

IS/ID - 47/09

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“Porf. Jorge A. Sabato”**

Síntesis de nanotubos de carbono y evaluación de potenciales aplicaciones ^(*)

por Ing. Darío Adrián Zilli

Director

Dra. Ana Lea Cukierman

(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales

República Argentina

2009

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

“Síntesis de nanotubos de carbono y evaluación de potenciales aplicaciones”

Resumen

Se sintetizan arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono (CNTs) multi-pared mediante el proceso de deposición química en fase vapor de catalizador flotante. Se emplean compuestos organo-metálicos en base a ftalocianina y metales de transición, como precursores (FePc, CoPc), y distintas condiciones de operación (temperatura de síntesis T_R , flujo gaseoso total, composición de H_2). Se examina, principalmente, la influencia de T_R , de la especie metálica del precursor (Fe o Co) y de una secuencia de post-tratamientos aplicados para su purificación sobre la arquitectura (diámetro, longitud y alineamiento), la capacidad de adsorción de gases y el comportamiento térmico de los arreglos auto-alineados y de los CNTs individuales que los conforman. El protocolo de purificación consiste en la oxidación parcial en fase gaseosa de las nanopartículas metálicas, en condiciones estrictamente controladas, la sub-siguiente remoción de las nanopartículas de óxido mediante tratamiento ácido, y la dispersión final en etanol por ultrasonido. La caracterización de los CNTs se lleva a cabo mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión, determinación de las isothermas de adsorción de N_2 y Kr (77 K), análisis termogravimétrico dinámico (TGA) en condiciones oxidantes, y análisis elemental, entre otros métodos. Para ambos precursores, el aumento de T_R (780-1050 °C) favorece el crecimiento de nanotubos de mayor longitud (5-55 μm), conduce a incrementar el diámetro interno (7-60 nm) y externo (25-100 nm), y a reducir el alineamiento vertical y la densidad de los arreglos. En las mismas condiciones de operación, los CNTs sintetizados a partir de CoPc presentan mayores longitudes, y menores diámetros y grado de alineamiento que los que resultan de emplear FePc. En particular, los arreglos obtenidos a partir de este último evidencian una importante presencia de CNTs con uniones tipo Y, que crecen naturalmente para determinados conjuntos de condiciones de operación. Se propone un mecanismo que permite explicar la formación y el crecimiento de este tipo de nano-estructuras. El protocolo completo de purificación modifica drásticamente la morfología de los arreglos, resultando en estructuras 2-D conformadas por CNTs individuales alineados de manera aleatoria, preservando sus características morfológicas prácticamente inalteradas. La capacidad de adsorción de N_2 de los arreglos sintetizados a partir de FePc es mayor que la determinada para los que resultan de CoPc. Esta disminuye tanto al incrementar T_R como al someter los arreglos al protocolo completo de purificación. El comportamiento se atribuye, en todos los casos, a la pérdida de espacios intersticiales entre CNTs vecinos, como consecuencia de la notable reducción del grado de alineación de los NTCs. Asimismo, la estabilidad térmica de los CNTs es mayor para los sintetizados a partir de FePc y se incrementa al aumentar la T_R , como se infiere a partir de los resultados obtenidos por TGA. Las mismas tendencias conjuntamente con una disminución de la fracción másica residual también se evidencian luego de la purificación, contribuyendo a validar la efectividad del protocolo aplicado. Además, los CNTs sintetizados a partir de FePc en condiciones de operación pre-establecidas, sin tratar y sometidos a la secuencia de purificación, se procesan satisfactoriamente en forma de films finos (bucky-papers), y se caracteriza su arquitectura y comportamiento eléctrico. Se determinan valores de resistividad eléctrica del orden de $10^{-3} \Omega \cdot m$. Por último, se preparan films nanocompuestos por los CNTs sintetizados a partir de FePc, prístinos y purificados, y nanopartículas metálicas de Pd, y se evalúa su potencialidad como sensores de H_2 a temperatura ambiente. Con este propósito, se determina la resistividad eléctrica sometiendo los films nanocompuestos a atmósferas de distinta concentraciones de H_2 . La sensibilidad máxima alcanzada indica que éstos podrían emplearse para sensar H_2 a temperatura ambiente.

Palabras clave: nanotubos de carbono, síntesis, deposición química en fase vapor de catalizador flotante, arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono multi-pared, bucky-papers, sensor de H_2 , adsorción de gases, caracterización eléctrica.

Abstract

Self-aligned multi-walled carbon nanotubes (CNTs) assemblies are synthesized by the floating catalyst chemical vapor deposition process. Organo-metallic compounds based on phthalocyanine and transition metals (FePc, CoPc), as precursors, and different operating conditions (temperature, total gas flow rate, H₂ composition) are used. The effects of the synthesis temperature, the metal species composing the precursor (either Fe or Co), and of a sequence of post-treatments applied for purification on morphological characteristics (diameter, length, alignment), gas adsorption capacity, and thermal behavior of the self-aligned assemblies and of the constituent individual nanotubes building them are mainly examined. The purification protocol consists of gas-phase partial oxidation of the metallic nanoparticles under strictly controlled conditions, sub-sequent removal of metal oxide nanoparticles by acid treatment, and final dispersion in ethanol by ultrasonication. Characterization of the pristine and post-treated CNTs is carried out by electronic scanning and transmission microscopy, determination of adsorption isotherms of N₂ and Kr (77 K), dynamic thermogravimetric analysis under oxidation conditions from room temperature up to 1000 °C, and elemental analysis, among other methods. For both metallic species, increase of the synthesis temperature (780-1050 °C) favors growth of longer nanotubes (5-55 µm) with larger inner and outer diameters (7-60 nm, and 25-100 nm, respectively), and leads to reduction in vertical alignment and density of the assemblies. Under identical operating conditions, the synthesized assemblies from the Co-based precursor show longer lengths, smaller diameters, and less degree of alignment than those arising from the one composed by Fe. In particular, the assemblies synthesized from the latter evidence large scale occurrence of naturally grown Y-junctions-like CNTs for certain sets of operating conditions. A mechanism which enables to explain formation and growth of this kind of nanostructures is proposed. The purification protocol leads to modify drastically the morphology of the pristine assemblies, resulting in bi-dimensional architectures constituted by random aligned CNTs, as a consequence of ultrasonic dispersion. Nevertheless, the individual CNTs almost preserve without variations their morphological features. The N₂ adsorption capacity of the assemblies synthesized from the Fe-based precursor is higher than that determined for those obtained by using the Co-compound. It decreases as temperature increases or when the purification protocol is thoroughly applied. In all cases, the behavior is attributed to losses of interstitial spaces between neighbouring CNTs in the assemblies, whose size is smaller than the corresponding to the intratubular spaces, as a consequence of a noticeable reduction in the alignment of the nanotubes. Likewise, thermal stability of the CNTs is greater for those synthesized from the Fe-based precursor and increases as the synthesis temperature enhances, as inferred from onset of mass loss and shift of maximum peak intensity to higher temperatures. The same trends along with reduction in residual mass fraction are also found after purification, thus contributing to validate the effectiveness of the applied protocol. Furthermore, the CNTs synthesized from the Fe-based precursor under pre-established operating conditions, without further treatment and submitted to purification, are successfully performed in the form of thin films (bucky-papers), and their morphology and electrical behavior are characterized. Resistivity values of around 10⁻³ Ω·m are determined. Finally, nanocomposite films constituted by the pristine and purified Fe-based CNTs and Pd nanoparticles are prepared. Their viability as H₂ sensors at ambient temperature is evaluated. For this purpose, determination of the electrical conductivity of the nanocomposite films in atmospheres with different H₂ concentrations, are performed. As inferred from determinations. As inferred from determination of maximum sensitivity values, they could be used as sensors of H₂ at room temperature.

Keywords: carbon nanotubes, synthesis, floating catalyst chemical vapour deposition, self aligned multi-walled carbon nanotubes arrays, bucky-papers, sensing of H₂, gas adsorption, electrical characterization.

Agradecimientos

En primer término es mi deseo agradecer a la directora del presente trabajo, la Doctora Ana Lea Cukierman, a quien destaco por la total confianza que depositó en mi para llevar a cabo este trabajo. Su guía, su paciencia inagotable, su incansable asistencia y dedicación relevante permitieron que durante el transcurso de esta tesis doctoral pudiese crecer profesional y personalmente.

Asimismo, no puedo dejar de agradecer al Doctor Pablo Ricardo Bonelli por su incasable e invalorable colaboración. Su preparación y su inagotable predisposición resultaron esenciales para el desarrollo de esta tesis doctoral.

De igual forma quiero expresar mi gratitud al CONICET por su apoyo económico a través de la beca doctoral asignada, como así también a los proyectos financiados por UBA, CONICET y FONCyT, en el marco de los cuales se efectuó el trabajo. Además, quisiera agradecer también a los miembros del Instituto Sábató, como así también a los miembros del laboratorio de Microscopía Electrónica del Departamento de Materiales (CAC-CNEA) por haberme brindado su ayuda.

Agradezco, también, a la Doctora Maria Eva Ramos, por su desinteresada contribución en numerosos aspectos. Finalmente, quiero agradecer a la Dra. Myryam Casanello, al Dr. Jorge De Celis, al Ing. Mauricio Maestri, y a las Lic. Gisel Nunell y M. Emilia Fernandez, quien han aportado al desarrollo del presente trabajo propiciando una atmósfera de trabajo agradable.

A mi familia y amigos

Indice

- 1. Introducción..... 1
- 2. Consideraciones generales y antecedentes..... 7
 - 2.1. Estructuras de carbono: Grafito, fullerenos, y nanotubos de carbono..... 7
 - 2.2. Propiedades de los nanotubos de carbono 9
 - 2.2.1. Propiedades físicas 9
 - 2.2.2. Propiedades mecánicas y térmicas 11
 - 2.2.3. Propiedades de adsorción 12
 - 2.3. Métodos de síntesis de nanotubos de carbono 13
 - 2.3.1. Descarga por arco y ablación láser 13
 - 2.3.2. Deposición química en fase vapor 15
 - 2.4. Mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono 20
 - 2.5. Parámetros influyentes en el crecimiento de los nanotubos de carbono mediante deposición química en fase vapor 21
 - 2.5.1. Influencia de la temperatura de reacción 22
 - 2.5.2. Influencia de la fuente de carbono y el catalizador..... 22
 - 2.6. Purificación y calidad de los nanotubos de carbono 25
 - 2.6.1. Métodos químicos de oxidación 27
 - 2.6.2. Métodos físicos de purificación..... 34
 - 2.6.3. Métodos integrados de purificación..... 38
 - 2.7 Caracterización de los nanotubos de carbono..... 40
 - 2.7.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... 40
 - 2.7.2 Difracción de Rayos-X (DRX) 41
 - 2.7.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)..... 43
 - 2.7.4 Otras técnicas espectroscópicas de caracterización 43

2.8. Potenciales aplicaciones de los nanotubos de carbono.....	43
2.8.1. <i>Sensores de gas</i>	45
3. Sección experimental	48
3.1. Síntesis de nanotubos de carbono y condiciones de operación	48
3.2. Post-tratamientos de purificación aplicados a los arreglos de nanotubos de carbono sintetizados	51
3.3. Caracterización de los arreglos nanotubos de carbono sintetizados y de los sometidos a los post-tratamientos de purificación.....	54
3.3.1. Caracterización morfológica	54
3.3.2. Caracterización físico-química	54
3.3.3. Caracterización textural	55
3.3.4. Estudio de la estabilidad térmica de los nanotubos de carbono	56
3.4 Preparación de los films macroscópicos de nanotubos de carbono.....	57
3.5 Preparación del elemento sensor	59
3.6 Caracterización eléctrica de los films de CNTs y sensado de H ₂	62
3.6.1 Determinación de la resistividad de los films de CNTs.....	62
3.6.2 Determinación de la sensibilidad al hidrógeno de los films compuestos por CNTs decorados con Pd.....	64
4 Resultados y discusiones	66
4.1 Influencia de las condiciones de síntesis sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs y de las dimensiones de los CNTs individuales	67
4.1.1 Influencia de la especie metálica del precursor y de la temperatura de síntesis	67
4.1.2 Incidencia del flujo gaseoso total y su composición	80
4.1.3 Análisis estadístico entre las variables de operación y las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs	87
4.2 Formación de estructuras tipo-Y en los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc: Características morfológicas, dimensiones de los CNTs individuales y mecanismo	90

4.3	Influencia de la temperatura de síntesis y la especie metálica del precursor sobre las características superficiales de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados y de los CNTs individuales determinada por adsorción de N ₂ a 77K.....	95
4.4	Influencia de la temperatura de síntesis sobre las características superficiales de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados y de los CNTs individuales, determinadas mediante adsorción de Kr a 77K	102
4.5	Influencia de la temperatura de síntesis y de la especie metálica del precursor sobre la estabilidad térmica de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados	105
4.6	Influencia de los post-tratamientos de purificación sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados.....	108
4.7	Influencia de los post-tratamientos de purificación sobre las características superficiales de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados y de los CNTs individuales, determinadas mediante adsorción de N ₂ a 77K	115
4.8	Influencia de los post-tratamientos de purificación sobre las características superficiales de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc determinadas mediante adsorción de Kr a 77K	119
4.9	Influencia de post-tratamientos de purificación sobre la estabilidad térmica de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados	123
4.10	Desarrollo de films de nanotubos de carbono.....	128
4.10.1	Desarrollo de films con CNTs prístinos	128
4.10.1.1	Morfología de los films obtenidos.....	128
4.10.1.2	Comportamiento eléctrico de los films de CNTs	132
4.10.2	Desarrollo de films con CNTs sometidos a post-tratamientos de purificación.....	135
4.10.2.1	Morfología de los films obtenidos.....	135
4.10.2.2	Comportamiento eléctrico de los films desarrollados.....	136
4.11	Desarrollo de films de CNTs decorados con nanopartículas de Pd: evaluación de su potencialidad como sensor de H ₂	138
4.11.1	Morfología de los elementos sensores	138

4.11.2	Comportamiento eléctrico de los films nanocompuestos de CNTs decorados con Pd	141
4.11.3	Determinación de la sensibilidad de los elementos sensores ...	145
5	Conclusiones	151
	Apéndice I	158
	Apéndice II	165
	Nomenclatura	174
	Referencias	176
	Lista de publicaciones	

1. Introducción

En los últimos años, el campo de la nanociencia ha experimentado un crecimiento sin precedentes por las implicancias asociadas a la posibilidad de controlar la estructura de materiales a escala molecular o atómica. Entre los materiales con nano-estructuras de dimensiones inferiores a 100 nm, los nanotubos de carbono (CNTs) representan el grupo más relevante en la actualidad, liderando las tecnologías emergentes (Capek, 2009).

Desde su descubrimiento (Iijima, 1991), los CNTs han promovido intensas investigaciones teóricas y experimentales en distintas disciplinas, por su potencial de innovación tecnológica en un amplio espectro de aplicaciones en nano-electrónica, almacenamiento de energía, catálisis, nano-medicina, bio-nanotecnología, entre otras (Dresselhaus et al., 2001, 2002; Iijima, 2002; Meyyapan, 2005; O'Connell, 2006; Dong et al., 2007; Yang et al., 2007; Zhang et al., 2008; Foldvari y Bagonluri, 2008; Kulamarva et al., 2009; Kim et al., 2010). Los CNTs son estructuras de una o más láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas, formando cilindros de diámetro nanométrico y longitud micrométrica, que les confieren propiedades electrónicas, físicas, químicas, mecánicas, excepcionales (Harris, 2003). El tipo de CNTs (de pared única, doble, multi-pared) y sus características morfológicas (diámetro, longitud, alineamiento), que condicionan sus propiedades y, por consiguiente, sus potenciales aplicaciones, dependen del método de síntesis y de las condiciones experimentales empleadas.

Entre los principales métodos de síntesis de CNTs (Saito et al., 2003, Teo et al., 2003; Mahanandia et al., 2008, Wei et al., 2008), la deposición química catalítica en fase vapor (CVD) de compuestos organo-metálicos, constituidos por algunos metales de transición, Fe, Co, Ni, también conocida como CVD de catalizador flotante, constituye una ruta atractiva. Los compuestos organo-metálicos, como precursores, proveen simultáneamente las nano-partículas metálicas que actúan como catalizador, mediante la reducción con H_2 *in situ* de las especies metálicas que constituyen el precursor, y la fuente de carbono, requeridas para la nucleación y el crecimiento de los CNTs. Por consiguiente, el proceso no requiere de una etapa previa de preparación del catalizador, y la formación continua de las nano-partículas

catalíticas en el reactor evita, además, problemas de desactivación (Sampedro-Tejedor et al., 2007).

Sin embargo, y a pesar de los importantes avances, la incidencia del precursor empleado y de las condiciones del proceso sobre las características de los CNTs resultantes no ha sido completamente dilucidada y no se ha alcanzado todavía una relación clara entre las variables de síntesis y las propiedades de los CNTs al analizar en forma colectiva la información de la literatura (See y Harris, 2007; See et al., 2008). En esta dirección, antecedentes recientes (McKee et al., 2009; Mudimela et al., 2009; Stadermann et al., 2009) señalan las escasas contribuciones que abordan el control de las dimensiones de los CNTs sintetizados por deposición química en fase vapor, en comparación con la vasta literatura existente y las posibles variantes en la estrategia de síntesis.

Un aspecto que resulta importante para avanzar en las aplicaciones de los CNTs, concierne a su purificación. En general, se requieren purificar los CNTs debido a que prácticamente todos los métodos de síntesis conducen a impurezas indeseables, tales como, partículas grafiticas, carbono amorfo, y/o nanopartículas metálicas, que pueden interferir en sus aplicaciones ulteriores (Barthos et al., 2005). Los tratamientos involucrados en la purificación de CNTs que incluyen, entre otros, oxidación con ácidos minerales fuertes o gases, técnicas electroquímicas, introducen en la mayoría de los casos grupos funcionales (Dettlaff-Wettglikowska et al., 2002; Hu et al., 2004; Kuzmany et al., 2004; Chen et al., 2005; Skálová et al., 2005; Hou et al., 2008). La presencia de estas funcionalidades previene la aglomeración de los CNTs y favorece su dispersión, pero simultáneamente pueden ocasionar defectos en los mismos, que conducen a modificaciones en sus propiedades. A pesar de los avances, no se ha establecido aún un protocolo general de purificación (See y Harris, 2007). Por consiguiente, es importante investigar sistemáticamente los efectos de los distintos tratamientos involucrados en la purificación sobre las características de los CNTs, a fin de determinar eventuales cambios según el tipo de tratamiento aplicado.

En relación a las propiedades de los CNTs, el conocimiento de la capacidad de adsorción de gases es importante para algunas aplicaciones promisorias vinculadas a catálisis, membranas, almacenamiento y sensores de gases. Los CNTs tienden a aglomerarse en forma de manojos, generando nuevos sitios de adsorción, que están ausentes en los CNTs individuales, pero que contribuyen a la adsorción global (Agnihotri et al., 2006). Los antecedentes sobre este aspecto son aún

limitados, se restringen principalmente a CNTs de pared única y/o resultan contradictorios, como consecuencia de la pronunciada incidencia de las características morfológicas de los CNTs, que a su vez dependen del proceso de síntesis aplicado y de los métodos empleados para su purificación y/o funcionalización (Chen et al., 2007; Estevez et al., 2009).

Otro aspecto que ha recibido especial atención en los últimos años concierne al procesamiento y a la caracterización de CNTs en forma de arreglos macroscópicos tipo films finos (bucky-papers), como plataforma para el desarrollo de materiales nanocompuestos, celdas solares híbridas, supercapacitores, electrodos transparentes, músculos artificiales, sensores de gases y electrodos de elevada área específica, incluyendo aplicaciones en nanomedicina (Astorga y Mendoza, 2005, Sippel-Oakley et al., 2005, Kukovecz et al., 2008; Rajaputra et al., 2008; Wang et al., 2008; Belluci et al., 2009). No obstante, la performance de estos arreglos puede resultar limitada debido a que el ensamblado de los CNTs tiene lugar a través de interacciones débiles, tales como las que resultan de fuerzas de Van der Waals, y, por consiguiente, su estudio aún requiere mayor profundización. Al respecto, algunas propuestas para mejorar la calidad de los bucky-papers involucran la funcionalización previa de los CNTs (Cha et al., 2008; Kakade y Pillai, 2008).

Entre las aplicaciones de CNTs más promisorias, el desarrollo de nano-sensores de gases en base a CNTs ha suscitado creciente interés, debido a su potencial para la detección rápida y selectiva de distintas especies gaseosas, con miras a alcanzar nano-estructuras novedosas integradas en dispositivos electrónicos miniaturizados, portátiles y con bajo consumo de potencia. La detección de determinadas especies gaseosas en la atmósfera o en gases de proceso es crucial en relación a la contaminación del medio ambiente, emisiones generadas en distintas industrias, como así también en el monitoreo y control de procesos industriales (Capek, 2009). En particular, la detección selectiva de moléculas de H_2 juega un rol fundamental en aplicaciones tecnológicas relevantes, que incluyen celdas de combustible, transporte aeronáutico, almacenamiento y separación de hidrógeno. Si bien se han alcanzado resultados promisorios en la detección de bajas concentraciones de H_2 a temperatura ambiente mediante sensores basados en CNTs y nano-partículas de Pt o Pd, los estudios realizados son aún restringidos y exploran, principalmente, CNTs de pared única (Sun et al., 2008; Zhang et al., 2008).

En el marco de estos antecedentes, el objetivo general del plan de investigación es profundizar el estudio sobre la síntesis y características de

nanotubos de carbono, mediante el proceso de deposición química en fase vapor, como así también sobre su purificación, procesamiento en forma de arreglos macroscópicos tipo films, y evaluación de la viabilidad de aplicación de estos últimos en el sensado de gases. Los objetivos específicos son los siguientes:

- a) Síntesis de arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono mediante el proceso de deposición química en fase vapor de catalizador flotante, empleando precursores organo-metálicos compuestos por distintos metales de transición y diferentes condiciones de operación.
- b) Caracterización morfológica, fisicoquímica y textural de los nanotubos de carbono sintetizados en las distintas condiciones experimentales.
- c) Purificación de los CNTs sintetizados y caracterización de los CNTs purificados, a fin de examinar la incidencia de los post-tratamientos aplicados sobre sus características originales.
- d) Procesamiento de los CNTs sintetizados en forma de films macroscópicos finos, a partir de CNTs prístinos, sometidos a distintos post-tratamientos secuenciales para su purificación, y decorados con nano-partículas de Pd. Caracterización morfológica y del comportamiento eléctrico de los distintos films.
- e) Evaluación de la viabilidad de emplear los films nano-compuestos por los CNTs y nano-partículas de Pd, como elementos sensores de H_2 a temperatura ambiente.

En el Capítulo 2 se aborda, en primer término, la estructura de los nanotubos de carbono, en comparación con las otras formas alotrópicas del carbono, y sus propiedades. A continuación, se describen los métodos más aceptados y/o promisorios para su síntesis. Se profundiza, en particular, en el proceso de deposición química catalítica en fase vapor, los mecanismos postulados para explicar el crecimiento de los CNTs y los parámetros de proceso con mayor influencia sobre este último. Luego, se revisan los antecedentes bibliográficos más relevantes acerca de los distintos métodos empleados en la purificación de CNTs. Finalmente, se reseñan algunas de las posibles aplicaciones de los nanotubos de carbono, con especial énfasis en su potencial empleo en el desarrollo de nanosensores de gases.

La descripción detallada del proceso para la síntesis de los arreglos auto-alineados de CNTs, como así también las características del equipo de flujo empleado y las condiciones de operación investigadas, se presentan en el Capítulo 3. Asimismo, en este capítulo, se describen las metodologías aplicadas, incluyendo sus fundamentos, para la caracterización morfológica, fisicoquímica y textural de los CNTs. Estas incluyen microscopía electrónica de barrido y de transmisión, análisis elemental, análisis termogravimétrico dinámico, difracción de rayos X, determinación de las isothermas de nitrógeno y kriptón (77 K), entre otras. Se detalla luego el protocolo aplicado para la purificación de los CNTs, que involucra una secuencia de etapas en serie para la remoción de las nano-partículas metálicas y de otras estructuras indeseables en base a carbono, cuya caracterización también involucra las metodologías señaladas precedentemente. A continuación, se presentan los procedimientos implementados para el procesamiento en forma de films finos macroscópicos (bucky-papers) de los CNTs sintetizados en condiciones experimentales pre-establecidas, empleando CNTs prístinos y post-tratados, y para el desarrollo de films nano-compuestos por CNTs y nano-partículas de Pd, que se incorporan por deposición *in situ* durante la formación de los films. Por último, en este capítulo, se presenta la metodología empleada para caracterizar el comportamiento eléctrico de los distintos films obtenidos y se detalla el sistema implementado para evaluar la performance de los films nano-compuestos de CNTs decorados con nano-partículas de Pd como sensores de H₂.

En el Capítulo 4 se presenta la información experimental y el análisis de los resultados obtenidos. En primer término, se examina, en forma sistemática y comparativa, la influencia de la especie metálica (Fe o Co) que compone el precursor organo-metálico y de las variables de operación del proceso de síntesis, principalmente de la temperatura de reacción, sobre las características morfológicas (dimensiones y alineamiento), texturales y la estabilidad térmica de los CNTs obtenidos. Se discute, luego, el efecto de cada una de las etapas que abarca el protocolo de purificación aplicado a arreglos de CNTs sintetizados en condiciones pre-establecidas de operación sobre su morfología, textura y comportamiento térmico. A continuación, se analizan las características morfológicas y el comportamiento eléctrico de los films obtenidos a partir de los CNTs sintetizados en condiciones experimentales pre-establecidas, tanto prístinos como sometidos secuencialmente a las distintas etapas de purificación, incluyendo la comparación con la morfología de films preparados empleando CNTs comerciales. Además, se

presentan y discuten los resultados sobre el estudio de la sensibilidad al H_2 de los films nano-compuestos por los CNTs prístinos y post-tratados, decorados con nanopartículas de Pd, al emplearlos como elementos sensores, relacionando su performance con sus características. Por último, en el Capítulo 5, se resumen las principales conclusiones alcanzadas.

2. Consideraciones generales y antecedentes

2.1- Estructuras de carbono: Grafito, fullerenos, y nanotubos de carbono.

Los átomos de carbono, con una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, tienen la habilidad de formar cuatro orbitales moleculares de valencia: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, y $2p_z$. La mezcla de los orbitales atómicos $2s$ y $2p$ se conoce como hibridización. Los tres estados de hibridización posibles (conocidos como sp^1 , sp^2 , y sp^3), dan origen a distintas estructuras de carbono. Hasta mediados de la década del ochenta del siglo XX, sólo se conocían dos estructuras cristalinas del carbono en la naturaleza: el grafito, conformado por planos apilados, en donde cada átomo de carbono está unido a sus tres vecinos formando una estructura hexagonal plana (hibridización tipo sp^2), y el diamante, en el que cada átomo está unido con sus cuatro vecinos, formando una estructura tetraédrica (hibridización tipo sp^3).

La estructura de grandes aglomerados de carbono conformada por más de cuarenta átomos recién se evidenció en 1985, cuando Kroto et al. lograron sintetizar una estructura con sesenta átomos de carbono (C_{60}) de gran estabilidad, que se denominó fullereno. La estructura postulada para los fullerenos consiste en una esfera formada por hexágonos y pentágonos. Algunos años más tarde, en 1991, lijima observó la deposición de una estructura nanotubular de filamentos de carbono sobre el cátodo de un equipo de descarga por arco empleado en la producción de fullerenos. Los filamentos de carbono pueden presentar tres formas estructurales distintas, dependiendo del valor que adopta el ángulo que forman la lámina de grafito y el eje principal del filamento, conocidas como estructuras (A) apiladas, (B) tipo espigas o cónicas, y (C) nanotubulares (Figura 2.1).

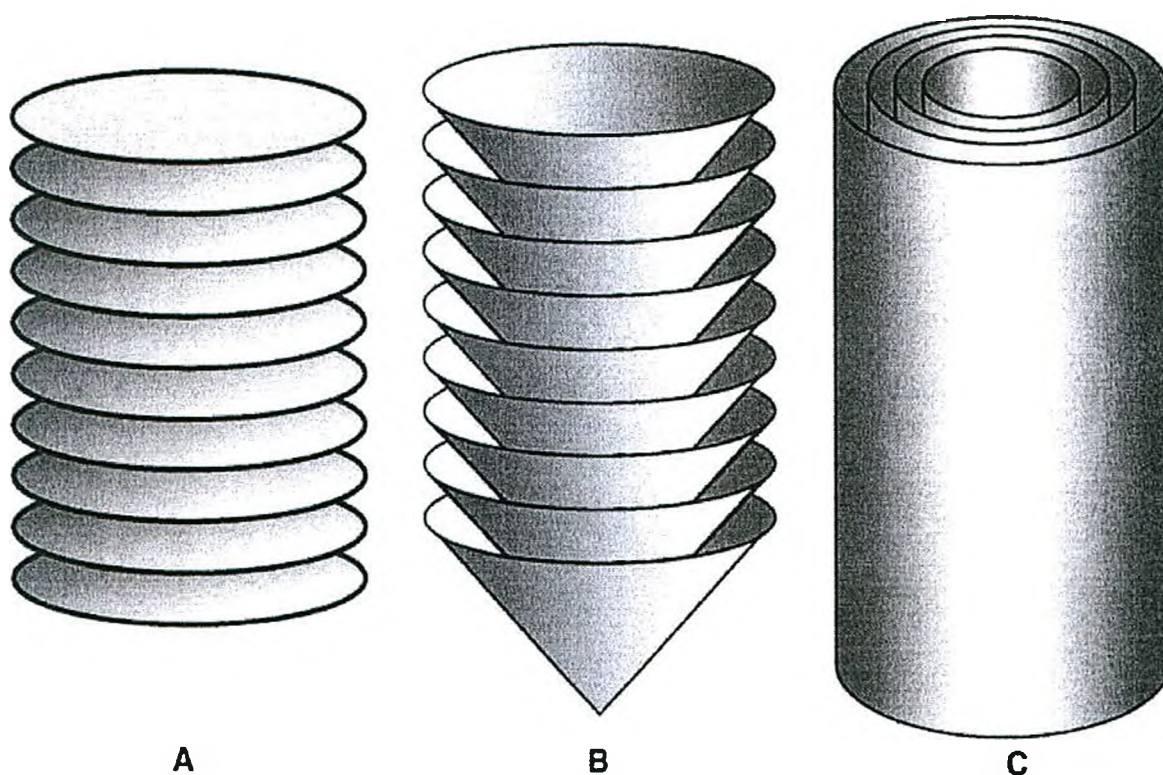


Figura 2.1: Formas estructurales de filamentos de carbono con distinto ángulo entre las láminas de grafito y el eje principal del filamento: (A) apilada, (B) tipo espiga o cónica, (C) nanotubular.

Los filamentos de carbono que poseen cualquiera de los dos primeros tipos de estructuras se refieren en la literatura como nanofibras de carbono, mientras que aquellos con la estructura nanotubular se conocen como nanotubos de carbono (Teo et al., 2004). La ausencia de una cavidad hueca en la dirección axial es la principal diferencia entre los nanotubos y las nanofibras de carbono. Los filamentos de carbono descubiertos por Iijima (1991) resultaron nanotubos de carbono multicapa, con una longitud promedio de $1\ \mu\text{m}$ y diámetros entre 4 y 30 nm. Los nanotubos de carbono se presentan en dos variedades: los nanotubos de carbono multicapa o de pared múltiple (MWCNTs), y los nanotubos monocapa o de pared única (SWCNTs), descubiertos unos años después (Iijima y Ichihashi, 1993; Bethune et al., 1993).

Los nanotubos de carbono monocapa consisten en una única lámina de grafito enrollada sobre sí misma y presentan diámetros entre 0.6 y 4 nm. En cambio, los nanotubos de carbono de pared múltiple están conformados por varios cilindros de grafito coaxiales separados por un espaciado de alrededor de 0.34 nm, con diámetros comprendidos entre 10 y 100 nm. En sus extremos, los nanotubos de carbono pueden estar cerrados con estructuras conformadas por pentágonos y hexágonos de carbono, similares al hemisferio de un fullereno, o por partículas metálicas emergentes del proceso de síntesis. El tipo de nanotubo de carbono, la

morfología de sus extremos, y su diámetro dependen del método y de las condiciones de síntesis (Dresselhauss et al., 2001).

En particular, los CNTs de doble pared se consideran otra variedad de nanotubos. Estos se obtuvieron inicialmente por inserción de moléculas de C₆₀ en el espacio interior de CNTs de pared única, de modo que sólo los fullerenos se descomponen en el interior del caparazón de un nanotubo de pared única.

2.2- Propiedades de los nanotubos de carbono.

2.2.1 Propiedades físicas.

Las propiedades de los nanotubos dependen de la quiralidad o helicidad del tubo. La quiralidad es una medida del arreglo de los hexágonos de carbono sobre la superficie del tubo. Los nanotubos de carbono monocapa pueden describirse por el vector quiral $\vec{C}$, que está dado por la ecuación 2.1(a).

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \tag{2.1(a)}$$

$$|n - m| = 3 \cdot q, \quad q \neq 0, \text{ metálico} \tag{2.1(b)}$$

$$|n - m| = 3 \cdot q \pm 1, \quad q \neq 0, \text{ semiconductor} \tag{2.1(c)}$$

Además, la estructura geométrica descrita por el vector $\vec{C}$ determina sus propiedades electrónicas: por ejemplo, el nanotubo presentará un comportamiento metálico o semiconductor, de acuerdo a las relaciones de las ecuaciones 2.1(b-c). La Figura 2.2 ilustra una celda unidad de un nanotubo de carbono monocapa, mostrando diferentes estructuras geométricas unidas por dos puntos formando un ángulo quiral, θ , al enrollar la lámina de hexágonos (See y Harris, 2007).

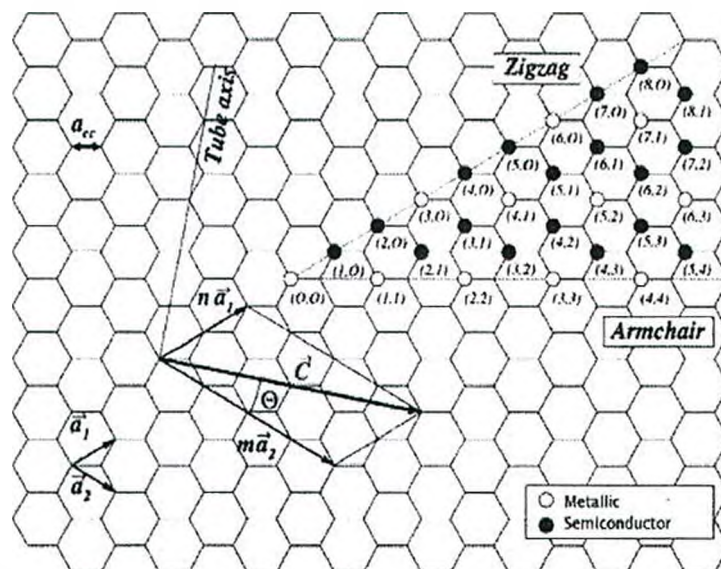


Figura 2.2: Definición del vector quiral describiendo la celda unidad de los nanotubos de carbono sobre una lámina de grafito. Fuente: Belin y Epron, 2005.

Dependiendo del valor del ángulo quiral, se conforman distintos nanotubos, obteniéndose una estructura “zigzag” si $\theta = 0^\circ$, “armchair” si $\theta = 30^\circ$, o “quiral” para cualquier ángulo intermedio ($0^\circ < \theta < 30^\circ$). En base a las relaciones de las ecuaciones (2.1b) y (2.1c), todos los nanotubos con configuración “armchair” presentan comportamiento metálico, mientras que en el caso de las configuraciones “zigzag” y “quiral”, sólo una de cada tres posibilidades presenta el mismo comportamiento. El resto de las posibilidades, dentro de dichas conformaciones, presenta comportamiento semiconductor. La Figura 2.3 muestra imágenes simuladas por computadora, de nanotubos de carbono con distintas conformaciones.

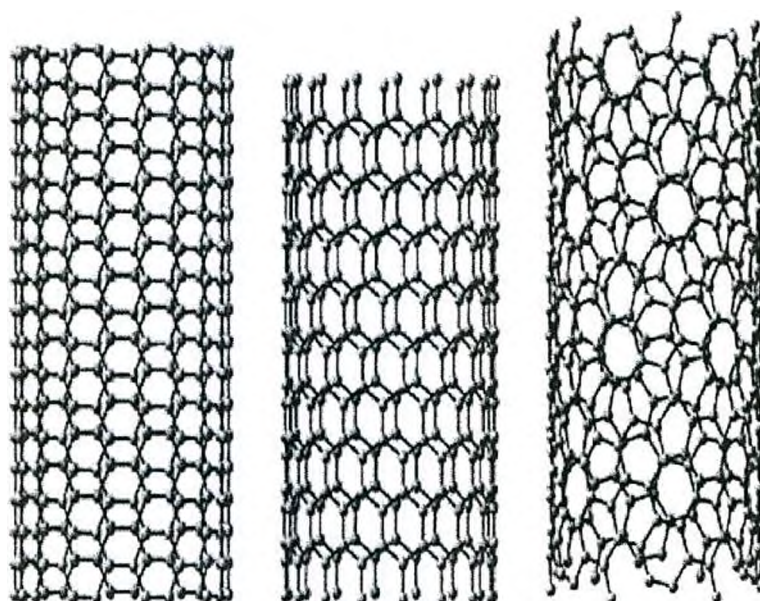


Figura 2.3: Gráficos generados por computadora de los diferentes tipos de nanotubos de carbono de acuerdo a su quiralidad: Armchair (n,n), Zigzag (n,0), y Quiral (n,m) Fuente: See y Harris, 2007.

La estructura abierta de los nanotubos hace que sean sumamente livianos, en comparación con el grafito. Su densidad varía desde 0.8 g/cm^3 para los SWCNTs, hasta 1.8 g/cm^3 para los MWCNTs, mientras que la correspondiente al grafito es de 2.26 g/cm^3 (Teo et al., 2004). Además, poseen los valores de resistividad más bajos exhibidos por cualquier material no metálico, con una densidad de portadores de corriente eléctrica hasta 200 veces mayor que los alambres de cobre puro (Thostenson et al., 2001; Melechko et al., 2005).

2.2.2 Propiedades mecánicas y térmicas

Los nanotubos de carbono están conformados exclusivamente por uniones covalentes entre átomos de carbono. Esta estructura conduce a que los nanotubos de carbono posean una tensión a ruptura del orden de 150 GPa, 50 veces mayor a la del acero, y un módulo de Young comprendido entre 900 y 1800 GPa (Wong et al., 1997; Han, 2005). Debido a su alta relación de aspecto (relación longitud/diámetro), los nanotubos de carbono son sumamente flexibles. La estructura no sufre modificaciones importantes al aplicar presión sobre los nanotubos; se demostró que luego de someter a los CNTs a altas presiones, la estructura se deformaba plásticamente, manteniendo un comportamiento totalmente elástico hasta 1.5 GPa (Tang et al., 2000). Sin embargo, Corrias et al (2003b) encontraron ciertas modificaciones estructurales al aplicar presión y temperatura a nanotubos de carbono de pared múltiple (5.5 GPa, 800 °C).

Los nanotubos de carbono son térmicamente estables en vacío hasta 2800°C, y su conductividad térmica es aún mayor que la del diamante (Hone et al., 1999; Kim et al., 2001). No obstante, es importante conocer la estabilidad térmica de los nanotubos de carbono en condiciones reactivas. Una manera simple y ampliamente utilizada para estudiar la resistencia térmica de los materiales en base a carbono es mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los nanotubos de carbono son más resistentes a la oxidación que los carbones activados, pero resultan más reactivos que el grafito puro. Además, la presencia de partículas metálicas residuales, en el exterior o en el interior de los nanotubos, puede catalizar la gasificación del carbono y disminuir la temperatura a la cual se produce la máxima velocidad de gasificación. Los trabajos publicados en la literatura muestran comportamientos distintos entre los nanotubos de carbono monocapa y de pared múltiple; los nanotubos monocapa poseen menos defectos sobre su superficie que los de pared múltiple y, por ello, son

térmicamente más estables. En el caso de nanotubos de carbono de alta pureza (contenido de impurezas inferior al 3%), se mostró que la máxima velocidad de gasificación de los nanotubos monocapa se alcanza a temperaturas cercanas a 800 °C y la de los nanotubos de pared múltiple, a alrededor de 650 °C (Moon et al., 2001; Born et al., 2002; Jorio et al., 2008).

2.2.3 Propiedades de adsorción

El estudio de la interacción de los nanotubos de carbono con su entorno, en particular con gases o especies adsorbidas, ya sea en la superficie externa o interna de los mismos, se incrementó en los últimos años, a fin de examinar la posibilidad de utilizar estos materiales en aplicaciones relacionadas con la adsorción de fluidos. Algunos de los ejemplos más promisorias, para los cuales el conocimiento de las características adsorptivas es relevante, incluyen los sensores de gases, el almacenamiento de combustibles alternativos, la remoción de contaminantes peligrosos de corrientes gaseosas, y su empleo como catalizadores (Yang et al., 2001; Agnihotri et al., 2005; Ovejero et al., 2006; Reyhani et al., 2008).

La tendencia de los nanotubos de carbono a adherirse entre sí formando manojos conduce a la creación de nuevos sitios de adsorción, que están ausentes en los nanotubos de carbono individuales y que contribuyen positivamente a la capacidad adsorptiva del conjunto (Agnihotri et al., 2006b). Por lo tanto, las propiedades de adsorción de los nanotubos de carbono de pared única no se consideran sólo en términos de las propiedades intrínsecas de los nanotubos individuales, sino además de las propiedades de adsorción de las superficies externas o internas de esos manojos. Una situación similar se presenta para los nanotubos de carbono de pared múltiple, los cuales presentan generalmente una estructura mesoporosa (diámetro de poros 2 - 50 nm), mientras que los nanotubos de pared única se caracterizan por una estructura microporosa (diámetro de poros < 2 nm). A pesar del progreso sustancial alcanzado, la información sobre las características adsorptivas de los CNTs es aún contradictoria, debido a que las mismas dependen de la morfología de los nanotubos; a su vez, ésta está influenciada por los métodos de síntesis y las condiciones de operación utilizados para obtener los nanotubos de carbono.

La adsorción de gases en los nanotubos de carbono se ha investigado mediante: cálculos teóricos, mediciones experimentales y simulaciones numéricas (Yin et al., 1999; Zhao et al., 2002; Kowalczyck et al., 2005; Agnihotri et al., 2005;

2006a; 2006b; Esteves et al., 2009). Utilizando cálculos teóricos y técnicas de simulación numérica, se encontró que, en el caso de los nanotubos de carbono monocapa, el diámetro y el número de los nanotubos que conforman el manojo afectan considerablemente las propiedades de adsorción. Se probó que la adsorción de gases, en especial N_2 , es una metodología apropiada y ampliamente difundida para la caracterización experimental de sólidos porosos, incluyendo los nanotubos de carbono (Li et al., 2004b; Esteves et al., 2009). Los antecedentes de la literatura se centran mayoritariamente en el estudio de nanotubos de carbono monocapa, mientras que los trabajos realizados con nanotubos de carbono de pared múltiple son más limitados (Yang et al., 2001; Gommès et al., 2004; Li et al., 2004b; Kim et al., 2005; Zhou et al., 2005; Bera et al., 2006; Fan et al., 2006; Ovejero et al., 2006). Además, muchos de los trabajos involucran nanotubos de carbono de pared múltiple relativamente delgados, sintetizados en condiciones de operación fijas, o empleando muestras comerciales. También, se ha prestado poca atención a la incidencia de las impurezas sobre la adsorción de gases en los nanotubos de carbono (Li et al., 2004b; Agnihotri et al., 2006a; Fan et al., 2006; Chen et al., 2007). En este sentido, cabe destacar que el amplio rango de valores publicados para el área superficial específica y el volumen total de poros se atribuye no sólo a diferencias en la morfología de los nanotubos, sino también al grado de pureza de los mismos, que muchas veces no ha sido considerado, conduciendo a resultados erróneos (Agnihotri et al., 2006a).

2.3- Métodos de síntesis de nanotubos de carbono

Los tres principales métodos establecidos para sintetizar nanotubos de carbono son: descarga por arco (AD), ablación por láser (LA), y deposición química en fase vapor (CVD). Entre estos métodos, la CVD se considera, en la actualidad, el más promisorio y económicamente viable para producir CNTs a escala completa (Harris et al., 2008; Nyamori et al., 2008).

2.3.1- Descarga por arco y ablación láser

El principio del método de descarga por arco es la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito cercanos (menos de un milímetro) en una atmósfera de helio o argón, y usualmente bajo presiones reducidas, entre 50 y 700

mbar. Al aplicar un potencial eléctrico (aproximadamente 30 V), se genera una corriente continua, con una intensidad de corriente entre 50 y 120 amperios, que crea un plasma de alta temperatura (mayor a 3000 °C) entre ambos electrodos (Figura 2.4). En el plasma generado en esta región, el electrodo de grafito, que funciona como ánodo, sublima y se condensa rápidamente en el electrodo que funciona como cátodo para formar los nanotubos de carbono, conjuntamente con otras estructuras carbonosas no deseadas, tales como fullerenos, carbono biatómico, aglomerados de carbono (Journet y Bernier, 1998). Si el electrodo consumible de grafito se dopa con metales (Ni, Co, Fe), se obtienen nanotubos de carbono monocapa, mientras que los electrodos sin tratar conducen a nanotubos de pared múltiple.

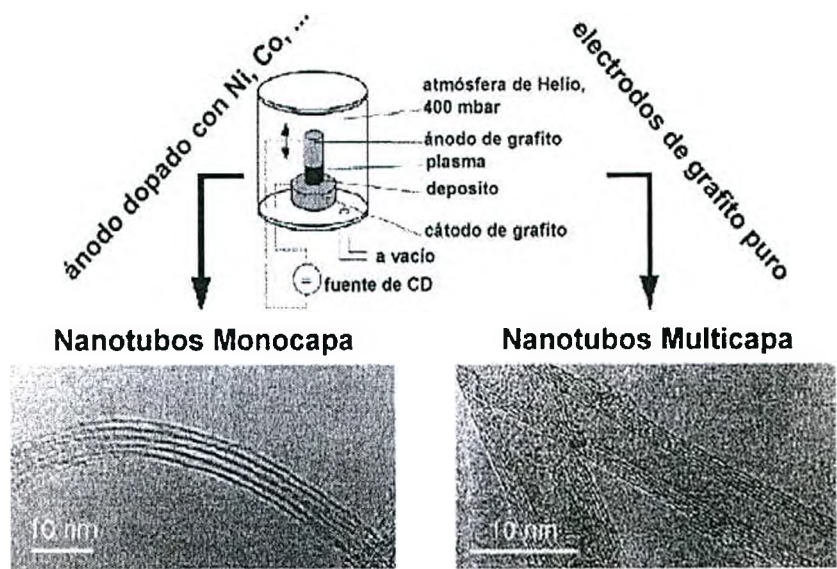


Figura 2.4: Representación esquemática del equipo empleado en la síntesis por descarga de arco.

Con respecto a la ablación láser, la premisa del horno que se utiliza es similar a la descrita precedentemente. Se utiliza una fuente láser para generar altas temperaturas en un blanco consumible de grafito. El carbono vaporizado se enfría rápidamente en la corriente gaseosa de inertización (por ejemplo: helio), y forma los nanotubos de carbono y otros productos de reacción carbonosos (Guo et al., 1995). En la Figura 2.5, se puede apreciar un esquema representativo del equipo de síntesis por ablación láser.

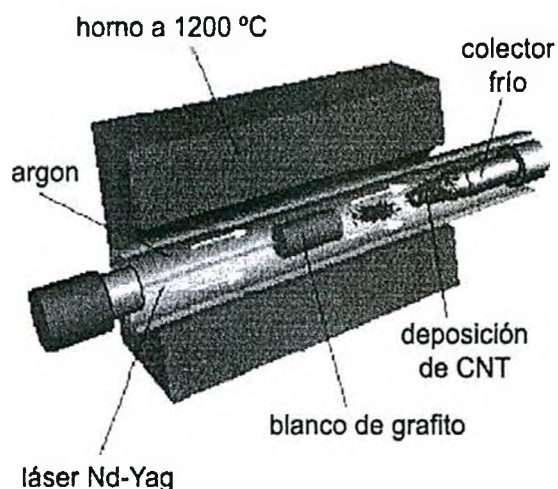


Figura 2.5: Corte esquemático de un reactor típico de síntesis de nanotubos de carbono mediante la técnica de ablación láser.

Hasta el presente, sólo la síntesis por ablación láser es capaz de producir nanotubos de carbono con una quiralidad definida (10,10), aunque esta habilidad no ha sido aún explotada en alguna aplicación específica. Los nanotubos de carbono sintetizados mediante descarga por arco o ablación láser, han mostrado, históricamente, una mejor calidad estructural, en comparación con aquellos sintetizados por medio de procesos de deposición química en fase vapor. Por ello, inicialmente, la mayoría de los nanotubos de carbono disponibles comercialmente se producían usando la técnica de descarga por arco, como resultado de un compromiso entre costo y calidad. Sin embargo, el diseño complejo de estos equipos impone limitaciones importantes a la producción en gran escala de nanotubos de carbono. Por ejemplo, en la cámara de reacción se requieren condiciones de alto vacío para evitar interferencias por la formación de iones indeseables a las altas temperaturas generadas por el arco eléctrico. Además, las condiciones de vacío son complejas y costosas con propósitos de escalado y los blancos y electrodos consumibles de grafito requieren un reemplazo periódico a medida que se produce la síntesis, y, por consiguiente, la aplicación de esta técnica no permite una operación continua (See y Harris, 2007).

2.3.2- Deposición química en fase vapor

La deposición química en fase vapor (CVD) es esencialmente una reacción de dehidrogenación térmica en la que un catalizador metálico, generalmente hierro, níquel, o cobalto, se emplea para disminuir la temperatura requerida para craquear un compuesto orgánico en fase gaseosa en carbono e hidrógeno. En varios

aspectos, este método es análogo a la producción en gran escala de hidrocarburos combustibles, por ejemplo, octano mediante craqueo catalítico.

Se han reportado distintas variantes de CVD en la literatura, que involucran el empleo de reactores con catalizadores soportados, lecho fijo y fluidizado, aerosoles, reactores de catalizadores flotantes, y métodos combinados (Corrias et al., 2003a; Li et al., 2004a; Nasibulin et al., 2005; Bondi et al., 2006; Hiraoka et al., 2006; Moisala et al., 2006; Zhao et al., 2006; Zhou et al., 2006; Kim et al., 2007; Xiang et al., 2009; McKee et al., 2009). Los últimos involucran, por ejemplo, técnicas asistidas por láser, o por plasma (PECVD), las cuales son capaces de generar nanotubos de carbono sin requerir de la presencia de sustratos o moldes. Estos nanotubos son similares a aquellos sintetizados mediante las técnicas de ablación láser o descarga por arco. Además, se han investigado sistemas híbridos combinando CVD, descarga por arco y ablación láser con el fin de mejorar el rendimiento y/o la calidad de los CNTs, respecto a las técnicas convencionales de deposición química en fase vapor (Bondi et al., 2006; Kim et al., 2007). Aunque los sistemas híbridos han conducido a resultados promisorios, su aplicación para la producción de nanotubos de carbono a escala completa es compleja, debido a que incorporan un mayor número de variables operativas que deben optimizarse (potencia del láser, tubo de plasma)

La deposición química en fase vapor de CNTs involucra dos etapas: la preparación del catalizador metálico, y la deposición de los nanotubos propiamente dicha. Los catalizadores suelen prepararse sobre un sustrato empleando alguna de las técnicas siguientes: método de sol-gel, de impregnación, o de co-precipitación. También, las nanopartículas catalíticas pueden obtenerse *in situ*, por ejemplo, vía la descomposición de un compuesto organometálico en el mismo reactor empleado para la síntesis, sin el uso de moldes, que se conoce como el método del catalizador flotante (Huang et al., 1999; Nikolaev et al., 1999). Asimismo, se han utilizado directamente catalizadores metálicos en polvo de tamaño nanométrico en la síntesis de nanotubos de carbono (Wang et al., 2002). La síntesis de los CNTs se inicia con la introducción de una fuente gaseosa de alimentación de carbono, a temperaturas moderadas, típicamente entre 500 y 1000 °C.

La versatilidad de la deposición química en fase vapor permite sintetizar nanotubos de carbono para un amplio rango de aplicaciones: por ejemplo, dispositivos de emisión de campo, y CNTs sintetizados sobre sustratos moldeados, que no pueden obtenerse mediante ablación láser o descarga por arco. Se

describen a continuación los principales tipos de reactores empleados en la síntesis de nanotubos de carbono mediante deposición química en fase vapor.

El reactor de lecho fijo ha sido empleado tradicionalmente en la síntesis de nanotubos de carbono mediante deposición química en fase vapor. Básicamente, el equipo consiste en un reactor cilíndrico de configuración horizontal, calefactado externamente por una mufla de alta temperatura, acoplado a un sistema de gases que suministran, tanto la fuente de carbono (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , etc) como el medio inerte (Ar , He , N_2) (Figura 2.6). El catalizador está contenido en una navecilla de cuarzo, que se ubica en el centro del reactor.

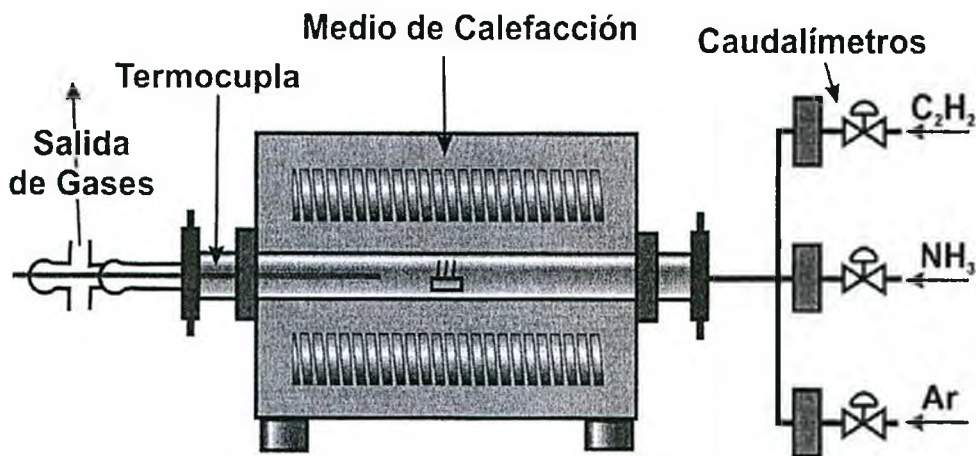


Figura 2.6: Esquema del equipo de síntesis de nanotubos de carbono por deposición química en fase vapor con un reactor de lecho fijo.

En general, se emplea menos de 1 g de catalizador, ya que masas mayores del mismo, en relación al área superficial de la navecilla de cuarzo que lo contiene, sólo aumentaría la profundidad del lecho, ocasionando limitaciones difusionales y disminuyendo la actividad global del catalizador. Al respecto, Kathyayini et al. (2004) observaron que empleando un gramo del catalizador se obtenía una cantidad de nanotubos de carbono similar a la que resultaba de utilizar la mitad de masa del catalizador. Por otra parte, Zeng et al. (2002) encontraron que, para las mismas condiciones de operación, el rendimiento de nanotubos de carbono aumentaba más de tres veces al duplicar el área de contacto del catalizador, por ejemplo, empleado dos navecillas de cuarzo para la misma cantidad de polvo catalítico de una navecilla. Tal como ocurre en muchos sistemas heterogéneos, las mayores superficies de contacto promueven mayores rendimientos. Estos ejemplos evidencian que el método de deposición química en fase vapor en reactores de lecho fijo posee

limitaciones para la síntesis de nanotubos de carbono a gran escala. Un incremento en la superficie reactiva puede lograrse mediante un buen mezclado de las partículas catalíticas. Los reactores de lecho fluidizado resultan especialmente atractivos con este fin, y, como consecuencia, se ha comenzado a estudiar su empleo para favorecer la producción de CNTs a gran escala (Harris et al., 2008a, 2008b).

En el proceso de deposición química en fase vapor en un reactor de lecho fluidizado, la deposición ocurre en el interior de un lecho fluidizado de partículas del catalizador. Este tipo de reactores permitiría producir a bajo costo nanotubos de carbono empleando polvo de metales sin soporte para aplicaciones como materiales compuestos, o dispositivos de almacenamiento de energía. En la Figura 2.7 se muestra una ilustración esquemática de un equipo típico de lecho fluidizado. El mismo consiste en un reactor cilíndrico, calefaccionado por un horno de alta temperatura, con los correspondientes sistemas de alimentación de gases y de control de condiciones de proceso.

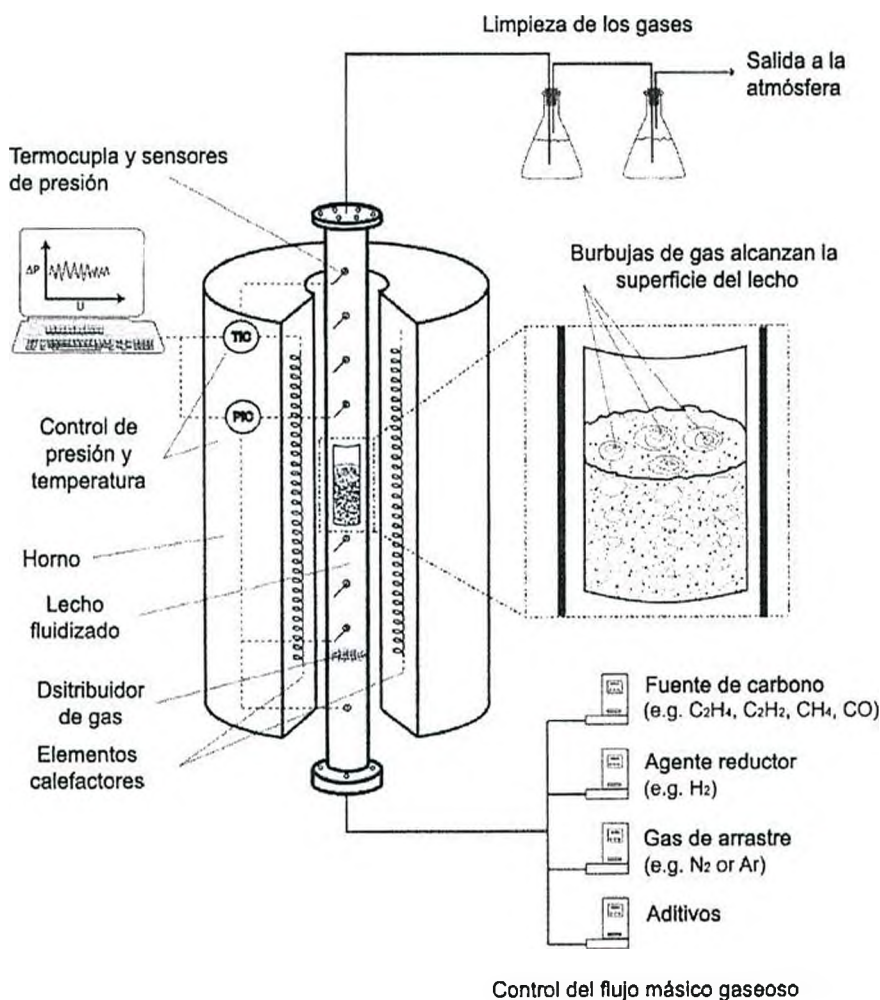


Figura 2.7: Esquema de un reactor de lecho fluidizado empleado para la síntesis de nanotubos de carbono mediante deposición química en fase vapor (See y Harris, 2007).

Los reactores de lecho fluidizado se utilizan en numerosas aplicaciones que comprenden incineradores de desechos químicos, plantas de energía termoeléctricas, y gasificadores de biomasa (Wong et al., 2000; Sanchez-Hervas et al., 2005; Nordgreen et al., 2006). Estos reactores poseen varias ventajas comparativas respecto a los de lecho fijo para reacciones fluido-sólido, principalmente, altas velocidades de transferencia de masa y energía, y la posibilidad de operar en forma continua.

Un aspecto importante a tener en cuenta cuando se emplean reactores de lecho fluidizado para la síntesis de nanotubos de carbono, es la determinación de las condiciones de operación, para las cuales los nanotubos de carbono se desprenden de las partículas catalíticas. Aunque hasta el presente no existen resultados concluyentes al respecto, Hao et al (2003) propusieron que al usar catalizadores nanoaglomerados para la síntesis de los nanotubos de carbono, el crecimiento inicial de los CNTs destruye la estructura aglomerada, mientras que el crecimiento posterior induce una nueva estructura aglomerada de mayor tamaño. Ellos encontraron que los aglomerados de tamaño entre 400 y 500 μm eran estables bajo las condiciones de fluidización.

En el proceso de deposición química en fase vapor de catalizador flotante, las partículas catalíticas se forman *in situ* en el reactor por volatilización de un compuesto organometálico, ya sea por cambio de estado del precursor sólido o por inyección del precursor previamente disuelto en un solvente orgánico (por ej $\text{Fe}(\text{CO})_5$ disuelto en tolueno), mientras se produce la deposición de los nanotubos. A diferencia de los catalizadores soportados, el compuesto orgánico suministra simultáneamente la fuente de átomos de carbono y los átomos de metal que conformarán las partículas catalíticas. Por lo tanto, la deposición de las nanopartículas metálicas y de los nanotubos ocurre *"in situ"*.

El equipo consiste en un reactor de configuración horizontal, calefaccionado externamente por dos hornos eléctricos con control independiente de temperatura (Figura 2.8). Uno de los hornos funciona a temperaturas levemente superiores a la temperatura de volatilización del compuesto organometálico, mientras que el segundo horno opera a la temperatura de síntesis de los nanotubos de carbono. Una descripción más detallada de este procedimiento se desarrolla en la sección 3.1

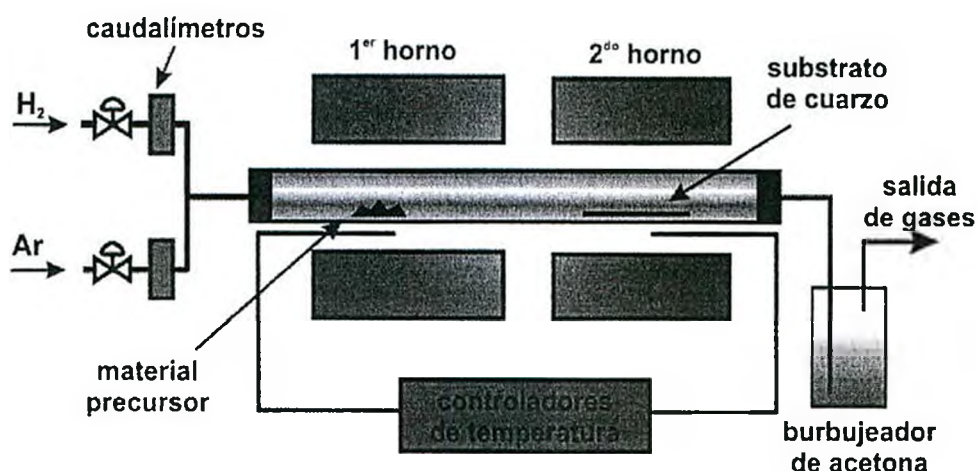


Figura 2.8: Representación esquemática del equipo para la síntesis de nanotubos de carbono mediante deposición química en fase vapor "in situ".

2.4- Mecanismos de crecimiento de los nanotubos de carbono por CVD.

El mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono ha sido objeto de muchas conjeturas en la literatura; sin embargo, y a pesar de los antecedentes existentes, el mecanismo de crecimiento de los nanotubos no ha sido aún completamente dilucidado. Aunque se han publicado diferentes estrategias y condiciones de operación para la síntesis de nanotubos de carbono, todas tienen en común tres requerimientos cruciales: una fuente de carbono, una fuente de calor para alcanzar la temperatura de operación necesaria, y la presencia de un metal de transición como catalizador. Sin embargo, las observaciones reportadas por distintos autores sugieren fuertemente que es probable que no exista un único mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono (Nyamori et al., 2008).

Una de las hipótesis más difundida es similar al mecanismo de difusión-precipitación propuesto por Baker y colaboradores para explicar el crecimiento de fibras de carbono (Baker et al., 1973; Baker, 1989). Esta considera que la descomposición catalítica de los compuestos orgánicos conteniendo carbono se inicia en la superficie activa del metal de transición, descomponiéndose en átomos de carbono e hidrógeno. A continuación, los átomos de carbono difunden dentro de la partícula metálica hasta alcanzar una solución saturada; la sobresaturación de la solución conduce a la precipitación de carbono sólido desde la superficie del metal. La partícula catalítica se puede localizar en la punta del nanotubo de carbono

crecimiento por punta) o en la base (crecimiento por base), dependiendo si la difusión en volumen, o la difusión superficial es la dominante (Figura 2.9).

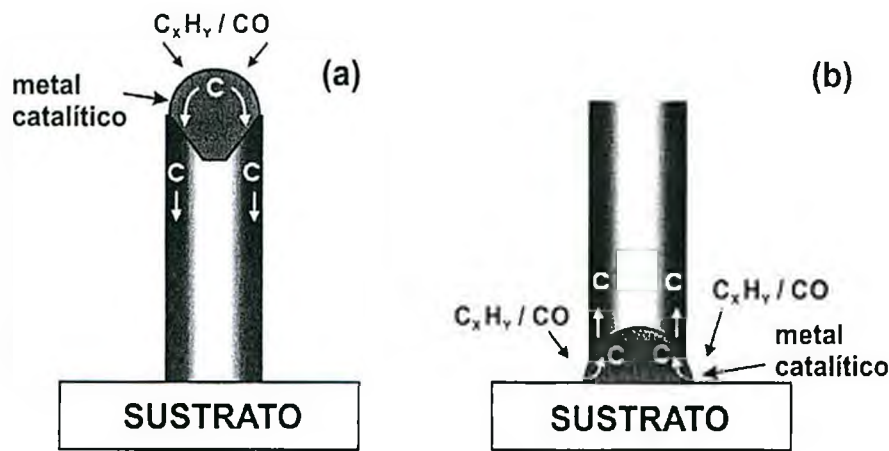


Figura 2.9: Diagrama esquemático del crecimiento de los nanotubos de carbono, (a) por la punta, o (b) por la base.

El tipo de crecimiento depende también de la fuerza de las interacción entre el catalizador y el sustrato: el consenso general es que los nanotubos de carbono crecen a través del mecanismo por la base en el caso en que el metal catalizador y el sustrato posean interacciones fuertes, por ejemplo Fe y Al_2O_3 , donde la energía de unión entre ambos es alta. Sin embargo, Qian et al. (2002) observaron el desprendimiento de las partículas de Fe de un sustrato de Al_2O_3 , indicando que otros factores, como la temperatura de reacción, pueden tener un rol importante en el control del mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono.

2.5 Parámetros influyentes en el crecimiento de los nanotubos de carbono mediante deposición química en fase vapor.

El amplio espectro de condiciones de síntesis reportadas en la literatura, que incluyen diferentes temperaturas, presiones y catalizadores metálicos específicos, refleja los numerosos parámetros que afectan la formación y las características de los nanotubos de carbono. Además, el tamaño de las partículas catalíticas y la presencia de aditivos (por ejemplo, sulfuros) también influyen en el crecimiento de los nanotubos de carbono. Los resultados publicados en la literatura son, en ocasiones, contradictorios y demuestran la complejidad para comprender la nucleación y el crecimiento de los nanotubos de carbono.

2.5.1 Influencia de la temperatura de reacción

La temperatura de reacción influye significativamente en la formación y el crecimiento de los nanotubos de carbono. Se han sintetizado nanotubos de carbono a temperaturas de 400 °C en un reactor de lecho fijo ($\phi = 7$ cm, $l = 1.4$ m) con catalizador soportado hasta temperaturas superiores a los 3000 °C mediante descarga por arco o ablación láser (Shyu and Hong, 2001; Teo et al., 2004). En la deposición química en fase vapor, los nanotubos de carbono de pared múltiple generalmente se sintetizan a temperaturas relativamente moderadas (entre 500 y 900 °C), mientras que los nanotubos monocapa requieren temperaturas superiores. Lee y Park (2002) examinaron la influencia de la temperatura de reacción sobre las dimensiones de los nanotubos de carbono sintetizados entre 800 y 1000 °C en un reactor de lecho fijo. Ellos observaron un incremento en el diámetro medio externo de los CNTs, de 20 a 150 nm, al incrementar la temperatura. Asimismo, Kumar y Ando (2005), empleando un reactor similar al utilizado por Lee y Park (2002), también observaron un incremento en el diámetro medio de los nanotubos al aumentar la temperatura de síntesis (de 8 nm a 700 °C a 26 nm a 900 °C). Nerushev et al. (2002) no encontraron una relación entre el diámetro de los nanotubos de carbono y la temperatura de síntesis, entre 550 y 1100 °C, utilizando un reactor de lecho fijo. Paradójicamente, Lee et al. (2003) no pudieron determinar un efecto significativo de la temperatura sobre el diámetro promedio de los nanotubos (20 nm), contrariando sus resultados previos (Lee y Park, 2002). No obstante, encontraron que la longitud de los nanotubos de carbono dependía de la temperatura, alcanzando un valor de 3 mm a 1000 °C.

En un estudio reciente, Mudimela et al. (2009) sintetizaron CNTs mediante CVD usando CO y Fe como fuente de carbono y catalizador, respectivamente, y lograron incrementar el número de capas de los CNTs obtenidos, de 1 a 4, variando la temperatura en el rango 590-1070 °C. Los CNTs tenían diámetros de 1.4 a 12 nm y longitudes de 0.5 a 350 μ m. El aumento del número de paredes y la longitud de los CNTs con la temperatura se atribuyó a incrementos de la solubilidad y difusividad del carbono en las partículas de Fe de 4-5 nm de diámetro, las que, según las estimaciones, estarían en estado líquido a temperaturas de 890-1000 °C.

2.5.2 Influencia de la fuente de carbono y el catalizador

Se han utilizado diferentes fuentes de carbono para la síntesis de nanotubos de carbono. Estas incluyen el empleo de negro de humo y fullerenos, en las técnicas de ablación láser y descarga por arco, y monóxido de carbono, metano, etileno, acetileno, benceno, ferroceno, ftalocianinas metálicas, metanol y etanol, en los estudios de síntesis mediante deposición química en fase vapor (Cheng et al., 1998; Huang et al., 1999; Lavrentiev et al., 2002; Maruyama et al., 2002; Resasco et al., 2002; Wang et al., 2002; Buchholz et al., 2003; Murakami et al., 2003; Perez-Cabero et al., 2003; Li et al., 2004a). Asimismo, se han empleado mezclas de diferentes fuentes de carbono a fin de aumentar el rendimiento. En el proceso HiPCO que involucra monóxido de carbono a alta presión, se observó un incremento en el rendimiento de nanotubos de carbono del orden del 25 % por el agregado de una pequeña cantidad (0.7 %) de metano en el flujo gaseoso de alimentación, como consecuencia del aumento en la disponibilidad de carbono. Sin embargo, el rendimiento "óptimo" y el tipo de nanotubos de carbono producidos para cada una de las fuentes de carbono dependen marcadamente del conjunto de variables experimentales, tales como, la temperatura de síntesis, la presión, las especies químicas reactivas, y el metal catalizador.

Li et al. (2004c) encontraron que la estructura de los hidrocarburos (alifática, cíclica, o aromática) ejercía una influencia significativamente mayor sobre el tipo de nanotubos de carbonos obtenidos, respecto a las propiedades termodinámicas de los mismos (entalpía de reacción). Se observó que las moléculas de metano y los anillos aromáticos favorecían la formación de nanotubos de carbono monocapa. Por su parte, Hernadi et al. (2000) postularon que las unidades aromáticas no se podían incorporar directamente a la estructura de los nanotubos, produciendo una disminución en el rendimiento de deposición de carbono. Ellos también observaron que la morfología de los nanotubos de carbono permanecía invariante ante el cambio de la fuente de carbono cuando no se modificaba el tipo de catalizador, resultado corroborado posteriormente por Qian et al. (2002).

Recientemente, Bystnzejenski et al. (2009) llevaron a cabo un estudio sistemático sobre síntesis de CNTs mediante CVD de catalizador flotante a 850 °C, empleando soluciones de distintos alcoholes alifáticos, desde metanol a decanol, saturadas con ferroceno, como fuente de catalizador. Se obtuvieron SWCNTs al emplear alcoholes con 1 a 6 átomos de carbono, mientras que aquellos con mayor longitud de cadena promovieron la formación de MWCNTs y nanopartículas magnéticas encapsuladas en carbono. Además, se determinó que los alcoholes con

4 o 5 átomos de carbono conducían a SWCNTs de mayor pureza y que la longitud de la cadena de carbono en los alcoholes también influía sobre la cristalinidad del producto. Asimismo, Nyamori et al (2009) examinaron el efecto de emplear aril-ferrocenos para-sustituídos, FcPhX (X = H, OH, Br, COCH₃) o una mezcla de ferroceno y benceno sustituido sobre la síntesis de CNTs por CVD, a 800-1000 °C, inyectando soluciones de estos compuestos disueltos en tolueno. Se encontró que la presencia de Br y O reducía significativamente el crecimiento de los CNTs.

Aunque los nanotubos de carbono de pared múltiple pueden sintetizarse sin el uso de un catalizador metálico mediante descarga por arco, la síntesis de nanotubos de carbono de pared única requiere un catalizador en todos los métodos reportados en la literatura. En los métodos de síntesis basados en la deposición química en fase vapor, las partículas catalíticas de ciertos metales de transición son necesarias para obtener nanotubos de carbono de pared única y de pared múltiple. Los metales comúnmente empleados son hierro, níquel, cobalto, y combinaciones de éstos (Resasco et al., 2002; Maun et al., 2003; Kathyayini et al., 2004; Li et al., 2004a; Mehn et al., 2004; Harutyunyan, 2009) También se han utilizado otros metales, entre ellos, molibdeno, platino, y cobre como aditivos para lograr mejoras en las propiedades de los nanotubos sintetizados (Saito y Tani, 2000; Herrera et al., 2001; Jong et al., 2002).

La elección del catalizador es probablemente el aspecto más relevante en la síntesis de los nanotubos de carbono, determinando el rendimiento, la selectividad, y la calidad de los mismos. Kathyayini et al (2004) encontraron una actividad significativamente mayor del cobalto, respecto del hierro, al emplear acetileno como fuente de carbono y las mismas condiciones. Además, la actividad catalítica varía con la elección de la fuente de carbono (Inoue et al., 2005) y, como se señaló en 2.4, la fuerza de las interacciones entre las partículas metálicas catalíticas y los sustratos influyen directamente sobre la morfología de los nanotubos de carbono sintetizados (Mc Kee et al., 2009). El mecanismo de crecimiento por la punta tiene lugar para interacciones débiles entre el sustrato y el catalizador, por ejemplo baja energía de interfaces, mientras el mecanismo de crecimiento por la base se considera para interacciones fuertes (Nyamori et al., 2008).

El tamaño de las partículas catalíticas tiene un rol importante en la síntesis de nanotubos de carbono (Teo et al., 2004) influyendo en la morfología de los nanotubos de carbono resultantes, por ejemplo, si son de pared única o pared múltiple. Bolshakov et al (2002) propusieron que existe un rango de tamaño de

partículas catalíticas, o “ventana” de tamaños, centrado en 10 nm, para el cual se pueden sintetizar nanotubos de carbono. Esta “ventana” de tamaños concierne a los sistemas de lecho fijo, en los que el catalizador es depositado previamente sobre un sustrato con un determinado tamaño de partícula. Sin embargo, los trabajos publicados no son específicos en relación a precisar el tamaño de la “ventana”, debido a la incertidumbre que existe sobre las propiedades físicas de las soluciones sólidas de carbono subenfriadas. Li et al (2001) observaron una relación entre el diámetro de los nanotubos de carbono sintetizados a 900°C, y el tamaño de las nanopartículas catalíticas de Fe_2O_3 (1 – 5 nm), utilizando como fuente de carbono una mezcla de metano e hidrógeno, mediante deposición química en fase vapor en un reactor de lecho fijo.

Como sucede con varios trabajos de deposición química en fase vapor, publicados en la literatura, existen resultados contradictorios acerca de la influencia del tamaño de las nanopartículas sobre las características de los nanotubos de carbono sintetizados. Por ejemplo, se sintetizan nanotubos de carbono de pared única en manojos sobre partículas catalíticas “grandes”. Li et al (2004a) observaron manojos de nanotubos de carbono monocapa crecidos a partir de partículas de níquel de 20 nm de diámetro, con diámetros individuales menores al tamaño del catalizador. Estos resultados contradicen los fundamentos del mecanismo de crecimiento por la base, donde el diámetro de los nanotubos de carbono está fuertemente relacionado con el diámetro de la partícula catalítica (Gavillet et al., 2001).

2.6 Purificación y calidad de los nanotubos de carbono

En la síntesis de nanotubos de carbono se obtienen productos que inevitablemente contienen impurezas carbonosas y partículas metálicas catalíticas, cuyo contenido es mayor al disminuir el diámetro de los CNTs sintetizados (Hou et al., 2008). Por consiguiente, la purificación constituye una etapa esencial que influye directamente sobre la calidad de los CNTs y el costo final, debido a que la mayoría de los métodos utilizados para producir CNTs requieren una posterior purificación de los mismos.

Típicamente, entre las impurezas carbonosas, se encuentran estructuras amorfas de carbono, fullerenos, y nanopartículas de carbono como productos de

reacción inevitables en un proceso de síntesis típico (Ren et al., 2002; Agnihotri et al., 2006a). Los fullerenos se pueden remover con facilidad, debido a su solubilidad en ciertos solventes orgánicos. Por otra parte, el carbono amorfo es fácil de eliminar por la alta densidad de defectos que posee su estructura, lo que permite su oxidación en condiciones suaves. El mayor problema en la purificación de los productos secundarios de reacción, es la eliminación de las nanopartículas de carbono grafitico y en forma de poliedro, dado que ambos tipos de estructuras poseen una reactividad similar a los CNTs, en especial a los de pared única. Las impurezas metálicas son usualmente residuos del metal de transición utilizado como catalizador en la síntesis de los nanotubos. En ocasiones, estas nanopartículas metálicas se encuentran completamente encapsuladas por láminas de carbono (ya sea por estructuras desordenadas o grafiticas), lo que resulta en un compuesto imposible de disolver en soluciones ácidas (Fang et al., 2004). Otro aspecto a tener en cuenta es que las impurezas carbonosas y metálicas poseen una distribución de tamaño de partículas muy amplia, dependiendo del proceso y las condiciones de síntesis. Esto hace difícil desarrollar un único método de purificación con el propósito de obtener reproducibilidad para CNTs de alta pureza. A fin de expandir el vasto campo de potenciales aplicaciones e investigar las propiedades físicas y químicas intrínsecas de los CNTs, resulta de vital importancia contar con métodos eficaces de purificación. A pesar de los esfuerzos realizados en este campo, no se ha alcanzado aún consenso sobre el método más apropiado para la purificación de cantidades masivas de nanotubos de carbono sin introducir modificaciones sustanciales en su estructura, que es responsable de las excepcionales propiedades de estos materiales. A su vez, es necesario contar con un protocolo estándar de caracterización que permita determinar la calidad de los nanotubos de carbono. En consecuencia, se ha propuesto aplicar los principales criterios empleados por la NASA-JSC para determinar la calidad de los nanotubos de carbono de pared única, tales como la pureza, la estabilidad térmica, y la homogeneidad, a los nanotubos de carbono de pared múltiple (See y Harris 2007).

Los métodos de purificación de los CNTs se pueden clasificar básicamente en tres grandes categorías: químicos, físicos, y una combinación de ambos (Hou et al., 2008). Los métodos de purificación química se basan en la oxidación selectiva de las impurezas carbonosas, que son más reactivas que los CNTs, y en la disolución de los residuos del catalizador metálico. Este tipo de método permite la remoción de las estructuras amorfas de carbono y de las nanopartículas metálicas, excepto de

aquellas que se encuentran encapsuladas. Sin embargo, los métodos de purificación química generalmente influyen en la estructura final de los CNTs debido a las reacciones de oxidación involucradas.

Los métodos físicos separan los CNTs de las impurezas presentes, en base a diferencias de tamaño, relación de aspecto, peso, propiedades magnéticas, etc. Por lo general, estos métodos se emplean a fin de remover láminas gráficas, nanoesferas de carbono, y/o para separar agregados de nanotubos con distintas relaciones de aspecto. En los métodos basados en la purificación física no es necesario oxidar las muestras; por lo tanto, no existen riesgos de ocasionar daños severos a la estructura intrínseca de los CNTs. Sin embargo, los métodos físicos son usualmente complejos, involucran tiempos de ejecución prolongados y poseen una eficiencia inferior a los químicos. En la tercera categoría de purificación, se encuentran los procedimientos que combinan las ventajas de los métodos físicos y químicos, que se denominan métodos integrados. Estos permiten obtener productos de alta calidad con altos rendimientos.

2.6.1 Métodos químicos de oxidación

Como se señaló previamente, las estructuras amorfas y las nanopartículas de carbono son las principales impurezas carbonosas presentes en los productos de síntesis de CNTs. Comparándolas con los nanotubos, estas impurezas presentan una mayor reactividad en la oxidación. Esta se debe a la presencia de un mayor número de defectos estructurales y uniones covalentes incompletas, ávidas de electrones, que son fácilmente oxidables, mientras que la mayor reactividad de las nanopartículas puede atribuirse a la gran curvatura de su superficie y a la presencia de anillos pentagonales de carbono (Chang y Bard, 1991; Colbert et al., 1994; Hou et al, 2008). La oxidación puede llevarse a cabo en fase gaseosa o vapor, en fase líquida y por vía electroquímica.

Los CNTs se purifican mediante tratamiento térmico de las impurezas carbonosas a temperaturas moderadas en el rango entre 225°C y 760°C, en una atmósfera oxidante. Comúnmente, se emplea, como medio oxidante, un flujo gaseoso de aire, oxígeno, cloro, dióxido de carbono o vapor de agua, entre otros (Ajayan et al., 1993,1994; Chen et al., 1996; Zimmerman et al., 2000; Hou et al., 2002).

En el caso de CNTs sintetizados mediante el proceso de descarga por arco, que se caracterizan por una baja densidad de defectos estructurales y carecen de

nanopartículas metálicas catalíticas, se encontró que la oxidación a altas temperaturas en una atmósfera rica en O_2 , es una metodología simple y satisfactoria de purificación. Ajayan et al. (1993, 1994) fueron los primeros en reportar la apertura de los extremos y la purificación de muestras originales de CNTs mediante la oxidación en aire a $750^{\circ}C$ durante 30 minutos. Sin embargo, luego de la purificación, sólo se obtuvo una pequeña cantidad de CNTs puros (1-2 % en peso). El bajo rendimiento podría atribuirse a dos causas: una de ellas sería la exposición irregular de la muestra de CNTs a la atmósfera oxidante del medio, y la otra, la escasa diferencia de reactividad ante la oxidación entre las impurezas carbonosas y los CNTs empleados.

Para aumentar las diferencias en la reactividad frente a la oxidación entre los CNTs y las impurezas carbonosas, algunos investigadores abordaron el tema intercalando compuestos entre las láminas gráficas (Chen et al., 1996; Hou et al., 2002). El intercalado entre las distintas láminas causa una expansión en la red del grafito, disminuyendo la resistencia a la oxidación del grafito intercalado. Considerando que las impurezas carbonosas poseen una mayor densidad de defectos estructurales que los CNTs, éstas serían más susceptibles a actuar como sitios activos para la intercalación de átomos. De esta manera, se incrementa la diferencia en la resistencia a la oxidación entre los CNTs y las impurezas carbonosas. Chen et al. (1996) lograron aumentar el rendimiento de la purificación hasta un 20 % en peso, mediante el tratamiento de los CNTs en una solución de ácido bromhídrico durante 3 días, previo a la oxidación en aire a $530^{\circ}C$.

Aunque existe una gran variedad de metodologías aplicables a la purificación de CNTs de pared múltiple mediante oxidación en fase gaseosa, la extrapolación de las mismas a los CNTs de pared única resulta en una pérdida excesiva de los últimos. Por ejemplo, empleando el tratamiento con ácido bromhídrico y oxidación con aire, Zimmerman et al. (2000) lograron purificar CNTs de pared única pero con un rendimiento de tan sólo el 3 % en peso, que implica que un elevado porcentaje de nanotubos se consumieron durante la purificación. La diferencia notable entre los rendimientos obtenidos para los CNTs de pared múltiple y pared única se atribuye a dos factores: el primero sería la diferencia en la curvatura de las láminas de grafito que conforman los nanotubos de pared única (a mayor curvatura, menor resistencia al agente oxidante) y el segundo, la oxidación de las láminas de carbono a bajas temperaturas catalizada por las impurezas metálicas.

En forma paralela, algunos investigadores reportaron el uso de otros agentes oxidantes que reaccionan selectivamente con las impurezas carbonosas; entre ellos, se encontró que el sulfuro de hidrógeno promueve la remoción de las partículas de carbono y reduce la velocidad de oxidación del carbono.

Chiang et al. (2001a, b) informaron que las nanopartículas metálicas influyen sobre la oxidación de las distintas estructuras de carbono, y señalaron la conveniencia de removerlas antes de realizar cualquier tipo de purificación en fase gaseosa. Ellos encontraron que los residuos metálicos catalizan la oxidación indiscriminada de estructuras de carbono, destruyendo los CNTs en presencia de oxígeno u otro agente oxidante. Además, las partículas parcialmente encapsuladas dentro de láminas de carbono se sometieron a una oxidación con aire húmedo a 225°C durante 18 hs, conduciendo a la expansión de las partículas metálicas debido a la diferencia de densidad de los productos de oxidación (las densidades de Fe y Fe_2O_3 son 7,86 y 5,18 $\text{gr}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente). Semejante expansión rompe las cápsulas de carbono y, como resultado, las nanopartículas de óxido quedan expuestas.

La oxidación en fase gaseosa es un método simple para la remoción de impurezas carbonosas y apertura de las puntas de los CNTs sin introducir defectos importantes en las paredes de los mismos, aunque no permite remover directamente los residuos del catalizador metálico ni las partículas de grafito de mayor tamaño. Por lo tanto, es una opción especialmente adecuada para purificar CNTs de pared múltiple sintetizados por descarga por arco, puesto que éstos carecen de residuos del catalizador. Para purificar CNTs sintetizados por otros métodos (ablación láser o CVD) resulta indispensable un tratamiento ácido adicional en fase líquida para remover los residuos metálicos. Otro aspecto importante a considerar es que, en las muestras aglomeradas de CNTs, el agente oxidante gaseoso no logra un contacto homogéneo con todos los nanotubos que las conforman. Por consiguiente, para obtener CNTs de alta pureza, la cantidad de muestra a purificar en cada tratamiento es muy limitada (10-100 miligramos). Resulta, entonces, de crucial interés el desarrollo de metodologías eficientes y simples de purificación que permitan un contacto homogéneo del gas oxidante con los nanotubos de las muestras y que minimicen el empleo de agentes tóxicos para la remoción de las nanopartículas encapsuladas, a fin de contribuir a la purificación de los CNTs en gran escala, basadas en la oxidación en fase gaseosa. Asimismo, éstas pueden combinarse con otras técnicas para aumentar la eficiencia de purificación.

Aunque las ventajas de la oxidación en fase gaseosa son notorias, su principal desventaja es que no permite remover en forma completa, en una única etapa, los residuos del metal catalizador, y es necesario un tratamiento ácido posterior. Con el fin de superar este inconveniente, se desarrollaron distintos métodos de purificación en fase líquida, mediante los cuales se logra la eliminación simultánea de las estructuras amorfas de carbono y de los residuos metálicos catalíticos. Los iones oxidantes y ácidos disueltos en solución pueden atacar eventualmente toda la muestra sin tratar; por lo tanto, la elección del tipo de agente oxidante y un control preciso del tratamiento son importantes para la obtención de CNTs de alta pureza con un alto rendimiento. Los agentes oxidantes utilizados en la mayoría de los trabajos que emplean métodos de oxidación en fase líquida son: ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), agua oxigenada (H_2O_2), ácido clorhídrico (HCl), permanganato de potasio (KMnO_4) y distintas mezclas de éstos (Hu et al, 2003; Zhang et al., 2003; Wiltshire et al., 2004; Suzuki et al., 2007; Wang et al., 2007; Reyhami et al., 2008; Avilés et al., 2009). Las debilidades de este tipo de oxidación son que se generan productos de reacción sobre la superficie de los CNTs, se producen grupos funcionales, que conducen a modificaciones significativas en la estructura de los nanotubos.

El ácido nítrico es el agente oxidante más utilizado en la purificación de CNTs de pared única, debido a su capacidad de oxidación moderada, lo que permite una remoción selectiva de las estructuras amorfas de carbono y una remoción total de las nanopartículas catalíticas, sin introducir defectos ni impurezas indeseadas. La efectividad de la purificación en fase líquida de CNTs empleando ácido nítrico como agente oxidante está bien documentada. Sin embargo, recién en la publicación de Hu et al. (2003), se muestra, a partir de un estudio sistemático y cuantitativo, una relación entre el rendimiento de la purificación y la pureza de los nanotubos obtenida. En dicho estudio, se emplearon muestras de CNTs de pared única que se sometieron a distintos tratamientos con ácido nítrico concentrado durante 6 y 12 horas, y empleando reflujo con soluciones de HNO_3 3 M durante 12, 24, y 48 horas, y 7 M durante 6 y 12 horas. Por medio de espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico de las distintas muestras, se encontró que la pureza de los CNTs y el rendimiento del tratamiento de purificación dependían de la concentración del ácido nítrico y el tiempo de reflujo, obteniéndose los mejores resultados al trabajar con reflujo y las soluciones ácidas 3M durante 12 horas, y 7 M durante 6 horas. Cabe destacar que la purificación con ácido nítrico puede destruir a los CNTs de

pared única si se trabaja en condiciones de reflujo con soluciones concentradas durante un tiempo prolongado, induciendo la formación de impurezas carbonosas. De todos modos, el tratamiento con ácido nítrico resulta una técnica viable como primer paso en la purificación de CNTs debido a su capacidad para disolver los residuos del metal catalizador, intercalarse en los espacios intersticiales presentes en los manojos de nanotubos, atacar las estructuras amorfas de carbono, y romper grandes partículas de carbono. Por lo tanto, un factor crucial en la purificación de CNTs por medio de esta técnica es encontrar un tratamiento posterior que permita la remoción selectiva de las impurezas carbonosas generadas por el ácido nítrico.

Asimismo, el agua oxigenada también es un agente oxidante moderado, de bajo costo económico y no contaminante, que puede atacar la superficie de carbono, aunque la desventaja principal es que no permite remover los restos metálicos del catalizador. Por este motivo, se suele utilizar una solución de H_2O_2 y luego otra de HCl , dado que es un ácido de difundido empleo y que puede disponerse con facilidad en forma de sales no tóxicas.

En 2006, se menciona, por primera vez, la posibilidad de emplear una técnica de purificación a macroescala, aplicando un tratamiento de H_2O_2 en reflujo y un posterior lavado de los nanotubos con HCl (Zhao et al., 2006b; Suzuki et al., 2007). Se encontró que el tamaño de la partícula catalítica (Fe) ejercía una gran influencia sobre la oxidación de las estructuras amorfas de carbono. Posteriormente, Wang et al. (2007) trabajaron con soluciones acuosas de H_2O_2 y HCl entre 40 y 70 °C durante lapsos de 4 a 8 horas con el propósito de dilucidar la incidencia de las partículas de Fe . Se determinó que el rendimiento del tratamiento de purificación se incrementaba en forma significativa hasta alcanzar valores cercanos al 50% en peso, con un grado de pureza superior al 96% en peso. En base a sus resultados, Wang et al. (2007) propusieron un modelo de oxidación. Inicialmente, las partículas de Fe actuarían como catalizador produciendo radicales ($\bullet\text{OH}$) que es un agente oxidante más poderoso que el agua oxigenada. A continuación, el HCl disuelve las nanopartículas de Fe luego de su exposición, liberando iones ferrosos a la solución. Los iones ferrosos difunden rápidamente al seno de la solución, evitando de esta manera la precipitación masiva de hierro e hidróxido de hierro, y su efecto catalítico indeseado en la oxidación. Así, al confinar el efecto catalítico sólo a las proximidades del hierro encapsulado, se logra una remoción selectiva de las nanopartículas metálicas y de las cápsulas de carbono, con un bajo consumo de CNTs.

En resumen, los tratamientos de purificación con ácido nítrico o con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico, son eficientes para remover los residuos del catalizador metálico, pero no permiten la remoción total de las partículas carbonosas, debido a que sólo generan un ambiente de oxidación moderado. En consecuencia, algunos investigadores trabajaron con agentes líquidos de mayor fuerza oxidante, tales como KMnO_4 o mezclas de ácidos minerales.

Liu et al. (1998) informaron que la purificación de manojos de CNTs de pared única, largos y enredados, utilizando una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1 en volumen) concentrados, resulta en un arreglo de nanotubos más cortos, con los extremos abiertos y un exceso de grupos ácidos carboxílicos en éstos. A su vez, Wiltshire et al. (2004) mostraron que el método de oxidación en fase líquida puede utilizarse como un proceso continuo para la selección de CNTs de pared única, en base a su diámetro, a raíz de la eliminación de los nanotubos con diámetros menores a causa de la oxidación de las paredes de éstos. Por su parte, Colomer et al. (1999) mostraron que el tratamiento bajo reflujo de muestras de CNTs de pared múltiple empleando una solución acidificada de KMnO_4 a baja temperatura (80 °C) permite remover eficientemente las estructuras amorfas de carbono. Según estos autores, las estructuras amorfas de carbono se eliminaron por completo, con una pérdida en peso del contenido de carbono mayor al 60%. En cambio, Zhang et al. (2003) investigaron el efecto de emplear una solución alcalina de KMnO_4 en la purificación de CNTs de pared única, y encontraron que ésta tiene un poder oxidante mucho más moderado que la solución ácida. La solución no era efectiva para abrir los extremos de los nanotubos, aunque era lo suficientemente fuerte como para atacar las paredes de los mismos y generar abundantes grupos funcionales. El problema con este método es la necesidad de etapas posteriores, requeridas para remover los residuos (MnO_2) que se generan durante la oxidación. Es conveniente remover las impurezas carbonosas convirtiéndolas en productos volátiles o solubles, y desde esta perspectiva, el KMnO_4 no resultaría ser el agente oxidante más adecuado.

La oxidación en fase líquida es un proceso que permite eliminar impurezas a macroescala, y se piensa que en el futuro se podría utilizar para aplicaciones industriales, aunque no se pueda realizar de manera continua (Hou et al., 2008). Esta metodología permite la modificación de la superficie de los nanotubos, que preferentemente tiene lugar en las paredes de los mismos, incrementando la reactividad química y la solubilidad de los CNTs en la mayoría de los solventes orgánicos y acuosos. La modificación superficial de los CNTs tiene gran

potencialidad para sintonizar sus propiedades químicas y físicas de acuerdo a su utilización en ciertas aplicaciones, ya sea como material de refuerzo mecánico en una matriz polimérica, como puntas de microscopios de fuerza atómica o de efecto túnel, sensibles a la química de la superficie, o para productos derivados de los nanotubos con propiedades y estructuras electrónicas modificadas. Inclusive, bajo ciertas condiciones de operación, los CNTs pueden cortarse en pequeños fragmentos con grupos funcionales oxigenados incrustados, incrementando considerablemente su dispersión. Las principales desventajas de esta metodología son el daño generado a los CNTs, la incapacidad de remover las partículas importantes de grafito, y la pérdida de grandes cantidades de nanotubos de diámetros pequeños cuando se purifican CNTs de pared única. En particular, es complicado obtener CNTs de pared única purificados, con un elevado grado de pureza, alto rendimiento y sin introducir daños estructurales a los mismos, únicamente mediante oxidación en fase líquida.

Las estructuras típicas de carbono muestran una menor velocidad de corrosión en condiciones de oxidación electroquímica, cuando poseen una menor densidad de defectos, de manera similar a lo que sucede en condiciones de oxidación en fase gaseosa o líquida. (Hou et al., 2008) Por lo tanto, resulta razonable suponer que los CNTs con pocos defectos estructurales presentarán una mayor resistencia a la oxidación electroquímica, en comparación a las impurezas carbonosas con mayor densidad de defectos.

Fang et al. (2004) investigaron el comportamiento de muestras de CNTs de pared única, sintetizados a partir de un proceso de descarga por arco, en la oxidación electroquímica producida mediante voltametría cíclica (VC) en solución alcalina de KOH. Mediante esta técnica de oxidación, lograron remover efectivamente las estructuras amorfas de carbono de la muestra de CNTs de pared única. Esto se confirmó analizando la relación entre los picos C_{1s} de XPS para las uniones sp^3 y sp^2 del carbono. La remoción de las estructuras amorfas de carbono dejó expuestas las nanopartículas metálicas, facilitando su eliminación mediante un tratamiento con HCl. Se consideraron los picos redox de las reacciones electroquímicas de reducción-oxidación de las impurezas de Fe y Ni como un indicador del grado de remoción del carbono amorfo. La oxidación electroquímica en un medio alcalino precisa una etapa posterior de remoción de las nanopartículas metálicas en un medio ácido, que complica aún más el proceso de purificación. Sin embargo, Ye et al. (2006) demostraron que si la VC se realiza en medio ácido, la

etapa posterior de remoción puede evitarse, simplificando esta técnica de purificación. En su trabajo, informaron un proceso rápido de purificación de CNTs de pared múltiple con apertura de los extremos asociada, a través de una oxidación electroquímica en una solución ácida. Los arreglos hexagonales de CNTs de pared múltiple estudiados se obtuvieron mediante CVD asistida por plasma sobre una red de microfibras de carbono. La VC se llevó a cabo en una solución acuosa (57 % en peso) de H_2SO_4 a temperatura ambiente. Sus resultados mostraron que luego de implementar esta técnica, se removió el 98.8 % del metal catalítico, obteniendo nanotubos con los extremos abiertos. Los mismos autores (Ye et al., 2006) también investigaron la influencia del electrolito de la solución utilizada en el tratamiento. Ellos encontraron que si la solución era neutra o alcalina, la apertura de los extremos de los CNTs de pared múltiple no era significativa. Por otro lado, al utilizar soluciones acuosas diluidas de ácidos minerales moderados o fuertes (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH), las estructuras amorfas de carbono se consumían, y, además, las nanopartículas del metal catalizador se disolvían en la solución.

Esta metodología de purificación permite eliminar, en gran medida, las impurezas, y en particular, resulta apta para la purificación de arreglos autoalineados de CNTs con la apertura selectiva de los nanotubos que los conforman. La alineación vertical respecto del sustrato puede mantenerse mediante esta técnica, lo que facilitaría el uso de los arreglos de CNTs purificados como electrodos en celdas de combustibles, soportes para sensores, nanoreactores, componentes en emisores de campo y otras aplicaciones electrónicas. Asimismo, la oxidación electroquímica por voltametría cíclica permite la remoción de partículas carbonosas poliédricas, partículas de grafito, y partículas metálicas encapsuladas por láminas de carbono con baja densidad de defectos. Sin embargo, la marcada influencia de la calidad del material de partida sobre la pureza del producto final, y la restricción impuesta por la escasa cantidad de muestra a purificar, son factores importantes, que condicionan la práctica a gran escala de esta técnica.

2.6.2 Métodos físicos de purificación

La principal desventaja que presentan los métodos químicos de purificación, radica en que ocasionan daños de distinta severidad a la estructura de los CNTs o producen modificaciones en las propiedades superficiales intrínsecas de los mismos. Por consiguiente, a fin de estudiar las propiedades físico-químicas intrínsecas de los nanotubos, es necesario aplicar métodos de purificación que minimicen posibles

alteraciones. La morfología y las propiedades físicas de los CNTs, tales como la relación de aspecto, el volumen real, la solubilidad, el peso específico y el comportamiento magnético, entre otras, son diferentes respecto a las impurezas. En base a estas diferencias en estos aspectos, se pueden separar los CNTs adoptando algunas técnicas de separación física. Entre las más investigadas, se encuentran la separación por filtración o centrifugación, como así también el "annealing" o recocido térmico a altas temperaturas (1400-2800°C). La particularidad a remarcar de estas técnicas, es que involucran tratamientos no destructivos ni oxidativos para los CNTs. Asimismo, la mayoría de las purificaciones se llevan a cabo en solución y, en consecuencia, la buena dispersión de la muestra original constituye un requerimiento esencial. Para lograr este objetivo, suelen emplearse surfactantes y/o agitación por ultrasonido.

La separación por filtración se basa en las diferencias en el tamaño físico, la relación de aspecto y la solubilidad entre los CNTs de pared única o múltiple, las nanoesferas de carbono, las nanopartículas del metal catalizador y las estructuras poliaromáticas de carbono o fullerenos. Por ejemplo, las partículas pequeñas o las estructuras solubles en solución pueden atravesar el medio filtrante, separándose de los nanotubos que poseen una gran relación de aspecto. Las estructuras poliaromáticas de carbono o los fullerenos son solubles en solventes orgánicos, como CS₂, tolueno, etc. Las impurezas se pueden remover fácilmente, dispersando la muestra original en alguno de estos solventes orgánicos y luego realizar la separación empleando un medio filtrante adecuado. Las impurezas de tamaño menor a los poros del filtro, sin disolver, se eliminan con la solución, mientras que las de mayor tamaño, conjuntamente con aquellas que se encuentran adheridas a los nanotubos, no pueden eliminarse. Un problema que se presenta al aplicar esta técnica es que los CNTs y las partículas de mayor tamaño suelen tapar los poros del filtro, resultando la filtración muy lenta e ineficiente. Por consiguiente, se requiere una suspensión estable de CNTs y una técnica complementaria que prevenga su deposición y aglomeración, durante la etapa de filtrado. Para ello, en algunas ocasiones, se usan surfactantes que permitan estabilizar la suspensión de nanotubos, y agitación por ultrasonido con el fin de evitar que el filtro se sature.

Bonard et al. (1997) fueron los primeros en aplicar la técnica de filtración asistida por ultrasonido para purificar muestras de CNTs de pared múltiple. Ellos lograron una suspensión coloidal estable, dispersando la muestra original de CNTs en agua destilada con el agregado de dodecilsulfato sódico (SDS). Luego, filtraron la

suspensión en un dispositivo con un contenedor del tamaño adecuado para permitir la agitación por ultrasonido de la suspensión, repitiendo la etapa de filtración a fin de incrementar el rendimiento de la separación de los CNTs. También, Shelimov et al. (1998) emplearon la misma metodología para purificar muestras de CNTs de pared única, obteniendo CNTs con una pureza superior al 90 % en peso y un rendimiento variable entre 30 y 70 %.

Una gran ventaja de este método de separación es que involucra solamente interacciones fisicoquímicas entre estructuras de carbono, moléculas anfifílicas y la membrana del filtro, sin que se produzca daño sobre los CNTs. Sin embargo, este método depende marcadamente de la calidad del material de partida y su práctica consume mucho tiempo. Además, las partículas amorfas y esféricas de carbono adheridas a las paredes de los CNTs no se pueden remover eficientemente.

La técnica de centrifugación se basa en que en una suspensión, las partículas de diferente tamaño (incluyendo las macromoléculas) decantan a diferente velocidad debido a la resistencia del medio. Por ejemplo, bajas velocidades de centrifugación (equivalente a una fuerza centrípeta de 2000g) resultan efectivas para sedimentar CNTs de pared única y nanopartículas de carbono, quedando las estructuras amorfas en suspensión. Por el contrario, altas velocidad de centrifugación (20000g) permiten la sedimentación de las nanopartículas de carbono, manteniendo los CNTs en el medio acuoso (Yu et al., 2006). Esto es posible debido a la diferencia de estabilidad de cada estructura a causa de las cargas superficiales introducidas por un tratamiento ácido previo. Sin embargo, la necesidad de este pre-tratamiento representa una de las desventajas de esta técnica, por la introducción de grupos funcionales en la superficie de los CNTs a causa del medio ácido.

El principio básico de esta metodología de purificación consiste en la disolución de CNTs introduciendo grupos funcionales en su superficie. Estos nanotubos solubles pueden tratarse luego por otras técnicas de purificación complementarias, tales como filtración o cromatografía líquida. Posteriormente, con el propósito de obtener CNTs purificados sin funcionalizar, los grupos funcionales deben removerse mediante un tratamiento térmico de baja temperatura u otra técnica que no dañe los nanotubos.

Basándose en esta metodología, Coleman et al. (2000) desarrollaron una técnica de purificación no destructiva de CNTs de pared múltiple, de una única etapa, con un alto rendimiento mediante el empleo de un polímero conjugado como matriz en una solución de tolueno. El polímero permitió mantener los CNTs en

suspensión, mientras se producía la decantación de las partículas gráficas presentes en el material de partida. Finalmente, la matriz polimérica se removió mediante filtración en un Buchner, obteniéndose CNTs con una pureza superior al 90% en peso.

Más recientemente, Jeynes et al. (2006) aplicaron un método para purificar CNTs empleando ARN y ADN como matriz; la muestra de nanotubos en presencia de los ácidos nucleicos se agitó mediante ultrasonido, y luego se centrifugó hasta sedimentar las partículas insolubles. Posteriormente, los CNTs encapsulados se trataron con una enzima ribonucleasa para remover las moléculas de ARN y permitir la precipitación de los nanotubos. Se sugirió que las moléculas de ARN/ADN resultarían más eficientes en la disolución de CNTs que las de SDS, debido a la mayor interacción de las cadenas fosfatadas con el agua, y de las uniones básicas con los nanotubos.

La ventaja de esta metodología radica en la preservación de la estructura electrónica superficial de los CNTs, que resulta de fundamental interés al evaluar la potencialidad de aplicación de los nanotubos en el campo de los biosensores. No obstante, la efectividad de esta técnica disminuye cuanto mayor es el contenido de impurezas o manojos de nanotubos en la muestra de partida de CNTs.

En algunos de los potenciales campos de aplicación para los CNTs, como el de los biomateriales, resulta de vital importancia la remoción completa de las nanopartículas del metal catalizador. Sin embargo, ésta es difícil de lograr empleando tratamientos ácidos, dado que la mayor parte de las mismas se encuentran encapsuladas por láminas resistentes de grafito. Las propiedades físicas de las estructuras de carbono y los metales son diferentes a altas temperaturas ($>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) en una atmósfera inerte. Mientras el grafito se mantiene estable a temperaturas cercanas a los $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, los metales se evaporan a temperaturas superiores a su punto de ebullición. En consecuencia, el recocido térmico a alta temperatura sirve para remover eficientemente los residuos metálicos del catalizador (Hou et al., 2009).

Se han publicado varios trabajos que evidencian la efectividad del recocido a alta temperatura en la remoción de las partículas metálicas en muestras de CNTs de pared múltiple (Andrews et al., 2001; Huang et al., 2003; Wang et al., 2003). Los resultados mostraron que se pueden obtener CNTs de alta pureza ($> 99.9\%$ en peso) al someterlos a tratamientos térmicos de recocido a alta temperatura ($>1800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Otras investigaciones sugieren que los tratamientos térmicos pueden cambiar

las características estructurales de los CNTs, incrementando los diámetros (Yudasake et al., 2001), o removiendo defectos en la estructura (Kim et al., 2004), dependiendo de la temperatura empleada.

El tratamiento térmico de recocido a altas temperaturas de CNTs es una de las técnicas de purificación de una única etapa más eficientes para la remoción de las partículas metálicas de los extremos y espacios internos de los nanotubos. No obstante y si bien esta técnica favorece la resistencia mecánica y la estabilidad térmica de los CNTs, también conduce a incrementar la estabilidad de las impurezas carbonosas, debido a la grafitización parcial de las mismas, dificultando su posterior remoción por otra técnica; esta característica constituye la principal desventaja del tratamiento térmico por recocido. Por consiguiente, éste puede utilizarse, en forma complementaria, en la remoción de los residuos metálicos de CNTs tratados previamente por otro método de purificación, a fin de obtener nanotubos libres de partículas metálicas.

2.6.3 Métodos integrados de purificación

Como se mencionó con anterioridad, la oxidación en fase gaseosa es un método efectivo para la remoción de las estructuras amorfas de carbono, aunque el mismo involucre un pequeño consumo de una fracción de CNTs. Sin embargo, este método no resulta adecuado para remover fracciones importantes de partículas de grafito ni impurezas metálicas. En cuanto a las técnicas de purificación en fase líquida, las soluciones de ácidos fuertes son efectivas en la remoción simultánea de impurezas carbonosas y partículas metálicas, aunque pueden conducir a que los CNTs purificados estén fragmentados, abiertos, y/o severamente dañados. A su vez, los procedimientos físicos de purificación son efectivos para eliminar en parte las impurezas carbonosas o metálicas que se encuentran aisladas de los CNTs, pero no permiten remover las partículas amorfas o esféricas de carbono adheridas a las paredes de los nanotubos, o los residuos metálicos del interior de los mismos. Por lo tanto, para obtener CNTs de alta pureza y con alto rendimiento se continúan llevando a cabo investigaciones que involucran la combinación de distintos métodos de purificación, químicos y físicos.

Se han publicado numerosos trabajos que abordan distintas rutas de purificación combinadas y que comprenden varias etapas. Por ejemplo, resulta difícil la remoción de las impurezas carbonosas adheridas en las paredes de los CNTs mediante las distintas técnicas de purificación químicas o físicas. Para poder

solucionar esto, Liu et al (2007) aplicaron agitación por ultrasonido simultáneamente con una técnica de purificación química empleando una mezcla de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4$, y posteriormente un tratamiento térmico en una atmósfera de amoníaco. Por otra parte, las partículas de grafito presentes en los CNTs sintetizados por el método de ablación láser o descarga por arco son muy difíciles de eliminar mediante métodos de oxidación química; se suele agregar, entonces, una etapa de filtración al proceso de purificación (Kim y Luzzi, 2005). Asimismo, debido a que las partículas metálicas catalizan la oxidación a bajas temperaturas de todas las estructuras de carbono, se destruyen los CNTs de pared única en una atmósfera rica en oxígeno u otro agente oxidante. Para superar este inconveniente, se llevaron a cabo numerosos trabajos de purificación en los cuales se complementa la oxidación en fase gaseosa con un tratamiento ácido (Chen et al., 2002; Martínez et al., 2003; Delpeux et al., 2005; Mathur et al., 2007). De hecho, muchas de las técnicas detalladas anteriormente, oxidación, agitación por ultrasonido, o separación por filtración, suelen utilizarse de manera secuencial para poder desarrollar un único procedimiento, a fin de obtener CNTs de alta pureza y con altos rendimientos.

Con la intención de remover las partículas metálicas del catalizador de muestras de CNTs de pared única, Kim y Luzzi (2005) desarrollaron un método de separación por filtración bajo la acción de un campo magnético. Ellos investigaron diferencias en la eficiencia al purificar las muestras únicamente mediante filtración o en combinación con un tratamiento de oxidación química en fase líquida. Al aplicar solamente la técnica de filtración, se logró reducir el contenido del metal catalizador de 11,7 a 3,7 % en peso; en cambio, al combinar la etapa de filtración con la etapa oxidativa, la reducción en el contenido de residuos alcanzó hasta un 0,3 % en peso. Estos resultados permitieron concluir que la purificación por filtración bajo la acción de un campo magnético combinada con una etapa oxidativa produce CNTs de un alto grado de pureza con altos rendimientos.

Como se señaló previamente, el recocido término a altas temperaturas es una técnica efectiva para la remoción de las partículas metálicas, aunque dificulta la posterior eliminación de las impurezas carbonosas mediante los métodos oxidativos. Zhang et al. (2006b) propusieron un método para superar este inconveniente, que involucra un tratamiento térmico a alta temperatura, seguido de un tratamiento de extracción dispersiva usando un polímero como matriz. Brevemente, las muestras de CNTs de pared múltiple, de diámetros entre 20–50 nm y algunos micrones de longitud, se sometieron a una temperatura de 2600 °C durante 60 minutos en una

atmósfera de Ar, a fin de remover las partículas del catalizador metálico. Posteriormente, se llevó a cabo la agitación asistida por ultrasonido de los CNTs de pared múltiple grafitizados en una solución del agente dispersante 710 (copolímero de base urea) para remover las nanopartículas de grafito. Los agentes dispersantes poseen dos componentes estructurales: uno tiene grupos funcionales anclados específicos que se adsorben en la superficie de las partículas carbonosas, mientras que el otro se conforma por cadenas poliméricas que se auto-entrecruzan en el solvente formando micelas. Considerando las diferencias estéricas entre los CNTs y las nanopartículas carbonosas, Zhang et al. (2006b) determinaron, en base a predicciones teóricas considerando el modelo de Lennard-Jones, que ambas estructuras de carbono se podían separar eligiendo adecuadamente la concentración y el agente dispersante polimérico. Finalmente, lograron desarrollar un procedimiento de purificación efectivo y no destructivo para obtener CNTs de pared múltiple de alta pureza y con altos rendimientos (cercaos al 90 % en peso). Incluso, la etapa de tratamiento térmico a altas temperaturas mejoraría la estructura de los CNTs, lo cual resulta de gran importancia en aquellas aplicaciones tendientes al aprovechamiento de sus propiedades mecánicas y eléctricas.

2.7- Caracterización de los nanotubos de carbono

Las propiedades de los CNTs dependen fuertemente de la concentración de defectos presentes, por lo tanto, la determinación de dicha concentración resulta de vital interés para la caracterización de los CNTs. A fin de poder caracterizar morfológica y estructuralmente los CNTs, las técnicas experimentales más difundidas son la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que es una de las pocas que permite la caracterización de nanotubos individuales. Complementariamente, técnicas tales como, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarrojo (FT-IR), y análisis termogravimétrico dinámico (TGA) permiten una caracterización global de las características estructurales de los nanotubos de carbono.

2.7.1- Microscopía electrónica de transimisión (TEM)

A fin de caracterizar CNTs de pared múltiple, Gommès et al. (2003) desarrollaron un método numérico de análisis de imágenes. Brevemente, éste consiste en procesar numéricamente las imágenes y de esta manera, se pueden

estimar los diámetros internos y externos, y el coeficiente lineal de absorción electrónica. Aplicando su propio modelo, estos investigadores notaron, al estudiar el efecto de un tratamiento térmico de recocido sobre muestras de CNTs de pared múltiple, un incremento significativo en el coeficiente de absorción.

En trabajos previos, Kiang et al. (1998) analizaron imágenes TEM de alta resolución de CNTs de pared múltiple para estimar el espaciado interlaminar. Sus resultados mostraron que la distancia entre cada lámina gráfica que conforman los nanotubos era de 0,34 a 0,39 nm, dependiendo del diámetro del nanotubo. No obstante, la distancia interplanar del grafito medida por Charlier et al. (1999) resultó menor a dicho rango de valores (0.336 nm). En base a sus resultados, Kiang et al. (1998) propusieron que el aumento del espaciado interlaminar en los CNTs de pared múltiple se debería a la curvatura de la lámina gráfica, la cual depende del diámetro del nanotubo. Además, la curvatura conduciría a un incremento en las fuerzas repulsivas, siendo su efecto aún mayor cuanto menor es el diámetro del nanotubo (inferior a 10 nm). Asimismo, notaron que las propiedades fisicoquímicas de los nanotubos cambian si se modifica el espacio interlaminar, que sería de gran utilidad para incrementar su reactividad y su potencialidad de aplicación como vector de energía. Asimismo, Tanaka et al. (1997) realizaron un estudio teórico de las interacciones interlaminares en un CNT de pared doble, concluyendo que un incremento en el diámetro del nanotubo conducía a interacciones más débiles.

2.7.2- Difracción de Rayos-X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es un método de caracterización no destructivo que suele utilizarse para obtener información sobre el espacio interlaminar, la estructura interna, y las impurezas presentes, en una muestra de CNTs. No obstante, los CNTs poseen múltiples orientaciones respecto a la dirección del haz de rayos X incidente. En el caso de CNTs de pared múltiple, la distribución de diámetros y quiralidades también puede estimarse por esta técnica, en base a patrones de difracción obtenidos por métodos numéricos. Esta metodología permite una caracterización estadística de los CNTs.

Debido a la naturaleza intrínseca de los CNTs, las características principales en su patrón de difracción de rayos X son similares a las de un patrón de difracción de grafito. A bajos ángulos de difracción (2θ), aparece el pico característico de las estructuras gráficas ($0\ 0\ 2\ l$), cuya posición permite estimar la distancia interplanar empleando la ley de Bragg. Además, se presentan los picos de difracción

correspondientes a la familia de planos ($h k 0$) asociada a la red hexagonal en la monocapa gráfica. En consecuencia, los patrones de difracción de rayos X no son una herramienta útil para diferenciar los detalles microestructurales existentes entre los CNTs y el grafito, aunque permite estimar cualitativamente la pureza de la muestra (restos de material catalítico, grupos funcionales).

Empleando los valores de 2θ del pico ($0 0 2$), se encuentra que la distancia interplanar en los CNTs es mayor a la del grafito pirolítico de alta densidad y se asemeja a la determinada para el grafito turbostrático (Lambin et al., 2002). Incluso, la intensidad del pico ($0 0 2$) suele ser más débil en la región de ángulos menores cuando se la compara con la del grafito, resultando en una asimetría generada por las diferentes especies cristalinas de la muestra. Por lo general, hay dos estructuras que aparecen en una muestra y que resultan difíciles de diferenciar: las partículas de grafito puro, que consisten en capas gráficas apiladas, y las láminas gráficas enrolladas que constituyen los nanotubos. Por otro lado, la disminución en el espaciado interlaminar debido al incremento del diámetro externo y la distribución de diámetros internos modifican la forma del pico asociado a los planos ($0 0 2$) (Kiang et al., 1998; Lambin et al., 2002). La intensidad y el ancho medio del pico ($0 0 2$) están relacionados con el número de capas, la variación en el espaciado interlaminar, las deformaciones en el arreglo hexagonal, y en la orientación de los CNTs respecto del haz incidente de rayos X (Reznik et al., 1995; Burian et al., 1999; Cao et al., 2001).

Los picos asociados a los planos ($h k 0$) presentan una forma asimétrica debido a la curvatura de los nanotubos, mientras que los asociados a los ($h k l$) sólo aparecen en los patrones de difracción de rayos X cuando en la muestra existe un apilamiento regular de capas gráficas (por ejemplo, las láminas gráficas planas de tubos poligonales o los residuos de partículas de carbono) (Bernaerts et al., 1998 ; Lambin et al., 2002).

Asimismo, Cao et al. (2001) encontraron que, al trabajar con arreglos de CNTs que presentan muy buena alineación perpendicular a la superficie del sustrato, desaparece el pico asociado al plano ($0 0 2$) en el patrón de difracción de rayos X. Cuando se emplea una muestra de CNTs cuyos ejes son perpendiculares a la superficie del sustrato, el haz incidente de rayos X se dispersa dentro del arreglo de nanotubos y no resulta detectable. Por consiguiente, la intensidad del pico ($0 0 2$) disminuye monótonamente cuanto mayor es el grado de alineación de los nanotubos que conforman los arreglos de CNTs (Cao et al., 2001).

2.7.3- Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Existen entre siete y nueve modos de excitación sensibles a la exposición infrarroja en los CNTs de pared simple, dependiendo de su simetría: quiral, zigzag, o armchair (Kuhlmann et al., 1998). En el caso de los CNTs de pared múltiple, los dos modos principales de excitación se observan alrededor de 868 y 1575 cm^{-1} (Belin y Epron, 2005). Por otra parte, Kuhlman et al. (1998) notaron que estos modos se encuentran en todos los tipos de CNTs independientemente del diámetro de los mismos. Sin embargo, estas frecuencias se encuentran desplazadas hacia mayores valores (5 y 8 cm^{-1} , respectivamente) en comparación con los picos propios del grafito.

La técnica de espectroscopia infrarroja, se suele emplear para determinar impurezas residuales de los componentes utilizados en la síntesis de los nanotubos, o moléculas adheridas a la superficie de los mismos. Esta técnica permite distinguir las modificaciones en la estructura de los nanotubos de carbono y muestra la naturaleza química de los compuestos agregados (Jorio et al., 2008).

2.7.4- Otras técnicas espectroscópicas de caracterización:

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS) es una técnica que permite caracterizar los grupos funcionales presentes en la superficie de los CNTs, mientras que, la técnica espectroscópica de dispersión de energías (EDS) suele emplearse para identificar cualitativamente el contenido de especies metálicas en los CNTs. Asimismo, la espectroscopia Raman se puede utilizar para determinar la fracción de impurezas en los CNTs (Hou et al., 2008).

2.8- Potenciales aplicaciones de los nanotubos de carbono

Las extraordinarias propiedades físicas, químicas, mecánicas, y eléctricas de los nanotubos de carbono han conducido a investigar su viabilidad de empleo en distintas áreas, y constantemente se reportan nuevas aplicaciones. El vasto campo de aplicación de los CNTs abarca potenciales usos en materiales electrónicos y ópticos, como materiales aditivos o estructurales en compuestos poliméricos, como sensores, soportes para catalizadores y para inmovilización de biomateriales

(enzimas, microorganismos), narices electrónicas, y dispositivos para almacenar energía (Calvert, 1999; Avouris et al., 2002; Gooding et al., 2005; Huang et al., 2005; Raffaele et al., 2005; Ma y Wen, 2008).

Una de las áreas de aplicación en las que se está experimentando intensamente con los nanotubos de carbono es como transportadores de moléculas terapéuticas en nanomedicina. Las nanopartículas han sido típicamente empleadas para la liberación de drogas pero sólo recientemente los nanotubos de carbono han recibido atención como potenciales vehículos para el suministro de drogas a nivel celular. Investigaciones recientes indican que los nanotubos podrían emplearse para atravesar la membrana celular y transportar una variedad de moléculas tales como drogas, ADN, proteínas, péptidos, a las células, que los convierte en candidatos potencialmente adecuados para aplicaciones terapéuticas de liberación dirigidas (Klumpp et al., 2006; Foldvari y Bagonluri, 2008; Kang et al., 2009)

Algunos ejemplos de aplicaciones comerciales incluyen el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple como aditivos de pinturas y refuerzos para aumentar la conductividad eléctrica de materiales compuestos, como así también sensores, que involucran su empleo como puntas para microscopios de fuerza atómica y efecto túnel (Yamanaka et al., 2005). No obstante, no se ha alcanzado aún el uso de nanotubos de carbono en productos de consumo masivo, debido a que la capacidad de producción es aún insuficiente y a su alto costo, que resulta de su restringida disponibilidad comercial (See y Harris 2008, See et al., 2009). Los proveedores comerciales de nanotubos de carbono, entre los cuales se pueden mencionar Hyperion (U.S.A.), NanoLab (U.S.A.), Nanocyl (Belgium), SouthWest Nanotechnology (U.S.A.), Carbon Nanotechnologies, Inc. (U.S.A.), y Thomas & Swan Co. (U.K.) no cuentan aún con la capacidad instalada requerida para cubrir la demanda de nanotubos de carbono. La producción anual de nanotubos de carbono de pared única y pared múltiple estimada en 2004 fue de 36500 toneladas métricas, notablemente inferior a las 11 millones de toneladas métricas de negro de humo (Dowling et al., 2004; *World carbon black to 2008* - Freedonia Group; NanoLab). La disparidad es considerable debido a que varias aplicaciones a corto plazo, sólo contemplan el empleo de nanotubos de carbono como alternativa de reemplazo directo del negro de humo.

Los nanotubos de carbono son materiales costosos, cuyo precio varía desde u\$s 2.50 por gramo para los MWCNTs (NanoLab) hasta u\$s 2000 por gramos para los SWCNTs (CNI). Cabe destacar que, a pesar de la comercialización reciente de

nanotubos de carbono de bajo costo, como por ejemplo los comercializados por Cheap Tubes Inc. (u\$s 300 por gramo de SWCNTs de 90% de pureza), los precios establecidos por los proveedores de nanotubos de alta calidad no han cambiado drásticamente en los últimos años. Es de esperar que el precio de los nanotubos de carbono se reduzca notablemente a niveles que resulten viables para su incorporación en productos de uso cotidiano cuando aumente la capacidad de producción de los mismos, tal como ha sucedido históricamente con otros materiales de alto valor comercial, por ejemplo, las obleas de silicio. Sin embargo, para lograr ese objetivo es necesario mejorar los métodos de síntesis de nanotubos de carbono, en especial de aquellos con mayores posibilidades de implementación, a escala de producción. Aunque no existe una definición universalmente aceptada en la literatura sobre el significado de “*gran escala*” en cuanto a la capacidad de síntesis de CNTs, algunos autores consideran el límite en el orden de 10000 toneladas métricas por planta por año, objetivo que por el momento está lejos de alcanzarse (See y Harris, 2007, 2008)

2.8.1 Sensores de gases

Debido a que en el presente estudio, se aborda el potencial empleo de los CNTs sintetizados como sensores de H₂, los antecedentes sobre esta aplicación se presentan en forma separada a continuación.

Los sistemas de detección de gases se utilizan para llevar a cabo análisis ambientales en la industria, realizar diagnósticos en medicina, entre otras aplicaciones. Los sensores de gases están formados, convencionalmente, por óxidos metálicos semi-conductores, tales como la casiterita (SnO₂), la anatasa o bookita (TiO₂), alúmina (Al₂O₃), o zinc blanco (ZnO). Sin embargo, los dispositivos en base a estos compuestos presentan ciertas desventajas; entre éstas, se pueden señalar el alto grado de rigidez, las bajas velocidades de respuesta, y las altas temperaturas de operación necesarias (Koh et al., 2000). En las últimas décadas, se han publicado numerosos trabajos tendientes al desarrollo de sensores más pequeños, económicos y que posean alta sensibilidad, selectividad, y estabilidad. En esta dirección y debido a sus características únicas, los CNTs presentan gran potencialidad de aplicación como sensores químicos (Jang et al., 2004).

Las principales ventajas que se esperan para los sensores de gases que involucren nanotubos de carbono, respecto a los basados en óxidos metálicos o polímeros conductores, resultarían de su mayor sensibilidad, mayor capacidad de

miniaturización, mayor facilidad de producción a gran escala de nanosensores, y menor consumo energético, en especial para aplicaciones inalámbricas. A pesar de los avances, ciertos aspectos permanecen aún sin resolver. Principalmente, éstos se deben a la falta de selectividad de los CNTs en presencia de distintos gases, y a la baja estabilidad a largo plazo de los sensores en base a CNTs. La falta aparente de interacciones específicas entre los CNTs y las moléculas gaseosas puede superarse mediante diferentes técnicas de funcionalización, introduciendo distintos grupos en las paredes de los nanotubos que permitan alcanzar la selectividad deseada (Penza et al., 2008).

Se han realizado distintos estudios con varios tipos de nanocompuestos binarios, terciarios y hasta cuaternarios, en base a nanotubos de carbono y óxidos metálicos (por ejemplo: TiO_2/CNTs , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$, $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CNTs}$, entre otros) (Li et al., 2007). Asimismo, entre los gases más estudiados, se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), amoníaco (NH_3), compuestos de azufre (H_2S), e hidrógeno (H_2). El principio de funcionamiento de los sensores de gases que utilizan CNTs se basa en la variación de la conductividad eléctrica a causa de la adsorción de los mismos.

Al trabajar en atmósfera de óxidos de nitrógeno (NO y NO_2), el sensor de CNTs presenta una disminución de en resistencia eléctrica. Esto se debe a que las moléculas de óxido son aceptores de los electrones provenientes de los nanotubos, aumentando la densidad de huecos en la estructura electrónica de estos últimos. De este modo, los sensores en base a CNTs poseen un comportamiento semiconductor de tipo-p (Cho et al., 2005, Rajaputra et al., 2008). Ueda et al. (2008) obtuvieron una variación relativa de la resistividad (sensibilidad) del 3,2 y 5,0 % ante la presencia de 50 ppm de NO y NO_2 , respectivamente. Sin embargo, para concentraciones superiores de ambos gases se alcanzó un estado de saturación en la sensibilidad, probablemente por la limitación en la densidad de sitios activos. Por su parte, Rajaputra et al. (2008) trabajaron comparativamente en atmósferas de 100 ppm de NO_2 y NH_3 . Con este fin construyeron un sensor en base a CNTs obtenidos mediante un proceso de CVD sobre una matriz de alúmina. Los resultados mostraron sensibilidades del 12 y 34 % al exponer el sensor a la atmósfera de amoníaco y dióxido de nitrógeno, respectivamente.

Asimismo, varios grupos de investigación abordaron el desarrollo y la caracterización de sensores en base a CNTs con el propósito de detectar bajas concentraciones de H_2 . El hidrógeno se emplea en diferentes aplicaciones tecnológicas, tales como procesos de hidrogenación, transformación de

hidrocarburos pesados, soldadura, enfriamiento criogénico, celdas de combustibles, entre otras (Sayago et al., 2005). En particular, las celdas de combustible son utilizadas en vehículos y generadores de potencia. Por consiguiente, su transporte y/o almacenamiento requiere de estrictas medidas de seguridad; la detección de H_2 en potenciales aplicaciones masivas resulta de vital importancia y es necesario el desarrollo de sensores de hidrógeno que sean económicos, químicamente inertes y con capacidad de miniaturización.

A diferencia de los gases mencionados precedentemente, el hidrógeno es una molécula que no presenta momento bipolar neto, ni posee electrones disponibles para intercambiar con los CNTs. Esta última característica conduce a que los sensores en base a CNTs no permitan la detección de hidrógeno a temperatura ambiente. Resulta necesario "dopar" los nanotubos de carbono con otros átomos u operar los dispositivos a altas temperaturas para convertirlos en sensores de hidrógeno apropiados (Sayago et al., 2005, Sippel-Oakley et al., 2005). Sayago et al. (2005) fabricaron sensores con CNTs de pared simple funcionalizados. Para la funcionalización de la superficie de los CNTs, emplearon una sal compleja de Pd como reactivo y tolueno como solvente, dosificando los reactivos en distintas proporciones (CNTs: Pd). Obtuvieron los films por atomización una solución etílica de los CNTs de pared simple funcionalizados con Pd sobre sustratos de alúmina. Se encontró que el contenido de Pd influía en la respuesta del sensor, cuya sensibilidad se incrementaba al aumentar el contenido de Pd. La variación relativa de la resistencia del film de CNTs en una atmósfera de 0,5 % de H_2 aumentaba de 6,7 al 10 %, al incrementar el contenido de Pd de 1:1 a 1:4 (CNT: Pd).

Por otra parte, Sippel-Oakley et al. (2005) doparon los CNTs de pared simple, luego de obtener el film, mediante evaporación térmica y pulverización catódica de Pd. Ellos encontraron una dependencia lineal entre la concentración de hidrógeno y la sensibilidad del sensor, con una respuesta máxima del 20 % para 500 ppm de H_2 . Más recientemente, Kumar y Ramprabhu (2007) lograron una sensibilidad del 9 % al trabajar en una atmósfera de 4% de hidrógeno, empleando un sensor desarrollado a partir de CNTs de pared múltiple dopados mediante la reducción de una solución acuosa de cloruro de paladio ($PdCl_2$) con boro hidruro de sodio ($NaBH_4$).

3. Sección experimental

En esta sección se detalla el procedimiento general empleado para la síntesis de arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono, mediante el proceso de deposición química en fase vapor de catalizador flotante. Se especifican también las condiciones de operación para la síntesis de las diferentes muestras. A continuación, se describen los procedimientos aplicados para el post-tratamiento de los nanotubos obtenidos en condiciones pre-establecidas de operación, como así también su procesamiento para obtener films finos de nanotubos. Se presentan, luego, las metodologías utilizadas para la caracterización físico-química, textural, y eléctrica de los nanotubos de carbono, como así también los fundamentos de las mismas.

Finalmente, se describe el procedimiento aplicado para evaluar la viabilidad de emplear los films nanocompuestos desarrollados con los nanotubos de carbono y nanopartículas de Pd depositadas como sensores de H_2 a temperatura ambiente.

3.1 - Síntesis de nanotubos de carbono y condiciones de operación.

Los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono (CNTs) se sintetizaron mediante el proceso de deposición química catalítica en fase vapor (CCVD) de compuestos organometálicos. Como precursores se emplearon ftalocianinas de hierro (II) ($C_{32}H_{16}N_8Fe$) y de cobalto (II) ($C_{32}H_{16}N_8Co$) de grado analítico (suministradas por Sigma Aldrich S.A.), FePc y CoPc, respectivamente. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la estructura de la molécula de los compuestos organometálicos empleados. Las ftalocianinas de metales de transición cumplen la función de suministrar las especies contenedoras de átomos de carbono, y de proveer las especies metálicas requeridas para iniciar el crecimiento de los nanotubos.

Se utilizó un reactor semi-continuo tubular de configuración horizontal, construido en cuarzo, de 100 cm de longitud, y 2 cm de diámetro interno. El reactor se calefaccionó externamente mediante dos hornos eléctricos con controladores de temperatura independientes para cada uno (Novus). Se utilizaron dos termocuplas tipo K para medir la temperatura en el interior del reactor. La operación se llevó a

cabo bajo flujo gaseoso de Ar (99,999 %v/v) e H₂ (99,999 %v/v), controlado de manera continua con caudalímetros capilares independientes (Figura 3.2).

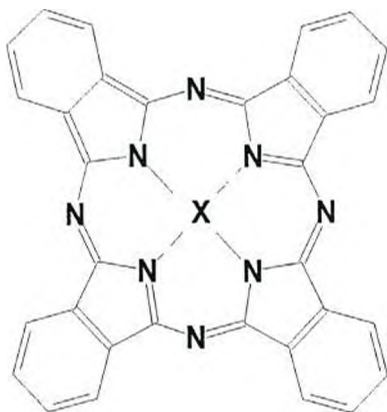


Figura 3.1: Estructura molecular del compuesto organometálico empleado como precursor en la síntesis de los nanotubos de carbono. X representa al metal de transición.

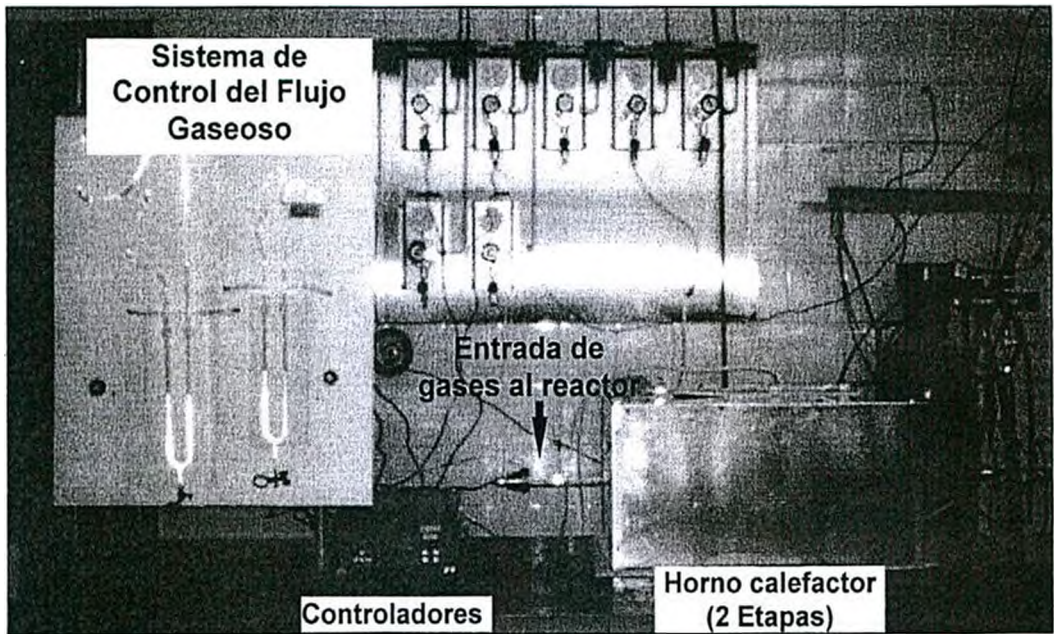


Figura 3.2: Fotografía del equipo empleado en la síntesis de los nanotubos de carbono mediante el proceso de deposición química en fase vapor de catalizador flotante.

A continuación, se detalla brevemente el protocolo de operación empleado para la síntesis de los nanotubos de carbono. Inicialmente, una cantidad determinada del compuesto precursor (200 mg) se ubicaba dentro del reactor, en la región calefaccionada por el primer horno. En la región calefaccionada por el segundo horno se ubicaban los sustratos de cuarzo, donde crecerían preferencialmente los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono (Zilli, 2003). A fin de asegurar una atmósfera libre de O₂ en el reactor, se hacía circular un flujo de Ar monitoreando periódicamente la evolución mediante cromatografía gaseosa.

Para ello, se empleaba un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-8A, empleando un flujo de Ar de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ como carrier, provisto con un detector de conductividad térmica (TCD), alimentado con una corriente de 70 mA, y un integrador Hewlett-Packard HP 3380A. Se utilizaba una columna empacada concéntrica Alltech tipo CTR I con tamiz molecular activado en el exterior y con una mezcla de polímeros porosos en el interior, empleando Ar como gas carrier, a la temperatura de 25°C .

Una vez verificada la ausencia de oxígeno en el sistema, se hacía circular un flujo de H_2 hasta lograr la mezcla gaseosa Ar/ H_2 con la fracción volumétrica de hidrógeno deseada ($[\text{H}_2] = 0.2 - 0.75$) y flujo gaseoso total (F_T) en el rango de $10 - 30 \text{ cm}^3_{\text{CSPT}}/\text{min}$. Posteriormente, los hornos se operaban de manera tal que la temperatura de la segunda región se mantenía a la temperatura de síntesis (T_R $780^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$) y la primera región del reactor se calentaba hasta 650°C . Este gradiente térmico entre las dos regiones del reactor se mantenía por 10 minutos.

Durante esta etapa, el precursor organo-metálico en estado sólido pasaba a fase vapor y era arrastrado por el flujo gaseoso circulante por el reactor hacia la zona de mayor temperatura: en esta etapa ocurría la disociación de la ftalocianina en iones metálicos y en especies orgánicas de alto peso molecular. Debido a la atmósfera rica en hidrógeno, los iones metálicos se reducían y depositaban sobre los sustratos y las paredes del reactor, formando las nanopartículas metálicas que promoverían el crecimiento de los nanotubos de carbono. Asimismo, por efecto de la temperatura, el compuesto orgánico en la fase vapor se fragmentaba en especies carbonosas de menor peso molecular, las cuales al contactarse con la nanopartícula metálica, se craqueaban catalíticamente generando los átomos de carbono necesarios para el crecimiento de los nanotubos.

Al cabo de los 10 minutos, se homogeneizaba la temperatura en todo el reactor: para ello se calentaba la primera región del reactor hasta alcanzar T_R , manteniendo este esquema de configuración térmica durante un tiempo preestablecido (Δt_H). De este modo, la deposición de las nanopartículas ocurría preferencialmente en la primera región del reactor, minimizando la deposición de nuevas partículas metálicas sobre los nanotubos en crecimiento. Luego de transcurrido Δt_H , se desconectaban los hornos calefactores manteniendo la corriente gaseosa en proporción y flujo deseados, y se procedía al enfriamiento del reactor hasta temperatura ambiente. Una vez alcanzada esta temperatura, se retiraban los sustratos de cuarzo y los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono

depositados sobre las paredes del reactor se recuperaban mediante el raspado de los mismos.

Los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono se sintetizaron a partir de ambos precursores, FePc y CoPc, variando la temperatura de síntesis (T_R), el flujo total (F_T) y la composición ($[H_2]$) de la corriente gaseosa, y el tiempo total de reacción (t_R). En la Tabla 3.1, se detallan los rangos de valores para cada una de las variables de operación examinadas.

Tabla 3.1: Rangos de las variables de operación investigadas para la síntesis de los arreglos auto-alineados de CNTs a partir de los precursores de Fe y Co

<i>Variables de operación</i>	<i>Rango</i>
Temperatura de síntesis (T_R , °C)	780 – 1050
Flujo total gaseoso (F_T , cm ³ /min)	10 – 100
Fracción volumétrica de H ₂ ($[H_2]$, v/v)	0.2 – 0.75
Tiempo total de reacción (t_R , min)	60, 90

3.2 - Post-tratamientos de purificación aplicados a los arreglos de nanotubos de carbono sintetizados.

A fin de analizar el efecto de los post-tratamientos sobre posibles modificaciones en las propiedades inherentes a los nanotubos, se sintetizaron nanotubos de carbono prístinos a partir de ambos precursores en condiciones de operación pre-establecidas. Se empleó una temperatura de síntesis de 895 °C, un flujo gaseoso total de 30 cm³/min, una fracción volumétrica de H₂ de 0.5, y un tiempo total de reacción de 90 minutos. Estas condiciones de operación se seleccionaron con el propósito de enfatizar la influencia de los post-tratamientos usualmente aplicados para la purificación de los nanotubos de carbono. En particular, la selección se llevó a cabo en base a ensayos preliminares, que demostraron que los tiempos de reacción más prolongados conducen a un mayor grado de impurezas.

La secuencia de post-tratamientos aplicados a los arreglos de nanotubos de carbono prístinos consistió en una primera etapa de oxidación de las nanopartículas

metálicas y otras estructuras carbonosas no deseadas, y una etapa posterior de remoción de las nanopartículas de óxido metálico.

La etapa de oxidación se llevó a cabo en fase gaseosa y consistía en someter una determinada cantidad de nanotubos de carbono prístinos a un flujo gaseoso total de 100 cm³/min de N₂ (99.99 %) y aire sintético (99.999 %), de manera de lograr una proporción de O₂ del 10 %v/v, a una temperatura de 375 °C durante 90 minutos. Este procedimiento se llevaba a cabo en el mismo equipo utilizado para la síntesis de los nanotubos. La composición del gas se obtenía regulando adecuadamente los flujos y se determinaba mediante cromatografía gaseosa, empleando el cromatógrafo y las condiciones detallados previamente. Cabe destacar que en las publicaciones de la literatura concernientes a la oxidación de nanotubos de carbono, suele trabajarse en condiciones oxidantes mucho más severas. Por ejemplo, estas involucran soluciones ácidas concentradas operando a reflujo durante 24 h, o sometiendo los nanotubos directamente a un flujo de aire a mayores temperaturas. Generalmente, estas condiciones conducen a una sobre-oxidación de los nanotubos de carbono y, a menudo, causan modificaciones drásticas en la estructura de los nanotubos, además de remover las formas amorfas de carbono y otras impurezas, resultando en bajos rendimientos de los nanotubos de carbono oxidados (Park et al., 2001; Suzuki et al., 2007; Wang et al., 2007).

Una porción de los nanotubos de carbono oxidados se separaba para realizar las caracterizaciones pertinentes, mientras que el resto se sometía al tratamiento ácido de remoción de las nanopartículas de óxido. Este post-tratamiento consistía en contactar las muestras oxidadas con una solución (50 %v/v) de HCl (Merck, Pro-análisis), agitando a 100 rpm durante 6 horas a temperatura de 50 °C. Una vez finalizado el tratamiento, se dejaban decantar los nanotubos de carbono para poder separarlos de la solución ácida mediante el drenado cuidadoso de esta última. Posteriormente, los nanotubos de carbono se lavaban repetidamente con agua bidestilada hasta alcanzar pH neutro en las aguas de lavado, y se secaban en estufa hasta peso constante. Parte de las muestras de nanotubos de carbono purificados se separaban para su caracterización, y al remanente se le aplicaba un tratamiento dispersivo.

Los arreglos de nanotubos de carbono purificados se dispersaban por ultrasonido en una solución de alcohol etílico (96 % v/v, Merck Grado Analítico) a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego, el alcohol etílico se eliminaba por evaporación y los nanotubos de carbono purificados y ultrasonificados se secaban en

estufa a 100 °C hasta peso constante. Este mismo tratamiento se aplicaba a los arreglos de nanotubos de carbono prístinos, a fin de analizar los posibles efectos que la etapa de dispersión por ultrasonido podría infligir sobre las características principales de los nanotubos de carbono.

Además de los post-tratamientos descriptos con anterioridad, algunas muestras de los nanotubos de carbono sintetizados también se sometieron a un tratamiento térmico de recocido a alta temperatura (annealing), a fin de reducir la presencia de estructuras carbonosas superficiales defectuosas. Para ello, muestras de los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono se ubicaban dentro del mismo reactor de síntesis, operando en atmósfera inerte y con un flujo de N₂ (99.99 %) de 100 cm³_{CSP}/min y se calentaban hasta una temperatura de 1000 °C, manteniendo esta temperatura por 90 minutos.

En la Tabla 3.2 se resumen los post-tratamientos aplicados, las principales condiciones experimentales, y el propósito de cada post-tratamiento.

Tabla 3.2: Post-tratamientos aplicados a los nanotubos de carbono sintetizados, condiciones experimentales empleadas, y propósito de cada post-tratamiento.

Post-tratamiento	Condiciones experimentales	Propósito del tratamiento
Oxidación en fase gaseosa	[O ₂] = 10 %v/v, T = 375 °C, t = 90 min	Oxidación de las nanopartículas metálicas y otras impurezas carbonosas
Tratamiento ácido	Solución HCl (50% v/v) a temperature ambiente	Remoción de las nanopartículas de óxido metálico
Dispersión por ultrasonido	Dispersión por ultrasonido en EtOH, t = 120 min	Dispersión de los nanotubos de carbono
Recocido térmico	T = 1000 °C, t = 90 min Flujo N ₂ = 100 cm ³ _{CSP} /min	Reducción de estructuras superficiales defectuosas

3.3 - Caracterización de los arreglos de nanotubos de carbono sintetizados y de los sometidos a los post-tratamientos de purificación.

3.3.1 – Caracterización morfológica

Los arreglos de nanotubos de carbono sintetizados sobre los sustratos de cuarzo y los sometidos a los post-tratamientos de purificación, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Para la determinación de las imágenes SEM y TEM se emplearon microscopios SEM Phillips 500, con un equipo EDAX acoplado, y TEM Phillips CM-200, respectivamente. Previamente a los ensayos SEM, las muestras se metalizaban con Au en vacío. El microscopio se operaba a 25 kV, y las micrografías se tomaban con aumentos de hasta 50.000x. Para realizar las observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión, se depositaban gotas de una suspensión etélica de nanotubos de carbono dispersos por ultrasonido sobre grillas de cobre comerciales. La evaporación del solvente se realizaba a temperatura ambiente. Las imágenes TEM se obtenían con aumentos de hasta 230000x, operando el equipo a 100 kV. La caracterización morfológica se realizó analizando de 20 a 30 micrografías por muestra. Además, utilizando el equipo EDAX acoplado al microscopio SEM, se realizaron mediciones de espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS), para confirmar la presencia de las nanopartículas metálicas en los nanotubos de carbono.

3.3.2 – Caracterización fisico-química

Se determinó la composición elemental de los nanotubos de carbono mediante un analizador elemental Carlo Erba EA 1108. A través de esta técnica, es posible determinar el contenido porcentual de átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, que conforman la muestra.

Para la determinación de los %C, %H, %N y %S se empleó un equipo cuyo principio de operación se basa en la oxidación completa e instantánea (combustión flash) de la muestra que convierte a todos los componentes, orgánicos e inorgánicos de la misma, en productos gaseosos. Se colocaba aproximadamente 2 mg de muestra en un recipiente de estaño que se ubicaba en un carrusel portamuestras. El mismo se purgaba con un flujo continuo de helio. Para facilitar la combustión completa de los nanotubos de carbono, se agregaba un catalizador (V_2O_5 , CarloErba calidad analítica). El recipiente con la muestra caía en un tubo de cuarzo vertical

cuya temperatura interna era 1020 °C, mientras la corriente de He se enriquecía con O₂ puro (99.999 %). La mezcla de productos gaseosos generados por la combustión flash pasaba por un lecho de cobre, a fin de remover el exceso de oxígeno y reducir los óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental. Luego, el flujo gaseoso circulaba por una columna cromatográfica (Porapak PQS) que producía la separación de los componentes individuales (N₂, CO₂, H₂O y SO₂). El equipo contaba con un detector de conductividad térmica y un integrador que informaba tiempos de retención, área de integración y porcentajes de cada elemento. El equipo se calibraba previamente con una sustancia patrón. El porcentaje de oxígeno se determinaba por diferencia.

Además, a fin de investigar las posibles modificaciones que puedan ocurrir en la estructura de los CNTs prístinos sometidos a los post-tratamientos de purificación y recocido térmico, se determinaron los perfiles de difracción de rayos X para las muestras de nanotubos. La técnica de difracción de rayos X (DR-X) es una técnica analítica no destructiva que provee información sobre la estructura cristalográfica, composición química y propiedades físicas de un material. Esta técnica se basa en la detección de la intensidad dispersada de un haz de rayos X que incide sobre la muestra, en función del ángulo de incidencia (2θ). Los análisis se realizaron en un difractómetro Philips equipado con un goniómetro vertical (PW1510). Se empleó radiación de Cu K α y filtro de Ni ($\lambda=0.1542$ nm) y se operó a 40 kV y 30 mA. Las muestras ubicadas sobre un soporte de vidrio se montaron sobre el portamuestras del equipo y la intensidad de los rayos X se midió con un contador de centelleo en un rango de ángulos de dispersión (2θ) entre 3 – 60 °, con una velocidad de adquisición de 1 °/min.

3.3.3 – Caracterización textural

Se determinaron las isothermas de adsorción de N₂ y Kr a 77K para analizar las características adsorptivas de los arreglos de nanotubos de carbono prístinos y sometidos a los post-tratamientos de purificación. Las isothermas de adsorción de N₂ se obtuvieron empleando un analizador de superficies Micromeritics Gemini 2360, mientras que para las de Kr se empleó un instrumento Sorptomatic Serie1990.

Los arreglos de nanotubos de carbono sintetizados en distintas condiciones experimentales y los sometidos a los post-tratamientos se secaban a 100 °C durante toda la noche. Previamente a la determinación de las isothermas de adsorción de N₂, las muestras se desgasaban bajo una corriente gaseosa de He a 120 °C hasta llegar a peso constante. Por otra parte, para la determinación de las isothermas de

adsorción de Kr, los arreglos de nanotubos de carbono se desgasaban a 350 °C en vacío, utilizando una bomba difusora de alto vacío hasta alcanzar peso constante.

Los dos sortómetros empleados permitían determinar el volumen de gas adsorbido a la temperatura del nitrógeno líquido en función de la presión relativa de equilibrio. El gas fluía hacia dos recipientes. Uno de éstos contenía la muestra previamente pesada y desgasada, y el otro contenía una referencia. A medida que la muestra adsorbía el gas, disminuía la presión en el recipiente donde se encontraba. Un mecanismo interno actuaba continuamente para restablecer la igualdad de presiones entre ambos recipientes, ingresando más gas al recipiente que contenía la muestra en estudio. Las experiencias se llevaban a cabo aplicando el método de equilibrio; en éste se establece un intervalo de tiempo durante el cual, la variación del volumen adsorbido es inferior al 0.01 %, para verificar el alcance del equilibrio.

3.3.4 – Estudio de la estabilidad térmica de los nanotubos de carbono

Se examinó la influencia de la temperatura de síntesis y los post-tratamientos de purificación aplicados sobre la estabilidad térmica de los arreglos de nanotubos de carbono mediante análisis termogravimétrico (TGA). Con este propósito, se utilizó una termobalanza (TA Instruments SDT Q600). El equipo empleado estaba conformado por un horno con programación de temperatura, un soporte para el portamuestras, en cuya base se ubicaba una termocupla que permitía determinar la temperatura de la muestra, y un sistema electromecánico de pesada. La termobalanza estaba equipada con sistemas de adquisición de datos y de control del flujo gaseoso. La alimentación de gas se realizaba desde un cilindro de N₂ de 99.99 % (v/v) de pureza. El flujo del mismo se regulaba mediante un controlador de flujo másico.

Las nanotubos se colocaban en el portamuestra, ubicado en el interior del horno de la termobalanza (~2 mg). Se hacía circular nitrógeno durante unos minutos antes de realizar el ensayo a fin de desplazar el aire del recinto. Los barridos térmicos se llevaban a cabo calentando desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a una velocidad de calentamiento 15 °C/min, manteniendo el flujo gaseoso a 100 cm³/min. Para los ensayos que involucraron operar en atmósfera oxidante, ésta se obtenía mediante un flujo de aire sintético (99,999 %v/v) y N₂ en la proporción adecuada para alcanzar la concentración de O₂ deseada (10 %v/v).

3.4 - Preparación de los films macroscópicos de nanotubos de carbono

Los films macroscópicos de nanotubos de carbono se obtuvieron por filtrado de una dispersión acuosa de los nanotubos. Para ello, se diseñó y construyó un dispositivo de filtrado con las especificaciones necesarias para obtener films de nanotubos de geometría rectangular (Figura 3.3). El dispositivo constaba de tres secciones bien definidas, a saber:

- a) la cámara de almacenamiento,
- b) la matriz de forma, en cuya región inferior se encontraba el medio filtrante, que permitía la separación de los CNTs presentes en la dispersión acuosa, y
- c) la cámara de retención.

Para el desarrollo de los films macroscópicos, se sintetizaron CNTs a partir de FePc en condiciones de operación pre-establecidas. Se empleó una temperatura de síntesis de 895 °C, un flujo gaseoso total de 30 cm³/min, una fracción volumétrica de H₂ de 0.5, y un tiempo total de reacción de 90 minutos. Se utilizaron los CNTs prístinos, y los sometidos a los post-tratamientos secuenciales de purificación detallados en la sección 3.2. El procedimiento aplicado se detalla a continuación. La cámara de almacenamiento se llenaba con la dispersión de nanotubos, permitiendo que, durante toda la filtración, el filtro permaneciera cubierto por la dispersión a través de la matriz de forma. Esta última estaba diseñada para garantizar que el frente de avance de la dispersión a través del filtro se mantuviese constante, a fin de evitar diferentes densidades de deposición sobre el filtro. La conformación del film sobre el medio filtrante se producía al conectar el dispositivo de filtrado a una bomba de vacío (d) a través de la cámara de retención (c). De este modo, la diferencia de presión que se generaba entre la cámara de retención y la matriz de forma permitía acelerar el filtrado de la dispersión de CNTs y, consecuentemente, obtener el film de nanotubos.

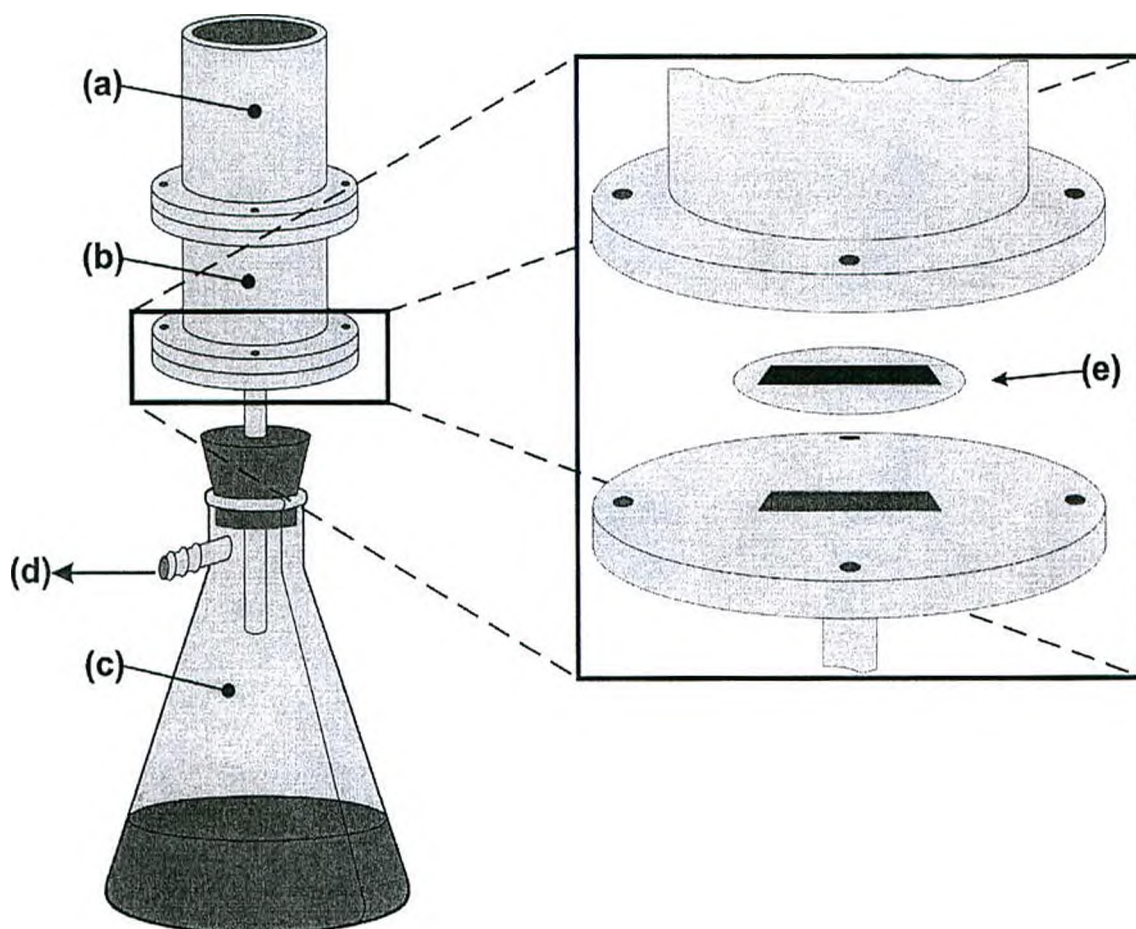


Figura 3.3: Esquema representativo del sistema de filtrado: (a) cámara de almacenamiento, (b) matriz de forma, (c) cámara de retención, (d) conexión a bomba de vacío, (e) en la región inferior de la matriz de forma se ubicaba el medio filtrante donde se conformaba el film de CNTs.

Como medio filtrante (e), se empleaba una membrana de Nylon® (Osmonics) de tamaño de poro de 450 nm, lo cual garantizaba la obtención del film en una única etapa de filtrado, sin necesidad de recircular el líquido remanente en la cámara de retención. Una vez que el líquido se filtraba por completo, se separaba la matriz de forma y se dejaba secar durante 16 horas a temperatura y humedad ambiente. Finalmente, cuando el film de nanotubos estaba seco, se removía de la membrana, luego de retirarla de la matriz de forma.

La dispersión inicial de CNTs se obtenía contactando una determinada cantidad de éstos en agua destilada, de manera de trabajar con una concentración de 5 mg/L. La homogenización de la dispersión se realizaba por agitación en un baño con ultrasonido durante 90 minutos. Luego, se llenaba el dispositivo de filtrado con dicha dispersión, y se procedía a la filtración de la misma, siguiendo el procedimiento detallado previamente.

Se obtuvieron films macroscópicos de CNTs partiendo de diferentes volúmenes de dispersión inicial, a fin de depositar sobre las membranas entre 2 y 10,5 mg de nanotubos. Además, se prepararon films mediante la metodología precedente, utilizando nanotubos sometidos a los post-tratamientos de purificación. Con propósitos comparativos, se emplearon también nanotubos de carbono comerciales (Timesnano®).

3.5 - Preparación del elemento sensor

El elemento sensor consistía en un film nanocompuesto macroscópico conformado por nanopartículas de Pd depositadas sobre los nanotubos de carbono. Se emplearon CNTs sintetizados a partir de FePc en condiciones de operación pre-establecidas, tanto prístinos como sometidos a los distintos post-tratamientos de purificación (sección 3.2). Para la deposición de las nanopartículas metálicas se aplicó una metodología similar a la propuesta por Li et al. (2008) en la preparación de films para la detección de CH₄ a temperatura ambiente. El procedimiento empleado para la obtención de los films nanocompuestos se describe a continuación.

Para obtener el elemento sensor, se contactaba una cantidad determinada de CNTs con agua destilada, a fin de obtener una dispersión acuosa con una concentración de 0.3 g/L (DN_{CNTs}). Empleando un baño con ultrasonido durante 60 minutos, se lograban dispersar homogéneamente los nanotubos de carbono. Luego, se agregaban 10 mL de una suspensión de PdCl₂ (1 g/L, DN_{Pd}) a una alícuota de 10 mL de la dispersión DN_{CNTs} , y se procedía a la agitación por ultrasonido durante otros 60 minutos (denominada DN_{base}). Posteriormente, se llevaba a cabo la reducción de los iones Pd⁺⁺, presentes sobre la superficie de los nanotubos. Con este fin, se agregaban a la DN_{base} 5 mL de una solución 0.01 M de boro-hidruro de sodio (NaBH₄), como agente reductor, homogeneizando la mezcla por ultrasonido (DN_{total}). En este paso, el agente reductor se introducía en la DN_{base} a una velocidad moderada (5 mL en 20 minutos), de manera de evitar la reducción instantánea de los iones Pd⁺⁺ presentes en la dispersión, que conduciría a generar aglomerados macroscópicos indeseados de partículas de Pd⁰. Se continuaba con la dispersión por ultrasonido de la DN_{total} durante 40 minutos. Por último, se adicionaba agua destilada hasta completar 500 mL, homogeneizando por ultrasonido, obteniéndose la

dispersión final (DN_{final}). Mediante la filtración de ésta, se obtenía finalmente el elemento sensor. La filtración se llevaba a cabo siguiendo la misma metodología detallada en la sección 3.4. Adicionalmente, se procedía a una etapa ulterior de lavado, que consistía en filtrar, a través del film de nanotubos, 1 L de agua destilada, con el propósito de remover cualquier vestigio de los reactivos utilizados que hubiesen quedado sin reaccionar en la preparación de la dispersión DN_{total} .

En base a este procedimiento, que se representa en forma esquemática en la Figura 3.4, se construyeron distintos elementos sensores a partir de dispersiones acuosas de los CNTs. Se emplearon nanotubos de carbono prístinos obtenidos a partir de FePc, a una temperatura de síntesis de 895 °C, un flujo gaseoso total de 30 cm³/min, una fracción volumétrica de H₂ de 0.5, y un tiempo total de reacción de 90 minutos, posteriormente oxidados en fase gaseosa, como así también sometidos a una etapa adicional de tratamiento ácido luego de la etapa oxidativa para la remoción de las nanopartículas de óxido metálico.

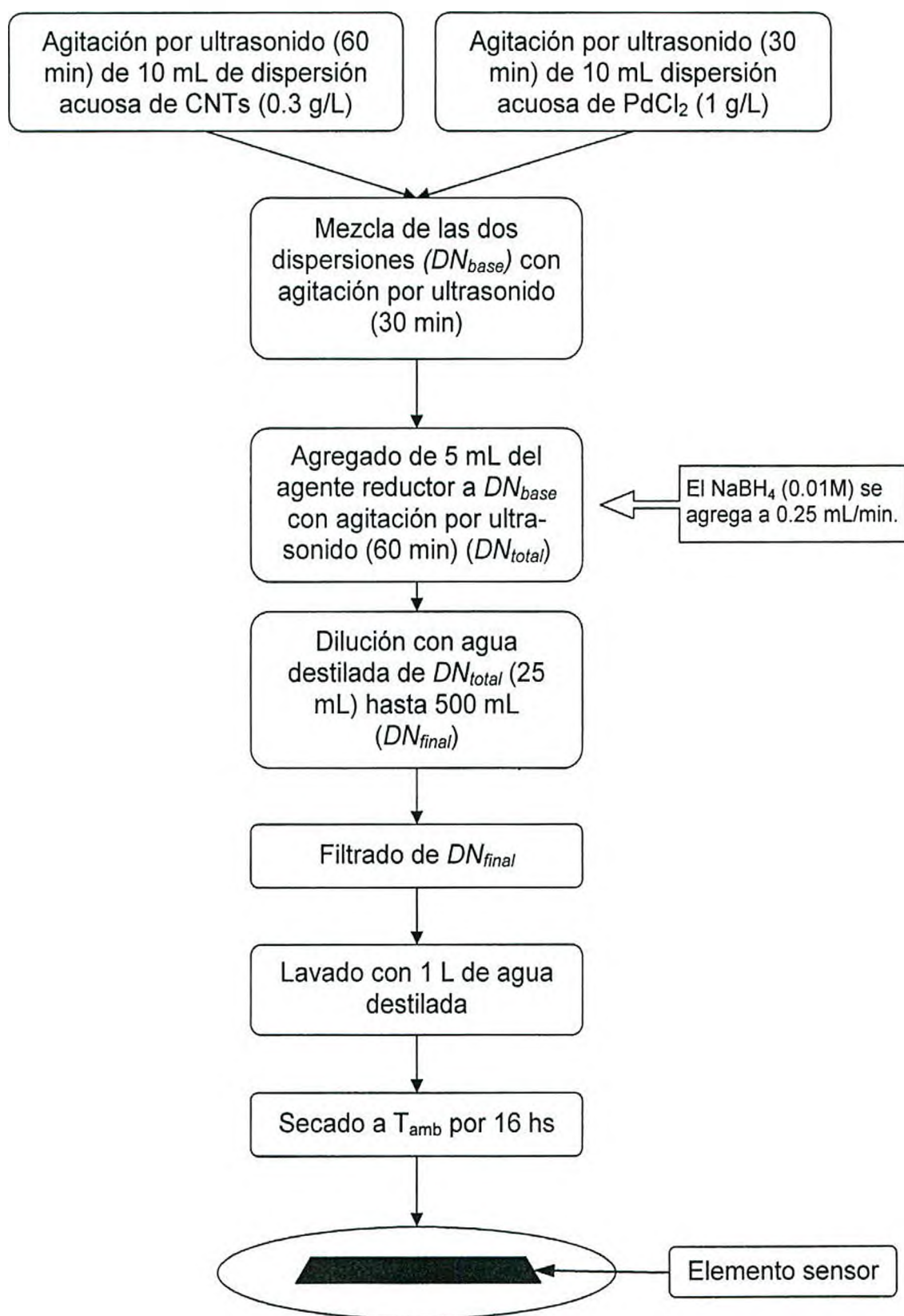


Figura 3.4: Diagrama esquemático de las distintas etapas involucradas en la preparación de los elementos sensores conformados por films nanocompuestos de nanopartículas de Pd⁰ depositadas sobre los nanotubos de carbono.

3.6 Caracterización eléctrica de los films de CNTs y sensado de H₂.

3.6.1 Determinación de la resistividad de los films de CNTs

Se determinó el comportamiento eléctrico de los films de nanotubos de carbono desarrollados, empleando el método estándar de 4 puntas. En la Figura 3.5 se muestra un esquema representativo del circuito utilizado. Se trabajó con corriente continua, variando la intensidad de la misma (*I*), y registrando la caída de tensión generada en el film de CNTs (*V*). En forma simultánea, se registró la temperatura de la muestra, que se incrementa por efecto Joule, utilizando termocuplas tipo T (cobre - constantán) y un baño de agua-hielo como punta fría. Los ensayos se realizaron modificando la intensidad de corriente en el rango comprendido entre 0 y 175 mA, y la caída de tensión entre 0 y 10 V. Los extremos de las muestras se pintaron con una suspensión coloidal comercial de plata, para favorecer la circulación de la corriente entre los films de CNTs y los elementos de medición, y, por consiguiente, poder despreciar la resistencia eléctrica de contacto.

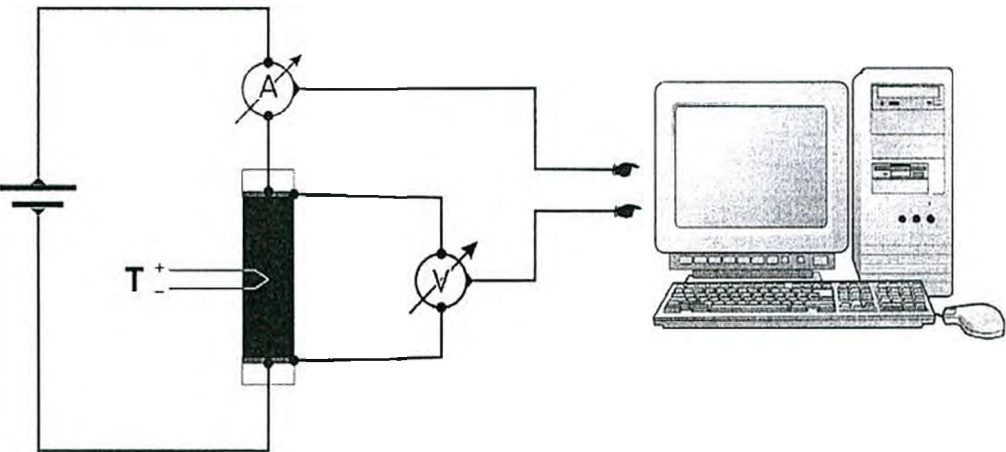


Figura 3.5: Esquema representativo del circuito empleado en la determinación de la resistencia eléctrica de los films de CNTs.

Según la ley de Ohm, la caída de tensión generada por una corriente eléctrica, que circula entre dos extremos del film, es proporcional a la intensidad de la misma, resultando la constante de proporcionalidad la resistencia eléctrica del film de CNTs (*R_{film}*):

$$V = R_{film} \cdot I$$

3.1

Asimismo, la resistencia eléctrica de los materiales depende de la geometría de las muestras. Para un film de CNTs de dimensiones determinadas, la resistencia eléctrica del mismo está definida por:

$$R_{film} = \rho_{film} \cdot \left(\frac{L}{e \cdot a} \right) = \rho_{film} \cdot f_G \tag{3.2}$$

donde ρ_{film} es la resistividad eléctrica del film; e, a y L son el espesor, el ancho y la longitud de cada film, respectivamente, y f_G se define como el factor geométrico. Entonces, al combinar las ecuaciones (3.1) y (3.2), resulta:

$$V = \rho_{film} \cdot f_G \cdot I \tag{3.3}$$

Por lo tanto, para poder comparar los resultados correspondientes a las distintas muestras, independientemente de las dimensiones de las mismas, se normalizó la caída de tensión generada entre los extremos de los films por el factor geométrico (f_G), según la ecuación (3.4):

$$V_{norm} = \frac{V}{f_G} = V \cdot \left(\frac{e \cdot a}{L} \right) \tag{3.4}$$

donde e, a y L, son el espesor, el ancho y la longitud de cada film, respectivamente. Finalmente, al combinar las ecuaciones (3.3) y (3.4), resulta:

$$V_{norm} = \rho_{film} \cdot I. \tag{3.5}$$

Por consiguiente, se representó la caída de tensión generada normalizada (V_{norm}) en función de la intensidad de corriente eléctrica, y se obtuvieron los valores de resistividad eléctrica de los distintos films (ρ_{film}) a partir de las respectivas pendientes.

Además, debido a que la resistividad eléctrica es una propiedad intrínseca dependiente de la temperatura, la resistividad del film a temperatura ambiente se identifica como ρ_0 ($\rho_{filmT_{amb}} = \rho_0$). También, se analizó la variación de la resistividad relativa (ρ_{film} / ρ_0) en función del aumento de la temperatura de la muestra ($\Delta T = (T - T_0)$). Como valores de referencia se emplearon la temperatura ambiente y la resistividad eléctrica a dicha temperatura (T_0 y ρ_0).

3.6.2 Determinación de la sensibilidad al hidrógeno de los films compuestos por CNTs decorados con Pd

Se realizaron ensayos para determinar la potencialidad de aplicación como sensor de hidrógeno de los films nanocompuestos desarrollados a partir de diferentes especies de CNTs decorados con nanopartículas de Pd⁰, cuya obtención se detalla en la sección 3.5. De manera similar que para los ensayos eléctricos realizados sobre los films de nanotubos, los extremos de los elementos sensores se pintaron con una suspensión coloidal de plata.

En la Figura 3.6 se muestra un esquema representativo del equipo empleado. Las cámaras de medición y de dispersión consistieron en dos recipientes herméticos de acrílico, de geometría cilíndrica y dimensiones similares (4 cm de diámetro interno y 15 cm de longitud). Los ensayos se llevaron a cabo introduciendo los films nanocompuestos de CNTs y Pd⁰ en la cámara de medición, conectados a la fuente de alimentación según la configuración detallada en la sección anterior. Luego, se hacía circular un flujo de Ar de 30 cm³/min y una corriente eléctrica predeterminada. Una vez que la temperatura de la muestra se estabilizaba, se procedía a inyectar dosis de hidrógeno entre 30 - 500 μ L en la corriente gaseosa antes de la cámara de dispersión. El hidrógeno circulaba por la cámara de dispersión, rellena de esferas de vidrio ($\phi = 3\text{mm}$), a fin de favorecer su homogeneización en el flujo de argón y lograr un tiempo de residencia mayor al tiempo de respuesta del sensor. Cabe señalar que fue necesario implementar este sistema ya que no resultó posible obtener mezclas gaseosas con las bajas concentraciones de H₂ deseadas (ppm) empleando distintos flujos de H₂ y gas transportador. Esto se debió a que los controladores de flujo másico disponibles no permitían la medición de los pequeños flujos de H₂ en el rango requerido.

Para determinar la concentración instantánea de hidrógeno ($[H_2]_{(t)}$) en la cámara de medición, se realizaron ensayos preliminares sin los elementos sensores en la misma. Para ello, se inyectaban dosis de hidrógeno (30, 100 y 500 μ L) en la corriente gaseosa antes de la cámara de dispersión, y se tomaban muestras a la salida de la cámara de medición (GC en la Figura 3.6) luego de la inyección del hidrógeno. La concentración de hidrógeno instantánea para cada una de las dosis se determinaba utilizando un cromatógrafo gaseoso operado en las condiciones de trabajo antes mencionadas (sección 3.1).

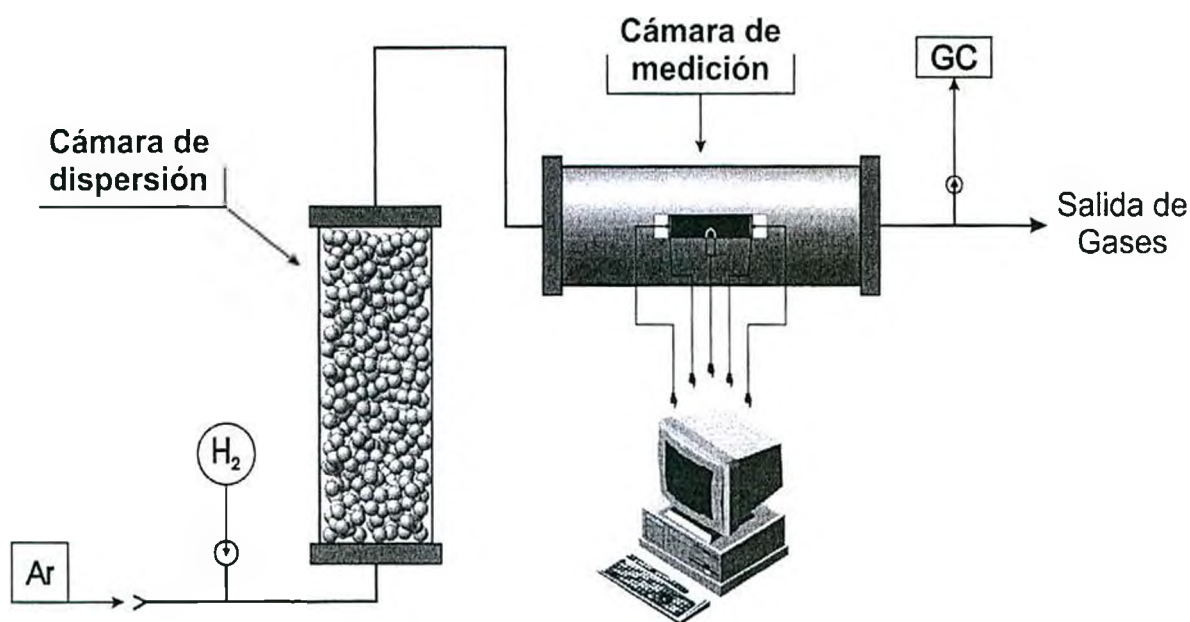


Figura 3.6: Esquema representativo del equipo empleado para evaluar la sensibilidad al H_2 de los films compuestos de CNTs y Pd.

Para cada ensayo, se registraban simultáneamente los valores de la intensidad de corriente que circulaba por el circuito eléctrico y la diferencia de tensión que se generaba en el elemento sensor. Además, se registraba, a modo de control, la temperatura del film nanocompuesto.

A partir de los resultados obtenidos, se evaluó la performance de los elementos sensores en base a la sensibilidad de respuesta. Se calculó la sensibilidad porcentual ($S_{\%}$) como el cociente entre, la variación de la resistencia del film nanocompuesto de CNTs decorados con nanopartículas de Pd cuando éste está en presencia de hidrógeno (R_{H_2}), respecto a la resistencia (R_{Ar}) determinada en una atmósfera libre del gas a sensor (Ecuación 3.6).

$$S_{\%} = 100 \cdot \left(\frac{R_{H_2} - R_{Ar}}{R_{Ar}} \right) \quad 3.6$$

4. Resultados y Discusión

En las Figuras 4.1(a-b) se presentan, a modo representativo, algunas micrografías SEM y TEM típicas, obtenidas para los CNTs sintetizados a partir de FePc. Las mismas muestran las características morfológicas generales de los arreglos auto-alineados originales de CNTs depositados sobre los sustratos de cuarzo, y de los CNTs individuales, respectivamente. En la micrografía SEM (Figura 4.1a) puede apreciarse que los CNTs crecen auto-alineados perpendicularmente a la superficie del sustrato. En la imagen TEM (Figura 4.1b), se observa que las paredes de los CNTs se asemejan a estructuras tipo caña de bambú, como así también la presencia de nanopartículas en los extremos de los nanotubos, atribuibles a Fe^0 . El espesor de las paredes de los nanotubos sugiere que ellas están constituidas por varias capas de grafito, indicando que el método de síntesis aplicado conduce a nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Los resultados del análisis elemental evidencian que los CNTs están compuestos por C y N, con contenidos de N que, dependiendo de las condiciones de síntesis, alcanzan hasta un 6 %.

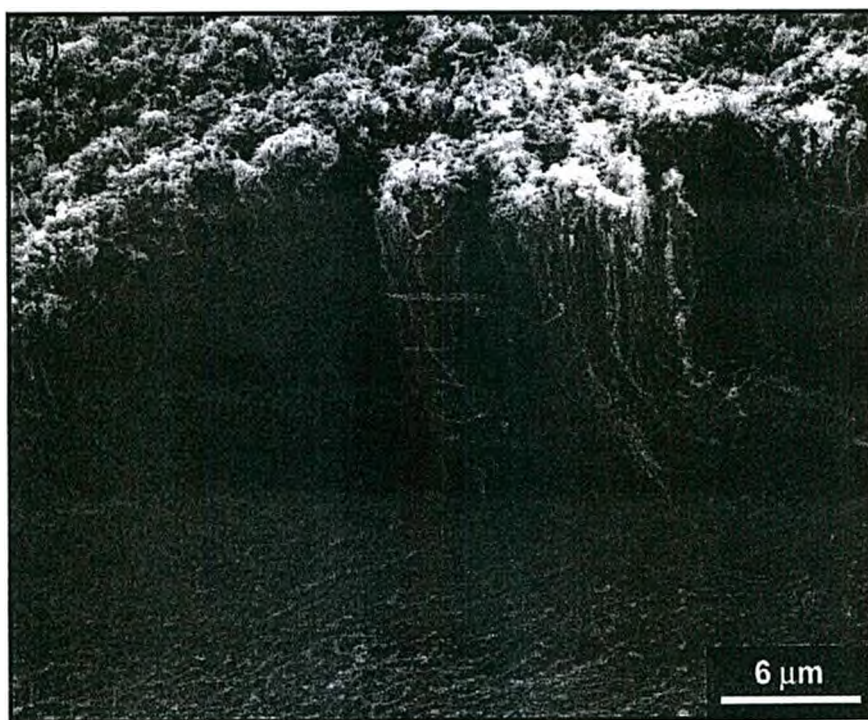


Figura 4.1a: Micrografía típica del arreglo auto-alineado de nanotubos de carbono obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), para la muestra sintetizada a partir de FePc a $T_R = 950\text{ }^\circ\text{C}$ con $F_T = 30\text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.50$, y $t_R = 60$ minutos.

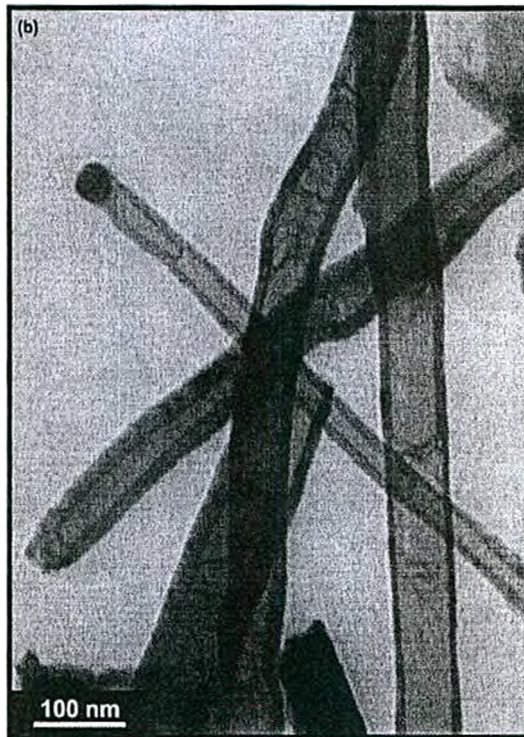


Figura 4.1b: Micrografía típica de nanotubos de carbono obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la muestra sintetizada a partir de FePc a $T_R = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ con $F_T = 30\text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.50$, y $t_R = 60$ minutos.

4.1- Influencia de las condiciones de síntesis sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs y de las dimensiones de los CNTs individuales

4.1.1 Influencia de la especie metálica del precursor y de la temperatura de síntesis

La incidencia de la temperatura de síntesis sobre la morfología de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc, manteniendo el resto de las condiciones de operación invariables, puede inferirse a partir de las micrografías SEM que se presentan en las Figuras 4.2(a-c); éstas muestran arreglos de CNTs sintetizados a temperaturas crecientes ($880\text{ }^{\circ}\text{C}$, $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$). En concordancia con resultados previos propios (Zilli, 2003) y otros de la literatura (Kumar y Ando, 2005; Mahanandia et al., 2009), la temperatura de síntesis influye sobre las características morfológicas de los CNTs sintetizados a partir de CoPc. En las micrografías de la Figura 4.2 puede apreciarse que al incrementar la temperatura, la longitud de los CNTs crece notablemente.

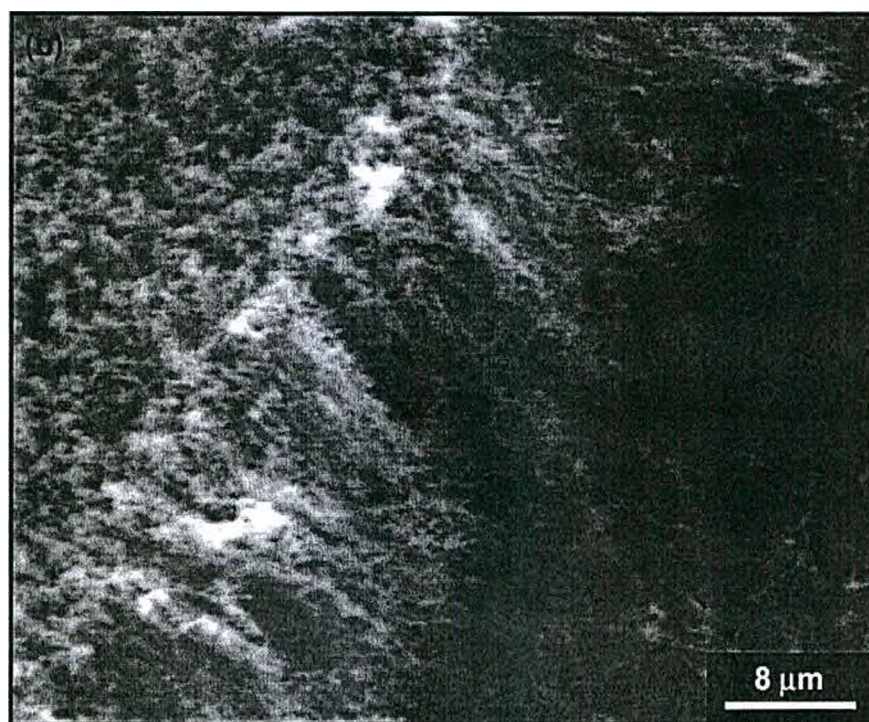
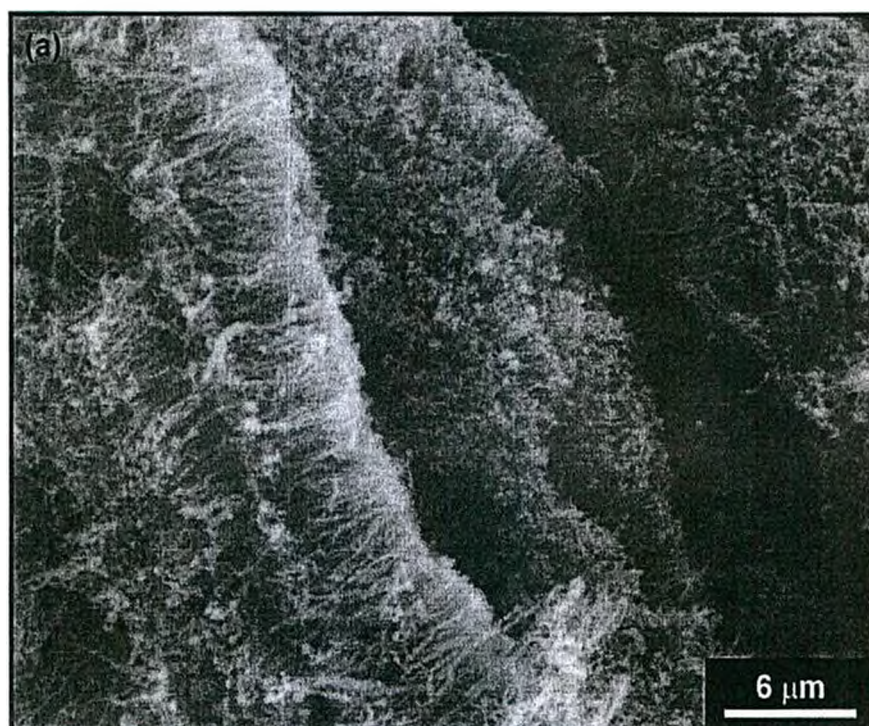


Figura 4.2: Efecto de la temperatura de síntesis sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc. Imágenes SEM de los arreglos sintetizados a: (a) $T_R = 880^\circ\text{C}$; (b) $T_R = 950^\circ\text{C}$; (c) $T_R = 1050^\circ\text{C}$, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes: $F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.5$, $t_R = 60 \text{ min}$.

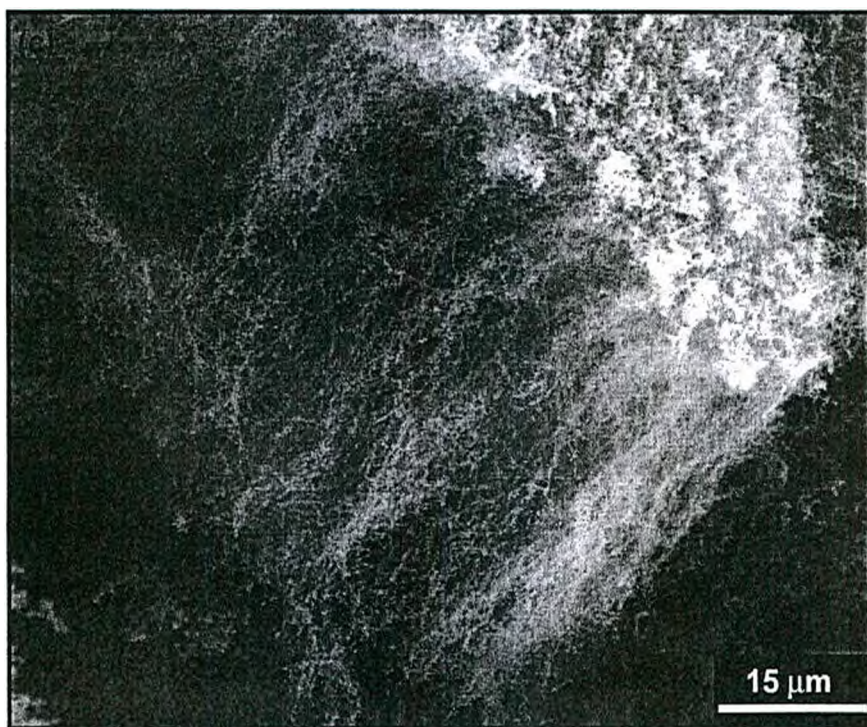


Figura 4.2: (Cont.) Efecto de la temperatura de síntesis sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc. Imágenes SEM de los arreglos sintetizados a: (a) $T_R = 880^\circ\text{C}$; (b) $T_R = 950^\circ\text{C}$; (c) $T_R = 1050^\circ\text{C}$, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes: $F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.5$, $t_R = 60 \text{ min}$.

La imagen SEM de la Figura 4.2(a) muestra que el proceso de síntesis aplicado, empleando CoPc como precursor, y una temperatura de 880°C condujo a una carpeta densa de auto-arreglos de CNTs con escaso alineamiento vertical. Como se evidencia en las imágenes SEM de las Figuras 4.2(b) y 4.2(c), al aumentar la temperatura de síntesis, las estructuras morfológicas de los arreglos están constituidas por CNTs progresivamente menos alineados y más separados. El aumento de temperatura parece promover el crecimiento de nanotubos con menor grado de alineamiento vertical. Por consiguiente, los resultados indican que, en las condiciones de síntesis examinadas, se produce una disminución en la densidad superficial y el grado de alineación de los CNTs, y un incremento progresivo en la longitud de los mismos al aumentar la temperatura de reacción.

Cabe señalar que el efecto de la temperatura de síntesis sobre el grado de alineación vertical de los CNTs en los arreglos sintetizados a partir de FePc, en las mismas condiciones de operación, es menos pronunciado, como puede apreciarse en las imágenes SEM de las Figuras 4.3(a-c). Kim et al (2003) señalan que, los arreglos de CNTs auto-alineados verticalmente suelen producirse en un rango estrecho de condiciones de operación, para las cuales las nanopartículas metálicas

que se forman sobre el sustrato tienen un tamaño nanométrico y una densidad alta, del orden de $10^{10}/\text{cm}^2$.

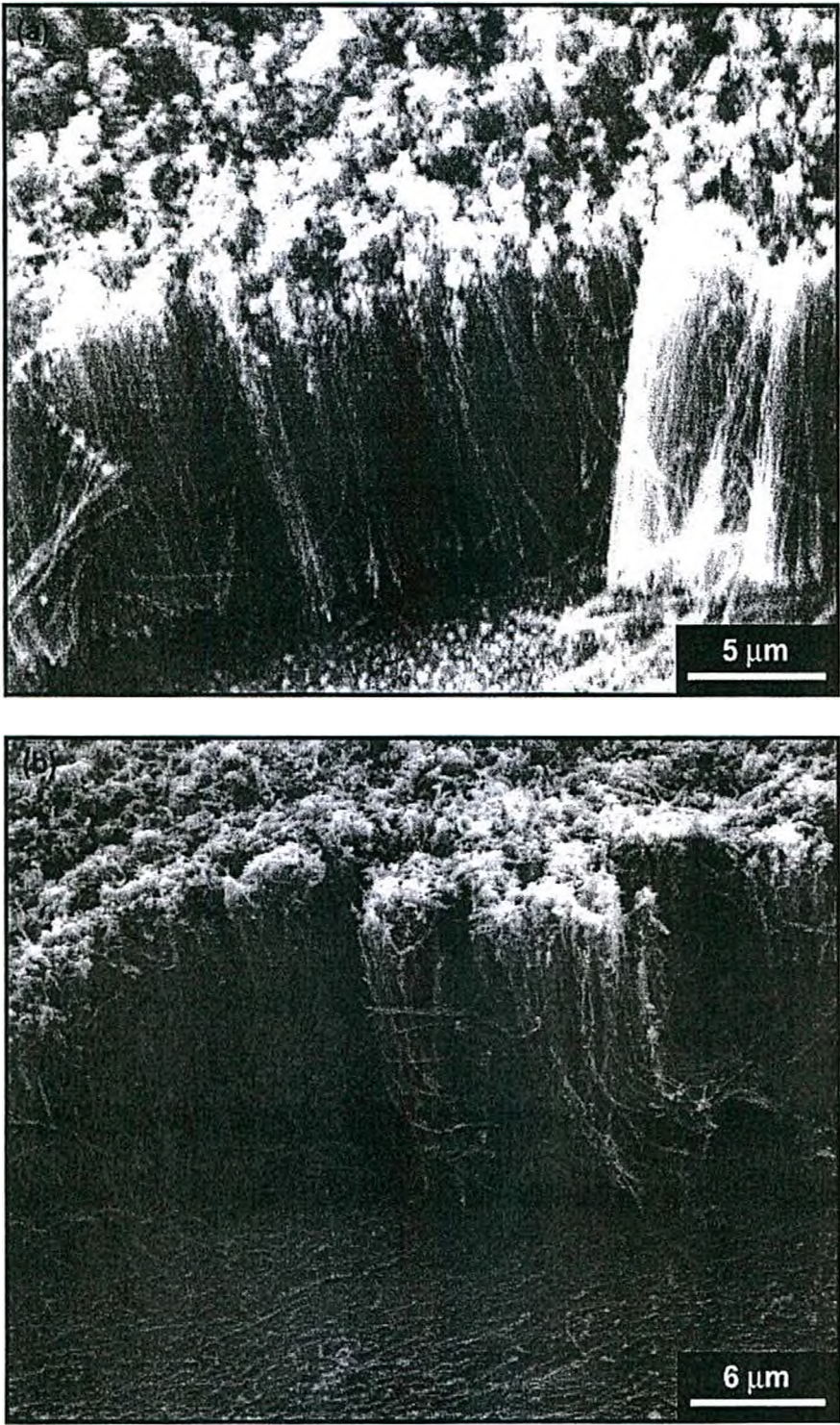


Figura 4.3: Efecto de la temperatura de síntesis sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc. Imágenes SEM de los arreglos sintetizados a: (a) $T_R = 880^\circ\text{C}$; (b) $T_R = 950^\circ\text{C}$; (c) $T_R = 1050^\circ\text{C}$, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes: $F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[H_2] = 0.50$, $t_R = 60 \text{ min}$.

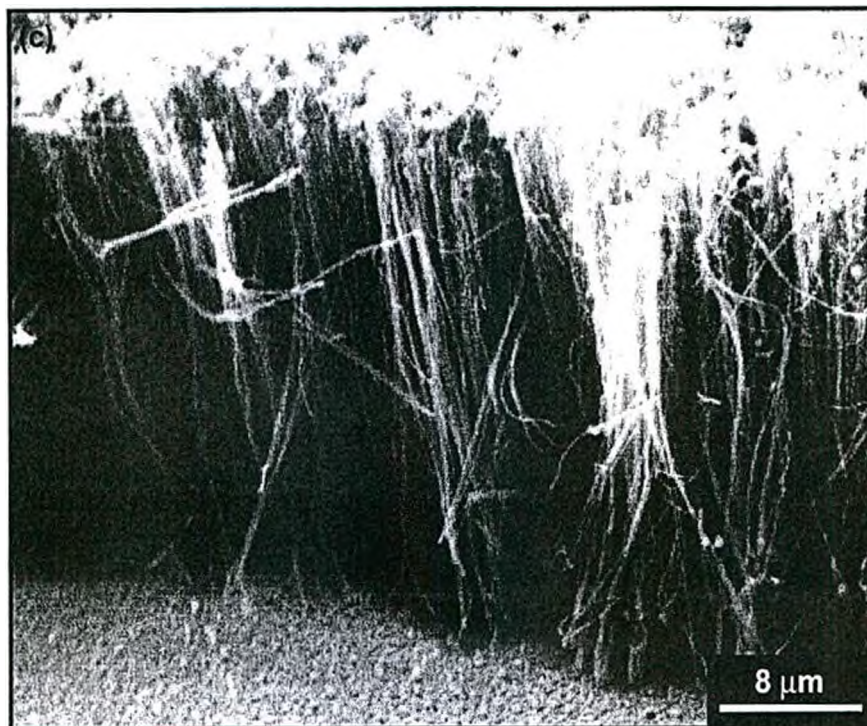


Figura 4.3: (Cont.) Efecto de la temperatura de síntesis sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc. Imágenes SEM de los arreglos sintetizados a: (a) $T_R = 880^\circ\text{C}$; (b) $T_R = 950^\circ\text{C}$; (c) $T_R = 1050^\circ\text{C}$, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes: $F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[H_2] = 0.50$, $t_R = 60 \text{ min}$.

La tendencia de crecimiento de los CNTs, alejándose de la superficie del sustrato, puede atribuirse a impedimentos espaciales y a un mecanismo de crecimiento competitivo de los CNTs por la fuente de carbono, probablemente debido al gran número de nanopartículas metálicas catalíticas generadas en el curso del proceso. Asimismo, debido al efecto de las fuerzas de van del Waals entre las capas más externas de CNTs vecinos, éstos tienden a adherirse entre sí, formando manojos o racimos de CNTs (Pinaul et al., 2004; Agnihotri et al., 2005).

En la literatura se ha debatido si una nanopartícula catalítica conduce a un único nanotubo, que luego formará parte de un racimo con otros nanotubos, o si una nanopartícula catalítica individual genera un manojito de nanotubos desde su raíz. En este sentido, existen evidencias que sustentan ambas posturas (Zhang et al., 2006a). En relación a los resultados del presente estudio, en las Figuras 4.4(a-b) puede apreciarse que a partir de una única nanopartícula metálica catalítica, crece un nanotubo individual (Figura 4.4a), que luego forma un racimo con los nanotubos vecinos. Además, si las nanopartículas del metal catalizador se depositan esparcidamente, los nanotubos crecen tendiendo a curvarse, debido a las interacciones entre las capas externas de los mismos, para formar los manojos (Figura 4.4b).

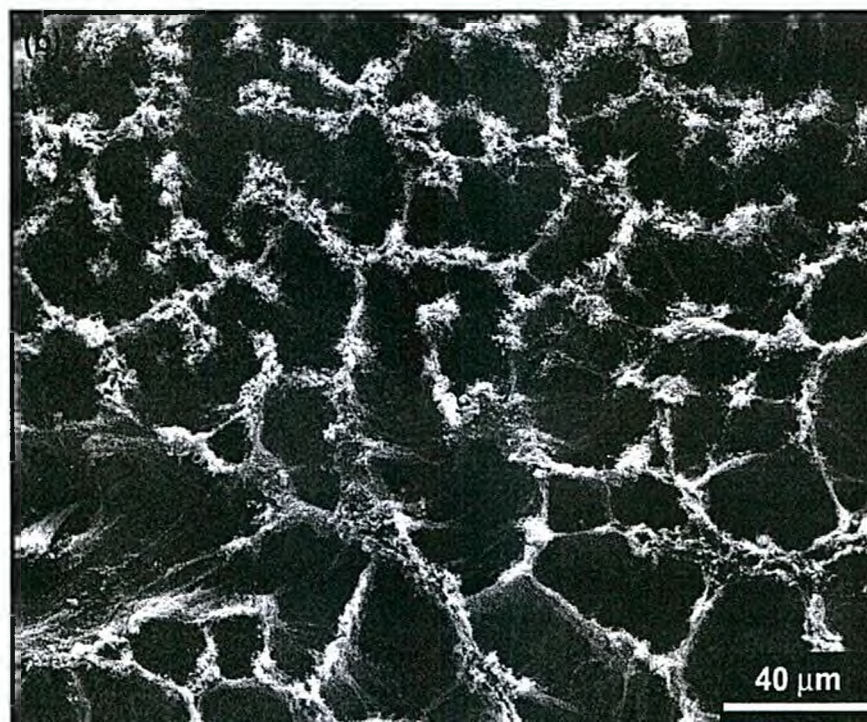
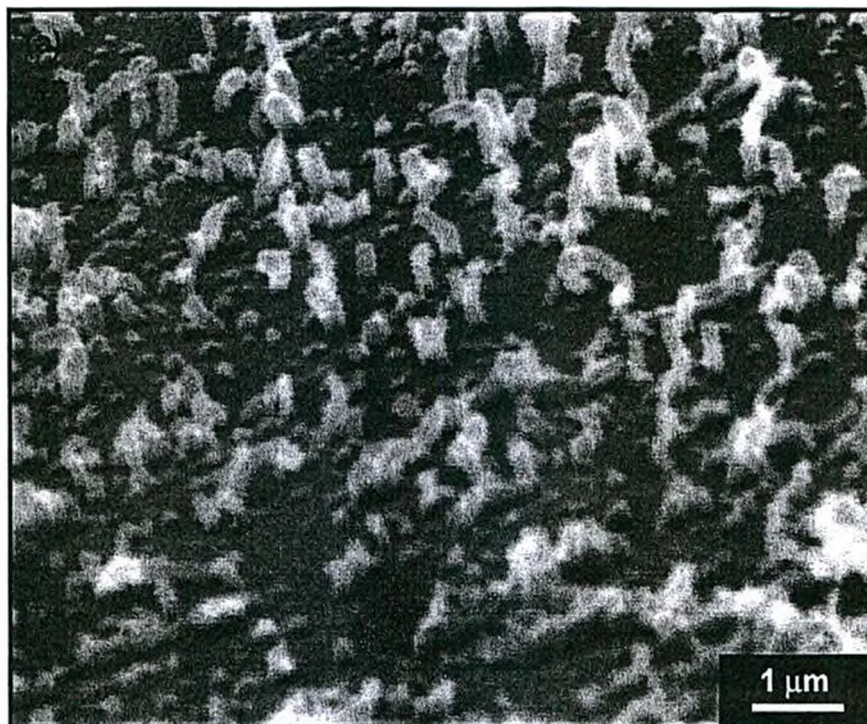


Figura 4.4: Imágenes SEM de los arreglos de CNTs sintetizados a partir de FePc a $T_R = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $F_T = 30\text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.50$, $t_R = 60\text{ min}$. (a) Se aprecia que a partir de una nanopartícula de metal catalizador crece un solo nanotubo; (b) Cuando las nanopartículas están dispersas sobre el sustrato de cuarzo, los nanotubos se pandean para formar los racimos durante la etapa de crecimiento.

A partir de las micrografías SEM que se muestran en las partes (a) y (b) de la Figura 4.4, también se puede inferir que los nanotubos de carbono presentarían un mecanismo de crecimiento sincrónico, como resultado de la interacción entre nanotubos con distinta velocidad de crecimiento (Zhang et al., 2007b). Según este

mecanismo existen distintas velocidades de crecimiento que conducen a nanotubos de carbono con distintas características morfológicas (rectos, curvos, helicoidales) relacionados con impedimentos estéricos.

Las imágenes TEM de los CNTs individuales que conforman los arreglos auto-alineados, utilizando CoPc como precursor organometálico, a diferentes temperaturas de reacción y manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes, se presentan en las Figuras 4.5(a-c). En concordancia con las imágenes TEM de los CNTs sintetizados a partir del precursor en base a Fe, estas figuras también muestran que los nanotubos poseen paredes gruesas constituidas, presumiblemente, por muchas capas gráficas, indicando que los mismos son nanotubos de carbono multicapas (MWCNTs). Puede notarse la presencia de las nanopartículas metálicas en los CNTs, incluso luego de haberlos removido de la superficie de los sustratos y de las paredes del reactor. El suministro continuo de partículas catalíticas que provee el compuesto organometálico empleado como precursor podría explicar la presencia de las nanopartículas metálicas en algunas cavidades internas de los CNTs.

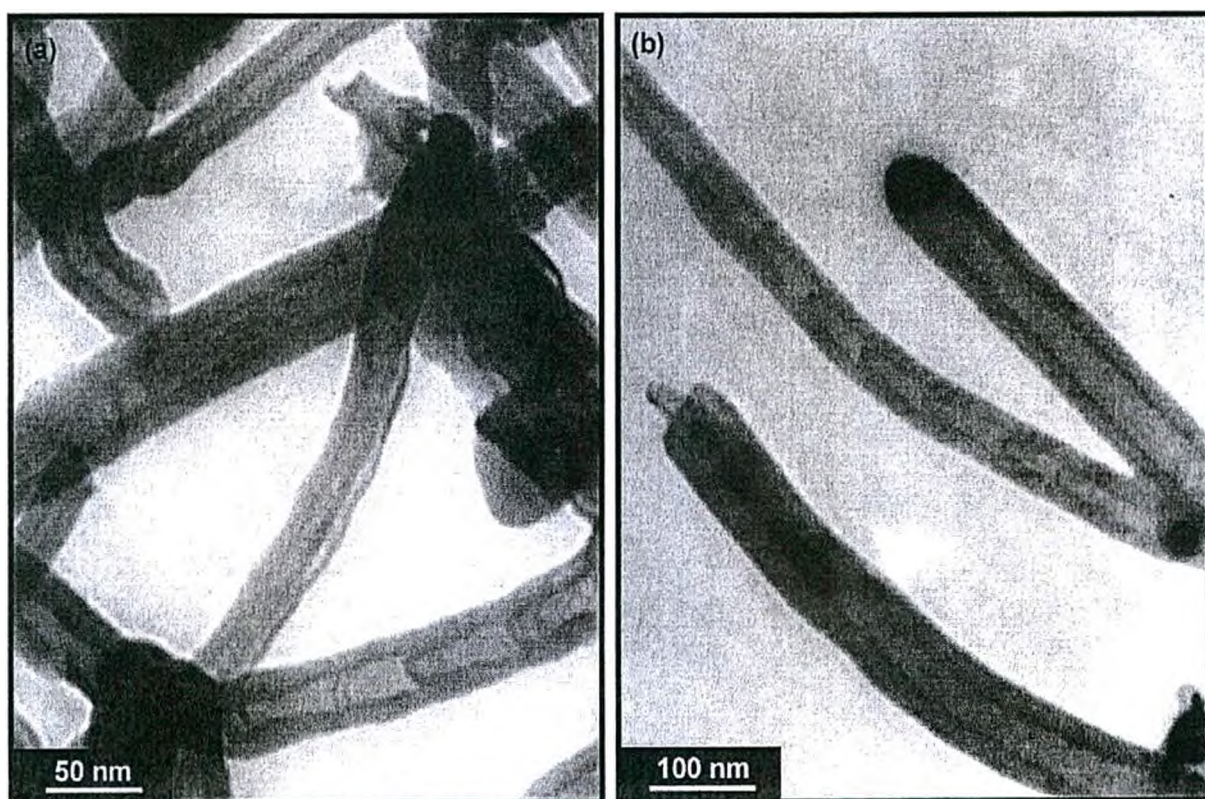


Figura 4.5: Efecto de la temperatura de síntesis sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc. Imágenes TEM de los arreglos sintetizados a: (a) $T_R = 880^\circ\text{C}$; (b) $T_R = 950^\circ\text{C}$; (c) $T_R = 1050^\circ\text{C}$, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes: $F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.50$, $t_R = 60 \text{ min}$.

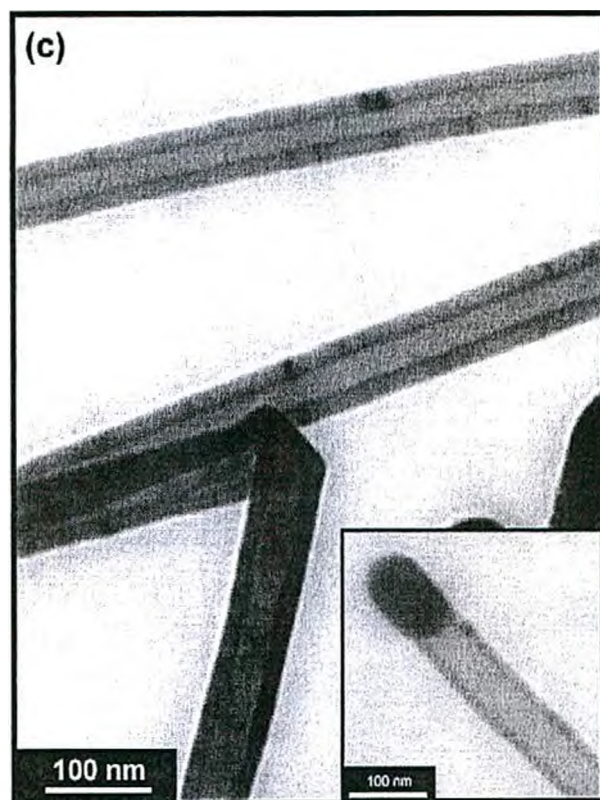


Figura 4.5: (Cont.) Efecto de la temperatura de síntesis sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc. Imágenes TEM de los arreglos sintetizados a: (a) $T_R = 880^\circ\text{C}$; (b) $T_R = 950^\circ\text{C}$; (c) $T_R = 1050^\circ\text{C}$, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes: $F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.50$, $t_R = 60 \text{ min}$.

Asimismo, al igual que para los nanotubos sintetizados a partir de FePc (Zilli, 2003), pueden apreciarse nanoestructuras tipo “caña de bambú” en las imágenes TEM (Figura 4.5). Se han propuesto en la literatura varios mecanismos posibles tendientes a explicar el proceso por el cual se forman estos compartimentos en los CNTs (Wang et al., 2001; Kim et al., 2003; Peng et al., 2008; Sengupta y Jacob, 2009). Entre estos mecanismos, se considera que la difusión en volumen y superficial de los átomos de carbono en la nanopartícula metálica produce inicialmente capas de grafito sobre la superficie catalítica. Esto sucedería cuando la nanopartícula metálica se encuentra sobresaturada de átomos de carbono, formándose una especie de “nanosolución sólida”. Una vez que comienza la formación de la lámina de grafito, la difusión en superficie de los átomos de carbono sería mayor que la difusión en volumen, permitiendo un acceso continuo de los mismos a la zona de reacción de la nanopartícula, donde el nanotubo se está formando. Por otra parte, la zona catalítica activa que queda expuesta al interior del nanotubo se alimenta de átomos de carbono, que difunden, únicamente, en volumen a través de la nanopartícula, formando láminas internas de grafito. Debido a las

tensiones acumuladas en la interfase, las láminas se desprenden de la nanopartícula catalítica, liberando la superficie activa y generando una estructura cerrada en el interior del nanotubo. La acumulación de átomos de carbono en la superficie interna de la nanopartícula conduce a compartimentos de capas de grafito que crecen por la formación de uniones con las paredes internas de los nanotubos. A medida que las paredes del nanotubo crecen, las láminas del compartimento se desprenden de la nanopartícula catalítica debido a las tensiones generadas. Las capas grafiticas del siguiente compartimento, generadas sobre la superficie catalítica, están nuevamente conectadas con la pared interna de los nanotubos. Cuando el suministro de átomos de carbono a la zona de reacción tiene lugar en condiciones de crecimiento estacionarias, los compartimentos pueden aparecer periódicamente, dando origen a las estructuras tipo *"caña de bambú"*.

Además, se han propuesto diferentes tipos de mecanismos y modelos de crecimiento para explicar la formación y el crecimiento de los nanotubos de carbono mediante deposición química catalítica en fase vapor, aunque todavía no se han logrado elucidar completamente (Zhang et al., 2009). Según la posición de las nanopartículas metálicas del catalizador, ya sea en la punta o en la base de los CNTs, se han reportado ciertos esquemas de crecimiento de los nanotubos (Karwa et al., 2006).

El modelo de crecimiento por la punta asume que la partícula de metal catalítica se ubica en el extremo del nanotubo y, a medida que la longitud del nanotubo aumenta, la partícula metálica se aleja de la superficie del sustrato. La partícula transportada suministra los átomos de carbono para que el crecimiento continúe.

A su vez, el mecanismo de crecimiento por la base supone que el nanotubo se alarga con una punta cerrada libre de la nanopartícula metálica y el suministro de átomos de carbono se produce desde la base, donde el otro extremo del nanotubo forma una interfase con el metal catalizador. Recientemente, se ha postulado (Gohier et al., 2008) que el mecanismo de crecimiento de los nanotubos depende, en realidad, del tamaño de la partícula del metal catalizador y puede ocurrir que el mecanismo cambie de crecimiento por la punta a crecimiento por la base, cuando el tamaño de la nanopartícula del metal catalizador resulta menor a un determinado valor umbral.

Otras propuestas, que tratan de explicar observaciones que muestran nanopartículas metálicas en ambos extremos de los nanotubos (Chen et al., 2004),

consideran que el catalizador metálico se encuentra en estado líquido; las fuerzas de estiramiento causan que el mismo se estire y finalmente se rompa en dos fragmentos. La base del nanotubo permanece adherida al sustrato, mientras que la parte de la punta permanece encapsulada dentro del nanotubo de carbono. Además, los mecanismos vapor-líquido-sólido consisten en tres etapas bien definidas de adsorción y descomposición de las especies contenedoras de carbono en la superficie del catalizador, disolución y difusión de dichas especies dentro del catalizador fundido, y finalmente la precipitación de los átomos de carbono.

En base a las observaciones de los CNTs sintetizados en este estudio en las condiciones de operación analizadas, se puede inferir que los nanotubos sintetizados a partir de CoPc se formarían preferencialmente por un mecanismo de crecimiento por la base. Por otra parte, la formación de los nanotubos sintetizados utilizando FePc como precursor, resultaría de ambos tipos de mecanismos de crecimiento dependiendo de las condiciones de operación empleadas, las que, a su vez, determinan el tamaño de las partículas metálicas catalíticas.

Las dimensiones promedio de los CNTs individuales que conforman los arreglos sintetizados en las diferentes condiciones de operación se estimaron a partir de las imágenes SEM y TEM. Se utilizaron entre 20 y 30 micrografías de cada una de las muestras para estimar las dimensiones de los CNTs empleando un software comercial de análisis de imágenes.

El efecto de la temperatura de reacción sobre la longitud promedio de los CNTs individuales sintetizados a partir de ftalocianina de cobalto (II), manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes, se ilustra en la Figura 4.7. Con fines comparativos, se incluyen en esta figura resultados obtenidos previamente (Zilli, 2003) para los CNTs sintetizados a partir de FePc. Como puede apreciarse en la Figura 4.7, el incremento en la temperatura de reacción conduce a aumentar la longitud de los CNTs, en concordancia con otros resultados publicados (Lee y Park, 2002; Lee et al., 2003; Kim et al., 2003). A las temperaturas inferiores, la especie metálica del precursor no parece incidir en forma significativa sobre la longitud de los CNTs, mientras que, el efecto de la temperatura sobre los nanotubos sintetizados a partir del precursor de cobalto es notoriamente más pronunciado que para aquellos sintetizados a partir de FePc, a T_R mayores a 950 °C

La tendencia no-lineal monótonamente creciente entre la longitud de los nanotubos y la temperatura de reacción sugiere que la velocidad de crecimiento está gobernada por un proceso térmicamente activado. En este sentido, Liu et al. (2005)

señalan que al menos tres de las etapas reconocidas e involucradas en los procesos de crecimiento de CNTs mediante deposición química catalítica en fase vapor, la reacción superficial en la interfase entre los gases reactivos y el catalizador, la difusión de los átomos de carbono en la partícula catalítica, y la precipitación en la interfase entre el catalizador y el nanotubo, deberían ser térmicamente activadas.

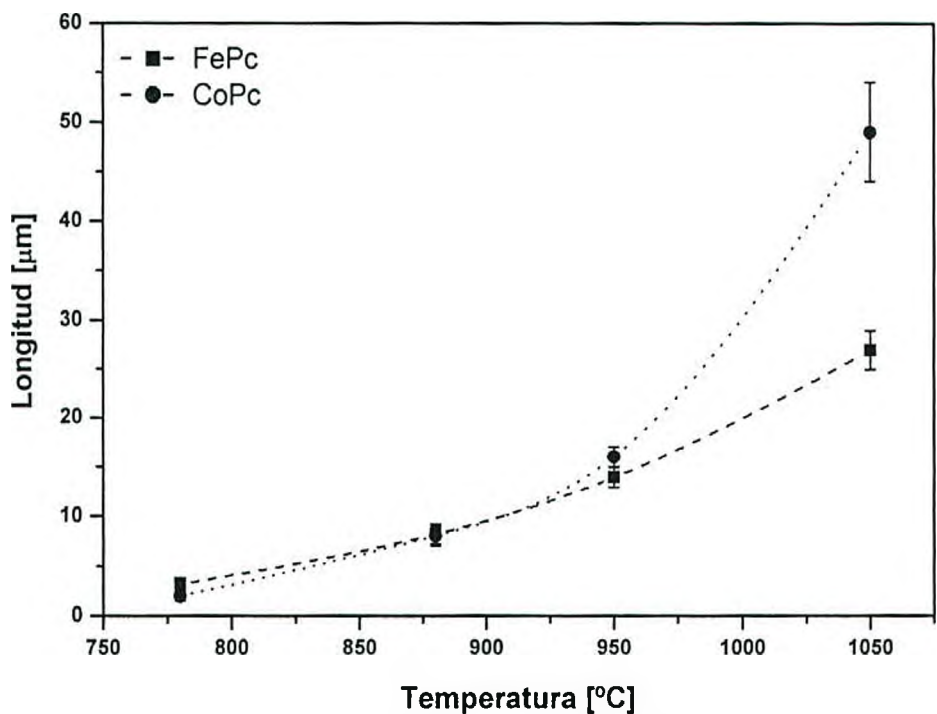


Figura 4.7: Efecto de la temperatura de síntesis sobre los valores promedios de la longitud de los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono sintetizados a partir de FePc (cuadrado) y CoPc (círculo) manteniendo el resto de las condiciones de síntesis constantes ($F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[H_2] = 0.50$, $t_R = 60 \text{ min}$).

En base a propuestas publicadas en la literatura (Lee et al., 2003; Kim et al., 2003), puede estimarse, en una primera aproximación, la velocidad de crecimiento promedio dividiendo la longitud de los CNTs por el tiempo de crecimiento. Sin embargo, cabe mencionar que este tipo de aproximación ha sido criticada por algunos investigadores (Liu et al., 2005), debido principalmente a la falta de precisión para determinar el tiempo de inicio del crecimiento.

La Figura 4.8 muestra un gráfico de Arrhenius en donde se representa el logaritmo natural de los valores estimados de velocidad de crecimiento ($\mu\text{m}/\text{min}$) en función de la inversa de la temperatura absoluta de reacción ($1/T_R$). Como puede apreciarse, los datos ajustan bien a una expresión tipo-Arrhenius con valores de energía de activación de $32 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ ($136 \pm 11 \text{ kJ/mol}$) en el caso de los nanotubos sintetizados a partir de CoPc, y de $22 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ ($94 \pm 9 \text{ kJ/mol}$) al utilizar FePc como precursor (Zilli, 2003); estos valores se estimaron mediante

análisis de regresión lineal con altos coeficientes de correlación ($R^2 > 0.998$). El valor estimado de energía de activación para los nanotubos sintetizados a partir de CoPc es cercano al valor de la energía de difusión en volumen del carbono en cobalto (37 kcal/mol). También, Lee et al. (2003) informaron una velocidad de crecimiento térmicamente activada para CNTs sintetizados a partir de ferroceno y acetileno, mediante un proceso de CVD, con una energía de activación estimada de 35 kcal/mol (147 kJ/mol). En base a sus resultados experimentales, propusieron que el proceso de crecimiento de los CNTs estaría determinado por la difusión en volumen de los átomos de C en la fase γ -Fe. Sin embargo, en el caso de los CNTs sintetizados a partir de FePc la menor energía de activación estimada, respecto a la informada por Lee et al., podría atribuirse a la presencia de N en la atmósfera del reactor, como consecuencia de la descomposición térmica del precursor empleado que contiene N, puesto que la solubilidad del N en la fase γ -Fe es similar a la del C e incide en la difusión en volumen de este último en la fase γ -Fe.

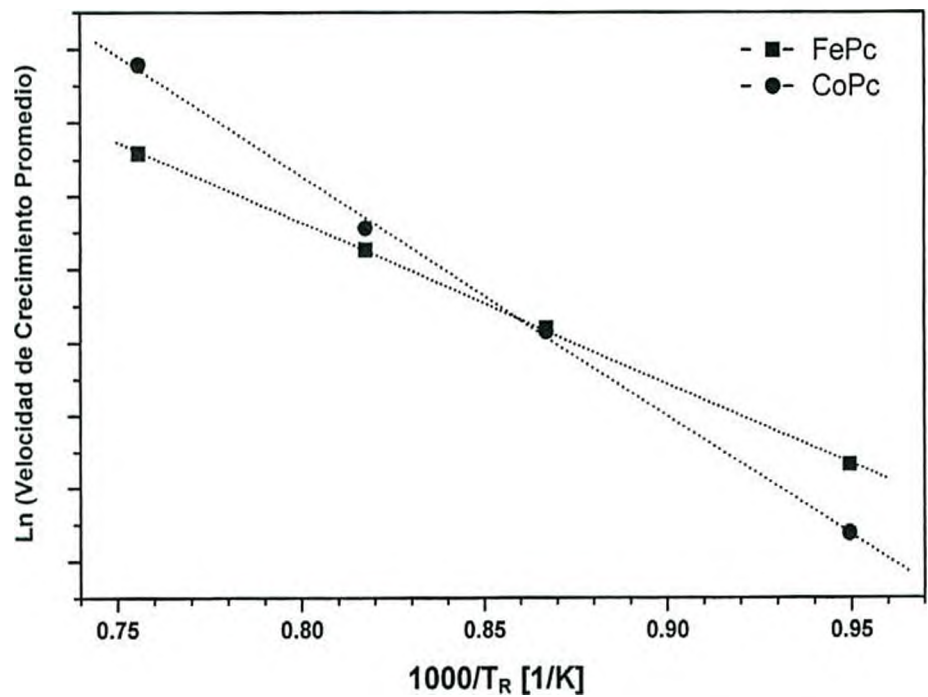


Figura 4.8: Gráfico de Arrhenius: Logaritmo natural de la velocidad estimada de crecimiento de los arreglos de CNTs en función de la inversa de la temperatura absoluta de reacción ($1/T_R$), para los arreglos sintetizados a partir de FePc y CoPc.

Por otra parte, la Figura 4.9 ilustra la incidencia de la temperatura de reacción sobre el diámetro promedio interno y externo de los CNTs sintetizados a partir de los dos precursores. Como puede apreciarse, si bien el aumento de la temperatura conduce a incrementos en el diámetro interno y el diámetro externo de los CNTs,

éste afecta de manera diferente a los mismos. El efecto puede atribuirse a que la mayor movilidad de las nanopartículas metálicas al aumentar la temperatura promueve la formación de agregados o clusters en los estadios iniciales del proceso conduciendo a incrementar el diámetro interno, y a la deposición de carbono pirolítico, favorecida a las temperaturas más altas, que podría explicar el incremento en el diámetro externo.

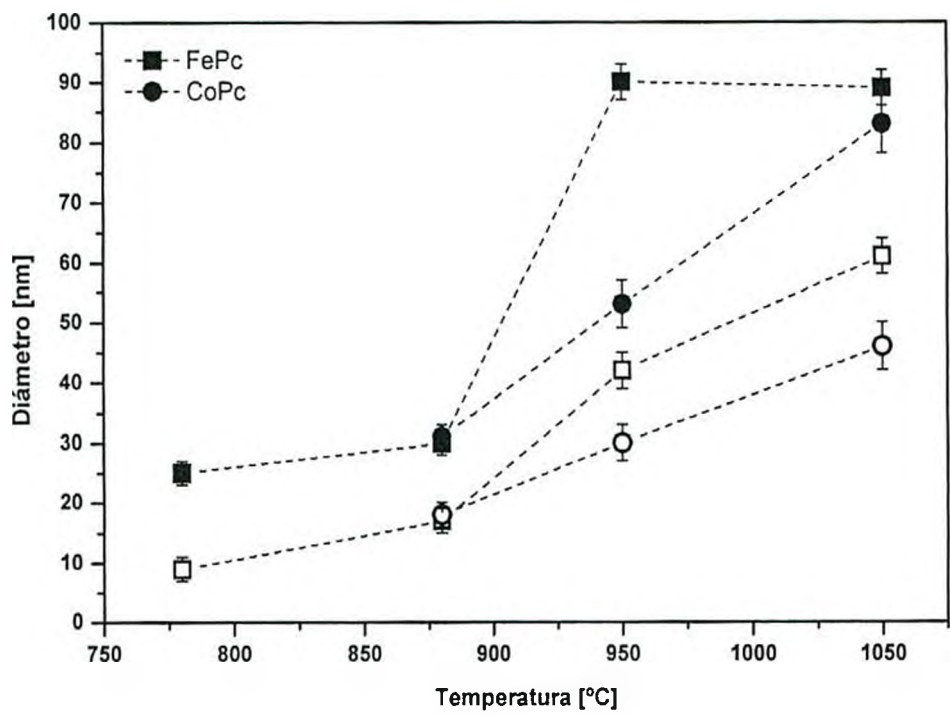


Figura 4.9: Efecto de la temperatura de síntesis sobre los valores promedio de diámetro interno (símbolos abiertos) y externo (símbolos sólidos) de los nanotubos de carbono individuales que conforman los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de FePc (cuadrado) y CoPc (círculo), manteniendo el resto de las condiciones de síntesis constantes. ($F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[H_2] = 0.50$, $t_R = 60 \text{ min}$).

Además, en concordancia con las tendencias señaladas para la longitud de los CNTs (Figura 4.7), a bajas temperaturas (780 °C, 880 °C), la especie metálica que compone el precursor prácticamente no influye sobre los diámetros interno y externo de los CNTs. En cambio, su incidencia se torna pronunciada a las temperaturas superiores (950 °C, 1050°C). Como puede apreciarse en la Figura 4.9, el precursor en base a Co conduce a CNTs con menores diámetros internos y externos. Las variaciones de las dimensiones de los CNTs con la temperatura de síntesis concuerdan con las informadas en otros estudios recientes (Mudímela et al., 2009).

En síntesis, se encontró que dependiendo de la especie metálica que compone el precursor (Fe o Co) y de la temperatura de reacción, el proceso aplicado permite obtener arreglos de nanotubos con diferentes alineamientos, auto-alineados verticalmente, parcialmente alineados o al azar, constituidos por nanotubos de distintas dimensiones.

4.1.2 Incidencia del flujo gaseoso total y su composición

Se analizó la incidencia de la fracción molar de hidrógeno y del flujo gaseoso total sobre la morfología de los arreglos auto-alineados de CNTs, y las dimensiones de los nanotubos individuales que los conforman sintetizados a partir del precursor en base a Fe. En la Tabla 4.1 se presentan, a modo de ejemplo, algunas de las condiciones de síntesis analizadas.

Tabla 4.1: Condiciones de operación representativas analizadas en la síntesis de los arreglos de CNTs a partir de FePc.

Muestra	T_R (°C)	F_T (cm ³ <i>CSTP</i> min ⁻¹)	[H ₂]	t_R (min)
CNT-1	1050	10	0.20	60
CNT-2	1050	10	0.25	60
CNT-3	1050	10	0.50	60
CNT-4	1050	30	0.25	60
CNT-5	880	30	0.75	60

T_R: Temperatura de síntesis; *F_T*: flujo gaseoso total; [H₂]: fracción molar de hidrógeno en el flujo gaseoso; *t_R*: tiempo total de reacción.

En la Figura 4.10 se muestran las micrografías SEM de los arreglos auto-alineados de CNTs obtenidos a partir de las condiciones de síntesis que se detallan en la Tabla 4.1.

A partir de las imágenes de la Figura 4.10(a-d), es posible inferir que para la misma temperatura de síntesis las variables de operación relacionadas al flujo gaseoso poseen poca incidencia sobre la longitud de los nanotubos de carbono que conforman los arreglos auto-alineados. En estas imágenes se observa que el incremento del flujo gaseoso total y de la concentración de hidrógeno conduce a una leve reducción en la longitud de los arreglos auto-alineados de CNTs, sin que la alineación y la densidad de nanotubos en el arreglo se modifiquen considerablemente. En la Figura 4.10e, se puede apreciar la pronunciada incidencia de la temperatura sobre la longitud de los arreglos auto-alineados de CNTs.

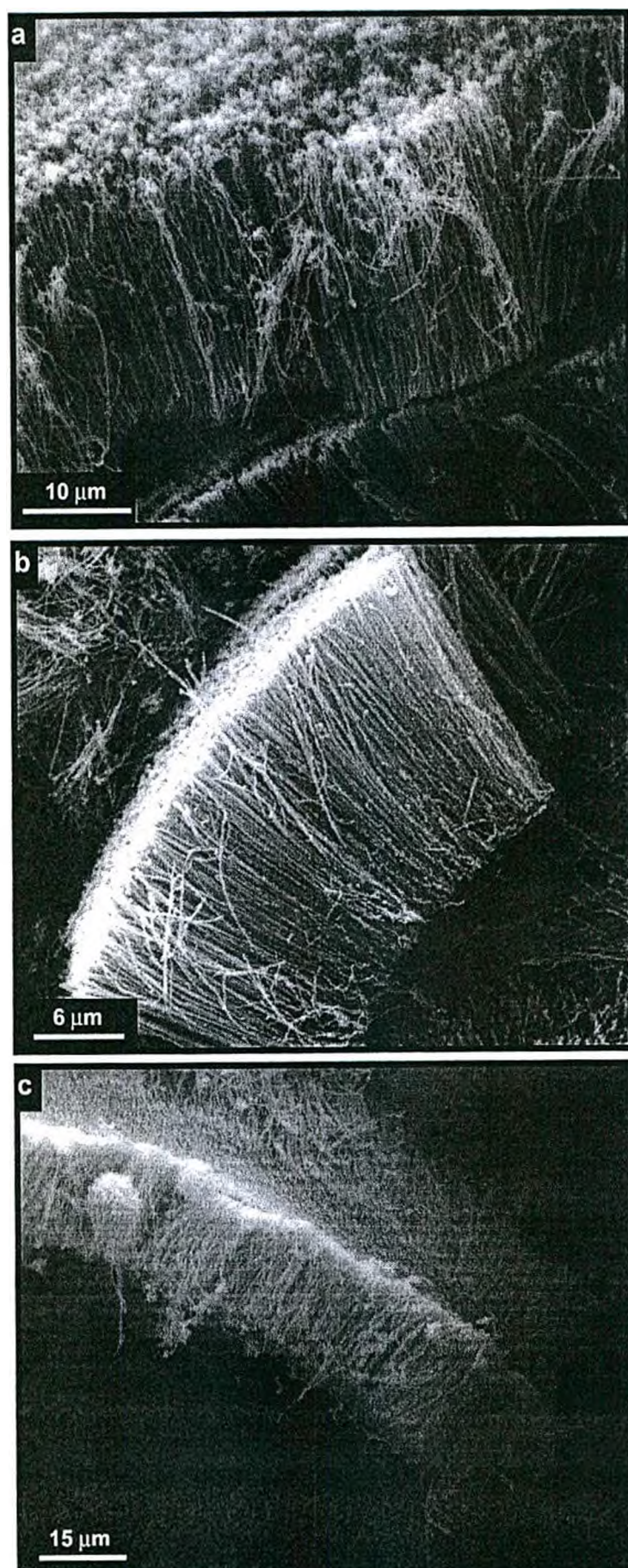


Figura 4.10: Imágenes SEM de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc en las condiciones que se detallan en la Tabla 1. (a) CNT-1, (b) CNT-2, (c) CNT-3, (d) CNT-4, y (e) CNT-5.

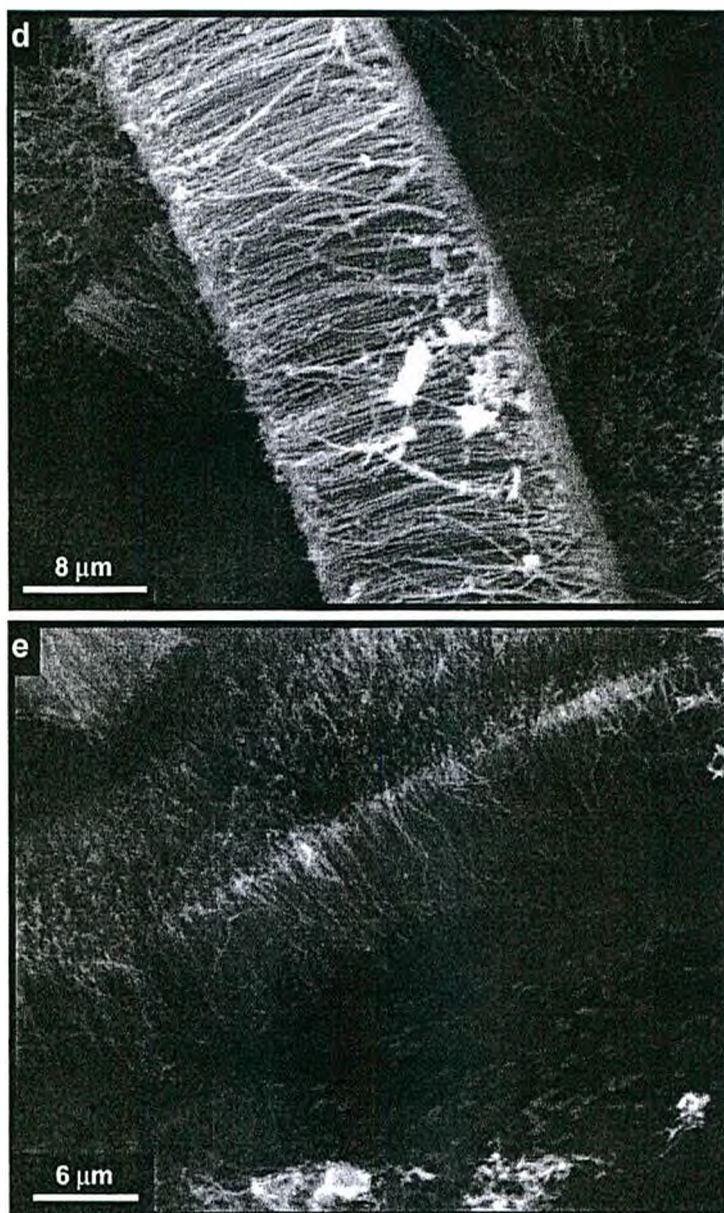


Figura 4.10: (Cont.) Imágenes SEM de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc en las condiciones que se detallan en la Tabla 1. (a) CNT-1, (b) CNT-2, (c) CNT-3, (d) CNT-4, y (e) CNT-5.

A modo representativo, en la Figura 4.11(a-e) se muestran micrografías TEM típicas obtenidas para los nanotubos individuales que conforman los arreglos auto-alineados de CNTs, sintetizados a partir de FePc en las condiciones de operación detalladas en la Tabla 4.1. Este tipo de micrografías se utilizó para medir los diámetros externos e internos de los CNTs, cuyos valores permitieron construir los histogramas que se ilustran en las Figuras 4.12 y 4.13, respectivamente.

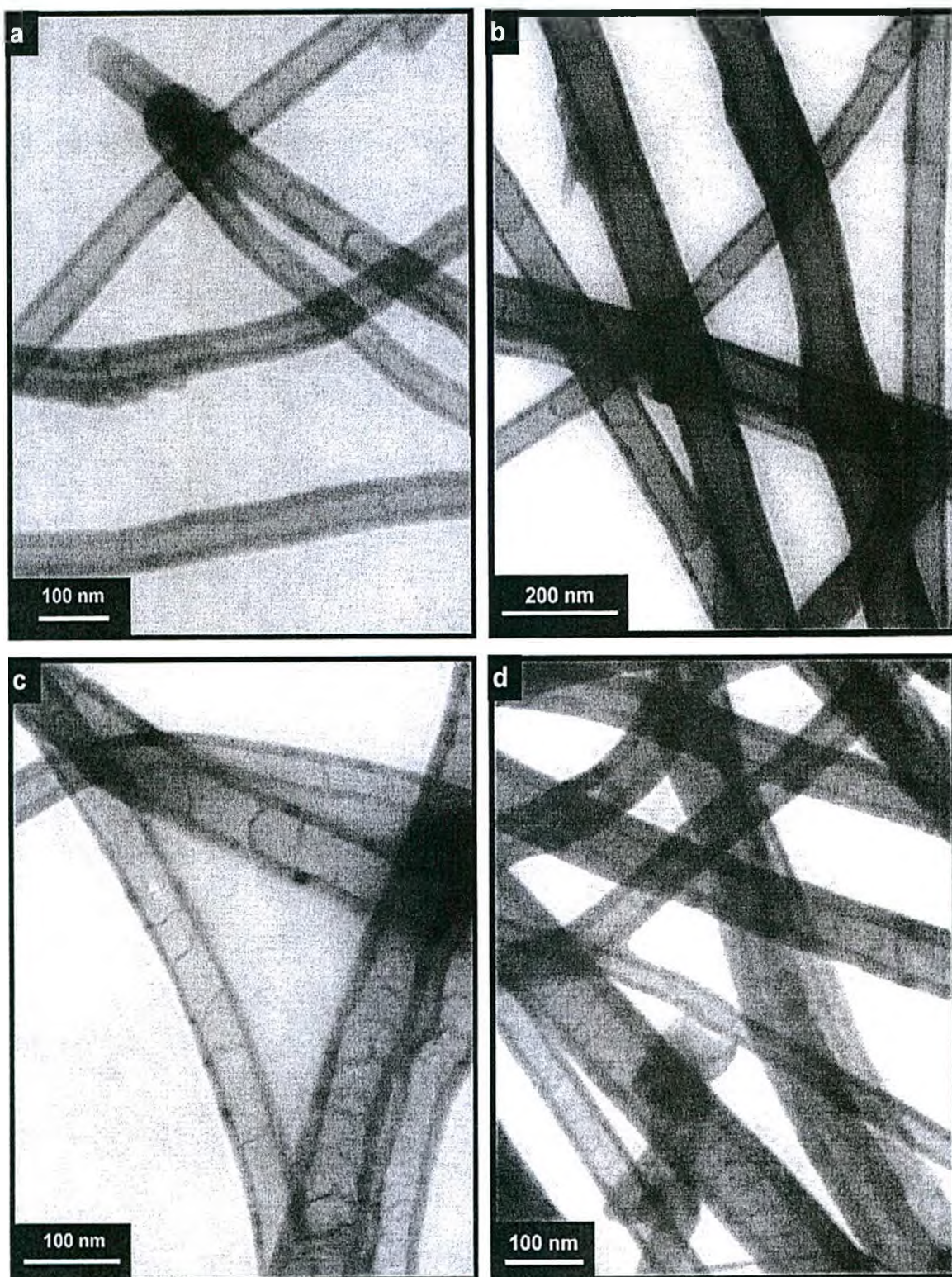


Figura 4.11: Imágenes TEM de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc en las condiciones que se detallan en la Tabla 1.
(a) CNT-1, (b) CNT-2, (c) CNT-3, (d) CNT-4, y (e) CNT-5.



Figura 4.11: (Cont.) Imágenes TEM de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc en las condiciones que se detallan en la Tabla 1. (a) CNT-1, (b) CNT-2, (c) CNT-3, (d) CNT-4, y (e) CNT-5.

Los histogramas de la Figura 4.12 evidencian que los valores de diámetros externos de los nanotubos individuales de las muestras CNT-1 y CNT-2, presentan una distribución normal (partes a y b de la figura), que difiere sustancialmente de los correspondientes a las muestras CNT-3, CNT-4 y CNT-5 (partes c-e de la figura). Asimismo, también se aprecia una leve incidencia de las variables de operación relacionadas con el flujo gaseoso sobre el diámetro externo, en comparación a la de la temperatura de síntesis. El incremento en la concentración de hidrógeno en el flujo gaseoso, modifica notablemente la forma de la distribución de diámetros externos (partes a-c de las Figuras 4.12), pero reduciendo levemente el valor medio de diámetro externo alrededor del cual se encuentran la mayor parte de los valores medidos. En cambio, en la Figura 4.13(a-e), se observa que ninguno de los histogramas confeccionados con los valores de diámetro interno presenta una distribución normal de valores, y se mantiene el grado de incidencia de las variables de operación relacionadas con el flujo gaseoso, respecto al de la temperatura de síntesis.

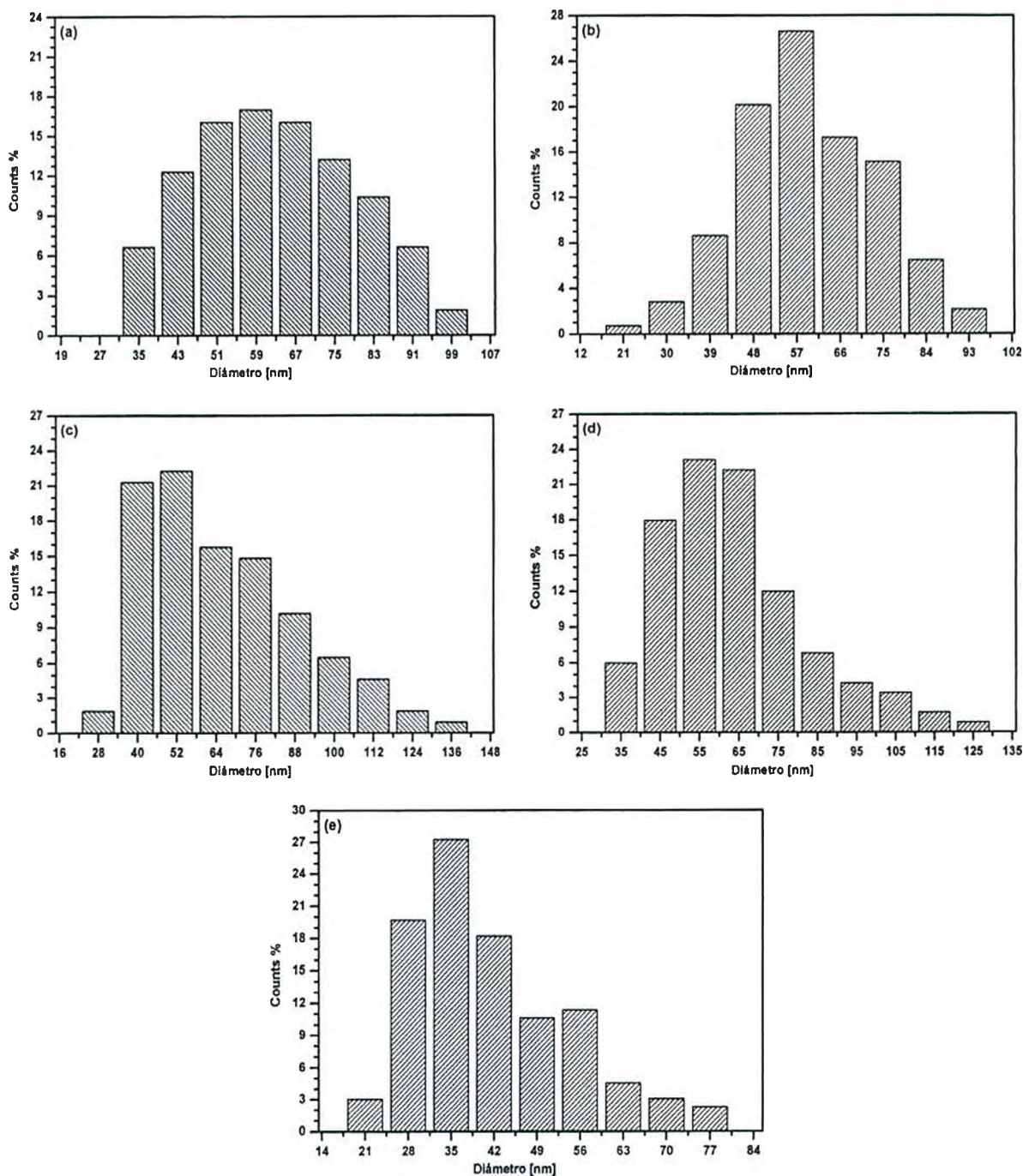


Figura 4.12: Histogramas de distribución de diámetros externos para los nanotubos de las muestras CNT-1 (a), CNT-2 (b), CNT-3 (c), CNT-4 (d) y CNT-5 (e).

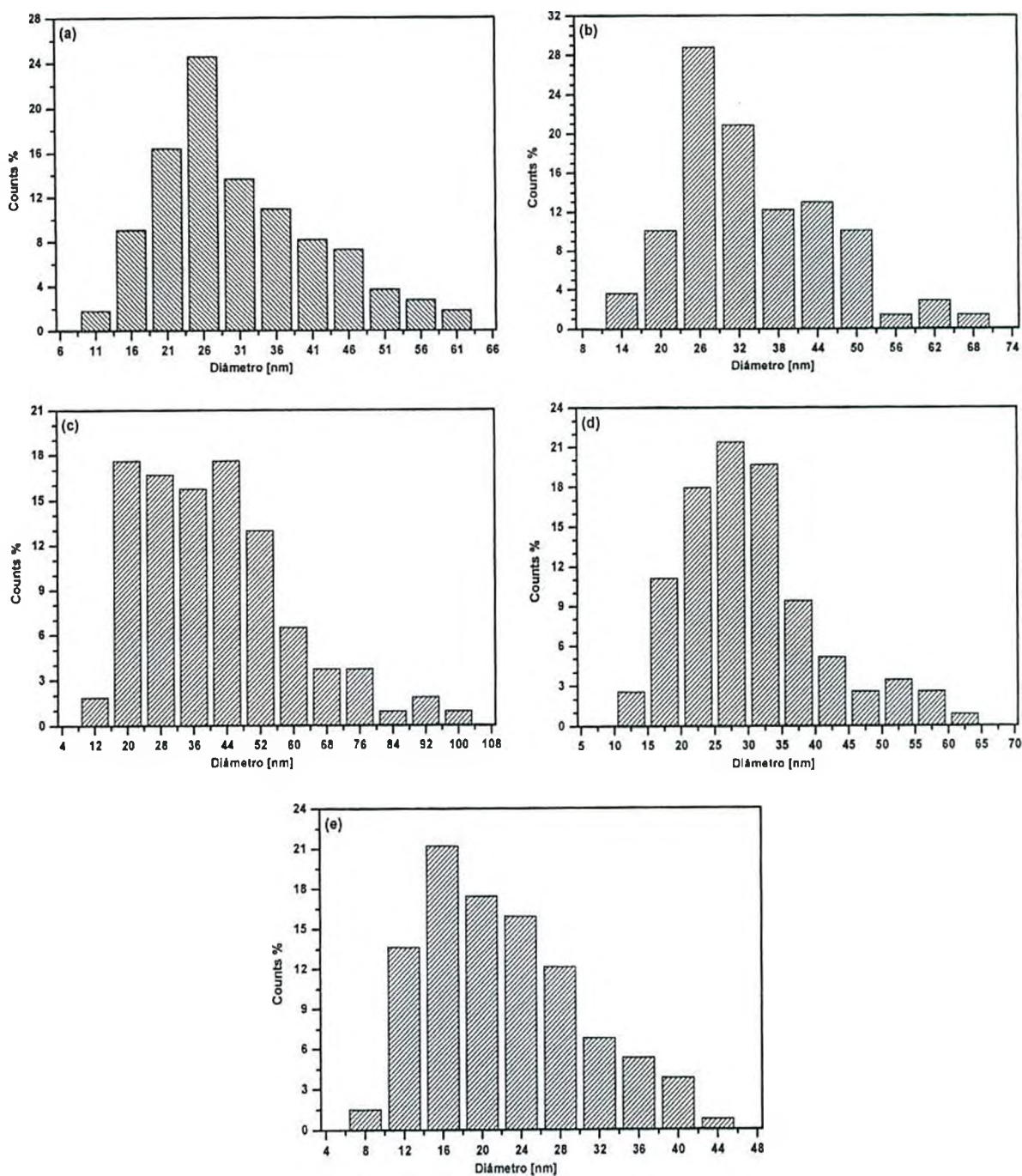


Figura 4.13: Histogramas de distribución de diámetros internos para los nanotubos de las muestras CNT-1 (a), CNT-2 (b), CNT-3 (c), CNT-4 (d) y CNT-5 (e).

En la sección 4.2, se explican los resultados acerca de la distribución no-normal de diámetros externos e internos de los nanotubos de carbono individuales que conforman los arreglos auto-alineados.

4.1.3 Análisis estadístico entre las variables de operación y las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs

Se aplicaron distintas técnicas de análisis multivariado con el objetivo de determinar la influencia de las variables de operación en la síntesis de los arreglos auto-alineados de CNTs sobre las siguientes características morfológicas:

- el diámetro interno y el diámetro externo de los nanotubos de carbono individuales (D_{int} y D_{ext} , respectivamente),
- la longitud de los nanotubos (L_{CNT}),
- la relación de aspecto (R_{CNT}), calculada como $L_{\text{CNT}}/D_{\text{ext}}$, y
- el volumen de los nanotubos individuales (V_{CNT}), calculado como $L_{\text{CNT}} \cdot (D_{\text{ext}}^2 - D_{\text{int}}^2)$.

Las variables de operación consideradas para el análisis fueron: la temperatura de síntesis (T_R), la fracción volumétrica de hidrógeno ($[H_2]$), y el flujo gaseoso total (F_T). A continuación se discuten los resultados obtenidos al aplicar las distintas técnicas de análisis sobre una base de 2500 elementos. La descripción de cada una de estas técnicas se encuentra en el Apéndice II.

En una etapa inicial, se utilizó el método de **análisis en componentes principales** (Wherry, 1984; Tinsley y Brown, 2000) a fin de tratar de relacionar las características morfológicas con una combinación lineal de las variables de operación. La aplicación de esta técnica, sobre el total de los datos experimentales analizados, indica que más del 80% de la variabilidad explicada se observa sólo con dos de los tres factores necesarios. Esto implica que sería posible realizar una reducción en el número de variables iniciales. Por un lado, el flujo total gaseoso y su composición (fracción volumétrica de hidrógeno) se encuentran agrupados conjuntamente en uno de los factores, mientras que la temperatura de síntesis se encuentra agrupada independientemente en el otro factor.

Por otra parte, se realizó el agrupamiento en clases de los datos experimentales en relación a atributos que poseen en común. La agrupación se llevó a cabo empleando el método de **clasificación jerárquica ascendente** (Breiman et al., 1984; Tinsley y Brown, 2000), de vasta aplicación, fundamentalmente, para describir grupos con caracteres o atributos comunes y predictivos. Los resultados del análisis con este método muestran que la temperatura de síntesis presenta un comportamiento diferente a las otras dos variables de operación consideradas ($[H_2]$ y F_T), como puede apreciarse en el diagrama de árbol (dendograma) de la Figura 4.14.

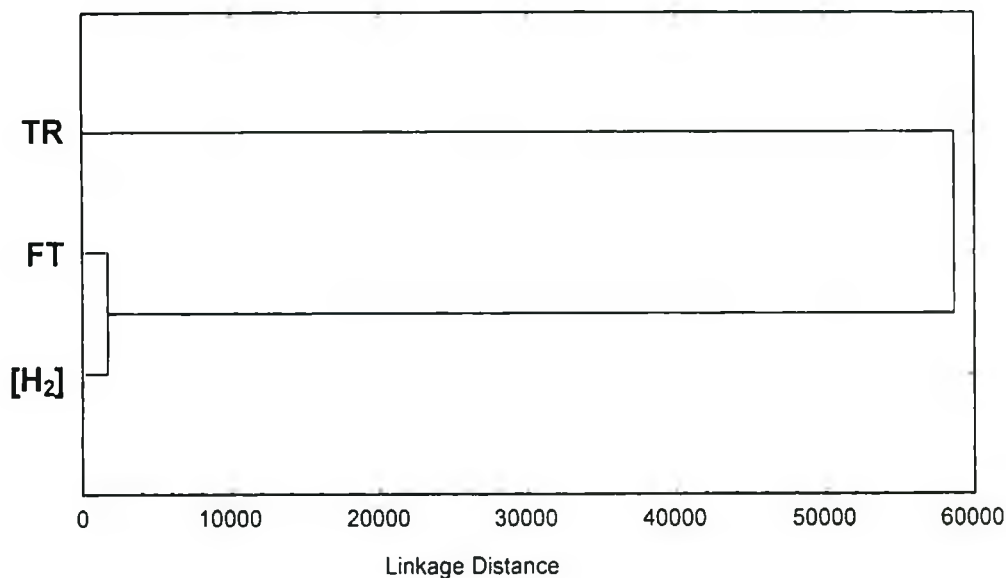


Figura 4.14: Dendrograma obtenido para las tres variables de operación aplicando el método de agrupación de vecinos más cercanos.

De manera similar a los resultados obtenidos con el análisis en componentes principales, el dendrograma de la Figura 4.14 muestra dos agrupamientos bien diferenciados: uno de ellos se relaciona con la temperatura de síntesis, y el otro, con el flujo gaseoso total y la fracción volumétrica de hidrógeno en el mismo.

Además, como se señaló con anterioridad, los valores de D_{int} y D_{ext} , obtenidos a partir de las micrografías TEM y con los cuales se confeccionaron los histogramas ejemplificados en las Figuras 4.12 y 4.13, no poseen estrictamente una distribución normal. Para poder corroborar esto, se utilizó el **test de normalidad de Shapiro-Wilk** (Eadie et al., 1971; Wilcox, 2003) considerando todos los valores originales medidos (D_{int} , D_{ext} y L_{CNT}). Debido a que no se cumplen los supuestos de normalidad, no se puede aplicar el método de regresión múltiple para hallar una dependencia entre las características morfológicas y las variables de operación y, por consiguiente, se aplicó el coeficiente de correlación de Spearman.

El **coeficiente de correlación de Spearman**, ρ_{sp} , es una medida no paramétrica de la interdependencia entre dos variables aleatorias continuas, sin la necesidad intrínseca de una relación entre las variables (Hollander y Wolfe, 1973; Wilcox, 2003). El valor de ρ_{sp} indica el sentido de la variación de una variable respecto de la otra, aunque no aporta información sobre si existe, o no, una funcionalidad entre ellas. Además, este coeficiente permite comparar cualitativamente cual es el grado de incidencia que dos variables tienen respecto de

una tercera. En particular, a modo de ejemplo, es posible comparar cualitativamente la incidencia que dos variables de operación tienen sobre una característica morfológica determinada. Los resultados obtenidos al aplicar esta técnica estadística se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Coeficientes de correlación de Spearman entre las variables de operación y las características morfológicas medidas y/o calculadas

Característica Morfológica	T _R	F _T	[H ₂]
<i>L_{CNT}</i>	0.792	- 0.420	- 0.232
<i>D_{ext}</i>	0.393	- 0.214	- 0.255
<i>D_{int}</i>	0.336	- 0.223	- 0.173
<i>R_{CNT}</i>	0.542	- 0.269	- 0.042
<i>V_{CNT}</i>	0.666	- 0.342	- 0.275

Se analizó, además, el coeficiente de correlación de Spearman entre las variables de operación y el logaritmo natural de cada una de las características morfológicas, obteniéndose los mismos valores; esto se debe a que esta técnica analiza las tendencias entre las variables, y no los valores puntuales.

A partir de los resultados que se muestran en la Tabla 4.2, se puede inferir que la temperatura de reacción es la variable de operación que presenta la mayor incidencia sobre las características morfológicas, incrementando el valor de las mismas, al aumentar la temperatura. De manera similar, se infiere que las incidencias del flujo gaseoso total y la fracción volumétrica de hidrógeno son menores y del mismo sentido, pero ambas opuestas a la de la temperatura de reacción.

A modo de síntesis y considerando las distintas técnicas aplicadas para el análisis estadístico entre las variables de operación y las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs y de los nanotubos individuales que los conforman, resulta que las variables de operación relacionadas con el flujo gaseoso presentarían una incidencia cualitativa similar, pero opuesta a la de la temperatura de reacción.

Estos resultados parecen corroborar el análisis de See y Harris (2008), en el sentido que, uno de los principales problemas acerca de la disparidad de resultados

relacionados con la incidencia de las variables de operación sobre las características morfológicas se debería a que en la mayoría de los estudios no se consideran los efectos de las interacciones entre los parámetros de proceso.

4.2- Formación de estructuras tipo-Y en los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc: Características morfológicas, dimensiones de los CNTs individuales y mecanismo

La Figura 4.15(a-d) muestra cuatro micrografías TEM en las que pueden apreciarse estructuras de unión tipo-Y en los nanotubos individuales sintetizados a partir de FePc en diferentes condiciones de operación (Tabla 4.3). En estas uniones, dos nanotubos delgados se fusionan en un nanotubo más grueso y, en ocasiones, una nanopartícula metálica queda atrapada en la unión (Figura 4.15d) o cerca de la misma, en una de las ramas más delgadas (Figura 4.15a).

Tabla 4.3: Condiciones de operación analizadas para las cuales se observaron nanotubos de carbono con estructuras de unión tipo-Y.

Muestra	T_R (°C)	F_T (cm ³ STP/min)	[H ₂]	t_R (min)
CNT-6	1050	10	0.66	60
CNT-7	880	100	0.50	60
CNT-8	880	100	0.66	60
CNT-9	950	10	0.25	60

T_R : Temperatura de síntesis; F_T : flujo gaseoso total; [H₂]: fracción molar de hidrógeno en el flujo gaseoso; t_R : tiempo total de reacción.

El histograma de distribución de diámetros externos de las muestras CNT-7 y CNT-9 (correspondientes a las Figuras 4.15b y 4.15d) se presentan en las Figuras 4.16a y 4.16b, respectivamente. En ambos casos, la distribución resulta bimodal. Para la muestra CNT-7, se puede asignar un primer grupo de nanotubos, con un diámetro entre 25 y 40 nm, a las dos ramas de la unión tipo-Y (por ejemplo, 30 y 32 nm en la Figura 4.15b), mientras que el segundo grupo, nanotubos de diámetros más grandes entre 40 y 55 nm, correspondería a la rama principal de esta unión (por ejemplo, 45 nm en la Figura 4.15b). Similarmente, el histograma de distribución de diámetros de la muestra CNT-9 también es bimodal. El primer grupo de valores de

diámetros correspondería a las ramas de la unión tipo Y (por ejemplo, 62 y 70 nm en la Figura 4.15d) y un segundo grupo estaría vinculado a la rama principal (por ejemplo, 105 nm en Figura 4.15d).

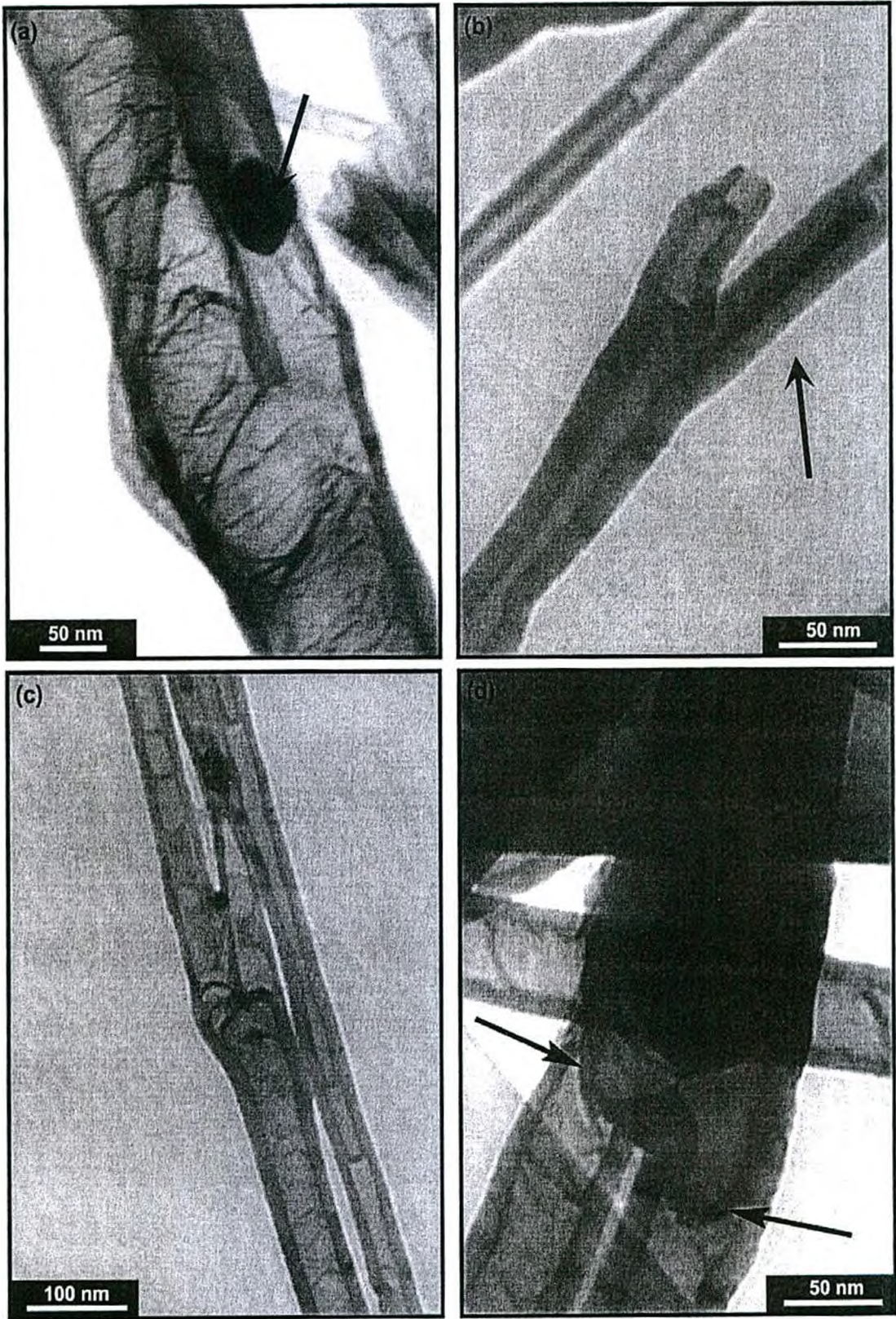


Figura 4.15: Imágenes TEM de algunos ejemplos representativos de nanotubos de carbono que presentan estructuras de unión tipo-Y, observadas en las muestras CNT-6 (a), CNT-7(b), CNT-8 (c), CNT-9 (d). En (a), (b), y (c), se pueden apreciar las nanopartículas metálicas. Las flechas en (a), (b) indican las nanopartículas metálicas, mientras que las flechas en (d) indican la concavidad de las estructuras internas que aporta información sobre la manera en que se forman estas estructuras de unión.

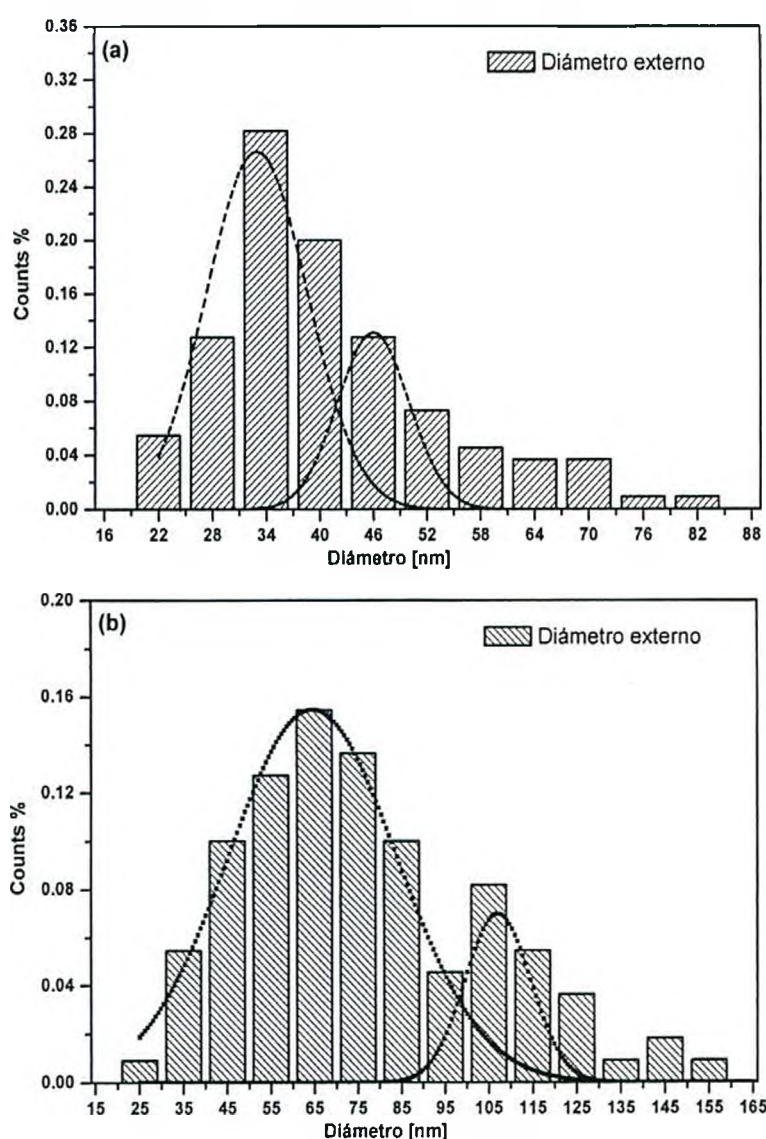


Figura 4.16: Histogramas de distribución de diámetros externos para los nanotubos de las muestras CNT-7 (a) y CNT-9 (b). Las líneas punteadas representan cada uno de los modos gaussianos, de la distribución bimodal.

Los resultados obtenidos sugieren que, entre los distintos mecanismos de crecimiento postulados en la literatura, las estructuras de unión tipo-Y estarían relacionadas con un mecanismo de crecimiento por la punta. Considerando este tipo de mecanismo de crecimiento, la unión tipo-Y podría ocurrir por la fragmentación de una nanopartícula grande del metal catalizador en dos partes más pequeñas durante el crecimiento por la punta de la rama principal (Figura 4.17b), o por la fusión de dos nanopartículas catalíticas pequeñas en el extremo superior de las dos ramas de la unión (Figura 4.17a). La orientación de las capas internas de carbono en la Figura 4.15d (indicada por flechas) demuestra que la estructura se formó por el

desplazamiento de la nanopartícula metálica desde abajo hacia arriba. Esto implica que la estructura de unión tipo-Y resulta de la unión de las dos ramas de la Y, más que por la fragmentación de la rama principal. La micrografía TEM de la Figura 4.15a muestra que una nanopartícula metálica, en el interior de una de las ramas delgadas de la Y, se desplazaba hacia la unión al quedar atrapada inmóvil, otorgando fundamento al mecanismo de fusión de las dos ramas de la unión tipo-Y.

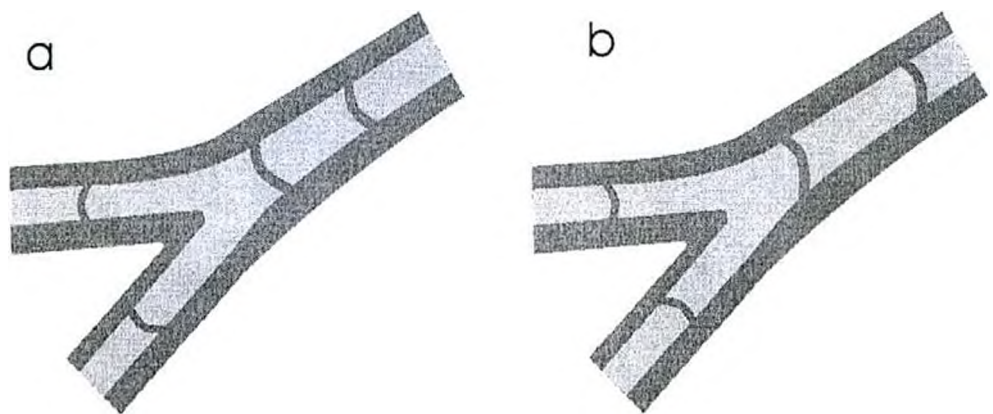


Figura 4.17: Posibles concavidades de las estructuras internas de los nanotubos, correspondientes a los dos mecanismos de formación propuestos para la estructura de unión tipo-Y, considerando el crecimiento de los nanotubos por la punta: (a) dos nanopartículas se fusionan en una de mayor tamaño y (b) una única nanopartícula se divide en dos de menor tamaño.

Cabe destacar que es posible que existan otros mecanismos de formación de estructuras de unión tipo-Y, dependiendo de las condiciones de síntesis de los arreglos de CNTs. El mecanismo que se propone en este estudio, en base a los resultados obtenidos y en el rango de valores de condiciones de operación analizadas, no es necesariamente el mismo que los considerados en la literatura para otros tipos de CNTs, para los cuales no se observaron estructuras tipo “caña de bambú”. El presente mecanismo considera que, inicialmente, todos los nanotubos son idénticos, y por lo tanto, crecen a la misma velocidad y las nanopartículas metálicas están cercanas entre sí (Figura 4.18a). Cuando dos nanopartículas vecinas se tocan y se fusionan, se forma una unión tipo-Y (Figura 4.18b); cuando el nuevo nanotubo continúa creciendo, la velocidad de crecimiento no es necesariamente la misma y, por consiguiente, las nanopartículas metálicas se separan una de la otra (Figura 4.18c).

En el marco del mecanismo de formación por fusión propuesto, la ocurrencia de una estructura de unión tipo-Y es proporcional a la probabilidad de que dos nanopartículas metálicas se toquen durante la etapa de crecimiento de los

nanotubos que conforman los arreglos auto-alineados. En base a las micrografías SEM de la Figuras 4.2 y 4.3, se puede suponer que la síntesis de arreglos de nanotubos de carbono con un alto grado de alineación entre éstos maximiza la probabilidad de que ocurra la unión y fusión de las nanopartículas de metal catalizador, como se ilustra en la Figura 4.18.

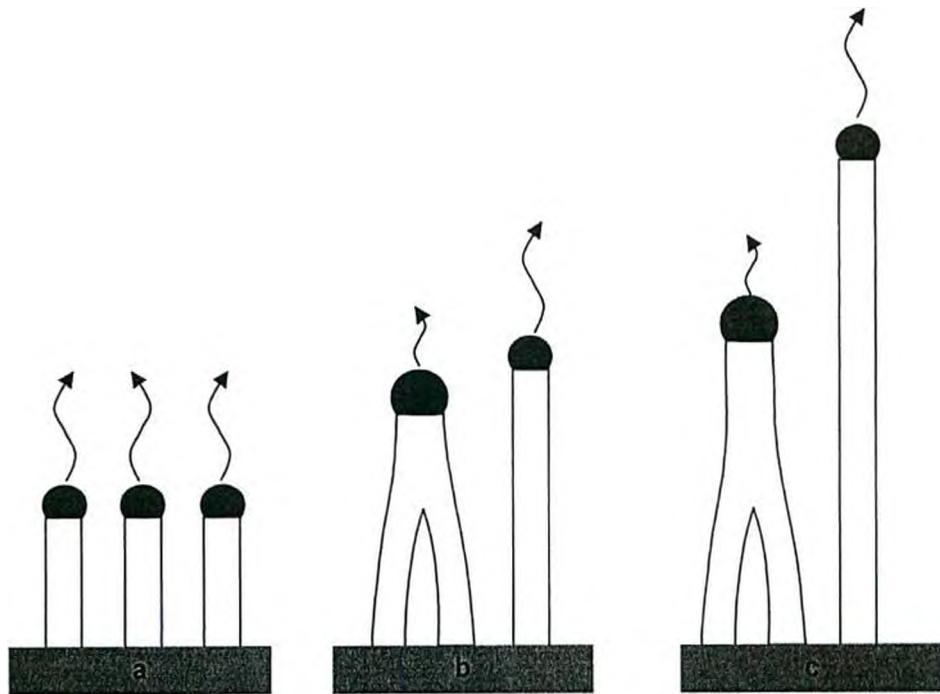


Figura 4.18: Mecanismo de formación de las estructuras de unión tipo-Y en los arreglos auto-alineados de CNTs: (a) etapa inicial; (b) unión de dos nanopartículas metálicas próximas y formación de la unión tipo-Y; (c) etapa de crecimiento de los nanotubos con diferentes velocidades.

Si bien no se lograron encontrar estructuras de tipo-Y en los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc, no se puede asegurar que no ocurran. Asimismo, cabe señalar que no se han reportado con anterioridad este tipo de estructuras (uniones tipo-Y) en arreglos auto-alineados de CNTs obtenidos mediante deposición química en fase vapor de catalizador flotante en condiciones similares de síntesis.

4.3 - Influencia de la temperatura de síntesis y la especie metálica del precursor sobre las características superficiales de los arreglos autoalineados de CNTs sintetizados y de los CNTs individuales determinadas por adsorción de N_2 a 77K

La Figura 4.19 muestra las isothermas de adsorción para los arreglos autoalineados de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas, utilizando ambos compuestos organo-metálicos, ftalocianina de hierro (II) y de cobalto (II), como precursores. En la figura, el volumen de N_2 adsorbido en condiciones estándar de presión y temperatura (CSTP) por unidad de masa de muestra (V_{ads}) se representa en función de la presión relativa (p/p_0), donde p es la presión en el equilibrio y p_0 , la presión de saturación del adsorbato a 77K (-196 °C).

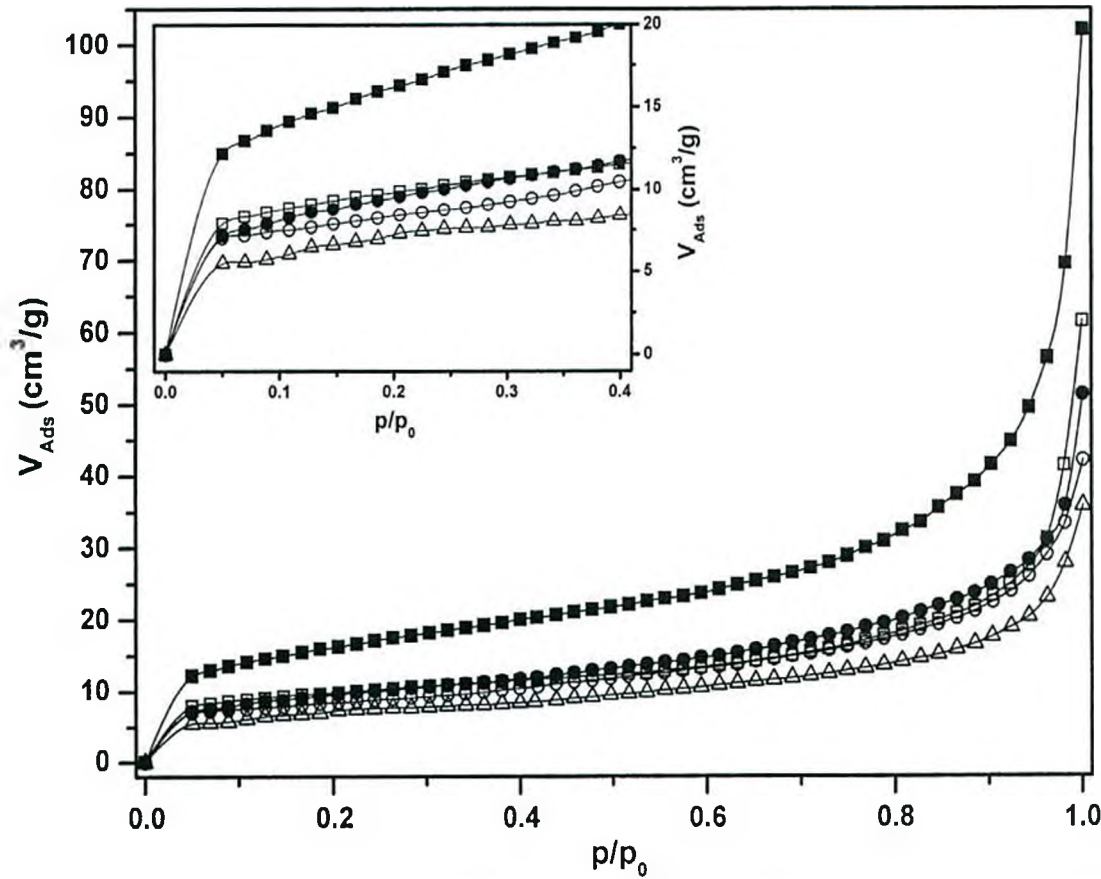


Figura 4.19: Isothermas de adsorción de N_2 a 77K (-196°C) para los arreglos autoalineados de CNTs sintetizados a 880 °C (cuadrados), 950 °C (círculos), y 1050 °C (triángulos) a partir de CoPc y FePc (símbolos abiertos y cerrados, respectivamente). El gráfico insertado es una ampliación de la zona de bajas presiones relativas ($p/p_0 < 0.4$).

Los resultados de la Figura 4.19 indican que existen diferencias en la capacidad de adsorción de N_2 de los arreglos de CNTs, dependiendo de la especie metálica del precursor y de la temperatura utilizada en el proceso de síntesis. Sin embargo, la forma de las isothermas de adsorción para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc y CoPc a las distintas temperaturas presenta características similares a las isothermas Tipo II, de acuerdo a la clasificación IUPAC, con un marcado incremento en el volumen de N_2 adsorbido cuando la presión relativa se aproxima a la unidad. Estas características concuerdan con las publicadas en otros trabajos (Yang et al., 2001; Li et al., 2004b; Ovejero et al., 2006). El incremento gradual en la adsorción en el rango de presiones relativas entre 0.05 y 0.80 tiene lugar, en general, en sólidos con una estructura predominantemente mesoporosa (2-50 nm) o macroporosa (> 50 nm). El incremento constante en la adsorción de N_2 está relacionado al fenómeno de adsorción multicapa sobre la superficie de un adsorbato, por ejemplo el incremento gradual en el espesor de N_2 adsorbido y la probable condensación capilar en algunos mesoporos (Li et al., 2004b; Gauden et al., 2006). La adsorción y condensación de N_2 ocurre en el rango de presiones relativas de 0.95 – 1.00, que corresponde a los poros más grandes.

Con el fin de representar las isothermas de adsorción de N_2 y evaluar los valores de área superficial específica (S_{BET}) de los arreglos de los CNTs, se aplicó el modelo de adsorción multicapa desarrollado por Brunauer, Emmett, y Teller (BET), siguiendo el procedimiento convencional que se detalla en el Apéndice I. En todos los casos, los datos experimentales, se ajustaron a una línea recta con un alto coeficiente de correlación ($R^2 > 0.99$) en el rango de presiones relativas desde 0.05 hasta alrededor de 0.30, para el cual el modelo de BET es válido. Los parámetros característicos de este modelo, el volumen de la monocapa y la constante C, se estimaron a partir de los gráficos de BET (ver Figura 4.20) mediante análisis de regresión lineal. Los valores del área superficial específica se calcularon considerando que el área ocupada por una molécula de N_2 es de $16.2 \text{ \AA}^2$; los valores del volumen total de poros (V_T) se obtuvieron a partir de los volúmenes de N_2 adsorbidos a $p/p_0 \sim 0.98$ (Gregg y Sing, 1982). En el Apéndice I se describe con mayor detalle la estimación de los parámetros. Los valores estimados de S_{BET} y V_T se muestran en la Tabla 4.4. El error estándar en todos los casos fue menor al 5%.

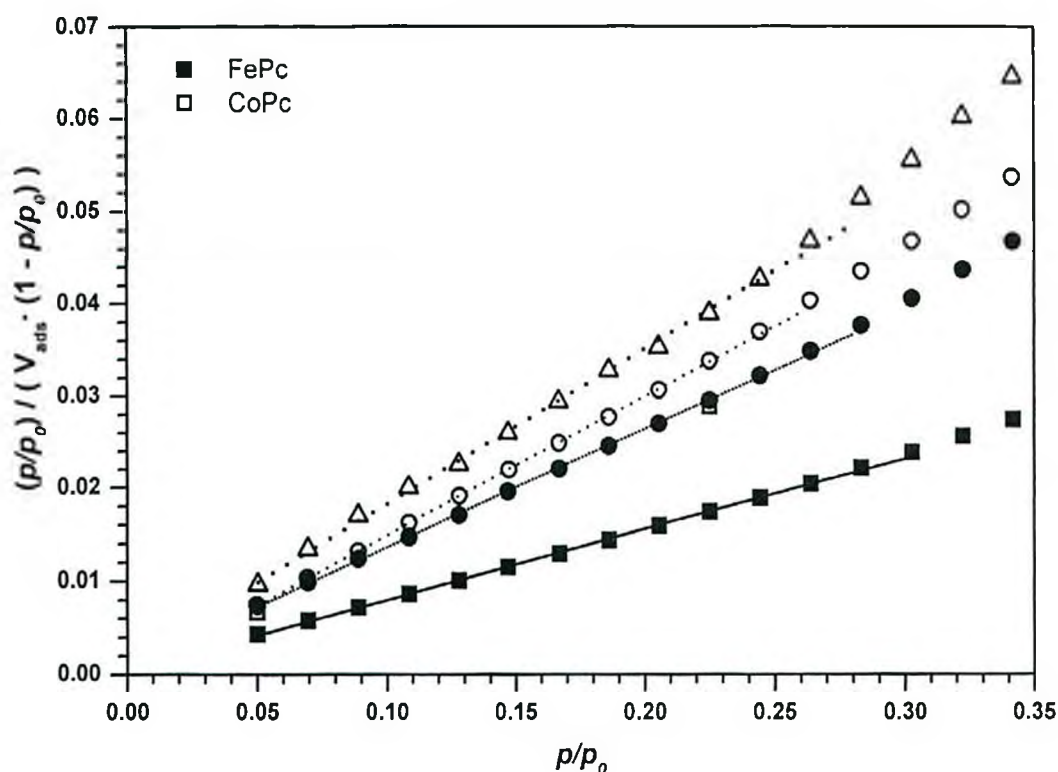


Figura 4.20: Representación de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K (-196°C) para los arreglos de CNTs obtenidas según el procedimiento convencional de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los arreglos auto-alineados de CNTs se sintetizaron a 880 °C (cuadrados), 950 °C (círculos), y 1050 °C (triángulos) a partir de CoPc y FePc (símbolos abiertos y cerrados, respectivamente).

Tabla 4.4: Valores estimados del área superficial BET (S_{BET}) y del volumen total de poros (V_T) para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de ambos precursores a diferentes temperaturas de reacción manteniendo las otras condiciones de operación constantes ($F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[H_2] = 0.50$, $t_R = 60 \text{ min}$)

Precursor	Temperatura (°C)	$S_{BET} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_T \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$
FePc	880	57.0	0.11
	950	33.5	0.06
CoPc	880	33.4	0.06
	950	28.4	0.05
	1050	22.4	0.04

Los resultados de la Tabla 4.4 indican que el incremento de la temperatura de reacción conduce a disminuir el área superficial BET y el volumen total de poro para los arreglos de CNTs sintetizados a partir de ambos precursores. No obstante, el efecto resulta más pronunciado para aquellos sintetizados a partir de FePc. Esta

tendencia puede explicarse en términos de las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs (Figuras 4.2 y 4.3).

La adsorción en arreglos y/o manojos de nanotubos de carbono puede ocurrir en (Agnihotri et al., 2005; Esteves et al., 2009):

- (a) los espacios internos de los nanotubos individuales, definidos por el diámetro interno de los mismos,
- (b) en los espacios intersticiales entre nanotubos vecinos, definidos por el diámetro externo de los mismos,
- (c) en los surcos externos presentes en la superficie periférica donde los nanotubos vecinos se tocan, y
- (d) en la superficie periférica remanente de los CNTs externos que conforman los arreglos.

Un esquema representativo de las cuatro regiones mencionadas puede apreciarse en la Figura 4.21.

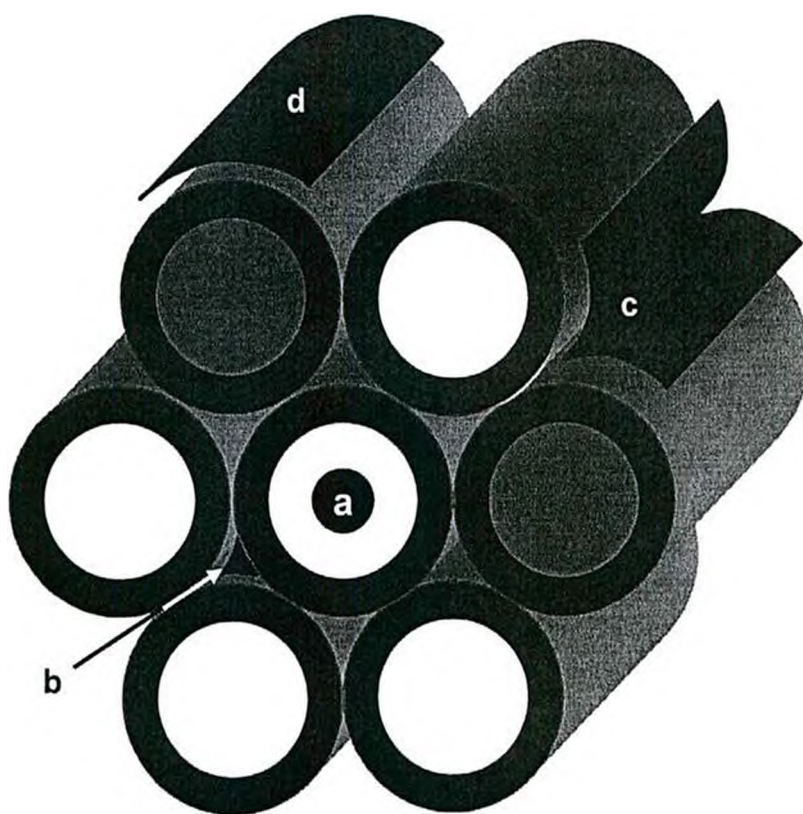


Figura 4.21: Esquema representativo de los posibles sitios en donde tiene lugar la adsorción en un arreglo alineado de CNTs: (a) espacios interiores del nanotubo; (b) espacios intersticiales que se forman entre los nanotubos; (c) surcos externos que se forman entre dos nanotubos periféricos vecinos, y (d) superficie externa remanente de los nanotubos periféricos del arreglo.

Considerando la escasa contribución de los poros de mayor tamaño al área superficial BET, la disminución en la adsorción de N_2 podría atribuirse al mayor diámetro de los nanotubos individuales que conforman los arreglos de CNTs sintetizados al aumentar la temperatura. El aparente aumento de los espacios intersticiales entre nanotubos conjuntamente con la disminución en el número de surcos externos también podría contribuir a dicha tendencia (Yang et al., 2001).

Sin embargo, comparando los resultados obtenidos para la misma temperatura de síntesis, independientemente del precursor utilizado, se encuentra la tendencia inversa; los nanotubos de carbono individuales de menor diámetro no conforman arreglos con una mayor capacidad de adsorción de N_2 . Esto sugiere que el diámetro de los nanotubos individuales no es la principal característica morfológica responsable de la capacidad de adsorción de N_2 de los arreglos. Por lo tanto, la contribución de los espacios intersticiales formados entre nanotubos individuales parece tener mayor importancia, dado que estos intersticios, que a su vez dependen del grado de alineación, son más estrechos que los espacios internos de los nanotubos de carbono sintetizados en las condiciones de operación analizadas. Por consiguiente, los resultados indican que la alineación de los nanotubos de carbono que conforman los arreglos, que resulta determinante sobre los espacios intersticiales entre los nanotubos, es la característica morfológica más influyente sobre la adsorción de N_2 en los arreglos de CNTs sintetizados.

Como puede apreciarse en la Figura 4.3, el empleo de FePc como precursor conduce a arreglos densos conformados por nanotubos de carbono bien alineados cuando la temperatura de síntesis es 880 °C. En cambio, se obtienen arreglos más esparcidos con una reducción en la alineación vertical de los CNTs individuales al aumentar la temperatura de síntesis ($T_R = 950^\circ\text{C}$). Por otra parte, se encuentran diferencias pronunciadas en la morfología de los arreglos de CNTs sintetizados utilizando la ftalocianina de cobalto (II), como precursor, en comparación con aquellos obtenidos a partir de FePc. Como se mencionó con anterioridad, las estructuras de los arreglos sintetizados a partir de CoPc, están conformadas por nanotubos de carbono más dispersos y de menor alineación vertical. Por consiguiente, la alineación parcial que caracteriza a los arreglos de CNTs producidos a partir de CoPc explicaría las menores capacidades de adsorción de N_2 , e incluso el leve efecto que la temperatura de síntesis tiene sobre las mismas (ver Tabla 4.4).

Complementariamente, la Figura 4.22 muestra las isothermas de adsorción de N_2 de los arreglos de CNTs sintetizados a partir de FePc a 880 °C y 950 °C, cuando se rompe la estructura densa de nanotubos alineados. Esta pérdida completa de alineación se logró sometiendo los arreglos auto-alineados sintetizados a dispersión por ultrasonido. Con propósitos comparativos, en la Figura 4.22 también se incluyen las isothermas de adsorción determinadas para los arreglos sintetizados prístinos. En la misma, se evidencia que el volumen de N_2 adsorbido sobre las muestras dispersas por ultrasonido disminuye en todo el rango de presiones relativas, aunque la forma de las isothermas se mantiene similar a las correspondientes a los auto-arreglos bien alineados de CNTs. Por lo tanto, luego de la dispersión por ultrasonido, se obtienen valores significativamente más bajos de área superficial BET y de volumen total de poros. Los valores estimados con un error estándar inferior al 5% se muestran en la Tabla 4.5.

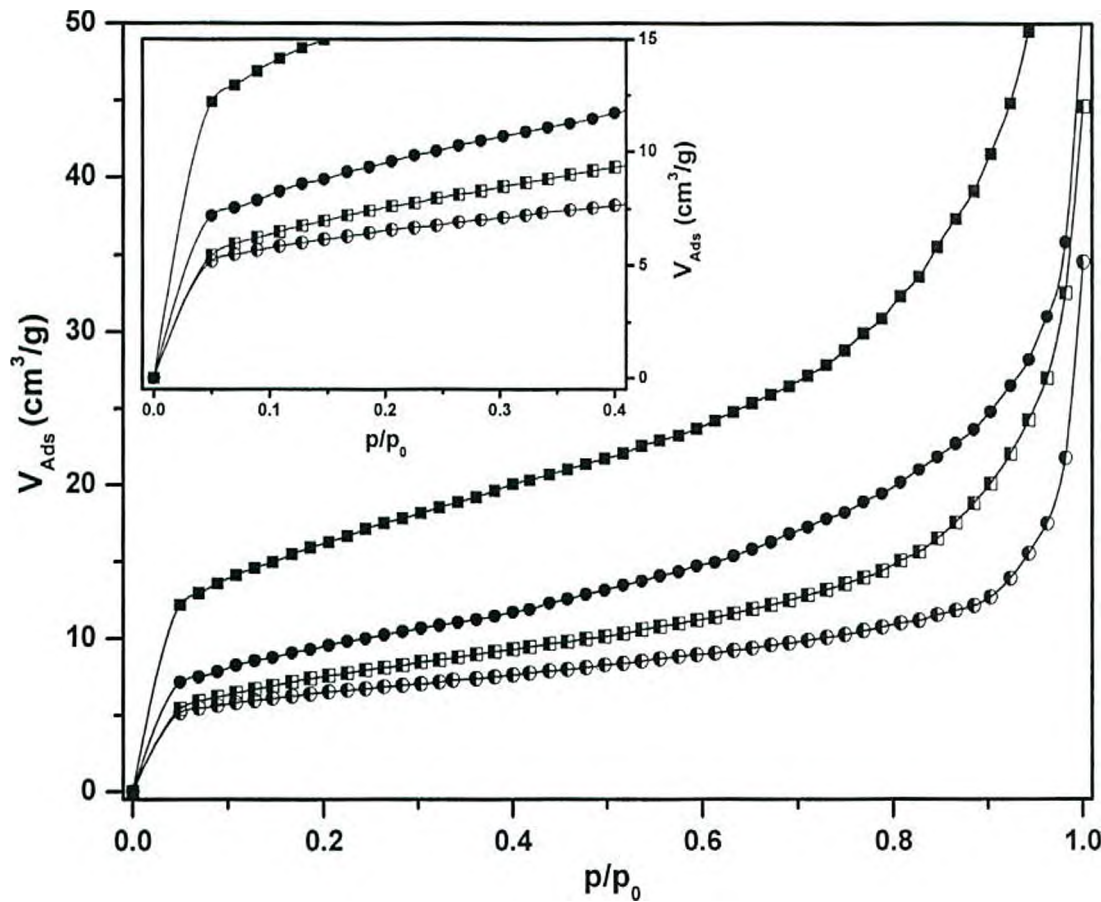


Figura 4.22: Isothermas de adsorción de N_2 a 77K (-196°C) de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a 880 °C (cuadrados) y 950 °C (círculos) a partir de FePc sin tratar y luego de someterlos a dispersión por ultrasonido (cerrados y semiabiertos, respectivamente). El gráfico insertado es una ampliación de la región de bajas presiones relativas ($p/p_0 < 0.4$)

Tabla 4.5: Valores estimados del área superficial BET (S_{BET}) y del volumen total de poros (V_T) para los arreglos de CNTs sintetizados a partir de FePc a diferentes temperaturas de reacción, manteniendo las restantes condiciones de operación constantes ($F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.5$, $t_R = 60 \text{ min}$), luego de la dispersión por ultrasonido.

Temperatura (°C)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_T ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
880	26.7	0.05
950	22.1	0.03

Como puede apreciarse en la micrografía SEM de la Figura 4.23, la dispersión por ultrasonido conduce a una fuerte pérdida de la alineación original de los arreglos sintetizados a 880 °C, resultando en una estructura bidimensional con orientación aleatoria de los nanotubos de carbono que la conforman. Este resultado es consistente con la disminución pronunciada en la capacidad de adsorción de N_2 determinada para estas estructuras aleatorias y puede atribuirse a la drástica reducción de los espacios intersticiales y surcos externos que caracterizan a los arreglos auto-alineados verticalmente obtenidos a 880 °C.

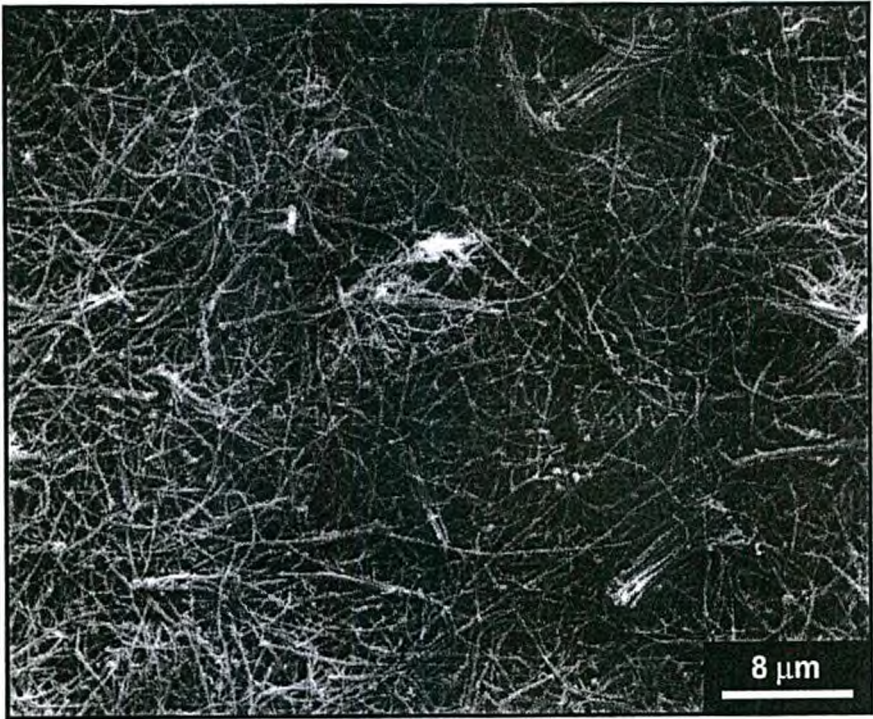


Figura 4.23: Imagen SEM de los arreglos de CNTs sintetizados a partir de FePc a 880 °C luego de la dispersión por ultrasonido.

4.4 - Influencia de la temperatura de síntesis sobre las características superficiales de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc y de los CNTs individuales, determinadas mediante adsorción de Kr a 77 K

En la Figura 4.24 se muestran las isothermas de adsorción de Kr (77 K) para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de la ftalocianina de hierro (II) para temperaturas de reacción de 895°C y 950°C y tiempo de reacción de 90 minutos. El volumen de Kr adsorbido, medido en condiciones estándar de presión y temperatura (STP), por unidad de masa de los arreglos de CNTs (V_{ads}), se representa en función de la presión parcial del gas (p/p_0), donde p es la presión de equilibrio, y p_0 , la presión de saturación del adsorbato a 77 K (-196 °C).

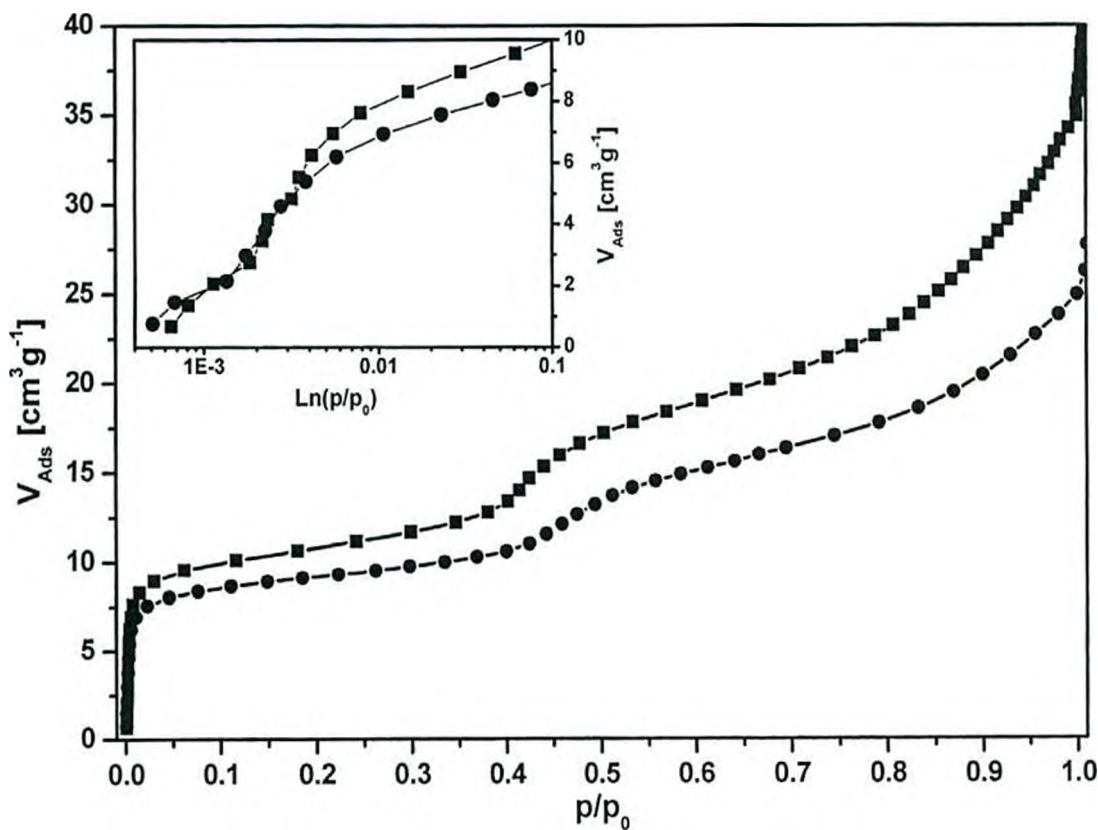


Figura 4.24: Isothermas de adsorción de Kr a 77K (-196°C) para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a 895 °C (cuadrados) y 950 °C (círculos) a partir de FePc. El gráfico insertado muestra la región correspondiente al primer escalón ($p/p_0 < 0.1$) en escala logarítmica de presiones relativas.

La forma de las isothermas para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a ambas temperaturas presenta características similares a las isothermas Tipo VI (escalonadas), de acuerdo a la clasificación IUPAC. En el caso de sólidos

con un alto grado de cristalinidad, la adsorción se produce por el llenado de las capas a determinados valores de presiones relativas ($p_{r(ads)}$), notándose un incremento abrupto en el volumen adsorbido en un pequeño rango de presiones alrededor de cada $p_{r(ads)}$ (Bougrine et al., 2002; Babaa et al., 2004). Cuando el sólido posee un menor grado de cristalinidad, el incremento de adsorción es menos abrupto, extendiéndose, por consiguiente, el rango de presiones relativas para el cual ocurre el incremento. Cuando el sólido posee una cristalinidad muy baja, el ensanchamiento es tal que, el incremento en la adsorción se produce en todo el rango de presiones relativas ($0 < p/p_0 < 1$), enmascarando el incremento de adsorción escalonado (Krätschmer et al., 1999)

La forma escalonada de las isothermas de la Figura 4.24 sugiere, entonces, que los arreglos auto-alineados de CNTs poseen un alto grado de cristalinidad. Los resultados indican que la primera monocapa se completa en el rango inferior de presiones relativas ($p/p_0 < 0.3$), mientras que la segunda lo hace en el rango medio ($0.35 < p/p_0 < 0.65$); finalmente, cuando la presión relativa se aproxima a la unidad ($0.80 < p/p_0 < 1$), la adsorción de la tercera capa y la condensación de Kr ocurren simultáneamente. En concordancia con la tendencia para las isothermas de adsorción de N_2 , se observa una disminución en el volumen adsorbido de Kr en todo el rango de presiones relativas para los arreglos obtenidos al incrementar la temperatura de síntesis.

Se aplicó el modelo de BET en la zona del primer escalón, siguiendo el procedimiento convencional, a fin de estimar el valor del área superficial específica (S_{BET}), considerando que el área ocupada por una molécula de Kr es igual a $14.7 \text{ \AA}^2$ (Gregg y Sing, 1982). Los valores obtenidos del área BET, conjuntamente con aquellos estimados a partir de las isothermas que se presentan en la Figura 4.25, se muestran en la Tabla 4.6 (en todos los casos el error estándar es del 5%). En la Figura 4.25 se ilustran las isothermas de adsorción de Kr de los arreglos de CNTs que sufrieron una completa pérdida de alineación como consecuencia de la dispersión ocasionada por aplicación de ultrasonido (ver Figura 4.23).

Como se observa en la Figura 4.25, la isoterma correspondiente a las muestras de CNTs sintetizados a una temperatura de reacción de 895°C presenta características similares a las isothermas escalonadas (Tipo VI, según IUPAC). En cambio, la isoterma para los CNTs sintetizados a 950°C muestra características similares a las isothermas de Tipo II, según la clasificación de IUPAC.

Tabla 4.6: Valores estimados del área superficial BET (S_{BET}) a partir de las isotermas de adsorción de Kr para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc a 895 °C y 950° ($F_T = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $[\text{H}_2] = 0.5$, $t_R = 90 \text{ min}$), antes y después de la dispersión por ultrasonido.

Temperatura de Síntesis	Arreglo de CNTs	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}]$
895 °C	Prístinos	35.0
	Dispersos por ultrasonido	30.0
950 °C	Prístinos	34.3
	Dispersos por ultrasonido	23.4

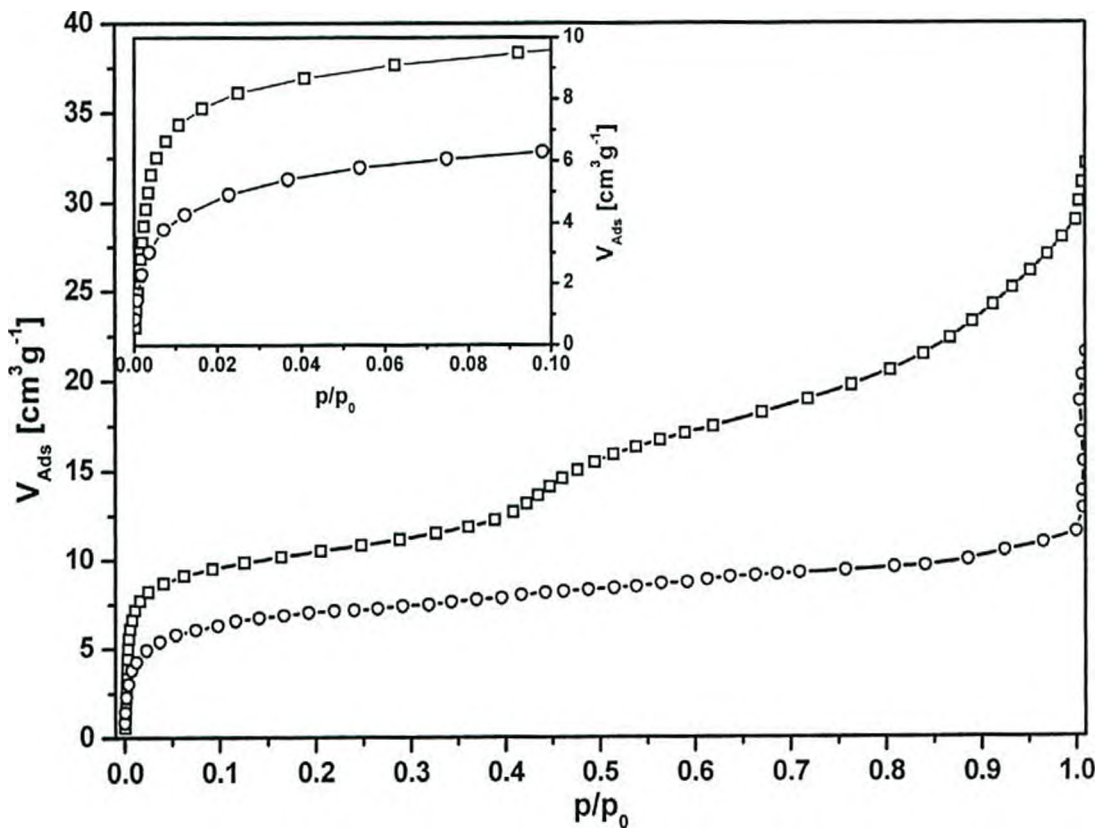


Figura 4.25: Isotermas de adsorción de Kr a 77K (-196°C) para los arreglos de CNTs sintetizados a 895 °C (cuadrados) y 950 °C (círculos) a partir de FePc, luego de someterlos a dispersión por ultrasonido. El gráfico insertado muestra la región correspondiente al primer escalón ($p/p_0 < 0.1$).

Como puede apreciarse en la Tabla 4.6, la diferencia en los valores de S_{BET} para los arreglos de CNTs sintetizados a 895 °C, prístinos y dispersos por ultrasonido, es menos marcada en comparación a la observada a partir de la

adsorción de N_2 para los arreglos obtenidos a una temperatura similar (880 °C). En consecuencia, estos resultados sugieren que los espacios intersticiales y los surcos externos de los CNTs en los arreglos (Figura 4.21), que dependen del grado de alineación de los nanotubos individuales, no contribuyen de modo predominante a la adsorción de Kr. La diferencia en los valores de S_{BET} para los arreglos sintetizados a 950 °C, antes y después de la sonicación, también aporta evidencias en esta dirección. La ausencia del segundo escalón en la isoterma determinada para la muestra sintetizada a 950 °C (Figura 4.25) podría deberse a la sinterización parcial de los CNTs durante la evaporación del solvente empleado para la dispersión por ultrasonido. Esta también conduciría a reducir los espacios entre los nanotubos, los cuales sólo podrían ser llenados por una monocapa del adsorbato.

4.5 – Influencia de la temperatura de síntesis y de la especie metálica del precursor sobre la estabilidad térmica de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados.

Las Figuras 4.26(a-c) y 4.27(a-c) muestran, respectivamente, curvas termogravimétricas (TGA) y termogravimétricas diferenciales (DTGA) típicas, obtenidas en condiciones oxidantes ($[O_2] = 10\% \text{ v/v}$), para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc y CoPc y diferentes temperaturas de reacción, manteniendo constantes las restantes condiciones de operación. En las figuras, las fracciones másicas (eje-y izquierdo) están representadas en función de la temperatura de operación de la termobalanza, desde 50 °C hasta 950 °C. Las mismas están dadas por el cociente m/m_0 , donde m , m_0 son las masas instantáneas e iniciales, respectivamente. Los perfiles de DTGA se obtienen derivando las curvas fracción másica- tiempo, y representando los valores correspondientes en función de la temperatura (eje-y derecho).

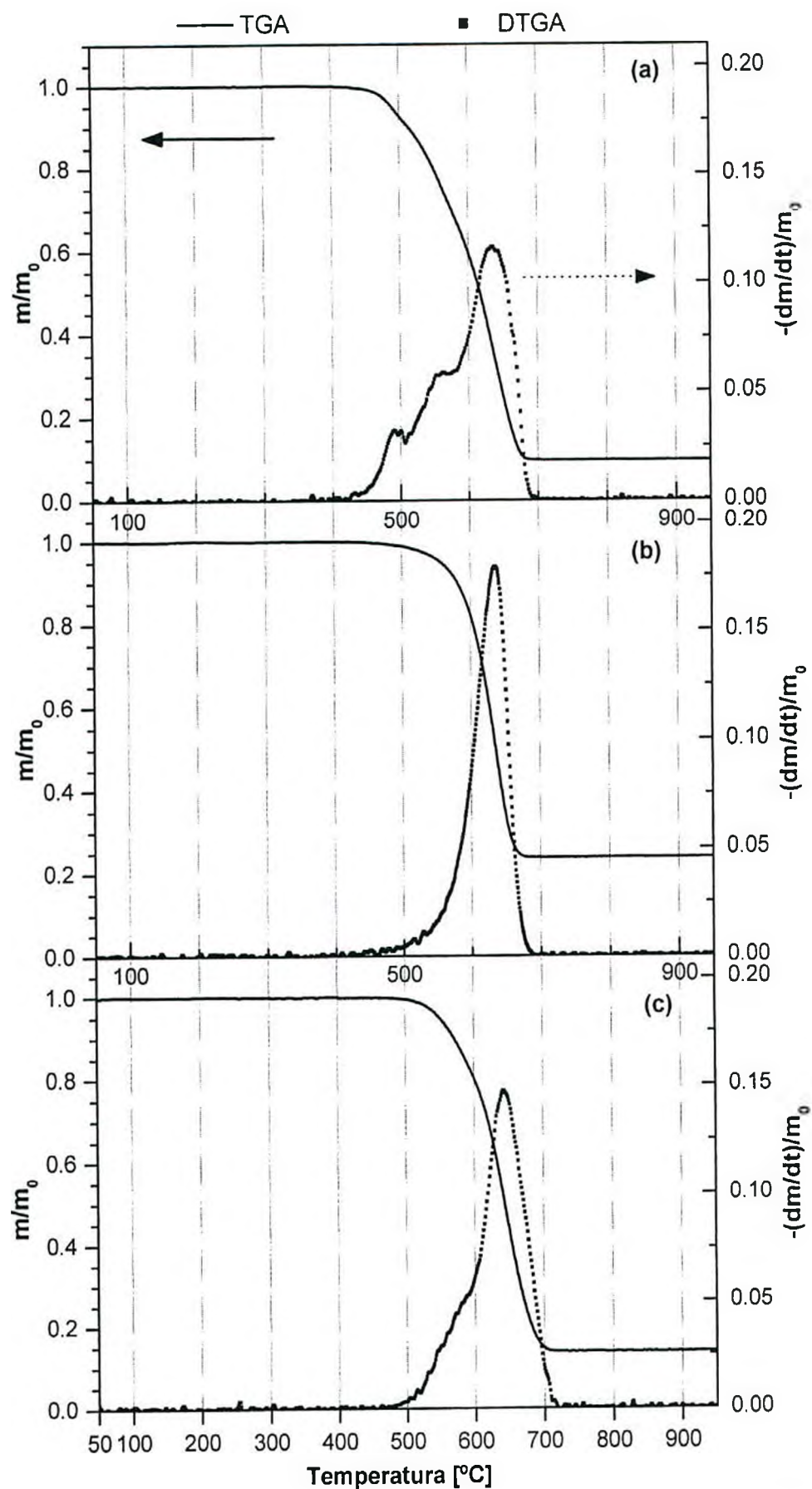


Figura 4.26: Efecto de la temperatura de reacción sobre el comportamiento térmico de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes. $T_R =$ (a) 880°C , (b) 950°C , (c) 1050°C .

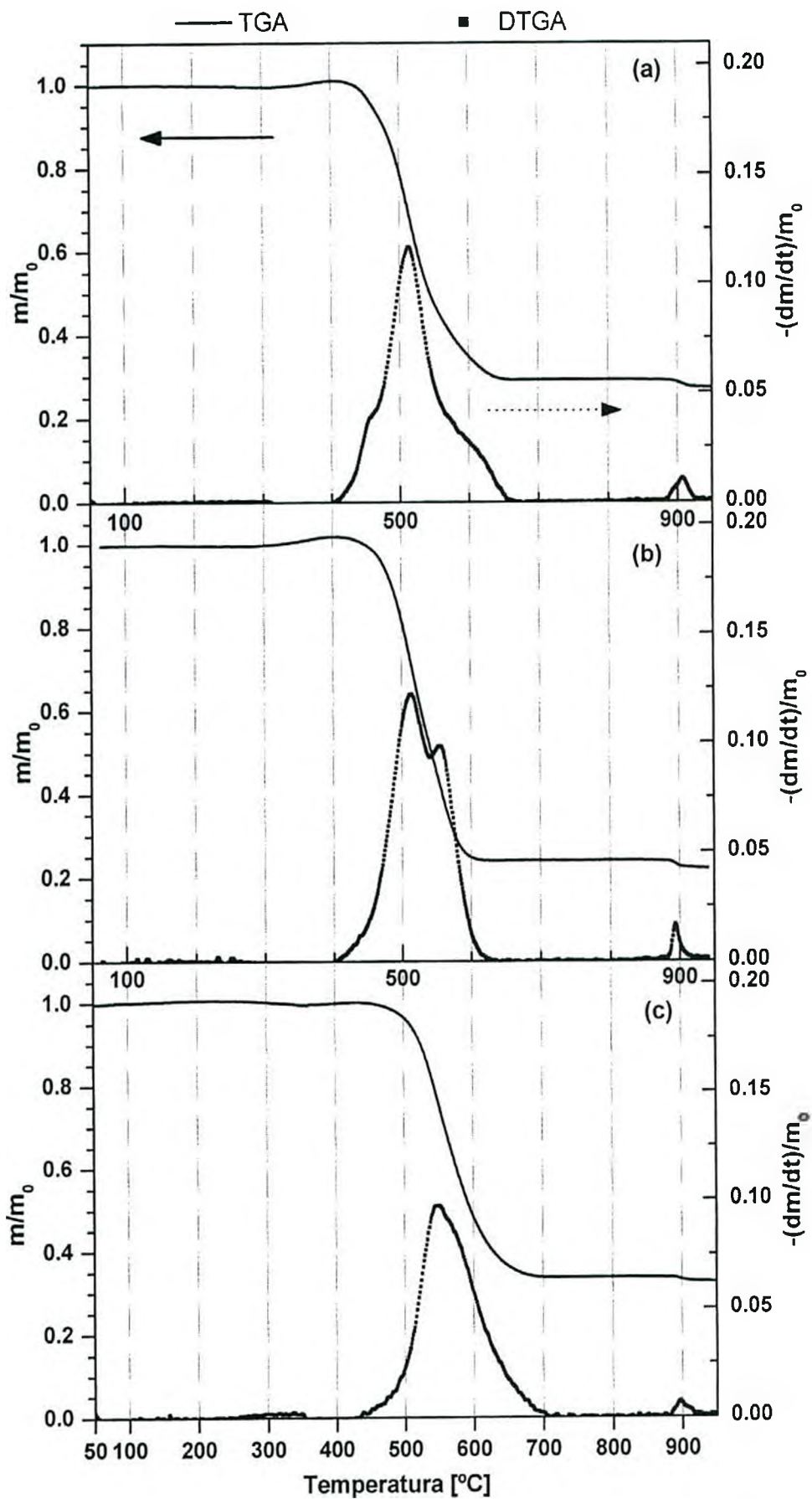


Figura 4.27: Efecto de la temperatura de reacción sobre el comportamiento térmico de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes.
 T_R = (a) 880 °C, (b) 950°C, (c) 1050°C.

Las curvas de TGA y los perfiles de DTGA para los arreglos de CNTs sintetizados a partir de cada uno de los precursores (Figuras 4.26 y 4.27), indica que, independientemente de la especie metálica del compuesto organo-metálico, un incremento en la temperatura de síntesis conduce a CNTs térmicamente más estables; esto se evidencia en el desplazamiento de la caída abrupta de la fracción másica y los perfiles de DTGA hacia temperaturas más altas. Asimismo, el pequeño incremento en las fracciones másicas que se observa en la Figura 4.27 puede atribuirse a la oxidación de las nanopartículas de Co, produciéndose probablemente óxido de cobalto (Co_3O_4). Cabe mencionar que el Co_3O_4 se mantiene estable hasta temperaturas cercanas a los 850 °C, puesto que a mayores temperaturas se produce la descomposición del mismo en CoO ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3 \text{CoO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) (Fisher and Tannhauser, 1964; Grimley et al., 1966). Esto también explicaría el pequeño pico que se observa alrededor de 900 °C en los perfiles de DTGA de la Figura 4.27.

A partir del análisis anterior, se infiere que, para las temperaturas de reacción investigadas, los arreglos de CNTs obtenidos a partir de FePc son térmicamente más estables que aquellos sintetizados a partir de CoPc, teniendo en cuenta que, para la misma temperatura de reacción, la caída abrupta de la fracción másica y los perfiles de DTGA tienen lugar a temperaturas más altas.

4.6 - Influencia de los post-tratamientos de purificación sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados.

La Figura 4.28(a-c) muestra comparativamente micrografías TEM representativas de los CNTs individuales que conforman los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de FePc, prístinos y luego de someterlos a la etapa de oxidación y subsiguiente tratamiento ácido. Asimismo, en la Figura 4.29(a-c) se presentan micrografías TEM representativas de los CNTs sintetizados a partir de CoPc, sin tratar y sometidos a los mismos post-tratamientos mencionados previamente.

Las características morfológicas de los arreglos de CNTs sintetizados a partir de ambos precursores a la temperatura de 895 °C durante un tiempo total de reacción de 90 minutos, permanecen sin modificaciones considerables luego que los

mismos fueran sometidos a oxidación en fase gaseosa y posterior tratamiento ácido. No obstante, algunos CNTs individuales muestran indicios de ciertas variaciones estructurales.

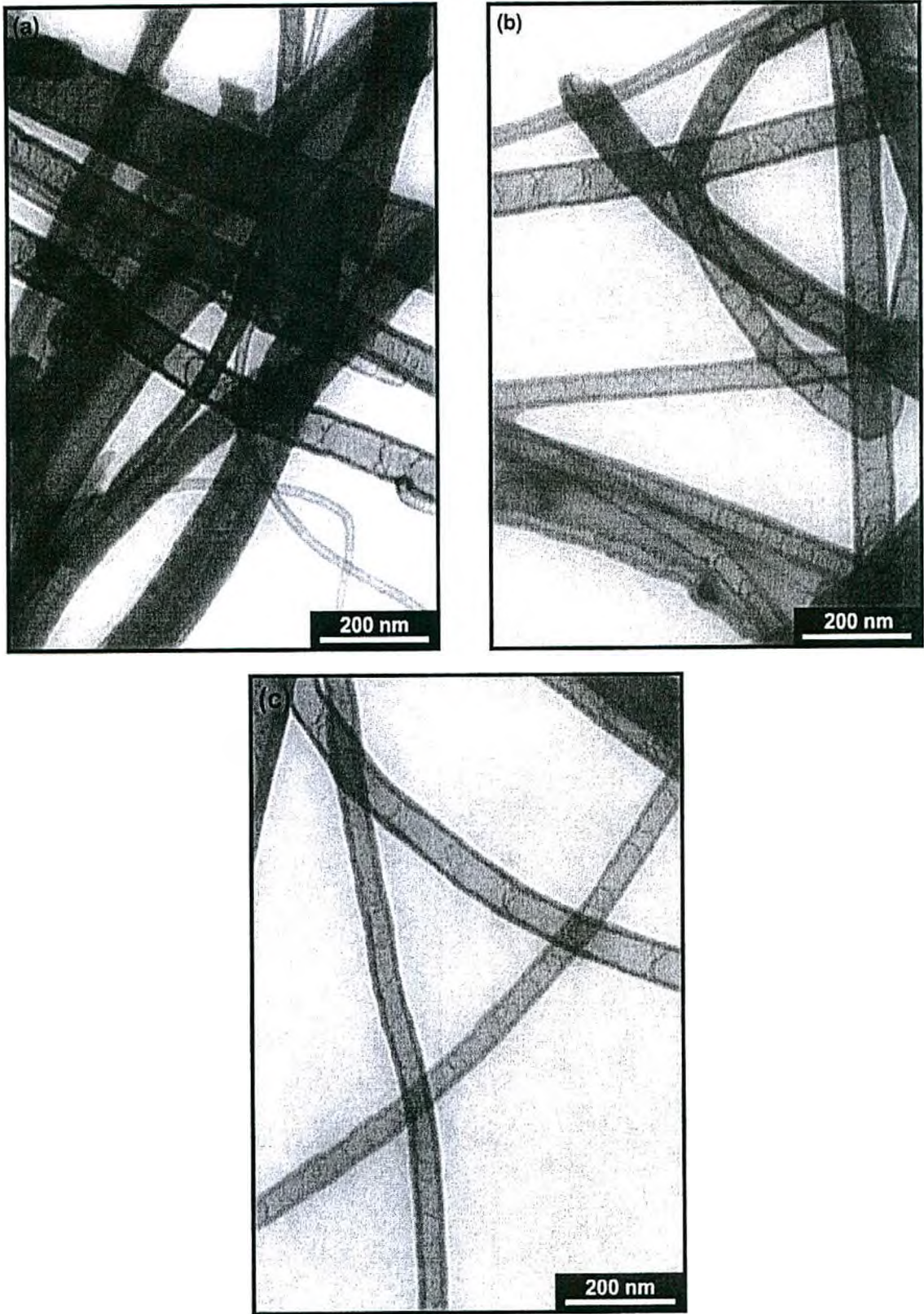


Figura 4.28: Imágenes TEM de los nanotubos individuales que conforman los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de FePc a 895 °C: (a) CNTs prístinos, (b) CNTs sometidos a la etapa de oxidación parcial en fase gaseosa, y (c) post-tratados con ácido para remoción de las impurezas.

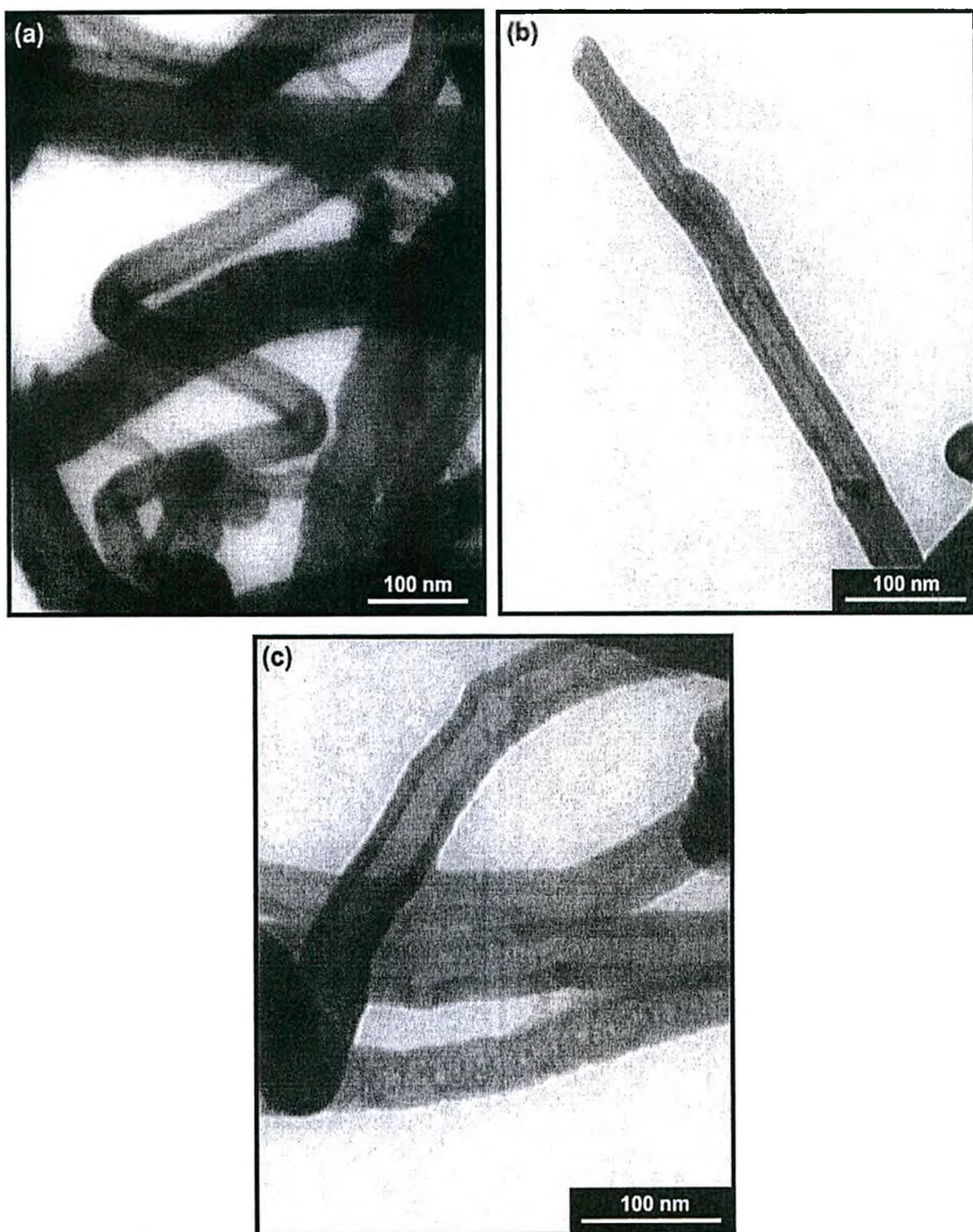


Figura 4.29: Imágenes TEM de los nanotubos individuales que conforman los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de CoPc a 895 °C: (a) CNTs prístinos, (b) CNTs sometidos a la etapa de oxidación parcial en fase gaseosa, y (c) post-tratados con ácido para remoción de las impurezas.

La comparación de las imágenes TEM de los CNTs individuales sintetizados a partir de FePc y CoPc, sin aplicar post-tratamientos (Figuras 4.28a y 4.29a, respectivamente) con aquellas de los nanotubos sometidos a procesos posteriores (Figuras 4.28b-c, y 4.29b-c, respectivamente) aporta información sobre la efectividad de los tratamientos aplicados, indicando que éstos resultaron satisfactorios. Además, como se puede apreciar en las imágenes TEM de las Figuras 4.28(b-c) y 4.29(b-c), algunos de los CNTs muestran ciertas señales que resultan de la remoción de las nanopartículas catalíticas, así como grietas y/o consumo parcial de las paredes de los nanotubos. No obstante, cabe destacar que no se encontraron variaciones significativas en los diámetros promedios internos y externos de los CNTs sintetizados, estimados a partir de las micrografías TEM, aún luego de aplicar la secuencia completa de post-tratamientos.

Por otra parte, la Figura 4.30 muestra el efecto de los post-tratamientos sobre la morfología estructural de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc a 895°C mediante el análisis SEM. A partir de la comparación de las imágenes, se puede inferir que la etapa de oxidación en fase gaseosa (Figura 4.30b), y el tratamiento ácido posterior, para la remoción de las impurezas metálicas oxidadas, previamente a la dispersión por ultrasonido (Figura 4.30c), no altera de manera pronunciada el grado de alineación de los nanotubos individuales que conforman los arreglos. En la Figura 4.30d, se observa la estructura bidimensional típica de la muestra con una gran pérdida de alineación de los nanotubos que la conforman, luego de la etapa de dispersión por ultrasonido. Asimismo, en la Figura 4.30b, se aprecian puntos brillantes, en los nanotubos que conforman los arreglos auto-alineados después de ser sometidos a la etapa de oxidación en fase gaseosa; éstos son característicos de las nanopartículas de óxido del metal catalizador, según se pudo confirmar mediante análisis dispersivo de energía (EDS) (Figura 4.31). En las micrografías SEM correspondientes a los arreglos de CNTs oxidados sometidos a tratamiento ácido y posterior dispersión por ultrasonido (partes (c) y (d) de la Figura 4.30, respectivamente), no se aprecian dichos puntos, señalando que el tratamiento de remoción de las nanopartículas metálicas oxidadas es efectivo. Además, como se observa en la micrografía SEM de la Figura 4.30e, el tratamiento térmico de recocido no conduce a cambios morfológicos pronunciados en el arreglo auto-alineado de CNTs.

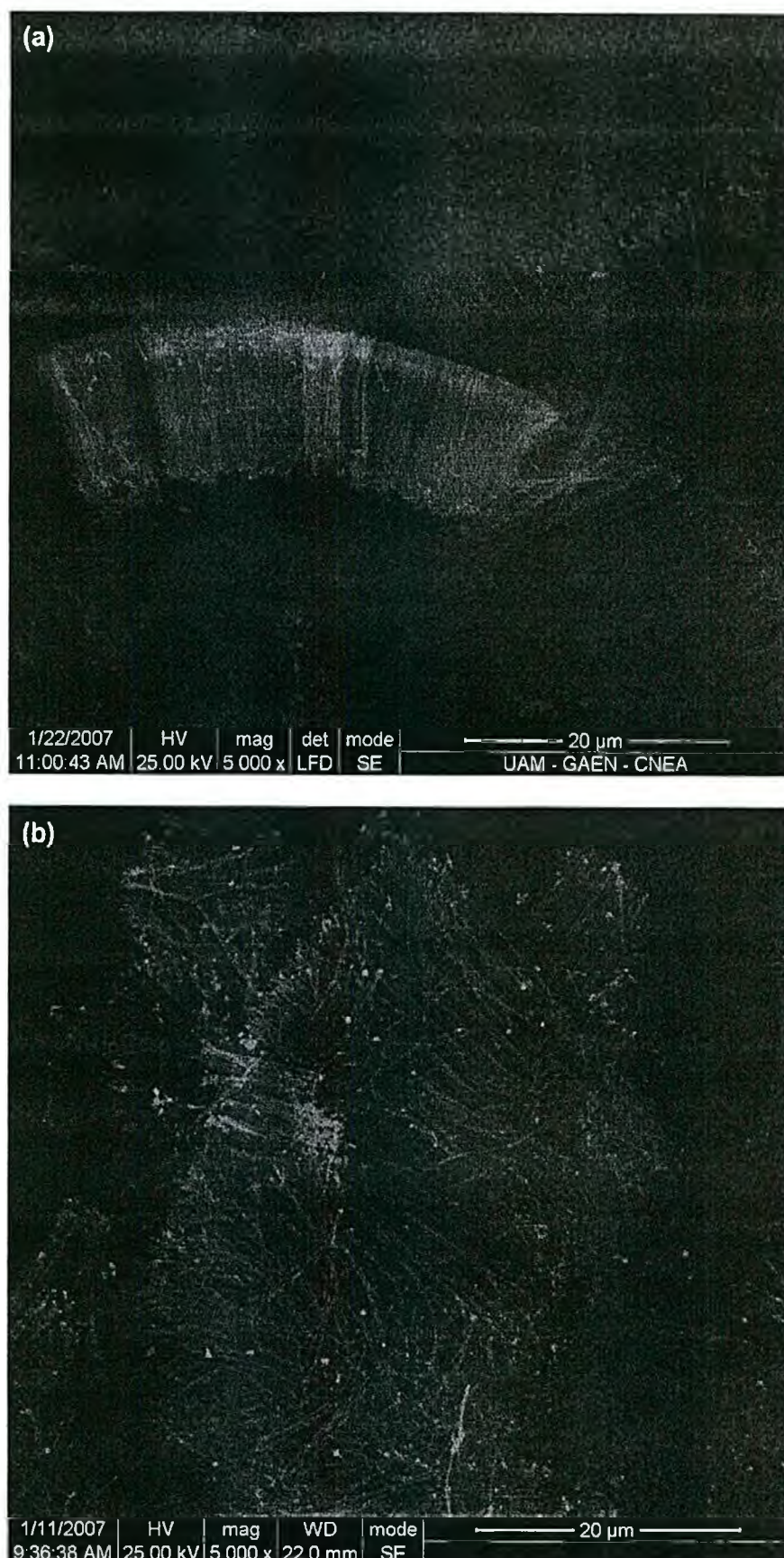


Figura 4.30: Imágenes SEM de los los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de FePc a 895 °C: (a) arreglos auto-alineados de CNTs prístinos, (b) CNTs sometidos a la etapa de oxidación parcial en fase gaseosa, (c) post-tratados con ácido para remoción de las impurezas, y (d) dispersión final por ultrasonido; (e) arreglos auto-alienados sometidos al tratamiento térmico de recocido.

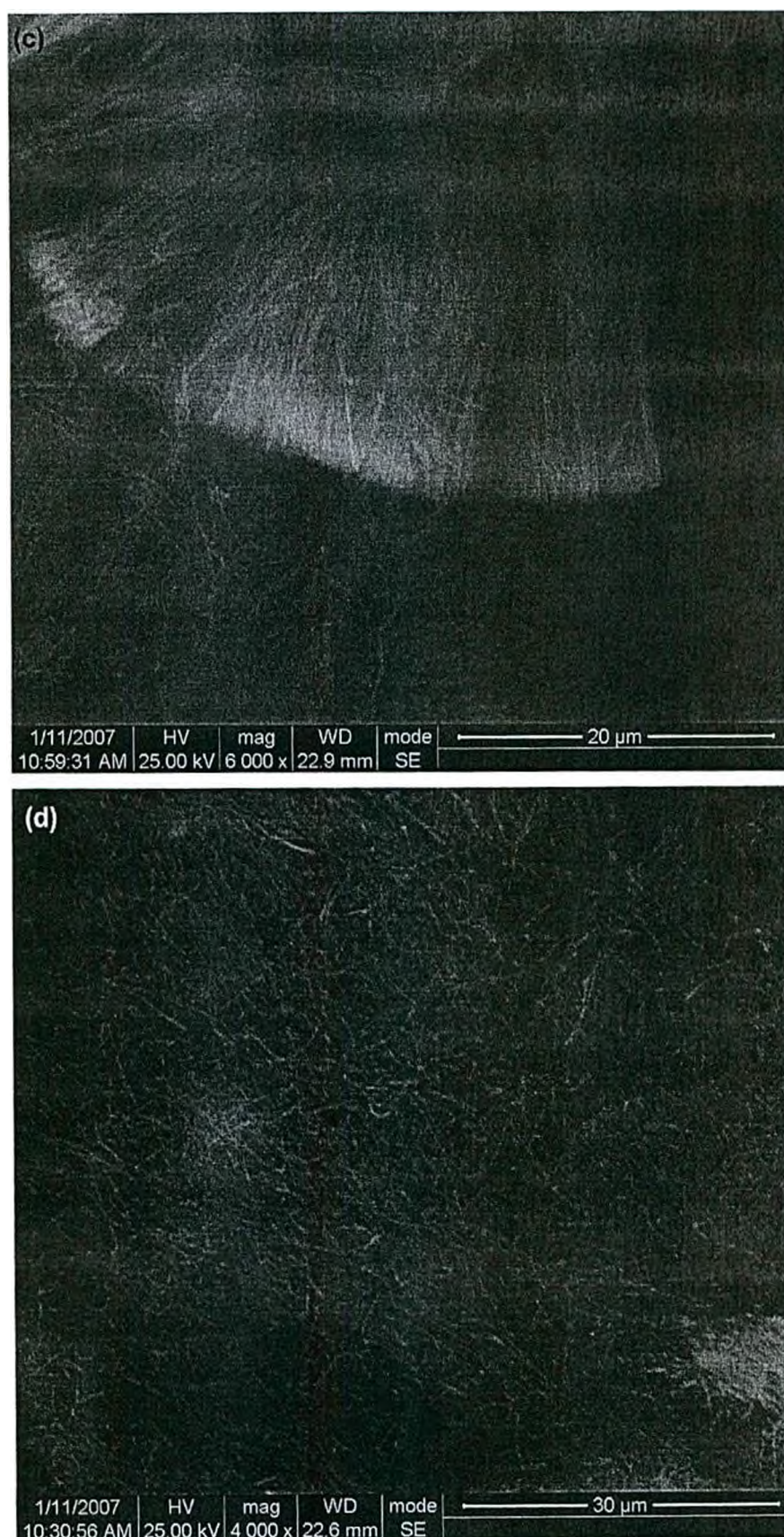


Figura 4.30: (Cont.) Imágenes SEM de los los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de FePc a 895 °C: (a) arreglos auto-alineados de CNTs prístinos, (b) CNTs sometidos a la etapa de oxidación parcial en fase gaseosa, (c) post-tratados con ácido para remoción de las impurezas, y (d) dispersión final por ultrasonido; (e) arreglos auto-alienados sometidos al tratamiento térmico de recocido.

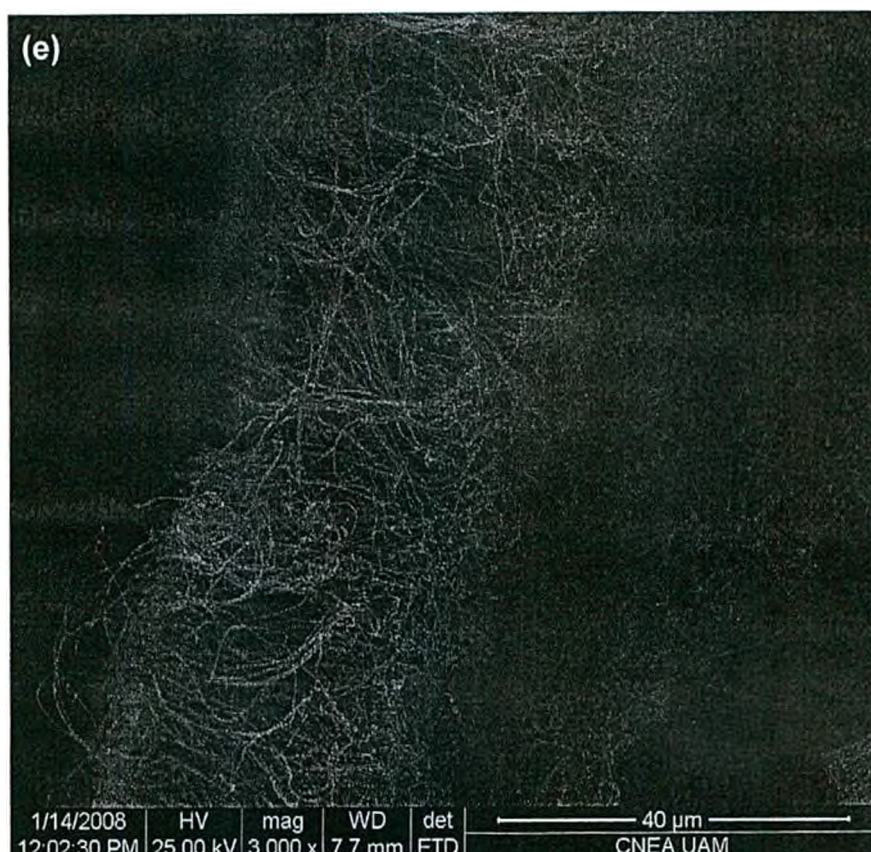


Figura 4.30: (Cont.) Imágenes SEM de los los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de FePc a 895 °C: (a) arreglos auto-alineados de CNTs prístinos, (b) CNTs sometidos a la etapa de oxidación parcial en fase gaseosa, (c) post-tratados con ácido para remoción de las impurezas, y (d) dispersión final por ultrasonido; (e) arreglos auto-alienados sometidos al tratamiento térmico de recocido.

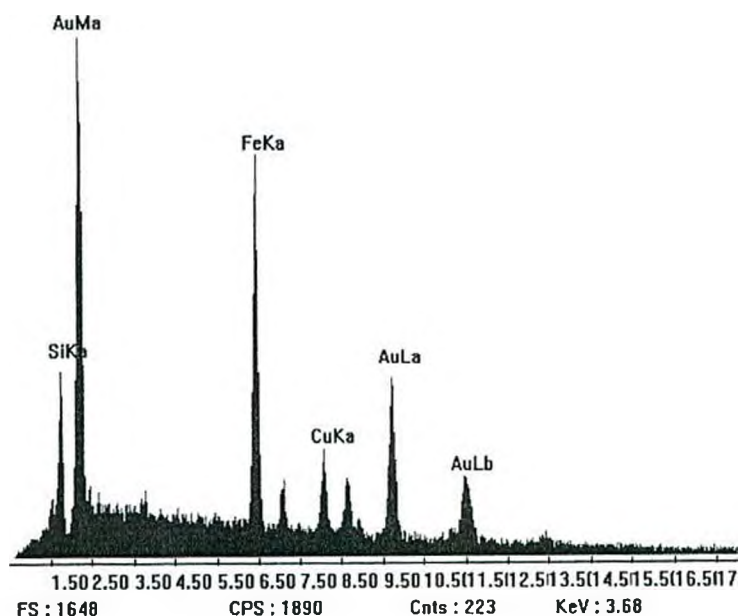


Figura 4.31: Espectro obtenido a partir del análisis dispersivo de energía (EDS) de los arreglos de CNTs sometidos a la etapa de oxidación en fase gaseosa (Figura 4.30b).

4.7 - Influencia de los postratamientos de purificación sobre las características superficiales de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados y de los CNTs individuales, determinadas mediante adsorción de N_2 a 77K

Las isothermas de adsorción de N_2 para los arreglos de CNTs sintetizados a partir de FePc a 895 °C para un tiempo total de reacción de 90 minutos, luego de someterlos a los post-tratamientos secuenciales para su purificación, se ilustran en la Figura 4.32. A fin de comparar el efecto de los post-tratamientos sobre la adsorción de N_2 de los arreglos de CNTs, también se incluye en esta figura la isoterma correspondiente a la muestra de nanotubos prístinos. Además, se muestra la isoterma determinada para los arreglos auto-alineados originales de CNTs sometidos al tratamiento térmico de recocido.

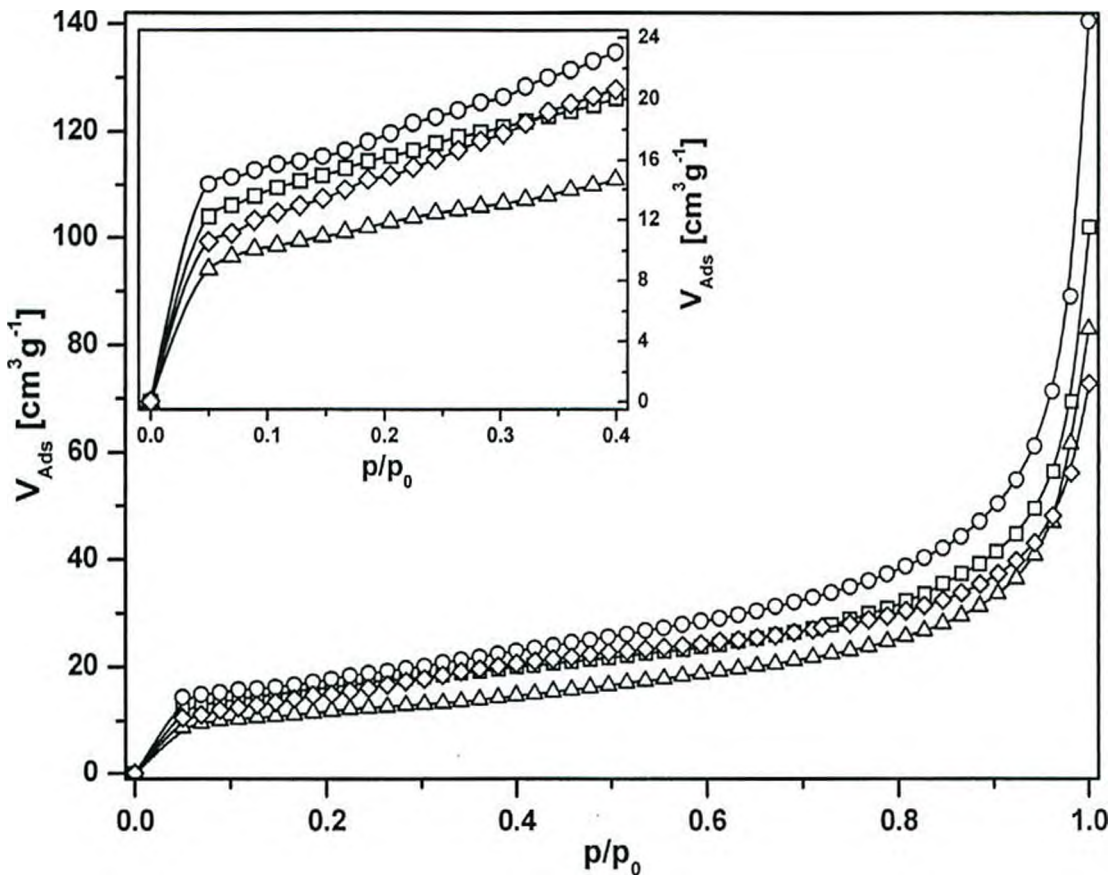


Figura 4.32: Isothermas de adsorción de N_2 a 77K (-196°C) de los arreglos de CNTs sintetizados a 895 °C a partir de FePc, auto-alineados originales (cuadrados), sometidos a la etapa de oxidación (círculo), y posteriormente tratados con ácido para remoción de impurezas (triángulo), y originales tratados mediante recocido térmico (rombo). El gráfico insertado es una ampliación de la región de bajas presiones relativas ($p/p_0 < 0.4$).

Por otra parte, las isothermas de adsorción de N_2 para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc para las mismas condiciones de operación ($T_R=895\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_R = 90\text{ min}$), y sujetos a la misma secuencia de postratamientos que los derivados de FePc, se representan en la Figura 4.33. Con fines comparativos, se incluye la isoterma de adsorción correspondiente a la muestra de CNTs prístinos.

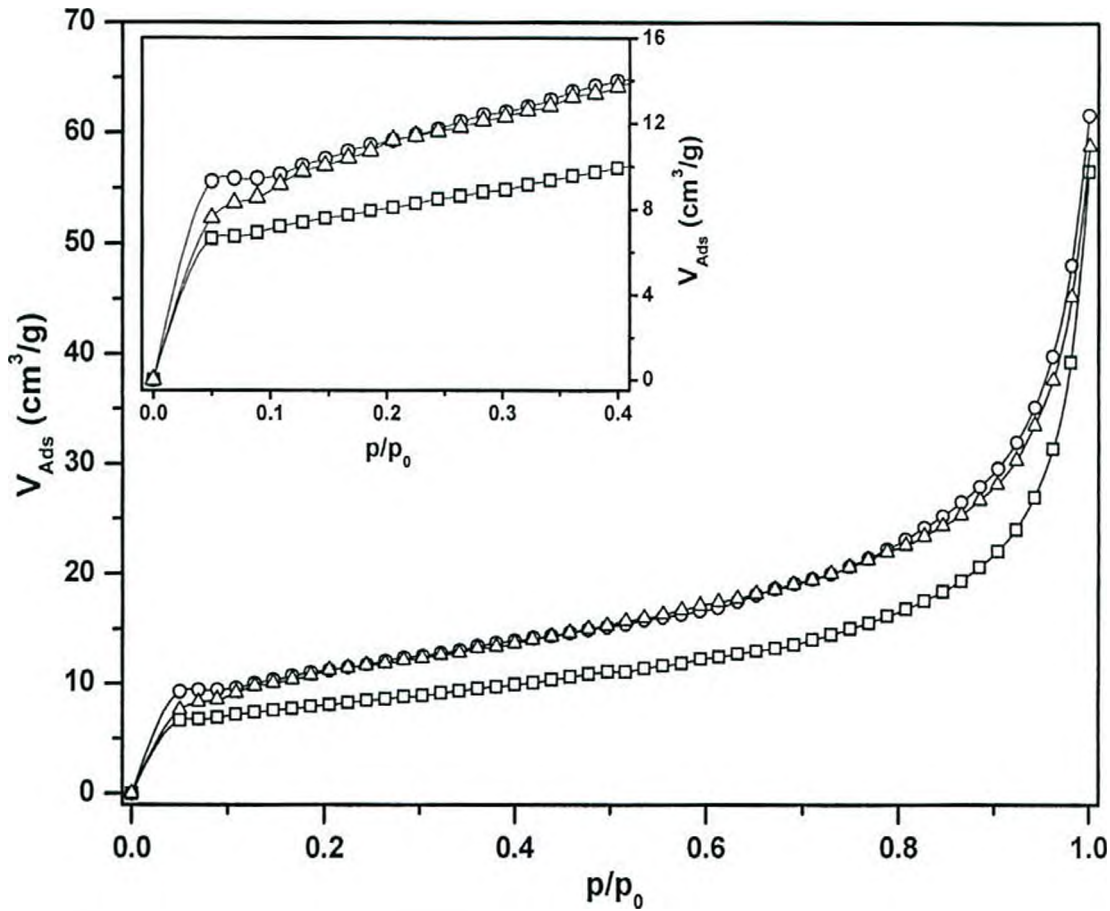


Figura 4.33: Isothermas de adsorción de N_2 a 77K (-196°C) de los arreglos de CNTs sintetizados a $895\text{ }^{\circ}\text{C}$ a partir de CoPc, auto-alineados prístinos (cuadrados), sometidos a la etapa de oxidación (círculo), y posteriormente tratados con ácido para remoción de impurezas (triángulo). El gráfico insertado es una ampliación de la región de bajas presiones relativas ($p/p_0 < 0.4$).

Como puede apreciarse en la Figura 4.32, aunque los post-tratamientos modifican el volumen de N_2 adsorbido por cada una de la muestras, la forma de las isothermas permanece similar a aquella determinada para los arreglos auto-alineados originales. La oxidación de los arreglos conduce a aumentar la capacidad de adsorción de N_2 en todo el rango de presiones relativas, indicando la creación de nuevos sitios de adsorción activos, accesibles a las moléculas de N_2 y/o a la apertura de poros pre-existentes, que contribuyen a incrementar significativamente el volumen de N_2 adsorbido. Los valores de área superficial específica BET y el

volumen total de poros, estimados por el mismo procedimiento señalado en subsecciones anteriores, se informan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Valores estimados del área superficial BET (S_{BET}) y del volumen total de poros (V_T) para los arreglos auto-alineados originales de CNTs sintetizados a partir de FePc y CoPc, a 895°C para un tiempo total de reacción de 90 minutos, y sometidos a la serie de postratamientos.

Precursor	Arreglo de CNTs	$S_{BET} [m^2/g]$	$V_T [cm^3/g]$
FePc	Prístinos	54.6	0.11
	Oxidados	62.5	0.14
	Oxidados y tratados c/ácido + dispersados por ultrasonido	41.1	0.10
	Recocidos (térmicamente)	55.8	0.09
CoPc	Prístinos	27.8	0.06
	Oxidados	39.0	0.07
	Oxidados y tratados c/ácido + dispersados por ultrasonido	39.7	0.07

En base a los datos detallados en la Tabla 4.7, se encuentra que, independientemente del precursor empleado en la síntesis, los parámetros superficiales estimados para los arreglos auto-alineados aumentan luego de la etapa de oxidación. Analizando en detalle las isotermas de adsorción de N₂ para las muestras de CNTs sometidas a la etapa de oxidación, se puede apreciar que el volumen adicional adsorbido es proporcional al volumen de N₂ adsorbido por la muestra original a la misma presión relativa, independientemente de la especie metálica del compuesto utilizado como precursor (Figura 4.34). Esto indica que el aumento en la capacidad de adsorción de N₂ de las muestras oxidadas se debería, principalmente, a un incremento de la superficie expuesta, con las mismas características texturales de los arreglos de nanotubos prístinos, tales como las superficies internas de los CNTs (indicadas por *a* en la Figura 4.21).

A su vez, el tratamiento ácido aplicado para remover las nanopartículas de óxido del metal catalizador, parece influir de manera diferente sobre las propiedades de los arreglos de CNTs obtenidos a partir de cada precursor. Los resultados de la

Tabla 4.6 muestran que, si bien el tratamiento ácido aplicado sobre las muestras oxidadas de CNTs obtenidos utilizando FePc como precursor conduce a una disminución de la capacidad de adsorción de N_2 , el mismo post-tratamiento no parece incidir sobre la capacidad de la muestra oxidada de CNTs sintetizados a partir de CoPc. Sin embargo, cabe destacar que luego de la etapa de oxidación, y del tratamiento ácido de remoción de las nanopartículas de óxido del metal catalizador, con la sub-siguiente etapa de dispersión por ultrasonido, la morfología del arreglo resultante corresponde a una estructura bidimensional conformada por nanotubos de carbono alineados de manera aleatoria (ver Figura 4.30d). Por lo tanto, es razonable que las propiedades de adsorción de N_2 sean similares, independientemente del precursor utilizado para la síntesis de los arreglos auto-alineados prístinos, como se evidencia en los resultados de la Tabla 4.6.

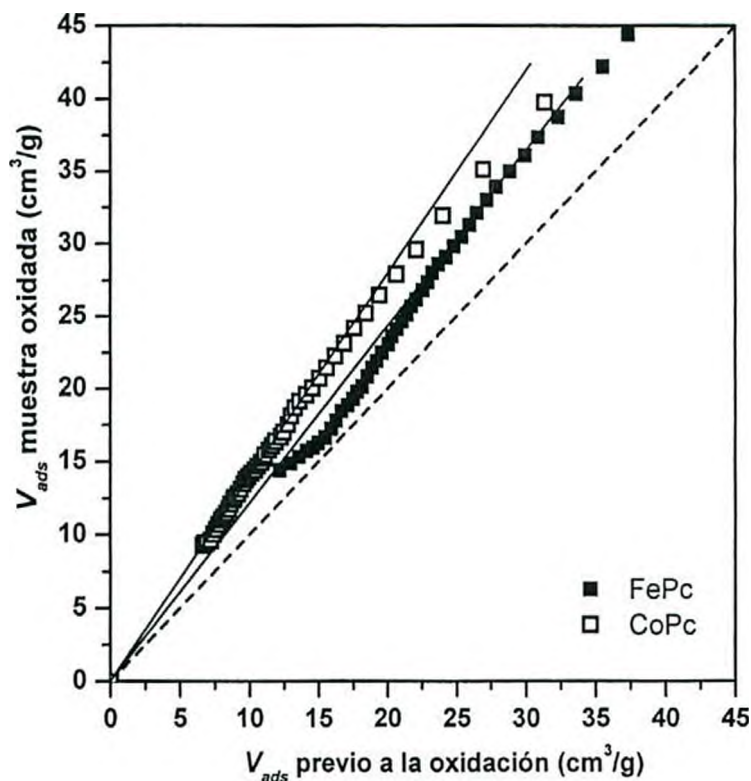


Figura 4.34: Representación gráfica del volumen de N_2 adsorbido por los arreglos de nanotubos sintetizados a partir de FePc y CoPc (símbolos cerrados y abiertos, respectivamente) sometidos a la etapa de oxidación, en función del volumen adsorbido por los arreglos originales, para la misma presión relativa. La línea punteada, de pendiente igual a 1, representa el volumen adsorbido de la muestra sin tratamiento alguno.

En cuanto al tratamiento térmico de recocido a $1000\text{ }^{\circ}C$, al que se sometieron a los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de FePc a $895\text{ }^{\circ}C$, se puede apreciar una leve diferencia en la forma de la isoterma de adsorción de N_2 (Figura 4.32). La misma presenta un leve incremento en la pendiente que se desvanece en la región de presiones parciales mayores a 0.4.

4.8 - Influencia de los postratamientos de purificación sobre las características superficiales de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc determinadas mediante adsorción de Kr a 77K

En la Figura 4.35, se presentan las isotermas de adsorción de Kr determinadas para los arreglos de CNTs sintetizados a partir de FePc a 895 °C para un tiempo total de reacción de 90 minutos, y sometidos a post-tratamientos de purificación. Se representa el volumen de Kr adsorbido (V_{ads}) por unidad de masa de CNTs en función de la presión relativa del gas (p/p_0). Con fines comparativos, también se incluye en la figura la isoterma correspondiente a la muestra original, determinada previamente a la aplicación de cualquier tratamiento.

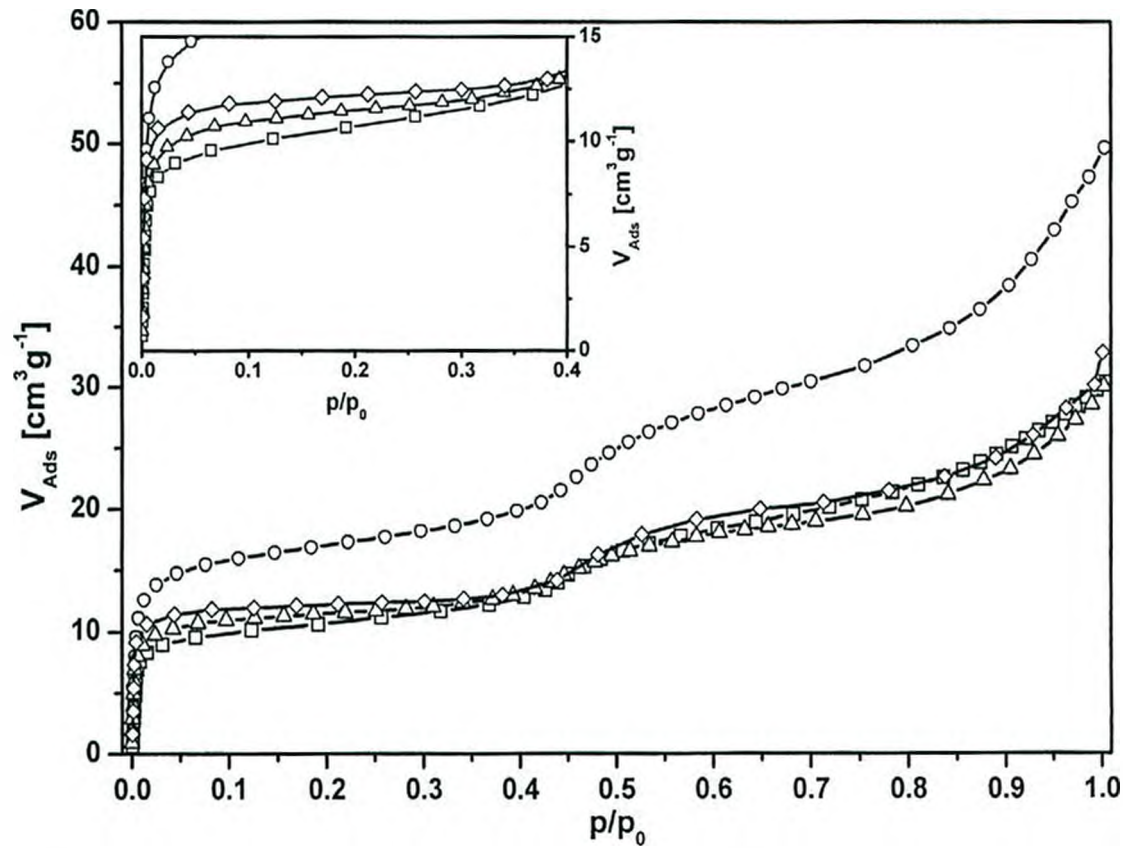


Figura 4.35: Isotermas de adsorción de Kr a 77K (-196°C) de los arreglos de CNTs sintetizados a 895 °C a partir de FePc, auto-alineados prístinos (cuadrados), sometidos a la etapa de oxidación (círculo), y posteriormente tratados con ácido para remoción de impurezas (triángulo), y prístinos tratados mediante recocido térmico (rombo). El gráfico insertado es una ampliación de la región de bajas presiones relativas ($p/p_0 < 0.4$).

Como puede apreciarse en la Figura 4.35, las isotermas de Kr presentan características similares a las de Tipo-VI, según la clasificación IUPAC, incluso luego

de someter los arreglos auto-alineados a la secuencia completa de post-tratamientos. En todos los casos, el primer escalón, asociado al llenado de la primera monocapa de adsorbato, ocurre a bajos valores de presiones relativas ($p/p_0 < 0.1$), mientras que la segunda monocapa se completa a valores de presiones relativas medias ($0.4 < p/p_0 < 0.65$). Finalmente, el comienzo del llenado del tercer escalón o monocapa, se produce a presiones relativas que se corresponden con la adsorción y saturación del Kr ($p/p_0 > 0.8$). Los valores de área superficial específica BET para cada muestra, estimados aplicando el procedimiento convencional, se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Valores estimados del área superficial BET (S_{BET}) a partir de las isothermas de adsorción de Kr (77 K) para los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc a 895 °C, originales y sometidos a los distintos postratamientos de purificación.

Arreglo de CNTs	S_{BET} [m ² /g]
Prístinos	35.0
Oxidados	54.6
Oxidados y tratados c/ácido + dispersados por ultrasonido	38.3
Recocidos térmicamente	38.7

En concordancia con el análisis de la información para la adsorción de N₂, los resultados de la Figura 4.35 indican que la etapa de oxidación genera un incremento en la capacidad de adsorción de Kr, respecto a la determinada para la muestra original, en todo el rango de presiones relativas. No obstante, este incremento resulta más pronunciado que para las isothermas de adsorción de N₂. Además, aunque el incremento no es constante, es proporcional al volumen adsorbido por el arreglo auto-alineado original de CNTs a la misma presión relativa. Esto se aprecia al representar el volumen adsorbido por los arreglos de nanotubos sometidos a la etapa de oxidación, en función del volumen adsorbido por los arreglos de CNTs originales (Figura 4.36). Similarmente a los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N₂, las isothermas de adsorción de Kr indican que el incremento en el volumen adsorbido por arreglos sometidos a oxidación se debería a

un aumento del área expuesta, con características superficiales similares a las de las muestras originales.

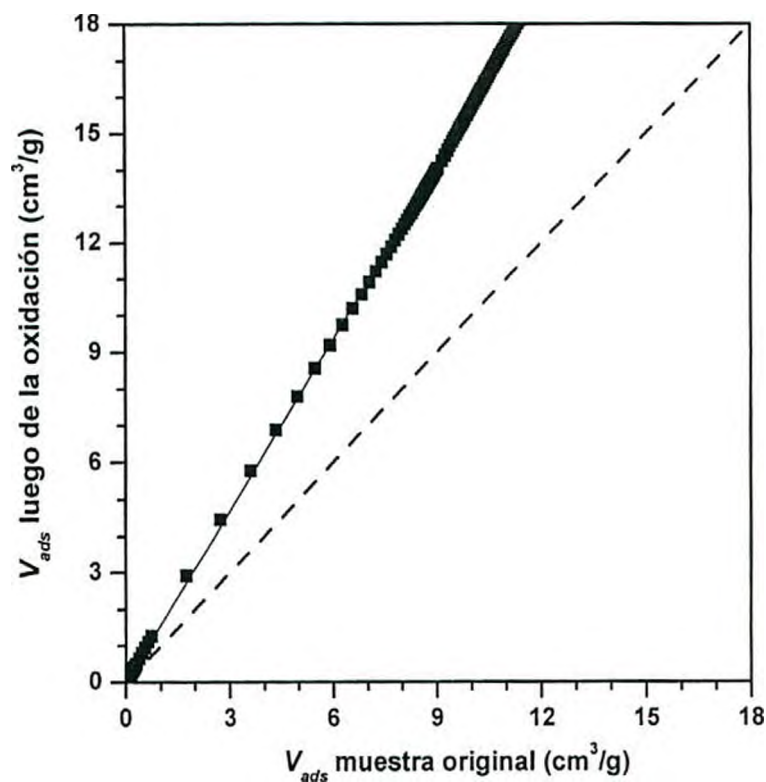


Figura 4.36: Representación gráfica del volumen de Kr adsorbido por los arreglos de nanotubos sometidos a la etapa de oxidación, en función del volumen adsorbido por los arreglos originales, para la misma presión relativa. La línea punteada, de pendiente igual a 1, representa el volumen adsorbido por los arreglos sin tratamiento alguno.

Por otra parte, las isothermas de adsorción de Kr correspondientes a las muestras sometidas a toda la secuencia de post-tratamientos, y a las que resultan del tratamiento térmico de recocido, presentan ciertas diferencias. En el caso de las muestras sometidas a las dos etapas de purificación, se evidencia, a presiones relativas bajas ($p/p_0 < 0.4$), una mayor capacidad de adsorción de Kr respecto a la original; a presiones relativas altas ($p/p_0 > 0.65$), la tendencia se invierte y el volumen adsorbido con el aumento de la presión relativa para las muestras post-tratadas es levemente menor (Figura 4.35). Esto indica que el llenado de la primera monocapa ocurre a presiones parciales inferiores, sugiriendo ciertos cambios en las características superficiales de las muestras, que resultarían de modificaciones ocasionadas por los post-tratamientos. En cambio, para las muestras sometidas al tratamiento térmico de recocido, se observa claramente que el volumen de Kr adsorbido, en el rango de valores de presiones relativas comprendidas entre los dos primeros escalones ($0.05 < p/p_0 < 0.4$), es mayor y se mantiene prácticamente

constante. Este resultado indica que la adsorción de Kr en estas muestras ocurriría, principalmente, a través de un fenómeno capa a capa, señalando un mayor grado de cristalinidad que para los arreglos auto-alineados de CNTs originales.

En la Figura 4.37 se presentan los difractogramas obtenidos para el arreglo de CNTs prístinos y sometidos al tratamiento térmico de recocido. Como puede apreciarse en la muestra sometida al recocido térmico, se observa una disminución del intensidad relativa en el pico correspondiente a $2\theta = 45$, asociado a estructuras de C no-grafíticas. En concordancia con otros antecedentes de la literatura (Cao et al., 2001), estos resultados también indican que el recocido térmico conduce a un incremento leve de la cristalinidad de los CNTs.

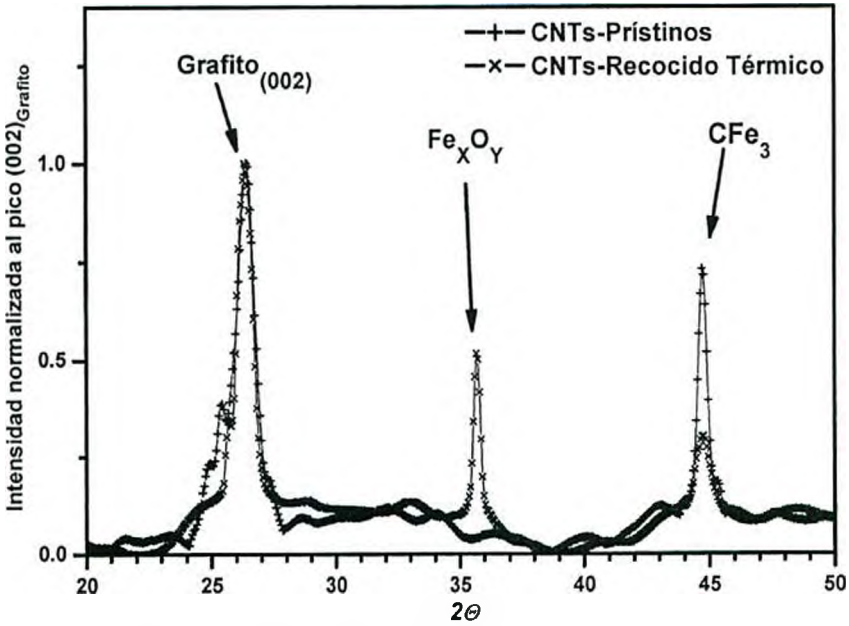


Figura 4.37: Difractograma obtenidos para las muestras de CNTs prístinos (-+-) y sometidos a un tratamiento térmico de recocido (-x-). Las intensidades se normalizaron respecto al pico asociado al plano (0 0 2) del grafito.
CFe₃: Pico asociado a los carburos de hierro.

4.9 - Influencia de los postratamientos de purificación sobre la estabilidad térmica de los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados.

Las Figuras 4.38(a-d) y 4.39(a-c) muestran comparativamente las curvas termogravimétricas (TGA) y los perfiles termogravimétricos diferenciales (DTGA) obtenidos en condiciones oxidantes ($[O_2] = 10\%v/v$) para los arreglos auto-alineados de CNTs prístinos sintetizados a 895°C a partir de CoPc y FePc (Parte (a)), respectivamente, y para aquellos sometidos a los distintos post-tratamientos (b-d). En ambas Figuras, la parte (b) muestra los resultados para los arreglos luego de ser sometidos a la etapa de oxidación en fase gaseosa a 375°C; los correspondientes a los arreglos sometidos al tratamiento ácido para la remoción de las nanopartículas de óxidos metálicos y a su posterior dispersión por ultrasonido, se muestran en la parte (c). Finalmente, en la Figura 4.38d, se presentan los resultados correspondientes a los arreglos sometidos al tratamiento térmico de recocido a 1000 °C. En todas estas figuras, se representan las fracciones másicas (eje-y izquierdo) y los perfiles de DTGA (eje-y derecho) en función de la temperatura de operación de la termobalanza, desde 50 °C hasta 950 °C.

Como se explicó previamente, al analizar el efecto de las condiciones de operación sobre la estabilidad térmica de los arreglos auto-alineados de CNTs originales, el incremento en la fracción másica en la parte (a) a temperaturas inferiores a 500°C puede atribuirse a la oxidación de las nanopartículas del metal catalizador, posiblemente a Fe_2O_3 y Co_3O_4 . En contraste con estos resultados, en la parte (b) de las figuras no se observa el incremento detectado para los mismos arreglos auto-alineados luego de someterlos a la etapa de oxidación; esto indica que las nanopartículas metálicas se oxidaron mayoritariamente durante el postratamiento. No obstante, las fracciones másicas residuales se mantienen similares a las obtenidas para los arreglos auto-alineados originales debido la presencia de los óxidos metálicos.

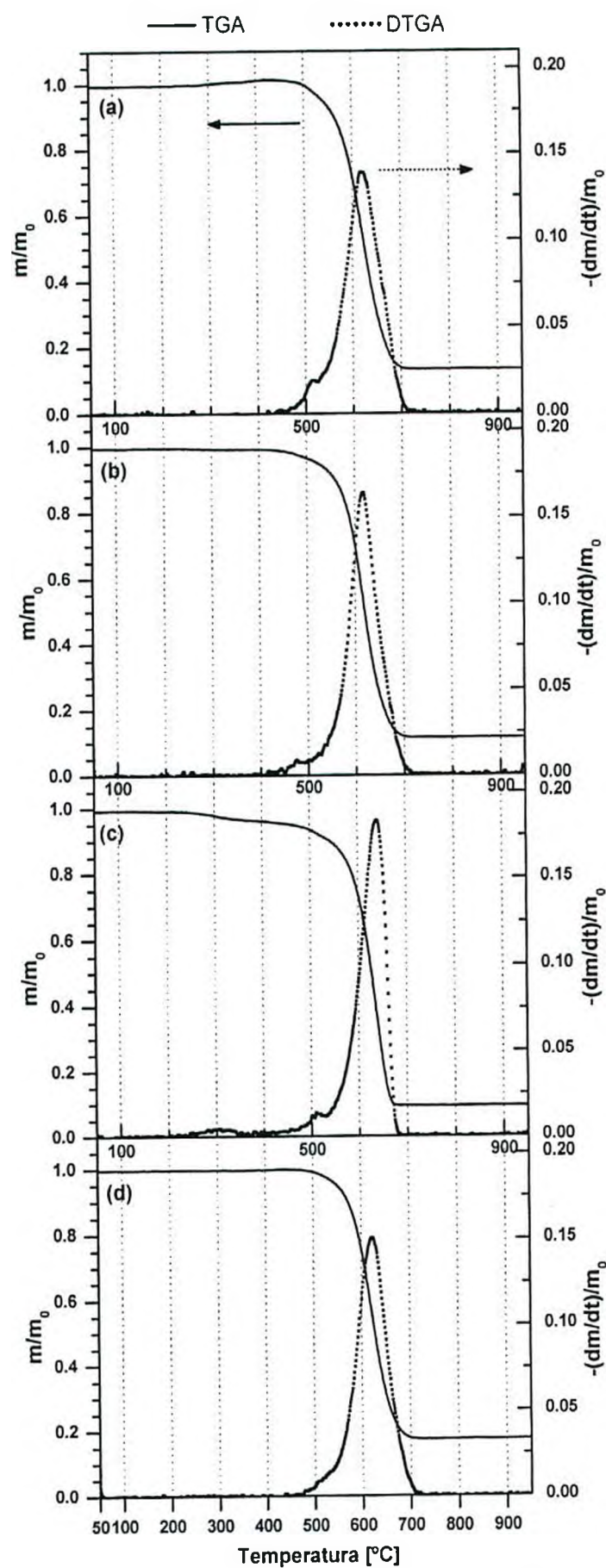


Figura 4.38: Efecto de los postratamientos de purificación sobre el comportamiento térmico de los arreglos de CNTs sintetizados a 895 °C a partir de FePc, (a) auto-alineados originales, (b) sometidos a la etapa de oxidación, (c) posteriormente tratados con ácido, y (d) prístinos sometidos al tratamiento térmico de recocido.

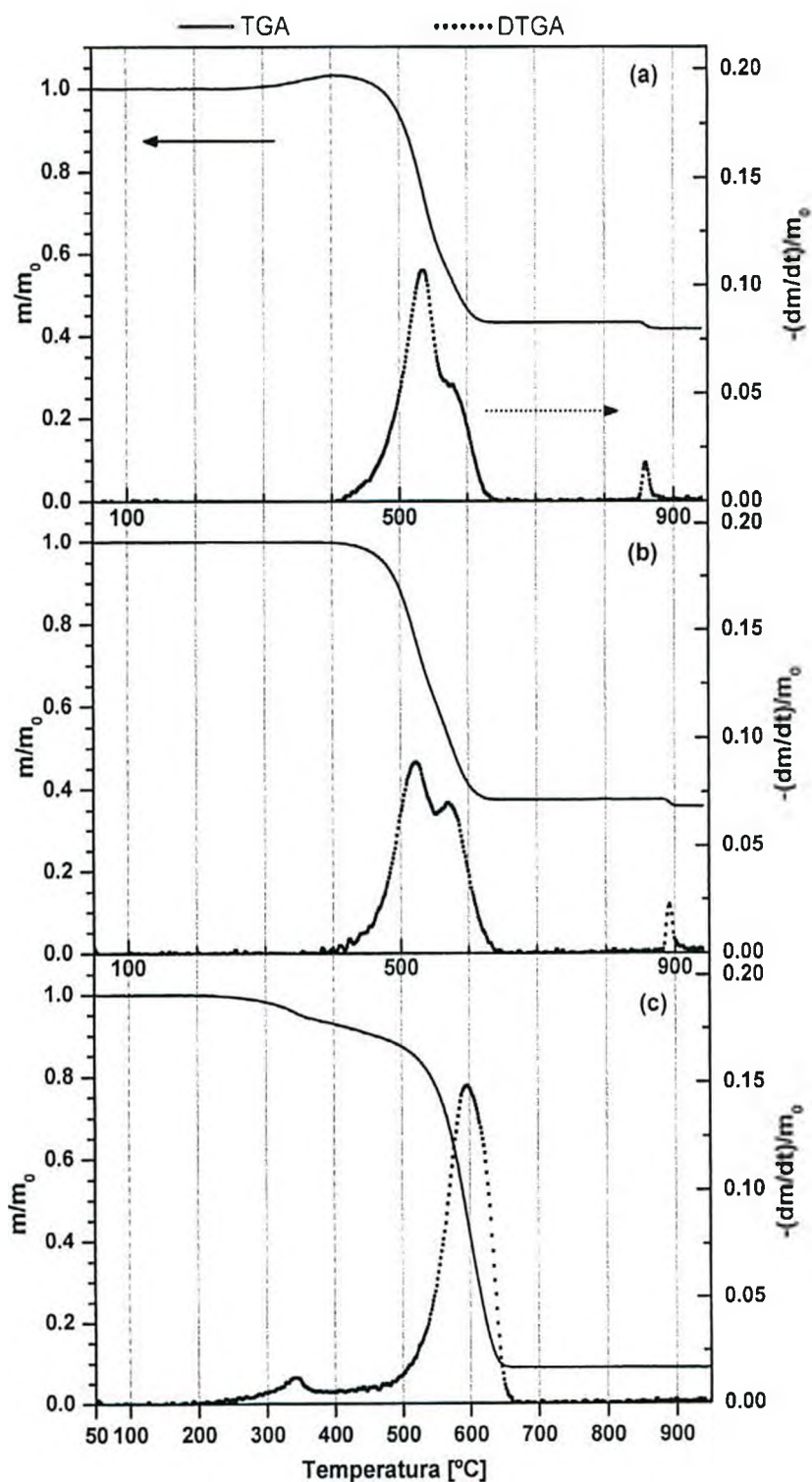


Figura 4.39: Efecto de los postratamientos de purificación sobre el comportamiento térmico de los arreglos de CNTs sintetizados a 895 °C a partir de CoPc, (a) auto-alineados originales, (b) sometidos a la etapa de oxidación en fase gaseosa, y (c) posteriormente tratados con ácido.

Luego del tratamiento ácido de los arreglos oxidados de CNTs, y su posterior dispersión por ultrasonido, en la Figura 4.39c puede apreciarse una notable reducción en la fracción másica residual al alcanzar la máxima temperatura, atribuible a disolución de las nanopartículas de óxido de cobalto (Figura 4.39c). Este efecto es menos marcado por los arreglos de CNTs sintetizados a partir de FePc (Figura 4.38c). La remoción de las nanopartículas de óxidos metálicos podría incluso facilitar el acceso de las moléculas de O_2 a los espacios endohédricos de los nanotubos individuales a través de los extremos abiertos de los CNTs, resultando en una pequeña disminución en la fracción másica a temperaturas inferiores a los $500^\circ C$ (parte (c) en las Figuras 4.38 y 4.39). Presumiblemente, este comportamiento se debería a la oxidación de algunas nanopartículas metálicas remanentes o estructuras no gráficas de carbono, aisladas en el interior de los nanotubos. En este sentido, la imagen TEM de la Figura 4.40 que corresponde a nanotubos individuales que conforman los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de CoPc, muestra nanoestructuras internas de carbono que podrían ser susceptibles a la oxidación y, por consiguiente, responsables de la disminución de la fracción másica a temperaturas menores a $500^\circ C$.



Figura 4.40: Micrografía TEM de los nanotubos individuales que conforman los arreglos auto-alineados sintetizados a partir de CoPc a $895^\circ C$. Se aprecian ciertas nanoestructuras de carbono en el interior de los nanotubos.

Además, los perfiles de DTGA de los arreglos de CNTs originales obtenidos a partir de CoPc y sometidos a la etapa de oxidación, presentan variaciones en la intensidad relativa de los picos característicos u hombros, que pueden apreciarse en las partes (a) y (b) de la Figura 4.39. Distintas fases que componen los arreglos de CNTs, además de los nanotubos, incluyendo nanopartículas de Co, óxidos de Co, otras estructuras de C, con diferente reactividad en la oxidación, generarían diferentes picos en los perfiles de DTGA. Asimismo, en la parte (c) de la misma figura, se puede apreciar un pico único y agudo que presenta un máximo a 605 °C, desplazado notablemente respecto a los picos obtenidos a 535°C y 570°C para la muestra oxidada. En el caso de los arreglos de CNTs sintetizados a partir de FePc, aunque no se observa de manera detallada la presencia de dos picos en el perfil de DTGA, igualmente se aprecia un desplazamiento en la temperatura, para la cual se produce el máximo de intensidad (Figura 4.38a-c). Estos resultados señalan incrementos en la pureza, homogeneidad y estabilidad térmica de los arreglos de CNTs, luego de someterlos secuencialmente a las etapas de oxidación en fase gaseosa y de tratamiento ácido para la remoción de las nanopartículas metálicas y otras impurezas carbonosas.

En relación al tratamiento térmico de recocido al que fueron sometidos los arreglos auto-alineados de CNTs sintetizados a partir de FePc, si bien no se observa un desplazamiento neto del pico en el perfil de DTGA, respecto al obtenido para los arreglos originales, se aprecia una reducción en el ancho del pico (Figura 4.38a y d), que también indica el alcance de un mayor grado de pureza de los nanotubos que conforman los arreglos.

4.10 - Desarrollo de films de nanotubos de carbono.

4.10.1 Desarrollo de films con CNTs prístinos

4.10.1.1 Morfología de los films obtenidos

Siguiendo la metodología descrita en la sección 3.4, se desarrollaron films de CNTs sintetizados, a partir de distintos volúmenes de una suspensión acuosa de nanotubos. En la Figura 4.41 se muestra, a modo de ejemplo, una fotografía de los films de CNTs de pared múltiple obtenidos por filtración de la suspensión acuosa. En la misma, puede apreciarse la geometría rectangular del film resultante, que concuerda con la matriz de forma del sistema de filtrado empleado.

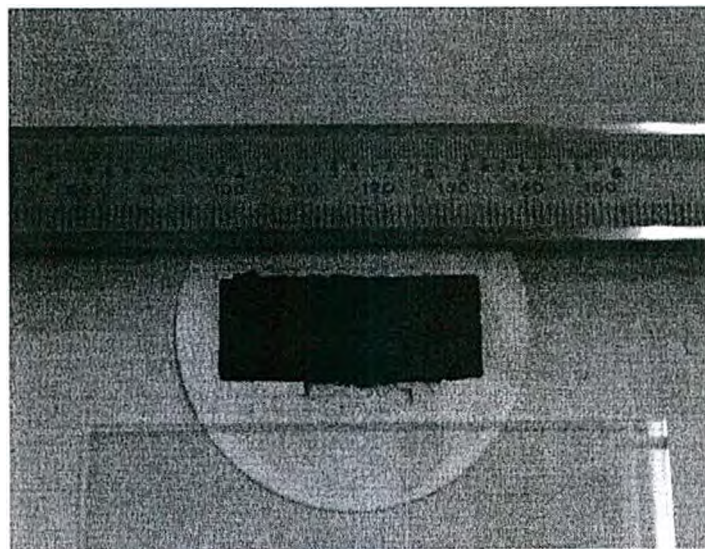


Figura 4.41: Fotografía del film de CNTs desarrollado con una masa de 10 mg de nanotubos, con la geometría rectangular de la matriz de forma.

Por otra parte, con el fin de realizar una comparación cualitativa de los films desarrollados, se repitió el mismo procedimiento de filtración a partir de una dispersión de nanotubos de carbono de pared única comerciales (Timesnano®). Los films obtenidos con los CNTs de pared múltiple sintetizados tienen un espesor promedio comprendido entre 30 y 140 micrones. En la Figura 4.42, puede apreciarse que éste depende linealmente de la masa inicial de nanotubos empleada ($R^2 > 0.996$). En esta figura, se incluye también, el espesor determinado para la muestra preparada con los CNTs comerciales.

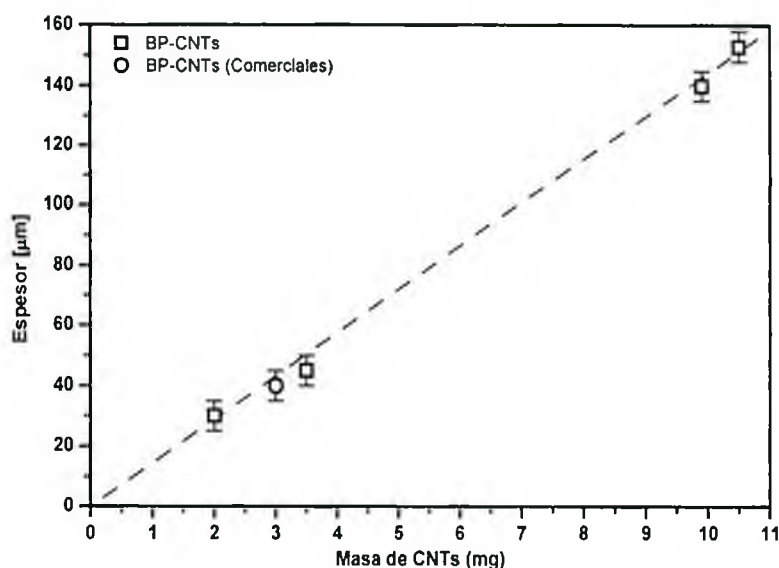


Figura 4.42: Relación entre el espesor de los films desarrollados y la masa de CNTs empleados.

Al examinar la superficie de los films de CNTs de pared múltiple mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 4.43a), se observa la pérdida de alineación original de los arreglos auto-alineados de nanotubos sintetizados, como consecuencia de la etapa de dispersión por ultrasonido. Mientras que en la dispersión acuosa no existe una orientación preferencial de los nanotubos, en la etapa de filtración, los mismos se depositan sobre la membrana, desarrollándose una nueva estructura con arreglo fuertemente bidimensional. Debido a su gran elasticidad, los CNTs de pared múltiple forman sobre la membrana estructuras flexibles “pseudo-laminares” interconectadas entre sí mediante los mismos nanotubos que las conforman (Figura 4.43b-d). Este resultado, permite separar el film de CNTs de las membranas empleadas como medio filtrante (ver Figura 4.44)

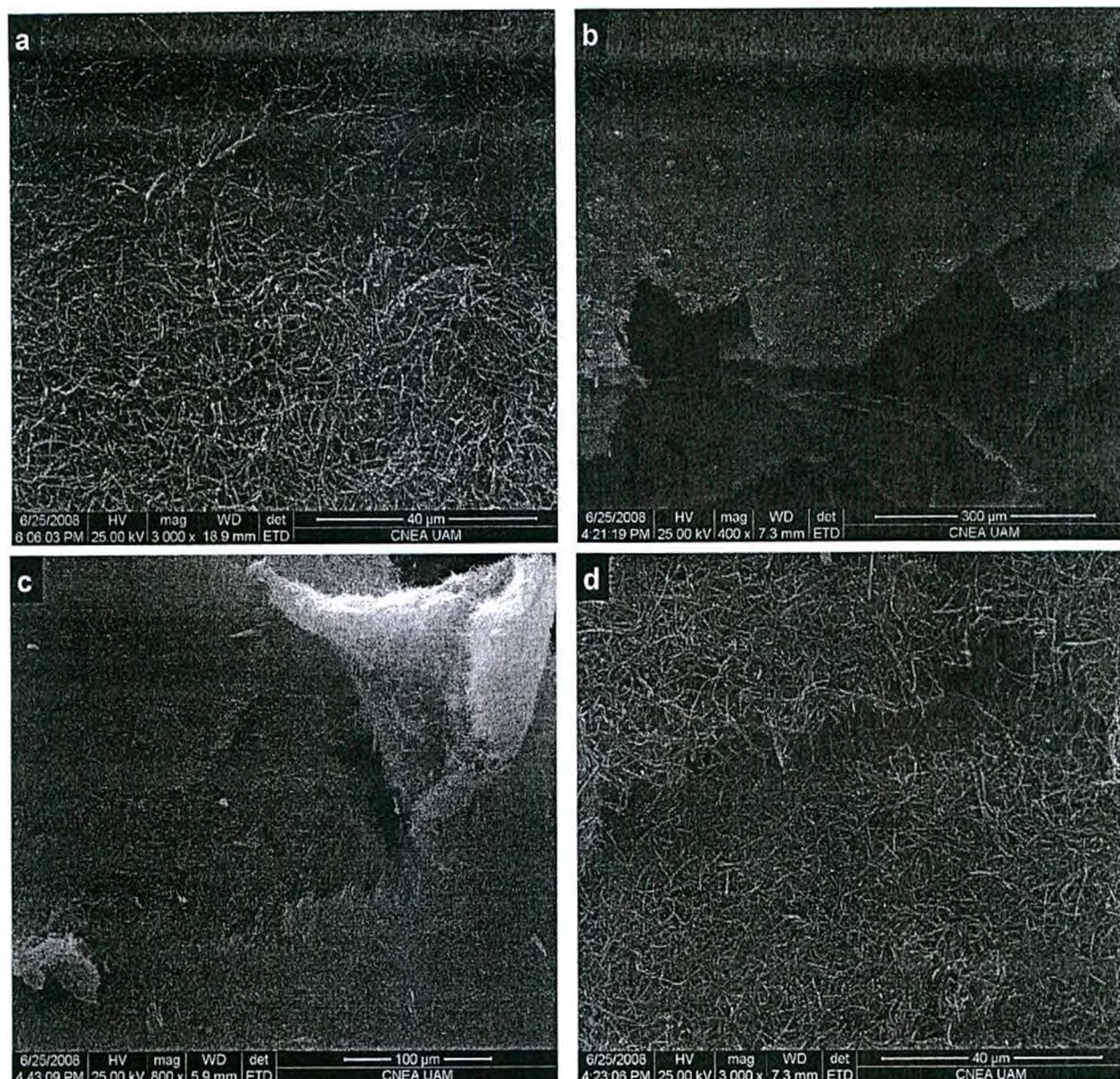


Figura 4.43: Micrografías SEM de distintas magnificaciones de los films de CNTs desarrollados a partir de una masa inicial de 10 mg.

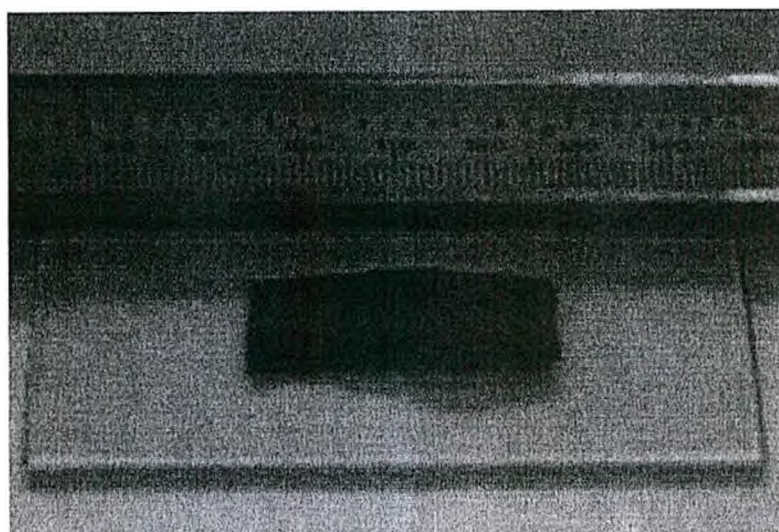


Figura 4.44: Fotografía de un film desarrollado con 10 mg de masa inicial de CNTs de pared múltiple sintetizados, luego de ser separado de la membrana empleada como medio filtrante

Asimismo, en la Figura 4.45 se muestra una fotografía del film obtenido al repetir el procedimiento de filtración a partir de la suspensión de los CNTs comerciales. Cabe destacar que, si bien estos CNTs de pared única se depositaron sobre el filtro formando una capa opaca y oscura, ésta presentó características estructurales diferentes a los films desarrollados a partir de los CNTs de pared múltiple. Al remover la membrana, empleada como medio filtrante con los nanotubos depositados en ella de la matriz de forma, se notaron hendiduras que evidenciaron discontinuidades en el film producido. A raíz de éstas, el material obtenido poseía una resistencia estructural pobre, produciéndose el descascarado del mismo al intentar separarlo del filtro (regiones blancas en la Figura 4.45). Las discontinuidades entre los CNTs de pared única depositados estarían relacionadas con la estructura de los nanotubos individuales. En la Figura 4.46a puede apreciarse que los CNTs comerciales de pared única evidencian que su síntesis conduce a manojos conformados por varios nanotubos. Las fuertes interacciones entre los nanotubos individuales no permitirían una buena separación de los mismos durante la etapa de dispersión por ultrasonido (Figura 4.46b). Este hecho impediría que los CNTs de pared única se entrecrucen durante el filtrado para formar un film macroscópico continuo. Al respecto, Wang et al. (2008) señalan que para lograr bucky-papers con estructuras ideales se requieren CNTs largos y rectos, como así también que todos los nanotubos estén interconectados para formar una estructura de red.

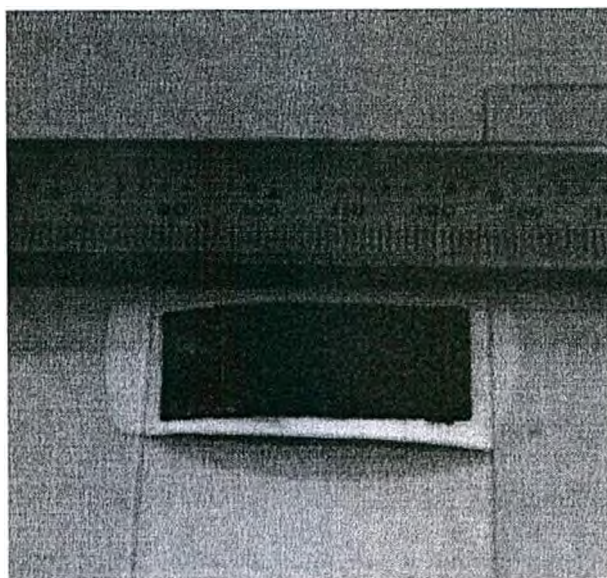


Figura 4.45: Fotografía de los CNTs comerciales de pared única depositados sobre el filtro conformando un film defectuoso. Las regiones claras corresponden a la separación parcial entre los nanotubos y el filtro.

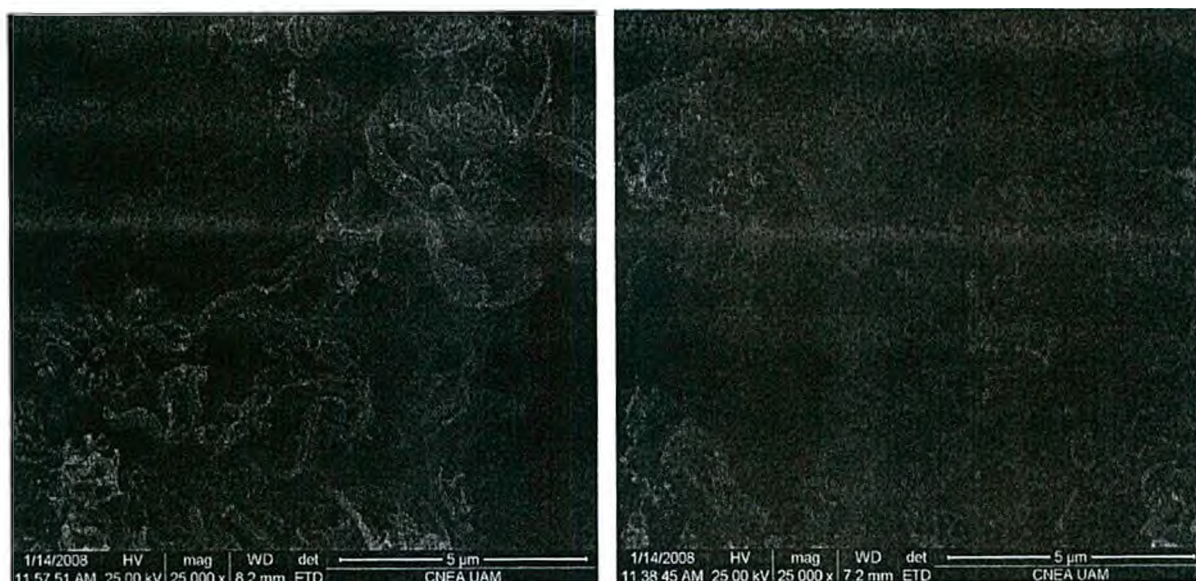


Figura 4.46: Micrografías SEM de los CNTs comerciales de pared única comerciales utilizados en el desarrollo de un film con fines comparativos. (a) CNTs sin tratamientos, agrupados en forma de manojos, (b) CNTs luego de ser sometidos a dispersión por ultrasonido.

4.10.1.2 Comportamiento eléctrico de los films de CNTs

En primer término, se examinó el efecto de la masa de CNTs empleados en la conformación de los films sobre su comportamiento eléctrico. En la Figura 4.47 se representa la diferencia de potencial que se genera entre los extremos de los films obtenidos a partir de diferentes masas iniciales de CNTs, cuando por los mismos circula una corriente eléctrica, en función de la intensidad de dicha corriente.

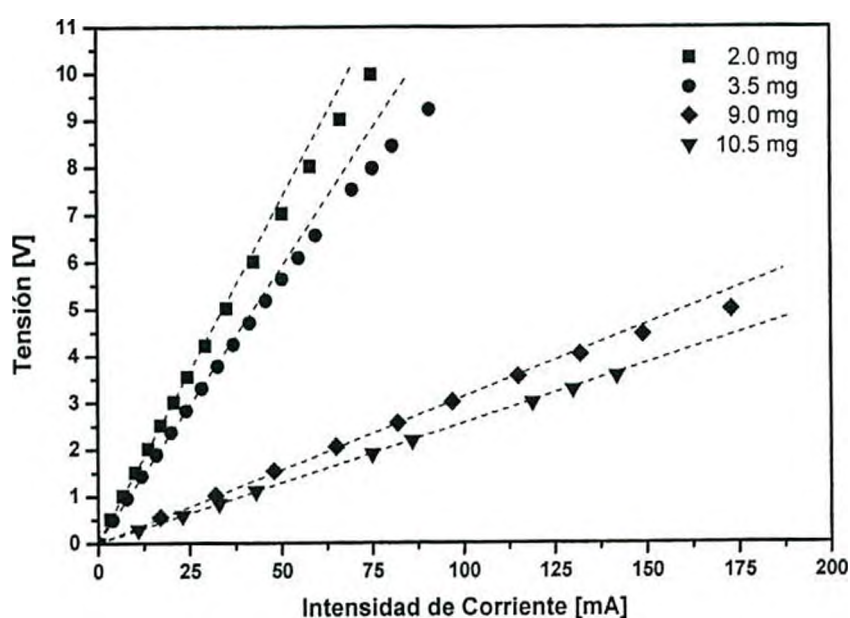


Figura 4.47: Representación de la caída de tensión entre los extremos de los films de CNTs en función de la intensidad de corriente.

Los resultados de la Figura 4.47 muestran un comportamiento lineal hasta valores de I cercanos a 60 mA, y cuya pendiente representa la resistencia de cada uno de los films de nanotubos, de acuerdo a la ley Ohm. Asimismo, al normalizar los valores de la caída de tensión por el factor geométrico (ver sección 3.6.1) y representando los mismos en función de la intensidad de corriente circulante por los films de CNTs, se obtiene el gráfico que se muestra en la Figura 4.48. En esta figura puede observarse que todos los datos correspondientes a bajas intensidades de corriente se encuentran bien alineados sobre una recta con alto coeficiente de correlación ($R^2 > 0.999$). En este gráfico, la pendiente en la región de comportamiento lineal representa la resistividad eléctrica (ρ_0) de los films de CNTs (sección 3.6.1), que es del orden de $1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$. Rajaputra et al. (2008), también reportaron valores de resistividad similares ($1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$) para MWCNTs de $60 \mu m$ de longitud embebidos en una membrana nanoporosa de óxido de Al anodizado.

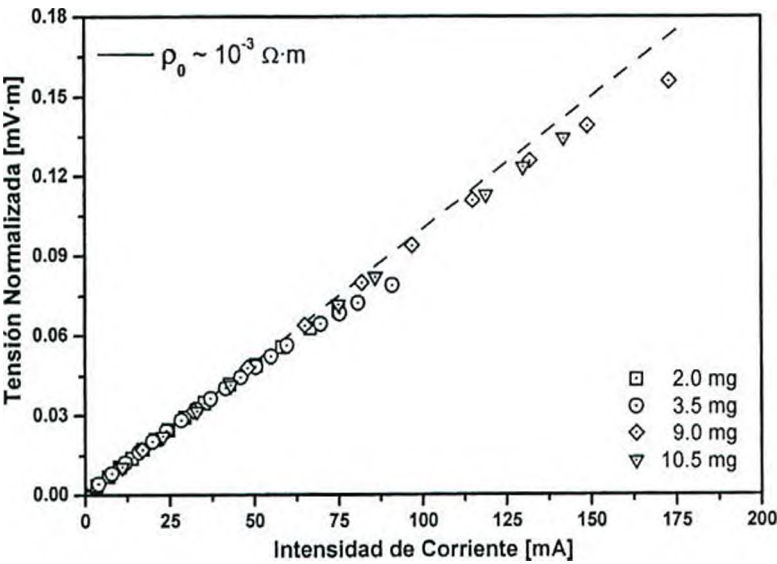


Figura 4.48: Representación de la caída de tensión entre los extremos del film de CNTs normalizada por el factor geométrico en función de intensidad de corriente.

Por otra parte, al aumentar la intensidad de corriente circulante se observa que las curvas se alejan del comportamiento lineal mencionado. Debido al aumento de la potencia aplicada, los films de CNTs se calientan por efecto Joule modificando la resistividad de los mismos. Esto se aprecia mejor representando la resistividad eléctrica de los films en función de la temperatura (Figura 4.49). Como puede observarse, a medida que la temperatura de los films aumenta la resistividad eléctrica de los mismos disminuye.

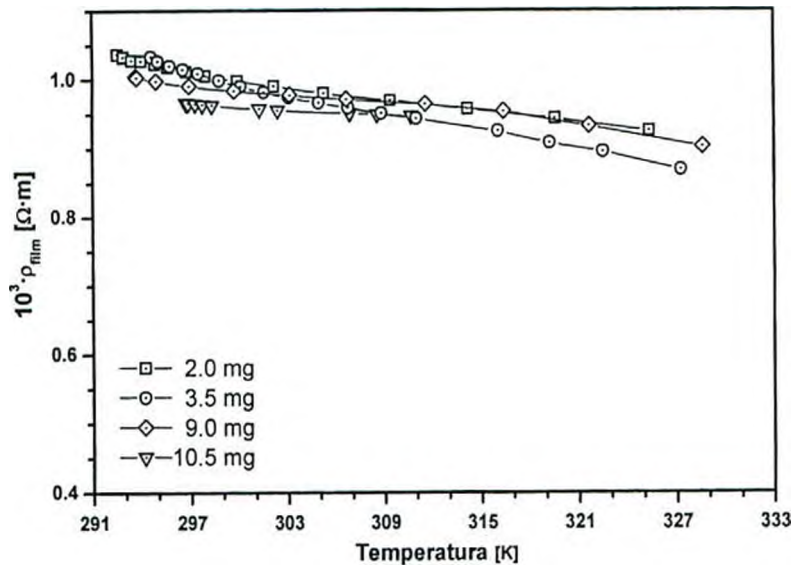


Figura 4.49: Representación de la resistividad eléctrica de los films en función de la temperatura de los mismos.

Los resultados indican que los films de nanotubos de carbono presentan un comportamiento eléctrico tipo semi-conductor. En la Figura 4.50 se representa la variación de la resistividad relativa considerando el aumento de la temperatura de las muestras respecto a la temperatura ambiente (sección 3.6.1). A partir de este gráfico, se evidencia una disminución superior al 10% cuando el incremento en la temperatura de los films supera los 30°C.

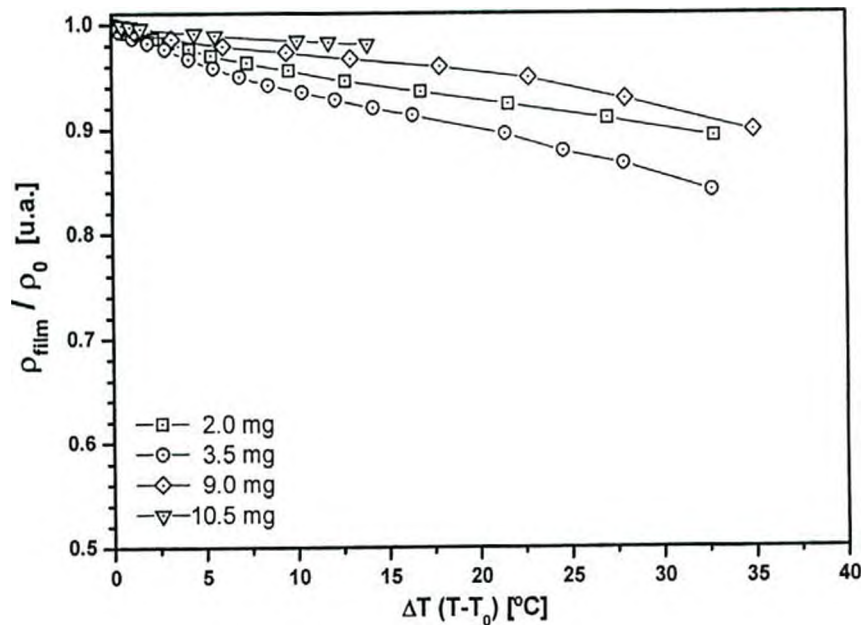


Figura 4.50: Representación de la resistividad relativa de los films versus el aumento de temperatura de los mismos.

4.10.2 Desarrollo de films con CNTs sometidos a post-tratamientos de purificación.

4.10.2.1 Morfología de los films obtenidos

Luego de analizar las características eléctricas de los films obtenidos a partir de los CNTs prístinos, se desarrollaron films empleando los nanotubos sometidos a post-tratamientos de purificación, siguiendo el método descrito en la sección 3.4 con una masa inicial de nanotubos de 3 mg. La Figura 4.51 muestra las micrográficas SEM de la superficie de los films desarrollados con los CNTs post-tratados. A fin de facilitar el análisis comparativo, se incluyen los resultados correspondientes a los films obtenidos a partir de los CNTs prístinos empleando la misma masa de muestra (3 mg).

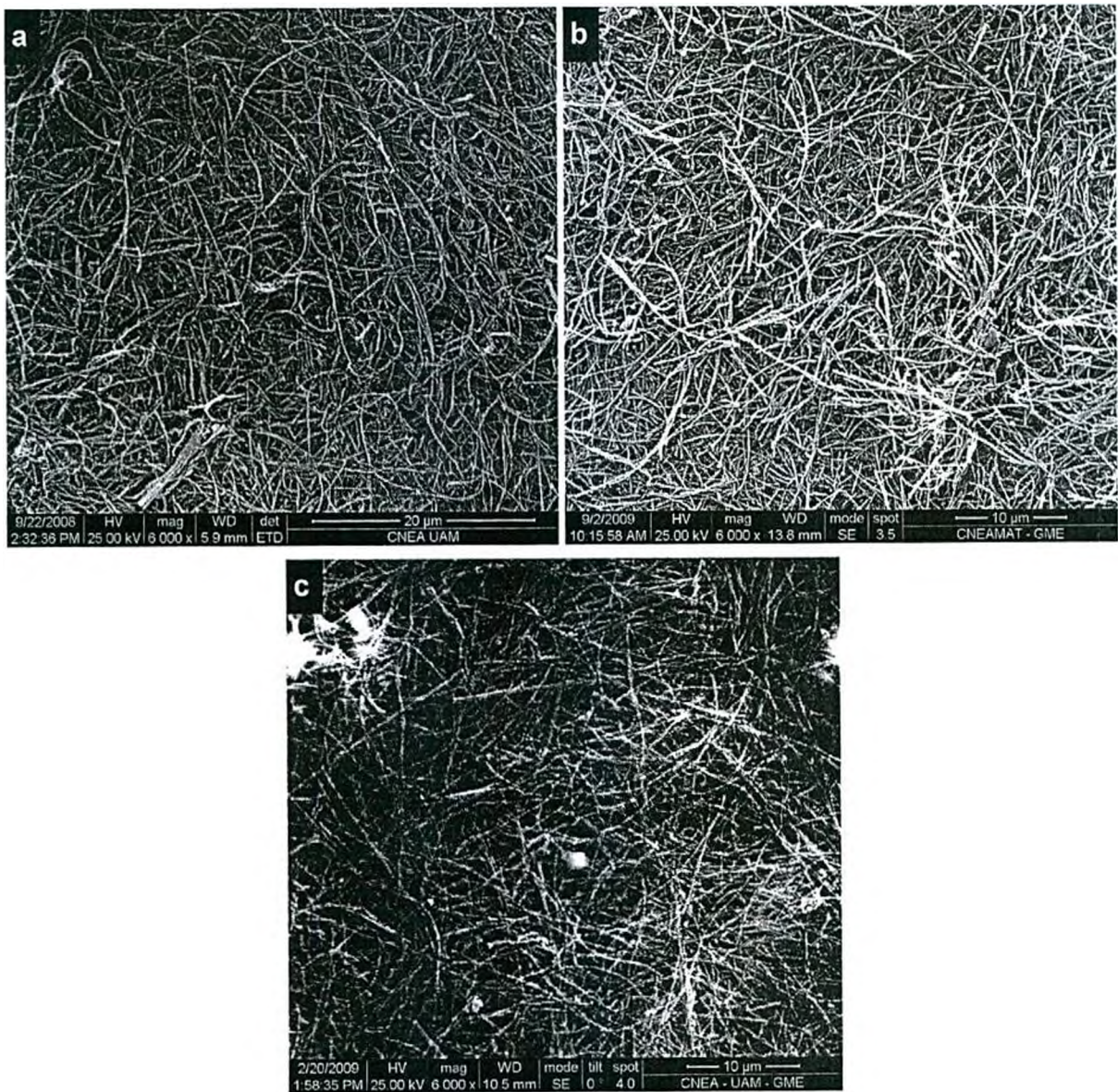


Figura 4.51: Micrográficas SEM de la superficie de los films de CNTs desarrollados a partir de nanotubos (a) prístinos, (b) oxidados en fase gaseosa, y (c) posteriormente sometidos a un tratamiento ácido.

A partir de las micrografías de la Figura 4.51 se puede apreciar que los films están conformados por arreglos bidimensionales de CNTs alineados en forma aleatoria; los mismos se encuentran mayoritariamente paralelos a la superficie del filtro. La aplicación de los post-tratamientos de purificación sobre los CNTs no produciría cambios estructurales observables en las micrografías durante la conformación de los films.

4.10.3.2 Comportamiento eléctrico de los films desarrollados

Se determinó el comportamiento eléctrico de los films desarrollados a partir de los CNTs sometidos a las etapas secuenciales de purificación. En la Figura 4.52 se representa la caída de tensión entre los extremos de los films, normalizada por el factor geométrico, en función de la intensidad de corriente circulante.

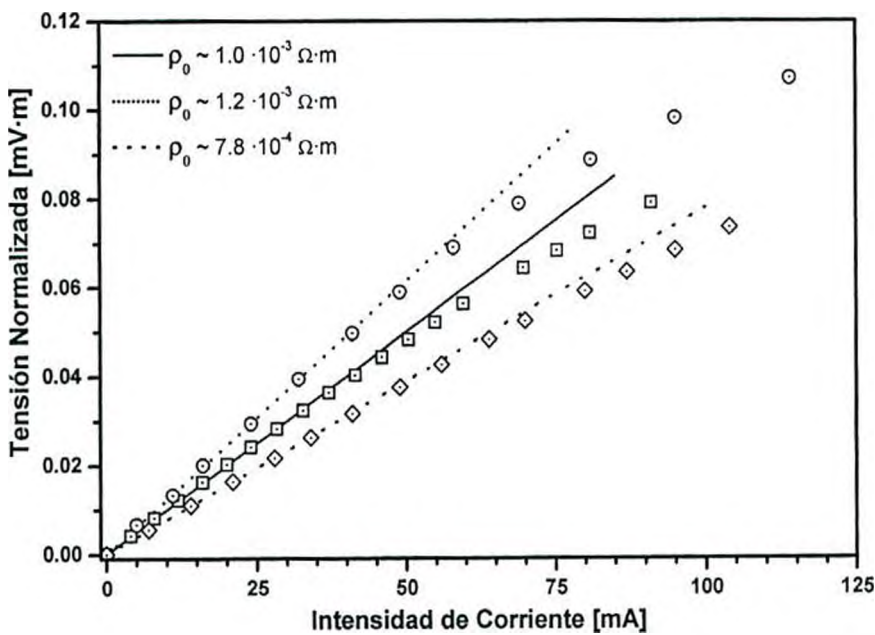


Figura 4.52: Representación de la caída de tensión entre los extremos del film de CNTs normalizada por el factor geométrico en función de la intensidad de corriente eléctrica. Los films se desarrollaron a partir de CNTs prístinos (cuadrados), oxidados en fase gaseosa (círculos), y sometidos posteriormente a un tratamiento ácido (rombos).

Los resultados de la Figura 4.52 muestran un comportamiento lineal en la región de bajas intensidades de corriente, menores a 60 mA. Las diferentes pendientes, correspondientes a la región del comportamiento lineal, evidencian diferencias en la resistividad (ρ_0) de los films. En comparación con los films de CNTs prístinos, ésta se incrementa ligeramente para los films desarrollados con los CNTs sometidos al tratamiento oxidativo, mientras que disminuye para aquellos obtenidos con nanotubos sometidos posteriormente al tratamiento ácido. Zhang et

al. (2007a) también determinaron que la resistividad eléctrica de los films de CNTs de pared única ($3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$) aumentaba al someter a los nanotubos a un pre-tratamiento oxidativo con HNO_3 . El incremento resultaba más pronunciado cuanto más concentrada era la solución ácida empleada para la oxidación de los CNTs ($8.3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$, para una concentración ácida de 10M). Se observa también, que los datos se alejan del comportamiento lineal cuanto mayor es el incremento en la intensidad de corriente. Como se analizó para los films desarrollados a partir de los CNTs prístinos, el alejamiento del comportamiento lineal está relacionado con el calentamiento del film por efecto Joule. En la Figura 4.53 se muestra como varia de la resistividad eléctrica de los films obtenidos en función de la temperatura que alcanzan éstos.

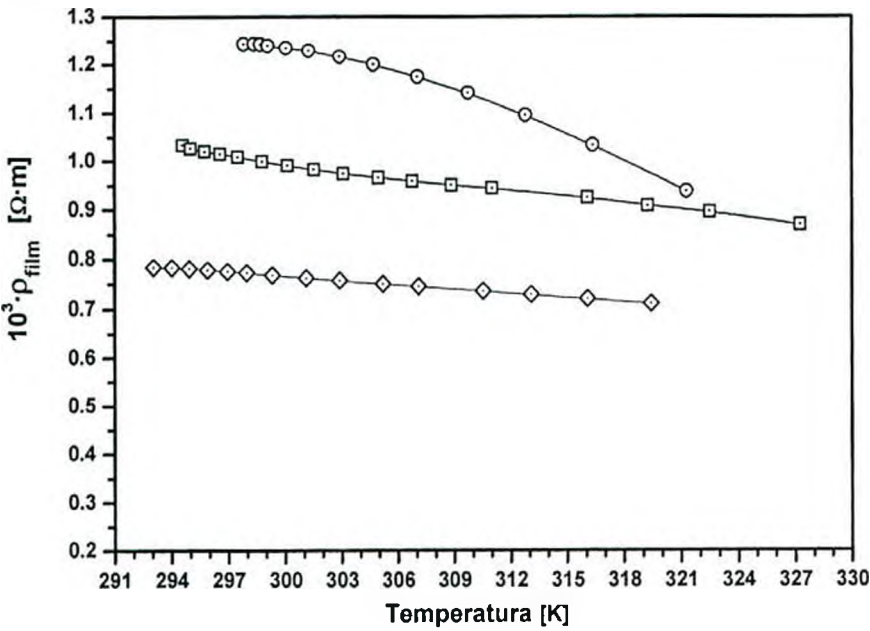


Figura 4.53: Representación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura de los films de CNTs prístinos (cuadrados), oxidados en fase gaseosa (círculos), y sometidos posteriormente al tratamiento ácido (rombos).

Los resultados de la Figura 4.53 muestran una disminución de la resistividad al aumentar la temperatura del film, indicando que los films presentan un comportamiento eléctrico tipo semi-conductor. Asimismo, se advierte una mayor incidencia de la temperatura sobre el film de los CNTs oxidados. Este efecto se aprecia con más claridad al representar la resistividad relativa de los films en función del aumento de la temperatura de los mismos respecto de la temperatura ambiente (Figura 4.54).

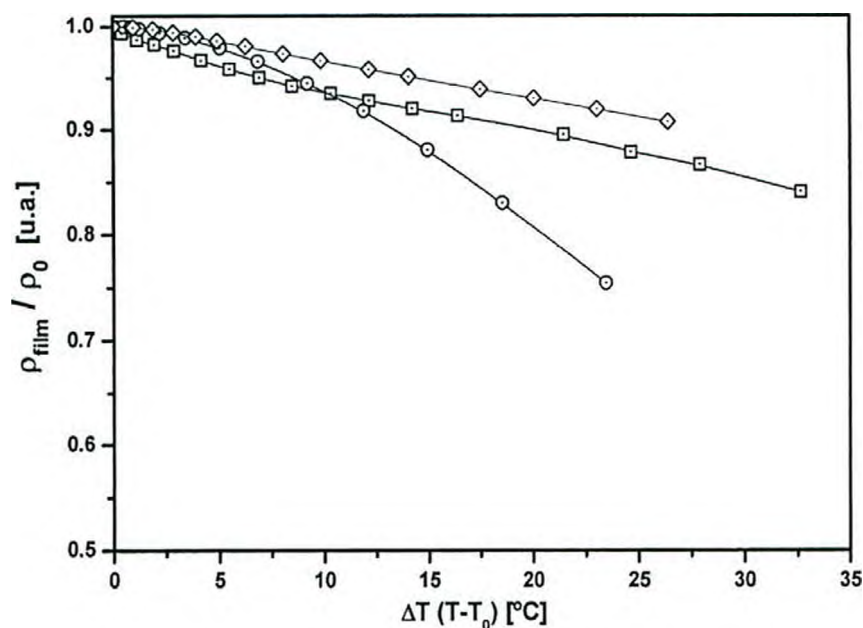


Figura 4.54: Representación de la resistividad relativa en función del incremento en la temperatura de los films de CNTs prístinos (cuadrados), oxidados en fase gaseosa (círculos), y sometidos posteriormente al tratamiento ácido (rombos).

La Figura 4.54 evidencia una marcada dependencia de la resistividad del film de CNTs oxidados con la temperatura en comparación con la determinada para los otros films. El comportamiento estaría relacionado con la presencia de nanopartículas de óxido de Fe expuestas, debido al tratamiento oxidativo en fase gaseosa y, además, a la incorporación de grupos funcionales oxigenados (posiblemente $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$) sobre la superficie de los CNTs. Estos últimos podrían actuar como “trampas” o defectos en la conducción eléctrica.

4.11.- Desarrollo de films de CNTs decorados con nanopartículas de Pd: evaluación de su potencialidad como sensor de H_2 .

4.11.1: Morfología de los elementos sensores.

Siguiendo la metodología descrita en la sección 3.5, se obtuvieron films de geometría rectangular empleando los nanotubos de carbono sintetizados, prístinos, oxidados en fase gaseosa, y sometidos posteriormente al tratamiento ácido, decorados con nanopartículas de Pd^0 . En la Figura 4.55, se presentan las micrografías SEM de la superficie de los films nanocompuestos.

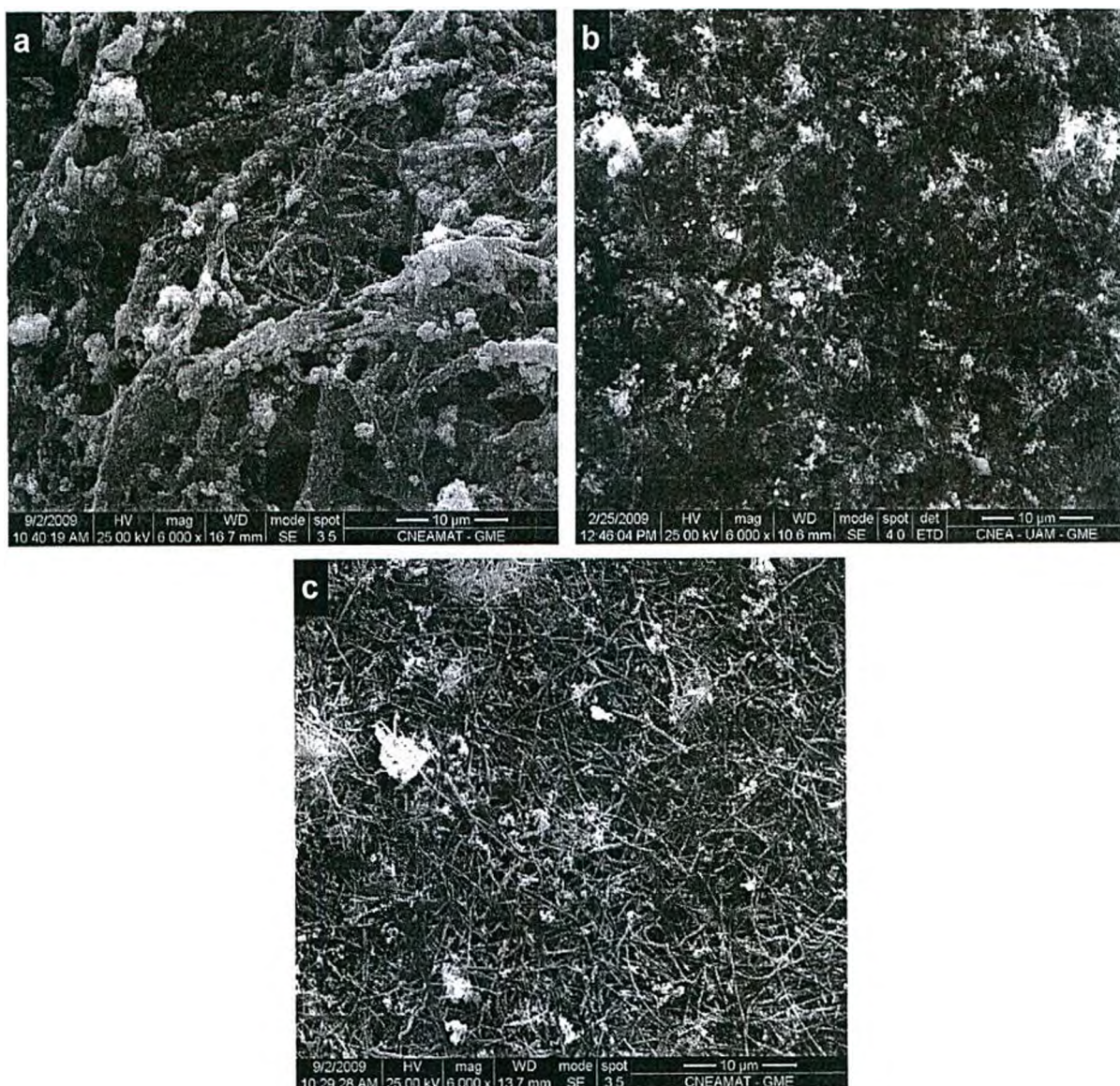


Figura 4.55: Imágenes SEM de los films nanocompuestos de CNTs decorados con nanopartículas de Pd^0 , a partir de suspensiones acuosas de CNTs: (a) prístinos, (b) oxidados en fase gaseosa y (c) sometidos al tratamiento ácido.

En las micrografías de la Figura 4.55 se aprecia que las nanopartículas de Pd^0 se encuentran relativamente bien esparcidas en los films de CNTs, sin formar grandes aglomerados microscópicos. Esto se debe principalmente a la dispersión por ultrasonido en la etapa previa al filtrado. La distribución uniforme de nanopartículas de Pd^0 en los films se confirmó realizando barridos espectroscópicos superficiales con la técnica EDS (ver Figura 4.56) sobre las regiones que se muestran en las micrografías de la Figura 4.55.

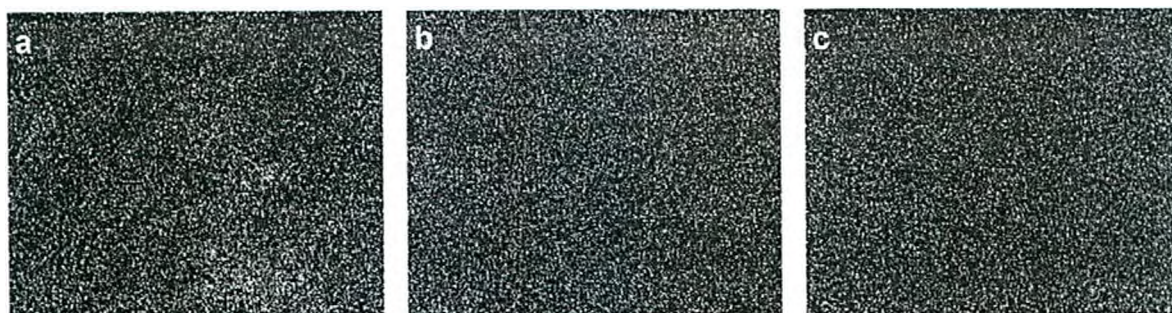


Figura 4.56: Patrón de distribución superficial de Pd^0 en los films desarrollados a partir de nanopartículas de Pd^0 y CNTs: (a) prístinos, (b) oxidados en fase gaseosa y (c) sometidos al tratamiento ácido.

En particular, y en concordancia con antecedentes de la literatura (Sayago et al., 2005; Chen et al., 2008, Karousis et al., 2008), al observar la superficie de los films se puede apreciar que las nanopartículas de Pd^0 se encuentran adheridas a los nanotubos de carbono. En la Figura 4.57, es posible visualizar los CNTs sometidos a las etapas de oxidación en fase gaseosa y posterior tratamiento ácido, decorados con las nanopartículas de Pd^0 (ver flechas), indicando que éstas se unirían a los nanotubos en la suspensión acuosa y no durante la conformación del film nanocompuesto en la etapa de filtrado. Es decir, las nanopartículas metálicas no quedarían retenidas por el film de nanotubos que se conforma durante la etapa de filtrado, sino que, los nanotubos previamente decorados con Pd^0 se depositarían sobre la membrana para formar el film nanocompuesto. Este hecho permitiría la presencia de nanopartículas de Pd^0 incluso en la parte inferior del film, correspondiente a los primeros nanotubos decorados que se depositan sobre el filtro, como se evidencia en la Figura 4.58. Además, cabe señalar que no se observó sedimentación de sólidos luego de una semana en el líquido filtrado, indiciando que la totalidad de los CNTs y nanopartículas de Pd conformarían el film nanocompuesto.



Figura 4.57: Micrografía SEM de los films de CNTs purificados decorados con nanopartículas de Pd^0 . Se aprecia como las nanopartículas de Pd^0 se encuentran adheridas a las paredes de los nanotubos (flechas).



Figura 4.58: Micrografía SEM de la parte posterior del film de CNTs (oxidados en fase gaseosa) decorados con nanopartículas de Pd^0 . Las mismas se aprecian como puntos distribuidos junto con los nanotubos.

4.11.2.- Comportamiento eléctrico de los films nanocompuestos de CNTs decorados con Pd^0

En la fotografía de la figura 4.59 se muestran dos elementos sensores nanocompuestos depositados sobre el filtro, luego de procesar los films de CNTs decorados con Pd^0 para realizar las mediciones eléctricas. La resistividad eléctrica de los elementos sensores nanocompuestos se determinó empleando el método estándar de las cuatro puntas.

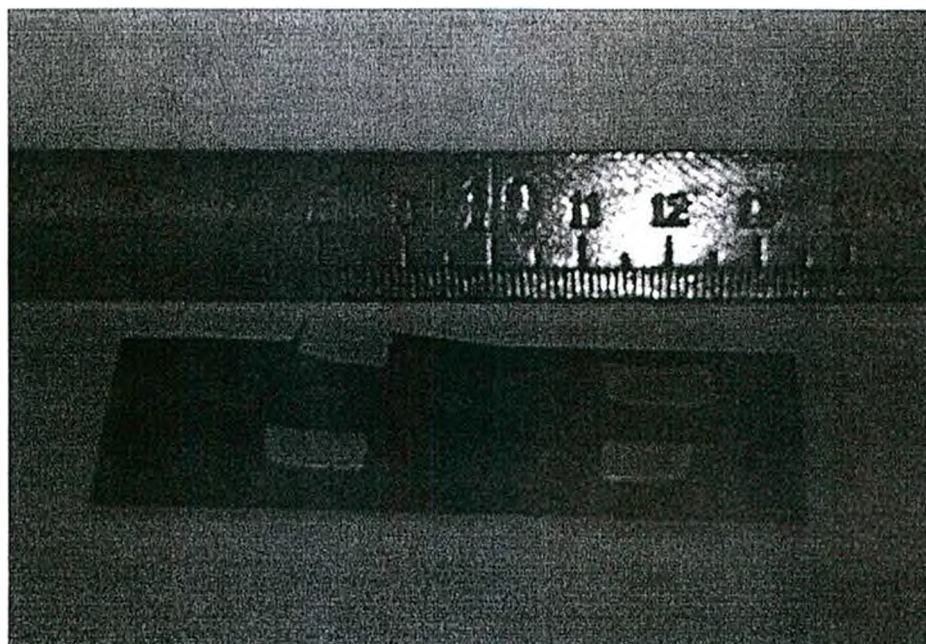


Figura 4.59: Fotografía de los films de CNTs decorados con Pd^0 siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.5, luego de procesarlos para analizar el comportamiento eléctrico.

La Figura 4.60 muestra la representación gráfica de la caída de tensión normalizada por el factor geométrico (ec. 3.4) en función de la corriente circulante para los elementos sensores nanocompuestos.

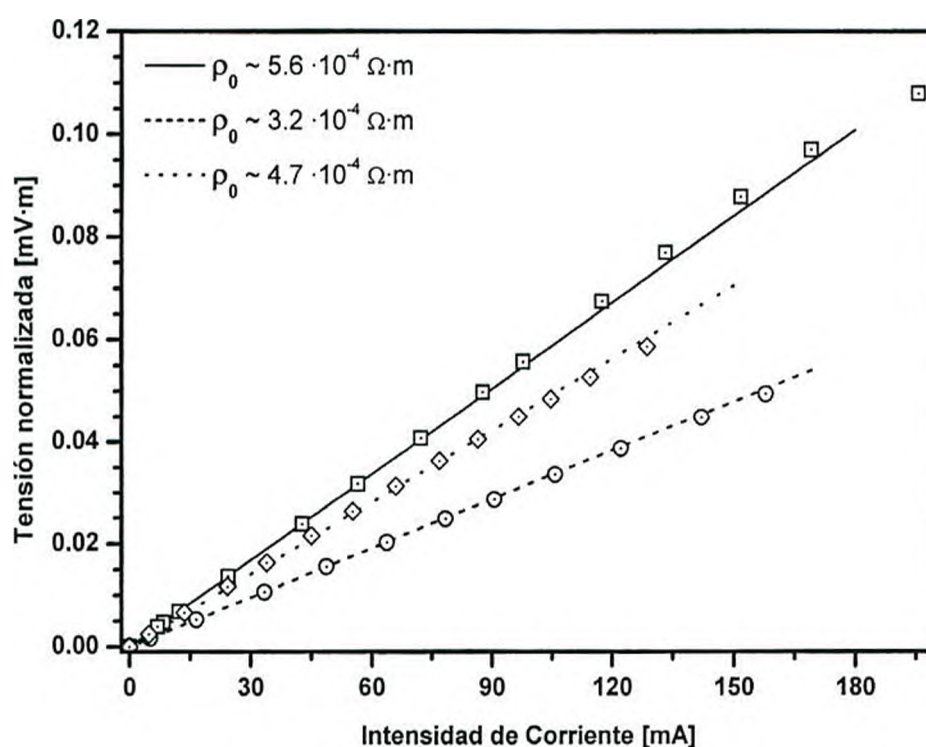


Figura 4.60: Representación de la caída de tensión entre los extremos del elemento sensor normalizada por el factor geométrico en función de la intensidad de corriente. Para desarrollar los elementos sensores se emplearon CNTs prístinos (cuadrados), sometidos a la etapa de oxidación en fase gaseosa (círculo), y posteriormente tratados con ácido para remoción de impurezas (rombo).

La Figura 4.60 muestra que, prácticamente en todo el rango de valores analizado, los elementos sensores nanocompuestos presentan un comportamiento lineal, observándose una pequeña desviación de los datos correspondientes a las mayores intensidades de corriente. A partir de estos resultados se infiere que, el film nanocompuesto conformado a partir de los CNTs oxidados en fase gaseosa presenta la menor resistividad eléctrica en comparación con los otros dos sensores. Respecto a los films desarrollados sin Pd^0 , la presencia de éste reduce en todos los casos la resistividad eléctrica. En particular, se encuentra que el efecto es más pronunciado para los films desarrollados a partir de los CNTs oxidados, probablemente debido a una distribución más uniforme del Pd^0 . En este sentido, se ha señalado la relevancia de oxidar la superficie de los CNTs previamente a la incorporación del Pd, a fin de favorecer la dispersión de las nanopartículas metálicas (Kumar y Ramaprabhu, 2007).

Al representar la resistividad eléctrica de los elementos sensores en función de la temperatura de los mismos, se aprecian ciertas diferencias en su comportamiento eléctrico (Figura 4.61). Estas diferencias resultan evidentes en la Figura 4.62, al representar la resistividad relativa de cada sensor en función del aumento de la temperatura del mismo respecto a la temperatura ambiente.

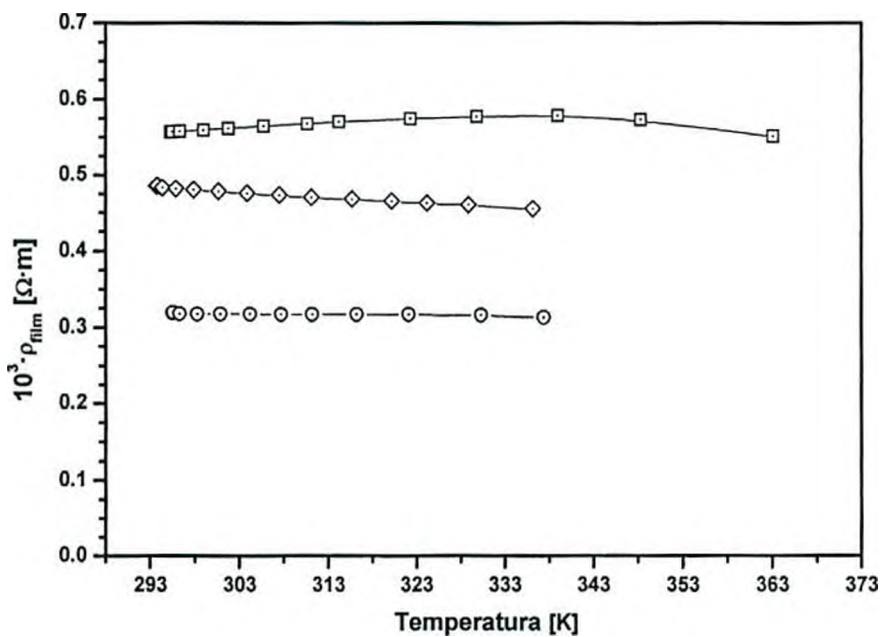


Figura 4.61: Representación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura de cada elemento sensor desarrollado a partir de nanopartículas de Pd^0 y CNTs prístinos (cuadrados), oxidados en fase gaseosa (círculos), y posteriormente sometidos a un tratamiento ácido (rombos).

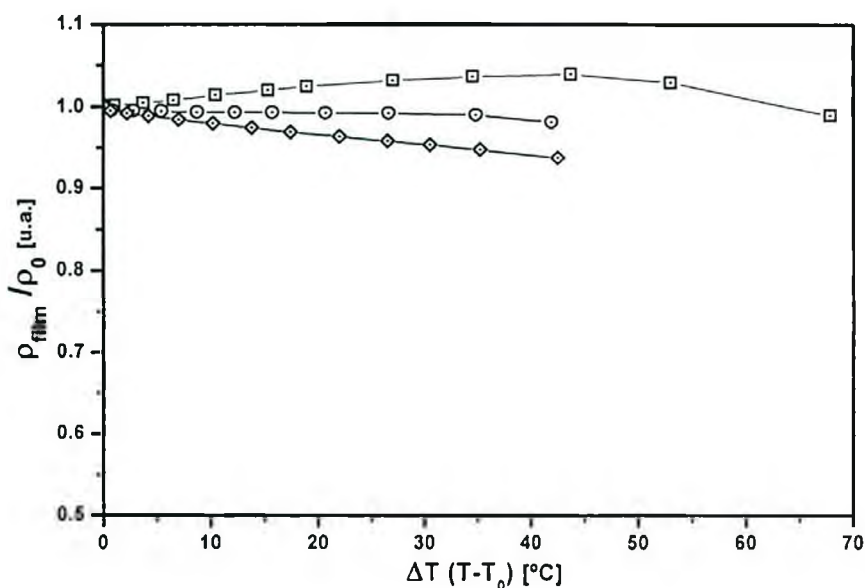


Figura 4.62: Resistividad eléctrica relativa en función del incremento de temperatura de cada elemento sensor desarrollado a partir de nanopartículas de Pd^0 y CNTs prístinos (cuadrados), oxidados en fase gaseosa (círculos), y posteriormente sometidos al tratamiento ácido (rombos).

En base a estos resultados, la determinación de la sensibilidad se llevó a cabo aplicando una potencia inferior a los 100 mW, a fin de evitar variaciones en la resistencia eléctrica como consecuencia de incrementos de la temperatura de los sensores. En la Figura 4.63, se representa el aumento de la temperatura de los sensores respecto a la temperatura ambiente (ΔT) en función de la potencia eléctrica aplicada (W). El círculo cercano al origen de coordenadas muestra la zona de trabajo elegida para evaluar la performance de los films nanocompuestos como sensores de hidrógeno, menor a 100 mW.

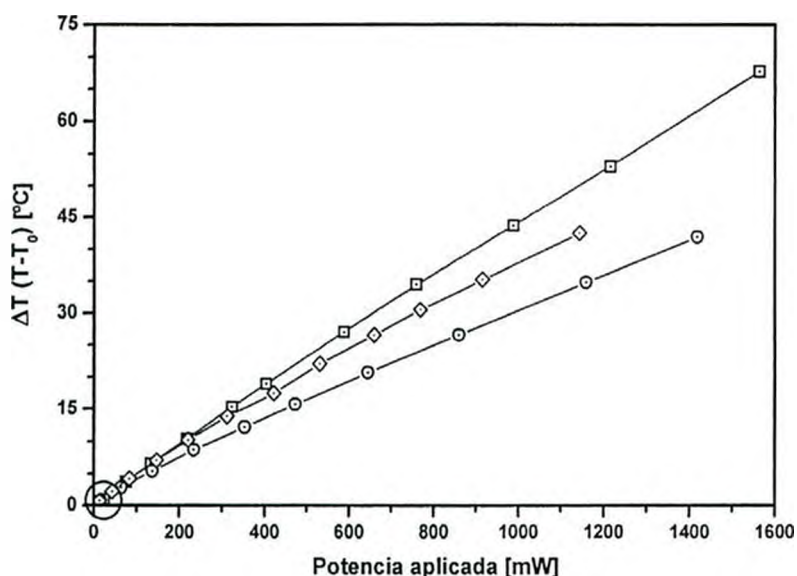


Figura 4.63: Incremento de temperatura de los elementos sensores, en función de la potencia eléctrica aplicada. Las muestras se desarrollaron con CNTs prístinos (cuadrados), oxidados en fase gaseosa (círculos), y posteriormente sometidos al tratamiento ácido (rombos), y nanopartículas de Pd^0 .

4.11.3 Determinación de la sensibilidad de los elementos sensores.

Se determinó la sensibilidad de los elementos sensores nanocompuestos a la presencia de hidrógeno en una corriente gaseosa de Ar. Para conocer la concentración de hidrógeno presente en la cámara de detección al momento de determinar la sensibilidad, se obtuvieron los perfiles de concentración instantánea de hidrógeno ($[H_2]_{(t)}$) (ver Figura 4.64).

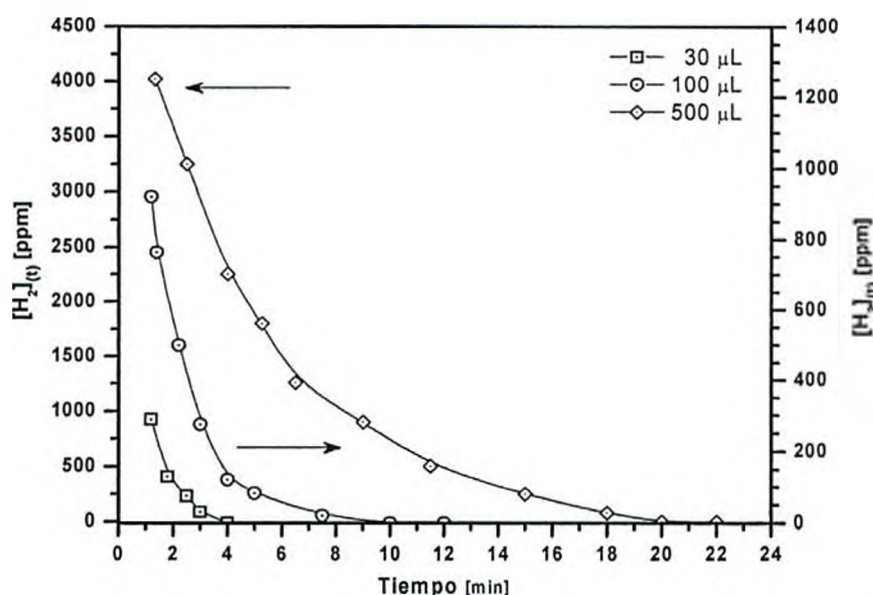


Figura 4.64: Evolución temporal de la concentración de hidrógeno en la cámara de detección luego de inyectar distintos volúmenes de hidrógeno en la corriente gaseosa.

En la Figura 4.64 se representa la concentración instantánea de hidrógeno, determinada mediante cromatografía gaseosa, a la salida de la cámara de detección en función del tiempo transcurrido luego de la inyección de hidrógeno en el flujo gaseoso ($t_{iny} = 0$) antes de la cámara de dispersión.

La determinación de la sensibilidad al hidrógeno de los elementos sensores se realizaba haciendo circular una corriente eléctrica fija y adquiriendo simultáneamente la intensidad de la misma, y las variaciones que se generaban en la caída de tensión por la presencia de hidrógeno en la cámara de detección. A partir de estos datos, se calculaba la resistencia de los elementos sensores según la ley de Ohm (ver sección 3.6). Siguiendo esta metodología, se pudo estudiar las variaciones instantáneas de la resistencia de cada elemento nanocompuesto debido al hidrógeno presente en el flujo gaseoso. A modo de ejemplo, la Figura 4.65 muestra la evolución temporal cíclica de la resistencia eléctrica del elemento sensor

nanocompuesto desarrollado con CNTs prístinos decorados con nanopartículas de Pd^0 , cuando se inyectan en el flujo de argón $500 \mu\text{L}_{\text{CSPT}}$ de hidrógeno. En esta figura se aprecia que la resistencia del elemento sensor aumenta ante la presencia de hidrógeno en la cámara de detección.

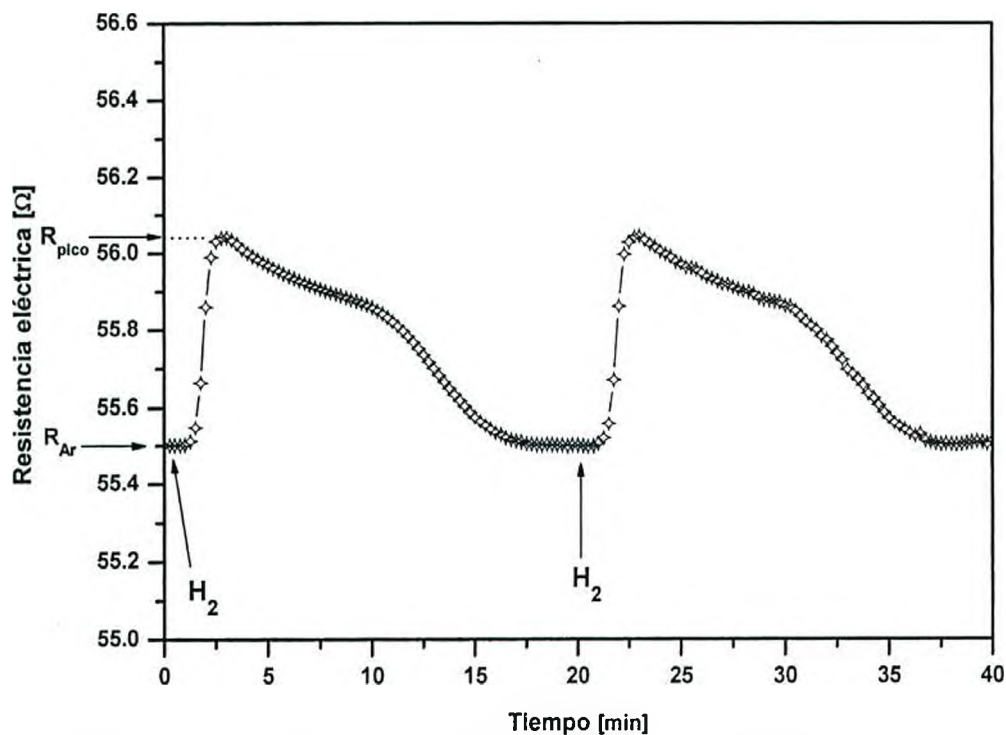


Figura 4.65: Cambio cíclico en la resistencia eléctrica del elemento sensor, desarrollado con CNTs prístinos y nanopartículas de Pd^0 , luego de inyectar $500 \mu\text{L}_{\text{CSPT}}$ de hidrógeno en la corriente gaseosa de Ar.

Se determinó la sensibilidad de los distintos elementos nanocompuestos desarrollados con los CNTs prístinos y sometidos a las distintas etapas de purificación; para ello se inyectaron $500 \mu\text{L}_{\text{CSPT}}$ de hidrógeno en el flujo gaseoso de Ar. Empleando los valores de resistencia instantánea determinados para los elementos nanocompuestos, en la ecuación 3.6 (sección 3.6), se obtienen los valores instantáneos de sensibilidad de los mismos. La Figura 4.66 muestra la evolución temporal de la sensibilidad de los distintos elementos sensores nanocompuestos, en función del tiempo transcurrido desde que se introduce hidrógeno al flujo gaseoso.

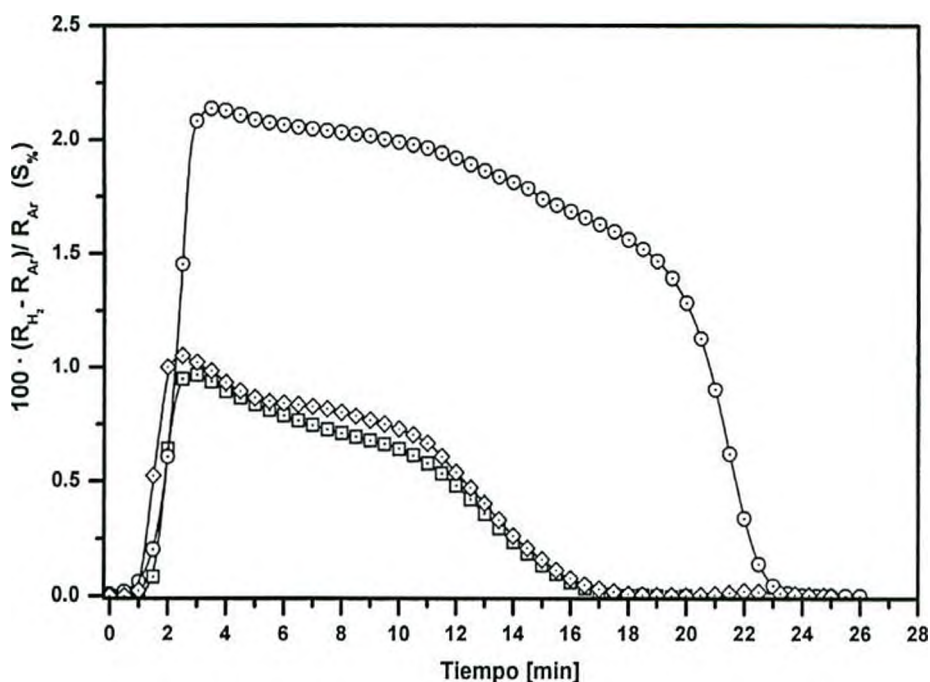


Figura 4.66: Cambios en la resistencia eléctrica relativa ($S\%$) de distintos elementos sensores luego de inyectar $500 \mu\text{L}_{\text{CNPT}}$ de hidrógeno en la corriente gaseosa. Los sensores se desarrollaron por filtración de CNTs prístinos (cuadrados), oxidados en fase gaseosa (círculos), y posteriormente sometidos al tratamiento ácido (rombos), decorados con nanopartícula de Pd^0 .

En la Figura 4.66, se muestra que la sensibilidad aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor máximo, luego empieza a disminuir paulatinamente con el tiempo, y finalmente se reduce a cero, indicando una recuperación del valor inicial de resistencia del elemento sensor. Esta evolución temporal de la sensibilidad está relacionada directamente con la variación de la concentración de hidrógeno en la cámara de detección. Al comparar el tiempo para el cual la sensibilidad de cada sensor alcanza un máximo, con el tiempo para el cual la concentración instantánea de hidrógeno es máxima ($500 \mu\text{L}_{\text{CSPT}}$ en Figura 4.64), se encuentra que existe un retardo que estaría relacionado con efectos difusivos del hidrógeno en las nanopartículas de Pd. Si bien se observan diferencias en la sensibilidad de los distintos elementos sensores, la forma de las curvas es similar (es decir, la sensibilidad aumenta hasta un máximo, y luego disminuye paulatinamente). Esta forma se asemeja a la reportada por Sun et al. (2008), al estudiar láminas finas de plástico con SWCNTs decorados con nanopartículas discretas de Pd^0 para el sensado de H_2 en atmósfera de Ar.

Los resultados indican que el elemento sensor desarrollado con CNTs oxidados en fase gaseosa (círculos) presenta una sensibilidad al hidrógeno mayor

(más del doble) que los otros sensores analizados. En cambio, no existe una marcada diferencia en la respuesta de los elementos nanocompuestos desarrollados con los CNTs prístinos (cuadrados) y sometidos al tratamiento ácido (rombos). Para analizar estas variaciones en la sensibilidad al hidrógeno de los elementos sensores nanocompuestos, la posible presencia de grupos oxigenados en los CNTs, dado que la oxidación en fase gaseosa corresponde a una etapa intermedia en los postratamientos de purificación. Asimismo, en los CNTs prístinos, las nanopartículas de hierro se encuentran mayoritariamente encapsuladas por láminas de carbono; durante la etapa de oxidación en fase gaseosa estas nanopartículas quedarían expuestas al transformarse en el óxido correspondiente y además se formarían grupos oxigenados en los sitios activos de los nanotubos, mientras que en el tratamiento ácido posterior se produciría la remoción de las nanopartículas de óxido metálico. Entonces, las nanopartículas de óxido metálico y los grupos oxigenados superficiales, presentes en los CNTs oxidados en fase gaseosa, actuarían como posibles sitios activos adicionales para el anclaje de los iones Pd^{+2} (Kumar y Ramaprabhu, 2007). Esto conduciría a un mayor contacto entre los aglomerados de nanopartículas de Pd adheridos a los CNTs, como así también, a una mayor eficiencia en el contacto entre los átomos de hidrógeno y los aglomerados de Pd, lo cual produciría un mayor cambio en la resistencia eléctrica del elemento sensor.

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el elemento sensor nanocompuesto desarrollado con los CNTs sometidos al tratamiento oxidativo para analizar su sensibilidad a distintas concentraciones de hidrógeno. Para ello, se inyectaron al flujo gaseoso de argón 30 y 100 $\mu\text{L}_{\text{CSPT}}$ de hidrógeno. Los resultados de estos ensayos se pueden apreciar en la Figura 4.67. A fin de facilitar el análisis comparativo, en esta figura también se incluye el resultado obtenido al inyectar 500 $\mu\text{L}_{\text{CSPT}}$ de hidrógeno al flujo gaseoso.

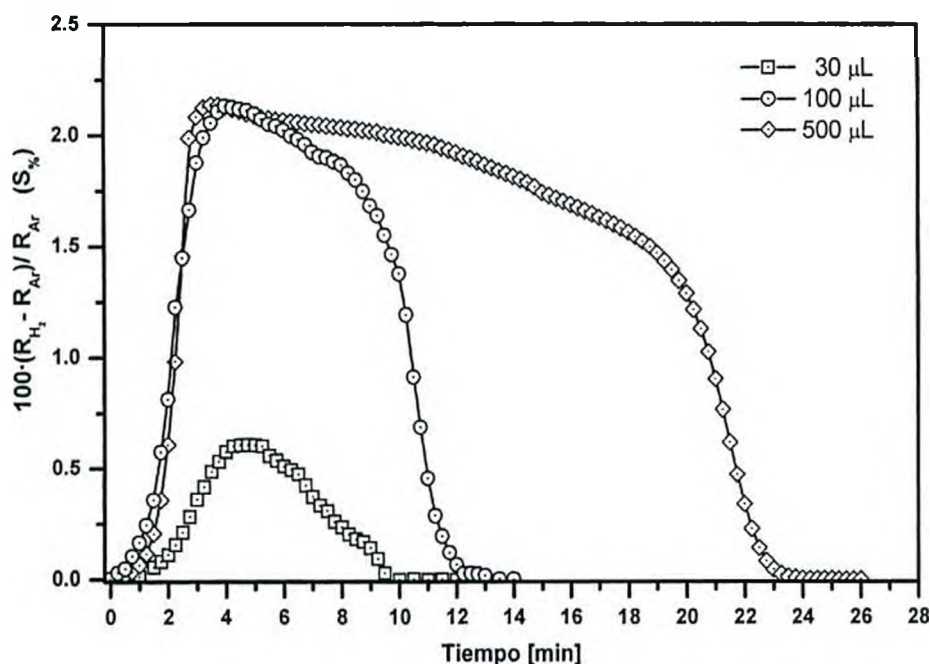


Figura 4.67: Cambios en la resistencia eléctrica relativa ($S\%$) del elemento sensor desarrollado con CNTs oxidados y nanopartículas de Pd, luego de inyectar distintos volúmenes de hidrógeno en la corriente gaseosa (30, 100 y 500 $\mu\text{L}_{\text{CNPT}}$).

En la Figura 4.67 se observan diferencias en la respuesta eléctrica del elemento sensor para las distintas cantidades de hidrógeno inyectadas al flujo gaseoso. Si bien la sensibilidad alcanza rápidamente el valor máximo luego de agregar los mayores volúmenes de hidrógeno (100 y 500 $\mu\text{L}_{\text{CSPT}}$) al flujo de argón, éste no parecería estar influenciado por la cantidad de hidrógeno en la corriente gaseosa. Por otra parte, la recuperación del elemento sensor cuando se inyecta el volumen intermedio de hidrógeno (100 $\mu\text{L}_{\text{CSPT}}$) ocurre a un tiempo menor. Estas dos características en conjunto, indicarían la existencia de una concentración de hidrógeno umbral, a partir de la cual la sensibilidad alcanzaría un valor máximo y se mantendría en el tiempo hasta que la concentración en la cámara de detección resulte menor a dicho umbral. Por otra parte, cuando se introduce en el flujo gaseoso el menor volumen cantidad de hidrógeno (30 $\mu\text{L}_{\text{CSPT}}$), la sensibilidad aumenta hasta alcanzar un máximo y luego disminuye lentamente. Este comportamiento indicaría que la concentración en la cámara de detección no alcanzó a superar la concentración umbral.

Para relacionar los resultados de sensibilidad obtenidos con la concentración de H_2 , se calculó una concentración promedio ($[\text{H}_2]_{t_p}$) desde que se inyecta el H_2 a

la corriente gaseosa ($t_{iny} = 0$) hasta el tiempo para el cual se alcanza la máxima sensibilidad (t_p), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$[H_2]_{t_p} = \frac{\int_{t_{iny}=0}^{t_p} Q \cdot [H_2]_{(t)} \cdot dt}{\int_{t_{iny}=0}^{t_p} Q \cdot dt} \tag{4.1}$$

donde $[H_2]_{(t)}$, representa la concentración instantánea de hidrógeno desde el instante de la inyección t_{iny} , y Q , el flujo gaseoso de argón. En la Tabla 4.9 se presentan los resultados calculados mediante la ecuación 4.1 a partir de los datos que se obtienen de las Figuras 4.64 y 4.67.

Tabla 4.9: Valores de la sensibilidad máxima obtenidos a partir de los ensayos realizados modificando el volumen de hidrógeno introducido en la corriente gaseosa.

Volumen de H ₂ inyectado (μ L _{CNPT})	Tiempo de sensibilidad máxima, t_p (min)	Concentración promedio a t_p (ppm)	Máxima sensibilidad ¹ (%)
30	4.5	70	0.60
100	4.0	340	2.10
500	3.3	2100	2.15

¹ Calculada como: $S_{(\%)max} = \frac{R_{pico} - R_{Ar}}{R_{Ar}}$

Los resultados indican que los sensores desarrollados a partir de los CNTs sintetizados y sometidos al tratamiento oxidativo, con deposición de nanopartículas de Pd⁰ tienen potencial para la detección de H₂ a temperatura ambiente.

5.- Conclusiones

Se sintetizaron arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono de pared múltiple (CNTs) sobre sustratos de cuarzo mediante el proceso de deposición química catalítica en fase vapor "*in situ*" de compuestos organometálicos, operando bajo flujo de Ar/H₂ y distintas condiciones experimentales. Los compuestos empleados como precursores (ftalocianinas de hierro (II), FePc, y de cobalto (II), CoPc) proveen simultáneamente las nanopartículas metálicas catalíticas y la fuente de C requeridas para la nucleación y el crecimiento de los nanotubos de carbono. Se analizó el efecto de la especie metálica del precursor, de la temperatura de síntesis (T_R), del flujo gaseoso total (F_T) y de la composición de hidrógeno ($[H_2]$), sobre las características morfológicas de los arreglos auto-alineados de CNTs y de los nanotubos individuales. Asimismo, se investigó la incidencia de la especie metálica del precursor, de la temperatura de síntesis y de la aplicación de una secuencia de post-tratamientos de purificación, sobre la morfología, la estabilidad térmica, y la capacidad de adsorción de N₂ y Kr de los arreglos macroscópicos de CNTs, y de los nanotubos individuales. Además, se desarrollaron films macroscópicos de CNTs, tanto prístinos como sometidos a los post-tratamientos de purificación, y films nanocompuestos de nanotubos decorados con nanopartículas de Pd⁰. Se examinó la incidencia de los post-tratamientos de purificación, aplicados a los CNTs, sobre el comportamiento eléctrico de los films. Finalmente, se estudió la potencialidad de aplicación de los films nanocompuestos de CNTs y Pd⁰ como elementos sensores de H₂, evaluando su performance a partir de la determinación de su sensibilidad al hidrógeno, y relacionando la misma con las principales características de los films.

A continuación, se detallan las principales conclusiones alcanzadas:

- ✓ Independientemente de la especie metálica del compuesto utilizado como precursor, el incremento de la temperatura de síntesis en el rango de 780 – 1050 °C, manteniendo el resto de las condiciones de síntesis constantes, conduce a disminuir el grado de alineación de los arreglos sintetizados, afectando las dimensiones de los nanotubos de carbono individuales que los conforman. Asimismo, las temperaturas de síntesis más altas promueven la formación de nanotubos de carbono de mayor

longitud con diámetros interno y externo más grandes. La longitud promedio de los nanotubos de carbono aumenta de 3 a 20 μm , y de 2 a 55 μm , para los nanotubos sintetizados a partir de FePc y CoPc, respectivamente, en el rango de temperaturas de síntesis investigado. El incremento de la longitud promedio de los nanotubos de carbono, en dicho rango (780 – 1050 °C), responde a una velocidad de crecimiento gobernada por un proceso térmicamente activado, con energías de activación estimadas de 22 ± 2 kcal/mol y 32 ± 3 kcal/mol, para los nanotubos sintetizados a partir de FePc y CoPc, respectivamente. Los valores de energía estimados son cercanos a los que caracterizan la difusión en volumen del carbono en ambos metales, indicando que el principal factor dominante del proceso global sería la velocidad de difusión en volumen del carbono. Además, se observó un incremento del diámetro interno de los nanotubos de carbono de 16 nm a 60 nm para los extremos del rango de temperaturas, 780 y 1050 °C, y se determinaron valores entre 26 y 90 nm para los diámetros externos de los nanotubos de carbono sintetizados. La tendencia puede atribuirse a que la mayor movilidad de las nanopartículas metálicas al aumentar la temperatura promueve la formación de agregados o clusters en los estadios iniciales del proceso, conduciendo a incrementar el diámetro interno, y a la deposición de carbono pirolítico, favorecida a mayores temperaturas, que podría explicar el incremento del espesor de la pared. Se encontró que, dependiendo de la especie metálica que compone el precursor (Fe o Co) y de la temperatura de síntesis, el proceso permite obtener arreglos de nanotubos con diferentes alineamientos, auto-alineados verticalmente, parcialmente alineados o al azar, constituidos por nanotubos de distintas dimensiones. En general, el precursor en base a Fe conduce a arreglos de CNTs con un mayor grado de alineación.

- ✓ Las dimensiones de los CNTs individuales, longitud, diámetros externo e interno, no dependen significativamente de la especie metálica que compone el precursor a las temperaturas inferiores del rango investigado, manteniendo invariables las restantes condiciones de operación. En cambio, a las temperaturas más altas (950 °C, 1050 °C), el precursor en base a cobalto promueve la formación de CNTs de menores diámetros y

de mayor longitud, respecto a los sintetizados a partir del precursor compuesto por hierro.

- ✓ Se realizó un análisis con distintas técnicas estadísticas para determinar la correlación entre las condiciones de operación examinadas (T_R , F_T , $[H_2]$) y las dimensiones (diámetro interno, diámetro externo, y longitud) de los nanotubos individuales que conforman los arreglos auto-alineados. A partir del mismo, resulta que la temperatura de síntesis es la variable de operación que presenta la mayor incidencia sobre las dimensiones de los CNTs, incrementándose el valor de las mismas, al aumentar la temperatura. Las variables de operación relacionadas al flujo gaseoso (F_T y $[H_2]$) presentarían una incidencia cualitativa similar entre ellas, pero menor y opuesta a la de la temperatura de reacción.
- ✓ El análisis de las imágenes TEM, de los nanotubos de carbono individuales, y SEM, de los arreglos de nanotubos sintetizados a partir de FePc en distintas condiciones de operación, develó, en forma inédita, la presencia de estructuras de unión tipo-Y. A partir del mismo, se postuló un modelo que permite explicar la formación y el crecimiento de estas nanoestructuras.
- ✓ Se estudió la estabilidad térmica de los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono sintetizados a partir de ambos precursores, mediante análisis termogravimétrico dinámico (TGA) en condiciones oxidantes, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. Se determinó que los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono sintetizados a partir de CoPc presentan menor estabilidad térmica que los sintetizados a partir de FePc para todas las condiciones analizadas. También, se evidenció que al incrementar la temperatura de síntesis, aumenta la resistencia a la oxidación de los arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono, resultantes de ambos compuestos precursores, siendo el efecto de la temperatura más pronunciado para aquellos sintetizados a partir de CoPc.
- ✓ Se realizó la caracterización textural de los arreglos de nanotubos de carbono con distintas estructuras morfológicas, a partir de la

determinación de las isothermas de adsorción de N_2 (77 K) y Kr (77K). El aumento de la temperatura de síntesis conduce a arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono con menor área superficial específica BET y volumen total de poros, aunque el efecto de la misma es moderado. Asimismo, se evidenció que el grado de alineamiento de los arreglos de nanotubos de carbono ejerce un mayor efecto sobre la capacidad de adsorción de N_2 , como consecuencia de la reducción de los espacios intersticiales entre los CNTs que conforman los arreglos y que contribuyen, principalmente, a la capacidad de adsorción de N_2 de las nano-estructuras.

- ✓ Se aplicó una secuencia de post-tratamientos a los arreglos de nanotubos de carbono sintetizados en condiciones de operación pre-establecidas que incluyen una etapa de oxidación en fase gaseosa con O_2 (10 %v/v) a 375°C, posteriormente, un tratamiento ácido de remoción de las nanopartículas de óxido metálico, seguido de una etapa final de dispersión en etanol por ultrasonido. Al analizar comparativamente las micrografías electrónicas y los resultados del análisis termogravimétrico dinámico, se determinó que la secuencia de post-tratamientos aplicados a los arreglos de nanotubos de carbono originales, es efectivo para la remoción de las nanopartículas metálicas y otras impurezas en base a C, sin producir daños estructurales significativos a los nanotubos, ni cambios sustanciales en sus dimensiones. Además, los post-tratamientos conducen a mejorar la estabilidad térmica de los arreglos de nanotubos de carbono prístinos, como pudo inferirse a partir de los perfiles de DTGA. No obstante, estos perfiles mostraron que el efecto de los post-tratamientos es más pronunciado para los CNTs sintetizados a partir de CoPc; se observó un único pico a 605 °C para la muestra purificada, en comparación a los dos picos (535 y 570 °C) que caracterizan a la muestra prístina. Asimismo, los perfiles de DTGA de los CNTs derivados de FePc, evidenciaron un corrimiento del pico asociado a la muestra purificada hacia temperaturas más altas. Sin embargo, la intensidad del mismo resultó de menor magnitud, desplazándose de 620 °C para los CNTs prístinos, a 640 °C para los nanotubos sometidos a los post-tratamientos de purificación.

- ✓ Se encontró que los post-tratamientos de purificación también afectan la capacidad de adsorción de gases de los arreglos de CNTs. La capacidad de adsorción de N₂ de los CNTs sintetizados a partir de FePc aumentó luego de la oxidación en fase gaseosa, disminuyendo en forma pronunciada posteriormente, debido a la reducción del grado de alineación de los nanotubos en la etapa de dispersión por ultrasonido. Sin embargo, esta tendencia en la capacidad de adsorción de N₂ no se observó para los arreglos de nanotubos derivados de CoPc. Si bien se determinó un incremento en la capacidad adsorptiva luego de la etapa de oxidación, la misma no se modificó al someter las muestras oxidadas al tratamiento ácido y dispersión por ultrasonido. Asimismo, las isothermas de adsorción de N₂ de los arreglos de CNTs purificados, sintetizados a partir de los dos precursores, resultaron similares, indicando que la aplicación de los post-tratamientos de purificación conduce a arreglos de nanotubos de carbono con características texturales similares. Además, las isothermas de adsorción de Kr mostraron que el tratamiento térmico de recocido afecta la estructura superficial de los nanotubos individuales que conforman los arreglos sintetizados, aumentando el grado de cristalinidad de los mismos.

- ✓ Se diseñó e implementó un sistema de filtración para desarrollar films macroscópicos de geometría rectangular de CNTs sintetizados a partir de FePc en condiciones experimentales pre-establecidas, tanto prístinos como sometidos secuencialmente a las distintas etapas de purificación. Con fines comparativos, se preparó también un film empleando CNTs comerciales. Los films se obtuvieron a partir de distintos volúmenes de una dispersión acuosa de nanotubos prístinos, resultando que el espesor de los films desarrollados depende linealmente de la masa inicial de nanotubos empleada. El análisis de la superficie de los films, realizado mediante microscopía electrónica de barrido, mostró que los mismos están conformados por estructuras bidimensionales de CNTs distribuidos aleatoriamente. La caracterización eléctrica de estos films, mediante el método de las cuatro puntas, evidenció un comportamiento tipo semiconductor, con una resistividad a temperatura ambiente de 10⁻³ Ω·m. Por

otro lado, en relación a los films desarrollados con los nanotubos sometidos a los post-tratamientos de purificación, se observó que, si bien sus características arquitectónicas son similares y presentan un comportamiento tipo semi-conductor, el valor de resistividad a temperatura ambiente varía entre 0.8 y $1.2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$.

- ✓ Se prepararon, además, films nanocompuestos de CNTs, tanto prístinos como sometidos secuencialmente a las distintas etapas de purificación, decorados con nanopartículas de Pd^0 . Se determinó que la presencia de las nanopartículas de Pd^0 en los CNTs incide sobre la resistividad eléctrica de los films nanocompuestos, en comparación a aquellos desarrollados sólo con nanotubos de carbono del mismo tipo. La incidencia de estas nanopartículas es más pronunciada para los films desarrollados a partir de los CNTs oxidados. Consecuentemente, se estudió la viabilidad de emplear estos films nanocompuestos como sensores de H_2 a temperatura ambiente. Se evidenció que la resistencia de estos films se incrementa ante la presencia de H_2 en una corriente gaseosa de Ar, recuperando su valor original cuando la atmósfera se encuentra libre de hidrógeno. Analizando la sensibilidad al hidrógeno de los films, definida como dicho incremento en la resistencia respecto a la resistencia del film en una atmósfera libre de H_2 , se encontró que la misma varía dependiendo de la clase de nanotubo que conforma el film. La variación es mayor para los films nanocompuestos desarrollados a partir de los arreglos auto-alineados de CNTs oxidados. El comportamiento se atribuye a la presencia de nanopartículas de óxido metálico y de grupos oxigenados superficiales que actuarían como sitios de anclaje para las nanopartículas de Pd^0 , resultando en una distribución más uniforme de estas últimas.
- ✓ Para los films nanocompuestos desarrollados con los nanotubos de carbono oxidados y decorados con Pd^0 , se determinó que la sensibilidad al H_2 depende de la concentración de éste en la corriente gaseosa. La sensibilidad alcanza un valor de saturación de 2.15% , para concentraciones promedio de H_2 superiores a 350 ppm, mientras que

resulta de 0.6% para una concentración promedio de H_2 de 70 ppm, a temperatura ambiente.

- ✓ Los resultados indican que los films nanocompuestos desarrollados a partir de los CNTs sintetizados y sometidos a oxidación en fase gaseosa, con deposición de nanopartículas de Pd^0 , tienen potencial como sensores para detectar H_2 a temperatura ambiente.

Apéndice I

A1. Caracterización de sólidos a partir de isothermas de adsorción

A1.1 Clasificación de las isothermas de acuerdo a su forma

Brunauer et al. (1940) propusieron clasificar las isothermas de adsorción física en cinco grupos diferentes, numerados de I a V. Esta clasificación asocia la forma de las isothermas con el tamaño medio de poros del adsorbente y la intensidad de las interacciones adsorbato – adsorbente. Las cinco principales se representan en la Figura A1.

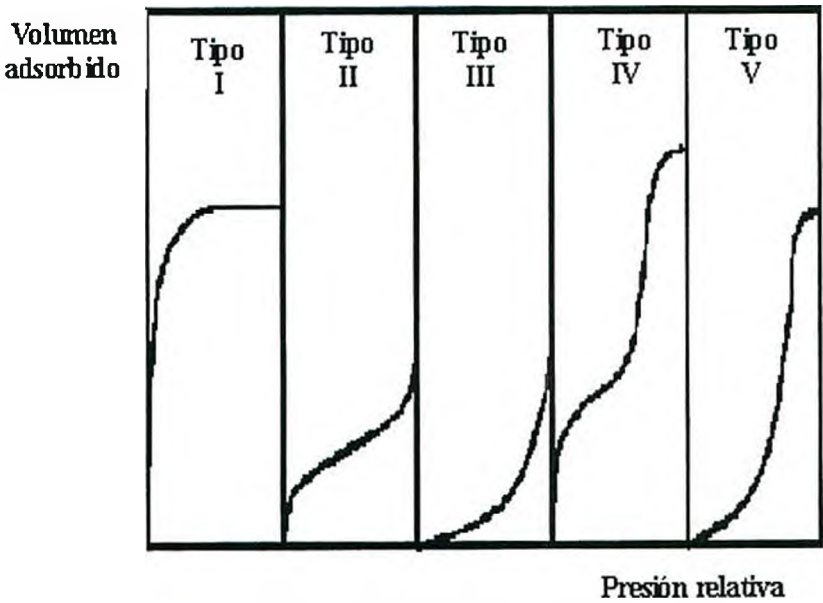


Figura A1: Tipos de isothermas de adsorción

Las isothermas de tipo I son características de los sólidos microporosos. Las isothermas de tipo II y III identifican, generalmente, a los sólidos macroporosos. Las primeras, de tipo II, son las más frecuentes; en cambio, las isothermas de tipo III son bastante inusuales. Las isothermas de tipo IV y V se obtienen para adsorbentes mesoporosos. El lazo de histéresis es típico de la condensación capilar en sólidos mesoporosos, aunque a veces puede observarse en las isothermas tipo II y III. Estas últimas, al igual que las isothermas de tipo V, indican interacciones adsorbato – adsorbente muy débiles.

A1.2. Modelo de BET

Uno de los modelos más aplicados con el objeto de representar las isothermas de adsorción, fundamentalmente de tipo II y IV, y calcular la superficie específica de las muestras, es el modelo de adsorción en multicapas desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (1938). Este modelo considera la superficie del sólido como un arreglo de sitios de adsorción y postula un equilibrio dinámico en el que la velocidad con la cual las moléculas, provenientes de la fase gaseosa, condensan sobre los sitios vacíos, es igual a la velocidad con que las mismas se evaporan a partir de los sitios ocupados. El modelo considera las siguientes suposiciones simplificadoras (Gregg y Sing, 1982):

- a) En todas las capas, con excepción de la primera, el calor de adsorción es igual al calor de licuefacción del adsorbato a la temperatura de adsorción.
- b) En todas las capas, excepto en la primera, las condiciones de evaporación – condensación, son idénticas.
- c) Cuando la presión iguala a la de saturación (p_0), el adsorbato condensa sobre la superficie en un número infinito de capas.

La ecuación de BET está dada por:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot (p/p_0)}{n_m \cdot c} \quad (\text{A1.1})$$

donde n es la cantidad de moles adsorbidos por unidad de masa de muestra, n_m es la capacidad de la monocapa, es decir, la cantidad de adsorbato, expresada en moles por unidad de masa de adsorbente, que cubre la superficie total con una capa molecular única. El parámetro c tiene en cuenta las interacciones adsorbato – adsorbente. La ecuación A1.1 expresada en función del volumen adsorbido, V_a , y el volumen correspondiente a una monocapa, V_m , resulta:

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot (p/p_0)}{V_m \cdot c} \quad (\text{A1.2})$$

Si el número de capas moleculares se restringe a un número finito de capas η , la ecuación anterior se transforma en la siguiente:

$$\frac{V_a}{V_m} = \frac{c (p/p_o)}{1 - (p/p_o)} = \frac{1 - (\eta + 1)(p/p_o)^\eta + \eta (p/p_o)^{\eta+1}}{1 + (c - 1)(p/p_o) - c (p/p_o)^{\eta+1}} \quad (A1.3)$$

Esta última se reduce a la ecuación de Langmuir para el caso de $\eta = 1$:

$$\frac{V_a}{V_m} = \frac{c (p/p_o)}{1 + c (p/p_o)} \quad (A1.4)$$

A1.2.1. Determinación de la superficie específica de un sólido de acuerdo al modelo de BET

La forma más conveniente de aplicar el modelo de BET a los datos experimentales es mediante la ecuación A1.2. Si se representa $(p/p_o) / (V_a (1 - p/p_o))$ en función de la presión relativa, p/p_o , para un rango de presiones relativas entre 0.05 y 0.35, se obtendrá una recta, si el modelo de BET es válido. A partir de la ordenada al origen y la pendiente de esta recta es posible estimar el volumen adsorbido correspondiente a una monocapa, V_m , y la constante c , de acuerdo a:

$$V_m = 1 / (s + i) \quad (A1.5)$$

$$c = s / i + 1 \quad (A1.6)$$

donde

s = pendiente

i = ordenada al origen

El valor de c es característico de la intensidad de las interacciones adsorbato – adsorbente. Como el parámetro c está relacionado con el calor diferencial de adsorción, cuanto más fuertes sean las interacciones adsorbato – adsorbente, más alto será su valor, independientemente de las características del sólido. El valor de c afecta notablemente la forma de la isoterma en la región de bajas presiones, independientemente del valor de V_m . El valor de este último es directamente

proporcional a la superficie específica del adsorbente. Esta es, entonces, igual al área ocupada por una molécula de adsorbato multiplicada por el número de moléculas de adsorbato contenidas en V_m :

$$S_{\text{BET}} = a_m V_m N_A 10^{-20} / v_M \quad (\text{A1.7})$$

donde S_{BET} es la superficie específica expresada en m^2/g , V_m , la capacidad de la monocapa, expresada como volumen de gas en condiciones normales de temperatura y presión, a_m es el área promedio ocupada por una molécula de adsorbato, N_A , el número de Avogadro y v_M representa el volumen molar del adsorbato, en CNPT ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

El valor de a_m se estima considerando un arreglo de moléculas adsorbidas en estado líquido sobre una superficie plana mediante la siguiente ecuación:

$$a_m = f [M / (N_A \delta_1)]^{2/3} \quad (\text{A1.8})$$

siendo f el factor de empaquetamiento molecular, M , el peso molecular del adsorbato y δ_1 , la densidad del adsorbato en estado líquido. El valor de f es 1.09 cuando se considera un empaquetamiento de doce moléculas vecinas a la molécula considerada, en estado líquido, y seis sobre el plano central. En el caso de adsorción con nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido, el valor más frecuentemente empleado es $16.2 \text{ \AA}^2$.

A1.2.2. Limitaciones y rango de aplicación del modelo de BET

Aunque el modelo de BET permite describir sólo una pequeña parte de la isoterma de adsorción, ha sido muy aplicado con el fin de calcular la superficie específica de distintos tipos de sólidos. El mismo resulta particularmente preciso para las isotermas del tipo II y IV, que son las que se encuentran con mayor frecuencia.

En el caso de las isotermas tipo III y V, para las que las interacciones adsorbato – adsorbente son muy débiles, es imposible determinar con exactitud el valor de la superficie específica, puesto que:

- El valor de la constante c en la ecuación de BET es cercano a 1 y, en este caso, se ha demostrado que, el valor de v_M es muy sensible a pequeñas variaciones de c (Gregg y Sing, 1982).
- La cantidad adsorbida es, en general, muy pequeña y, en consecuencia, la primera parte de la isoterma no puede determinarse con precisión (Lecloux, 1983).

Estos dos efectos inciden de modo desfavorable sobre la determinación de la superficie específica. De ser posible, en estos casos, se recomienda cambiar el adsorbato con el fin de que las interacciones con el adsorbente aumenten y obtener así una isoterma del tipo II o IV (Gregg y Sing, 1982).

Por otra parte, para las isotermas de tipo I, el cálculo de la superficie específica puede llevarse a cabo de manera confiable. Estas isotermas son características de sólidos microporosos y el tamaño de los poros es de la misma magnitud del de la molécula de adsorbato. La adsorción en multicapas, que supone la teoría de BET, no puede producirse en estos poros tan estrechos como resultado de las limitaciones impuestas por las paredes de los mismos. Según Dubinin (1973), en los sólidos caracterizados por isotermas de tipo I no ocurre ni una adsorción multicapas ni una cobertura progresiva de la superficie con una monocapa, sino que la adsorción tiene lugar mediante el llenado del volumen de microporos con el adsorbato en estado líquido. Si bien se han suscitado durante años controversias sobre el rango de validez de estos modelos, se ha acordado que cuando se utiliza nitrógeno como adsorbato, el modelo de BET puede aplicarse a un sólido microporoso con poros de diámetro promedio mayores que 10 Å, mientras que el modelo de Dubinin se aplica en caso de presencia de ultramicroporos, es decir, cuando los diámetros de los microporos son menores a 10 Å (Lecloux, 1983). No obstante, en la práctica e, inclusive, en la literatura reciente sobre esta temática, el modelo de BET continúa utilizándose habitualmente y los valores de superficie específica, obtenidos mediante su aplicación, se emplean con fines comparativos.

A1.3. Adsorción en microporos

La región microporosa se puede dividir en dos subregiones. En ambas, la adsorción a una determinada presión relativa, es mayor que la que ocurriría sobre una superficie abierta equivalente. La subregión constituida por poros de tamaño

similar al de la molécula de adsorbato, ultramicroporos, se relaciona con las presiones más bajas en la isoterma. Esta se caracteriza por un aumento considerable en el potencial de interacción y, por ende, de la entalpía de adsorción. En consecuencia, los poros se llenan completamente a presiones relativas muy bajas y la isoterma crece rápidamente desde el origen. La entalpía de adsorción depende, fundamentalmente, de la naturaleza de las interacciones adsorbato – adsorbente y de la polaridad del adsorbato. La subregión de los microporos de mayor tamaño se caracteriza porque, en ella, los incrementos de la energía de interacción y de la entalpía de adsorción son relativamente menores (Gregg y Sing, 1982).

En los microporos de tamaño similar al de la molécula de adsorbato, la adsorción se produce por la superposición de las fuerzas de atracción que ejercen las paredes del poro. En este caso, las moléculas de adsorbato comienzan a llenar el volumen de los microporos, en vez de cubrir la superficie capa sobre capa. Este mecanismo de adsorción fue postulado por Pierce et al. (1949) e independientemente por Dubinin (1973). El fenómeno que tiene lugar se asemeja al de condensación capilar que ocurre en poros más grandes, a presiones parciales altas (Suzuki, 1990). Sin embargo, la fase adsorbida en los microporos es diferente, encontrándose en estado más ordenado, dado el efecto de los campos de fuerzas ejercidos por las paredes del poro (Allen, 1997). En este tipo de microporos, la difusión sigue un proceso activado, acompañado por energías de activación relativamente altas. Este se representa mediante una expresión tipo ley de Arrhenius (Suzuki, 1990):

$$D_m = D_{m0} \exp (- E_{ad} / RT) \quad (A1.9)$$

donde D_m es el coeficiente de difusión en microporos, D_{m0} , el factor pre – exponencial y E_{ad} , la energía de activación del proceso de difusión.

A1.3.1. Curva característica para un determinado par adsorbato – adsorbente

La curva característica para un determinado par adsorbato – adsorbente expresa el volumen adsorbido en función del potencial de adsorción de la siguiente manera (Suzuki, 1990):

$$V_a = V_a (A / \beta) \quad (A1.10)$$

siendo

V_a : volumen adsorbido por unidad de masa (cm^3/g).

A : potencial de adsorción o trabajo molar de adsorción.

β : coeficiente de afinidad.

La curva característica fue introducida originalmente por Polanyi (1914), quien definió el potencial de adsorción del adsorbato como el trabajo isotérmico requerido para comprimir el vapor, desde la presión de equilibrio, hasta la presión de saturación. El mismo se expresa mediante la siguiente ecuación (Allen, 1997):

$$A = R T \ln (p/p_o) \quad (\text{A1.11})$$

Para vapores de diferentes sustancias y un mismo adsorbente, las fuerzas de atracción entre las moléculas de vapor y las del adsorbente son diferentes. Según la teoría de las fuerzas de dispersión, la relación de las fuerzas es aproximadamente igual a la relación entre las polaridades de las moléculas de vapor (π), la que a su vez coincide con el cociente de los potenciales de adsorción. De esta manera, para un mismo volumen adsorbido de diferentes vapores en un mismo adsorbente, los potenciales de adsorción muestran una relación constante β , denominada coeficiente de afinidad (Dubinin, 1973):

$$\beta = A / A_o = \pi / \pi_o \quad (\text{A12})$$

Este coeficiente es el responsable de que las curvas características, para diferentes adsorbatos, coincidan con la correspondiente a algún adsorbato considerado como estándar. Dubinin eligió como adsorbato estándar al benceno; por consiguiente, el valor del coeficiente de afinidad para este compuesto es 1 (Gregg y Sing, 1982).

Apéndice II

A2. Descripción de los métodos estadísticos empleados

Se emplearon dos técnicas de análisis multivariado de amplia aplicación, el análisis en componentes principales y la clasificación jerárquica, con el objeto de determinar grupos de datos con caracteres o atributos comunes.

Por otra parte, se establecieron relaciones de interdependencia entre variables de proceso y atributos mediante un método de correlación no paramétrica, el coeficiente de Spearman.

A2.1. Análisis en componentes principales

Este método permite la estructuración de un conjunto de datos multivariados, obtenidos de una población cuya distribución de probabilidades no necesita ser conocida. Es, pues, una técnica matemática que no necesita un modelo estadístico para explicar la estructura probabilística de los errores.

Los datos multivariados ofrecen la posibilidad de ser expresados en combinaciones lineales de las variables originales. En un número reducido de combinaciones, es posible sintetizar la mayor parte de la información contenida en los datos originales.

Desde un punto de vista geométrico y espacial, es posible visualizar la matriz de datos multivariados como:

- un conjunto de n elementos en un espacio definido por las p variables, o
- un conjunto de p variables definidas en un espacio de n dimensiones.

En el primer caso, las observaciones serán puntos que representan un elemento en el espacio definido por las variables; en el segundo serán cada uno de los n elementos. En el primer caso se comparan individuos considerados en función de sus características. Si, se comparan columnas, se obtendrá información acerca de la relación entre características consideradas en función de los elementos que se estudian.

A2.1.1. Vectores y valores propios (*Eigenvector y Eigenvalues*)

El análisis por componentes principales se basa en una transformación lineal de las observaciones originales. Esta transformación lineal es conocida como generación de vectores y valores propios. La suma algebraica de los valores propios, es igual a la suma de los valores de la diagonal principal de la matriz original. Esta propiedad de los valores propios es importante, ya que cuando se calculan a partir de la matriz de covarianza, la suma de los valores propios es igual a la suma de las varianzas de las variables incluidas en la matriz, o sea es la variación total.

A2.1.2. Objetivos.

Los objetivos más importantes de todo análisis por componentes principales son:

- A.- Generar nuevas variables que puedan expresar la información contenida en el conjunto original de datos.
- B.- Reducir la dimensión del problema que se está estudiando, como paso previo para futuros análisis.
- C.- Eliminar, cuando sea posible, algunas de las variables originales si ellas aportan poca información.

Las nuevas variables generadas se denominan *componentes principales* y poseen algunas características estadísticas deseables, tales como independencia y en todos los casos no correlación. Esto significa que si las variables originales no están correlacionadas, el análisis en componentes principales no ofrece ninguna ventaja. Por inspección de estos componentes, que resumen la mayor proporción posible de la variabilidad total entre el conjunto de puntos, puede encontrarse un medio para clasificar o detectar relaciones entre los puntos. Cada componente principal sintetiza la máxima variabilidad residual contenida en los datos.

A2.1.3. Interpretación de los componentes principales

Cada componente principal explica una proporción de la variabilidad pudiendo calcularse mediante el cociente entre el valor propio ($\lambda_{(k)}$) y la traza de S (S_{tr}). Este

cociente se denomina proporción de la variabilidad total explicada por el componente k-ésimo y se calcula de la siguiente forma:

$$\lambda_{(k)} / S_{tr} = \text{variación explicada.}$$

Como los valores propios se ordenan en forma creciente, es posible seleccionar los primeros *m* valores propios, calculando la *eficiencia* del ajuste de los datos originales por los nuevos *m* componentes principales por la proporción de la variación total, explicada por la suma de los *m* primeros valores propios.

$$100 \cdot \left(\frac{\sum_{k=1}^m \lambda_{(k)}}{S_{tr}} \right) = \text{porcentaje de la variación total.}$$

Los criterios de selección no son fijos y dependerán de la posible interpretación que se haga de los componentes generados.

Al aplicar esta técnica estadística al conjunto de 2500 elementos que conforman la base de este estudio, se obtienen los siguientes resultados, considerando la temperatura de síntesis (*T_R*), el flujo gaseoso total (*F_T*), y la concentración de hidrógeno (*[H₂]*) en el mismo, como variables:

Communalities (tabla de valores estadística 1.sta)
Extraction: Principal components
Rotation: Unrotated

	Con 1 Factor	Con 2 Factores	Con 3 Factores	Múltiple R ²
<i>T_R</i>	0.376477	0.985978	1.000000	0.074615
<i>F_T</i>	0.620863	0.664643	1.000000	0.179637
<i>[H₂]</i>	0.564210	0.739134	1.000000	0.157471

Factor Loadings (Unrotated)
 Extraction: Principal components
 (Marked loadings are > ,700000)

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
T_R	- 0.613577	- 0.780706	- 0.118414
F_T	0.787949	- 0.209237	- 0.579100
$[H_2]$	0.751139	- 0.418238	0.510751
Variación Explicada	1.561550	0.828205	0.610245
Proporción total	0.520517	0.276068	0.203415

Los resultados que están marcados en negrita corresponden a la influencia de las variables sobre cada uno de los factores donde se observa una incidencia (Componentes en valor absoluto > 0.7)

Eigenvalues (tabla de valores estadística 1.sta)
 Extraction: Principal components

	Valor Propio	% total de Varianza	Valores propios acumulativos	% Acumulativo
F 1	1.561550	52.05167	1.561550	52.0517
F 2	0.828205	27.60682	2.389755	79.6585
F 3	0.610245	20.34151	3.000000	100.0000

Los resultados resaltados de la tercera columna corresponden a la proporción de variación explicada, para cada uno de los componentes. Mientras que los resultados de la última columna (% Acumulativo) muestran que, con las dos primeras componentes se obtiene cerca del 80% de variabilidad explicada, lo que permitiría reducir en 1 la cantidad de variables del sistema.

A2.2. La clasificación

La clasificación es el agrupamiento de elementos en clases, en base a atributos que estos poseen en común y/o a sus relaciones. El método de clasificación permite agrupar los individuos en clases homogéneas. Es decir, si cada observación es asociada a uno y sólo un cluster (o agrupamiento), luego, los clusters constituyen una partición de los datos que puede ser utilizada con propósitos estadísticos. Por ejemplo, es posible a menudo resumir un gran conjunto de datos

en términos de un elemento "típico" de cada clase. Por consiguiente, se trata de describir los datos reduciendo el número de individuos y/o elementos.

A2.2.1. Relaciones entre los objetos.

Las relaciones entre los objetos se establecen calculando una matriz de similitudes o de disimilitudes, que informen sobre las analogías o diferencias entre unos y otros, en base a las características cualitativas elegidas. En este caso en particular, se utiliza un *Método de agrupación jerárquica*, implicando que las observaciones se concentran en agrupamientos, en una sucesión anidada de agrupaciones.

Una posibilidad es considerar un número máximo de clases, n , donde cada clase está compuesto por un único elemento, y, sucesivamente, agrupar cada par de clusters en uno nuevo, disminuyendo el número de clusters de a a uno. Otra posibilidad consiste en partir de un único cluster, englobando todos los elementos, e iniciar un proceso de subdivisiones sucesivas.

Este método se puede realizar de dos maneras:

- a) *Clasificación jerárquica ascendente.*
- b) *Clasificación jerárquica descendente.*

En este caso se utiliza el método de clasificación jerárquica ascendente, formando pequeñas clases que comprenden sólo a los elementos más semejantes. A tal sistema de clases se le atribuye una escala de nivel con el siguiente sentido: si 2 clases tienen un nivel relativamente bajo son consideradas semejantes, en caso contrario, se eleva un nivel (no semejantes).

El *Método* de agrupación de elementos elegido para este análisis fue el del vecino más cercano, aplicando los siguientes pasos:

- 1.- Se comienza con N grupos, en donde cada uno de ellos contiene exactamente un dato (elemento).
- 2.- Se enlazan los dos puntos más cercanos según una de las medidas seleccionadas de la distancia.
- 3.- Se define la *desemejanza* entre este nuevo agrupamiento y cualquier otro punto genérico, como la distancia mínima entre los dos elementos del agrupamiento y el punto genérico.

- 4.- Se continúa combinando los agrupamientos que sean lo más cercanos entre sí, de modo que, en cada etapa, la cantidad de agrupamientos se reduzca en uno y la desemejanza entre cualesquiera dos de éstos siempre se defina como la distancia entre sus miembros más cercanos.

Tomando como ejemplo puntual, la base de 2500 elementos de este trabajo, se obtiene el siguiente dendograma:

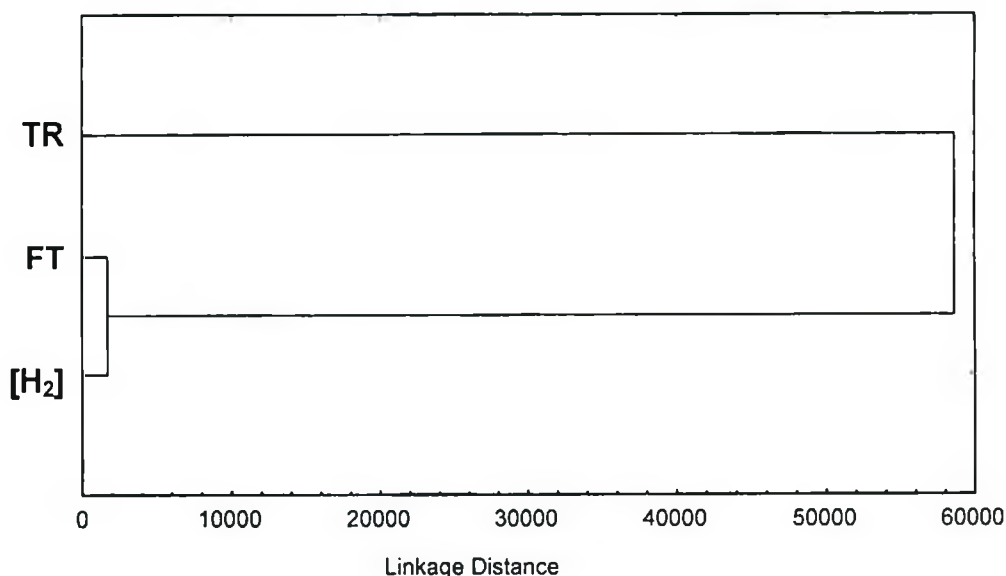


Figura A2.1: Dendograma obtenido al aplicar la clasificación jerárquica ascendente con el método de agrupación de vecinos más cercanos, a la base de 2500 elementos de este trabajo (T_R : Temperatura de síntesis, F_T : flujo gaseoso total, $[H_2]$: concentración de hidrógeno en el flujo gaseoso)

La distancia de unión (Linkage Distance) permite comparar cualitativamente, el grado de incidencia y/o importancia de cada una de las variables respecto a las demás, de acuerdo a su clasificación. En este trabajo en particular, se aprecian dos agrupamientos cuyas incidencias sobre los elementos están bien diferenciadas. En uno de los grupos se encuentra la variable T_R , mostrando una marcada incidencia, respecto a las otras dos variables analizadas (F_T y $[H_2]$) que conforman el segundo grupo.

A2.3. Análisis de Correlación

Las técnicas mencionadas hasta el momento, permiten agrupar los datos de acuerdo a la relación entre las características morfológicas (elementos) y las variables de operación. Sin embargo, hace falta aplicar otras técnicas que permitan

explicitar la relación manifestada por las otras técnicas mediante la formación de los agrupamientos.

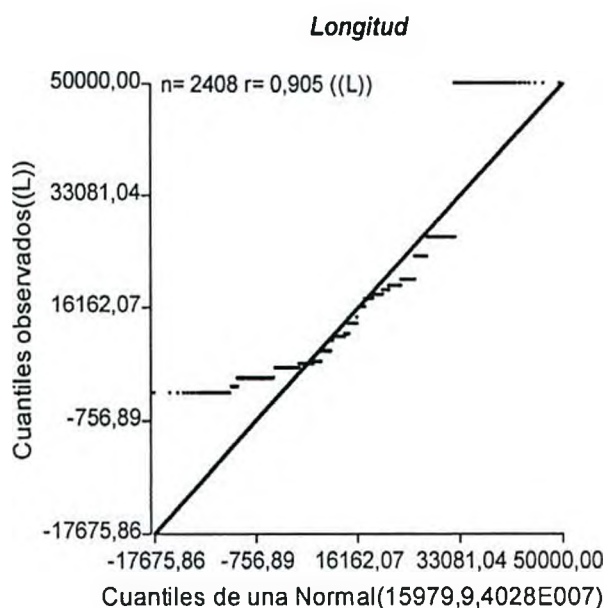
A2.3.1. Test de normalidad

El test de normalidad de Shapiro-Wilk permite determinar si una base de elementos presenta una distribución normal, independientemente de los grupos. Particularmente, tomando como ejemplo la base de elementos generada considerando todos los valores originales medidos (D_{int} , D_{ext} y L), aplicando el test de normalidad, se obtuvo que no se cumplen los supuestos de normalidad. Esto implica que no se puede aplicar el método de regresión múltiple para hallar una dependencia entre las características morfológicas y las variables de operación, como puede apreciarse en la siguiente Tabla.

Resultados obtenidos al aplicar el test de normalidad a la base de elementos de este trabajo

	Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.
(D_{ext})	0.941	2500	0.000
(D_{int})	0.887	2500	0.000
(L_{CNT})	0.818	2500	0.000
(V_{CNT})	0.985	2500	0.000
(R_{CNT})	0.729	2500	0.000

Como $Sig \ll 0,05$ las variables no siguen una distribución normal, lo cual puede verse, a modo de ejemplo, mediante el gráfico de Q-Q Plot para la variable longitud (L).



En base a los resultados de este trabajo, y considerando que no se cumplen con los criterios de Normalidad, no se puede aplicar el método de regresión múltiple para ver la dependencia entre las características morfológicas y las variables de operación. Por lo tanto, es necesario aplicar métodos no paramétricos.

A2.3.2. Métodos no-paramétricos: Coeficiente de Spearman

El **coeficiente de correlación de Spearman**, ρ_{sp} , es una medida no paramétrica de la interdependencia entre dos variables aleatorias continuas, sin la necesidad intrínseca de una relación entre las variables. El valor de ρ_{sp} indica el sentido de la variación de una variable respecto de la otra, aunque no aporta información sobre si existe, o no, una funcionalidad entre ellas. Además, este coeficiente permite comparar cualitativamente cual es el grado de incidencia que dos variables tienen respecto de una tercera. Tomando como ejemplo los elementos y grupos de este trabajo, este método permite comparar cualitativamente la incidencia que dos variables de operación tienen sobre una característica morfológica determinada

El coeficiente de Spearman, ρ_{sp} , se basa en una correlación de Pearson aplicada a los rangos de las variables en estudio, adoptará el valor 0 si las variables son independientes y el valor de 1 si existe una dependencia monótona creciente entre las mismas, análogamente si adquiere el valor -1, la relación será monótona decreciente. El ρ_{sp} de Spearman, al igual que otros métodos no paramétricos

minimiza la influencia de los valores anómalos (outlayers) pero al mismo tiempo no permite disponer de toda la información que ofrece la estructura de datos.

A modo de ejemplo, la siguiente Tabla muestra los valores de correlación entre la característica morfológica

Coefficientes de correlación de Spearman entre las variables de operación y las características morfológicas D_{ext} y D_{int} medidas

Característica Morfológica	T_R	F_T	$[H_2]$
D_{ext}	0.393	- 0.214	- 0.255
D_{int}	0.336	- 0.223	- 0.173

T_R : Temperatura de síntesis, F_T : Flujo gaseoso total, $[H_2]$: concentración de hidrógeno en el flujo

Una descripción detallada de las técnicas aplicadas se pueden encontrar en Tinsley y Brown (2000) y Wilcox (2003).

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

Nomenclatura

a	ancho de los films macroscópicos de CNTs [mm]
D_{ext}	diámetro externo de los CNTs individuales [nm]
D_{int}	diámetro interno de los CNTs individuales [nm]
$-dm/dt$	velocidad de degradación térmica [mg/min]
DN_{base}	dispersión base, $DN_{CNTs} + DN_{Pd}$ [g/L]
DN_{CNTs}	dispersión de CNTs [g/L]
DN_{final}	dilución de DN_{total} para obtener los films nanocompuestos [g/L]
DN_{Pd}	dispersión de $PdCl_2$ [g/L]
DN_{total}	dispersión conjunta de $DN_{CNTs} + DN_{Pd} + 5mg$ de $NaBH_4$ [g/L]
e	espesor de los films macroscópicos de CNTs [mm]
F_T	flujo gaseoso total [cm^3_{CSPt}/min]
f_G	factor geométrico ecuaciones 3.2 y 3.3 [1/mm].
$[H_2]$	concentración de H_2 en el flujo gaseoso total
$[H_2]_{(t)}$	concentración de H_2 instantánea en la cámara de medición
$[H_2]_p$	concentración de H_2 promedio [ppm]
I	intensidad de corriente [mA]
L	longitud de los films macroscópicos de CNTs [mm]
L_{CNT}	longitud de los CNTs [nm]
m	masa instantánea [mg]
m_0	masa inicial [mg]
$[O_2]$	concentración de O_2 en el post-tratamiento de oxidación [% v/v]
p	presión de equilibrio del adsorbato [Pa]
p_0	presión de saturación del adsorbato [Pa]
Q	Flujo gaseoso gaseoso de Ar [cm^3/min^{-1}]
R_{CNT}	Relación de aspecto de los CNTs
R_{Ar}	resistencia del film en atmósfera libre de H_2
R_{film}	resistencia eléctrica del film de CNTs [Ω]
R_{H_2}	resistencia del film en presencia de H_2
$S\%$	sensibilidad porcentual [%]

S_{BET}	área superficial específica BET [m^2/g]
S_{tr}	variabilidad total
T	temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
t	tiempo [min]
T_0	temperatura ambiente [$^{\circ}\text{C}$]
t_{iny}	tiempo de inyección de H_2 [min]
t_p	tiempo en el que se alcanza la máxima sensibilidad al H_2
T_R	temperatura de síntesis [$^{\circ}\text{C}$]
t_R	tiempo total de reacción [min]
V	caída de tensión en el film de CNTs [V]
V_{CNT}	volumen sólido de los CNTs [nm^3]
V_{ads}	volumen adsorbido [cm^3/g]
V_{norm}	caída de tensión normalizada ecuaciones 3.4 y 3.5 [$\text{mV}\cdot\text{m}$]
V_T	volumen total de poros [cm^3/g]
W	potencia eléctrica aplicada [mW]

Letras Griegas

ΔT	aumento de la temperatura de los films por efecto Joule [$^{\circ}\text{C}$]
Δt_H	intervalo de tiempo en el que la temperatura en el interior de todo el reactor es igual a T_R [min]
Φ	diámetro esferas de vidrio [mm]
λ	longitud de onda [nm]
$\lambda_{(k)}$	autovalor análisis en componentes principales
2θ	ángulo de dispersión de Bragg [$^{\circ}$]
ρ_0	ρ_{film} a temperatura ambiente [$\Omega\cdot\text{m}$]
ρ_{film}	resistividad eléctrica del film [$\Omega\cdot\text{m}$]
ρ_{sp}	coeficiente de correlación de Spearman

Referencias bibliográficas

- Agnihotri, S.; Mota; J. P. B.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M. J. Structural Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles by Experiment and Molecular Simulation. *Langmuir* **2005**, *21* 896-904.
- Agnihotri, S.; Mota; J. P. B.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M. J. Adsorption site analysis of impurity embedded single-walled carbon nanotube bundles. *Carbon* **2006a**, *44* 2376–2383.
- Agnihotri, S.; Mota; J. P. B.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M. J. Theoretical and Experimental Investigation of Morphology and Temperature Effects on Adsorption of Organic Vapors in Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2006b**, *110* 7640–7647.
- Ajayan, P.M.; Ebbesen, T.W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, **1993**, *362* (6420) 522-525.
- Ajayan, P.M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science*, **1994**, *265* (5176) 1212-1214.
- Allen, T. Particle Size Measurement, Surface Area and Pore Size Determination II, 5th ed., Chapman & Hall, Londres, **1997**.
- Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D.; Dickey, E. C. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon*, **2001**, *39* 1681–1687.
- Astorga, H.R., Mendoza, D. Electrical conductivity of multiwall carbon nanotubes thin films. *Optical Mat.* **2005** *27*, 1228-1230.
- Avilés, F.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Moo-Tah, L.; May-Pat, A.; Vargas-Coronado, R. Evaluation of mild acid osidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon*, **2009**, *47* 2970-2975.
- Avouris, P.; Martel, R.; Derycke, V.; Appenzeller, J. Carbon nanotube transistors and logic circuits. *Physica B* **2002**, *323* 6.

- Baker, R. T. K.; Harris, P. S.; Thomas, R. B.; Waite, R. J. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *J. Catal.* **1973**, *30* 86.
- Baker, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* **1989**, *27* 315.
- Bandow, S.; Takizawa, M.; Hirahara, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. Raman scattering study of doubled-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, **2001**, 337 48-54.
- Belin, T.; Epron, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B*, **2005**, *119* 105-118.
- Bera, D; Johnston, G; Heinrich, H; Seal, S. A parametric study on the synthesis of carbon nanotubes through arc-discharge in water. *Nanotechnology* **2006**, *17* 1722–1730.
- Bernaerts, D.; Amelinckx, S.; Lambin, P.; Lucas, A. The diffraction space of circular and polygonized multishell nanotubules. *Appl. Phys. A*, **1998**, *67* (1) 53-64.
- Bethune, D. S.; Klang, C. H.; De Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **1993**, *363*, 605.
- Bolshakov, A. P.; Uglov, S. A.; Saveliev, A. V.; Konov, V. I.; Gorbunov, A. A.; Pompe, W.; Graff, A. A novel CW laser-powder method of carbon single-wall nanotubes production. *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11* 927.
- Bonard, J.-M.; Stora, T.; Salvetat, J.-P.; Maier, F.; Stöckli, T.; Duschl, C.; Forró, L.; de Heer, W. A.; Châtelain, A. Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **1997**, *9*(10), 827.
- Bondi, S. N.; Lackey, W. J.; Johnson, R. W.; Wang, X.; Wang, Z. L. Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization. *Carbon* **2006**, *44* 1393-1403.
- Born, D.; Andrews, R.; Jacques, D.; Anthony, J.; Chen, B.; Meyer, M.S.; Selegue, J.P. Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry. *Nano Lett.* **2002** *2* 615

- Breiman, L.; Friedman, J.; Stone, C.J.; Losen, R.A.; *Classification and Regression Trees* **1984** Chapman & Hall (ISBN-10 0412048418)
- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60* 309.
- Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Amer. Chem. Soc.* **1940**, *62* 1723.
- Buchholz, D. B.; Doherty, S. P.; Chang, R. P. H. Mechanism for the growth of multiwalled carbon-nanotubes from carbon black. *Carbon* **2003**, *41* 1625.
- Burian, A.; Dore, J.; Fischer, H.; Sloan, J. Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, **1999**, *59* (3) 1665-1668.
- Bystrzejewski, M.; Huczko, A.; Byszewski, P.; Domańska, M.; Rummeli, M.H.; Gemming, T.; Lange, H. Systematic studies on carbon nanotubes synthesis from aliphatic alcohols by the CVD floating catalyst method. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **2009**, *17* (3), 298-307.
- Calvert, P. Nanotube composites: A recipe for strength. *Nature* **1999**, 399 - 210.
- Cao, A.; Xu, C.; Liang, J.; Wu, D.; Wei, B. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Letters* **2001** 13-17
- Cao, C.; He, Y.; Cheng, H.-P. First-principles simulations of dissociated and molecular H₂ adsorption on Pd₄-cluster-functionalized carbon nanotubes. *Physical Review*, **2008**, *77* 045412.
- Capek, I. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes. *Adv Coll Interface Sci*, **2009**, *150* 63-89.
- Cha, S.I.; Kim, K.T.; Lee, K.H.; Mo, C.B.; Jeong, Y.J.; Hong, S.H. Mechanical and electrical properties of cross-linked carbon nanotubes. *Carbon* **2008** *46*, 482-488.
- Chang, H.; Bard, A. J. Scanning tunneling microscopy studies of carbon-oxygen reactions on highly oriented pyrolytic graphite. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113* (15), 5588-5596.

- Charlier, A.; McRae, E.; Heyd, R.; Charlier, M.; Moretti, D. Classification for double-walled carbon nanotubes. *Carbon*, **1999**, 37 (11) 1779-1783.
- Chen, Y.K.; Green, M.L.H.; Griffin, J.L.; Hammer, J.; Logo, R.M.; Tsang, S.C. Purification and opening of carbon nanotubes via bromination. *Advanced Materials*, **1996**, 8 (12) 1012-1015.
- Chen, X.H. Chen, C.S. Chen, Q. Cheng, F.Q. Zhang, G. Chen, Z.Z. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD *Materials Letters* **2002**, 57 734– 738.
- Chen, M.; Yu, H. W.; Chen, J. H.; Koo, H. S. Effect of purification treatment on adsorption characteristics of carbon nanotubes. *Diamond Relat. Mater.* **2007**, 16 1110–1115.
- Chen, X.; Hou, Y.; Wang, H.; Cao, Y.; He, J. Facile deposition of Pd nanoparticles on carbon nanotube microparticles and their catalytic activity for Suzuki coupling reaction. *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 112 8172-8176.
- Chen, Q.; Wang, Q.; Liu, Y.-C.; Wu, T.; Kang, Y.; Moore, J. D.; Gubbins, K. E. Energetics investigation on encapsulation of protein/peptide drugs in carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131 015101.
- Cheng, H. M.; Li, F.; Su, G.; Pan, H. Y.; He, L. L.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72 3282.
- Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes *J. Phys. Chem. B*, **2001a**, 105 (6), 1157-1161.
- Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process). *J. Phys. Chem. B*, **2001b**, 105 (35), 8297-8301.
- Cho, W.S.; Moon, S.I.; Lee, Y.D.; Lee, Y.H.; Park, J.H.; Ju, B.K. Multiwall carbon nanotube gas sensor fabricated using thermomechanical structure. *IEEE Electron Device Letter* **2005** 26 498-500
- Chung, Y.-H.; Jou, S. Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 92 256.

- Colbert, D. T.; Zhang, J.; McClure, S. M.; Nikolaev, P.; Chen, Z.; Hafner, J. H.; Owens, D. W.; Kotula, P. G.; Carter, C. B.; Weaver, J. H.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E. Growth and Sintering of Fullerene Nanotubes. *Science*, **1994**, 266 1218.
- Coleman, J.N.; Dalton, A.B.; Curran, S.; Rubio, A.; Davey, A.P.; Drury, A.; McCarthy, B.; Lahr, B.; Ajayan, P.M.; Roth, S.; Barklie, R.C.; Blau, W.J. Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer. *Advanced Materials*, **2000**, 12 (3) 213-216.
- Colomer, J.-F. ; Piedigrosso, P.; Fonseca A.; Nagy, J. B. Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis. *Synthetic Metals*, **1999**, 103 2482-2483.
- Corrias, M.; Caussat, B.; Ayrat, A.; Durand, J.; Kihn, Y.; Kalck, P.; Serp, P. Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: First approach of the process. *Chem. Eng. Sci.* **2003a**, 58 4475.
- Corrias, M.; Serp, Ph.; Kalck, Ph.; Dechambre, G.; Lacout, J.L.; Castiglioni, C.; Kihn, Y. High purity multiwalled carbon nanotubes under high pressure and high temperature. *Carbon* **2003b** 41 2361
- Delpeux, S.; Szostak, K.; Frackowiak, E.; Béguin, F. An efficient two-step process for producing opened multi-walled carbon nanotubes of high purity. *Chemical Physics Letters*, **2005**, 404 374–378.
- Dong, L., Subramanian, A., Nelson, B.J. Carbon nanotubes for nanorobotics. *Nanotoday* **2007** 2, 12-21.
- Dowling, A.; Clift, R.; Grobert, N.; Hutton, D.; Oliver, R.; O'Neill, O.; Pethica, J.; Pidgeon, N.; Porritt, J.; Seaton, A.; Tendler, S.; Welland, M.; Whatmore, R. Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties. In *Engineering: Nanoscience and Nanotechnologies*; The Royal Society and the Royal Academy of Engineering: London, 2004; <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm> (accessed May 2005).
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, P. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg **2001**.
- Dubinin, M.M. On pore structure and properties of materials. Proc. Int. Symp. Modry S. Editores, Praga, **1973**, 4, C 27.

- Eadie, W.T.; Drijard, D.; James, F.E.; Roos, M.; Sadoulet, B. *Statistical Methods in Experimental Physics*. pp. 269–271, **1971** North-Holland.
- Esteves, I.A.A.C.; Cruz, F.J.A.L.; Müller, E.A.; Agnihotri, S.; Mota, J.P.B. Determination of the surface area and porosity of carbon nanotube bundles from a Langmuirian analysis of sub- and supercritical adsorption data. *Carbon*, **2009**, 47 (4) 948-956.
- Fan, Y. Y.; Kaufmann, A.; Mukasyan, A.; Varma, A. Single- and multi-wall carbon nanotubes produced using the floating catalyst method: Síntesis, purification and hydrogen up-take. *Carbon* **2006**, 44, 2160–2170.
- Fang, H.-T.; Liu, C.-G.; Liu, C.; Li, F.; Liu, M.; Cheng, H.-M. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation. *Chem. Mater.*, **2004**, 16 (26), 5744-5750.
- Fisher, B.; Tannhauser, D.S. The Phase diagram of cobalt monoxide at high temperatures. *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111 1194
- Foldvari M.; Bagonluri M. Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. pharmaceutical properties. *Nanomedicine: Nanotech., Biology & Medicine*, **2008**, 4 (3) 173-182.
- Gajewski, S.; Maneck, H. E.; Knoll, U.; Neubert, D.; Dörfel, I.; Mach, R.; Strauß, B.; Friedrich, J.F. Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation. *Diamond Relat. Mater.* **2003**, 12 816-820.
- Gavillet, J.; Loiseau, A.; Journet, C.; Willaime, F.; Ducastelle, F.; Charlier, J. C., Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87 275504.
- Gohier, A.; Ewels, C.P.; Minea, T.M.; Djouadi, M.A. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size. *Carbon* **2008**, 46 1331.
- Gommès, C.; Blacher, S.; Masenelli-Varlot, K.; Bossuot, C.; McRae, E.; Fonseca, A.; Nagy, J.B.; Pirard, J.P. Image analysis characterization of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, **2003**, 41 (13) 2561-2572.
- Gommès, C.; Blacher, S.; Dupont-Pavlovsky, N.; Bossuot, C.; Lamy, M.; Brasseur, A.; Marguillier, D.; Fonseca, A.; McRae, E.; Nagy, J. B.; Pirard, J. P. Comparison of different methods for characterizing multi-walled carbon nanotubes. *Colloids Surf. A* **2004**, 241 155-164.

- Gooding, J. J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3049.
- Gregg, S.J.; Sing, K.S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed.; Academic Press: London, **1982**.
- Grimley, R.T.; Burnst, R.P.; Inghram, MG. Mass-spectrometric study of the vaporization of cobalt oxide. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45* 4158
- Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243* 49.
- Han, J. Structures and properties of carbon nanotubes. In *Carbon nanotubes: Properties and applications*; Meyyappan, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
- Hao, Y.; Qunfeng, Z.; Fei, W.; Weizhong, Q.; Guohua, L. Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor: Agglomerate structure and formation mechanism. *Carbon* **2003**, *41* 2855.
- Harris, P.J. Carbon nanotubes and related structures. New materials for the twenty-first century. Cambridge Press, U.K. **2003**
- Harris, A.T.; See, C.H.; Liu, J.; Dunens, O.; MacKenzie, K. Towards the large-scale synthesis of CNTs in fluidised beds. *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **2008**, *8*(5), 2450-2457.
- Harutyunyan, A.R. The catalyst for growing single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition method. *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **2009**, *9*(4) 2480-2495.
- Hernadi, K.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Siska, A.; Kiricsi, I. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carboncontaining compounds. *Appl. Catal., A* **2000**, *199* 245.
- Herrera, J. E.; Balzano, L.; Borgna, A.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E. Relationship between the structure/composition of Co-Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation. *J. Catal.* **2001**, *204* 129.

- Hiraoka, T.; Bandow, S.; Shinohara, H.; Iijima, S. Control on the diameter of single-walled carbon nanotubes by changing the pressure in floating catalyst CVD. *Carbon* **2006**, *44* 1853.
- Hollander, M.; Wolfe, D.A. *Nonparametric statistical methods* **1973** Wiley
- Hone, J.; Whitney, M.; Piskoti, C.; Zettl, A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R2514.
- Hou, P.X.; Bai, S.; Yang, Q.H.; Liu, C.; Cheng, H.M. Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon*, **2002**, *40* 81–85
- Hou, P.-X.; Liu, C.; Cheng, H.-M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, **2008**, *46* 2003-2025.
- Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107* (50), 13838-13842.
- Huang, S.; Limining, D.; Mau, A. W. H. Patterned Growth and Contact Transfer of Well-Aligned Carbon Nanotube Films. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* 4223-4227.
- Huang, W.; Wang, Y.; Luo, G.; Wei, F. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon*, **2003**, *41* 2585–2590.
- Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56.
- Iijima, S. y Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, *363*, 603-605
- Iijima, S. Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter* **2002** 323, 1-4.
- Inoue, S.; Nakajima, T.; Kikuchi, Y. Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd catalysts. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *406* 184.

- Jang, Y.T; Moon, S.I; Ahn, J.H; Lee, Y.H; Ju, B.K. A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B* **2004** 99 118-122
- Jeynes, J.C.G.; Mendoza, E.; Chow, D.C.S.; Watts, P.C.P.; McFadden, J.; Silva, S.R.P. Generation of chemically unmodified pure single-walled carbon nanotubes by solubilizing with RNA and treatment with ribonuclease A. *Advanced Materials*, **2006**, 18 (12) 1598-1602.
- Jong, W. J.; Lai, S. H.; Hong, K. H.; Lin, H. N.; Shih, H. C. The effect of catalysis on the formation of one-dimensional carbon structured materials. *Diamond Relat. Mater.* **2002**, 11 1019.
- Jose-Yacaman, M.; Miki-Yoshida, M.; Rendon, L.; Santiesteban, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62 202.
- Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Eds Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. In *Topics in Applied Physics* 111 **2008** Springer
- Journet, C.; Bernier, P. Production of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* **1998**, 67 1.
- Kakade, B.A; Pillai, V.K. Tuning the wetting properties of multiwalled carbon nanotubes by surface functionalization. *J. Phys. Chem. C* **2008** 112, 3183-3186.
- Kang, Y.; Liu, Y.-C.; Wang, Q.; Shen, J.-W.; Wu, T.; Guan W.-J. On the spontaneous encapsulation of proteins in carbon nanotubes. *Biomaterials*, **2009**, 30 (14) 2807-2815.
- Kathyayini, H.; Nagaraju, N.; Fonseca, A.; Nagy, J. B. Catalytic activity of Fe, Co. and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes. *J. Mol. Catal. A* **2004**, 223 129.
- Karousis, N.; Tsoutsou, G.-E.; Evangelista, F.; Rudolf, P.; Ragoussis, N.; Tagmatarchis, N. Carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic activity. *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 112, 13463-13469.
- Kiang, C.; Endo, M.; Ajayan, P.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. Size effects in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81 (9) 1869-1872.

- Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P. L. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* 215502.
- Kim, N. S.; Lee, Y. T.; Park, J.; Han, J. B.; Choi, Y. S.; Choi, S. Y.; Choo, J.; Lee, G. H. Vertically aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of Iron, Cobalt, and nickel phthalocyanines. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* 9249–9255
- Kim, Y.A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M.S. Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment. *Chemical Physics Letters*, **2004**, *398* 87–92.
- Kim, Y.; Luzzi, D. E. Purification of Pulsed Laser Synthesized Single Wall Carbon Nanotubes by Magnetic Filtration. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109* (35), 16636-16643•
- Kim, D. Y.; Yang, Ch.-M.; Park, Y. S.; Kim, K. K.; Jeong, S. Y.; Han, J. H.; Lee, Y. H. Characterization of thin multi-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Letters* **2005**, *413* 135–141.
- Kim, C.-D.; Jang, H.-S.; Lee, H.-R.; Kim, D.-H., Low temperature growth of carbon nanotubes in a magnetic field. *Mater. Lett.* **2007**, *61* 2075-207.
- Kim, C. H.; Hwang, S. S.; Kim, J.; Yoo, K.-H. Photoelectrochemical cells using metal-decorated carbon nanotube electrodes. *Current Applied Physics*, **2010**, *10* 153-157.
- Klumpp, C.; Kostarelos, K.; Prato, M.; Bianco, A. Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *Biochim. Biophys. Acta* **2006**, *1758* (3), 404–412.
- Koh, S.K.; Jung, H.J.; Song, S.K.; Choi, W.K.; Choi, D.; Jeon, J.S. **2000** Sensor having tin oxide thin film for detecting methane gas and propane gas, and process for manufacturing thereof, US patent 6,059,937
- Kowalczyk, P.; Holyst, R.; Tanaka, H.; Kaneko, K. Distribution of Carbon Nanotube Sizes from Adsorption Measurements and Computer Simulation *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* 14659–1466.
- Krätschmer, W.; Rathousky, J.; Zukal, A. Adsorption of krypton at 77 K on fullerene C₆₀, graphitized carbon black and diamond. *Carbon* **1999** *37* 301-305

- Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, 162.
- Kulamarva, A.; Raja, P.M.V.; Bhathena, J.; Chen, H.; Talapatra, S.; Ajayan, P.M.; Nalamasu, O.; Prakash, S. Microcapsule carbon nanotube devices for therapeutic applications. *Nanotechnology* **2009** 20 025612-19.
- Kuhlmann, U.; Jantoljak, H.; Pfander, M.; Bernier, P.; Journet, C.; Thomsen, C. Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294 (1-3) 237-240.
- Kumar, M.; Ando, Y. Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support. *Carbon* **2005**, 43 533.
- Kumar, M. K.; Ramaprabhu, S. Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensors for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32 2518-2526.
- Lambin, Ph.; Loiseau, A.; Culot, C.; Biró, L.P. Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes. *Carbon*, **2002**, 40 (10) 1635-1648.
- Lavrentiev, V.; Abe, H.; Yamamoto, S.; Naramoto, H.; Narumi, K. Formation of carbon nanotubes under conditions of Co+C60 film. *Physica B* **2002**, 323 303.
- Lecloux, A. Catalysis – Science and Technology. Lecloux, Anderson, Boudart ed., Akad. Verlag, Berlin, **1983**.
- Lee, Y. T.; Park, J. Temperature dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800-1100 °C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 7614.
- Lee, Y. T.; Kim, N. S.; Park, J.; Han, J. B.; Choi, Y. S.; Ryu, H.; Lee, H. J. Temperature dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 °C. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372 853.
- Li, Y.; Kim, W.; Zhang, Y.; Rolandi, M.; Wang, D.; Dai, H. Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105 11424-11431.
- Li, W. Z.; Wen, J. G.; Sennett, M.; Ren, Z. F. Clean double-walled carbon nanotubes synthesized by CVD. *Chemical Physics Letters*, **2003**, 368, 299-306.

- Li, Y. L.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Geng, J.; Johnson, B.; Windle, A. H. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a fluidizedbed method. *Chem. Phys. Lett.* **2004a**, 384 98.
- Li, Z.; Pan, Z.; Dai, S. Nitrogen adsorption characterization of aligned multiwalled carbon nanotubes and their acid modification. *J. Colloid Interface Sci.* **2004b**, 277 35–42
- Li, Q.; Yan, H.; Zhang, J.; Liu, Z. Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. *Carbon* **2004c**, 42 829.
- Li, X.; Kang, F.; Bai, X.; Shen, W.; A novel network composite cathode of LiFePO₄/multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries *Electrochemistry Communications* **2007** 9 663-666
- Li, Y.; Wang, H.; Chen, Y.; Yang, M. A multi-walled carbon nanotube/palladium nanocomposite prepared by a facile method for the detection of methane at room temperature. *Sensors and Actuators B*, **2008**, 132 155-158.
- Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K. Smalley, R. E.; et al. Fullerene Pipes. *Science*, **1998**. 280 1253.
- Liu, Y.; Gao, L.; Sun, J.; Zheng, S.; Jiang, L.; Wang, Y.; Kajiura, H.; Li, Y.; Noda, K. A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, **2007**, 45 1972–1978
- Ma, L., Wen, J. Biocomposite of double-walled carbon nanotube-doped alginate gel for biomaterial immobilization. *Composites Science and Technology*, **2008**, 68, 1297-1303.
- Mahanandia P.; Vishwakarma P.; Nanda, K.; Prasad V.; Barai, K.; Mondal, A.; Sarangi, S.; Dey, G.; Subramanyam, G. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis. *Solid State Comm.* **2008** 145, 143–148.
- Market Research, *World carbon black to 2008*; Freedonia Group; (<http://www.marketresearch.com/product/display.asp?productid=1099165&g=1> (accessed May 2006).

- Martínez, M. T.; Callejas, M. A.; Benito, A. M.; Cochet, M.; Seeger, T.; Ansón, A.; Schreiber, J.; Gordon, C.; Marhic, C.; Chauvet, O.; Maser, W. K. Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments. *Nanotechnology*, **2003**, 14 691–695
- Maruyama, S.; Kojima, R.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Kohno, M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360 229.
- Mathur, R. B.; Seth, S.; Lal, C.; Rao, R.; Singh, B. P.; Dharmi, T.L.; Rao, A. M. Co-synthesis, purification and characterization of single- and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method. *Carbon*, **2007**, 45 132–140.
- Mauron, P.; Emmenegger, C.; Sudan, P.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Züttel, A. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃/MgO. *Diamond Relat. Mater.* **2003**, 12 780.
- McKee, G. S. B.; Deck, C. P.; Vecchio, K. S. Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis. *Carbon*, **2009**, 47 2085-2094.
- Mehn, D.; Fonseca, A.; Bister, G.; Nagy, J.B. A comparison of different preparation methods of Fe/Mo/Al₂O₃ sol-gel catalyst for synthesis of single wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, **2004**, 393 (4-6) 378-384.
- Melechko, A. V.; Merkulov, V.I.; McKnight, T. E.; Guillorn, M. A.; Klein, K. L.; Lowndes, D. H.; Simpson, M. L. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. *Applied Physics Reviews* **2005**, 97 041301.
- Moisala, A.; Nasibulin, A. G.; Brown, D. P.; Jiang, H.; Khriachtchev, L.; Kauppinen, E. I. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61 4393.
- Moon, J.-M.; An, K.H.; Lee, Y.H.; Park Y.S.; Bae, D.J.; Park, G.-S. High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2001** 105 5677.
- Mudimela, P.R.; Nasibulin, A.G.; Jiang, H.; Susi, T.; Chassaing, D.; Kauppinen, E.I. Incremental variation in the number of carbon nanotube walls with growth temperature. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113(6), 2212-2218.

- Murakami, Y.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Maruyama, S. Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 374 53.
- Nakazawa, S.; Yokomori, T.; Mizomoto, M. Flame synthesis of carbon nanotubes in a wall stagnation flow. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 403 158.
- Nasibulin, A. G.; Moisala, A.; Brown, D. P.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I. A novel aerosol method for single walled carbon nanotube synthesis. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402 227.
- Nerushev, O. A.; Morjan, R. E.; Ostrovskii, D. I.; Sveningsson, M.; Jonsson, M.; Rohmund, F.; Campbell, E. E. B. The temperature dependence of Fe-catalysed growth of carbon nanotubes on silicon substrates. *Physica B* **2002**, 323 51.
- Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313 91.
- Nordgreen, T.; Liliedahl, T.; Sjöström, K. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass. *Fuel* **2006**, 85 689.
- Nyamori, V.O.; Mhlanga, S.D.; Coville, N.J. The use of organometallic transition metal complexes in the synthesis of shaped carbon nanomaterials. *J. Organomet. Chemistry* **2008** 693, 2205–2222.
- Nyamori, V.O.; Nxumalo, E.N.; Coville, N.J. The effect of arylferrocene ring substituents on the synthesis of multi-walled carbon nanotubes. *J. Organometallic Chemistry*, **2009**, 694 (14), 2222-2227.
- O'Connell, M.J; Carbon Nanotubes: Properties and Applications, CRC Press: Boca Raton, FL. **2006**
- Ovejero, G.; Sotelo, J. L.; Romero, M. D.; Rodríguez, A.; Ocaña, M. A.; Rodríguez, G.; García, J. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 2206–2212.
- Ozoner, S. K.; Yalvac, M.; Erhan, E. Flow injection determination of catechol based on polypyrrole-carbon nanotube-tyrosinase biocomposite detector. *Current Applied Physics*, **2010**, 10 323-328.

- Park, Y. S.; Choi, Y. C.; Kim, K. S.; Chung, D.-C.; Bae, D. J.; An, K. H.; Lim, S. C.; Zhu, X. Y.; Lee, Y. H. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. *Carbon*, **2001**, 39 655–661.
- Penza, M.; Rossi, R.; Alvisi, M.; Cassano, G.; Signore, M. A.; Serra, E.; Giorgi, R. Pt- and Pd-nanoclusters functionalized carbon nanotubes networked films for sub-ppm gas sensors. *Sensors and Actuators B*, **2008**, 135 289-297.
- Perez-Cabero, M.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor. *J. Catal.* **2003**, 215 305.
- Pierce, C; Wiley, J.; Smith, R. Capillarity and surface of charcoal. *J. Phys. Chem.* **1949**, 53 669.
- Pinault, M.; Mayne-L'Hermite, M.; Reynaud, C.; Beyssac, O.; Rouzaud, J.N.; Clinard, C. Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects. *Diamond Relat. Mater.* **2004**, 13 1266–1269
- Qian, W.; Yu, H.; Wei, F.; Zhang, Q.; Wang, Z. Synthesis of carbon nanotubes from liquefied petroleum gas containing sulfur. *Carbon* **2002**, 40 2968.
- Raffaele, R. P.; Landi, B. J.; Harris, J. D.; Bailey, S. G.; Hepp, A. F. Carbon nanotubes for power applications. *Mater. Sci. Eng., B* **2005**, 116 233.
- Rajaputra, S.; Mangu, R.; Clore, P.; Qian, D.; Andrews, R.; Singh, V. P. Multi-walled carbon nanotube arrays for gas sensing applications. *Nanotechnology*, **2008**, 19, 345502.
- Reyhani, A.; Mortazavi, S.Z.; Golikand, A.N.; Moshfegh, A.Z.; Mirershadi, S. The effect of various acids treatment on the purification and electrochemical hydrogen storage of multi-walled carbon nanotubes. *J of Power Sources*, **2008**, 183 (2) 539-543.
- Ren, W.; Li, F.; Chen, J.; Bai, S.; Cheng, H.-M. Morphology, diameter distribution and Raman scattering measurements of double-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane. *Chemical Physics Letters* **2002**, 359 196–202.

- Resasco, D. E.; Alvarez, W. E.; Pompeo, F.; Balzano, L.; Herrera, J. E.; Kitiyanan, B.; Borgna, A. A scalable process for production of singlewalled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. *J. Nanopart. Res.* **2002**, 4 (1-2), 131.
 - Reznik, D.; Olk, C.; Neumann, A.; Copley, J. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **1995**, 52 (1) 116-124.
 - Saito, Y.; Tani, Y., Diameters of single wall carbon nanotubes depending on helium gas pressure in an arc discharge. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2495.
 - Saito, R.; Matsuo, R.; Kimura, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube. *Chemical Physics Letters*, **2001**, 348 187-193.
 - Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. Synthesis of carbon nanotubes. En *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press. London. Chapter 5, **2003** 73-93.
 - Sanchez-Hervas, J. M.; Armesto, L.; Ruiz-Martinez, E.; Otero-Ruiz, J.; Pandelova, M.; Schramm, K. W. PCDD/PCDF emissions from co-combustion of coal and PVC in a bubbling fluidised bed boiler. *Fuel* **2005**, 84 2149.
 - Sampedro-Tejedor, P.; Maroto.Valiente, A.; Nevskaja, D. M.; Muñoz, V.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. The effect of growth temperature and iron precursor on the synthesis of high purity carbon nanotubes. *Diamond & Relat Mat*, **2007**, 16, 542-549.
 - Sayago, I.; Terrado, E.; Lafuente, E.; Horrillo, M. C.; Maser, W. K.; Benito, A. m.; Navarro, R.; Urriolabeitia, E. P.; Martinez, M. T.; Gutierrez, J. Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films. *Synthetic Metals*, **2005**, 148 15-19.
 - Sayago, I.; Terrado, E.; Aleixandre, M.; Horrillo, M. C.; Fernández, M. J.; Lozano, J.; Lafuente, E.; Maser, W. K.; Benito, A. M., Martinez, M. T.; Gutiérrez, J.; Muñoz, E. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection. *Sensors and Actuators B*, **2007**, 122 75-80.
- See, C. H.; Dunens, O. M.; MacKenzie, K. J.; Harris, A. T. Process parameter interaction effects during carbon nanotube synthesis in fluidized beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 7686-7692.

- See, C. H.; MacKenzie, K. J.; Dunens, O. M.; Harris, A. T. Multi-parameter optimization of carbon nanotube synthesis in fluidized-beds *Chem. Ing Sci* **2009**, *64* 3614-3621
- See, C.H.; Harris, A.T. A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007** *46*, 997-1012.
- See, C. H.; Harris, A. T. A comparison of carbon nanotube synthesis in fixed and fluidised bed reactors. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144* 267-269.
- Seo, M.-K.; Park, S.-J. Influence of air-oxidation on electric double layer capacitances of multi-walled carbon nanotube electrodes. *Current Applied Physics*, **2010**, *10* 241-244.
- Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters*, **1998**, *282*, 429-434.
- Shyu, Y.-M.; Hong, F. C.-N. Low-temperature growth and field emission of aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *72* 223.
- Sippel-Oakley, J.; Wang, H.-T.; Kang, B. S.; Wu, Z.; Ren, F.; Rinzler, A. G.; Pearton, S. Carbon nanotube films for room temperature hydrogen sensing. *Nanotechnology*, **2005**, *16* 2218-2221.
- Stadermann, M.; Sherlock, S.P.; In, J.B.; Fornasiero, F.; Park, H.G.; Artyukhin, A.B.; Wang, Y.; De Yoreo, J.J.; Grigoropoulos, C.P.; Bakajin, O.; Chernov, A.C.; Noy, A. Mechanism and Kinetics of Growth Termination in Controlled Chemical Vapor Deposition Growth of Multiwall Carbon Nanotube Arrays. *Nano Letters* **2009** Vol. 9, 738-744.
- Suzuki Adsorption Engineering. Elsevier Sci. Pub., Japan, **1990**.
- Suzuki, T.; Suhama, K.; Zhao, X.; Inoue, S.; Nishikawa, N.; Ando, Y. Purification of single-wall carbon nanotubes produced by arc plasma jet method. *Diamond & Related Materials*, **2007**, *16* 1116-1120
- Sun, Y.; Wang, H.H.; Xia, M. Single-walled carbon nanotubes modified with Pd nanoparticles; Unique building blocks for high-performance, flexible hydrogen sensors. *J. Phys. Chem C.* **2008** *112* 1250-1259

- Tanaka, K.; Aoki, H.; Ago, H.; Yamabe, T.; Okahara, K. Interlayer interaction of two graphene sheets as a model of double-layer carbon nanotubes. *Carbon*, **1997**, 35 (1) 121-125.
- Tang, D.S.; Chen, L.C.; Wang, L.J.; Sun, L.F.; Liu, Z.Q.; Wang, G.; Zhou, W.Y.; Xie, S.S. Behavior of carbon nanotubes under high pressure and high temperature. *Journal of Materials Research*, **2000**, 15 (2) 560-563.
- Thostenson, E.T.; Zhifeng, R.; Chou, T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Comp. Sci. Tech.* **2001** 61 1899-1912.
- Tinsley, H.E.A. y Brown, S.D. *Handbook of Applied Multivariate Statistics and Mathematical Modeling* **2000** Elsevier Inc. (ISBN: 978-0-12-691360-6)
- Teo, K. B. K.; Singh, C.; Chhowalla, M.; Milne, W. I. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, 1, 665.
- Ueda, T.; Katsuki, S.; Takahashi, K.; Narges, H.A.; Ikegami, T.; Mitsugi, F. Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature. *Diamond & Related Materials* **2008** 17 1586-1589
- Vairavapandian, D.; Vichchulada, P.; Lay, M. D. Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Analytica Chimica Acta*, **2008**, 626, 119-129.
- Verdejo, R.; Lamoriniere, S.; Cottam, B.; Bismarck, A.; Shaffer, M. Removal of oxidation debris from multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **2007**, 513-515.
- Wang, X.; Hu, W.; Liu, Y.; Long, C.; Xu, Y.; Zhou, S.; Zhu, D.; Dai, L. Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(ii) phthalocyanine. *Carbon* **2001**, 39 1533-1536.
- Wang, Y.; Wei, F.; Luo, G.; Yu, H.; Gu, G. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 364 568.
- Wang, Y.; Wu, J.; Wei, F. A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio. *Carbon*, **2003**, 41 2939-2948.

- Wang, H. S.; Hauge, R. H.; Pasquali, M.; Smalley, R. E. A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111* (6), 1249-1252.
- Wang, D.; Song, P.; Liu, C.; Wu, W.; Fan, S. Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 075609.
- Wei, F.; Zhang, Q.; Qian, W-Z.; Yu, H.; Wang, Y.; Luo, G-H.; Xu, G-H.; Wang, D-Z. The mass production of carbon nanotubes using a nano-agglomerate fluidized bed reactor: A multiscale space–time analysis. *Powder Tech.* **2008** *183*, 10–20.
- Wherry, R. *Contributions to correlations analysis* **1984** Academic Press (ISBN-10 0127460500)
- Wilcox, R.R: *Applying contemporary statistical techniques* **2003** Elsebier Inc. (ISBN: 978-0-12-751541-0)
- Wiltshire, J.G.; Khlobystov, A.N.; Li, L.J.; Lyapin, S.G.; Briggs, G.A.D.; Nicholas, R.J. Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2004**, *386* 239–243
- Wong, E. W.; Sheehan, P.E.; Lieber, C. M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* **1997**, *277* 1971.
- Wong, W.Y.; Lu, Y.; Nasserzadeh, V.S.; Swithenbank, J.; Shaw, T.; Madden, M. Experimental investigation into the incineration of wool scouring sludges in a novel rotating fluidised bed. *Journal of Hazardous Materials*, **2000**, *73* (2) 143-160.
- Xiang, R., Luo, G., Yang, Z., Zhang, Q., Qian, W., Wei, F. Large area growth of aligned CNT arrays on spheres: Cost performance and product control. *Mat. Lett.* **2009** *63*, 84–87.
- Xing, Y.; Li, L.; Chusuei, Ch. C.; Hull, R. V. Sonochemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Langmuir* **2005**, *21* 4185-4190.

- Yamanaka, S.; Okawa, T.; Akita, S.; Nakayama, Y. Carbon nanotube atomic force microscopy probes. SPIE Proceedings series: *Metrology, inspection, and process control for microlithography XIX*. San Jose, California 2005.
- Yang, Q. H.; Hou, P. X.; Bai, S.; Wang, M. Z.; Cheng, H. M. Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2001** 345 18–24
- Ye, X. R.; Chen, L. H.; Wang, C.; Aubuchon, J. F.; Chen, I. C.; Gapin, A. I.; Talbot, J. B.; Jin, S. Electrochemical Modification of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110 (26), 12938-12942.
- Yin, Y. F.; Mays, T.; McEnaney, B. Adsorption of Nitrogen in Carbon Nanotube Arrays *Langmuir* **1999**, 15 8714–8718.
- Yu, A.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; Fakhrutdinov, D.; Webster, R.; Haddon, R. C. Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (30), 9902-9908.
- Yudasaka, M.; Kataura, H.; Ichihashi, T.; Qin, L.-C.; Kar, S.; Iijima, S. Diameter Enlargement of HiPco Single-Wall Carbon Nanotubes by Heat Treatment. *Nano Letters*, **2001**, 1 (9), 487-489.
- Zeng, X.; Sun, X.; Cheng, G.; Yan, X.; Xu, X., Production of multiwall carbon nanotubes on a large scale. *Physica B* **2002**, 323 330.
- Zhang, Y. F.; Gamo, M. N.; Xiao, C. Y.; Ando, T. Liquid phase synthesis of carbon nanotubes. *Physica B* **2002**, 323 293.
- Zhang, J.; Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X. Du, Z. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107 (16), 3712-3718.
- Zhang, L.; Tan, Y.; Resasco, D. E. Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of Co-Mo catalyst particles. *Chem. Phys. Lett.* **2006a**, 422 198–203.
- Zhang, H.; Sun, C. H.; Li, F.; Li, H. X.; Cheng, H. M. Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Annealing and Extraction Based on the Difference in van der Waals Potential. *J. Phys. Chem. B*, **2006b**, 110 (19), 9477-9481.

- Zhang, J.; Luan, W.; Huang, H.; Qi, Y.; Tu, S.-T. Preparation and characteristics of Pt/ACC catalyst for thermoelectric thin film hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B*, **2007a**, 128 266-272.
- Zhang, Q.; Zhou, W.; Qian, W.; Xiang, R.; Huang, J.Q; Wang, D.; Wei, F. Synchronous growth of vertically aligned carbon nanotubes with pristine stress in the heterogeneous catalysis process. *J. Phys. Chem.* **2007b**, 11 14638-14643.
- Zhang, T.; Mubeen, S.; Myung, N. V.; Deshusses, M. A. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. *Nanotechnology*, **2008**, 19 332001.
- Zhang, Q.; Huang, J.Q; Zhao, M.Q.; Qian, W.; Wei, F. Modulating the diameter of carbon nanotubes in array form via floating catalyst chemical vapor deposition. *Applied Physics A* **2009** 94 853-860
- Zhao, J.; Buldum, A.; Han, J.; Lu, J. P. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology* **2002**, 13 195–200.
- Zhao, N.; He, C.; Jiang, Z.; Li, J.; Li, Y. Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Mater. Lett.* **2006a**, 60 159.
- Zhao, X.; Ohkohchi, M.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Kadoya, T.; Ando Y. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge. *Diamond & Related Materials* **2006b**, 15 1098 – 1102
- Zhou, L; Sun, Y; Yang, Z.; Zhou, Y. Hydrogen and methane sorption in dry and water-loaded multiwall carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 289 347–351.
- Zhou, Z.; Wan, D.; Bai, Y.; Dou, X.; Song, L.; Zhou, W.; Mo, Y.; Xie, S. Ring formation from the direct floating catalytic chemical vapor deposition. *Physica E* **2006**, 33 24.
- Zimmerman, J. L.; Bradley, R. K.; Huffman, C. B.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. Gas-Phase Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.*, **2000**, 12 (5), 1361-1366.
- Zilli Dario. Trabajo de seminario: *Desarrollo de nanotubos de carbono*. (Tesis de grado para optar al título de Ingeniero en Materiales). **2003**

Lista de Publicaciones

- Publicaciones con referato:

- 1) **“Formation mechanism of Y-junctions in self-oriented multi-walled carbon nanotubes arrays.”** D.A. Zilli, S. Blacher, A.L. Cukierman, J.-P. Pirard, C.J. Gommès. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* (327) **2008**, 140-143.
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.042>)
- 2) **“Effect of synthesis conditions and sequential post-treatments on morphology, thermal behaviour, and gas adsorption properties of self-aligned multi-walled carbon nanotubes assemblies.”** Dario A. Zilli, Pablo R. Bonelli, and Ana L. Cukierman, In *Nanotechnology Research: New nanostructures, nanotubes and nanofibers*; X. Huang, Eds. NovaScience Publishers, **2008** 197-221.
(ISBN: 978-1-60021-902-3)
- 3) **“Effect of alignment on adsorption characteristics of self-oriented multi-walled carbon nanotubes arrays.”** D. A. Zilli, P.R. Bonelli, and A. L. Cukierman. *Nanotechnology*, Volume 17, **2006**, 5136-5141.
(<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/20/016>)

- Participación en Congresos y Conferencias Internacionales:

- 1) **“Gas adsorption as a tool for surface characterization of multi-walled carbon nanotubes assemblies.”** D. Zilli, S. Blacher, C. J. Gommès, J.-P. Pirard, A. L. Cukierman. – *VIII COPS, 8th International Symposium on the Characterization of Porous Solids*. The University of Edinburgh, Edinburgh. 10 – 13 de Junio de 2008.

- 2) **"Textural characterization of self-oriented multi-walled carbon nanotubes arrays by gas adsorption measurements."** D. Zilli, A.L. Cukierman, S. Blacher, C.J. Gommès, J-P. Pirard – *ALFA Project LignoCARB Final Meeting*. L'Université de Nancy, Nancy, France. 5 – 7 de Diciembre de 2007.
- 3) **"Y-junction-like structures self-grown in multi-walled CNTs assemblies."** D.A. Zilli, A.L. Cukierman, S. Blacher, C.J. Gommès, J-P. Pirard - *ALFA Project LignoCARB Final Meeting*. L'Université de Nancy, Nancy, France. 5 – 7 de Diciembre de 2007.
- 4) **"Co-processing of coal and biomass for energy generation: Characterization of thermal events and kinetics of pyrolysis."** P. Bonelli, D. A. Zilli, J. D. González, A. L. Cukierman. – *Proc. of the 8th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization (ISBN 5-89238-085-8)*. Zapolarye Sanatorium Sochi Scientific-Research of the Russian Academy of Sciences, Sochi, Russian Federation. 10-12 de Octubre de 2006.
- 5) **"Thermochemical conversion of coal from Río Turbio minefield with a sustainable energy plantation: On kinetics of co-pyrolysis."** P.R. Bonelli, D.A. Zilli, J.D. González, E.L. Buonomo, A.L. Cukierman. *XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering (ISSN 1850 3535) IV Argentinean Congress of Chemical Engineering: Innovation and Management for Sustainable Development (ISSN 1850 3519)*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. 1-4 de Octubre de 2006.
- 6) **"Caracterización de la superficie de nanotubos de carbono mediante adsorción de nitrógeno."** D. A. Zilli, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman. – *XXXI Reunión Ibérica de Adsorción*. Departamento de Ingeniería Química, ETSEQ, Universidad Rovira i Virgili. Tarragona, España. 27-29 de Septiembre de 2006.

Participación en Congresos y Conferencias Nacionales:

- 1) **“Efecto de la especie metálica del precursor sobre las propiedades de arreglos auto macroscópicos de nanotubos de carbono obtenidos por CVD de catalizador flotante.”** D. A. Zilli, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman - *XVI Congreso Argentino de Catálisis, XVI-CAC'09*. Pabellón 1, FCEN-UBA, Ciudad Universitaria, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. 3-7 de Agosto de 2009
- 2) **“Efecto del tratamiento de purificación sobre la capacidad de adsorción de nitrógeno de arreglos auto-alineados de nanotubos de carbono.”** D. A. Zilli, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman – *1° Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, SAASA'09*. San Luis, Argentina. 24-27 de Febrero de 2009.
- 3) **“Specific heat anomaly in large-diameter multiwall carbon nanotubos.”** G. A. Jorge, V. Bekeris, M. M. Escobar, S. Goyanes, D. Zilli; A. L. Cukierman; R. J. Candal. - *At the Frontiers of Condensed Matter IV: Current Trends and Novel Materials. 2008*. Emma Perez Ferreira Auditorium, Edificio TANDAR, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina. 9-12 de Diciembre de 2008.
- 4) **“Caracterización de excipientes mediante adsorción de Nitrógeno.”** Pesavento, M. A., Zilli, D.A. Bonelli, P.R., Calandri, D., Cukierman, A.L. – *ETIF 2006 - 4to Congreso y Exposición de Tecnología Farmacéutica 2006*. Centro Costal Salguero, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. 24-27 de Octubre de 2006