumplan la condición $k \cdot C_n = p2\pi$ están permitidos, donde p es un numero entero que define líneas perpendiculares a C . Si un vector permitido incluye al punto K (donde se encuentra el nivel de Fermi en el grafeno) el nanotubo tendrá un comportamiento metálico, en otro caso tendrá características semiconductoras con bandas prohibidas dependientes del diámetro del tubo. En la figura 2.10 se aprecian los vectores k para tres diferentes nanotubos, los vectores k más próximos al punto K o nivel de Fermi son los que determinan las bandas de valencia y conducción.

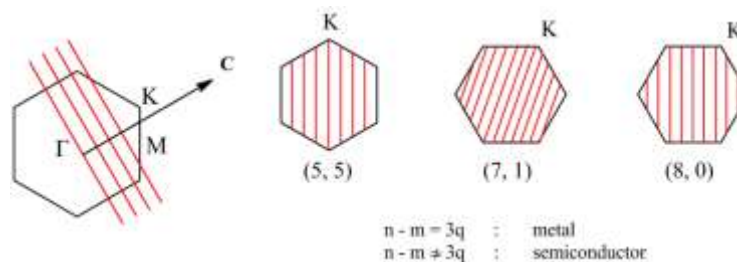


Figura 2.10 Vectores k permitidos de tres diferentes nanotubos de carbono: armchair, chiral y zig-zag.

La condición metálica solo se da cuando se cumple la condición de: $n - m = 3q$ donde q es un numero entero distinto de cero. Para un caso donde $q = 0$ tenemos un nanotubo armchair, estos nanotubos también se consideran metálicos. Para un tubo semiconductor, y tomando en cuenta el caso de nanotubos zig-zag, se estima, partiendo de estructura de bandas del grafeno, el ancho de banda de tubo como:

$$E_g \approx 2\gamma \frac{a_{C-C}}{d_t}$$

Ec. 2-8

2.3 Deposito Químico en Fase de Vapor (CVD).

El método usado para la síntesis de nanotubos de carbono fue CVD o deposito químico en fase de vapor [7]. Este método consiste en la obtención y depósito de un sólido a partir de una reacción química de precursores en estado gaseoso. Las reacciones más comunes en el CVD son: descomposición térmica, nitrificación, reducción, oxidación, carburación e hidrólisis.

Un proceso CVD involucra varios aspectos como la dinámica de fluidos, la termodinámica, nucleación y crecimiento, cinética de reacciones, física de plasmas, etc., cada uno será explicado en las siguientes secciones.

Existen variantes del CVD, entre las que se destacan el metal-orgánico CVD (MOCVD), el CVD a baja presión (LPCVD) o el CVD catalizado (C-CVD). Así mismo hay una gran variedad de equipos en CVD aunque a grandes rasgos se dividen en dos: de reactor abierto y de reactor cerrado. Sin importar que tipo de CVD se tenga, todos están constituidos de los mismos elementos: fuente precursora, gas de arrastre, controles de flujo, cámara de reacción, fuente de calor, control de temperatura y expulsión de residuos.

Toda reacción en CVD se gobierna por la termodinámica y la cinética, la primera nos dice la dirección en que ocurre la reacción y si esta ocurre mientras que la segunda nos define el transporte de material y la velocidad con que ocurre la reacción.

2.3.1 Termodinámica del CVD

El estudio químico-termodinámico aborda el flujo o transferencia de energía de un sistema químico a otro siguiendo la primera y segunda ley de la termodinámica [8]. En el CVD esta transferencia ocurre cuando el gas introducido en la cámara reacciona para formar el depósito sólido y los sub-productos.

Antes que nada se debe saber si la reacción esperada está ocurriendo y esto pasa solo si las condiciones termodinámicas le son favorables [9], lo que significa que el intercambio de energías libres (ΔG_r) sea negativo. Para calcular esta energía es necesario conocer las propiedades termodinámicas de cada componente, sobre todo la energía libre de formación (o energía libre de Gibbs) ΔG_f . La relación entre ambas energías se da por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta G_f^\circ \text{ reactivos}$$

Ec. 2-9

La energía libre de formación no es un valor fijo pero es calculable y depende de varios parámetros como el tipo de reactivo, su razón molar, la temperatura y la presión.

2.3.2 Capa frontera

Un concepto que se debe tomar muy en cuenta en una síntesis en CVD es el de capa frontera pues la capa frontera determina los mecanismos limitantes del crecimiento y/o depósito en el CVD.

Un flujo puede clasificarse como laminar o turbulento. En el flujo laminar las partículas viajan en líneas continuas, paralelas, ordenadas y en dirección a la corriente del flujo. El flujo turbulento se distingue por ser caótico, discontinuo y sinuoso. La forma de identificar

si un flujo es laminar o turbulento es con el número de Reynolds (R_e) el cual en un parámetro adimensional definido por la ecuación 2.10. Si R_e es mayor de 2000 entonces se trata de un flujo turbulento, si está por debajo de esta cantidad se toma como laminar [10]. En la naturaleza la mayor parte de los flujos son turbulentos, sin embargo en aplicaciones como aeronáutica, lubricación y, por supuesto, en CVD, es necesario tener flujos laminares. Todo análisis aquí descrito será considerando un flujo laminar.

$$R_e = \frac{\rho u x}{\mu}$$

Ec. 2-10

Donde:

ρ = densidad

u = flujo

x = distancia

μ = viscosidad

Cuando hay un flujo laminar dentro de un tubo o simplemente al hacer contacto con alguna superficie paralela a la corriente se observan efectos de fricción entre el gas y la superficie debido a la viscosidad del fluido. Esta fricción causa que la velocidad en la superficie sea cero y esta va subiendo gradualmente a medida que se aleja de la superficie hasta que llega a una velocidad cercana o igual a la de la corriente principal. A esta zona de velocidad variable se le conoce como capa frontera. La capa frontera tiene el siguiente comportamiento [11]:

$$\Delta \sim \sqrt{\frac{x}{R_e}}$$

Ec. 2-11

Donde Δ es el grosor de la capa frontera y x es la distancia desde el frente del substrato donde “choca” el flujo (figura 2.11).



Figura 2.11 Capa frontera.

De la ecuación y figura ambas 2.11 se puede observar que la capa frontera inicia siendo cero el principio del trayecto y va creciendo conforme se aleja del inicio. También se puede apreciar que el espesor de la capa frontera aumenta al bajar la velocidad de los gases. La difusión de los gases precursores y de los subproductos es a través de esta capa, por lo que un espesor grueso o delgado es sumamente determinante en el depósito y/o crecimiento del material.

2.3.3 Cinética y mecanismos de transporte

La cinética y los mecanismos de transporte nos ayudan a determinar qué cantidad de masa llega a la superficie del substrato y, por lo tanto, la razón de depósito del material. El análisis puede ser severamente complejo pues involucra la dinámica de fluidos inmersos en diferentes cámaras y tuberías de diferentes formas geométricas sometidos a gradientes de presión y temperatura. Además, se involucra una reacción heterogénea lo que significa un cambio de fase, en este caso de gaseoso a sólido. En algunos casos, la reacción puede llevarse a cabo lejos del substrato y el depósito se da por precipitación y existen mecanismos de nucleación homogénea y heterogénea compitiendo entre sí. Todo esto trae como consecuencia que modelar matemáticamente estos fenómenos sea sumamente complicado [12].

Sin embargo, se puede describir a grandes rasgos la secuencia de pasos [13] que ocurren en el depósito del material los cuales se muestran en la figura 2.12 y pueden resumirse en:

- Los reactivos gaseosos entran al reactor arrastrados por un gas portador.
- Los gases se difunden a través de la capa frontera.
- Los gases entran en contacto con el sustrato.
- La reacción-depósito ocurre en la superficie del sustrato.
- Los subproductos se expulsan a través de la capa frontera.

En el caso particular de la síntesis de nanoestructuras de carbono por la descomposición térmica del metano, es importante aclarar que la reacción, absorción y depósito de material no ocurren necesariamente en el sustrato sino en el catalizador usado, si bien muchas veces el sustrato toma este papel de catalizador, esto no tiene que ser así siempre, sobre todo cuando se usan nanopartículas como catalizadores, en este caso, es en las nanopartículas donde se dan la reacción, depósito, nucleación y crecimiento del material.

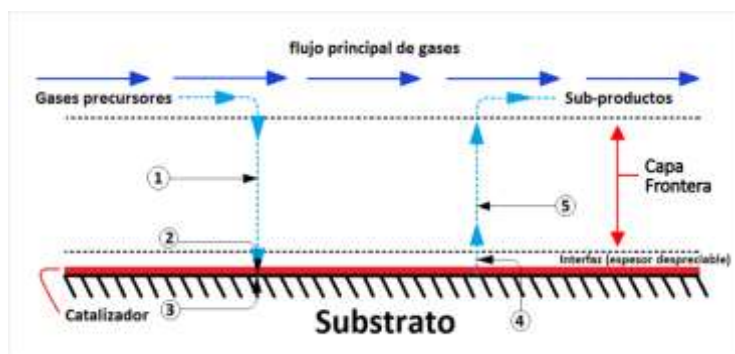


Figura 2.12 Secuencia de depósito en un sistema CVD

En la figura 2.12 los números corresponden a:

1. Difusión de los reactivos
2. Absorción de las especies
3. Reacción química
4. Desorción de los subproductos

5. Expulsión de los subproductos

2.3.4 Mecanismos limitantes

Durante el proceso de CVD existen dos factores importantes que determinan la velocidad del depósito: la cinética de la reacción y el transporte de masa (difusión) [14]. Siempre el proceso más lento de estos dos es el que gobierna el crecimiento del material.

Para poder determinar que mecanismo es el que gobierna el crecimiento del material se han hecho modelajes matemáticos y se han comparado con los datos experimentales obteniendo una buena concordancia entre ambos. Estos análisis se basan en la primera ley de Fick y en las ecuaciones de Stefan-Maxwell [15]. Los análisis examinan la relación de la temperatura, la velocidad del flujo y la capa frontera y su influencia en la tasa de depósito [16-18].

A bajas temperaturas la capa frontera es delgada por lo que la difusión de especies es fácil y rápida. Se considera que la velocidad en que llegan los reactivos a la superficie es mucho más rápida de la velocidad de reacción y quedan precursores sin consumir. En este caso se habla de crecimiento limitado por reacción (figura 2.13) y serán los procesos en la superficie, la cinética de reacción y las condiciones termodinámicas quienes determinen la velocidad del depósito.

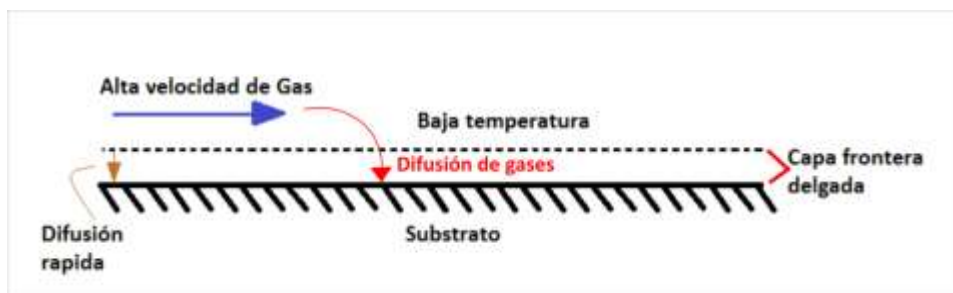


Figura 2.13. Crecimiento limitado por reacción.

En el lado opuesto, a temperaturas altas la capa frontera es ancha lo que dificulta la difusión de especies hacia la superficie. Como consecuencia la rapidez en que llegan los gases precursores al substrato es mucho más baja que la velocidad de reacción y se considera que prácticamente toda especie que logra llegar a la superficie se consume. En este caso se habla de crecimiento limitado por transporte (figura 2.14). Aquí, el control de la velocidad del depósito se hace mediante la cantidad de reactivos que se introducen al reactor.

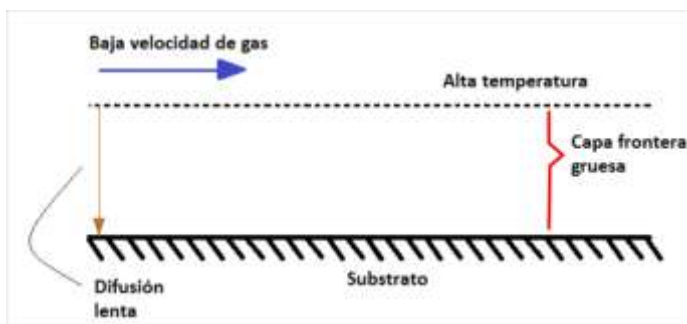


Figura 2.14. Crecimiento limitado por Transporte

2.3.5 Nucleación y crecimiento

A pesar del estudio de los mecanismos de nucleación y crecimiento del nanotubo de carbono y de sus demás nanoestructura, todavía falta una comprensión detallada sobre estos fenómenos, aun así se han dado algunos avances. El siguiente es una descripción [19] cualitativa basada en datos experimentales de los fenómenos que ocurren en la nucleación y crecimiento, aunque se presentan de manera secuencial no necesariamente ocurre así pues algunos eventos pueden suceder simultáneamente o en diferente orden al presentado. Dentro de este proceso se contempla la participación de catalizadores metálicos.

El proceso inicia con la atomización del carbono la cual depende de la descomposición de los precursores para liberar átomos de carbono y subproductos. Estos átomos resultan altamente reactivos y electrónicamente excitados.

La siguiente parte del proceso consta de la adsorción y difusión del carbono en el metal. Esto representa una disminución de energía del carbono que más tarde permitirá la hibridación de los orbitales. En sistemas condensados por CVD la red del metal adsorbe al carbono y se difunde en ella. Aquí es importante destacar la importancia del metal. Algunos metales interactúan fuertemente con el carbono (W, Al, Si, Ti) formando carburos estables lo que impedirá una posterior formación de nanoestructuras de carbono. En el otro extremo, metales que interactúen débilmente y no permitan una buena difusión del carbono provocarán la expansión isotrópica de los clusters de carbono hacia la superficie del metal encapsulando la partícula (Cu, Zn, Pd, Ag y Pt). En un caso intermedio los metales formarán un carburo metaestable lo cual hace que el carbono se expanda moderadamente solo en ciertas direcciones lo que más tarde formará un tubo (Fe, Co, Ni).

De acuerdo a las condiciones dentro del reactor CVD, los iones de carbono en su estado excitado comienzan a hibridar, y este proceso es influenciado por el intercambio energético de los electrones de los orbitales *d* del metal. Mientras todo esto ocurre, hay un intercambio energético del sistema metal-carbono con los alrededores; esto representa un enfriamiento del carbono y promueve la relajación de los estados excitados. Asimismo, este enfriamiento puede producir una alteración en la solubilidad del metal dando paso a la nucleación de grafenos. Este intercambio energético sumado a la constante agregación de masa y a la fuente de calor constante provoca fluctuaciones cíclicas de temperatura. Si bien se sabe que estas fluctuaciones afectan al crecimiento de la nanoestructura no hay aún certeza en qué medida lo hacen y mucho menos si existe una forma de controlarlas.

Suponiendo que estamos en el caso de una mezcla metaestable cualquier fenómeno mencionado arriba provocará un desequilibrio que a su vez iniciara la nucleación del carbono. Estos núcleos formados por anillos, cadenas o aros de cinco a siete átomos de carbono crecerán por la adición de otros núcleos similares o clusters de uno o dos átomos de carbono lo cual ira formando unidades más grandes. Este mecanismo da paso a la autocatálisis del carbono entrante en la ausencia de catalizadores metálicos.

En partículas grandes estos cluster y/o núcleos en crecimiento darán paso a la formación de hojas de grafeno. Por otro lado, en las nanopartículas pequeñas los nanotubos de carbono nuclean cuando los anillos de cinco o 7 átomos de carbono son expulsados hacia la superficie de la nanopartícula formando una curvatura que hará la labor de cascarón del futuro nanotubo. En este último caso, la nanopartícula conduce a la formación de los nanotubos empujando hacia fuera todos los anillos y clusters de carbono en la solución metal-carbono. Este crecimiento se da por la adición de más carbono que produce la sobresaturación de carbono para ser expulsado y que se sumará a las tapas ya formadas para crear las paredes del tubo.

Al terminar el crecimiento, la interrupción abrupta del suministro del carbono y la caída de temperatura del reactor provocará la grafitización de especies remanentes de carbono provocando la encapsulación de las nanopartículas metálicas.

2.4 Química Coloidal

Como se vio en la sección anterior, es necesaria la participación de nanopartículas metálicas para fomentar la descomposición, nucleación y crecimiento de las nanoestructuras de carbono. Una parte importante de este trabajo de tesis abarca la síntesis, preparación y manipulación de estas partículas metálicas. La principal técnica usada para obtener estas partículas fue química coloidal.

Un coloide se define como un sistema de al menos dos fases, una de ellas es llamada fase dispersa y la otra fase dispersante [20]. Algunos ejemplos comunes son: la niebla, el smoke, la pintura, la clara de huevo en punto de turrón, la espuma, células vivas y la sangre, la mayonesa, la tinta, etc.

Los coloides que se obtuvieron consisten en una fase sólida (la nanopartícula) dispersada en una fase líquida (solvente). Existen varios métodos para obtener estos tipos de coloides

pero básicamente todos ellos se clasifican dentro de dos grupos: de dispersión y condensados [21]. Los métodos de dispersión parten de un material volumétrico que es “destruido” para formar pequeñas partículas. Los métodos condensados parten de átomos dispersados en una solución homogénea los cuales se aglomeran para formar núcleos y posteriormente las partículas.

2.4.1 Agentes reductores y precursores

El método usado en este trabajo cae dentro de los condensados, en este se toma una solución de una sal de HAuCl_4 donde el metal tiene una valencia positiva y por medio de un agente reductor el átomo del metal toma un valor cero-valente. Estos forman clusters que posteriormente iniciarán la nucleación y el crecimiento. Entre los agentes precursores y reductores más usados se encuentran los siguientes:

Agentes Precursores	Agentes Reductores	
Ni, Pd, Co...	H_2	CH_3OH
PdCl_2	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	H_2O_2
H_2PtCl_6	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$	Na_2CO_3
K_2PtCl_4	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	NaOH
AgNO_3	CO	HCHO
AgClO_4	P	NaBH_4
HAuCl_4		NH_4^+
RhCl_3		

Tabla 2.1 Agentes reductores y precursores más comunes.

2.4.2 Nucleación y crecimiento de nanopartículas

Existen dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. La nucleación heterogénea se observa en la síntesis por CVD descrita anteriormente, en esa interviene una superficie

ajena al material que funciona como centro de nucleación y donde los clusters se aglomeran para posteriormente crecer y formar el material. La nucleación homogénea se da cuando los centros de nucleación están compuestos por el mismo material que se pretende crecer. En caso de la química coloidal y la síntesis de nanopartículas metálicas el mecanismo que impera es la nucleación homogénea.

Para hacer un análisis de los centros de nucleación se parte de variables termodinámicas [22]. El modelo más común es el que toma la energía libre del cluster y supone clusters esféricos:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_V| + 4\pi r^2 \gamma$$

Ec. 2-12

Donde r es el radio del cluster, ΔG_V es la diferencia de energías libres por unidad de volumen entre las fases antigua y nueva y γ es la energía superficial por unidad de área. Esta ecuación también puede expresarse en términos de la cantidad de átomos:

$$\Delta G = -nk_B T \cdot \ln\left(\frac{x}{x^{sat}}\right) + \sigma b n^{2/3}$$

Ec. 2-13

Donde k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura, σ es la tensión superficial, b es un factor geométrico, y x/x^{sat} es la supersaturación de la solución, donde x es la fracción molar de la especie en la solución y x^{sat} es la fracción molar de saturación.

Dado que existe una energía de atracción negativa (debido a los enlaces) y una energía repulsiva positiva (debido a la superficie) existe un punto donde la energía llega a un máximo (figura 2.15) o un punto de equilibrio, este punto ocurre a un radio r^* al cual se le conoce como radio crítico [23]. Los clusters con radio menor serán inestables y no

propiciarán el crecimiento del material, mientras que un cluster mayor será lo suficientemente estable para funcionar como centro de nucleación del material.

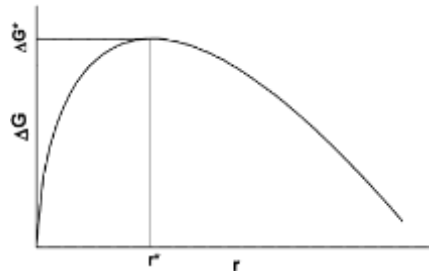


Figura 2.15. Dependencia del radio del núcleo del cluster con la energía libre, tomado de Ref. [23].

Una forma simple y comprensible de explicar el crecimiento de la partícula es usando el modelo de LaMer (figura 2.16) [24]. Si bien es un modelo viejo y para el caso particular de metales de transición se ha demostrado la existencia de otros fenómenos como la maduración de Ostwald [25] y la aparición de partículas secundarias por agregación [26], el modelo de LaMer explica satisfactoriamente la formación y el crecimiento de nanopartículas en un sistema coloidal.

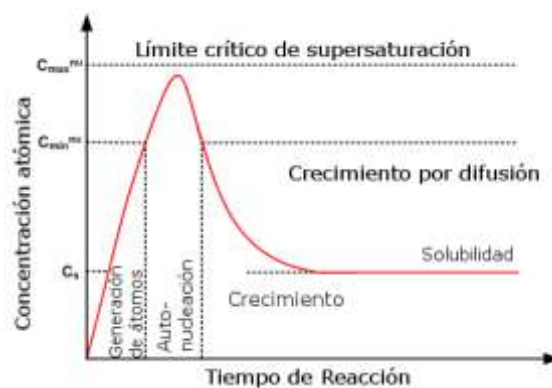


Figura 2.16. Modelo de LaMer para el crecimiento de nanopartículas, tomado de Ref. [24].

Como se puede ver en la figura 2.16 inicialmente hay un incremento en la concentración por la inserción del reactivo precursor hasta llegar a un punto crítico conocido como nivel de supersaturación. Posteriormente, en este nivel de concentración ocurre la “auto-

nucleación” o nucleación homogénea descrita recientemente, esta fase comúnmente se le conoce como “nucleación explosiva” (o de “burst”). La formación de nuevos núcleos y los núcleos existentes compiten por quien consume los reactivos precursores, la nucleación de burst permite que los núcleos existentes consuman más rápido el reactivo, de tal manera que no se permite la formación de nuevos núcleos. El crecimiento de la partícula se da por difusión del material en el solvente. La concentración entonces baja hasta llegar a un punto determinado por la solubilidad del material, en este momento, la síntesis del material ha terminado.

2.4.3 Surfactantes y funcionalización

Una nanopartícula inmersa en un sistema coloidal es susceptible a sufrir agregación, coalescencia o degradación entre otros fenómenos causados por la inestabilidad característica de una nanopartícula. Esta inestabilidad se debe que la mayoría de los átomos que forman una nanopartícula residen en la superficie, lo que la convierte en una superficie reactiva y, por lo tanto, inestable. Para evitar estos fenómenos lo más común y recomendable es pasivar la superficie activa de las nanopartículas. Las formas más comunes de pasivar una partícula coloidal son creando un sistema “core-shell” [27] y por surfactantes (figura 2.17).

Un surfactante es una molécula orgánica que interactúa con la superficie de la nanopartícula [28]. Esta molécula consiste en una cola hidrófoba (comúnmente un hidrocarburo) y una cabeza que consiste en un grupo funcional polar e hidrofílico el cual puede ser iónico o no-iónico.

Como se puede ver en la figura 2.17, la cabeza o la cola de un surfactante es afín a la superficie de la nanopartícula, mientras que la parte opuesta es soluble en el medio. Como consecuencia, la superficie queda pasivada y, al mismo tiempo, la partícula se vuelve dispersable en el medio.



Figura 2.17. Nanopartícula funcionalizada por surfactantes

Las nanopartículas metálicas usan diferentes surfactantes dependiendo del tipo de medio en donde se pretenda dispersar. Entre los más usados en medios orgánicos se encuentran: el óxido de trioctilfosfina (TOPO) [29], el trifenilfosfina (TPP) [30], el 1-dodecanotiol [31] y el bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) [32]. Sus estructuras son ilustradas en la figura 2.18.

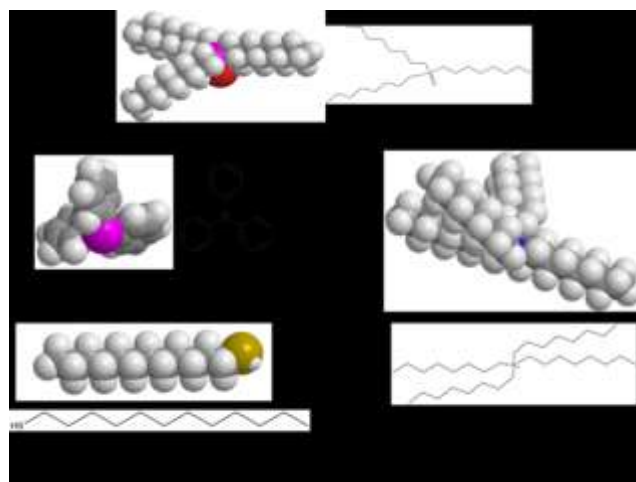


Figura 2.18. Principales surfactantes usados en nanopartículas de oro dispersas en medios orgánicos.

2.5 Técnicas de Caracterización

2.5.1 Microscopia Electrónica

Las microscopias electrónicas ya sea de transmisión (TEM) o de barrido (SEM) funcionan al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra [33]. Dado que la energía cinética de los electrones es alta, se generan señales secundarias (figura 2.19) las cuales dan la información de la muestra.

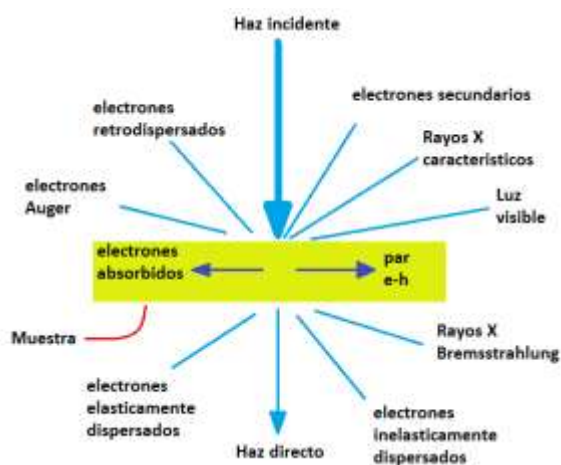


Figura 2.19. Señales presentes en un microscopio electrónico.

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM), un haz de electrones de alta energía (comúnmente 100 ó 200 kV) incide sobre una muestra delgada. Los electrones atraviesan la muestra interactuando con ella y al hacerlo ocurren fenómenos de difracción y dispersiones elásticas e inelásticas. La imagen es formada a partir de los electrones transmitidos y difractados y proyectada en una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD.

2.5.2 Espectroscopia Raman

La dispersión Raman [34] es la dispersión inelástica de la luz debido a cuasipartículas llamadas fonones o, dicho de otra forma, por las vibraciones de la red.

En un análisis por Raman se hace incidir un haz de luz monocromática a una frecuencia ν_0 . De aquí puede ocurrir cualquiera de estos casos principalmente:

- La mayoría de estos fotones atraviesan la muestra o se dispersan a la misma energía en la que incidieron y se tiene una dispersión elástica o de Rayleigh.
- Los fotones que tienen suficiente energía pueden excitar un electrón y llevarlo de la banda de valencia a la banda de conducción, al relajarse el electrón emitirá un fotón de la misma energía de la banda prohibida y se tendrá fotoluminiscencia.
- El fotón excita al electrón pero la energía no es suficiente para llevarlo a la banda de conducción. Este va a un nivel prohibido y lo abandona inmediatamente, en el proceso el electrón interactúa con las vibraciones de las moléculas y/o enlaces del material (fonones) lo que causa que cuando el electrón se relaja llega a un nivel de energía diferente al inicial. Esta diferencia de energía corresponde a la frecuencia de los fonones y esta frecuencia solamente depende del tipo de material y los enlaces entre sus átomos. A este caso se le conoce como efecto Raman.

El espectro Raman se explica a partir de este último fenómeno mencionado.

Generalmente observamos el espectro Raman por este último fotón cuya energía es menor a la del fotón incidente. Al medir la intensidad del fotón y la frecuencia del mismo se genera el espectro Raman con lo cual se puede obtener una confiable medida de las frecuencias de los fonones.

De acuerdo con las mediciones de las frecuencias de los fonones, se puede deducir que fonones son emitidos durante la relajación del electrón y estos pueden ser uno, dos o más, y

se le da el nombre, respectivamente, proceso Raman de un-fonón, dos-fonones y multi-fonón. El orden en el evento de dispersión se da por su número en la secuencia total de eventos. La dispersión Raman de primer orden involucra un solo fonón.

En el grafito la llamada banda G, correspondiente a la vibración en el enlace σ y ubicada en 1582 cm^{-1} , es el único evento de primer orden [35]. En los SWNT la banda G se localiza alrededor de 1580 cm^{-1} y adicionalmente existe un modo de vibración llamado Radial Breathing Mode (RBM) que corresponde a todos los átomos vibrando en fase en la dirección radial del tubo. Este modo se ubica entre los 100 y 500 cm^{-1} y solo está presente en los SWNT. La posición de este modo depende del diámetro del nanotubo de acuerdo a la ecuación 2-14 donde d_t es el diámetro del nanotubo y C es una constante cuyo valor va de acuerdo al substrato donde se encuentre el nanotubo [36].

$$\omega_{RBM} (\text{cm}^{-1}) = \frac{C}{d_t}$$

Ec. 2-14

Los eventos Raman de segundo orden consisten en: un evento de dispersión de dos fonones o un evento de un fonón y una dispersión elástica. En el caso de un evento de dos fonones se puede tener, a su vez, los mismos modos de vibración (sobretonos) o diferentes modos de vibración (combinación de modos). Los dos eventos de dispersión se pueden dar ya sea por defectos en el cristal o por una dispersión inelástica al emitir un fonón.

En los materiales gráficos los eventos de dispersión de segundo orden más representativos que se manifiestan en un espectro Raman son los llamados banda D (en 1350 cm^{-1}) y su sobretono, la banda G' (en 2700 cm^{-1}).

2.5.3 UV-vis y el plasmón superficial

El estudio y caracterización de nanopartículas metálicas se hace principalmente a través de sus propiedades ópticas. En este trabajo nos concentramos principalmente en el estudio del plasmón superficial.

Los metales se distinguen por sus electrones cuasi-libres en su estado basal, lo que significa que ellos no están unidos a un solo átomo sino que están confinados al conjunto entero de átomos que conforman el metal a través de su superficie. Estos electrones son responsables de las características ópticas y eléctricas de los metales.

Cualitativamente estos electrones se comportan como un gas cargado eléctricamente (plasma) el cual puede ser excitado para dar paso a ondas de plasma. Los cuantos de este plasma se conocen como plasmones y existen dos tipos: superficiales que ocurren por la interacción de la superficie y el medio dieléctrico que envuelve el material y volumétricos que ocurren dentro del material.

En los materiales nanométricos la distinción entre un plasmón superficial y uno volumétrico desaparece pues todo se considera superficial. Cuando un fotón interactúa con una partícula este es capaz de penetrar en todo el volumen y, por lo tanto, se considera que todos los átomos y los electrones libres son excitados. Las cargas eléctricas se acumulan y alinean de acuerdo al campo eléctrico de la luz; esto genera un dipolo que a su vez forma un campo eléctrico que se opone al campo de la luz (figura 2.20). Esto tiene un comportamiento oscilatorio y la frecuencia de esta oscilación depende de la masa efectiva de los electrones, la geometría de la partícula, el tamaño de la misma, el medio dieléctrico que la rodea y, en menor medida, si esta partícula se encuentra lejos o cerca de otra nanopartícula (a esto se le conoce como campo cercano y lejano) [37].

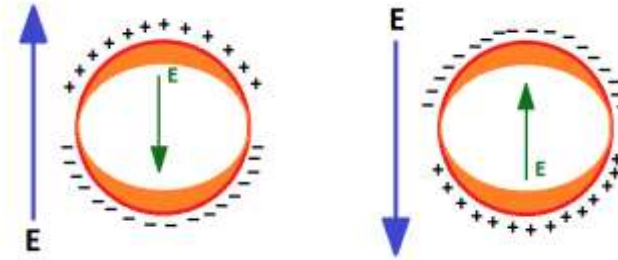


Figura 2.20 Las cargas eléctricas se alinean de acuerdo al campo eléctrico.

En un espectro de absorbancia del UV-vis esto se manifiesta como un máximo en la longitud de onda donde la luz entra en resonancia con la frecuencia de oscilación. A esto se le conoce como resonancia del plasmón superficial. Un espectro con dos máximos indica dos modos de oscilación: transversal y longitudinal. Esta diferencia de modos solo es posible en una partícula en forma de barra (nanorods) [38].

Una forma de describir cualitativamente este fenómeno es a partir de una aproximación cuasi-estática [39]. En esta aproximación se toma en cuenta las constantes dieléctricas de los materiales involucrados (metal, medio, surfactante). La polarizabilidad α_i de una partícula elipsoidal metálica paralela al eje “i” se puede describir de acuerdo a la ecuación 2-15.

$$\alpha_i = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\epsilon_m - \epsilon_e}{\epsilon_e + A_i [\epsilon_m - \epsilon_e]}$$

Ec. 2-15

Donde ϵ_m y ϵ_e son las constantes dieléctricas dependientes de la frecuencia del metal y del medio que lo rodea respectivamente. La ecuación 2.15 considera que la partícula tiene forma elipsoidal. Las variables a, b y c representan los medios ejes del elipsoide y A_i es una constante de forma o de polarización del material. Para el caso de una partícula esférica $a = b = c$ y $A_i = 1/3$.

2.6 Referencias

1. McMurry, J., *Química orgánica*. 2008: Cengage Learning.
2. McKelvey, J.P., *Solid state and semiconductor physics*. Harper's physics series, ed. H.s.p. series. 1966: Malabar, Fla. : R.E. Krieger.
3. Reich, S., et al., *Tight-binding description of graphene*. Physical Review B, 2002. **66**(3): p. 035412.
4. Deacon, R.S., et al., *Cyclotron resonance study of the electron and hole velocity in graphene monolayers*. Physical Review B, 2007. **76**(8): p. 081406.
5. O'Connell, M., *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, in Taylor & Francis Group, T.F. Group, Editor. 2006, CRC Press. p. 360.
6. F. Ducastelle, X.B., J.-M. Bonard, J.-Ch. Charlier, *Electronic Structure, in Understanding Carbon Nanotubes*. 2006, Springer Berlin Heidelberg.
7. Pierson, H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition*. 2nd ed. 199: William Andrew Inc. 506.
8. Machlin, E., *An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science: 3rd Edition*. 3 ed. 2010: Elsevier Science.
9. Wang, J.-T., D. Wei Zhang, and J.-Y. Shen, *Modern thermodynamics in CVD of hard materials*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001. **19**(4-6): p. 461-466.
10. Massey, B.S. and J. Ward-Smith, *Mechanics of Fluids*. Mechanics of Series. Vol. v. 1. 1998: Stanley Thornes.
11. Hitchman, M.L., *A consideration of the effect of the thermal boundary layer on CVD growth rates*. Journal of Crystal Growth, 1980. **48**(3): p. 394-402.
12. Coltrin, M.E., R.J. Kee, and J.A. Miller, *A Mathematical Model of the Coupled Fluid Mechanics and Chemical Kinetics in a Chemical Vapor Deposition Reactor*. Journal of The Electrochemical Society, 1984. **131**(2): p. 425-434.
13. Bhaviripudi, S., et al., *Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst*. Nano Letters, 2010. **10**(10): p. 4128-4133.

14. Bales, G.S., A.C. Redfield, and A. Zangwill, *Growth Dynamics of Chemical Vapor Deposition*. Physical Review Letters, 1989. **62**(7): p. 776-779.
15. Jaynes, D.B. and A.S. Rogowski, *Applicability of Fick's Law to Gas Diffusion I*. Soil Sci. Soc. Am. J., 1983. **47**(3): p. 425-430.
16. Rosenberger, F., *Boundary layers in crystal growth -Facts and fancy*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 1993. **26**(0): p. 87-98.
17. de Croon, M.H.J.M. and L.J. Giling, *Chemical Boundary Layers in CVD: I . Irreversible Reactions*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(9): p. 2867-2876.
18. Claassen, W.A.P. and J. Bloem, *Rate-determining reactions and surface species in CVD of silicon: II. The SiH₂Cl₂-H₂-N₂-HCL system*. Journal of Crystal Growth, 1980. **50**(4): p. 807-815.
19. Little, R., *Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth*. Journal of Cluster Science, 2003. **14**(2): p. 135-185.
20. Holmberg, K., *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Vol. 1. 2002: Wiley.
21. Holmberg, K., *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Vol. 2. 2002: Wiley.
22. Robb, D.T. and V. Privman, *Model of Nanocrystal Formation in Solution by Burst Nucleation and Diffusional Growth*. Langmuir, 2007. **24**(1): p. 26-35.
23. Finney, E.E. and R.G. Finke, *Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **317**(2): p. 351-374.
24. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
25. Silvert, P.-Y., R. Herrera-Urbina, and K. Tekaiia-Elhsissen, *Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(2): p. 293-299.

26. Park, J., V. Privman, and E. Matijević, *Model of Formation of Monodispersed Colloids†*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(47): p. 11630-11635.
27. Carpenter, E.E., et al., *Passivated Iron as Core–Shell Nanoparticles*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(17): p. 3245-3246.
28. Goodwin, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: An Introduction*. 2004: Wiley.
29. Shevchenko, E.V., et al., *Gold/Iron Oxide Core/Hollow-Shell Nanoparticles*. Advanced Materials, 2008. **20**(22): p. 4323-4329.
30. Huang, H. and X. Yang, *Synthesis of Chitosan-Stabilized Gold Nanoparticles in the Absence/Presence of Tripolyphosphate*. Biomacromolecules, 2004. **5**(6): p. 2340-2346.
31. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994. **0**(7): p. 801-802.
32. Cheng, W. and E. Wang, *Size-Dependent Phase Transfer of Gold Nanoparticles from Water into Toluene by Tetraoctylammonium Cations: A Wholly Electrostatic Interaction*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **108**(1): p. 24-26.
33. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2009: Springer.
34. Long, D.A., *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. 2002: Wiley.
35. Reich, S. and C. Thomsen, *Raman spectroscopy of graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004. **362**(1824): p. 2271-2288.
36. Jorio, A., et al., *Structural (n, m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering*. Physical Review Letters, 2001. **86**(6): p. 1118-1121.
37. Prasad, P.N., *Nanophotonics*. 2004: Wiley.

38. Pérez-Juste, J., et al., *Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2005. **249**(17–18): p. 1870-1901.
39. Brongersma, M.L. and P.G. Kik, *NEAR-FIELD AND FAR-FIELD PROPERTIES OF NANOPARTICLE ARRAYS*, in *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer, Editor. 2010, Springer.

Capítulo 3.

Experimentación

3.1 Síntesis de nanopartículas metálicas

3.1.1 Síntesis de Oro

La síntesis de nanopartículas de oro se realizó mediante un proceso similar al usado por Matthew N. Martin et al. [1] aunque también se exploró el método de Turkevich [2]. Se partió de 15 ml de agua sometida a agitación magnética a la cual se le agregó 0.6 ml de una solución acuosa 0.05 M de NaBH_4 y posteriormente se agregó 0.1 ml de solución acuosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M. El color del líquido cambio inmediatamente a un rojo fuerte indicando la formación de nanopartículas de oro. Si bien este coloide en fase acuosa ya presentaba las nanopartículas de oro necesarias para realizar la síntesis de nanotubos de carbono poseía también subproductos indeseables de la reacción. La eliminación de estos subproductos se hizo mediante una transferencia de fase. Sin embargo, cabe destacar que algunos experimentos posteriores se realizaron con este coloide en fase acuosa.

Para realizar la transferencia de fase se agregaron 7 ml de acetona y se agitó vigorosamente. Posteriormente se le agregaron 12 ml de hexano y 10 gotas de 1-Dodecanotiol (DDT) y se agito por 1 minuto. Esta mezcla se dejó reposar aproximadamente 20 minutos. Durante este periodo se notó como se separaban dos fases: acuosa (transparente) y orgánica (color vino). Al tomar solo la fase orgánica se obtuvieron las nanopartículas de oro funcionalizadas con DDT.

3.1.2 Maduración digestiva de nanopartículas de oro

La maduración digestiva es un proceso que ayuda a reducir el tamaño de las nanopartículas y mejorar la monodispersidad de la mismas. Este proceso básicamente consiste en realizar un reflujo del coloide en fase orgánica con un exceso de surfactante [3].

Se tomaron 30 ml de coloide en fase orgánica y se le agregaron 3 ml de DDT y bajo agitación magnética se calentó hasta el punto de ebullición. Se mantuvo en este punto por 5 horas tomando cada 60 minutos una muestra para observar la evolución del proceso. El reflujo es representado en la figura 3.1.

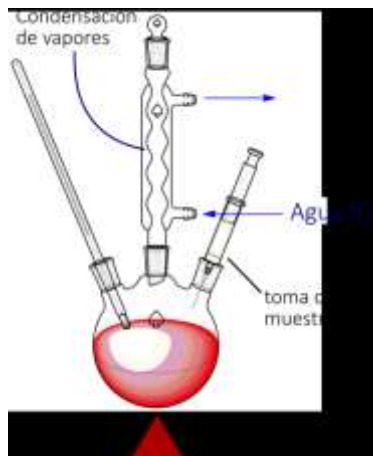


Figura 3.1. Maduración digestiva

3.1.3 Depósito de oro en Substratos por goteo

Para realizar el depósito por goteo fue necesario dejar que se evapore el coloide en fase orgánica a temperatura ambiente y una vez que este se haya eliminado se redispersó el sólido restante con unas gotas de tolueno para obtener una tinta.

Como sustratos se usaron silicio, cuarzo y cobre, los cuales se limpiaron con una solución piraña (a excepción del cobre que se limpió con alcoholes y acetona) para luego tratarlos con una solución 1 % de lauril sulfato de sodio (LSS). Este tratamiento dejaba moléculas de LSS sobre la superficie volviéndola hidrófoba y afin a solventes orgánicos (como hexano o tolueno) y lista para aceptar grupos CH_3 presentes en el DDT lo cual hace posible la impregnación de las partículas de oro en medio orgánico sobre la superficie.

La tinta obtenida fue goteada en los sustratos mencionados y después se dejó en el ambiente para que el tolueno se evapore, el resultado fue que partículas de oro se depositaron sobre la superficie.

3.1.4 Electrodeposición de nanopartículas de oro

Se han hecho trabajos en los que aplicando voltaje y/o campos eléctricos a una muestra coloidal se logran depósitos uniformes de oro en superficies ya sea conductoras o aislantes [4, 5]. Aquí se toman esas ideas para impregnar nuestras nanopartículas en un sustrato de cobre con la finalidad de tener un sistema de partículas capaces de soportar las condiciones existentes en el reactor de CVD.

Primeramente partimos de un coloide de oro en fase acuosa sin funcionalizar y se sumergieron en él una placa de carbono y una de cobre (figura 3.2) a estas placas se les aplico un voltaje de corriente directa polarizando negativamente la placa de carbono y positivamente la de cobre, evitando el contacto de ambas placas para suprimir corto circuitos.

Se mantuvo el voltaje por 30 minutos aproximadamente y posteriormente se desconectó la fuente de energía. Cabe aclarar que este proceso se pudo hacer hasta tres veces, después de eso el coloide se degrada y queda un polvo negro residual precipitado.

Como resultado las nanopartículas de oro se impregnaron en la superficie de la placa de cobre. Los resultados se muestran en la siguiente sección.

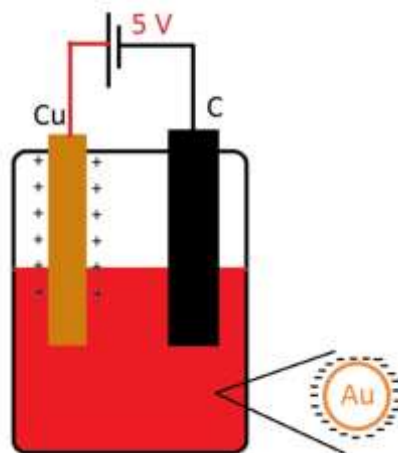


Figura 3.2 Electrodeposición de nanopartículas de oro

3.1.5 Depósito por bicapas polímero-oro

Primeramente se preparó una solución de Policloruro de dialildimetilamonio (PDDA) agregando 0.6 ml de este polímero en 30 ml de agua, manteniendo agitación magnética por 20 minutos y a temperatura ambiente.

Las nanopartículas se prepararon en la forma descrita en la sección 3.1.1, con la diferencia de que esta vez la síntesis se realizó a una temperatura cercana a la ebullición del agua. Una vez realizada la reacción, sin bajar la temperatura ni quitar la agitación, se agregan 6 gotas de ácido tioglicólico (TGA) y se deja agitando por un minuto. El color cambia de rojo a púrpura.

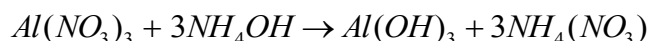
Una vez preparado el coloide se tomaron 10 ml y se disolvieron en 20 ml de agua. Esta nueva mezcla se usó para el depósito de las nanopartículas.

A continuación, se sumergió un substrato de silicio en la solución de PDDA por 20 minutos, se retiró de la solución y se limpió con agua desionizada y se secaba con nitrógeno. Posteriormente se sumergió la muestra sobre el coloide preparado con TGA también por 20 minutos y después se enjuagó con agua. Esto se hace repetidas veces; a cada repetición le llamamos bicapa de oro/PDDA. Cabe mencionar que antes de realizar las bicapas sobre silicio se hicieron varias pruebas con vidrio con el fin de observar la evolución del depósito.

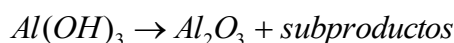
3.1.6 Depósito de nanopartículas de oro sobre alúmina por el proceso de Bayer

El proceso de Bayer [6] es una serie de pasos desarrollados y patentados por Karl Josef Bayer hace más de 100 años, utilizado para refinar la bauxita para obtener óxido de aluminio puro el cual es un precursor para la obtención del aluminio metálico. En este trabajo se usaron algunos de esos pasos para obtener alúmina mientras que al mismo tiempo se le impregnaban nanopartículas de oro.

Se partió de una solución de 1 g de nitrato de aluminio en 30 ml de agua a la cual se le agregó 0.5 ml de hidróxido de amonio para obtener la siguiente reacción:



Al producto resultante se le agregaron 2 ml del coloide en fase acuosa y se dejó agitar por unos minutos. Después se calentó con el fin de evaporar poco a poco toda el agua hasta obtener una pasta. Esta pasta fue calentada a 200 – 700 °C con el fin de obtener la siguiente reacción:



El resultado fue molido en un mortero para obtener un polvo purpura el cual se colocó dentro del CVD.

Esta técnica se repitió para FeCl_3 como catalizador en donde se sustituyó el oro por 2 ml de una solución 50 mM de dicha sal en agua. El resto del proceso fue el mismo.

3.1.7 Impregnación de nanopartículas en polvos de alúmina

Se tomaron 4 ml del coloide y se dispersaron en 30 ml de metanol, a esta mezcla se le agregó 1 g de alúmina y se mantuvo bajo fuerte agitación magnética por 3 horas, pasado ese tiempo se elevó la temperatura a 60 °C y se mantuvo la agitación hasta evaporar por completo el solvente. El sólido residual se calentó a 150 – 400 °C por 3 horas.

3.2 Preparación de sales para catálisis

Basándose en estudios donde se usan sales metálicas u óxidos metálicos en vez de usar nanopartículas metálicas como catalizadores y centros de nucleación [7-9], se decidió usar sales con metales de transición soportadas en polvos alúmina para la síntesis de nanoestructuras de carbono, la ventaja de este método es la facilidad con la que se puede realizar la síntesis mientras que tiene la desventaja de que se pierde control de tamaño en las estructuras sintetizadas.

Las sales usadas fueron las siguientes:

- Cloruro férrico (III) – FeCl_3 .
- Molibdato de Amonio - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
- Nitrato de cobalto – $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$.

Primeramente, se tomaron 30 ml de metanol y se le agregaron 250 mg de alguna de las sales mencionadas. La mezcla se agitó levemente hasta disolver la sal. A esta solución se le agregó 1 g de alúmina y se agitó magnéticamente por 3 horas. Pasado este tiempo se elevó

la temperatura a 60 °C hasta evaporar por completo el solvente. Es importante mantener siempre la agitación magnética.

El sólido obtenido se calienta en aire a 150 °C por 3 horas y el resultado son polvos finos que se usarán para el crecimiento de los nanotubos de carbono.

3.3 Deposito químico en fase de vapor (CVD)

La figura 3.3 muestra los aspectos básicos del equipo CVD usado en la síntesis. El equipo consiste de dos tubos concéntricos de cuarzo, dentro del tubo interior (2'' de diámetro) se encuentra una base de grafito donde se coloca el sustrato o, en nuestro caso, el catalizador. En este tubo fluyen gases (no necesariamente de manera simultánea) de argón e hidrógeno (que juegan el papel de gas portador y activan a los catalizadores) y metano (gas precursor). En el tubo exterior se encuentra la fuente de calor: una resistencia de grafito que cubre la zona donde se encuentra la base para el sustrato. En este tubo se hace fluir nitrógeno (2 lt/min) con el objetivo de eliminar cualquier rastro de oxígeno en el tubo y evitar dañar a la resistencia. La construcción así como la puesta en marcha de este equipo fue gracias al Dr. Victor Sanchez de la Sección de Electrónica del Estado Sólido a quien le agradecemos por su ayuda.

Inicialmente se realizaron diversos experimentos de depósitos en CVD probando diferentes flujos de gases y diferentes temperaturas con el fin de encontrar las condiciones óptimas de depósito (sin embargo cabe destacar que los flujos de argón nunca se modificaron). Estas condiciones se especificaran en el siguiente capítulo mientras que el proceso definitivo, es decir, el óptimo, se describe a continuación.

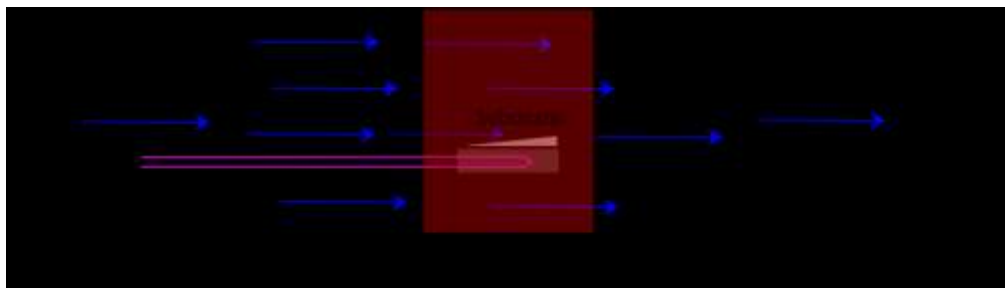


Figura 3.3 Reactor CVD

La secuencia de depósito fue básicamente igual (una vez encontrando las mejores condiciones de depósito) en todas las síntesis salvo por el tipo de catalizador usado. Esta secuencia se resume en la figura 3.4. El depósito inicia con un flujo de 424 ml/min de argón a temperatura ambiente por 15 minutos, esto despejará el reactor de oxígeno y dejará un ambiente inerte en la cámara de reacción. Pasados los 15 minutos se sube la temperatura a 800 °C manteniendo el flujo de argón, estas condiciones se mantuvieron 30 minutos. Pasado este tiempo se detuvo el flujo de argón y se abre uno de 420 ml/min de hidrógeno y se sube la temperatura a 900 °C. Después de 30 minutos se abre un flujo de 50 ml/min de metano y se mantiene por 30 minutos para después dejar solo el hidrógeno por otros 30 minutos. Terminada la secuencia se cierra el hidrógeno y se abre nuevamente un flujo de 424 ml/min de argón y se baja la temperatura a una velocidad aproximada de 15 °C/min. Una vez que se llega a la temperatura ambiente se cierran todos los flujos y se retira la muestra del reactor.

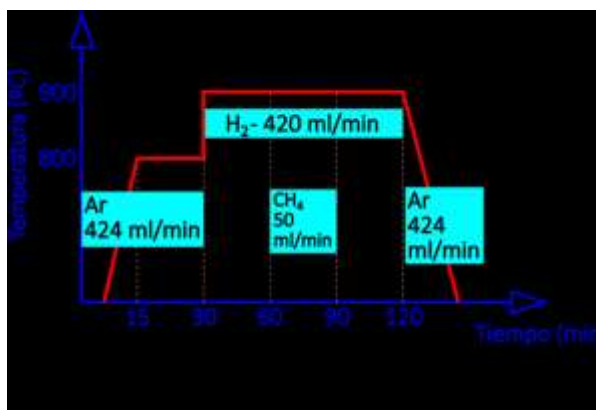


Figura 3.4 Secuencia de depósito CVD

Los catalizadores usados en estos procesos fueron:

- Oro en alúmina
- FeCl₃ en alúmina
- Nitrato de Cobalto en alúmina
- (NH₄)₆Mo₇O₂₄ en alúmina
- Óxido de hierro
- Oro en cobre
- Oro en silicio
- Oro en Cuarzo

3.4 Caracterización

Las técnicas de caracterización usadas fueron TEM, SEM, UV-Vis y Raman principalmente.

3.4.1 UV-Vis

La técnica de UV-Vis se usó principalmente para determinar la posición del plasmón superficial en las nanopartículas metálicas pues este nos da información sobre el tamaño y morfología de la partícula. Esta técnica se basa principalmente en atravesar un haz de luz de longitudes de onda e intensidad I_0 conocidas por la muestra y medir la intensidad I de luz transmitida. La diferencia en ambas intensidades nos da información sobre la cantidad de luz absorbida por la muestra. Al hacer un barrido de longitudes de onda entre 300 nm y 1100 nm se obtiene el espectro de absorbancia de la muestra.

Para medir los coloides de oro y plata se pusieron en una celda de cuarzo la cual se coloca en el espectrofotómetro (figura 3.5) y al lado se coloca una referencia la cual contiene el solvente en el cual las nanopartículas están inmersas.

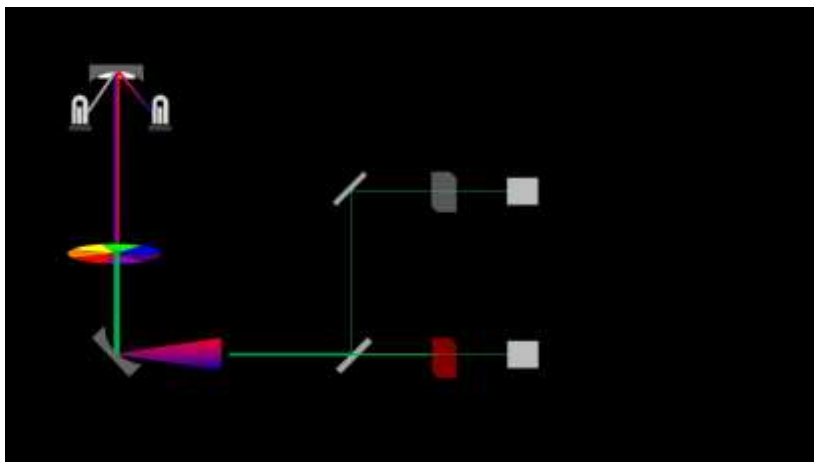


Figura 3.5 Diagrama básico de un espectrofotómetro

Se midieron las siguientes muestras:

- Oro con citrato de sodio
- Oro en agua con borohidruro de sodio
- Oro en agua con ácido tioglicólico (TGA)
- Oro en hexano con dodecanotiol (DDT)
- Oro autoensamblado con TGA-PPDA
- Plata en hexano

3.4.2 Raman

La espectroscopia Raman (figura 3.6) fue usada para caracterizar las nanoestructuras de carbono. En esta técnica se incide una luz láser sobre la muestra y recoge la luz dispersada, en un detector el cual nos entrega el espectro deseado (Una mejor explicación se expone en

la sección anterior). De esta información se puede determinar el tipo de material así como su estructura. La preparación de la muestra no requirió ningún tratamiento especial, bastaba con colocar el material sin procesar, ya sea en un sustrato o en forma de polvo, sobre el portamuestras del equipo.

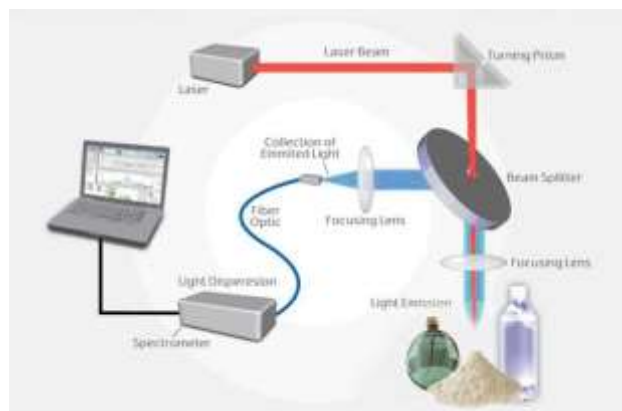


Figura 3.6 Esquema básico de un equipo de espectroscopia Raman

En el carbono todas las señales posibles se muestran en la tabla 3.1 [10]. De todas ellas las que son de nuestro interés son las bandas G, D y RBM. La banda G indica los enlaces σ de orbitales sp^2 , es decir, grafito; la banda D es síntoma de desajustes o cualquier defecto en la red y la RBM da testimonio de nanotubos de una sola pared (SWNT).

Name ^b	ω (cm ⁻¹)	Res. ^c	$d\omega/dE_L$ ^d	Notes ^e
iTA	288	DR1	129	iTA mode, intravalley scattering ($q = 2k$)
LA	453	DR1	216	LA mode, intravalley scattering ($q = 2k$)
RBM	$248/d_r$	SR	0	Nanotube only, vibration of radius
IFM ⁻	750	DR2	-220	Combination mode σ TO-LA ($q = 2k$) ^h
σ TO	860	DR1	0	IR-active mode in graphite
IFM ⁺	960	DR2	180	Combination mode σ TO + LA ($q = 2k$) ^h
D	1350	DR1	53	LO or iTO mode, intervalley scattering ($q = 2k$)
LO	1450	DR1	0	LO mode, intervalley scattering ($q = 0$)
BWF ^f	1550	SR	0	Plasmon mode, only metallic carbons
G	1582	SR	0	Raman active mode of graphite ^g
M ⁻	1732	DR2	-26	overtone of σ TO mode ($q = 2k$)
M ⁺	1755	DR2	0	overtone of σ TO mode ($q = 0$)
iTOLA	1950	DR2	230	combination mode of iTO and LA
G'	2700	DR2	106	overtone of D mode
2LO	2900	DR2	0	overtone of LO mode
2G	3180	DR2	0	overtone of G mode

Tabla 3.1 Señales Raman en el grafito y nanotubos de carbono. Tomado de Ref. [10]

3.4.3 TEM y SEM

La caracterización por TEM se realizó usando un microscopio JEOL 2010 con filamento de tungsteno usando un voltaje de aceleración de 200 kV. Se usaron rejillas de cobre de 3 mm para colocar las muestras. Los coloides fueron goteados en estas rejillas y después se les dejó un tiempo expuestos en campanas de extracción hasta que todo rastro de líquido se hubo evaporado. Las muestras de nanoestructuras de carbono fueron solamente incrustadas por contacto en las rejillas.

De esta técnica se pudo obtener además el espectro de difracción de electrones el cual fue sumamente útil al momento de determinar la estructura cristalina de las nanopartículas metálicas como de las nanoestructuras de carbono.

La caracterización por SEM fue básicamente igual a la de TEM. Se usó un microscopio *Auguria* con filamento de hexaboruro de lantano. Los voltajes de aceleración variaron desde 5 hasta 20 kV, dependiendo de las condiciones de la muestra y el tipo de información deseada. Adicionalmente, se obtuvieron espectroscopias de energía dispersa (EDS) la cual no dio información de la composición química del material.

3.5 Referencias

1. Martin, M.N., et al., *Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly*. Langmuir, 2010. **26**(10): p. 7410-7417.
2. Kimling, J., et al., *Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(32): p. 15700-15707.
3. Prasad, B.L.V., et al., *Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length*. Langmuir, 2002. **18**(20): p. 7515-7520.

4. Wang, K. and J.P.W. Stark, *Deposition of colloidal gold nanoparticles by fully pulsed-voltage-controlled electrohydrodynamic atomisation*. Journal of Nanoparticle Research, 2010. **12**(3): p. 707-711.
5. Chandrasekharan, N. and P.V. Kamat, *Assembling Gold Nanoparticles as Nanostructured Films Using an Electrophoretic Approach*. Nano Letters, 2000. **1**(2): p. 67-70.
6. Hind, A.R., S.K. Bhargava, and S.C. Grocott, *The surface chemistry of Bayer process solids: a review*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **146**(1-3): p. 359-374.
7. Harutyunyan, A.R., et al., *CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under "Soft" Conditions*. Nano Letters, 2002. **2**(5): p. 525-530.
8. Kong, J., A.M. Cassell, and H. Dai, *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 1998. **292**(4-6): p. 567-574.
9. He, C., et al., *Carbon nanotubes and onions from methane decomposition using Ni/Al catalysts*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**(1): p. 109-115.
10. Dresselhaus, M.S., et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports, 2005. **409**(2): p. 47-99.

Capítulo 4. Discusión de resultados

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diversas técnicas. Las nanopartículas metálicas se caracterizaron por UV-vis, SEM y TEM para apreciar las propiedades ópticas y morfológicas del material, así como su comportamiento bajo tratamientos de funcionalización y maduración digestiva. En algunos casos se utilizó la técnica de difracción de electrones para determinar la cristalinidad del material.

Por otra parte, la espectroscopia Raman, TEM y SEM se utilizaron para estudiar las propiedades estructurales y morfológicas de las nanoestructuras de carbono. En algunos casos el material y el equipo permitieron obtener imágenes TEM en alta resolución (HRTEM) lo que nos permitió medir distancias interplanares. La espectroscopia Raman fue usada para identificar los modos de vibración D y G los cuales indican la presencia de material grafitico así como la calidad cristalina del material.

En este capítulo se muestra el análisis de los resultados de esta caracterización. Para efectos del análisis, el presente capítulo se dividió en dos partes. La primera parte incluye los resultados de la caracterización de los catalizadores. En la segunda parte se considera la caracterización de las nanoestructuras de carbono. El orden de la presentación se eligió considerando el tipo de catalizador usado en la síntesis para ilustrar de la mejor manera las bondades y limitaciones del catalizador.

4.1 Estabilidad de nanopartículas de oro

Se ha reportado que las nanopartículas metálicas en medios acuosos presentan una carga eléctrica superficial (negativa, en el caso de oro) que genera fuerzas de repulsión entre las partículas [1]. Esta fuerza de repulsión contrarresta el efecto de atracción de las fuerzas van der Waals estabilizando al coloide contra la posible agregación.

La figura 4.1a muestra el coloide inmediatamente después de la síntesis y sin funcionalizar, la primer señal de que se tiene un coloide de oro es su característico color rojo intenso de la solución. Sin embargo, con el paso de las horas se aprecia visualmente un cambio en la coloración del coloide (figura 4.1b) indicando que las partículas están cambiando de tamaño y forma debido a los fenómenos de aglomeración, coalescencia y maduración de Ostwald. Estos fenómenos solamente pueden ocurrir si la carga electrostática previamente mencionada ha sido neutralizada. Para explicar esto debemos recordar que el coloide en cuestión aún no ha sido sometido a un proceso de purificación o limpieza por lo que aún conserva los subproductos de la reacción. Entre éstos, el NaCl tiene la capacidad de neutralizar la carga electrostática por ser un electrolito. De aquí la importancia de funcionalizar y/o limpiar el coloide inmediatamente después de la síntesis.

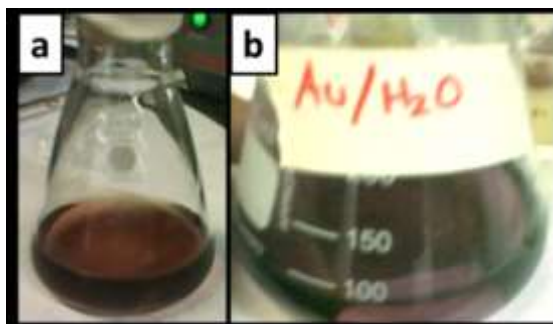


Figura 4.1 Coloides en fase acuosa de oro: a) a los pocos segundos de la síntesis, b) después de unas horas de la síntesis

4.2 Caracterización Óptica de nanopartículas de oro

La funcionalidad de una nanopartícula depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas de su superficie. Como explicamos anteriormente, nuestro objetivo en esta parte del trabajo de tesis fue el preparar partículas metálicas (oro en el presente caso) que cumplieran los requisitos deseables para catalizar la reacción de formación de nanotubos de carbono de una sola pared. Esto nos condujo a hacer pruebas de funcionalización y de maduración digestiva en partículas de oro coloidal. En este apartado se reportan los resultados obtenidos de estos experimentos.

La técnica UV-Vis fue una herramienta muy útil en el avance de la síntesis, pruebas de funcionalización y maduración digestiva de las nanopartículas de oro. Ya que, como se mencionó en el capítulo 2, las nanopartículas metálicas tienen como sello distintivo las bandas de absorción del plasmón superficial que se observan en el intervalo UV-vis y que modifican su posición y ancho medio dependiendo del tamaño, funcionalización y medio de dispersión.

4.2.1 Experimentos de funcionalización y transferencia de fase

Para efectos del análisis las muestras se marcaron como sigue:

- Oro/Agua: Coloide en fase acuosa sin funcionalizar.
- Oro/Hexano: Coloide de oro funcionalizado con 1-dodecanotiol (DDT) disperso en hexano.
- Oro/TGA: Oro en fase acuosa funcionalizado con ácido tiolglicólico (TGA).

La muestra Oro/Agua es el coloide acuoso que se preparó para los experimentos de funcionalización y transferencia de fase; este coloide será usado como referencia en discusiones posterior. Es importante hacer notar que los procesos de funcionalización

deben realizarse casi de inmediato porque el coloide tiende a coalescer para formar partículas más grandes.

La figura 4.2 muestra los espectros UV-vis de las nanopartículas de oro sin y con una funcionalización como se describe enseguida. Para efectos de comparación se incluye el espectro correspondiente a una película delgada preparada por inmersiones sucesivas en soluciones acuosas de PDDA (denominada oro/PDDA).

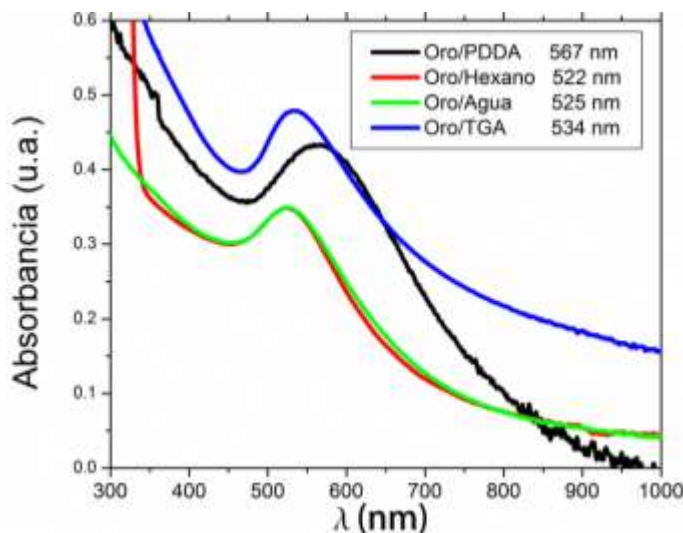


Figura 4.2 Comparación de espectros UV-vis de nanopartículas de oro

El espectro de absorción del coloide de referencia (Fig. 4.2) tiene una banda centrada en 525 nm, la cual está en la zona comúnmente reportada para nanopartículas de oro menores a 25 nm de diámetro [2]. De acuerdo con la Figura 4.2, la funcionalización provoca un desplazamiento ligero hacia el rojo de la banda de absorción del plasmón. El desplazamiento hacia el rojo más marcado fue de 32 nm y se observó en la película Oro/PDDA compuesta de bicapas Au/TGA-PDDA.

Nótese que la posición del plasmón de la muestra Oro/Hexano permaneció prácticamente inalterada (3 nm con respecto al valor de referencia) indicando que el tamaño de la nanopartícula de oro permaneció prácticamente inalterado durante el cambio de fase. Si es

quizá significativa, esta pequeña variación puede atribuirse a los cambios del medio de dispersión y circundante, que ahora son hexano y DDT, respectivamente, aunque aún falta comprobar.

El TGA es una molécula con una cadena de dos carbonos y dos grupos polares (tiol y carboxilo) en sus extremos, los cuales promueven su solubilidad en agua. En el caso de la muestra Oro/TGA es muy probable que el grupo funcional tiol este anclado a los átomos de oro superficiales pues dicho grupo tiene una gran afinidad para formar enlaces con el oro. El grupo carboxilo en el extremo libre permite que las partículas coloidales TGA/Au puedan ser solubles en agua.

La funcionalización con TGA provoca un corrimiento hacia el rojo de 9 nm, con respecto a la referencia, en la posición de la banda de absorción del plasmón. Este cambio lo atribuimos principalmente al cambio de la constante dieléctrica del medio debida a la adición del TGA. Una observación importante, es que la estabilidad de las nanopartículas de oro es por impedimento estérico debido a que el TGA se liga a los átomos de oro superficiales de la nanopartícula pasivando la superficie comúnmente inestable.

Por otro lado tenemos el coloide en fase orgánica funcionalizado con DDT (Oro/Hexano). La cadena del DDT posee un grupo tiol el cual se ancla también a la superficie de la nanopartícula y una cola con un grupo funcional metil dispersable en medios orgánicos por lo que es necesario transferir las nanopartículas de oro del medio acuoso a un medio orgánico (en nuestro caso el hexano); esta transferencia se explicó en el capítulo anterior. El plasmón superficial se mueve hacia el azul por 3 nm con respecto a la muestra Oro/Agua y 12 nm con respecto a la muestra Oro/TGA. De nuevo se tiene que la nanopartícula tiene una nueva constante dieléctrica lo que contribuye al cambio de la posición del plasmón superficial. Adicionalmente, la molécula de DDT tiene una cadena de 12 carbonos lo cual hace que incluso en aglomerados la distancia entre partículas sea mayor que para el caso de TGA lo cual contribuye a mover la posición del plasmón hacia el azul.

Los coloides funcionalizados con DDT fueron mucho más estables que cualquier otro lo cual los hizo muy atractivos para posteriores trabajos como su depósito en sustratos para la síntesis de nanotubos de carbono.

4.2.2 Espectros UV-vis de nanopartículas ensambladas con PDDA

El coloide Oro/TGA fue utilizado para formar películas delgadas compuestas de bicapas Oro/TGA-PDDA. El policloruro de dialildimetilamonio (PDDA) es un polielectrolito con cargas positivas a lo largo de su cadena.

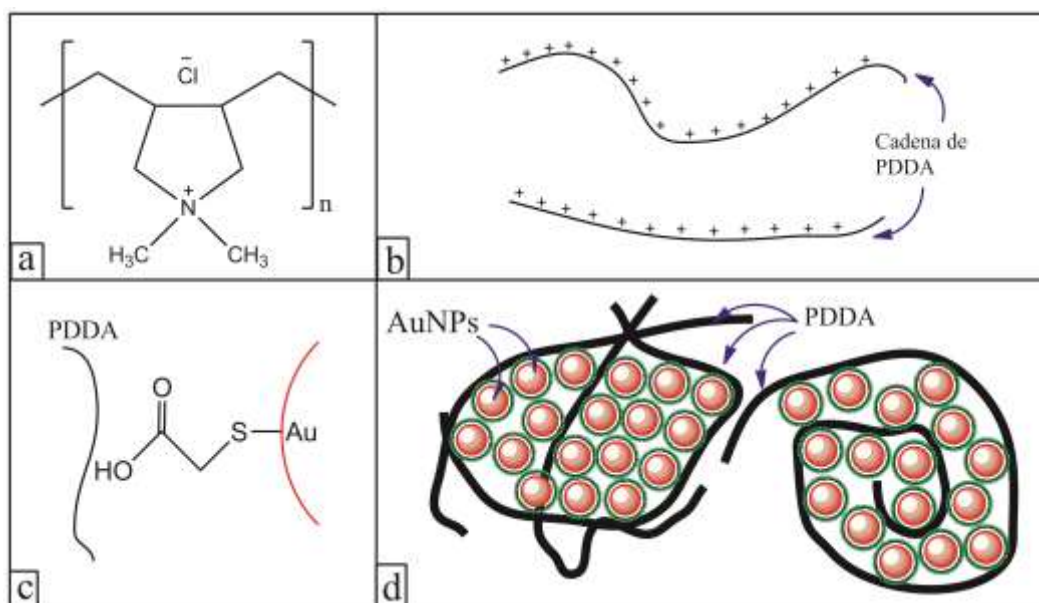


Figura 4.3 a) Monómero del policloruro de dialildimetilamonio, b) Las cadenas de PDDA son de naturaleza catiónica, c) interacción entre la partícula de oro (AuNP), una cadena de PDDA y el ácido tioglicólico (TGA), d) encapsulamiento de AuNPs por el PDDA

La figura 4.3 esquematiza una posible microestructura de una película preparada por la técnica capa-por-cap. Las nanopartículas de oro están funcionalizadas con TGA, en tanto que el PDDA es un polielectrolito catiónico; estos se convierten en el nuevo medio dieléctrico que rodea a la nanopartícula. Debido a su naturaleza catiónica el PDDA interacciona con la cabeza polar negativa (-OH) del TGA enrollándose y encapsulando un

número indeterminado de partículas de oro, formando así pequeños cúmulos de nanopartículas; la caracterización por SEM mostrada más adelante (figura 4.11) sugiere que este podría ser el caso.

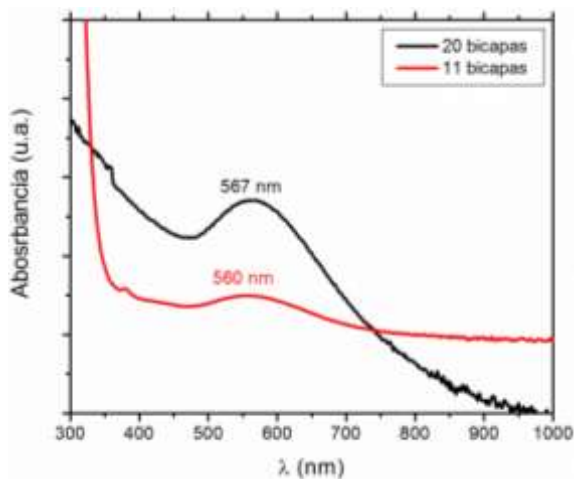


Figura 4.4 Evolución del espectro UV-vis de la muestra Oro/PDDA

Como se muestra en la figura 4.4, conforme se fueron añadiendo bicapas la posición del plasmón fue recorriéndose hacia el rojo lo cual se atribuye a los efectos de campo cercano y lejano [3] pues a mayor cantidad de capas hay una mayor cantidad de nanopartículas interactuando entre sí.

Diversos estudios han mostrado que cuando la separación entre partículas es comparable con su diámetro el movimiento del plasmón depende de esta distancia [4], entre más cercanas estén el desplazamiento hacia el rojo será mayor. Todo esto es avalado por las imágenes en SEM mostradas más adelante.

4.2.3 Espectroscopia UV-vis de nanopartículas sometidas a maduración digestiva

Un método de obtener coloides con mejor dispersión de tamaños es la maduración digestiva. Los resultados de los experimentos en nanopartículas de oro se analizaron por

medio de TEM y absorbancia en el UV-Vis. La figura 4.5 muestra los espectros de absorbancia de un coloide de nanopartículas Au/DDT dispersadas en hexano, sujeta a diferentes tiempos de maduración (o reflujo). El espectro a $t=0$ corresponde al coloide recién obtenido de un proceso de transferencia de fase (agua a hexano). Dado que el experimento no involucra un cambio de surfactante ni del medio dispersante, algún cambio en la banda de absorción del plasmón puede atribuirse al cambio del tamaño de las partículas. El cambio en ancho medio de la banda de absorción nos permitirá alcanzar algunas conclusiones acerca de la dispersión de tamaños de las nanopartículas.

Aunque en la literatura se sugiere un tiempo de 90 min de reflujo para condiciones similares a las nuestras [5], el tamaño resultante no era lo suficientemente pequeño al que buscamos por lo que optamos por probar tiempos de reflujo de hasta cinco horas y estudiar la evolución de las características ópticas y estructurales de las nanopartículas.

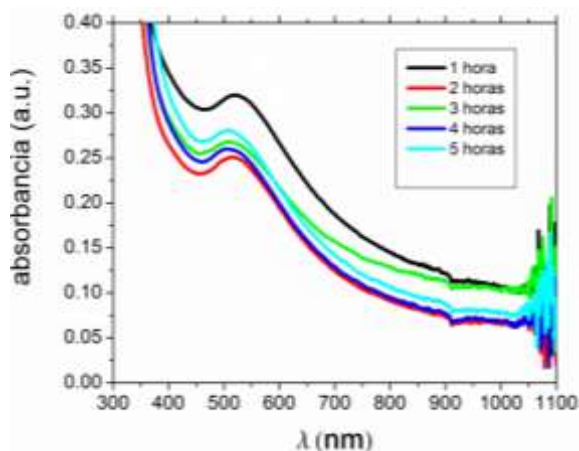


Figura 4.5 Espectros UV-Vis de nanopartículas sometidas a maduración digestiva.

La figura 4.6 muestra la variación de la longitud de onda del plasmón y su ancho medio de acuerdo al tiempo de reflujo. Se puede observar que la posición del pico se mueve hacia el azul conforme avanza el tiempo de reflujo hasta llegar a las cuatro horas, donde se mantiene estable e incluso regresa un poco hacia el rojo. Este resultado sugiere que entre tres y cuatro horas se obtienen partículas con el menor tamaño posible.

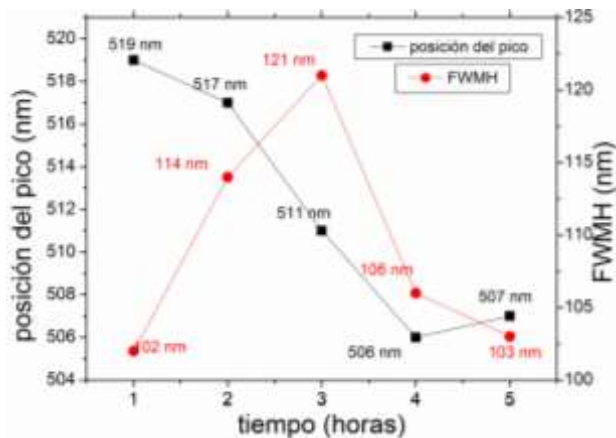


Figura 4.6 Evolución de la posición de la longitud de onda del plasmón superficial y del ancho medio del pico en la maduración digestiva

Por otro lado, al observar el comportamiento del ancho medio del pico se aprecia que la dispersión de las partículas cambia de acuerdo al tiempo del reflujó, se nota nuevamente que este valor llega a sus valores más bajos a las cuatro y cinco horas lo cual indica una mayor monodispersidad.

4.3 Microscopia de nanopartículas de oro

4.3.1 Caracterización por SEM de nanopartículas de oro

La representación esquemática del ensamble de estas nanopartículas en la superficie del vidrio se muestra en la figura 4.7. La figura 4.8 muestra la imagen de las nanopartículas de oro depositadas sobre un substrato de vidrio previamente tratado con solución piraña ($H_2O_2+H_2SO_4$) primeramente para limpiar la superficie y lauril sulfato de sodio para preparar al vidrio.

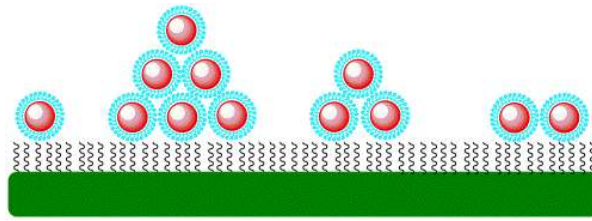


Figura 4.7 Autoensamble de nanopartículas de oro depositadas en vidrio

La figura 4.8 muestra una distribución aleatoria de nanopartículas de oro, esta se debe principalmente a la dispersión caótica en el solvente (hexano) [6] que cuando se evapora deja tras de sí esta capa de nanopartículas desordenadas. Adicionalmente, para un autoensamble mejor ordenado es necesaria una mejor dispersión de tamaños de partículas y a esto hay que añadir la tendencia natural de aglomerarse.

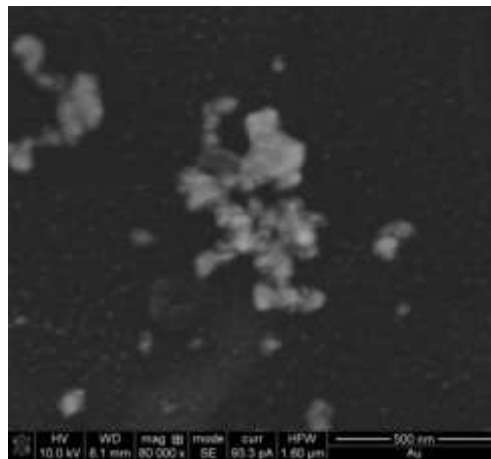


Figura 4.8 Imagen SEM de nanopartículas de oro depositadas por goteo sobre vidrio. Se observa la aglomeración de partículas al centro de la imagen.

Esta tendencia a aglomerarse se observó a lo largo de toda la muestra, de ahí la importancia de funcionalizar y pasivar la superficie de las nanopartículas con la ayuda de moléculas orgánicas (en este caso se usó DDT). Una superficie no pasivada puede dar paso a fenómenos de agregación y coalescencia [7].

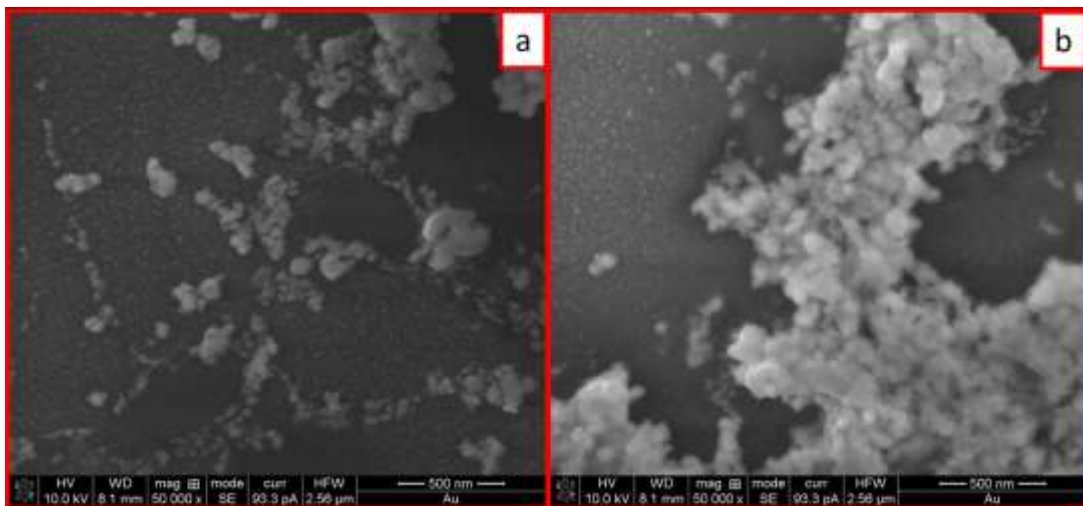


Figura 4.9 Imágenes SEM de nanopartículas de oro depositadas en vidrio en dos zonas: en (a) se muestra una zona donde hay varias partículas separadas mientras que (b) muestra una zona donde hay gran aglomeración de partículas.

La figura 4.9 muestra como la aglomeración puede ser hasta cierto punto “incontrolable”. Es decir, no hay forma de detenerla por completo aunque si se puede combatir con la ayuda de surfactantes. La figura 4.9a muestra una zona de considerable tamaño donde solamente hay nanopartículas individuales depositadas en la superficie del vidrio y pocas zonas con aglomerados. Sin embargo, en otra zona de la muestra (figura 4.9b) se muestran grandes aglomerados. La presencia de estos aglomerados se puede explicar por todos aquellos factores que hay dentro de un coloide como las fuerzas van der Waals, movimiento browniano y, principalmente, a la interacción entre las colas del surfactante [8]. Así como las colas CH_3 - interactúan con el solvente orgánico, también interactúan y tienen afinidad con otros grupos CH_3 - lo cual contribuye a la aglomeración de partículas.

Cabe destacar que la organización entre partículas en su estado coloidal es diferente a cuando estas se han depositado en alguna superficie. Los fenómenos de aglomeración pueden estudiarse al observar su distribución y ensamble en los depósitos.

4.3.2 Caracterización por EDS de nanopartículas de oro

La caracterización por Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS por sus siglas en inglés) se realizó dentro del mismo equipo de microscopia electrónica de barrido. Se usó un haz de electrones de 20 KV con el fin de observar mejor las señales de los rayos X característicos.

La figura 4.10 muestra el espectro EDS donde se ven las señales de los rayos X característicos donde se aprecian los picos $L\alpha$ y $M\alpha$ a 9.7135 KV y 2.1205 KV respectivamente. Estas señales son las principales en el oro. Fortaleciendo las pruebas de presencia de oro también se pueden apreciar las señales $L\beta$, $L\gamma$ y $M\gamma$.

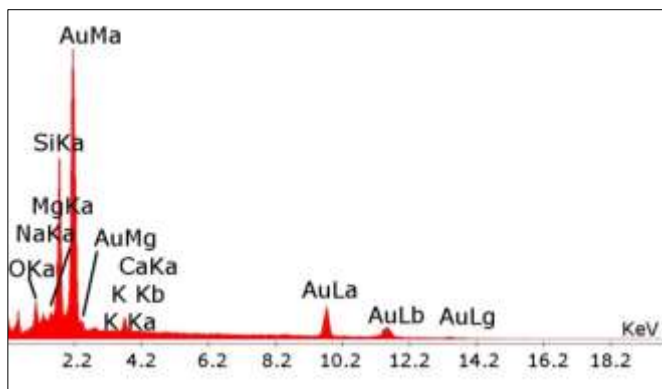


Figura 4.10 Análisis químico de un cumulo de nanopartículas de oro a 20 KV

Dado que la energía del haz de electrones es suficientemente alta para traspasar la muestra de oro y llegar a la superficie de vidrio, es lógico observar señales de elementos que corresponden a la composición de este. Eso explica los picos de silicio, oxígeno, calcio, potasio, sodio o magnesio.

En el proceso de síntesis y manejo se mencionó que una de las funciones del cambio de fases era purificar el coloide de subproductos de la reacción, entre estos se encuentran el NaCl o AuCl, es decir, compuestos de cloro. Una muestra no purificada o que no se haya sometido a un cambio de fases presentará señales de cloro en el espectro. La ausencia de

estos picos en la figura 4.10 así como otros elementos participantes en la reacción como el boro del reductor dan a entender que se tiene un coloide de oro puro.

4.3.3 Caracterización por SEM de bicapas oro-PDDA

Como se muestra en la figura 4.3 las partículas tratadas con TGA-PDDA forman arreglos en la superficie donde es depositada. Esto se puede ver en las imágenes siguientes donde se muestra la caracterización por SEM de estas partículas.

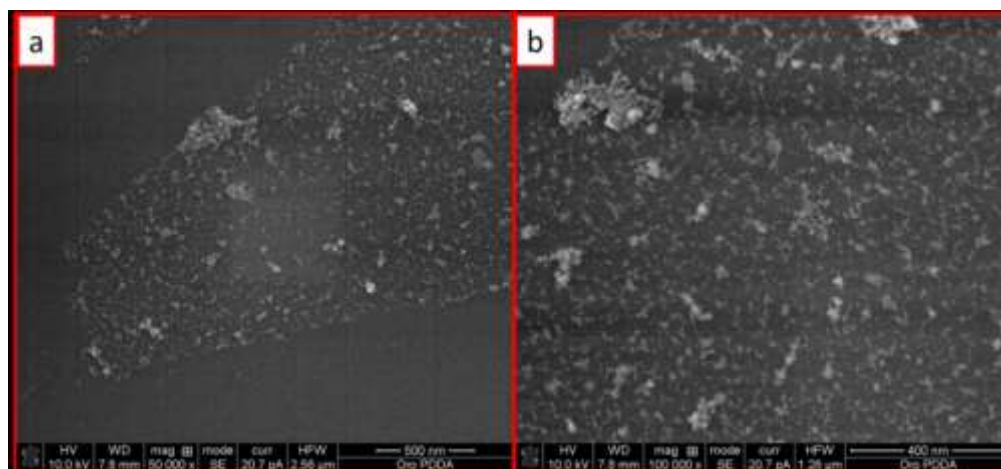


Figura 4.11 Caracterización SEM de bicapas oro-PDDA

Tal como se ve en las imágenes, las nanopartículas forman aglomerados en un caso muy similar al mostrado en la figura 4.8. Sin embargo, a diferencia de esas partículas, los aglomerados parecen tener tamaños más regulares y pequeños y, adicionalmente, no se aprecian partículas aisladas en la imagen (muy comunes en aquella muestra). La explicación que se da para estos conglomerados es que todas las partículas quedan atrapadas en el polímero formando arreglos de bicapas de oro funcionalizado con TGA y PDDA. Esto ocurre porque el polielectrolito (PDDA) tendera a torcerse debido a la repulsión entre sus partes positivas lo cual es muy característico en moléculas largas. Al hacerlo atrapa a las nanopartículas de oro funcionalizadas con TGA lo cual ayuda a mejorar la distribución espacial que toman estas nanopartículas tal como se aprecia en la figura 4.11.

4.3.4 Caracterización por TEM de nanopartículas de oro

La caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se realizó en un equipo JEOL 2010 con un voltaje de aceleración de 200 KV y una corriente del haz de 106 μ A lo que da una longitud de onda de 0.00273 nm.

La preparación de la muestra se hizo fácilmente dejando caer una gota del coloide en fase orgánica sobre una rejilla de cobre que hace las veces de sustrato para la medición TEM. La figura 4.12 muestra dos imágenes TEM representativas obtenidas de las nanopartículas de oro a las que solamente se les aplico el cambio de fase. Se pueden apreciar nanopartículas de diferentes formas (Fig. 4.12a)

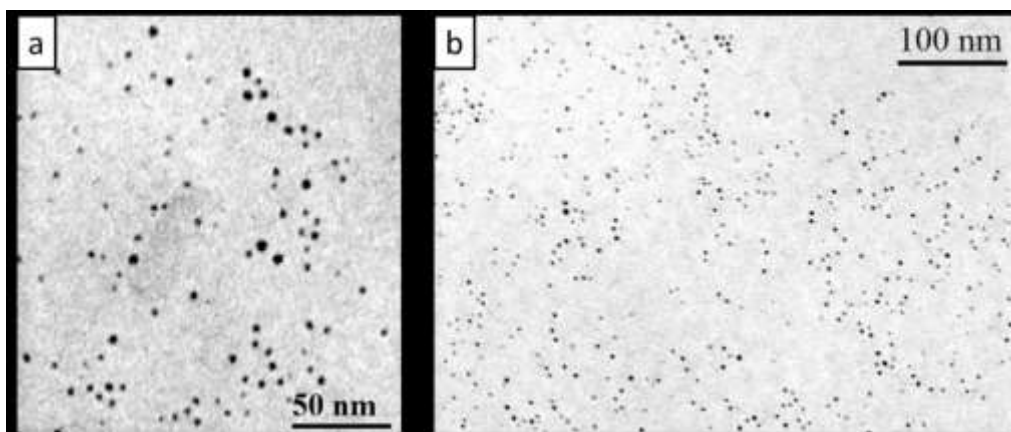


Figura 4.12 Imagen TEM de nanopartículas de oro recién sintetizadas

Con ayuda de estas imágenes se midieron las dimensiones considerando la longitud más grande observada y se calculó el tamaño promedio de la distribución (Fig 4.13).

El tamaño promedio resultó ser 3.6 nm, se observa que los tamaños menores fueron de 2 nm mientras que los mayores fueron de 5.5 nm. La desviación estándar medida fue 0.6976 lo que da una polidispersidad de 19.38 %. El histograma de la figura 4.13 muestra que en realidad hay pocas partículas cuyo tamaño está de entre 2 y 2.5 nm y que la mayoría son de

tamaño superior a 3.5 nm. Esto se compensa con el gran número de partículas del orden de 3 nm. Adicionalmente, podemos ver una distribución bimodal pues hay dos tamaños importantes en la distribución: 3 y 4 nm.

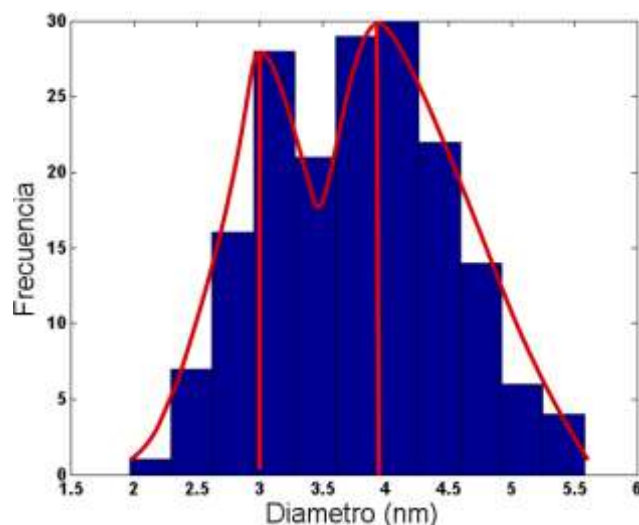


Figura 4.13 Tamaño de nanopartículas de oro

La figura 4.14 muestra el espectro de difracción de electrones de la muestra de oro, se pueden observar anillos de difracción característicos de un material nanométrico y/o policristalino. Estos anillos representan orientaciones cristalinas y cada anillo corresponde a un pico de difracción en un difractograma de rayos X. Los anillos que se pueden observar son los que corresponden a los planos (111), (220) y (311).

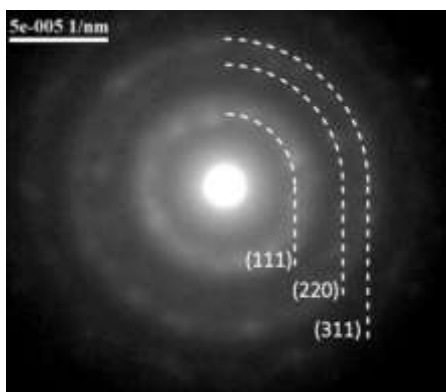


Figura 4.14 Difracción de electrones de muestra de nanopartículas de oro.

4.3.5 Caracterización por TEM de nanopartículas sometidas a maduración digestiva

De las nanopartículas sometidas a maduración digestiva, los resultados de la caracterización óptica ya fueron mostrados anteriormente, solo recordaremos que el movimiento de la posición del pico sugería una ligera disminución de tamaño de las nanopartículas. Ahora se compara esto con los resultados en TEM (figura 4.15).

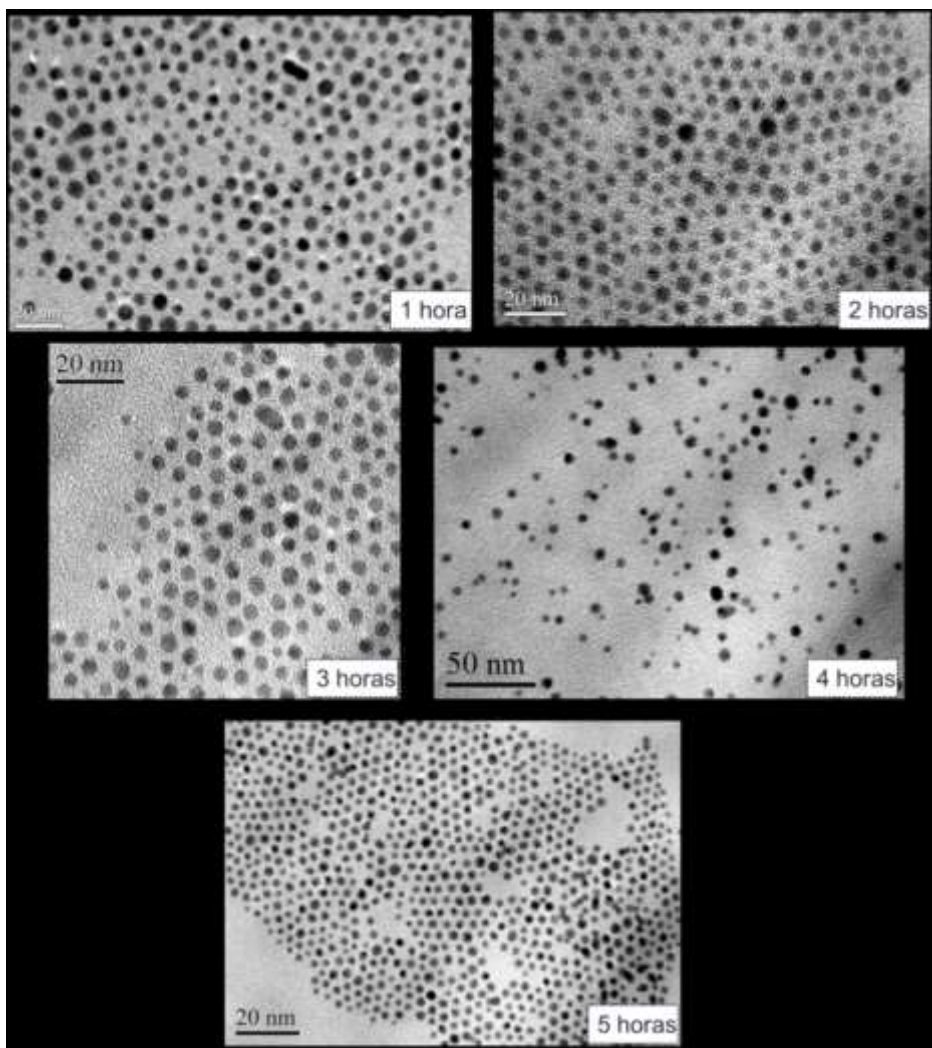


Figura 4.15 Caracterización TEM de nanopartículas de oro sometidas a maduración digestiva desde una a cinco horas.

Con la ayuda de estas imágenes se midió el diámetro promedio de las nanopartículas, la varianza y la desviación estándar con el fin de analizar estadísticamente la evolución del tamaño en función al tiempo de maduración. El resultado se muestra en la tabla 4.1 donde también se comparan con las propiedades ópticas mostradas anteriormente.

También se realizó espectroscopia de difracción de electrones para analizar la cristalinidad de las muestras (figura 4.16).

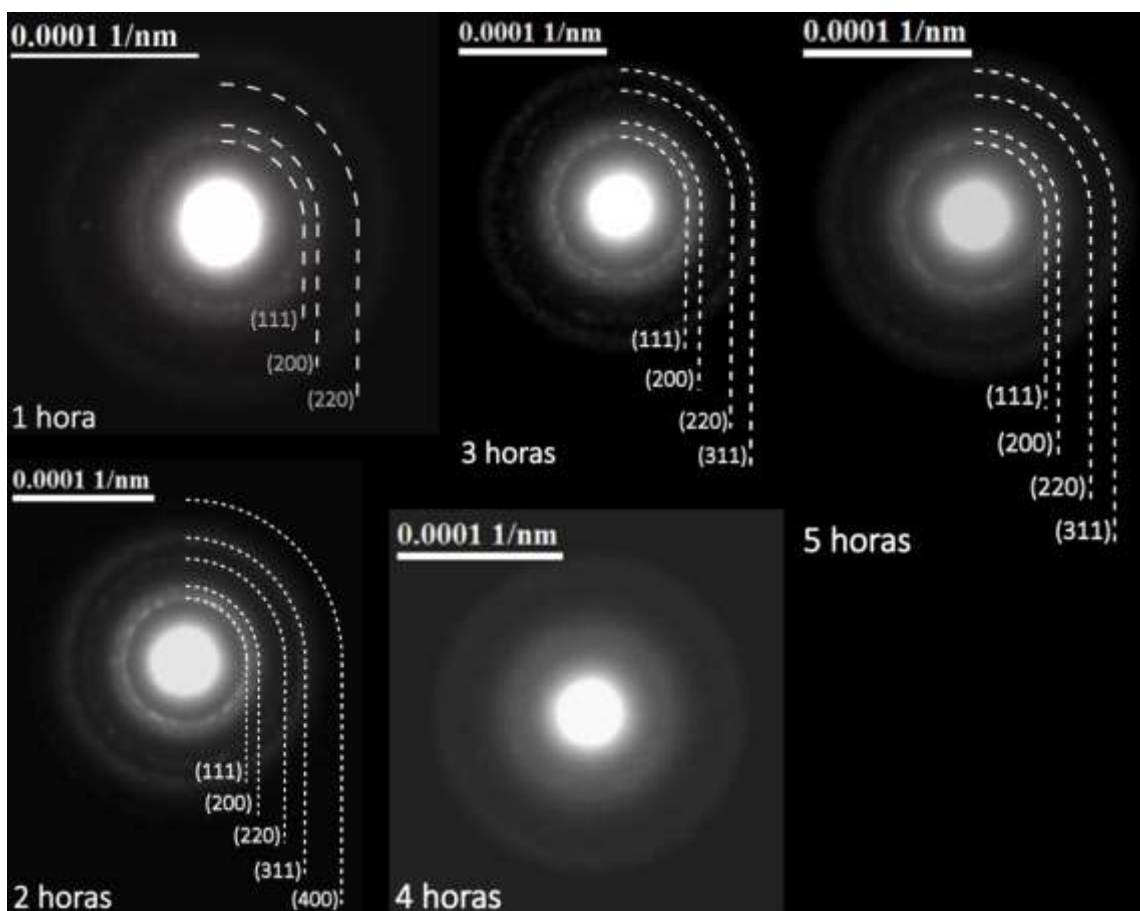


Figura 4.16 Espectros de difracción de electrones de las nanopartículas de oro sometidas a maduración digestiva por tiempos de una hasta cinco horas.

La difracción de electrones, de manera similar al XRD, nos muestra información de los planos cristalinos de las partículas. En la mayoría de los espectros se muestran los anillos

correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311). El único espectro que no mostró anillos de difracción fue el correspondiente a cuatro horas. Esto nos dice que la muestra perdió su cristalinidad y las partículas sufrieron un proceso de amorfización pero los mismos espectros muestran que una hora más de reflujo hace que el oro recupere su cristalinidad.

tiempo	tamaño medio (nm)	desviación estándar	varianza	dispersidad (%)	Plasmón superficial (nm)	Ancho medio del plasmón
0 horas*	3.36	0.6976	0.4866	19.38	524	139
1 hora	4.3384	1.0303	1.0616	23.75	519	102
2 horas	3.903	0.8084	0.6534	20.71	517	114
3 horas	2.3853	0.4265	0.1819	17.88	511	121
4 horas	4.1826	0.9662	0.9335	23.10	506	106
5 horas	4.183	0.7411	0.5492	17.72	507	103

Tabla 4.1 Resumen de resultados de nanopartículas de oro sometidas a maduración digestiva. La muestra marcada con * corresponde a la tomada como referencia

Como se puede observar, después de la primera hora la tendencia inicial de las partículas fue disminuir el tamaño, sin embargo, después de tres horas este comportamiento se rompe y vemos que el tamaño y la dispersión aumentan y adicionalmente los anillos de difracción muestran una pérdida en la calidad cristalina. Esto se explica al ver que a las tres horas se llega a un tamaño promedio de 2.38 y la figura 4.15 muestra que incluso se tienen partículas de 1.5 nm y se sabe que en estos tamaños el enlace Au—Au en la nanopartícula se vuelve tan débil que esta empieza a volverse más reactiva o, en otras palabras, menos estable [9] lo cual las vuelve susceptibles a fenómenos de agregación, y no solo eso, los anillos de difracción mostraron una fase de amorfización en la muestra en este punto. Los parámetros medidos en esta parte son muy similares al inicio lo que nos hace conjeturar que una vez que se llega a un tamaño crítico donde la partícula deja de ser estable la partícula vuelve a formarse pero, a diferencia de las condiciones iniciales, se mantiene una

dispersión de tamaños relativamente baja. Si bien los parámetros estadísticos pueden resultar contradictorios con lo buscado en la maduración digestiva (mejorar la distribución de tamaños y empequeñecer el tamaño promedio), una revisión a los histogramas nos deja ver que la distribución bimodal pasó a ser monomodal. De analizar estos datos podemos concluir que esta técnica se centra en enfocar la distribución de tamaño de las nanopartículas.

4.4 Caracterización de nanoestructuras de carbono

La caracterización de estas nanoestructuras se hizo por espectroscopia Raman y TEM. La síntesis de nanoestructuras de carbono inicialmente se hizo con los catalizadores depositados por goteo, por PDDA y por electrodeposición debido a que su preparación fue la más sencilla de todas; estos también hicieron la función de experimentos preliminares. Luego se pasó a aquellas estructuras resultantes de catalizadores soportadas en polvos y por último se muestran las nanoestructuras producidas con óxidos de hierro.

4.4.1 Experimentos preliminares

Las nanoestructuras que fueron sintetizadas usando nanopartículas de oro goteadas en cobre, silicio y cuarzo se caracterizaron por espectroscopia Raman. Debido a que los resultados de la espectroscopia Raman fueron muy pobres se decidió no continuar con la caracterización por TEM.

Antes de analizar los espectros Raman recordemos que en materiales de carbono llámese grafito, nanotubos, carbón amorfo, diamante, etc... las principales bandas a analizar son la G y D (todas las señales fueron mostrados en el capítulo anterior). Las relaciones de estas intensidades, la forma y el ancho de los picos y los posibles desplazamientos de estas señales depende por completo de la hibridación que toma el carbono (y en consecuencia su estructura cristalina), la cantidad de defectos, entre otros factores.

Para el carbono cristalizado en FCC con hibridación sp^3 , es decir, diamante, la única señal posible es la banda estrecha D ubicada en 1332 cm^{-1} aproximadamente [10] que es una banda de primer orden y corresponde a un modo vibración activo del enlace σ entre los orbitales híbridos sp^3 . Adicionalmente, se ha reportado una línea de dos eventos de dispersión en 2450 cm^{-1} [11].

En el caso de materiales grafiticos (aquellos con hibridación sp^2) la banda característica es la banda G, comúnmente ubicada a 1582 cm^{-1} , es atribuida únicamente a los enlaces C=C en los anillos característicos de la estructura cristalina del grafito y suelen ser comunes también en otros compuestos que presenten esta hibridación como los bencenos. Esta banda es altamente sensible a la calidad cristalina del material, a la influencia de modos activos de vibración vecinos y a la presencia de impurezas en el material [12].

Aunque la banda G es producida únicamente por el enlace C=C, no ocurre lo mismo con la banda D pues existen diferentes factores que pueden provocar la aparición de esta señal. En un material grafitico perfecto como el grafeno o el grafito altamente orientado, la banda D simplemente está prohibida. La presencia de una banda D en un material grafitico suele atribuirse a enlaces entre orbitales sp^3 en el material, efectos de bordes, desordenes en la estructura cristalina, carbón hidrogenado y/o activo, óxidos en el material, etc.

La figura 4.17 señala que las muestras caracterizadas son de depósitos de carbón amorfo. Se llega a esta conclusión por dos razones principales: el amplio ancho de los picos a tal punto que estos se superponen y la relación de intensidades de las bandas G y D. La forma de estos espectros corresponden a las típicamente observadas en materiales amorfos o con muchos defectos [13], sin embargo, también se debe destacar que una banda D superior en intensidad a la banda G se ha observado ampliamente en los óxidos de grafeno y óxidos de grafito reducidos [14, 15].

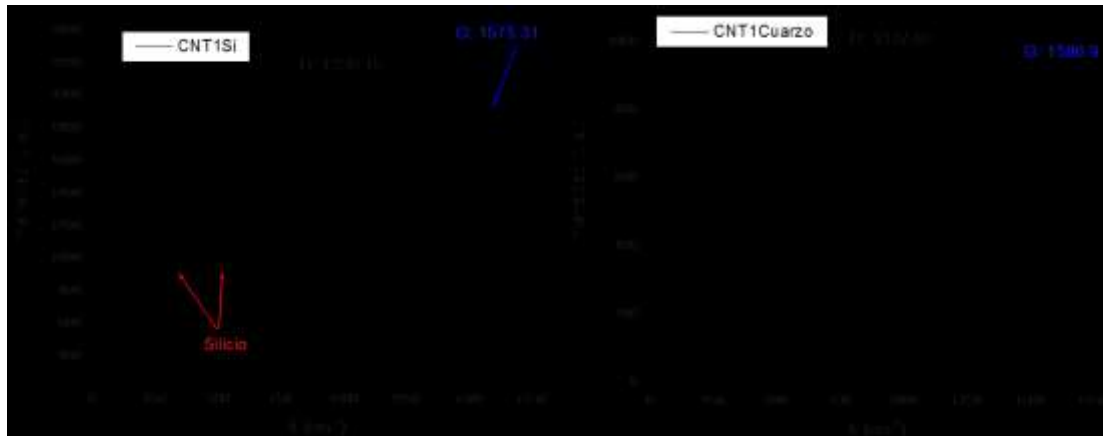


Figura 4.17 Espectros Raman de dos depósitos de carbono en sustratos de silicio (CNT1Si) y cuarzo (CNT1Cuarzo). Las muestras fueron sintetizadas a 800 °C y flujo de 40 ml/min de metano por 20 minutos usando un flujo de argón de 424 ml/min como gas de arrastre.

Por otro lado, el coeficiente I_D/I_G suele asociarse a la cristalinidad del material grafítico [16] de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

Ec. 4-1

Donde L_a es el tamaño del cristal y $C(\lambda)$ es una constante que depende de la longitud de onda del láser usado en la medición. Aunque esta fórmula solo sirve dentro del rango mostrado en la figura 4.18, es un buen indicador de la calidad cristalina del material.

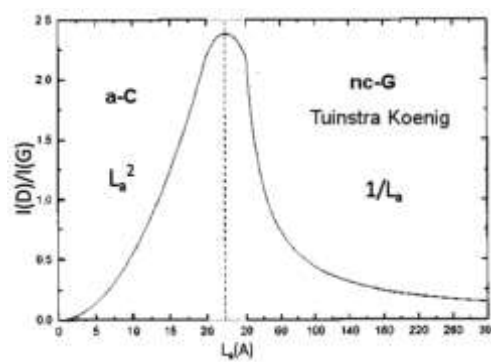


Figura 4.18 Variación de I_D/I_G con respecto al tamaño del cristal. Tomado de Ref. [17]

Usando el criterio de Tuinstra-Koenig [18] el cual considera que un aumento del cociente I_D/I_G representa una disminución del tamaño del cristal y otros criterios que dicen que el engrosamiento de las bandas D, G y D' representa un aumento de defectos cristalinos, además con la disminución del tamaño de los cristales podemos ver que las muestras CNT1Si y CNT1cuarzo resultaron ser carbón de baja calidad cristalina con un gran número de defectos, óxidos, etc.

Posteriormente se hicieron pruebas de depósitos en sustratos de silicio con nanopartículas de oro depositadas con bicapas de PDDA. Los espectros Raman se muestran en la siguiente figura:

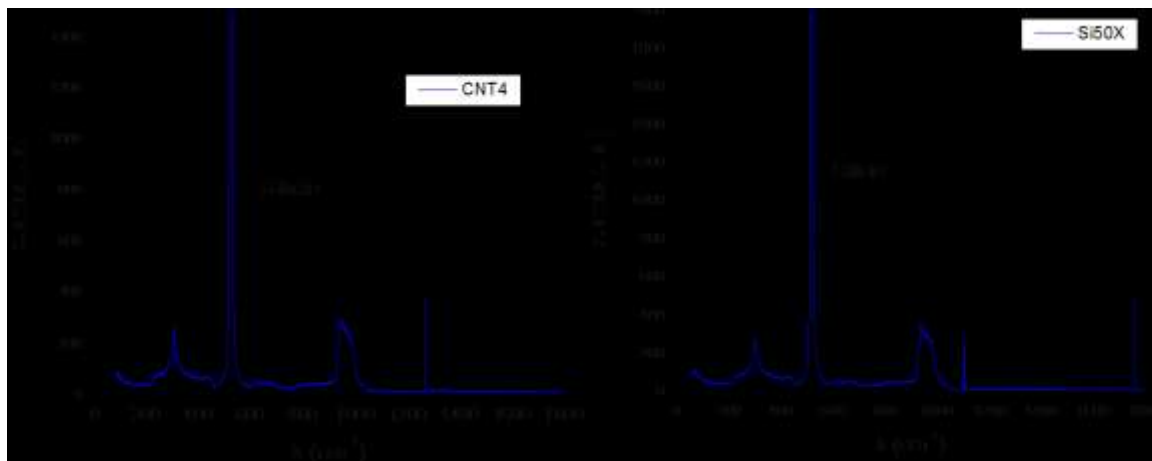


Figura 4.19 Espectros Raman de depósitos de carbono con catalizadores de bicapas oro-PDDA

Los espectros mostrados en la figura 4.19 corresponden a muestras depositadas a 900 °C y flujos de metano de 100 ml/min (CNT4) y 30 ml/min (Si50X) por 15 minutos usando 424 ml/min de argón como gas de arrastre. Lo que se ve es que ambos casos no hay rastro alguno de depósitos de carbono pues las bandas tanto G como D simplemente no aparecen y en cambio, solo están las señales características del sustrato de silicio. La causa más probable de este resultado es la ausencia de catalizadores de oro en el sustrato al momento del depósito pues, como ya se había mencionado anteriormente, sin estos es imposible la descomposición del metano en carbono e hidrógeno.

La ausencia de estas nanopartículas puede deberse principalmente a que su punto de fusión depende directamente del tamaño de la nanopartícula [19] y las altas temperaturas dentro del reactor CVD son capaces de “destruir” las partículas de oro. Sin embargo, cabe destacar que en los depósitos anteriormente descritos existen otros factores como el tipo de surfactante usado. Dado que el punto de ebullición de los polímeros (y en sí de cualquier surfactante) son relativamente bajos, es de esperarse que estos se evaporen durante el proceso de síntesis, sin embargo, parece ser que cuando se protegen y depositan las partículas con DDT estas pueden quedar impregnadas en la superficie del sustrato en forma de gotas líquidas mientras que las moléculas de PDDA al evaporarse se llevan consigo el oro completamente inestable por las temperaturas y su tamaño. Sin embargo, dado que no se hicieron estudios más profundos sobre la interacción oro-PDDA con la superficie de silicio a altas temperaturas todo esto solo queda como conjetura.

Con estas mismas condiciones se hizo un depósito de carbono usando catalizadores impregnados por electrodeposición (descrito en el capítulo anterior). El espectro Raman se muestra en la figura 4.20, en esta figura se pueden apreciar las bandas G y D mejor definidas que en el caso anterior lo cual da a entender una mejor estructura cristalina del material. Sin embargo, tal como se mencionó anteriormente, la elevada intensidad de la banda D muestra gran cantidad de defectos y óxidos en el material. En un material grafitico la banda D suele aparecer alrededor de los 1350 cm^{-1} , el hecho de que esta banda este tan corrida hacia la izquierda muestra abundancia de enlaces C-C entre orbitales sp^3 .

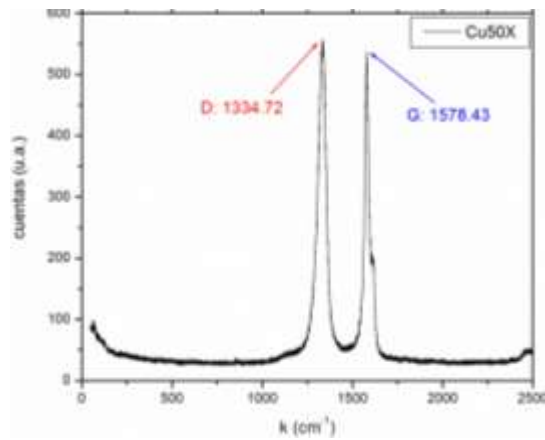


Figura 4.20 Espectro Raman de depósito de carbono usando oro electrodepositado en cobre

Al hacer un acercamiento a la banda G se aprecia un hombro en el pico de la misma (figura 4.21). Este modo de vibración, comúnmente llamado D', suele asociarse con desordenes dentro de la estructura del grafito.

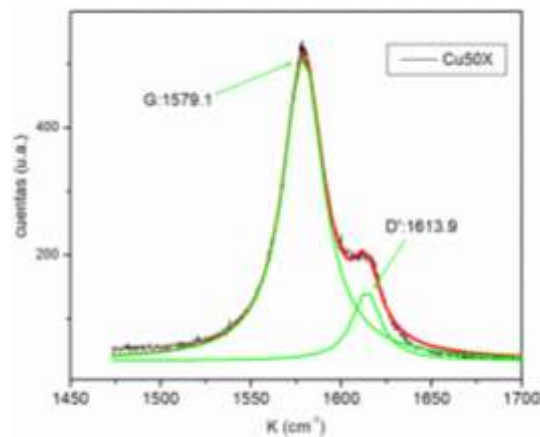


Figura 4.21 Banda G de muestra Cu50x

Comparando estos resultados con los obtenidos usando bicapas de oro-PDDA, donde utilizando las mismas condiciones no se obtuvieron señales de depósitos de carbono y con las muestras CNT1Si y CNT1cuarzo, donde se pudieron observar picos bien definidos, nos indica una mejora en la calidad cristalina (a pesar de todos los defectos).

La figura 4.22 muestra el espectro Raman de un depósito de carbono usando nanopartículas de oro electrodepuestas y bajo condiciones similares a la muestra anterior pero adicionando un flujo de hidrógeno de 100 ml/min. A pesar de ser un espectro ruidoso se puede medir perfectamente que la intensidad de la banda G logra superar a la de la banda D dando a entender que los óxidos en el material han disminuido con respecto a las muestras anteriores y la banda D' (vista en el espectro anterior) no se logra apreciar.

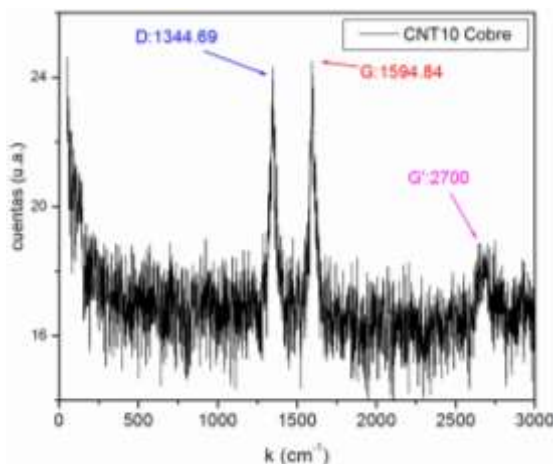


Figura 4.22 Espectro Raman de muestra CNT10

De aquí se aprecia la importancia del hidrógeno en la reducción de la concentración de posibles óxidos en el depósito así como su papel en la mejora de la calidad cristalina.

El uso de sustratos y de impregnar nanopartículas en ellos dio muchas complicaciones al momento de la síntesis y los espectros Raman mostraban que no era posible una buena calidad cristalina pues, a pesar que se probaron diferentes condiciones de depósito, todas las que hemos mostrado hasta ahora fueron las que mostraron mejores resultados.

Uno de los principales problemas con este método de síntesis fue la inestabilidad de los catalizadores usados en las condiciones dentro del reactor CVD haciéndolos inservibles para la síntesis. La mejor forma de atacar este problema es encontrando una mejor manera de impregnar los catalizadores en la superficie de tal manera que puedan soportar la

temperatura y el flujo del reactor. Esto se consiguió impregnando los catalizadores en polvos de óxidos metálicos (alúmina principalmente). Este método permitió no solo usar nanopartículas metálicas ya formadas sino además sales lo cual simplifico el proceso al no requerir sintetizar nanopartículas. El proceso de preparación de estos catalizadores se detalló en el capítulo anterior.

4.4.2 Nanoestructuras de carbono resultantes de la síntesis con catalizadores impregnados en polvos

Este método de impregnación de catalizadores en polvos hizo posible un fácil manejo de las nanoestructuras así como proveer un material más resistente a las condiciones del reactor, pero como efectos contraproducentes se presentaron fenómenos de coalescencia imposibles de controlar.

Tomando en cuenta la experiencia adquirida en los depósitos previos se eligieron las condiciones óptimas de depósito, estas se describieron en la sección 3.3. Un resultado típico de espectroscopia Raman es mostrado en la siguiente figura:

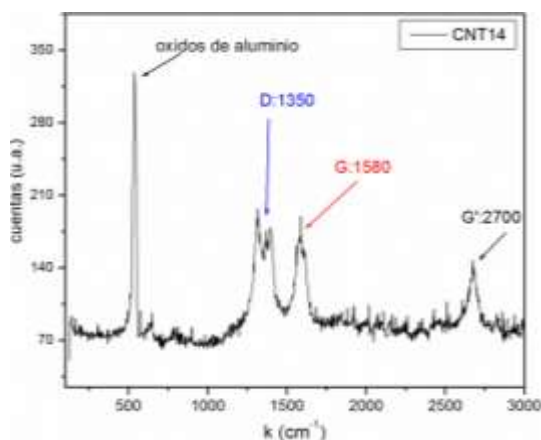


Figura 4.23 Espectro Raman de nanoestructuras de carbono sintetizadas con catalizadores soportadas en polvos de alúmina

La muestra (etiquetada como CNT14) cuyo Raman es mostrado en la figura 4.23 fue sintetizada usando FeCl_3 como catalizador impregnado en polvos de alúmina por el método de Bayer. Los rastros de la alúmina en diversas fases (principalmente la pseudo-boemita) se muestran en la figura 4.23 [20, 21]. La forma de las bandas G y D indica una gran cantidad de defectos en el material.

La figura 4.24 muestra una imagen general de las nanoestructuras de carbono formadas usando FeCl_3 como catalizador. Es posible observar nanoestructuras de carbono que aparecen como “bolas” blancas impregnadas en la superficie de alúmina. Es posible apreciar también que el tamaño de las estructuras es disperso y va desde los 20 hasta los 80 nm.

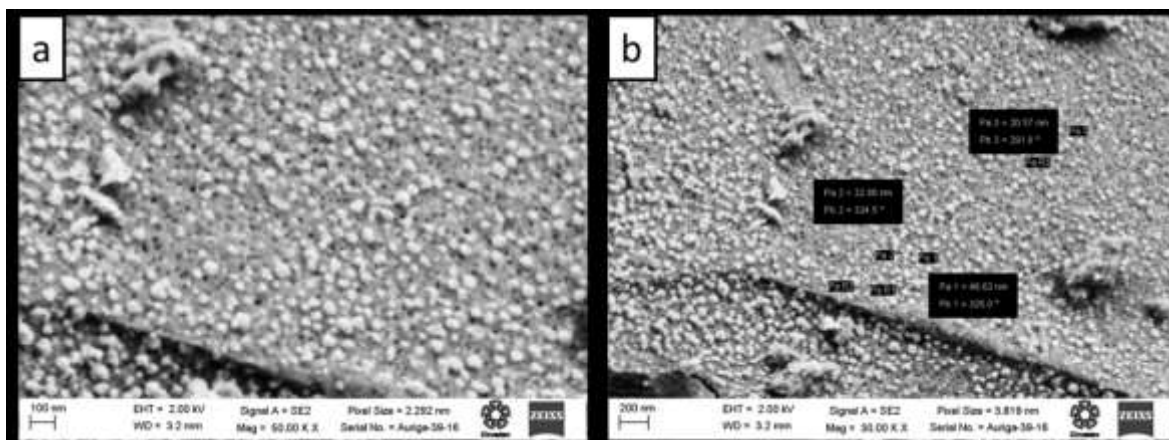


Figura 4.24 Caracterización SEM de CNT14

Para realizar un mejor análisis se caracterizó la muestra por TEM (figura 4.25) donde se pudieron apreciar con mayor detalle estas nanoestructuras. Se puede apreciar principalmente en (a) y (b) núcleos metálicos rodeados de capas de carbono, este tipo de estructuras suelen llamarse “nanocéboas” y se ven a lo largo de toda la muestra. Es posible observar los grosores de pared desde los 4 nm (11 capas de grafeno) hasta 17 nm (48 capas de grafeno). La figura 4.25d muestra una imagen en alta resolución donde se puede medir la distancia interplanar de las capas de grafito de 0.35 nm correspondiente a los materiales grafiticos.

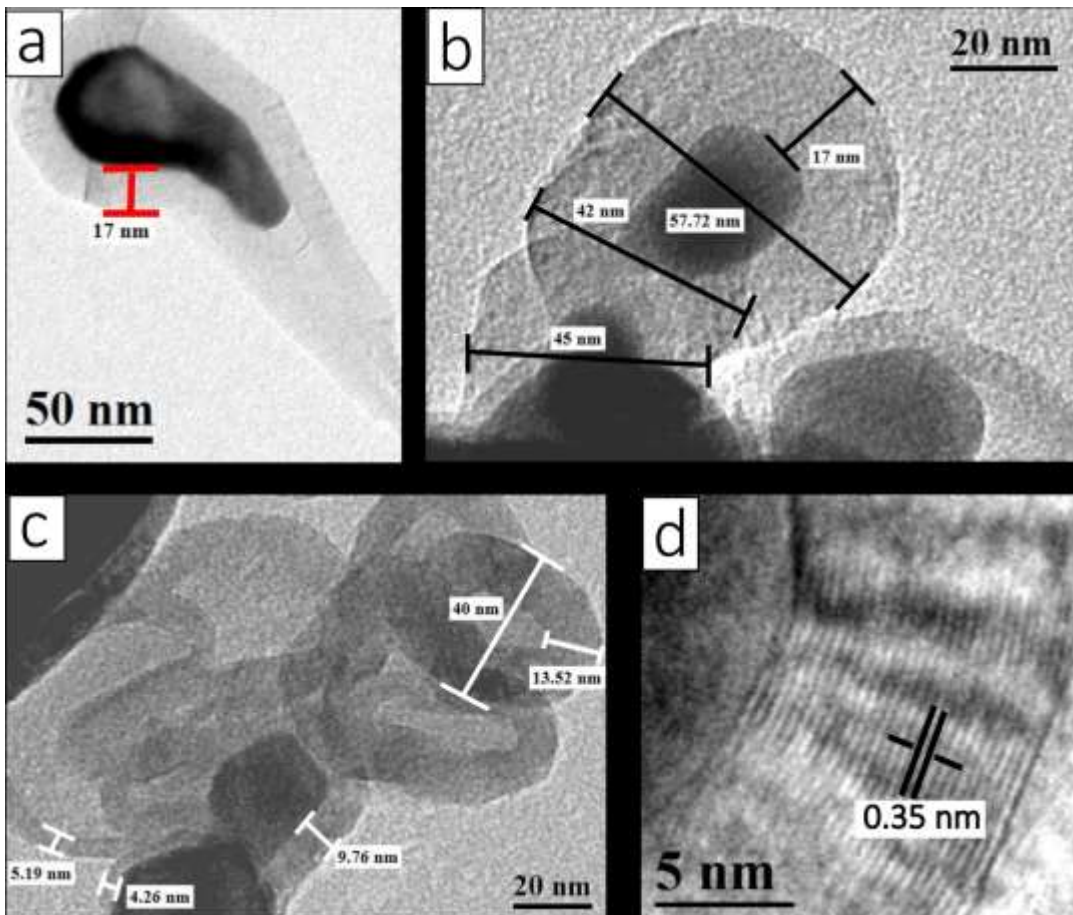


Figura 4.25 Caracterización TEM de muestra CNT14

En la figura 4.25c se nota ampliamente la presencia de nanocebollas “vacías”, es decir, donde no hay núcleo metálico. Estos casos son sumamente curiosos pues, como se ha explicado anteriormente, es necesaria la presencia de la nanopartícula metálica para la descomposición del metano y la nucleación del carbono. Una explicación para este fenómeno es que la baja temperatura de fusión de los metales a nivel nanométrico permite que las nanopartículas se fundan y se escapen por alguna fractura en la estructura del carbono [22]. El espectro Raman muestra que el carbono depositado tiene gran cantidad de defectos por lo que no es de extrañarse la abundancia de este tipo de estructuras huecas en la muestra.

Con este método de preparación de nanopartículas se realizaron otros experimentos con las mismas condiciones pero usando diferentes catalizadores. Estos fueron: oro, nitrato de cobalto, molibdato de amonio y óxido de hierro.

La figura 4.26 muestra la caracterización por TEM de nanoestructuras de carbono sintetizadas con nanopartículas de oro impregnadas en alúmina. De todas las formas posibles de nanoestructuras de carbono (nanotubos, grafeno, fullerenos, etc) no hubo una que predominara. En la figura 4.26a se logra observar un nanotubo que mantiene un diámetro constante de 7.3 nm, mientras que en 4.26c se logra observar la punta de un nanotubo que podría considerarse como un defecto pues el diámetro no se mantiene constante e incluso el grosor de pared también parece variar pues se ve una zona donde el grosor es de 4.2 nm y otra donde es 2.3 nm lo cual indica que el depósito y crecimiento del carbono no fue homogéneo. La figura 4.26b muestra un acercamiento a una punta de una nanoestructura donde se pueden observar las capas de carbono separadas 0.35 nm que es precisamente la distancia entre capas de grafito.

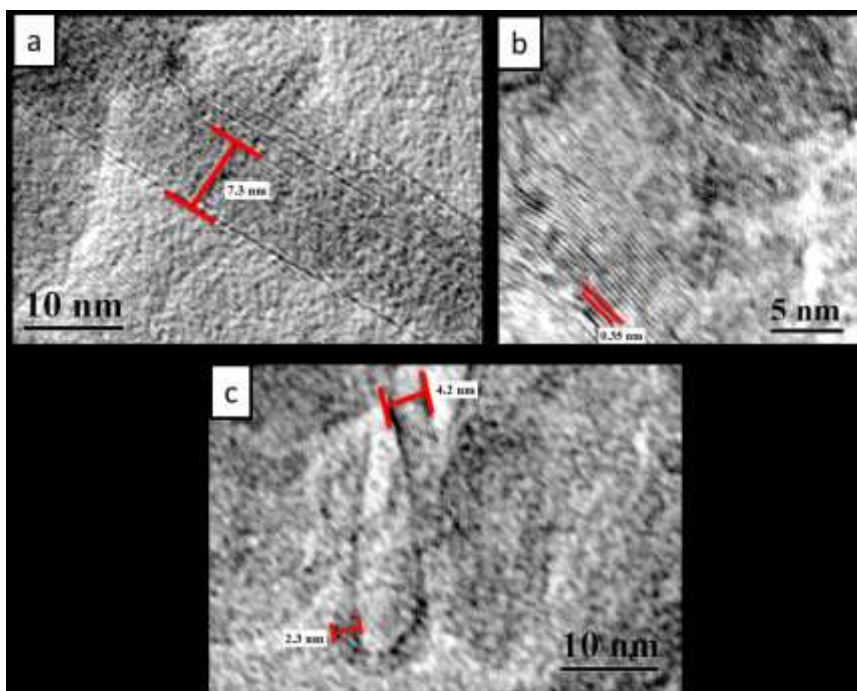


Figura 4.26 Nanoestructuras de carbono sintetizadas usando catalizadores de oro

Otro catalizador usado fue el molibdato de amonio y las condiciones de depósito fueron exactamente las mismas que en la muestra anterior. La caracterización por TEM se muestra en la figura 4.27 donde se ilustran tres zonas representativas de la muestra y el espectro de difracción de electrones del material.

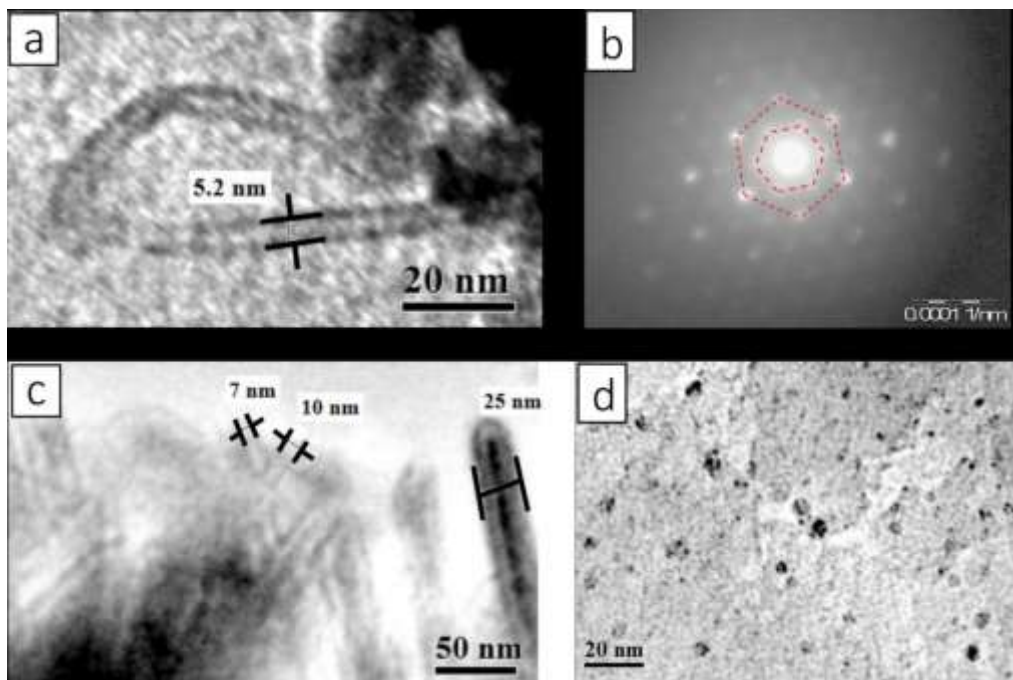


Figura 4.27 Nanoestructuras de carbono sintetizadas con molibdato de amonio como catalizador

En esta muestra las formas de carbono predominantes fueron los nanotubos y depósitos de carbono amorfo y cristalino (grafito). La figura 4.27a muestra un nanotubo aislado pero anclado a una masa grande de carbono. El nanotubo presenta un diámetro de 5.2 nm, si bien es pequeño, se considera todavía muy grande para ser de una sola pared (SWNT). Esto se dice basándose en estudios previos [23, 24] que proponen que un SWNT solo puede tener un diámetro de 0.4 a 3 nm pues fuera de este rango la fuerza de estrés provoca que colapse la estructura. Por otro lado, si existen más paredes en el nanotubo que ayuden a evitar el colapso por estrés de la estructura es posible tener diámetros mayores a este rango; de hecho es posible tener nanotubos múltipared (MWNT) que rebasen los 100 nm de diámetro. La parte (c) muestra un conglomerado de nanotubos que van desde los 7 a los 25 nm de

diámetro por lo que se puede asegurar que se trata de nanotubos multipared. Estos conglomerados o arreglos de nanotubos son sumamente comunes y en la práctica resulta muy difícil de separar lo que en ocasiones dificulta su caracterización. La figura 4.27b muestra el espectro de difracción de electrones tomado en la zona (c) y muestra la estructura hexagonal característica del grafito. Sin embargo, también es de aclararse que los puntos gruesos son típicos de capas gruesas de carbono. Por último se menciona que se vieron zonas amorfas en el material como se puede apreciar en la figura 4.27d.

El siguiente catalizador usado en forma de polvos impregnados en alúmina fue el nitrato de cobalto, los resultados se muestran en la figura 4.28. En esta muestra los nanotubos fueron la estructura predominante observada. Estos nanotubos tuvieron un diámetro de entre 20 nm y 30 nm aunque se observaron también escasos tubos pequeños de 6 nm de diámetro (figura 4.28b). Si bien se observaron nanotubos principalmente, estos presentaron diversos defectos en sus paredes tal como puede apreciarse con más detalle en 4.28c.

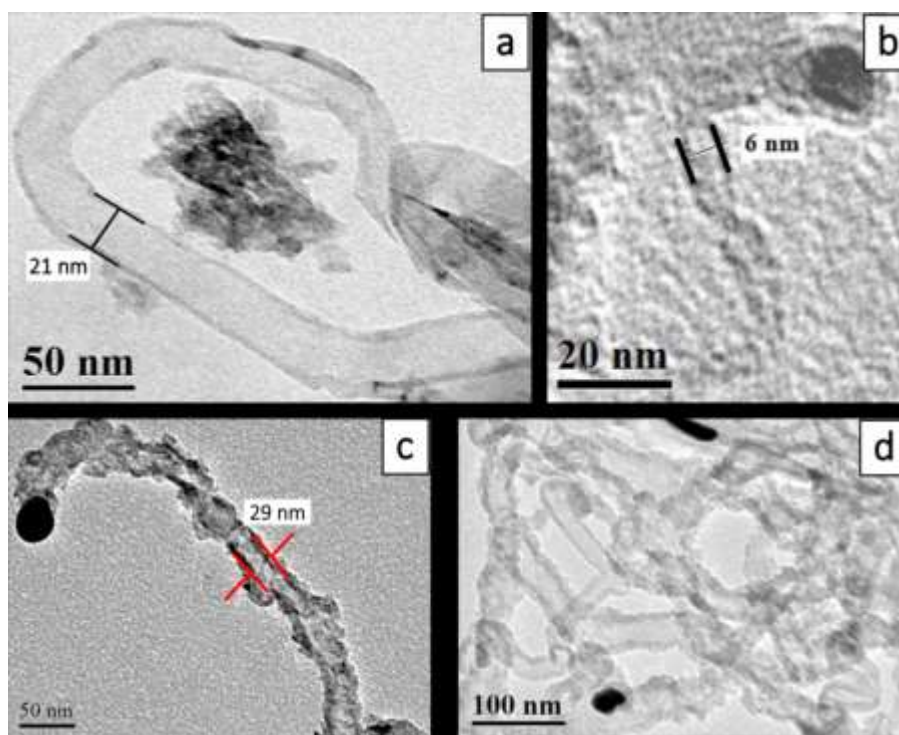


Figura 4.28 Nanoestructuras de carbono sintetizadas usando nitrato de cobalto como catalizador

4.4.3 Nanoestructuras de carbono sintetizadas en láminas de cobre

El último catalizador usado fue un polvo de nanopartículas de óxido de hierro (magnetita). Para el proceso CVD este polvo se colocó sobre una lámina de cobre. Las condiciones de depósito fueron las mismas que se han estado manejando.

El espectro Raman (figura 4.29) del producto obtenido muestra las bandas principales de los materiales grafíticos: G (1580 cm^{-1}) y G' (2700 cm^{-1}). La intensidad de la banda D (1350 cm^{-1}) es pequeña comparada con la intensidad de las banda G y G', indicando que el producto obtenido de estos experimentos consiste de variedades de grafito con pocos defectos estructurales. De hecho, el espectro Raman de nuestra muestra es muy similar al reportado para el grafito altamente orientado [25, 26].

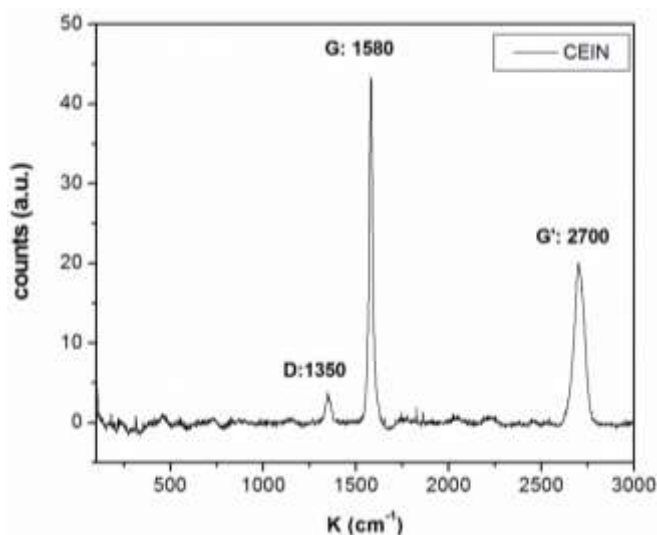


Figura 4.29 Caracterización Raman de nanoestructuras de carbono sintetizadas usando magnetita como catalizador

Las imágenes TEM de la figura 4.30 muestran la gran variedad de estructuras de carbono que pueden obtenerse usando magnetita soportada en una lámina de cobre. Entre estas nanoestructuras se encontraron nanopartículas magnéticas encapsuladas con carbono (4.30a), hojas de grafito (4.30b) y nanotubos de carbono (4.30c y 4.30d).

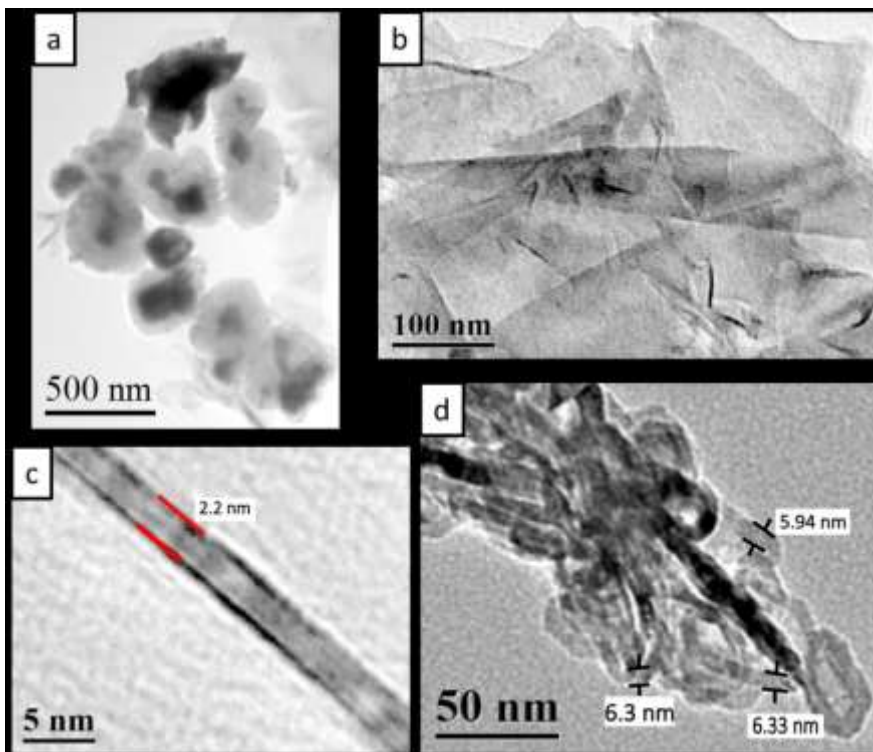


Figura 4.30 Caracterización TEM de nanoestructuras de carbono sintetizadas usando Magnetita como catalizador

La microscopía SEM (figura 4.31) proporciona un panorama más significativo acerca del producto obtenido. La figura consiste de una cantidad apreciable de estructuras de carbono, no precisamente nanométrico, rodeando núcleos de hierro. Las mediciones en EDS arrojaron baja cantidad de oxígeno (menos de 1 % en masa) lo que indica que el catalizador se reduce durante el proceso.

De acuerdo con la figura 4.31, el producto obtenido consiste principalmente de partículas magnéticas de diferente tamaño, encapsuladas en láminas de grafeno. Estas capsulas alcanzan tamaños de 200 nm hasta 300 nm (contando núcleo y recubrimiento). La caracterización en HRTEM (figura 4.32a) muestra la interfaz entre el núcleo magnético y el recubrimiento de carbono. Las capas de carbono muestran una separación de 0.35 nm lo cual corresponde a la separación entre hojas de grafeno en el grafito. El núcleo muestra una separación de 0.20 nm lo que corresponde a la distancia entre planos (110) de la fase α del

hierro. Si bien estas capsulas son un subproducto de la síntesis, resulta interesante que puedan obtenerse como la especie predominante, ya que son activamente investigadas para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental [27-29]. Por esta razón se estudiaron sus propiedades magnéticas (figura 4.32b) y estabilidad ante oxidación.

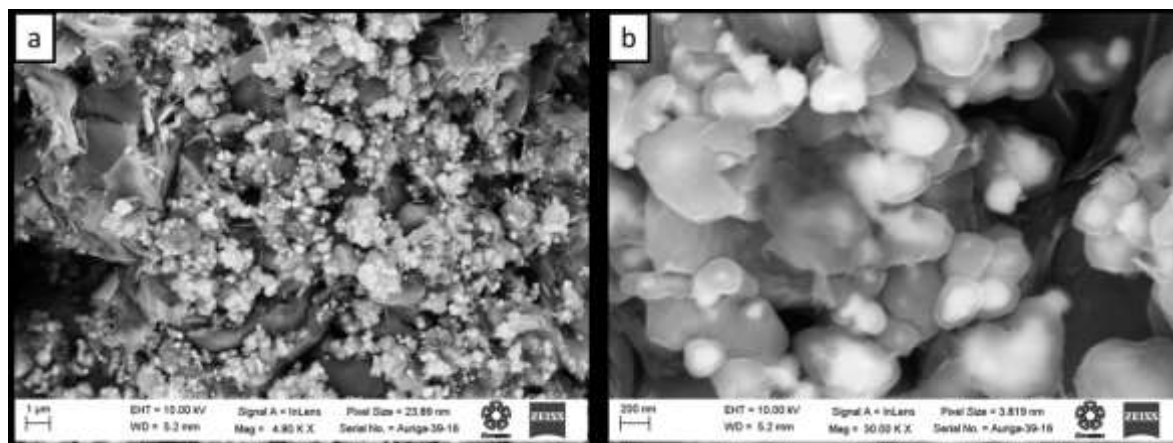


Figura 4.31. Caracterización SEM de nanoestructuras de carbono obtenidas usando o magnetita como catalizador

La magnetización de saturación de las capsulas (165 emu/g) aumentó considerablemente en comparación de la magnetita que posee solo 50 emu/g (figura 4.32b). Los 165 emu/g de las capsulas se acercan bastante al valor reportado para hierro elemental (178 emu/g) [30] lo cual solo reafirma la transformación de magnetita a hierro elemental del núcleo magnético. Esto último también lo corroboramos mediante difracción de rayos X (figura 4.33), en rojo podemos ver el espectro de difracción de la magnetita (semilla) mientras que en negro podemos ver la fase de nuestro producto final. Este espectro de difracción corresponde a la fase bcc del hierro elemental y el pico adicional, marcado por *, corresponde al plano (002) del grafito.

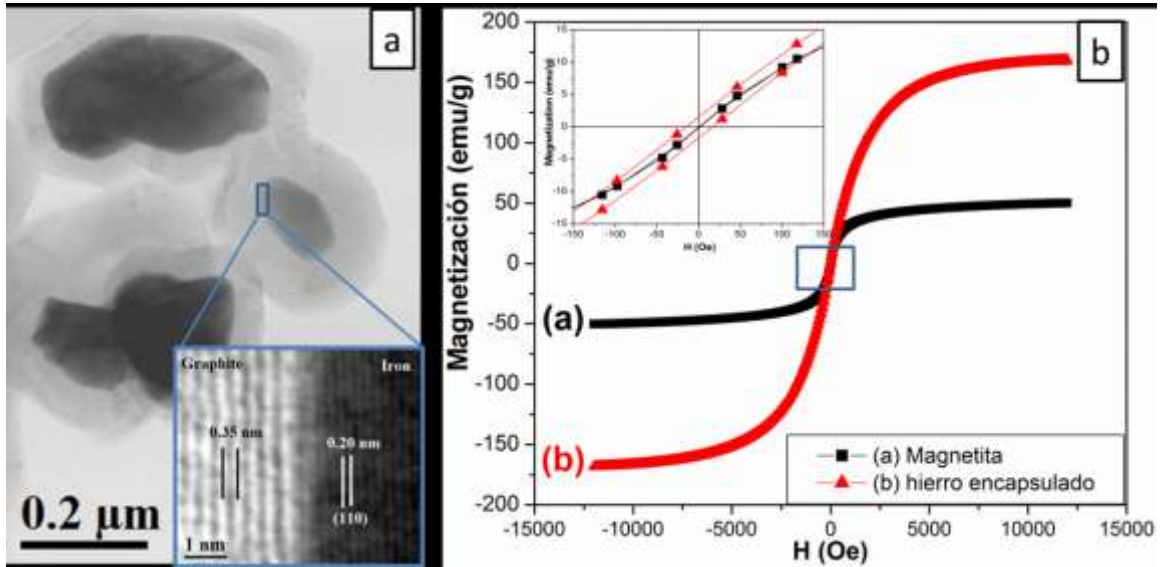


Figura 4.32 a) Imagen en HRTEM de capsula de hierro protegida con capas de carbono, b) curvas de magnetización de las capsulas (rojo) y magnetita (negro), el material de partida.

Por otra parte, Las hojas de grafeno observadas en las microscopias (figura 4.30b) llegaron a alcanzar hasta los 1000 nm de largo. Estas longitudes pueden considerarse largas para una hoja de grafeno, sin embargo, es justo decir que este grafeno no se reporta del todo perfecto pues se logran apreciar dobleces en las hojas así como también se puede observar que estas hojas están apiladas unas sobre otras. Aunque estos no son considerados defectos en la red cristalina y el Raman muestra la alta calidad de la muestra, no es deseable en el grafeno ya que se busca una sola hoja plana monoatómica. Los nanotubos encontrados tuvieron diámetros muy pequeños (entre 2 y 3 nm), sin embargo, la cantidad de ellos fue muy pequeña en comparación con otras nanoestructuras.

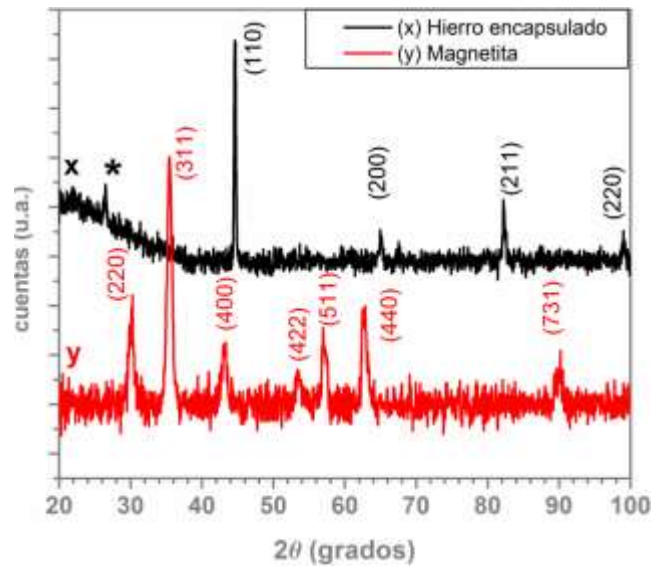


Figura 4.33 Difracción de rayos X para la magnetita (rojo) y las capsulas (negro). El pico marcado por * corresponde al grafito

Por último, en la figura 4.34 un nanoliston de carbono. Estos nanoliston tienen un ancho aproximado de 6 nm y un acercamiento logra mostrar las capas de carbono apiladas de manera ordenada, la separación de estas capas es de 0.35 nm.

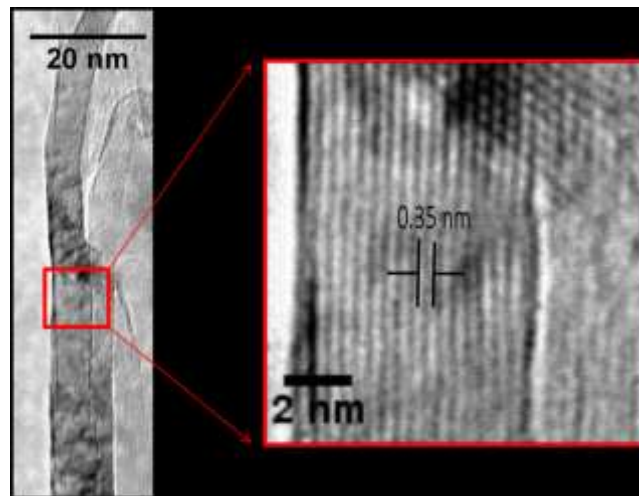


Figura 4.34. Nanoliston de carbono

4.5 Mecanismos de Formación

Como se mencionó en el capítulo 2, para que se formen SWNT's es necesario que la semilla o catalizador tenga ciertas características: tamaño inferior a 2.5 nm y ser un metal de transición; si el catalizador es una sal entonces la molécula debe contener al menos un átomo de un metal de transición. La red del metal debe ser tal que permita una mezcla meta-estable con el carbono y permita una difusión anisotrópica del carbono. Primeramente se debe sumar carbono al metal de tal manera que se llega a un punto de saturación. Al ser un sistema meta-estable cualquier alteración en las condiciones termodinámicas como un cambio de temperatura o un aumento en la concentración de carbono rompe el equilibrio del sistema provocando la expulsión del carbono (fenómeno conocido como segregación). Dado que la difusión es anisotrópica el carbono solo se segregará por ciertas direcciones preferenciales formando las paredes de un nanotubo de carbono. Si aparecen cápsulas de carbono rodeando a la semilla, como nos ocurrió en algunos casos, entonces la difusión fue isotrópica. Por último, si la nanopartícula es grande esta puede producir nanotubos multipared o capsulas de carbono; estos últimos se deben a las fronteras de grano que funcionan como centros de nucleación.

Una representación esquemática de esto se encuentra en la figura 4.35. Inicialmente la nanopartícula será bombardeada por átomos de carbono mezclándose y formando una primera capa de carbono que rodea el metal. En partículas pequeñas esta primera capa será la “tapa” y la “base” del nanotubo; todo el carbono adicional se irá segregando en una sola dirección formando las paredes que al ir creciendo irán empujando la tapa y formaran el tubo. En partículas grandes esta primera capa servirá como guía de crecimiento para futuras capas de carbono que crezcan en la nanopartícula, así todo el carbono que llega se deposita en forma de capas encapsulando la nanopartícula metálica.

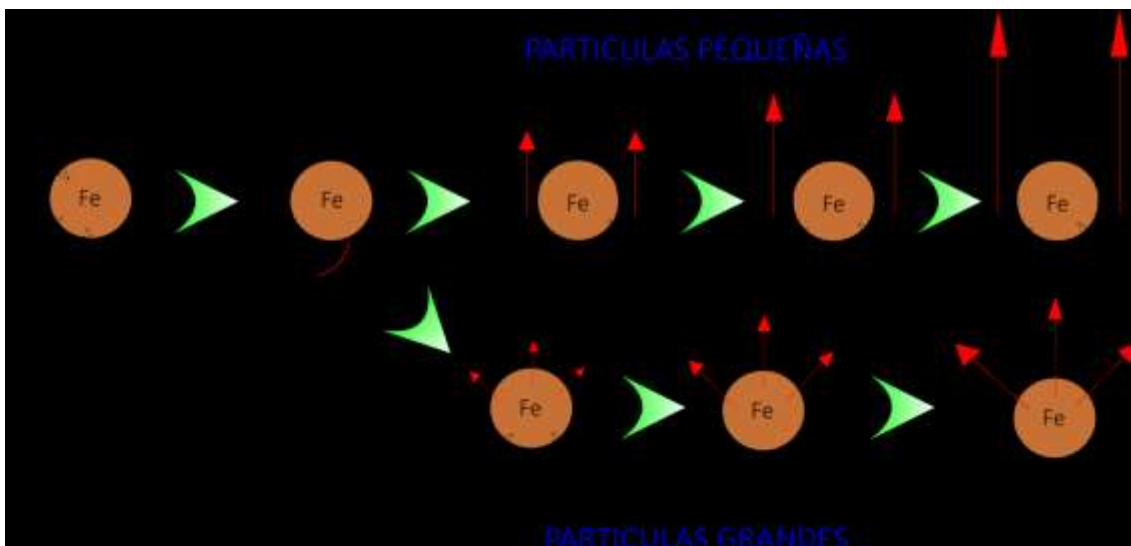


Figura 4.35 Formación de nanotubos y capsulas de carbono.

En las nanoestructuras de carbono formadas usando oro, molibdato de amonio, cloruro de hierro (III) y nitrato de cobalto se observaron principalmente nanotubos multipared, aunque no fue posible en todos los casos obtener HRTEM, sabemos que son multipared por su diámetro: un SWNT tiene un diámetro no mayor a 5 nm. El hecho de solo ver estructuras propias de semillas grandes nos hace concluir que durante el proceso térmico que representa el CVD hubo fenómenos de coalescencia entre partículas.

Fenómenos similares ocurrieron con las nanoestructuras formadas con óxidos de hierro, en este caso se obtuvieron nanotubos (SWNT), capsulas, listones y grafenos (figura 4.36). Antes del depósito por CVD teníamos nanopartículas de óxido de hierro de 5 nm. Estas nanopartículas coalescieron para formar partículas policristalinas de hasta 500 nm. La policristalinidad de las semillas permitió que el carbono fuera expulsado en varias direcciones permitiendo así la formación de capsulas de grafito. Como ya hemos mencionado los SWNT necesitan semillas de tamaño inferior a 2.5 nm; aunque el tamaño promedio de nuestras nanopartículas sea 5 nm, las partículas que están por debajo de esta media y no coalescen son causantes de los nanotubos. El cambio de fase observado en las curvas de magnetización y rayos X se puede explicar por la presencia de hidrógeno dentro del tubo, pues se sabe que en esta atmosfera se reducen los óxidos de hierro a hierro

elemental [31]. Inicialmente se dijo que el crecimiento inicia al formarse una mezcla entre el metal y el carbono por lo que deberíamos esperar señales de carburo de hierro u otra aleación hierro-carbono en los difractogramas.

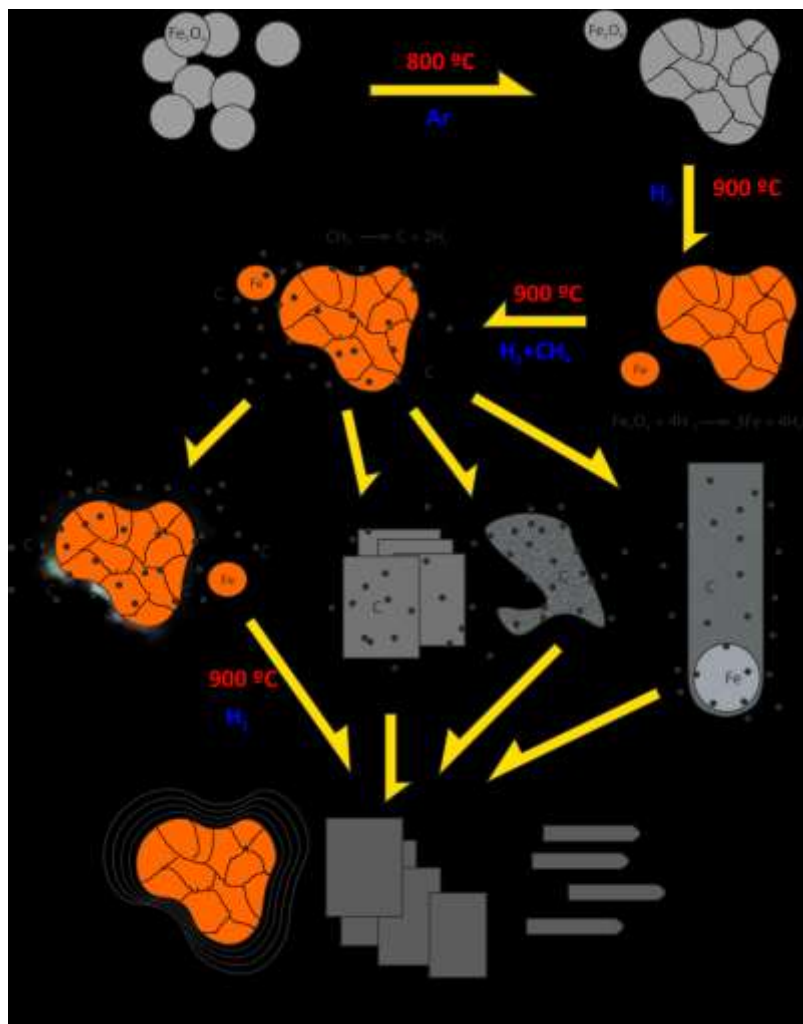


Figura 4.36 Mecanismo de crecimiento de nanoestructuras de carbono en óxidos de hierro

Por ultimo debemos considerar que como la mayoría de las semillas son en realidad producto de la coalescencia de varias más pequeñas es esperable que haya fronteras de grano; como estas fronteras también funcionan como centros de nucleación y crecimiento esto produjo acumulaciones de carbono indeseadas en principio pero que produjeron hojas

de grafeno y nanolistones los cuales con trabajos futuros esperamos poder seleccionar para aplicarlos en las múltiples áreas donde se utilizan.

4.6 Referencias

1. Zhang, Z. and Y. Wu, *Investigation of the NaBH₄-Induced Aggregation of Au Nanoparticles*. Langmuir, 2010. **26**(12): p. 9214-9223.
2. Prasad, P.N., *Nanophotonics*. 2004: Wiley.
3. Brongersma, M.L. and P.G. Kik, *NEAR-FIELD AND FAR-FIELD PROPERTIES OF NANOPARTICLE ARRAYS*, in *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer, Editor. 2010, Springer.
4. Wang, X., et al., *Near- and Far-Field Effects on the Plasmon Coupling in Gold Nanoparticle Arrays*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(46): p. 24741-24747.
5. Prasad, B.L.V., et al., *Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length*. Langmuir, 2002. **18**(20): p. 7515-7520.
6. Martin, M.N., et al., *Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly*. Langmuir, 2010. **26**(10): p. 7410-7417.
7. Ingham, B., et al., *How Nanoparticles Coalesce: An in Situ Study of Au Nanoparticle Aggregation and Grain Growth*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(14): p. 3312-3317.
8. Zhang, H., et al., *Controlled Chainlike Agglomeration of Charged Gold Nanoparticles via a Deliberate Interaction Balance*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(43): p. 16830-16839.
9. Miller, J.T., et al., *The effect of gold particle size on AuAu bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts*. Journal of Catalysis, 2006. **240**(2): p. 222-234.
10. Yoshikawa, M., et al., *Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, 1989. **55**(25): p. 2608-2610.

11. Calleja, J.M., J. Kuhl, and M. Cardona, *Resonant Raman scattering in diamond*. Physical Review B, 1978. **17**(2): p. 876-883.
12. Jawhari, T., A. Roid, and J. Casado, *Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials*. Carbon, 1995. **33**(11): p. 1561-1565.
13. Knight, D.S. and W.B. White, *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*. Journal of Materials Research, 1989. **4**(02): p. 385-393.
14. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
15. Chen, W., L. Yan, and P.R. Bangal, *Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves*. Carbon, 2010. **48**(4): p. 1146-1152.
16. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(3): p. 1126-1130.
17. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
18. Ferrari, A.C. and D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nat Nano, 2013. **8**(4): p. 235-246.
19. Koga, K., T. Ikeshoji, and K.-i. Sugawara, *Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles*. Physical Review Letters, 2004. **92**(11): p. 115507.
20. Assih, T., et al., *Raman study of alumina gels*. Journal of Materials Science, 1988. **23**(9): p. 3326-3331.
21. Misra, A., et al., *Thin film of aluminum oxide through pulsed laser deposition: a micro-Raman study*. Materials Science and Engineering: B, 2001. **79**(1): p. 49-54.
22. He, C., et al., *Carbon nanotubes and onions from methane decomposition using Ni/Al catalysts*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**(1): p. 109-115.
23. Sawada, S.-i. and N. Hamada, *Energetics of carbon nano-tubes*. Solid State Communications, 1992. **83**(11): p. 917-919.

24. Robertson, D.H., D.W. Brenner, and J.W. Mintmire, *Energetics of nanoscale graphitic tubules*. Physical Review B, 1992. **45**(21): p. 12592-12595.
25. Tan, P., Y. Deng, and Q. Zhao, *Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite*. Physical Review B, 1998. **58**(9): p. 5435-5439.
26. Nemanich, R.J. and S.A. Solin, *First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite*. Physical Review B, 1979. **20**(2): p. 392-401.
27. Pankhurst, Q.A., et al., *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**(13): p. R167.
28. Sun, X., et al., *Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **286**(1): p. 157-160.
29. Bystrzejewski, M., et al., *Carbon-encapsulated magnetic nanoparticles as separable and mobile sorbents of heavy metal ions from aqueous solutions*. Carbon, 2009. **47**(4): p. 1201-1204.
30. Huber, D.L., *Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles*. Small, 2005. **1**(5): p. 482-501.
31. Pineau, A., N. Kanari, and I. Gaballah, *Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part II. Low temperature reduction of magnetite*. Thermochemica Acta, 2007. **456**(2): p. 75-88.

CONCLUSIONES

En esta tesis se reportaron nuestros trabajos de síntesis y manipulación de diferentes tipos de nanoestructuras metálicas y de carbono. En todos los casos se optó por métodos químicos de síntesis pues resultan más accesibles que los físicos en cuanto a que los reactivos son de bajo costo y los procesos más simples.

La síntesis de nanotubos de carbono requiere de nanopartículas de los metales de transición para catalizar la descomposición térmica del metano y para la posterior nucleación del carbono. De hecho podemos decir que las propiedades fisicoquímicas (estabilidad, funcionalidad, tamaño y forma, estequiometría, etc.) determinan el éxito del proceso CVD para obtener nanoestructuras de carbono. Por este motivo se dedicó bastante tiempo en la elección, síntesis, manipulación y caracterización de los catalizadores. Todo este trabajo se vio reflejado en el amplio contenido que hay sobre él en la tesis.

Al respecto se eligieron inicialmente oro y plata. De estos dos materiales el oro mostró las mejores características de estabilidad y manejo, mientras que las nanopartículas de plata fueron inestables y de nula utilidad para los experimentos de crecimiento de nanotubos de carbono; mostramos los trabajos de plata en el apéndice B. La estabilidad de las nanopartículas metálicas fue monitoreada mediante el comportamiento del pico de resonancia del plasmon superficial de los espectros UV-vis. Su desaparición indica la degradación (disolución en sus componentes u oxidación) de los coloides. Esto sucedió en todos los casos para las nanopartículas de plata, a pesar de los intentos que se realizaron para estabilizarlas.

El mejor estabilizante de las nanopartículas de oro fue 1-dodecanetiol. Se observó que, al menos durante el tiempo en que se trabajó, no hubo degradación del coloide. Estas

partículas se funcionalizaron bajo diferentes condiciones y se observó que la posición del plasmon depende del surfactante usado, lo cual hace posible modular las propiedades ópticas del material.

Para la síntesis de nanotubos es importante la monodispersidad de las nanopartículas metálicas. La monodispersidad puede lograrse de al menos dos maneras: burst nucleation y maduración digestiva, que es más conocida. En el caso de las nanopartículas de oro, la más usual es la maduración y fue elegida como un esfuerzo por mejorar la monodispersidad de nuestras partículas de oro. Si bien el objetivo fue disminuir el tamaño y mejorar la monodispersidad, también se monitoreo el comportamiento de las partículas por TEM y UV-vis. Después de cinco horas de maduración se alcanzó un punto donde ya no hubo cambios significativos en el tamaño medio y la polidispersidad, lo que significa que se alcanzó un punto de equilibrio o de estabilidad. Este cambio en el tamaño y dispersión se reflejó en las propiedades ópticas del material pues la posición del pico se corrió hacia longitudes de onda más cortas. El punto de estabilidad, donde ya no hubo cambios en el tamaño de partícula, también se refleja en los espectros UV-vis pues se observa que este corrimiento se detiene a las cinco horas de reflujó.

Con respecto a los substratos

Una vez obtenidas las semillas el siguiente problema a resolver fue depositarlas en una superficie y de esta manera volverlas capaces de soportar las condiciones dentro del CVD. Como se mencionó, se trabajó por tres medios diferentes: goteo de nanopartículas en substratos, impregnación de sales en polvos de alumina y uso de óxidos de hierro como catalizadores (estos por su naturaleza no necesitaron ningún substrato o impregnación para soportar el proceso en CVD).

De estos tres métodos el único que no mostro resultados del todo satisfactorios fue el goteo de nanopartículas sobre substratos pues no fueron del todo reproducibles y en algunos casos incluso no había rastros de depósitos de carbono que se mostraran en los espectros Raman.

Analizando el proceso de síntesis se concluyó que el problema radicaba en la preparación de los catalizadores. Se descubrió que en algunos casos estos catalizadores no soportaban las condiciones extremas dentro del reactor del CVD. Por esa razón se empezó a trabajar en los otros métodos de preparación y otros tipos de catalizadores.

Se observó que los catalizadores formados por sales impregnadas en polvos de alúmina dieron resultados más reproducibles aunque el tipo de estructura entraba directamente en función con el tipo de sal usada. Durante nuestras síntesis con este tipo de estructuras observamos que la calidad del material sintetizado mejoraba si al proceso preliminar se le agregaba una etapa adicional de limpieza con hidrógeno con lo que obtuvimos finalmente nuestro proceso de síntesis definitivo descrito en el capítulo 3. Esta segunda limpieza con hidrógeno eliminaba cualquier depósito de carbono amorfo en el material.

Con las sales impregnadas en alúmina se obtuvieron dos tipos de resultados principales de acuerdo a la sal usada. En los catalizadores a base de cloruro férrico se observó que la mayoría de las estructuras estaban conformadas por un núcleo de hierro rodeado de capas de grafito, a este tipo de estructuras se les suele llamar nanocebollas. Los núcleos de hierro fueron de interés pues la teoría dice que el hierro favorece la formación de nanotubos lo cual es contrario a nuestros resultados. La explicación dada es por la aglomeración y falta de control en el tamaño de los catalizadores. Aunque no se obtuvieron nanotubos, estos resultados abrieron la puerta para trabajos de recubrimiento de materiales magnéticos con grafito (los cuales tienen amplia gama de aplicaciones).

Por otro lado, las estructuras obtenidas con nitrato de cobalto fueron en su mayoría nanotubos multipared, en las imágenes TEM es claro que esto se debió al gran tamaño del catalizador el cual estuvo muy por arriba del recomendado para obtener el nanotubo unipared (SWNT). Si bien pudimos seguir en esta línea de investigación, refinar el proceso de CVD y la síntesis de catalizadores en busca de SWNT se prefirió seguir explorando con compuestos de hierro.

Con respecto a los óxidos de hierro

Se eligió trabajar con magnetita por dos razones: no necesitaban ningún soporte o depósito para poder someterlas al CVD y por los experimentos anteriores con sales de hierro que mostraban la posibilidad de obtener un compuesto magnético encapsulado con grafito

Las nanoestructuras creadas a partir de magnetita fueron de especial interés por los resultados obtenidos. Primeramente estas muestras fueron completamente reproducibles y los espectros Raman mostraban una alta calidad cristalina. En estas muestras se observaron hojas de grafeno, nanotubos y capsulas. De todas estas estructuras las más estudiadas fueron las capsulas las cuales consistían en núcleos de hierro rodeados de capas de grafito altamente orientado. Gracias a estas capas de carbono este material resulto ser altamente resistente a la degradación causada por el ambiente, el tiempo de envejecimiento, medios ácidos y alcalinos, etc. lo cual viene a ser una gran ventaja dado el amplio interés que se tiene en los nanomateriales magnéticos y a los trabajos que se han hecho para funcionalizar y proteger estos materiales pues tienen gran potencial en diversas aplicaciones.

A rasgos muy generales nunca se pudo obtener nanotubos de carbono unipared de gran cantidad aceptable pues aunque en algunas imágenes TEM si se pudieron observar algunos los espectros Raman no mostraban los modos RBM que son característicos en estos tubos muy posiblemente debido a la escasez de las estructuras. Esto se le atribuímos a la gran cantidad de otras estructuras que no fueron separadas unas de otras lo que enmascara esta señal.

Otros aspectos de la síntesis

En los primeros experimentos, al buscar las mejores condiciones para el depósito de carbono en el CVD se observó la formación de hollín dentro del tubo del CVD que posteriormente se depositaba en las zonas frías del reactor. Esto ocurría sobre todo cuando había un exceso de metano dentro del tubo y flujos turbulentos y principalmente cuando el

hidrógeno estaba ausente el proceso de síntesis. Se demostró la importancia del hidrógeno pues su presencia no solo activaba los catalizadores sino que mejoraba la calidad cristalina, ayudaba a eliminar la formación de hollín y prácticamente todos los experimentos con hidrógeno fueron completamente reproducibles.

Durante el proceso de síntesis de nanoestructuras de carbono se observó que los catalizadores siempre sufrían cambios debidos a la temperatura sin importar la forma en que se preparaban. En el caso del oro había veces en las que estas partículas desaparecían debido a la baja temperatura de fusión en el material nanométrico, en el caso de las sales soportadas por alumina se vio que la temperatura y el flujo de hidrógeno reducía el material y en las nanopartículas de magnetita se observó un cambio de fase de óxido de hierro a hierro elemental. A estos fenómenos habría que sumarle efectos de aglomeración y coalescencia inherentes en todos los casos. A lo largo de todo nuestro trabajo observamos que estos fenómenos son completamente aleatorios e incontrolables en un proceso CVD. Estos cambios en los catalizadores fueron principalmente la causa por la cual no se pudo tener control en el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

Trabajo futuro

La síntesis de nanotubos por CVD no produce nanotubos como la única especie, sino una gran variedad de nanoestructuras. Es importante entonces separar las diferentes especies de carbono obtenidas en cada síntesis (grafenos, nanotubos y capsulas) pues cada una de estas tiene sus propias aplicaciones.

Regresando a la síntesis con óxidos de hierro, se recordará que una de las estructuras obtenidas es el grafeno y las imágenes TEM mostraron que estas hojas son amplias comparado con otras técnicas de obtención. Además fue la única muestra donde se vieron SWNT y las cápsulas son de amplio interés para aplicaciones médicas y ambientales pues un gran problema de los nanomateriales magnéticos es su fragilidad ya que estas se oxidan,

degradan etc. y las capas de grafito solucionan estos problemas. Por esto es importante separar estas especies para su uso individual.

En el estado actual nuestro material puede ser apto para formar composites con polímeros u otros materiales para generar mayor resistencia mecánica en estos. Sin embargo, para aplicaciones en otros campos como electrónica donde se necesitan solo nanotubos o grafenos o medicas donde lo interesante son las capsulas es necesario encontrar un método de selección de especies y mayor control en la síntesis y encontrar condiciones que favorezcan solo una de estas estructuras.

Debo recalcar que la experiencia adquirida en la síntesis de nanopartículas metálicas me permitió contribuir en la síntesis de nanomateriales semiconductores, como lo demuestran los artículos mostrados en el siguiente apartado. Esta misma experiencia me ha permitido incursionar en áreas de investigación relacionadas a la nanomedicina. Una prueba de estos es la síntesis de nanopartículas de aleaciones hierro-oro (mostrada en el apéndice A). Si bien no pudieron ser usadas como catalizadores se estudiaron sus propiedades magnéticas y morfológicas para otras aplicaciones como hipertermia. El oro por si solo se usa en la identificación de tejido cancerígeno mientras que la plata posee propiedades antibacteriales por solo mencionar algunos casos donde las nanopartículas metálicas por si solas prometen un amplio espectro de aplicaciones.

Apéndice A.

Nanopartículas de oro- hierro

ABSTRACT

Esta parte del trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Nanociencias de Aragón, España. Gracias a la experiencia adquirida en la síntesis de nanopartículas metálicas el Dr. Gerardo Goya, jefe del equipo de hipertermia magnética, me invitó a trabajar en su grupo. Estos resultados no pueden ser publicados mientras no se tenga la aprobación del Dr. Goya.

Durante esta estancia se trabajó en la síntesis de la aleación de oro y hierro para aplicaciones médicas. La síntesis se realizó por precipitación en microemulsión inversa usando los sistemas octano/CTAB-propanol/agua y hexano/CTAB-propanol/agua. Las condiciones de la síntesis se eligieron en base a los diagramas de fases cuasi-ternarios de cada sistema. Se obtuvieron nanopartículas de 2.5 a 5.8 nm de diámetro con propiedades magnéticas que dependieron de las condiciones de síntesis.

Introducción

Durante mucho tiempo se han estudiado las nanopartículas de oro, hierro y sus aleaciones por sus potenciales aplicaciones en la electrónica, óptica o medicina, por mencionar algunos ejemplos. Una característica distintiva de los metales nobles, y de las nanopartículas de oro en particular, es su plasmón superficial el cual le da propiedades

ópticas y aplicaciones únicas. Entre estas aplicaciones destacan el mapeo e identificación de células cancerígenas [1] [2] y el transporte y liberación de medicamentos [3] [4].

Por otro lado la fabricación de nanocompuestos que contienen metales magnéticos y metales nobles es de actual importancia en nanomedicina debido a sus potenciales aplicaciones en nanodiagnóstico y nanoterapias. Es posible obtener materiales multifuncionales variando las proporciones entre los metales magnético y noble, lo cual los hace útiles como agentes de contraste para imagen por resonancia magnética, la vectorización de fármacos por campos magnéticos, o la terapia del cáncer por hipertermia magnética. [5-9]. Las nanopartículas de óxidos de hierro como Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son especialmente interesantes debido a su biocompatibilidad y baja toxicidad, por lo que el diseño de compositos $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ es altamente deseable debido a que tanto la química de superficie como la reactividad biológica de oro están bien establecidas, lo que permite el control de propiedades finales para el uso en biomedicina.

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización magnética y estructural de aleaciones oro-hierro. Las aleaciones se obtuvieron por precipitación en emulsión inversa usando los sistemas octano/CTAB-propanol/agua y hexano/CTAB-propanol/agua. Bajo agitación vigorosa y con las proporciones apropiadas de tensioactivo (CTAB)/fase orgánica (octano o hexano)/agua, el CTAB forma micelas cuya forma depende de la composición del sistema. De hecho, las condiciones de la síntesis se establecieron de acuerdo con los diagramas de fases cuasi-ternarios de cada sistema. En este método cada micela funciona como microreactor de tal manera que el tamaño y forma de la partícula está determinada por la forma y tamaño de la micela.

Se obtuvieron nanopartículas de 2.5 a 5.8 nm de diámetro con propiedades magnética que dependieron de las condiciones de síntesis.

Marco Teórico

Micelas y emulsiones

Las emulsiones son sistemas muy similares a los coloidales descritos previamente. Una emulsión es una mezcla ópticamente isotrópica de agua y aceite [10], la cual es termodinámicamente estable. El término microemulsión suele usarse en emulsiones estables compuestas por micelas cuyo tamaño es menor a 100 nm.

Por otro lado, se ha encontrado que las propiedades de una solución de surfactantes (o tensioactivos) cambian drásticamente para concentraciones mayores o iguales a su Concentración Micelar Crítica (CMC). Como su nombre sugiere, la CMC de un surfactante es la concentración a la cual el surfactante en solución forma micelas. La micela es un conglomerado de surfactantes (figura A.1).

La formación de las micelas es consecuencia de las propiedades de los surfactantes. Como se explicó anteriormente, un surfactante o tensioactivo tiene un extremo hidrófobo y otro hidrófilo y, dependiendo de la polaridad del líquido en el que está disuelto, el uno o el otro interaccionarán con las moléculas de líquido; sea alojándose en la interfaz líquido-aire o formando micelas. La figura A.1 ilustra el caso de una emulsión formando micelas directas.

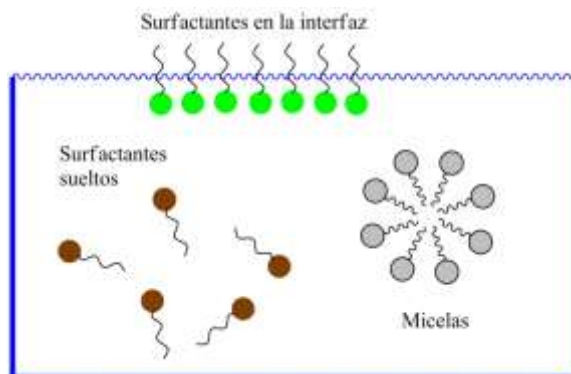


Figura A.1 Formación de micelas. En el caso de la figura se muestra una micela directa donde las cabezas hidrofílicas quedan expuestas al medio dispersante

Se conocen dos tipos de emulsiones (figura A.2): (a) agua/aceite o W/O (wáter-in-oil). En este caso el agua es dispersada en la fase orgánica, la parte hidrófila queda en el interior de la micela encerrando gotas de agua, en tanto que la parte hidrófoba quedara expuesta al solvente orgánico. A esta emulsión también se le conoce solución de coloides de asociación inversa, a este tipo de micela se le conoce como micela inversa, invertida o reversa, y la emulsión formada se suelen denominar solución micelar inversa. (b) aceite/agua o O/W (oil-in-water) por su notación en inglés. En estas emulsiones la cantidad de aceite es pequeña comparada con la cantidad de agua. El surfactante forma una micela para que su extremo hidrófilo quede expuesto al agua, en tanto que el extremo hidrófobo queda en la parte interna de la micela, encerrando consigo gotas de material orgánico. La interacción entre las moléculas de agua y el surfactante permite dispersar las micelas en agua.



Figura A.2 Micelas inversas y directas

Síntesis por micelas

Al igual que en la síntesis por química coloidal, la síntesis de nanopartículas Au-Fe por microemulsión requiere de precursores de los metales y de un agente reductor. Estos suelen estar dispersos en la fase acuosa de la emulsión la cual a su vez está encerrada en micelas inversas de tal manera que las micelas funcionan como micro-reactores. En una síntesis típica por emulsiones, los reactivos entran en contacto cuando las micelas colisionan entre sí [11], en este tipo de síntesis hay dos sistemas micelares, cada sistema posee por separado el agente precursor y el agente reductor (figura A.3a), cuando las micelas colisionan los

reactivos entran en contacto empezando así la reacción. En otros casos (figura A.3b) solo es necesario que los agentes precursores estén dentro de la micela mientras que el agente reductor entra a la misma generando así la reacción. El tamaño y forma de las nanopartículas está determinado por el tamaño de la micela. La relación molar agua/surfactante determina el tamaño de la micela.

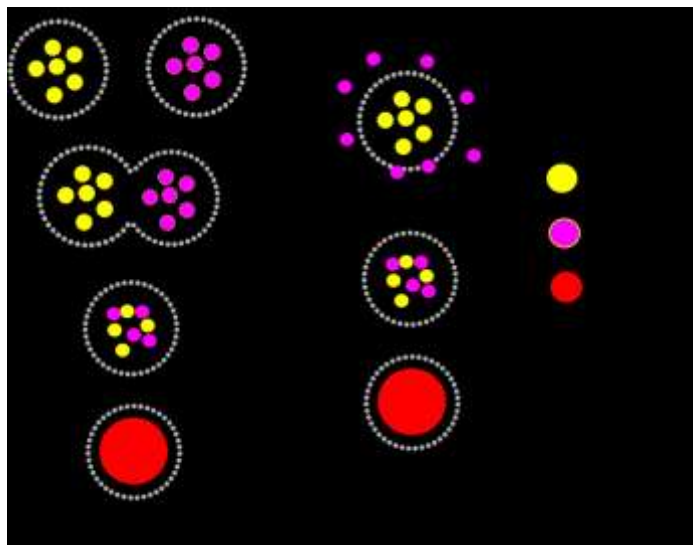


Figura A.3 Síntesis por micelas

Método experimental

Durante el trabajo de investigación se sintetizaron de nanopartículas de la aleación hierro-oro ($\text{Au}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}$) por el método de microemulsión inversa, como ya se dijo, utilizando los sistemas micelares, para el primero se eligió bromuro de hexadecil-trimetil-amonio (CTAB) como surfactante y 1-butanol como cosurfactante, como solvente se usó octano y una mezcla de soluciones acuosas de HAuCl_4 y FeCl_3 para completar la emulsión.

La síntesis fue similar a la reportada por Everett E. Carpenter et al. [12]. La solución precursora se preparó tomando 0.171 ml de solución 50 mM de HAuCl_4 y se le agregó 2.57 ml de solución 10 mM de FeCl_3 y 0.689 ml de agua. En el diagrama de fase (figura A.4) las micelas inversas se encuentran dentro de la zona etiquetada como L_2 (las micelas directas

se señalan como L_1). Dado que nuestra síntesis usa micelas inversas es necesario ubicarse en la zona L_2 .

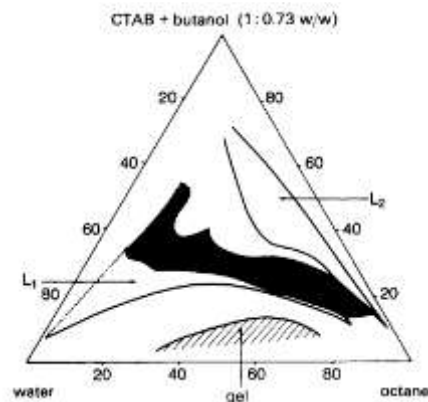


Figura A.4 Diagrama de fases (en masa) del sistema agua-octano-[CTAB-butanol]. Tomado de ref. [13].

Todo el proceso de síntesis se realizó en un matraz de tres bocas, en atmósfera de nitrógeno y bajo agitación mecánica. El proceso consiste en mezclar el CTAB y el octano, con esto se obtiene una solución color blanco. Enseguida se agrega 1-butanol y la solución se torna transparente. Posteriormente se agrega la solución acuosa que contiene los precursores, preparada según se detalla en el párrafo anterior y se deja por 10 minutos. La mezcla resultante tiene un color naranja y una consistencia ligeramente viscosa (figura A.5a). Finalmente se agregó 0.26 g de NaBH_4 con lo que la mezcla cambia de naranja a negro (figura A.5b) y se deja así por dos horas.

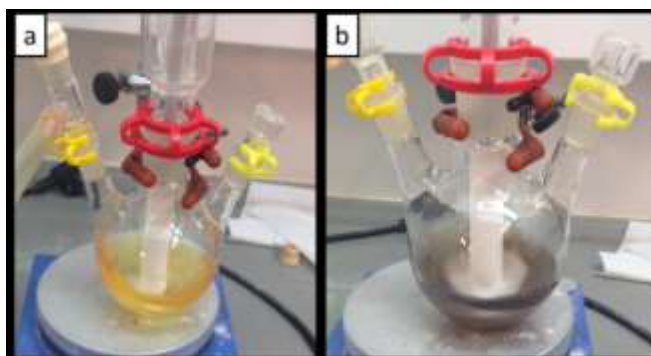


Figura A.5 a) Sistema de micelas inversas octano-[CTAB-butanol]-agua, b) mezcla después de agregar el agente reductor

Muestra	Octano	CTAB (g)	1-butanol	Solución Acuosa
	(ml)		(ml)	(ml)
z-AuFe03	32.26	4.5	4.46	3.43
z-AuFe04	31.22	4.86	5	3.43
z-AuFe05	32.26	4.5	4.46	3.43
z-AuFe06	32.26	4.5	4.5	3.43
z-AuFe07	34.15	3.08	4.65	3.43
z-AuFe08	34.15	3.773	3.087	3.43

Tabla A.1 Cantidades de sustancias usadas en la síntesis de nanopartículas oro-hierro usando octano como solvente

Se realizaron varias síntesis con este sistema micelar, variando la concentración del surfactante. La idea era la de mover el punto de trabajo en el diagrama de fases, alterar el tamaño de las micelas y observar el efecto en el tamaño de las nanopartículas. Las cantidades usadas en cada muestra son descritas en la tabla 5.1 estas cantidades se eligieron tomando en cuenta el diagrama de fase y siempre se tuvo cuidado en no salirse de la zona L₂.

Este tipo de síntesis trae como desventaja una gran cantidad de residuos orgánicos; en nuestra síntesis los principales remanentes fueron el CTAB y el 1-butanol los cuales son importantes de eliminar pues dificultan una futura funcionalización para fines biomédicos. Después de la síntesis, se separó el material magnético con la ayuda de un imán y se desechó todo el solvente, el producto restante se limpió mediante enjuagues sucesivos en agua, etanol, metanol y acetona con la ayuda de un imán y de un baño ultrasónico con el fin de remover el exceso de material orgánico residual.

Adicionalmente se hicieron trabajos usando hexano como solvente. El proceso de síntesis fue básicamente el mismo que el reportado para el octano. La elección de las cantidades se hizo de acuerdo a los diagramas de fase disponibles para el sistema hexano-[CTAB-butanol]-agua (figura A.6). En la figura se muestran 3 diferentes diagramas de fase, uno

para cada fracción de masa de surfactante y cosurfactante. Esta fracción está anotada como $k_m = m_{21}/m_{22}$ donde m_{21} es la masa del CTAB y m_{22} es la masa del butanol.

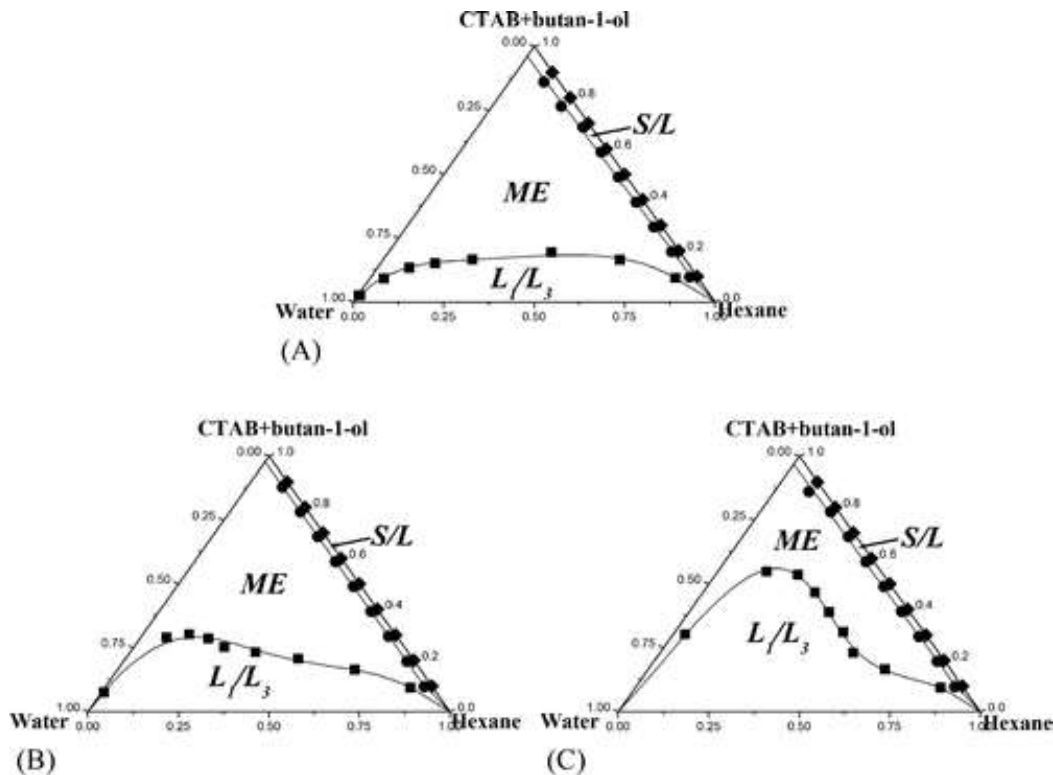


Figura A.6 Diagrama de fases para el sistema hexano-[CTAB-butanol]-octano con $k_m=0.5$ (a), 0.33 (b) y 0.25 (c). Tomado de ref. [14]

Las cantidades usadas se muestran la tabla 5.2. Nuevamente se tuvo cuidado de estar siempre en la zona de micelas inversas la cual está marcada como ME en los diagramas de fase.

muestra	hexano (ml)	CTAB (g)	1-butanol (ml)	agua (ml)
z-AuFe09	29.33	3.85	9.5	3.43
z-AuFe11	32.77	3.085	7.61	3.43
z-AuFe12	31.22	3.43	8.46	3.43
z-AuFe13	43.12	3.85	14.4	3.43
z-AuFe14	35.11	3	11.11	3.43
z-AuFe15	48.77	4.5	16.67	3.43
z-AuFe16	20.82	3.43	16.93	3.43
z-AuFe17	20.82	2.285	13	3.43
z-AuFe18	15.61	4.11	20.32	3.43

Tabla A.1 Cantidades usadas para la síntesis de nanopartículas hierro-oro usando emulsiones de hexano

Resultados

Morfología

Las nanopartículas de oro-hierro fueron caracterizadas por las técnicas que estuvieron disponibles: TEM y VSM. Como se explicó en el apartado anterior, se realizaron dos tipos de síntesis usando octano o hexano como solvente. Todas las muestras sintetizadas fueron analizadas por TEM, pero incluimos imágenes de las muestras más monodispersas; que fueron luego caracterizadas magnéticamente.

La figura A.7 muestra imágenes representativas TEM de dos síntesis por emulsiones usando octano. La muestra z-AuFe04 conservó una gran cantidad de residuos orgánicos a pesar del proceso de limpieza que fue lo más riguroso posible. En tanto que la muestra z-AuFe08 tuvo menos material orgánico. Estos residuos orgánicos se aprecian en una imagen TEM claramente como “manchas” o cubiertas que rodean a las nanopartículas. En las

imágenes mostradas (figura A.7) se observa claramente una gran cantidad de residuos orgánicos en la muestra z-AuFe04 a comparación de la muestra z-AuFe08.

Las nanopartículas z-AuFe04 tienen un tamaño promedio de 2.56 nm con una desviación estándar de 0.162 lo que da una polidispersidad de 6.32 %. Por el otro lado la muestra z-AuFe08 consiste de partículas con tamaño promedio de 3.34 nm y una desviación estándar de 0.268 lo que da una polidispersidad de 8.01 %. Si bien la muestra z-AuFe04 resulto tener un menor tamaño y mayor monodispersidad las imágenes TEM revelaron una gran de cantidad de residuos orgánicos, que nos fue prácticamente imposible eliminar.

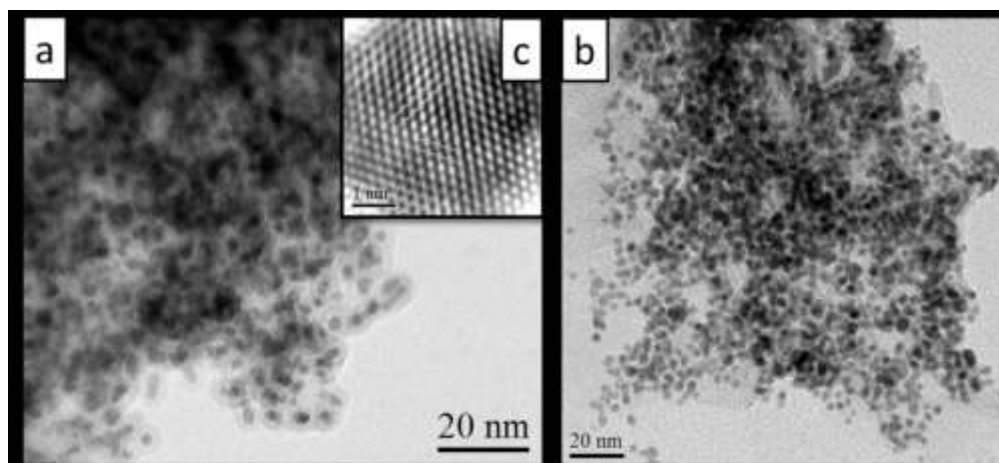


Figura A.1 Caracterización TEM de nanopartículas de oro-hierro: a) z-AuFe04, b) z-AuFe08 y c) HRTEM de nanopartícula

Propiedades magnéticas

Las curvas de magnetización mostradas en la figura A.8 están separadas de acuerdo a su síntesis. La figura A.8a muestra curvas de magnetización de muestras representativas hechas con hexano como solvente. Se observa que su magnetización de saturación no supera los 5 emu/g y que su comportamiento es similar al de un material superparamagnético, pues el campo coercitivo es del orden de 4 Gauss.

En lo que respecta a las muestras preparadas con octano (figura A.8b), las curvas de magnetización sugieren un comportamiento superparamagnético, con una magnetización de saturación de 5 emu/g y un campo coercitivo de 3 Gauss, para la muestra z-AuFe08. Los parámetros importantes obtenidos de estas mediciones se muestran en la tabla 5.3.

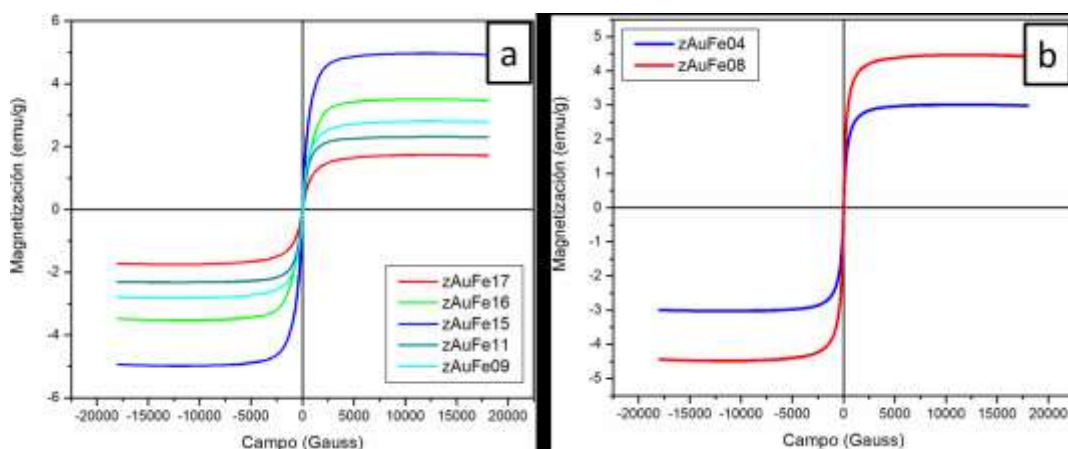


Figura A.2 Curva de magnetización de nanopartículas de oro-hierro usando diferentes solventes orgánicos para la síntesis: a) hexano y b) octano

Muestra	mAgua/mCTAB	Tamaño Promedio (nm)	Dispersidad (%)	H(-) (Gauss)	H(+) (Gauss)	Magnetización de saturación (emu/g)
z-AuFe04	14.290	2.5621	6.323	-6.820	7.310	3.000
z-AuFe08	18.407	3.3487	8.015	-1.588	4.749	4.460
z-AuFe09	18.038	4.6662	11.658	-2.970	3.781	2.800
z-AuFe11	22.511	3.4037	12.642	-46.724	47.833	2.310
z-AuFe15	15.433	3.5257	9.573	-39.707	41.320	4.950
z-AuFe16	20.247	4.8886	6.791	-46.363	48.240	3.510
z-AuFe17	30.393	5.8164	8.945	-23.726	24.479	1.740

Tabla A.2 Resultados de magnetización de nanopartículas oro-hierro.

Mediciones de hipertermia

Un parámetro confiable de medir la eficacia del material para tratamiento biomédico es el SAR o Specific Absorption Rate (a veces también llamado Specific Power Absorption – SPA) el cual comúnmente se define como la energía disipada por unidad de masa del material en presencia de un campo magnético.

Una medición de hipertermia típica se realiza al inducir un campo magnético alterno a un ferrofluido y registrar la curva de temperatura vs tiempo. De esta curva es posible obtener datos para calcular el SAR. El SAR de un fluido magnético está definido por la siguiente ecuación:

$$SAR = \frac{\delta \cdot C_q}{m_{Fe}} \cdot \frac{dT}{dt}$$

Ec. A-1

Dónde:

δ = densidad del líquido (g/ml)

C_q = Calor específico del líquido (J/gK)

m_{Fe} = Concentración del material magnético (g/ml)

dT/dt = incremento de la temperatura con respecto al tiempo al inicio de la medición (K/s)

La concentración de hierro se determinó por absorbancia siguiendo un método similar al usado para determinar la cantidad de hierro en los alimentos descrito por Paul E. Adams [15]. El proceso consiste en disolver el hierro contenido en la nanopartícula Au-Fe en una solución de HCl y HNO₃, agregar tiocianato de potasio (KSCN) para formar el complejo tiocianato de hierro. Para estimar la concentración de hierro en forma de tiocianato de

hierro en la solución, se midió su espectro de absorbancia y se comparó con una curva de calibración que se tenía en el laboratorio. La concentración resultante se expresó en términos de la masa del hierro y se asoció al hierro inicialmente contenido en la nanopartícula Au-Fe.

Dado que no era posible medir todas las muestras sintetizadas se eligieron cuatro de ellas que presentaran las condiciones más óptimas para hipertermia (alta magnetización de saturación, bajo campo coercitivo, morfología mejor controlada, menor cantidad de residuos orgánicos).

Las mediciones se hicieron a 300 Gauss y 571 kHz que son las condiciones máximas que proporcionaba el equipo, las gráficas temperatura vs tiempo se presentan a continuación.

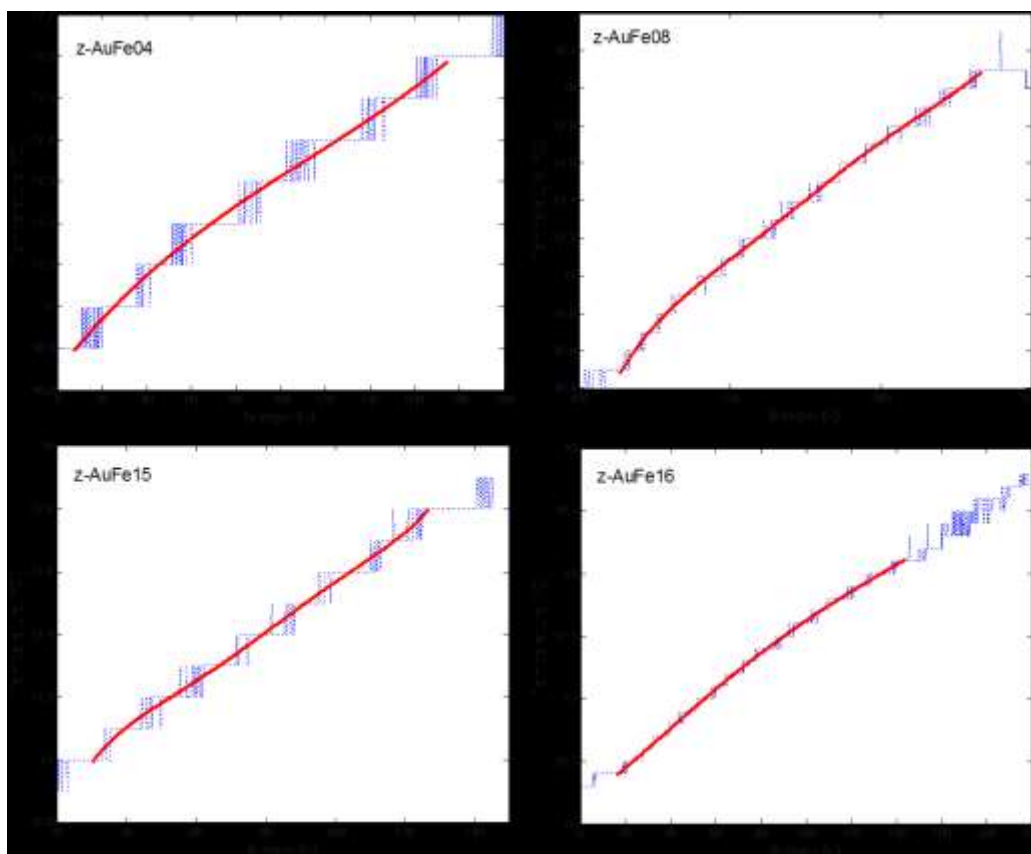


Figura A.3 Mediciones de hipertermia de las muestras z-AuFe04, z-AuFe08, z-AuFe15 y z-AuFe16. Los datos experimentales se presentan en líneas punteadas azules mientras la línea roja representa el ajuste de curva.

En un experimento de hipertermia realizado previamente en el laboratorio, con nanopartículas inmersas en un cultivo celular, la temperatura debe subir a más de 40 °C con tal de asegurar la muerte de las células y se debe permanecer en esta temperatura por periodos de tiempo prolongados. Finalizada la hipertermia se realiza un conteo de células muertas en el cultivo.

En nuestro caso, no fue posible realizar este experimento y nos contentamos con medir durante los primeros minutos para obtener los datos suficientes para calcular el SAR.

El SAR se obtuvo como sigue: los datos experimentales se ajustan por el método de mínimos cuadrados para obtener la pendiente al inicio de la curva. Con este dato y considerando que las nanopartículas estaban inmersas en metanol, se obtuvieron la densidad y calor específico de 0.791 g/ml y 2.533 J/gK, respectivamente.

Muestra	mFe (mg/ml)	dT/dt (K/s)	SAR (W/g)
z-AuFe04	0.301	0.0034	35.279
z-AuFe08	0.592	0.0269	91.042
z-AuFe15	0.408	0.0104	51.072
z-AuFe16	0.44	0.0147	66.939

Tabla A.3 Datos experimentales de las mediciones de hipertermia y cálculo del SAR para cuatro muestras.

Si bien el SAR no es un parámetro fijo pues está en función del material y de la frecuencia e intensidad del campo magnético, es interesante comparar nuestros resultados con los reportados para las nanopartículas de magnetita (que son las más usadas en hipertermia). Este material debe tener al menos entre 100 y 200 W/g [16] para ser buenas candidatas para aplicaciones de biomedicina.

Conclusiones

La síntesis por el método de emulsiones nos dio nanopartículas con buena monodispersidad en la mayoría de los casos. Si bien la morfología puede ser bien contralada por este método en ambos sistemas micelares tuvimos la limpieza de los excedentes órganos fue un gran problema que no se pudo resolver del todo lo cual afectó gravemente a las mediciones de magnetización disminuyendo la magnetización de saturación esperada. Por otro lado, las curvas de magnetización mostraron que las nanopartículas tenían un comportamiento superparamagnético lo que es deseable para materiales con vista en aplicaciones biomédicas. Se observó que el campo coercitivo es más pequeño en las partículas obtenidas por el sistema octano/CTAB-propanol/agua a diferencia con el sistema hexano/CTAB-propanol/agua donde la mayoría de las muestras mostraron un campo coercitivo mayor a 40 gauss. Las mediciones de hipertermia muestran que la muestra más adapta para aplicaciones biomédicas fue z-AuFe08, sin embargo, aún es necesario refinar los parámetros de síntesis para obtener material para biomedicina.

Una limitante importante en la síntesis que encontramos fue la zona tan estrecha donde uno puede encontrar micelas inversas en los diagramas de fase lo que hace que experimentalmente sea difícil buscar condiciones diferentes a las impuestas por los diagramas. Eso causa que experimentalmente sea difícil probar otras condiciones de síntesis.

Referencias

1. Mallidi, S., et al., *Multiwavelength Photoacoustic Imaging and Plasmon Resonance Coupling of Gold Nanoparticles for Selective Detection of Cancer*. Nano Letters, 2009. **9**(8): p. 2825-2831.
2. Huang, X., et al., *Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(6): p. 2115-2120.

3. Pissuwan, D., S.M. Valenzuela, and M.B. Cortie, *Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles*. Trends in Biotechnology, 2006. **24**(2): p. 62-67.
4. Kim, C.-k., P. Ghosh, and V.M. Rotello, *Multimodal drug delivery using gold nanoparticles*. Nanoscale, 2009. **1**(1): p. 61-67.
5. Riggio, C., et al., *Generation of Magnetized Olfactory Ensheathing Cells for Regenerative Studies in the Central and Peripheral Nervous Tissue*. International Journal of Molecular Sciences, 2013. **14**(6): p. 10852-10868.
6. Pilar Calatayud, M., et al., *Neuronal cells loaded with PEI-coated Fe₃O₄ nanoparticles for magnetically guided nerve regeneration*. Journal of Materials Chemistry B, 2013. **1**(29): p. 3607-3616.
7. Goya, G.F., L. Asin, and M.R. Ibarra, *Cell death induced by AC magnetic fields and magnetic nanoparticles: Current state and perspectives*. International journal of hyperthermia : the official journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group, 2013. **29**(8): p. 810-8.
8. Hoare, T., et al., *Magnetically Triggered Nanocomposite Membranes: A Versatile Platform for Triggered Drug Release*. Nano Letters, 2011. **11**(3): p. 1395-1400.
9. Goya, G.F., V. Grazu, and M.R. Ibarra, *Magnetic nanoparticles for cancer therapy*. Current Nanoscience, 2008. **4**(1): p. 1-16.
10. Schulman, J.H., W. Stoeckenius, and L.M. Prince, *Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy*. The Journal of Physical Chemistry, 1959. **63**(10): p. 1677-1680.
11. Adriana, P.H., et al., *Synthesis and agglomeration of gold nanoparticles in reverse micelles*. Nanotechnology, 2005. **16**(7): p. S618.
12. Carpenter, E.E., C.T. Seip, and C.J. O'Connor, *Magnetism of nanophase metal and metal alloy particles formed in ordered phases*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(8): p. 5184-5186.
13. Ayyub, P., A. Maitra, and D.O. Shah, *Microstructure of the CTAB-butanol-octane-water microemulsion system: effect of dissolved salts*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1993. **89**(19): p. 3585-3589.

14. Chen, X.-B., et al., *Phase Diagrams for the Pseudoternary System of {Hexane (1) + [Hexadecyltrimethylammonium Bromide (21) + Butan-1-ol (22)] (2) + Water (3)} at a Temperature of 303.15 K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(5): p. 1593-1602.
15. Adams, P.E., *Determining Iron Content in Foods by Spectrophotometry*. Journal of Chemical Education, 1995. **72**(7): p. 649.
16. Guardia, P., et al., *Water-Soluble Iron Oxide Nanocubes with High Values of Specific Absorption Rate for Cancer Cell Hyperthermia Treatment*. ACS Nano, 2012. **6**(4): p. 3080-3091.

Apéndice B.

Nanopartículas de plata

Como parte de los experimentos realizados para obtener semillas para el crecimiento de nanotubos de carbono se sintetizó plata coloidal con un método muy similar al usado para producir oro. A diferencia del oro, estas nanopartículas no fueron usadas en la síntesis de nanoestructuras de carbono debido a su inestabilidad por lo que su estudio se dejó de lado. Sin embargo, las nanopartículas de plata han probado tener aplicaciones en la medicina por sus propiedades asépticas lo cual las hace de interés. En este apéndice se describen brevemente los trabajos de síntesis, funcionalización, intentos de estabilización y caracterización óptica y morfológica de las nanopartículas de plata.

Síntesis de nanopartículas de plata

La síntesis de nanopartículas de plata se realizó por la reducción de la sal AgNO_3 usando borohidruro de sodio como agente reductor. Para esto se realizaron las siguientes soluciones:

Solución A: Se tomaron 17 mg de AgNO_3 y se disolvieron en 100 ml de agua.

Solución B: Se disolvieron 75.6 mg de NaBH_4 en 100 ml de agua.

Solución C: Se agregaron 30.3 mg de PVP a 10 ml de agua.

Se colocaron 30 ml de la solución B en un matraz cubierto de hielo y se agitó por 20 minutos. Luego se le agregaron 2 ml de la solución A gota por gota. Se dejó agitando por

otros 20 minutos. Una vez terminado este tiempo se agregaron 1.2 ml de la solución C y se agito por 5 minutos. El resultado fue un coloide color amarillo.

Al igual que en el caso de las partículas de oro, se transfirieron estas partículas en medio acuoso a un medio orgánico que fue hexano en nuestro caso. El procedimiento fue el mismo y se usaron las mismas proporciones de hexano, acetona y DDT.

El resultado fue un Coloide color amarillo el cual debió ser almacenado de tal manera que se le protegiera de la luz y del aire.

Este experimento fue también realizado omitiendo la agregación de la solución C. Con el objetivo de observar los efectos en la degradación del coloide.

Caracterización Óptica de nanopartículas de plata

Las nanopartículas no resultaron ser lo suficientemente estables como para trabajar con ellas en la síntesis de nanoestructuras de carbono. Aun así se hicieron trabajos de caracterización y se buscaron formas de estabilizar al material lo suficiente para poder trabajar en ellas y, aunque se lograron avances en esto, las partículas no soportaron las condiciones en el CVD o algún método de soporte y/o depósito en substrato que implicaran temperaturas altas (aspecto muy importante para la síntesis).

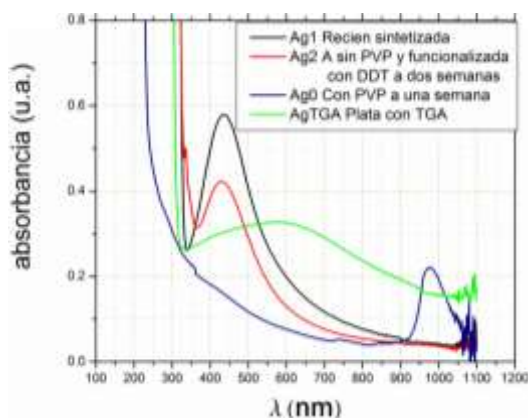


Figura B.1 Espectros UV-Vis de nanopartículas de plata en diferentes condiciones

La figura B.1 muestra los espectros de absorbancia de cada prueba realizada para estabilizar al coloide. La muestra Ag1 representa el coloide de plata recién sintetizada y, por lo tanto, el valor que tomamos de referencia. En todas las mediciones se usaron coloides con la misma concentración por lo que las diferencias de alturas en los picos de absorción solo se deben a degradaciones en las partículas.

En la sección anterior se explica cómo se usa polivinilpirrolidona (PVP) como agente dispersor de las nanopartículas en el medio acuoso. Estas partículas fueron estables por un tiempo, sin embargo, al cabo de una semana el coloide se degradó completamente lo cual se refleja en el espectro Ag0. En este espectro se ve como desaparece completamente el plasmón superficial de la plata.

En cambio, las partículas funcionalizadas con DDT resultaron ser más resistentes al paso del tiempo pues, aunque el plasmon superficial se vio también reducido, al paso de incluso dos semanas aun había señales de absorbancia en el coloide.

La funcionalización con TGA fue destructiva para el coloide pues alteró completamente la posición del plasmón así como su ancho medio. En la figura B.1 se observa esta muestra etiquetada por AgTGA.

Microscopia de nanopartículas de plata

Como ya se mencionó anteriormente las nanopartículas de plata se degradaban con relativa facilidad y rapidez lo cual hizo prácticamente imposible su manipulación; aun así se logró caracterizar por TEM a las nanopartículas

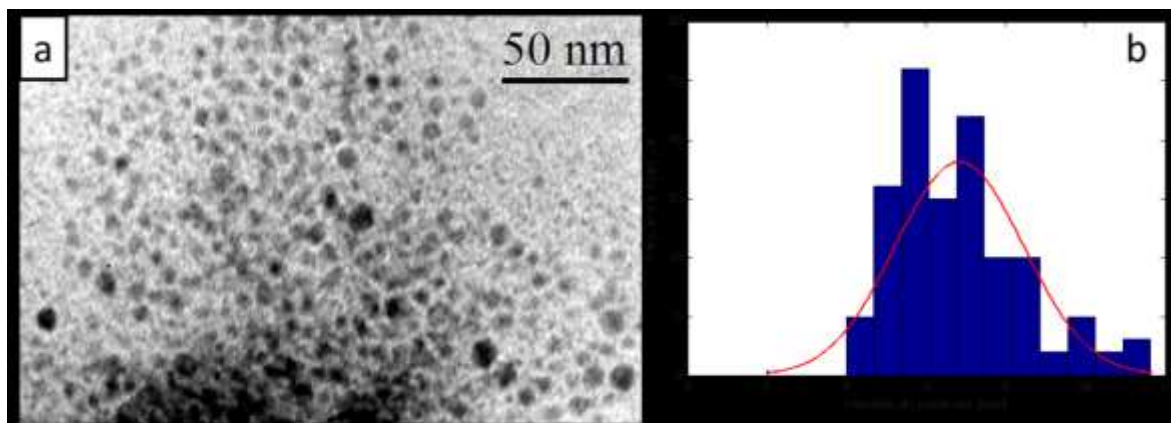


Figura B.2 Caracterización TEM de nanopartículas de plata

Como se puede apreciar en la figura B.2a, la morfología de las nanopartículas es esférica aunque hay varias que han empezado a “romperse” y a formar partículas con forma irregular lo cual muestra el proceso de degradación observado en los espectros UV-Vis. La figura B.2b la muestra la distribución de tamaños de las partículas, el tamaño promedio de estas nanopartículas fue de 6.83 nm y las partículas se mantuvieron en un intervalo entre 4 y 12 nm. También se observa que la distribución es bi-modal. Es decir, hay dos tamaños predominantes en las partículas: 5.5 y 7 nm.

La figura B.3 muestra la difracción de rayos de electrones de este material, aunque los anillos son débiles se logró indexar los planos cristalinos presentes en el espectro, se observan los anillos correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311). Estos débiles anillos son muestra de poca calidad cristalina causada por la degradación del material

Dada la facilidad con que se degradan estas nanopartículas no fue posible realizar caracterización por rayos X por lo que el difractograma de esta técnica mostrado no es experimental sino simulado.

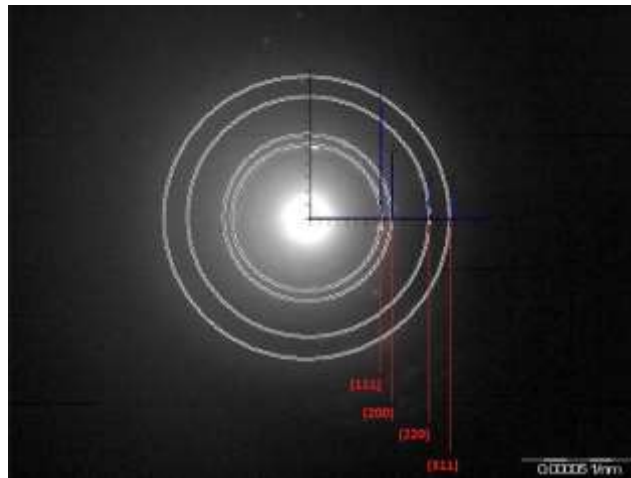


Figura B.3 Difracción de electrones de nanopartículas de plata