



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN

## FABRICACIÓN Y PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA EL DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CONDUCTORES ELÉCTRICOS TRANSPARENTES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN  
INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA

LIC. URIEL ALEJANDRO MARTÍNEZ HUITLE



DIRECTORES

DRA. RITA AGUILAR OSORIO

DR. STEPHEN MUHL



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 17 del mes de Junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.M.E. para examinar la tesis titulada:

**“FABRICACIÓN Y PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA EL DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CONDUCTORES ELÉCTRICOS TRANSPARENTES”.**

Presentada por el alumno:

**MARTÍNEZ**  
Apellido paterno

**HUITLE**  
Apellido materno

**URIEL ALEJANDRO**  
Nombre(s)

Con registro: 

A	0	9	0	3	8	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA MECÁNICA**

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

### LA COMISION REVISORA

Directores de tesis

DRA. RITA AGUILAR OSORIO  
Presidente

DR. STEPHEN MUHL  
Segundo Vocal

DR. FERMIN ALBERTO VINIEGRA HEBERLEIN  
Tercer Vocal

DR. STEPHEN MUHL  
Secretario

DRA. SANDRA RÓDIL POSADA

DR. EDUARDO OLIVA LÓPEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JAIME ROBLES GARCIA





# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

## **SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

### **CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 24 del mes Junio del año 2011, el que suscribe:

**Lic. Uriel Alejandro Martínez Huitle** alumno del Programa de  
**Maestría en Ciencias en Ingeniería Mecánica opción Diseño**

Con número de registro A090386, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. Rita Aguilar Osorio y el Dr. Stephen Muhl y cede los derechos del trabajo titulado:

**FABRICACIÓN Y PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA EL  
DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CONDUCTORES ELÉCTRICOS  
TRANSPARENTES**

Al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección:

uriel.martinezh@gmail.com

raguilero@ipn.mx

muhl@servidor.unam.mx

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Lic. Uriel Alejandro Martínez Huitle

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	vi
<b>ABSTRACT</b>	vii
<b>NOMENCLATURA</b>	viii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	x
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	xv
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1. Carbono y los nanotubos de carbono	2
1.2. Breve historia del descubrimiento de los nanotubos de carbono	3
1.2.1. Antecedentes	3
1.2.2. Descubrimiento	6
1.3. Características principales de los nanotubos de carbono.	9
1.4. Aplicaciones de los nanotubos de carbono.	11
1.5. Aplicación de los nanotubos de carbón en la elaboración de celdas solares	14
1.6. Importancia de la fabricación y la aplicación de los nanotubos de carbono en México	16
1.7. Alcances	19
1.8. Objetivos	20
1.8.1. Objetivo general	20
1.8.2. Objetivos particulares	20
1.9. Aportaciones	21
<b>CAPÍTULO 2: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO</b>	22
2.1. Métodos de fabricación de los NTCs	23
2.1.1. Método del Arco Eléctrico	23
2.1.1.1. Sistema utilizado en el método ArcD	23
2.1.1.2. Proceso de fabricación de los NTCs	24
2.1.1.3. Ventajas y desventajas del método	26
2.1.2. Método de Depósito Químico en fase Vapor	27
2.1.2.1. Sistema utilizado en el método de CVD	28
2.1.2.2. Proceso de fabricación de los NTCs	29
2.1.2.3. Ventajas y desventajas del método	31
2.1.3. Método de Ablación con Láser	32
2.1.3.2. Sistema utilizado en el método de LA	33
2.1.3.3. Proceso de fabricación de los NTCs	34
2.1.3.3. Ventajas y desventajas del método	35
2.2. Caracterización de NTCs	37
2.2.1. Microscopía	37

2.2.1.1.	Microscopía óptica	37
2.2.1.2.	Microscopía Electrónica	38
I.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
II.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	40
2.2.2.	Análisis termogravimétrico (TGA)	41
2.2.3.	Espectroscopía de efecto Raman (Raman)	42
2.2.3.1.	Banda D	45
2.2.3.2.	Banda G	45
2.2.3.3.	Banda G'	46
2.2.3.4.	Cocientes entre bandas	46
2.3.	Métodos de purificación de los NTCs	47
2.3.1.	Purificación química de NTCs	47
2.3.1.1.	Oxidación selectiva (OS)	47
I.	OS en fase gaseosa	48
a.	Sistema utilizado en la OS en fase gaseosa	48
b.	Proceso de purificación por OS en fase gaseosa	49
c.	Publicaciones relevantes de OS en fase gaseosa	49
d.	Ventajas y desventajas de la OS en fase gaseosa	50
II.	OS en fase líquida	51
a.	Sistema utilizado en la OS en fase líquida	51
b.	Proceso de purificación por OS en fase líquida	51
c.	Publicaciones relevantes de OS en fase líquida	51
d.	Ventajas y desventajas de la OS en fase líquida	53
2.3.1.2.	Reacción Acida	54
I.	Sistema utilizado en la reacción ácida	54
II.	Proceso de purificación por reacción ácida	54
III.	Publicaciones relevantes de reacción ácida	54
IV.	Ventajas y desventajas de la reacción ácida	55
2.3.1.3.	Combinación de OS y Reacción ácida	55
I.	Publicaciones relevantes de la combinación de OS y reacción ácida	55
II.	Ventajas y desventajas de la combinación de OS y reacción ácida	57
2.3.2.	Purificación física de NTCs	57
2.3.2.1.	Filtración	58
2.3.2.2.	Centrifugado	58
2.3.2.3.	Tratamiento térmico a altas temperaturas	59
I.	Sistema utilizado en el tratamiento térmico a altas temperaturas	59
II.	Proceso de purificación por el tratamiento térmico a altas temperaturas	59
III.	Publicaciones relevantes del tratamiento térmico a altas	60

	temperaturas	
IV.	Ventajas y desventajas del tratamiento térmico a altas temperaturas	61
2.3.3.	Purificación físico-química o combinada de los NTCs	61
2.3.3.1.	Publicaciones relevantes de la purificación combinada	61
2.3.3.2.	Ventajas y desventajas de la purificación combinada	62
2.4.	Fabricación de CETs a base de NTCs	64
2.4.1.	CETs a base de SWCNTs	65
2.4.2.	CETs a base de MWCNTs	68
2.4.3.	Análisis de las investigaciones de fabricación de CETs a base NTCs	69
2.5.	Sumario	75
<b>CAPÍTULO 3: FABRICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLES</b>		<b>77</b>
3.1.	Introducción	78
3.2.	Selección del método de fabricación	78
3.3.	Fabricación de MWCNTs por el método de CVD	81
3.3.1.	Sistema de utilizado	81
3.3.2.	Descripción de la instrumentación y el equipo	82
3.3.3.	Condiciones de fabricación	85
3.3.4.	Calibración	86
3.3.5.	Proceso de fabricación	87
3.4.	Caracterización de los MWCNTS sin purificación	89
3.4.1.	Preparación de las muestras	89
3.4.2.	Caracterización por análisis de TGA	91
3.4.3.	Caracterización por Microscopía óptica	91
3.4.3.1.	Calibración de la cámara	92
3.4.4.	Caracterización por SEM	93
3.4.5.	Caracterización por TEM	94
3.4.6.	Caracterización por espectroscopia RAMAN	95
<b>CAPÍTULO 4: PURIFICACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE PAREDES MÚLTIPLES</b>		<b>97</b>
4.1.	Introducción	98
4.2.	Selección del método de purificación	98
4.3.	Pre-tratamiento físico-químico de las muestras	105
4.4.	Método de oxidación selectiva por Aire y tratamiento con HCl	106
4.4.1.	Sistema utilizado	106
4.4.2.	Descripción de la instrumentación y el equipo	107
4.4.3.	Proceso de purificación por O-Aire y HCl	108

4.5.	Método de oxidación selectiva en fase líquida por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y tratamiento con HCl	109
4.5.1.	Sistema utilizado	109
4.5.2.	Descripción de la instrumentación y el equipo	110
4.5.3.	Proceso de purificación por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y HCl	111
<b>CAPÍTULO 5: DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL CONDUCTOR ELÉCTRICO TRANSPARENTE</b>		114
5.1.	Introducción	115
5.2.	Diseño de conductores eléctricos transparentes	115
5.3.	Fabricación de los conductores eléctricos transparentes	116
5.3.1.	Selección de la técnica de depósito	116
5.3.2.	Dispersión de MWCNTs en solución	117
5.3.2.1.	Agua desionizada y SDS	117
5.3.2.2.	Acetona	117
5.3.2.3.	Alcohol isopropílico	118
5.3.2.4.	Acetona y polímero no conductor	118
5.3.3.	Depósito de los MWCNTs por Spray-Spin coating	118
5.3.3.1.	Equipo utilizado para Spray-Spin coating	118
5.3.3.2.	Descripción de la instrumentación y el equipo	120
5.3.3.3.	Proceso de fabricación de los CETs	121
<b>CAPÍTULO 6: CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DEL CONDUCTOR ELÉCTRICO TRANSPARENTE</b>		122
6.1.	Introducción	123
6.2.	Caracterización de las propiedades eléctrica de los conductores eléctricos transparentes.	123
6.2.1.	Resistividad superficial	123
6.2.1.1.	Proceso de medición.	124
6.2.2.	Resistencia contra temperatura	125
6.3.	Caracterización de la espectrofotometría de los conductores eléctricos transparentes	127
<b>CAPÍTULO 7: RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>		128
7.1.	Fabricación de nanotubos de carbono de paredes múltiples	129
7.1.1.	Tipos de depósitos	129
7.1.2.	Morfología de los depósitos	130
7.1.3.	Estructura de los nanotubos	134
7.1.4.	Resistencia a la oxidación	135
7.1.5.	Caracterización de los depósitos por espectroscopía Raman	138
7.1.6.	Sumario	140
7.2.	Resultados de la purificación de los MWCNTs	141
7.2.1.	Purificación de los MWCNTs por oxidación selectiva por	141

	aire y HCl	
7.2.1.1.	Selección de la temperatura de oxidación	141
7.2.1.2.	Determinación del tiempo de Oxidación	142
7.2.1.3.	Resultados de la purificación por el método de oxidación selectiva en aire y HCl	144
7.2.1.4.	Comparativo de la morfología de las muestras	145
7.2.1.5.	Comparativo de los análisis de TGA	146
7.2.2.	Purificación de los MWCNTs por Os con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y tratamiento con HCl	148
7.2.2.1.	Comparativo de la morfología de las muestras	148
7.2.2.2.	Comparativo de los análisis de TGA	149
7.2.3.	Comparativo general entre los métodos de purificación	154
7.2.3.1.	Comparación de las muestras por TEM	154
7.2.3.2.	Comparación de las muestras por TGA	159
7.2.4.	Comparación de las muestras por espectroscopia Raman	160
7.2.5.	Sumario	163
7.3.	Fabricación de los conductores eléctricos transparentes	164
7.3.1.	Dispersión de los MWCNTs en solución	164
7.3.1.1.	Agua desionizada y SDS	164
7.3.1.2.	Acetona	167
7.3.1.3.	Alcohol isopropílico	169
7.3.1.4.	Acetona y polímero no conductor	170
I.	Barniz	170
II.	Acrílico	172
7.3.2.	Determinación de la distancia de disparo	174
7.3.3.	Selección de la velocidad de giro del sustrato	174
7.3.4.	Depósito de los CETs por Spray-Spin coating	175
7.3.5.	Caracterización superficial por SEM de los CETs	177
7.4.	Caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas de los CETs	181
7.4.1.	Perfil de transparencia para varias longitudes de onda	181
7.4.2.	Dependencia de la resistencia en función de la temperatura	183
7.4.3.	Resultados de Resistividad superficial en función de la transparencia	184
7.4.4.	Comparativo de Resistividad superficial en función de la transparencia con los resultado en la literatura	188
	<b>CONCLUSIONES</b>	190
	<b>TRABAJOS FUTUROS</b>	194
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	195

## RESUMEN

En esta tesis se presenta la fabricación de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs), su purificación, así como el desarrollo de conductores eléctricos transparentes (CETs) usando estos nanotubos, para lo cual se propuso una metodología completa. El método más apropiado para la fabricación de los nanotubos fue el método de Depósito Químico en fase vapor (CVD), debido a que los nanotubos obtenidos con este método presentaron excelentes valores de longitud, parámetro que es fundamental para la elaboración de conductores eléctricos transparentes (CETs). Dado que el material usado presentó algunas impurezas y estas impurezas podrían disminuir el rendimiento eléctrico y óptico de los CETs, los nanotubos se purificaron por 3 diferentes métodos para eliminar o disminuir estas impurezas. Los tres métodos utilizados para la purificación de los MWCNTs fueron: oxidación selectiva en aire y tratamiento de HCl; oxidación selectiva por  $H_2O_2$  y tratamiento de HCl; y el tratamiento de la mezcla de  $H_2O_2$  y HCl. De estos tres métodos, el que mostró mejores resultados fue el tratamiento de la mezcla de  $H_2O_2$  y HCl. Con este método se obtuvieron purzas de hasta el 94%. Los MWCNTs se dispersaron en soluciones de diferentes solventes para depositarlos en vidrio por medio de la combinación de dos de las técnicas más usadas, combinación que nunca antes se había realizado. Esta combinación comprendía el roció de la suspensión de MWCNTs, sobre sustratos de vidrio que se encontraban girando a altas revoluciones. Con este método se logró la uniformidad de los depósitos generando capas muy delgadas de nanotubos. Con la finalidad de evitar el que el material se despegara del sustrato, se añadió barniz de uñas a la solución para garantizar la adhesión de los nanotubos en el vidrio. Los resultados de transparencia y resistividad superficial mostraron que los CETs fabricados mostraron un excelente rendimiento, el cual se encuentra de los mejores reportados en la literatura.

## ABSTRACT

This work presents the fabrication of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs), its purification and the development of transparent electrical conductors (CETS) using these nanotubes, to achieve these objectives, the work proposed a complete methodology. The most appropriate method to produce the nanotubes was the Chemical Vapor Deposition method, because the nanotubes obtained by this method showed excellent values of length, a parameter that is critical to the development of transparent electrical conductors. Because the materials used had some impurities and these impurities would decrease the electrical and optical performance of the CETs, the nanotubes was purified for 3 different techniques to eliminate or reduce percent of impurities. The three methods used for purification of the MWCNTs were selective oxidation in air and HCl treatment, selective oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HCl treatment, and treatment of the mixture of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HCl. The better result of these three methods was obtained with the treatment of the mixture of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HCl. With this method we obtained MWCNTs with purities up to 94%. The MWCNTs were dispersed in solutions of different solvents without using surfactant and these inks were deposited on substrates of glass by combining two of the most widely used techniques, a combination that has never before been done. This combination included the spraying of the suspension of MWCNTs on glass substrates that were spinning at high rpm. This method succeeded in generating uniform deposits with very thin layers of nanotubes. In order to prevent the material is detached from the substrate; nail polish was added to the solution to ensure adhesion of the thin film in the glass. The transparent electrical conductors were characterized in transparency and surface resistivity to evaluate them with respect to the results reported in the literatura. The values showed that manufactured CETs had a good transparency, about 60%, with a surface resistivity of 5.8 kΩ/□.

## NOMENCLATURA

% wt	Porcentaje del peso total
µm	Micrómetros
Å	Armstrong
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ArcD	Descarga de arco
Bar	Bares
C <sub>60</sub>	Carbono 60
CA	Carbono amorfo
CET	Conductor eléctrico transparente
cm	Centímetros
CVD	Depósito químico en fase vapor
D	Ancho de los electrodos
dp	distancia de disparo
DWCNT	Nanotubo de carbono de doble pared
FWCNT	Nanotubo de carbono de un par de paredes
g	Gramos
HIPCO	Método de conversión de CO a altas presiones
HOPG	Grafito pirolítico altamente ordenado
hrs	Horas
I	Corriente
IIM	Instituto de Investigación de Materiales
ITO	Oxido de Estaño Indio
L	Separación de los electrodos
LA	Ablación laser
MCE	Ésteres mixtos de celulosa
mg	Miligramos
min	Minutos
ml	Mililitros
mm	Milímetros
MWCNT	Nanotubo de carbono de paredes multiples
nm	Nanómetros
NPC	Nanopartículas de carbono
NPM	Nanopartículas metálicas
NREL	Laboratorio Nacional de Energías Renovables
NTCs	Nanotubos de carbono
OPVC	Célula fotovoltaica orgánica
OS	Oxidación selectiva

OS-Aire	Oxidación selectiva en aire
PET	Tereftalato de polietileno
PLASNAMAT	Laboratorio de plasma y nanomateriales
rpm	Revoluciones por minuto
Rs	Resistencia superficial
SDS	Dodecil sulfato de sodio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared simple
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
Torr	Torrs
U	Diferencia de potencial
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
V	Volts
$\rho_s$	Resistividad superficial
$\Omega/\square$	Ohms por cuadro

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1.	Tipos de nanotubos de carbono: a) Nanotubo de carbono de pared simple (SWCNT) y b) nanotubo de carbono de paredes múltiples (MWCNT) [4].	3
1.2.	Imagen de tres fibras huecas de carbono obtenidas con un microscopio de transmisión [9] electrónica a 20000X [7].	4
1.3.	Filamentos de carbono mostrados en la publicación de Oberlin y colaboradores [9].	6
1.4.	Imágenes obtenidas por Microscopia de transmisión electrónica de alta resolución. Tres diferentes MWCNT de a) cinco capas, b) dos capas y c) siete capas de grafeno [13].	7
1.5.	Imagen obtenida con Microscopio de transmisión electrónica de un nanotubos de carbono de una sola pared [17].	8
1.6.	Representación gráfica de los tres tipos de SWCNTs que describen el origen de sus nombres [4].	10
1.7.	Mejores eficiencias obtenidas en los últimos 29 años para los diferentes tipos de celdas solares [30].	14
1.8.	Estructura básica de una celda solar.	15
2.1.	Ejemplo de un sistema típico de ArcD [54].	24
2.2.	Dinámica de crecimiento de los NTCs por el método de ArcD [55]	25
2.3.	a) Micrografía de los MWCNTs obtenidos por ArcD [56] y b) deposito los nanotubos en un trozo de grafito [55]	27
2.4.	Configuración básica de un reactor de CVD para la fabricación de NTCs [57].	28
2.5.	Dinámica de crecimiento de los NTCs por el proceso de (a) crecimiento desde la base y (b) crecimiento desde la punta [58]	30
2.6.	Imagen de (a y b) de TEM de MWCNTs obtenidos por CVD [59] e imagen (c) de SEM de un depósito NTCs en un substrato de Si [57].	31
2.7.	Configuración de un sistema de LA [54].	33
2.8.	Dinámica de crecimiento de los NTCs en LA [55].	34
2.9.	Imagen de TEM (a) y SEM (b) de MWCNTs obtenidos por el método de LA [60].	36
2.10.	Microscopio óptico.	38
2.11.	Esquema del sistema SEM.	39
2.12.	Esquema del sistema TEM.	40
2.13.	Sistema de TGA	42
2.14.	Esquema de las diferentes dispersiones fotónicas en una molécula	43
2.15.	Esquema general de un equipo de Raman	44
2.16.	Espectro Raman de diferentes materiales de carbono con enlace sp <sup>2</sup> [64]	44

2.17.	Diagrama esquemático del Sistema de OS en fase gaseosa [67].	48
3.1.	Diagrama esquemático del equipo utilizado en el método de CVD.	81
3.2.	Fotografía del sistema de CVD (Laboratorio PLASNAMAT IIM UNAM).	82
3.3.	Diagrama del tubo de cristal.	83
3.4.	Fotografía del tubo de cristal.	84
3.5.	Morfología y fórmula química de los precursores.	87
3.6.	Aparato de baño sónico	89
3.7.	Balanza METTLER TOLEDO	90
3.8.	Equipo TGA Q5000IR TA Instruments del IIM de la UNAM.	91
3.9.	Microscopio MXT30-UL Matsuzawa y cámara CMEX-5000 del Laboratorio PLANAMAT del IIM de la UNAM.	92
3.10.	Patrón de calibración de la cámara CMEX-5000.	93
3.11.	Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo del IIM de la UNAM	94
3.12.	TEM de emisión de campo del NaNoTech, CIMAV.	95
3.13.	Microscopio confocal de Raman del laboratorio anexo de Ciencias Ambientales del ININ	96
4.1.	Diagrama esquemático del sistema de oxidación por aire	106
4.2.	Fotografía del sistema de oxidación (Laboratorio PLASNAMAT IIM UNAM)	106
4.3.	Deposito de MWCNTs en soportes de vidrio	108
4.4.	Diagrama esquemático del sistema de OS en fase líquida	110
4.5.	Fotografía del sistema de oxidación OS en fase líquida	110
5.1.	Diagrama esquemático de las capas de los depósitos	116
5.2.	Diagrama esquemático del equipo de depósito	119
5.3.	Fotografía del equipo de Spray-Spin coating.	119
6.1.	Parámetros contemplados en la medición de la resistividad superficial.	123
6.2.	Equipo de medición de la resistencia superficial.	124
6.3.	Sistema de medición de la dependencia eléctrica contra la temperatura de laboratorio PLASNAMAT del IIM de la UNAM	125
6.4.	CET de aproximadamente 400 $\Omega$ /o adherido a la base de cobre y conectado al sistema en los electrodos.	126
6.5.	Espectrofotómetro del IIM de la UNAM	127
7.1.	Diagrama de crecimiento de los depósitos.	129
7.2.	(a) Morfología del depósito del sustrato y un acercamiento (b) de la zona raspada en la superficie. (c) Crecimiento perpendicular en las caras del sustrato.	131
7.3.	(a) Morfología del depósito en polvo una vez recolectado del tubo. (b) Acercamiento del depósito en polvo de forma granular.	131

7.4.	Depósito de NTCs del sustrato observado de canto y en una aumento de la parte central.	132
7.5.	Grano del Depósito de NTCs en polvo y un aumento de la parte central.	132
7.6.	NTCs del sustrato dispersados en acetona y colocados en vidrio.	133
7.7.	NTCs del polvo dispersados en acetona y colocados en vidrio.	133
7.8.	Micrografía de TEM de los MWCNTs obtenidos por el método de CVD.	134
7.9.	Espectro del TGA de los depósitos del sustrato y el polvo.	135
7.10.	Espectro TGA de los MWCNTs del Sustrato, su derivada y sus principales puntos críticos.	136
7.11.	Espectro TGA de los MWCNTs en Polvo, su derivada y sus principales puntos críticos.	137
7.12.	Espectro Raman de los MWCNTs del sustrato y en polvo.	138
7.13.	Gráfica de los cocientes entre las bandas del espectro Raman	139
7.14.	Derivada del análisis de TGA, curvas de ajuste y puntos críticos de oxidación de los MWCNTs en polvo.	141
7.15.	Morfología de las muestras obtenidas posterior a la Os por aire (a) después de 30 min, (b) después de 3.5 hrs y (c) después de 5 hrs.	143
7.16.	Morfología de la muestra obtenida posterior a la Os por aire después de 1.5 hrs.	143
7.17.	Comparativo de la pureza entre (a) los MWCNTs en polvo y (b) los MWCNTs sometidos a la OS-Aire.	144
7.18.	Comparativo de la pureza entre (a) los MWCNTs en polvo y (b) los MWCNTs sometidos a la Os por aire y HCl.	145
7.19.	Espectro del TGA de los MWCNTs en polvo y de los MWCNTs purificados	146
7.20.	Análisis del espectro del TGA de los MWCNTs purificados	147
7.21.	Comparativo de la pureza entre (a) los MWCNTs en polvo, (b) los MWCNTs purificados con el tratamiento 1 y (c) los MWCNTs purificados por el tratamiento 2	149
7.22.	Espectro del TGA de los MWCNTs en polvo y de los MWCNTs purificados por el tratamiento 1 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y HCl separados) y el tratamiento 2 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y HCl juntos)	150
7.23.	Porcentaje de material consumido antes de los 520°C y amplificación de la derivada para ambos tratamientos.	151
7.24.	Espectro del TGA de los MWCNTs en polvo y de los MWCNTs purificados por el tratamiento 1 + tratamiento térmico y el tratamiento 2 + tratamiento térmico	152
7.25.	Análisis detallado del perfil de TGA de las muestras purificadas con el tratamiento 1.	153

7.26.	Análisis detallado del perfil de TGA de las muestras purificadas con el tratamiento 2.	154
7.27.	Micrografías TEM de los MWCNTs en polvo.	155
7.28.	Micrografías de TEM de los MWCNTs purificados por el método de OS-Aire y HCl.	156
7.29.	Micrografías de TEM de los MWCNTs purificados por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HCl juntos y la aplicación del tratamiento térmico.	157
7.30.	Micrografías de TEM de los MWCNTs purificados por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HCl separados y la aplicación del tratamiento térmico.	158
7.31.	Comparativo de los perfiles de TGA del material sin purificar y las muestras purificadas.	159
7.32.	Comparativo de los espectros de Raman del material sin purificar y las muestras purificadas.	160
7.33.	Cocientes de las intensidades de las bandas del espectro de Raman de todas las muestras.	162
7.34.	Material no dispersado (a) asentado en el fondo del recipiente y (b) extraído del recipiente para su secado y pesado.	165
7.35.	Residuos de SDS en los depósitos de los MWCNTs observados con el (a,c) microscopio óptico y (b) con SEM.	166
7.36.	Expansión de los MWCNTs en acetona.	167
7.37.	Tinta de MWCNTs en acetona.	168
7.38.	Concentración de MWCNTs en la tinta de acetona.	169
7.39.	Variación de la concentración de barniz. (a) BAR5, (b) BAR8, (c) BAR10 y (d) BAR12	172
7.40.	Variación de la concentración de acrílico. (a) ACR1, (b) ACR3, (c) ACR5 y (d) ACR7	173
7.41.	Dispersión de la solución de acrílico, MWCNTs y acetona a (a) 6 V, (b) 8 V, (c) 10 V, (d) 12 V.	175
7.42.	CETs de MWCNTs de base acrílico comparado con un sustrato sin depósito, (a) con fondo claro y (b) con fondo oscuro.	176
7.43.	Ejemplos de CETs con los electrodos de plata.	177
7.44.	CET de MWCNTs no purificados elaborado con tinta de 2-propanol, $\rho_s=3.1 \text{ k}\Omega/\text{o}$	178
7.45.	CET de MWCNTs purificados elaborado con tinta de 2-propanol, $\rho_s=2.7 \text{ k}\Omega/\text{o}$	178
7.46.	CET de MWCNTs no purificados elaborado con tinta de barniz, $\rho_s=109.7 \text{ k}\Omega/\text{o}$	179
7.47.	CET de MWCNTs purificados elaborado con tinta de barniz, $\rho_s=5.7 \text{ k}\Omega/\text{o}$	179
7.48.	CET de MWCNTs purificados elaborado con tinta de Acrílico, $\rho_s=4.3 \text{ k}\Omega/\text{o}$	180

7.49.	Espectro de transparencia de CETs de MWCNTs fabricado con tinta de 2-propanol	181
7.50.	Espectro de transparencia de CETs de MWCNTs fabricado con tinta de Acrílico.	182
7.51.	Espectro de transparencia de CETs de MWCNTs fabricado con tinta de Barniz.	182
7.52.	Resistencia en función de la temperatura de un CETs fabricado con tinta de 2-propanol	183
7.53.	Resistividad superficial contra transparencia de todos los CETs fabricados	184
7.54.	Resistividad superficial contra transparencia de los CETs fabricados con la tinta de Acrílico.	185
7.55.	Resistividad superficial contra transparencia de los CETs fabricados con tinta de barniz	185
7.56.	Resistividad superficial contra transparencia de los CETs fabricados con tinta de 2-propanol	186
7.57.	Ajuste exponencial de la resistividad superficial de los CETs fabricados con tinta de Acrílico	187
7.58.	Ajuste exponencial de la resistividad superficial de los CETs fabricados con tinta de 2-Propanol.	187
7.59.	Ajuste exponencial de la resistividad superficial de los CETs fabricados con tinta de Barniz.	188
7.60.	Comparativo de los CETs fabricados en esta investigación con los valores reportados en la literatura hasta el año 2010	189

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1.	Modulo de elasticidad y esfuerzo a la tensión obtenido en diversas publicaciones [12].	10
2.1.	Resumen de las publicaciones referentes a la fabricación de CETs a base de SWCNTs y MWCNTs.	71
3.1.	Análisis de los tres métodos de fabricación más usado.	79
3.2.	Características del horno de tubo GSL 1300x.	82
3.3.	Condiciones de trabajo.	85
3.4.	Características de la balanza METTLER TOLEDO	90
4.1.	Diferentes tipos de métodos de purificación	101
7.1.	Peso parcial y total de los depósitos del sustrato y del material en polvo.	130
7.2.	Valores críticos extraídos de los espectros de Raman de los diferentes tipos de MWCNTs obtenidos de la fabricación.	139
7.3.	Oxidación selectiva por aire a diferentes tiempos	142
7.4.	Porcentaje de masa obtenido en cada uno de los procesos de purificación de los MWCNTs.	144
7.5.	Porcentaje de masa obtenido en cada uno de los tratamientos de purificación de los MWCNTs.	148
7.6.	Porcentaje de masa obtenido en cada uno de los tratamientos de purificación posterior a la aplicación del tratamiento térmico a los MWCNTs.	152
7.7.	Resumen de las características de los MWCNTs evaluadas por análisis de TGA.	159
7.8.	Valores críticos extraídos de los espectros de Raman de los diferentes materiales purificados.	161
7.9.	Pureza estimada basado en el modelo matemático propuesto por DiLeo	162
7.10.	Mejores resultados de dispersión por SDS y agua desionizada.	165
7.11.	Variación de la concentración de los MWCNTs para su dispersión en acetona.	167
7.12.	Variación de la concentración de los MWCNTs para su dispersión en 2-propanol.	170
7.13.	Variación de la concentración de barniz en la solución de MWCNTs y acetona	171
7.14.	Variación de la concentración de acrílico en la solución de MWCNTs y acetona	173
7.15.	Distancia de disparo característica de cada solvente.	174

# Capítulo 1

---

## Introducción

En este capítulo se proporcionará la información fundamental para el desarrollo de cada una de las secciones subsecuentes. La información contempla un poco de historia referente al descubrimiento de los nanotubos y su reciente impacto en la ciencia de los materiales. Además se proporciona la información básica de las características de esta estructura de carbono y las aplicaciones reales y futuras de los nanotubos en diversas áreas de la ciencia.

## 1.1. Carbono y los nanotubos de carbono

El carbono se encuentra entre los elementos de más interés de la tabla periódica. Las dos estructuras más conocidas de carbono son el grafito y el diamante. La diferencia entre estos materiales es originada por la distribución de los átomos de carbono en cada una de estas estructuras. Ésta se observa principalmente en la resistencia que cada uno exhibe. Por ejemplo, al aplicar presión sobre la punta de un lápiz formada de grafito ésta tiende a romperse, mientras que el diamante es usado como patrón para determinar la dureza de los materiales por ser el más duro y el cual sólo puede ser rayado por otro diamante.

Como se mencionó, las propiedades del carbono son una consecuencia de su estructura atómica pero principalmente del arreglo de los electrones alrededor del núcleo. Si consideramos la configuración electrónica del carbono, los 6 electrones se acomodan de la forma  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Debido a que el orbital atómico p es capaz de soportar hasta 6 electrones, el carbono puede formar cuatro enlaces. , sin embargo, los electrones de valencia ocupan tanto el orbital 2s como el 2p.

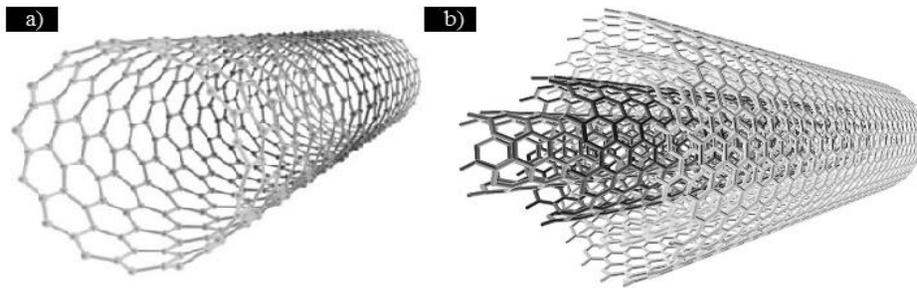
Los enlaces covalentes se forman cuando se promueve uno de los electrones del orbital 2s, hacia uno o más orbitales 2p. Los orbitales resultantes se conocen como híbridos y son la suma de los orbitales originales. Dependiendo el número de orbitales involucrados, se pueden tener hibridaciones de tres tipos [1]:

- $sp^1$ : en donde participan el orbital 2s con un orbital 2p, formando dos orbitales híbridos con geometría lineal.
- $sp^2$ : se produce por la unión de un orbital 2s y dos orbitales 2p, generando tres orbitales  $sp^2$  que se encuentran en el mismo plano separados por un ángulo de  $120^\circ$ .
- $sp^3$ : el orbital 2s forma un híbrido al conjugarse con tres orbitales 2p, dando lugar a 4 orbitales con un ángulo de separación es de  $109.5^\circ$ .

Estas hibridaciones dan lugar a otras estructuras de carbono denominadas alótropos. Dentro de estas estructuras alotrópicas se encuentra el diamante y el grafito, pero estas dos configuraciones no son las únicas asociadas al carbono. Otro ejemplo de estructuras de carbono son los nanotubos de carbono (NTCs), los cuales tienen un tiempo relativamente corto de haber sido descubiertos.

Un nanotubo de carbono es una estructura tubular formada únicamente de átomos de carbono que se puede suponer como el enrollamiento de una lámina de grafeno [2]. Éstos se clasifican en dos tipos, el primero denominado nanotubo de carbono de paredes múltiples (MWCNT por sus siglas en inglés) y el nanotubo de carbono de pared simple (SWCNT) [3], mostrados en la Fig. 1.1.

El descubrimiento de los nanotubos de carbono revolucionó la tecnología de los materiales, buscando aprovechar con mayor eficiencia sus propiedades eléctricas, mecánicas, electromecánicas y químicas, propiedades que son resaltadas a escala nanométrica. Los desarrollos tecnológicos generados en los últimos años, han provocado el aumento de las aplicaciones potenciales de estos materiales.



**Fig. 1.1. Tipos de nanotubos de carbono: a) Nanotubo de carbono de pared simple (SWCNT) y b) nanotubo de carbono de paredes múltiples (MWCNT) [4].**

Algunas aplicaciones se han enfocando en las áreas de la electrónica, la química, la medicina, la biología, así como diversas áreas de la ingeniería. A continuación se presenta una breve historia del descubrimiento de los nanotubos de carbono y los antecedentes que llevaron a este hallazgo.

## **1.2. Breve historia del descubrimiento de los nanotubos de carbono**

### **1.2.1. Antecedentes**

El primer reporte de la existencia de los filamentos de carbono, conocidos hoy en día como nanotubos de carbono, fue publicado por Bacon y Bowman [5] en 1889. Estos fueron fabricados por descomposición térmica de hidrocarburos en estado gaseoso. En este trabajo

se propuso el uso de estos filamentos en la elaboración de bombillas en sustitución de los filamentos de bambú carbonizado. Sin embargo, no se dio continuidad a esta investigación.

Entre los años de 1889 y 1890 se publicaron trabajos de Hughes, Chambers, [6] y Schützenberger P. y Schützenberger L. [7] miembros de la Academia Francesa de la Ciencia. Estos trabajos evidenciaban la fabricación de fibras de carbono de micrómetros de diámetro. Sin embargo, debido a la baja resolución de los microscopios ópticos de la época hacía imposible la visualización y análisis de estas fibras. La invención del microscopio de transmisión electrónica y su subsecuente distribución comercial por Siemens en el año de 1939 [8] propicio el desarrollo en las técnicas de análisis de pequeñas estructuras, incluidos los nanotubos de carbono que hasta entonces sólo eran conocidos como fibras de carbono.

Fue hasta el año de 1952 cuando Radushkevich y Lukyanovich [8] publicaron imágenes claras de tubos de carbono con 50 nm de diámetro en el Soviet Journal of Physical Chemistry, como se muestra en la Fig. 1.2. Estas imágenes mostraban tubos huecos de carbono formados por varias hojas de grafeno, las cuales se asumieron como una estructura concéntrica de tubos. Es importante aclarar que estas aseveraciones no eran certeras en ese entonces. La desafortunada tensión existente entre naciones durante la Guerra Fría, además del desconocimiento del idioma ruso, impidió el acceso de los científicos occidentales a publicaciones de origen Ruso [9].



**Fig. 1.2. Imagen de tres fibras huecas de carbono obtenidas con un microscopio de transmisión [9] electrónica a 20000X [7].**

Todo esto propició el desconocimiento del trabajo de Radushkevich y Lukyanovich. Ahora bien, para hablar del subsecuente estudio y descubrimiento de los nanotubos de carbono, es necesario introducir en este momento el estudio y hallazgo de la estructura del carbono  $C_{60}$ . La importancia de estos sucesos consiste en el impulso que darían para el posterior descubrimiento de los nanotubos de carbono.

En años posteriores, en experimentos de espectroscopia molecular de productos de carbono se observaron señales que se atribuían a estructuras de una masa molecular de 60, 70 o más átomos de carbono, además de otras posibles estructuras. Esto atrajo la atención de la comunidad científica que trabajaba en este ramo, debido a que hasta entonces sólo se conocían con exactitud tres estructuras del carbono: el diamante, el grafito y el carbono amorfo. Estas nuevas estructuras prometían exhibir características innovadoras, estructuras dentro de las cuales se encontraban los hoy llamados nanotubos de carbono.

En el año de 1970 Eiji Osawa [10] de la Universidad Tecnológica de Toyohashi, realizó la primera propuesta de la existencia de una estructura de carbono nombrada  $C_{60}$ . Esta estructura está constituida de 60 átomos de carbono acomodados en arreglos hexagonales y pentagonales para formar una estructura esférica aproximada.

Mientras tanto, en 1976 Oberlin y colaboradores [11] en su publicación mostraron imágenes claras de filamentos de carbono con diámetros de escalas nanométricas fabricados por medio de la técnica de crecimiento por vapor, como se ilustra en la Fig. 1.3. Estos filamentos estaban formados por una o dos capas de grafeno, sin embargo, las imágenes no revelaron claramente su número de capas aunque la potencia de los microscopios electrónicos de la época era suficiente para analizar esta estructura a detalle.



**Fig. 1.3. Filamentos de carbono mostrados en la publicación de Oberlin y colaboradores [9].**

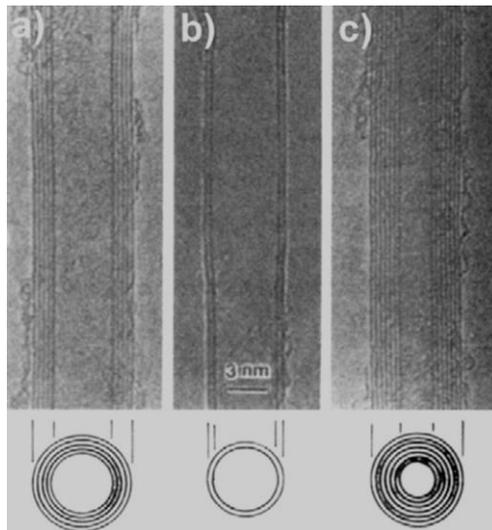
Harold Kroto y colaboradores [10] investigadores de la Universidad de Sussex y de la Universidad de Rice descubrieron experimentalmente la estructura  $C_{60}$  en el año de 1985, estructura cuya existencia se había predicho años atrás. La fabricación de esta estructura posteriormente daría pie a la obtención de los nanotubos de carbono, además propiciaría la aceleración en el desarrollo de técnicas de la generación experimental de estructuras de carbono. Se observó que durante los procesos de fabricación del  $C_{60}$ , se obtenían diversos productos adicionales de carbono. En este conjunto de productos adicionales se encontraban las fibras de carbono, las cuales hasta la fecha se consideraban como productos no deseados por algunos sectores industriales como en la fabricación del acero.

### **1.2.2. Descubrimiento**

El Físico japonés Sumio Ijima examinó los productos adicionales obtenidos en la fabricación del carbono  $C_{60}$  por el método de Krätschmer-Huffman . Para su análisis usó un microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, con la finalidad de determinar claramente la estructura de lo que se llamó nanotubos de carbono de paredes múltiples. Es en el año de 1990 cuando Ijima [12] presentó las imágenes que mostraban con detalle a los nanotubos de carbono en Richmond, Virginia. Estas imágenes revelaron, sin lugar a duda, la configuración de cilindros anidados concéntricamente y fue posible visualizar el número

de tubos que forman esta estructura, como se muestra en la Fig. 1.4. Además se comprobó que los nanotubos están constituidos de hojas de grafeno enrolladas sobre sí mismas.

El impulso en la investigación de los nanotubos de carbono de paredes múltiples fue motivado por la publicación de Iijima [13] en 1991 de las imágenes presentadas un año antes. La determinación de las características de los nanotubos de carbono fue responsable del gran impacto que han tenido en los últimos años.

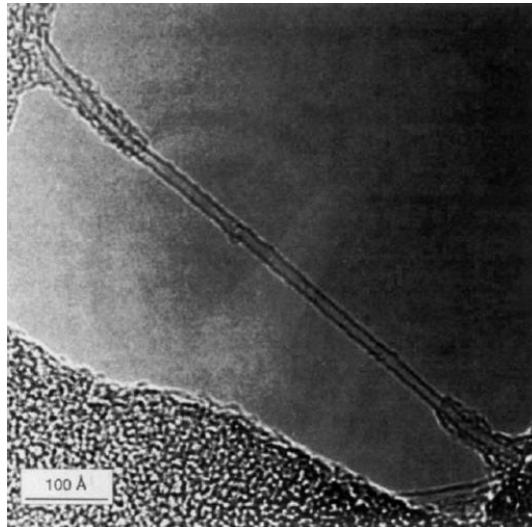


**Fig. 1.4. Imágenes obtenidas por Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución. Tres diferentes MWCNT de a) cinco capas, b) dos capas y c) siete capas de grafeno [13].**

A partir del descubrimiento de los MWCNTs, en 1992, las publicaciones de Mintmire y colaboradores [14], Hamada y colaboradores [15], Saito y colaboradores [16] resaltaban la importancia de la dirección de enrollamiento de la hoja de grafeno en la fabricación de los nanotubos de carbono, todo esto en modelos teóricos. Cada uno enfatizaba como ésta característica estructural, además de su diámetro, afectaba de forma relevante las propiedades de éstas nuevas estructuras.

Seguidamente, en el año de 1993, Bethune [17], Iijima y Ichihashi [18] descubrieron de forma independiente los nanotubos de carbono de pared simple, presentados en la Fig. 1.5, así como un método para su producción específica. El método para su fabricación consistió en un dispositivo de arco descarga formado por dos electrodos de carbono, de los cuales,

uno contenía un catalizador. Además, para favorecer el proceso de fabricación, todo el sistema estaba inmerso en una atmosfera de gas inerte.



**Fig. 1.5. Imagen obtenida con Microscopio de transmisión electrónica de un nanotubos de carbono de una sola pared [17].**

Una de las interrogantes de la actualidad es determinar el diámetro de los nanotubos más delgados que se puedan fabricar. En el año 2001 fue reportado por N. Wang [19] la obtención de un nanotubo de carbono de pared simple de aproximadamente 0.40 nm de diámetro. Algunos nanotubos fabricados de dimensiones menores no se encuentran en una forma independiente, es decir, se localizan en el interior de una zeolita o como el nanotubo interno de un MWCNT.

En la mayoría de los trabajos recientes sobre nanotubos de carbono, se han centrado en la aplicación de los mismos tomando ventaja de sus propiedades excepcionales a nanoescala, además de buscar la optimización en los procesos de fabricación que den como resultado nanotubos de alta pureza y características controladas.

Es importante resaltar que hasta antes de la publicación de Iijima, no eran claras las posibles aplicaciones de estos nuevos materiales. Es entonces que desde 1991 a la fecha estos materiales han presentado un gran auge en la investigación, todo esto debido a sus características que son y posiblemente serán muy útiles en diferentes sectores industriales.

### **1.3. Características principales de los nanotubos de carbono.**

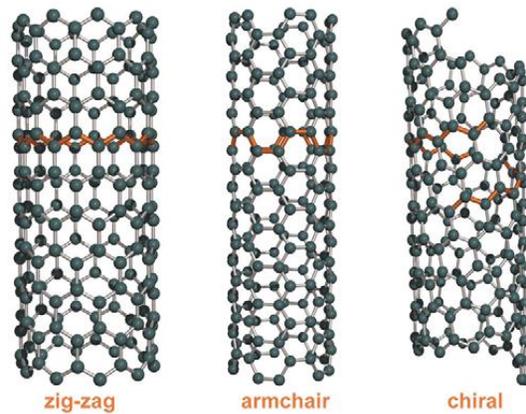
Como primer punto es necesario la descripción de las principales características de estas novedosas estructuras del carbono. Este tubo tiene un diámetro del orden de nanómetros y una longitud en micras, debido a esto toma su nombre. Como se mencionó anteriormente los nanotubos de carbono se clasifican en dos tipos MWCNT y en SWCNT.

Un SWCNT está constituido de una sola hoja de grafeno en forma de cilindro, mientras que un MWCNT es un arreglo de SWCNT que se encuentran anidados concéntricamente [19], como se muestra en la Fig. 1.1. Un MWCNT tiene un diámetro exterior que puede variar de 4 a 30 nm y un diámetro interno de 2.2 nm [3]. Además, el espaciamiento entre cada uno de los cilindros concéntricos es de aproximadamente  $3.4 \text{ \AA}$  [2]. En el caso de un SWCNT el diámetro más pequeño obtenido fue de 0.4 nm [19].

Existen diferentes direcciones de arreglo de la estructura de un SWCNT. Estas direcciones dependen directamente del proceso de fabricación y las condiciones de operación del equipo de fabricación. El arreglo de los átomos de carbono en la estructura tubular de los nanotubos definirán sus propiedades químicas, físicas, mecánicas entre otras, delimitando el tipo de aplicación.

No sólo la dirección de generación es un factor determinante, también se ha probado [19] que el diámetro de los NTCs definirá sus características. Por el tipo de comportamiento los SWCNTs se pueden dividir en dos tipos: metálico o semiconductor. Además, dependiendo de su dirección estructural los SWCNTs también pueden clasificarse en tres tipos: armchair, zigzag y chiral. Cada una de estas se muestra en la Fig. 1.6. Estos nombres fueron asociados a cada nanotubo debido al patrón que forman los átomos alrededor de una circunferencia transversal al eje del nanotubo, como se observa en la ilustración.

Esta diversidad estructural hace a los NTCs aptos para un gran número de aplicaciones. El problema principal se enfoca en la dificultad de controlar la dirección estructural de los NTCs durante el proceso de la fabricación, es decir, homogeneizar las propiedades de los NTCs para una aplicación particular. Además, es necesario eliminar de la muestra los productos de carbono no deseados que afectan sus características, tales como grafito, diferentes fulerenos, carbono amorfo, entre otros.



**Fig. 1.6.** Representación gráfica de los tres tipos de SWCNTs que describen el origen de sus nombres [4].

De lo anterior se ha observado que en la fabricación de SWCNTs se obtienen nanotubos de los 3 tipos y con diferentes comportamientos. Se tienen armchair y una tercera parte de zigzag con comportamiento metálico, mientras que dos terceras partes de los zigzag y la totalidad de los chiral son semiconductores. En el caso de los MWCNTs los resultados son diferentes, pues el comportamiento de estos en su totalidad es de tipo metálico, sin embargo la pureza y cristalinidad de los arreglos atómicos no deja de ser determinante en su óptimo comportamiento en una aplicación específica. Para ejemplificar la diversidad de las propiedades de las muestras obtenidas en laboratorio, en la Tabla 1.1 se muestran las principales propiedades mecánicas de los NTCs bajo diferentes procesos de fabricación.

**Tabla 1.1.** Modulo de elasticidad y esfuerzo a la tensión obtenido en diversas publicaciones [12].

<b>Autor</b>	<b>Modulo de young (TPa)</b>	<b>Esfuerzos</b>	<b>Tipos de NTCs</b>
Treacy y colaboradores	1.8		MWCNT <sub>ARC</sub>
Krishnan y colaboradores	1.25		SWCNT <sub>LSR</sub>
Wong y colaboradores	1.28		MWCNT <sub>ARC</sub>
Salvetat y colaboradores	0.81		MWCNT <sub>ARC</sub>

Salvetat y colaboradores	0.01-0.05		MWCNT <sub>CVD</sub>
Yu y colaboradores	0.27-0.95	0.01-0.06	MWCNT <sub>ARC</sub>
Demczyk y colaboradores	0.8	0.15	MWCNT
Bacon	0.8		Carbon whiskers
Edie y colaboradores	0.2-0.9	0.002-0.007	Carbon fibers

De la Tabla 1.1 se puede observar que el módulo de elasticidad varía en un intervalo de 0.2 a 1.8 TPa. Algunos investigadores [20], [21] observaron que a pesar de estas discrepancias un material a base de NTCs tiene propiedades mecánicas superiores a las del hierro. Por ejemplo, el módulo de Young del hierro forjado es de 190 GPa mientras que para un compuesto a base de NTCs obtuvieron un valor de 1.2 TPa, es decir, 6 veces mayor que el hierro. También se reportó [18] que los NTCs conservan su estabilidad estructural mientras la temperatura no sea mayor a aproximadamente 1400°C, bajo condiciones de vacío.

Resultados de investigaciones [22] muestran que los NTCs tienen una amplia capacidad de conductividad eléctrica, incluso con la posibilidad de exhibir superconductividad haciendo que la temperatura crítica para este fenómeno sea más alta. La superconductividad es la resistencia nula a la corriente eléctrica, es decir, que permita el libre flujo de electrones sin oponerse a ello. Además, se ha reportado que los NTCs poseen una alta conductividad térmica, permitiendo el transporte rápido del calor a través de su estructura.

#### **1.4. Aplicaciones de los nanotubos de carbono.**

El descubrimiento de los NTCs revolucionó la tecnología de los materiales, entre otras áreas, buscando aprovechar con mayor eficiencia sus propiedades eléctricas, mecánicas, electromecánicas y químicas. Debido a los desarrollos tecnológicos generados en los últimos años, las aplicaciones potenciales de estos materiales han ido en aumento. Además se han generado compuestos con inclusiones de NTCs, buscando con esto mejorar las propiedades originales.

Algunas aplicaciones se han enfocando en el área de la electrónica [2], dado que los SWCNTs bajo la exposición de un campo eléctrico externo emiten electrones, por lo cual son excelentes materiales en la fabricación de pantallas planas. Con base en la misma emisión de electrones pueden ser utilizados como una punta emisora para aumentar la resolución de los microscopios de escaneo electrónico. Puntualizando en su tamaño nanométrico, NTCs [22], se pueden usar para la miniaturización de dispositivos electrónicos, ahorrando material y espacio en comparación con los convencionales.

También existen trabajos para la aplicación de los NTCs como parte de un compuesto, como por ejemplo el desarrollo de nuevos hules [23]. El objetivo de la fabricación de este nuevo material está enfocado a su uso en la exploración y explotación de yacimientos petroleros. Este material tiene la característica de soportar hasta 250 MPa de presión y una temperatura máxima de 260°C, mientras que los hules actualmente usados en la industria petrolera soportan presiones de 80 a 100 MPa y temperaturas inferiores a 175°C.

Otra aplicación es la fabricación de nanoimanes [24], por medio del encapsulamiento de nanopartículas de hierro dentro de los NTCs. Estos materiales podrían mejorar la eficiencia y la capacidad de los dispositivos de almacenamiento, como discos duros, memorias externas, entre otros.

Recientemente se han elaborado materiales elásticos ligeros y resistentes [25], posibles candidatos para la generación de músculos artificiales a base de nanotubos de carbono. Este material se expande y contrae por medio de la aplicación de señales eléctricas o químicas, pudiendo generar fuerzas 100 veces mayor a las musculares y soportar temperaturas extremas sin perder sus propiedades.

Se han realizado trabajos en el desarrollo de conductores electrónicos transparentes [2], con posibles aplicaciones en la fabricación de pantallas planas, dispositivos de pantalla táctil o de pantallas flexibles [22].

Los nanotubos de carbono no sólo son aplicables en la ingeniería sino también en la medicina. Se ha estudiado la posibilidad de ser usados como capsulas de transporte y liberación de fármacos de manera controlada [26]. Además, Se ha sugerido su posible aplicación como biosensores capaces de detectar especies biológicas con mayor eficacia,

debido a que aparentemente los nanotubos de carbono son electrocatalíticos, todo esto enfocado al diagnóstico de enfermedades. Estos trabajos también han estudiado el transporte de ADN al núcleo de células con ayuda de NTCs.

En la agricultura se probó como el uso de nanotubos de carbono aceleró el proceso de germinación y crecimiento de tomates [27] en comparación con una muestra de control, ambas colocadas bajo condiciones ambientales idénticas. Esto abre la posibilidad del uso de nanotubos de carbono como fertilizantes, puesto que en esta investigación los trabajos analíticos indican que los nanotubos contribuyen en la transportación de las moléculas del agua al centro de la célula.

En el sector de energías alternativas [28], usando nanotubos de carbono como base, se han fabricado dispositivos fotovoltaicos, es decir, dispositivos capaces de transformar la luz en energía eléctrica. Los prototipos diseñados en el laboratorio exhiben buenas eficiencias, pudiendo ser estos materiales la base para la próxima generación de dispositivos solares denominados ahora como dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

Otra posibilidad de generación de energía es el uso de NTCs dopados [29] con níquel para la fabricación de electrodos de celdas de combustible. El material típicamente usado en estos dispositivos es el platino, sin embargo, estos nanotubos dopados exhiben el mismo nivel de reactividad. De este modo, se reduce alrededor de un 20% en el costo de la fabricación de los electrodos.

Como se observa, el campo de aplicación de los NTCs es muy extenso y aún falta investigación. Además para que la industria de los NTCs sea rentable falta realizar una producción masiva con la finalidad de que los costos sean bajos. A pesar de los múltiples beneficios que se han presentado y que existen, estudios realizados indican que la inhalación de los NTCs afecta al sistema inmunológico de las personas involucradas en la fabricación. Por lo cual, un punto de gran importancia es la necesidad de tomar las precauciones adecuadas en el manejo y fabricación de estos.

## 1.5. Aplicación de los nanotubos de carbono en la elaboración de celdas solares

Las celdas solares son módulos de conversión energética que convierten la energía solar en energía eléctrica. Existe un gran número de tipos de celdas solares y por ende diversas configuraciones. La Fig. 1.7 muestra la grafica de los diferentes tipos de celdas solares, así como sus eficiencias.

Esta gráfica es un estudio hecho por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL por sus siglas en ingles) del Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica. La gráfica es una compilación de los mejores trabajos realizados de 1975 al 2004.

Como se observa en este gráfico los nuevos dispositivos fotovoltaicos son las celdas orgánicas y las celdas orgánicas-inorgánicas. Una célula fotovoltaica orgánica (OPVC) es una célula que utiliza la electrónica orgánica, una rama de la electrónica que se ocupa de polímeros conductores orgánicos o pequeñas moléculas orgánicas para la absorción de la luz y el transporte de la carga. Una celda fotovoltaica orgánica-inorgánica es aquella en la cual al menos una parte o componente es orgánico. De este modo, la Fig. 1.8 muestra la construcción básica de una celda.

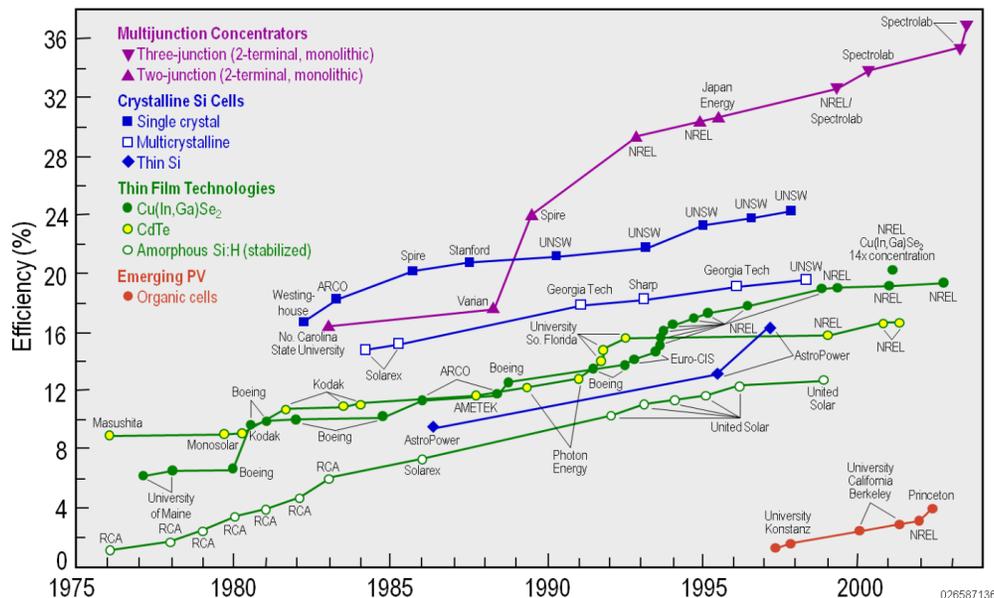


Fig. 1.7. Mejores eficiencias obtenidas en los últimos 29 años para los diferentes tipos de celdas solares [30].



**Fig. 1.8. Estructura básica de una celda solar.**

Las partes primordiales de esta configuración son 3: el CET, la parte activa y el contacto posterior. La parte activa es la encargada de disociar las cargas por efecto de la luz. Este efecto es provocado por la excitación de los electrones de los átomos debido a la colisión con los fotones de la luz. Los electrones excitados son liberados de sus orbitales y por efecto del campo eléctrico entre la parte activa y el contacto posterior son desplazados hacia la parte superior o inferior de la celda, dependiendo del sentido del campo. En términos generales la función del CET y el contacto posterior es exactamente la misma, transportar la carga y evitar la recombinación de las mismas. Uno transporta las cargas negativas y el opuesto las positivas para su posterior almacenaje o uso. El uso de los NTCs en la fabricación de celdas solares ha comenzado a ser un tema de varias publicaciones, esto por su alta conductividad eléctrica.

Existen publicaciones en las que se utiliza los NTCs para aumentar la eficiencia de la parte activa de la celda, utilizando MWCNTs [31-37], SWCNTs [38-41] o ambos [42], el objetivo de estos trabajos es aumentar el porcentaje de radiación luminosa en energía eléctrica. También los nanotubos son utilizados para fabricar el contacto posterior de la celda [43, 44], con el objetivo de transportar las cargas hacia un dispositivo de almacenamiento. En cualquiera de estas dos aplicaciones no es necesario que el compuesto creado de nanotubos de carbono sea transparente, debido a que entre mayor sea la cantidad de nanotubos mayor será su eficiencia y menor la transparencia. Por otra parte, otra aplicación no menos importante pero si menos explorada es la fabricación de CETs utilizando nanotubos de carbono. Típicamente se han utilizado SWCNTs [40, 41, 45-50] para la elaboración de estos dispositivos debido a su excelente conductividad. Existen

también algunas publicaciones enfocadas al uso de los MWCNTs [51-53] para la fabricación de éstos conductores puesto que su costo de fabricación es inferior comparado con los SWCNTs.

Es importante señalar que la aplicación de los NTCs para el desarrollo de CETs es de ascendente desarrollo. La experimentación constante en el desarrollo de esta tecnología implicará un avance mayor en su mejoramiento.

### **1.6. Importancia de la fabricación y la aplicación de los nanotubos de carbono en México**

El actual desarrollo tecnológico en el país depende en gran medida de la importación de sistemas y componentes extranjeros. Esto es como resultado de nuestra falta de desarrollo en la investigación, pero sobre todo la aplicación de esta investigación al sector industrial. Los países desarrollados dirigen su educación a la investigación y esta a su vez, a la resolución de problemas concretos en la industria, es decir, la investigación científica cumple el objetivo de satisfacer las necesidades que la industria que estas naciones requieren.

El principio para la solución de este problema es realizar investigación enfocada a la solución de problemáticas industriales o nacionales, por ejemplo la dependencia energética nacional de los hidrocarburos. La problemática de esta dependencia radica en que nuestras reservas están por agotarse, así que se debe pensar en un ahorro energético con miras al futuro nacional. Del mismo modo se debe contribuir a la disminución del impacto ambiental preocupándose por el bienestar colectivo de las presentes y futuras generaciones. Es por esta razón que se tiene la necesidad, pero sobre todo la responsabilidad, de buscar fuentes alternas de energía. Como principal fuente alternativa se encuentra la luz solar, la cual está disponible en cualquier punto de la superficie terrestre y las condiciones geográficas del país son idóneas para su aprovechamiento.

Un medio de aprovechamiento de esta energía actualmente es llevado a cabo por medio de paneles de Celdas Solares a base de Silicio. Las celdas solares son catalogadas como

dispositivos de alta tecnología, lo que significa que su proceso de fabricación es complejo y requiere altos costos de producción. Como una forma de resolver estos problemas, en la literatura se ha presentado la posibilidad de reducir costos de fabricación en ciertos componentes de la celda. Uno de estos componentes son los conductores eléctricos transparentes, que tienen como función la recolección y transporte de las cargas positivas o negativas, a un sistema de almacenamiento. Además, este conductor debe permitir el libre paso de la luz a la parte activa de la celda, por lo cual debe tener buena transparencia. La aplicación de NTCs para la generación de conductores eléctricos transparentes es reciente, pues el descubrimiento de los nanotubos es aún más nuevo como se mencionó en secciones anteriores.

Por otro lado la nanotecnología a pesar de haberse concebido como una gran idea hace más de 50 años por Feynman, sus primeras aplicaciones para la generación de nuevas tecnologías fueron llevadas a cabo en los últimos años. Por ello el estudio de los nanomateriales en nuestro país es totalmente innovador, aunque su trascendencia no se enfoca en el estudio mismo sino en las aplicaciones que estos pueden tener para beneficio general. De manera más específica, la fabricación, caracterización y aplicación de los NTCs ayudaría en primer lugar a la inserción de la investigación nacional al ámbito internacional y la solución de problemas fuertes como la fabricación de fuentes energéticas complementarias, de ahorro o fuente principal en lugares remotos donde no hay servicio de energía eléctrica.

En la presente tesis se propuso la fabricación y purificación de nanotubos de carbono para el desarrollo de conductores eléctricos transparentes, los cuales podrán ser utilizados en dispositivos fotovoltaicos. La motivación de esta investigación no solo fue la fabricación de dispositivos de nuevas tecnologías, sino también de contribuir a resolver problemáticas como la dependencia tecnológica y la dependencia total del país a fuentes de energías de combustibles fósiles. Como estas fuentes inevitablemente se agotarán, es indispensable desarrollar nuevas tecnologías de aprovechamiento energético, las cuales repercutirán de manera importante en el desarrollo económico y tecnológico de nuestro país. Además de brindar la posibilidad de otorgar servicios energéticos a todas aquellas comunidades que no

cuentan con el servicio e inclusive para ser usados en las grandes urbes como sistemas alternativos.

Con esta tesis, también se busca abrir una puerta para grandes posibilidades en el desarrollo científico nacional, relacionado con la nanotecnología. Es nuestro deber contribuir al amplio campo de la investigación con la finalidad de disminuir el retraso tecnológico que el país tiene en diferentes sectores, pues la creación de nanotecnología propia disminuiría ampliamente los costos generados por su importación. Este trabajo de investigación se realizó bajo la dirección de la Dra. Rita Aguilar Osorio de la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica del Instituto Politécnico Nacional y el Dr. Stephen Muhl del Laboratorio de Plasma y Nanomateriales del Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

## **1.7. Alcances**

Los alcances propuestos para la presente tesis consisten en la fabricación y síntesis de nanotubos de carbono de paredes múltiples por el método de CVD, su purificación y dispersión en solución. También se contempla el depósito de estos nanotubos para el desarrollo de conductores eléctricos transparentes y la caracterización de sus principales propiedades ópticas y eléctricas.

## **1.8. Objetivos**

### **1.8.1. Objetivo general**

- Fabricar los nanotubos de carbono de paredes múltiples y desarrollar el conductor eléctrico transparente.

### **1.8.2. Objetivos particulares**

- Realizar un análisis bibliográfico en artículos, libros, publicaciones científicas y medios electrónicos relacionados con los nanotubos de carbono, tales como los métodos de fabricación, síntesis, purificación, caracterización y aplicaciones.
- Seleccionar el método más viable de fabricación de los nanotubos de carbono.
- Fabricar los nanotubos de carbono.
- Caracterizar las muestras obtenidas de la fabricación.
- Seleccionar el método de purificación de los nanotubos de carbono
- Purificar los nanotubos de carbono
- Caracterizar las muestras obtenidas de la purificación
- Dispersar los nanotubos de carbono en solución
- Seleccionar el método de fabricación del conductor eléctrico transparente
- Diseñar la configuración del conductor eléctrico transparente
- Caracterizar la resistividad superficial del conductor eléctrico transparente
- Caracterizar la transparencia del conductor eléctrico transparente.

## 1.9. Aportaciones

- Fabricación de CETs a base de MWCNTs
- Desarrollo de una metodología general para la fabricación de los CETs a base de MWCNTs que incluye la fabricación de MWCNTs por medio de CVD, caracterización de los MWCNTs obtenidos, purificación de los MWCNTs, dispersión de los MWCNTs y fabricación de los CETs a base de MWCNTs.
- Dispersión de MWCNTs en solución sin el uso de surfactantes, para la fabricación de los CETs.
- La introducción del desarrollo de los CETs a base de MWCNTs para su aplicación en el desarrollo de celdas fotovoltaicas en el país.
- Combinación del método de Spin coating y Spray coating para el depósito de conductores eléctricos transparentes.
- Utilización del barniz de uñas como polímero para la fijación de los MWCNTs al sustrato

# Capítulo 2

---

## Análisis bibliográfico

En el presente capítulo se analizará la información obtenida referente a los NTCs. Esta información contempla los principales métodos de fabricación y síntesis de NTCs, sus procesos de purificación, métodos de depósito, así como los métodos de caracterización de depósitos más importantes.

## **2.1. Métodos de fabricación de los NTCs**

A continuación se presenta una síntesis y análisis de las publicaciones realizadas, las cuales se refieren a los métodos más usados en la fabricación de NTCs, centrándose en la configuración, procesos de fabricación y en las características de los productos, así como las limitaciones de cada uno de ellos. Existen diferentes procesos de fabricación de NTCs, de entre los cuales los mayormente usados son el método de Descarga de Arco (ArcD), Depósito Químico en fase Vapor (CVD) y la Ablación con Láser (LA). Para toda investigación, no siendo la presente una excepción, es necesario conocer las características del producto final para definir el método correcto en la fabricación de los NTCs. Es por ello que se hace la siguiente revisión a detalle.

### **2.1.1. Método del Arco Eléctrico**

El método de Descarga de Arco o Arco Eléctrico (ArcD) [12, 19, 22, 54] en un principio se usó para la producción de fulerenos antes que para obtener NTCs. Sin embargo, en recientes años se ha modificado para la producción a gran escala de NTCs. El proceso de arco descarga se define como la vaporización de material de dos electrodos por medio de la aplicación de una elevada diferencia de potencial entre ambos electrodos.

#### **2.1.1.1. Sistema utilizado en el método ArcD**

El sistema consta de un par de electrodos de grafito a los cuales se les aplica un voltaje que puede ser de corriente directa, corriente alterna o radio frecuencia. La Fig. 2.1 muestra el sistema de ArcD utilizado en la fabricación de nanotubos. En uno de los electrodos debe encontrarse la presencia de metales catalizadores, como por ejemplo Fe, Co, Ni, entre otros. Los metales pueden estar dentro de un orificio hecho en el ánodo o dopando este electrodo con alguno de estos metales. Los electrodos deben estar separados una distancia muy corta y estar el sistema debe estar inmerso en una atmosfera inerte o en vacío para que el proceso pueda efectuarse. Para lograr estas condiciones de pureza y presión, la cámara consta de una entrada de gas y un sistema de evacuación.

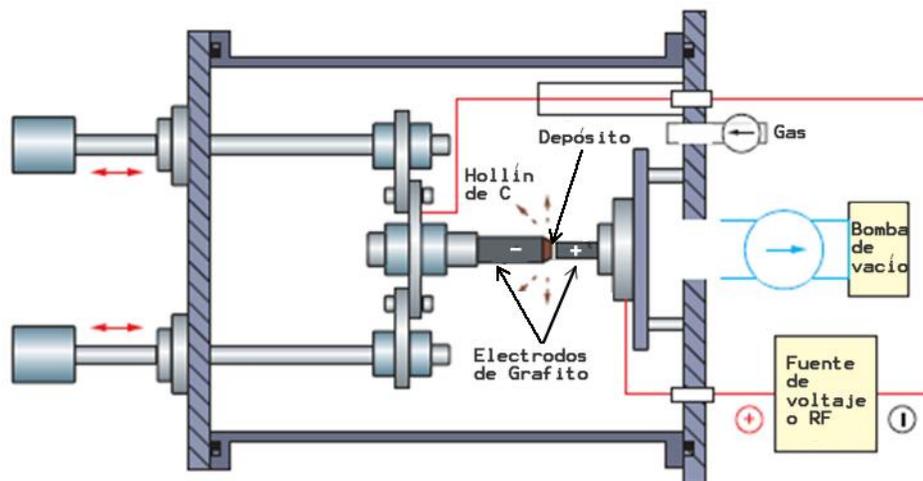


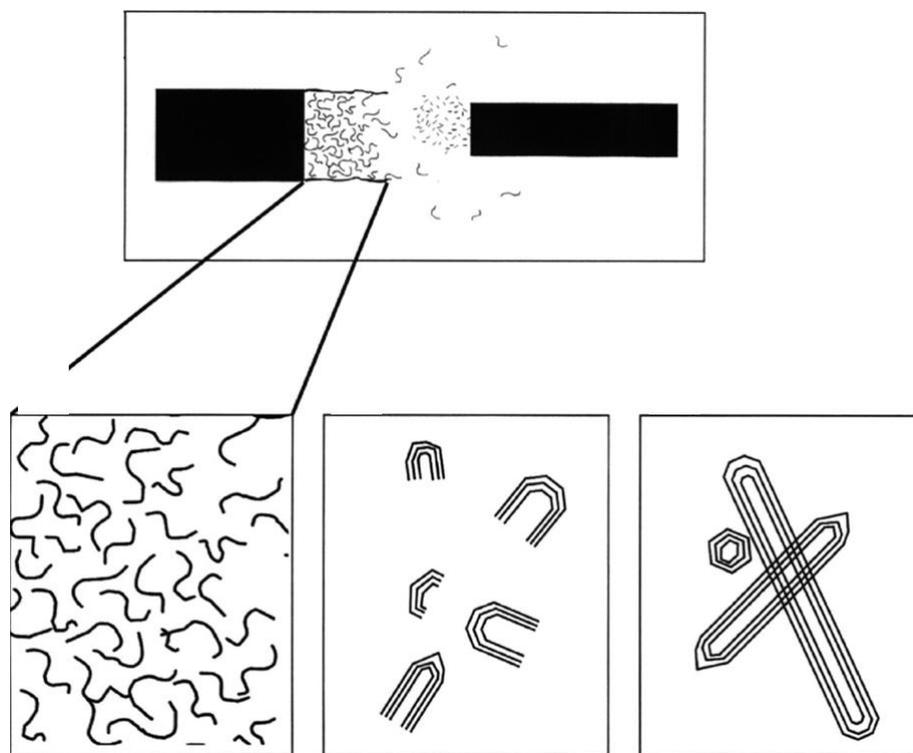
Fig. 2.1. Ejemplo de un sistema típico de ArcD [54].

### 2.1.1.2. Proceso de fabricación de los NTCs

El proceso comienza con la evacuación del sistema por medio de la bomba de vacío, hasta lograr el vacío necesario. Con el flujo de un gas inerte y la bomba de vacío, es posible el control la presión dentro del sistema que típicamente se encuentra alrededor de los 500 Torr. Un voltaje de aproximadamente 20 V, con corrientes de entre 50 a 100 A, es aplicado a los electrodos y el proceso de evaporación de los éstos electrodos de carbono se lleva a cabo.

La aplicación de una corriente elevada entre los electrodos genera una serie de descargas en el espacio entre ellos. Estas descargas calientan la superficie de los electrodos y los átomos de carbono son evaporados. Por causa de la evaporación, en el espacio interelectrónico se genera un flujo de electrones (cargas negativas) e iones (cargas positivas) lo que comúnmente se conoce como plasma. Los átomos de carbono con menores energías dentro del plasma tienden a agruparse para formar estructuras semi-estables de carbono. Las estructuras de carbono que se enfrían y condensan en las paredes de la cámara dan como resultado la formación de nanopartículas de carbono (NPCs) y carbono amorfo (CA), mientras que una porción de estas estructuras semi-estables se depositan en el cátodo de

manera paulatina, dando como resultado la formación de NTCs. La Fig. 2.2 muestra una representación de la dinámica de crecimiento de los NTCs en el método de ArcD.



**Fig. 2.2. Dinámica de crecimiento de los NTCs por el método de ArcD [55]**

Teóricamente el proceso de evaporación y generación de NTCs, NPCs y CA debe seguir hasta el total consumo de los electrodos, sin embargo, este proceso tiende a mantenerse en operación por un par de minutos. Para finalizar el proceso se deja de aplicar el potencial a los electrodos, se abre la cámara paulatinamente para permitir la entrada de aire a su interior y se extrae el cátodo, pues en la parte central de éste se encuentra la mayor parte del depósito de los NTCs.

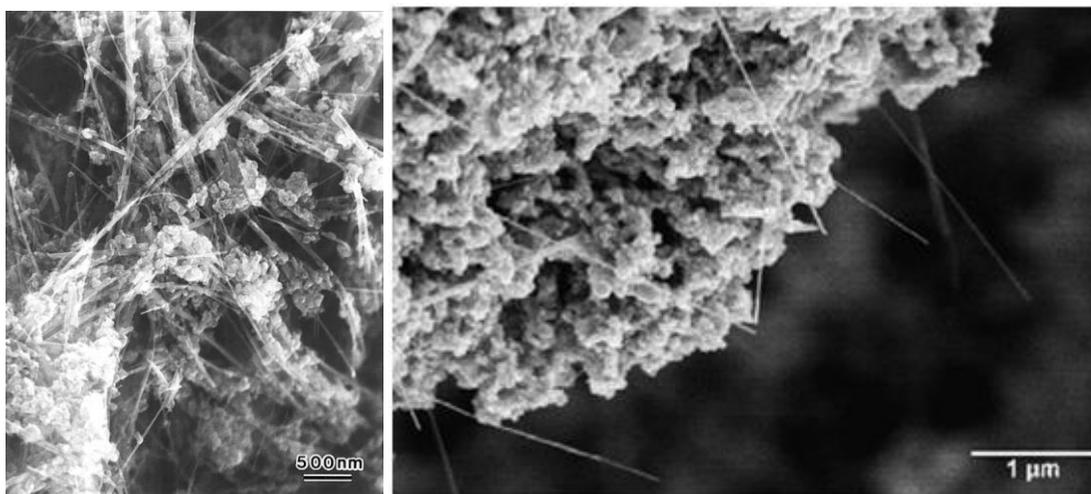
La obtención de MWCNTs por ArcD es más sencilla, sin embargo, es posible obtener SWCNTs por el mismo método pero requiere la combinación de metales catalizadores, como Fe:Co o Ni:Y, dentro del ánodo. Además, se deben controlar una mayor cantidad de parámetros, inclusive se requiere de presiones de vacío más altas en el sistema y la utilización de corriente alterna o radio frecuencia.

Se ha observado que la variación de los parámetros tales como el gas en el cual se encuentran inmersos los electrodos, o la composición de los electrodos repercuten en las características finales de los NTCs obtenidos por el método de ArcD. Por ejemplo, si el método se lleva a cabo en una atmosfera de gas de He, se obtiene una mayor producción de MWCNTs en comparación con la cantidad de impurezas. Si se introduce gas metano ( $\text{CH}_4$ ) se obtienen MWCNTs de alta cristalinidad con baja presencia de impurezas, esto ocasionado por la presencia de átomos de hidrogeno en el sistema que disminuye la producción de NPCs y favorece la formación de los NTCs. Si se hace uso de una aleación de Ni-Co como catalizador, además de sustituir la fuente de voltaje por una fuente de corriente alterna se obtiene SWCNTs con una tasa de producción elevada.

### **2.1.1.3. Ventajas y desventajas del método**

La principal ventaja de este método es la alta cristalinidad de los NTCs obtenidos, debido a las altas temperaturas que se alcanzan durante el proceso de crecimiento. Se ha observado que los diámetros internos de los MWCNTs pueden ser de menos de  $7 \text{ \AA}$ , lo cual significa NTCs muy delgados. La tasa de producción por unidad de tiempo es buena pues está estimada en  $\sim 1 \text{ g/min}$ , lo cual para un material de baja densidad como los nanotubos implica una gran cantidad de volumen. Es importante mencionar que ésta tasa de depósito varia depende de las condiciones de trabajo, la configuración del equipo y los materiales utilizados.

La pureza de las muestras obtenidas es su principal desventaja, pues es relativamente baja. Dentro de las muestras, aparte de los NTCs se encuentra una gran cantidad de NPCs, CA y NPMs. Además, el depósito típicamente se encuentra inmerso en uno de los electrodos de grafito y la extracción solamente de los NTCs sin impurezas es prácticamente imposible. La Fig. 2.3 muestra MWCNTs obtenidos por ArcD. Esto muestra que el material extraído del proceso no es en su mayor parte nanotubos. Por otro lado, la dirección de crecimiento y el lugar de crecimiento de los NTCs son aleatorios, lo que hace aun más complicada su extracción sin impurezas.



**Fig. 2.3. a) Micrografía de los MWCNTs obtenidos por ArcD [56] y b) deposito los nanotubos en un trozo de grafito [55]**

Una desventaja adicional es su costo medio, estimado principalmente por la complejidad del sistema utilizado. De la Fig. 2.1 se puede visualizar que el método requiere de un sistema de vacío para mantener la presión controlada. El uso de una bomba de vacío implica mantenimiento, servicio y un gasto energético adicional al inicialmente contemplado durante la fabricación. Además, aunque los voltajes eléctricos aplicados entre los electrodos no son muy altos las corrientes eléctricas si lo son, requiriendo de fuentes de voltaje de mayor capacidad. Por este motivo el costo total del método se puede considerar una desventaja si lo que se busca es la fabricación de NTCs de bajo costo para una posterior aplicación.

### **2.1.2. Método de Depósito Químico en fase Vapor**

Como se mencionó con en el primer capítulo, la descomposición catalítica de hidrocarburos, antecesor del método de Depósito Químico en fase Vapor (CVD), se usó por primera vez en la obtención de fibras de carbono en los años de 1890. A lo largo de estos años el método ha sufrido una serie de modificaciones dependiendo de los materiales que se busca fabricar. El método de CVD [12, 19-22, 54, 57] en la actualidad es usado

ampliamente en la preparación de películas delgadas para fabricación de dispositivos ópticos y electrónicos.

Con algunas modificaciones esta técnica es también utilizada para la fabricación de nanomateriales como los NTCs. El método del CVD se define como la reacción química de diversos compuestos, llamados químicos precursores, mediante la descomposición físico-química de estos por su calentamiento en una atmosfera en ausencia de oxígeno.

### 2.1.2.1. Sistema utilizado en el método de CVD

El reactor de CVD consta de un tubo colocado de forma horizontal dentro de un horno. Dentro del tubo se colocan soportes o bases para propiciar el crecimiento de los NTCs, los cuales se denominan sustratos. Estos sustratos pueden ser de diversos materiales son la única característica de soportar las temperaturas del proceso como por ejemplo silicio, hierro suave, cuarzo, entre otros.

En un extremo del tubo se encuentra un recipiente que contiene los químicos precursores, que son llevados al interior del horno por el flujo de un gas determinado. Los químicos precursores pueden encontrarse en estado gaseoso para ser inyectados directamente o ser calentados previamente para su evaporación y subsecuente inyección. En el extremo opuesto se encuentra la salida de los gases, los cuales deben ser eliminados para evitar su inhalación. El sistema cuenta con un control de flujo para regular la entrada de los gases y un control de la temperatura para monitorear la temperatura dentro del horno. La Fig. 2.4 muestra la configuración típica de un sistema de CVD.

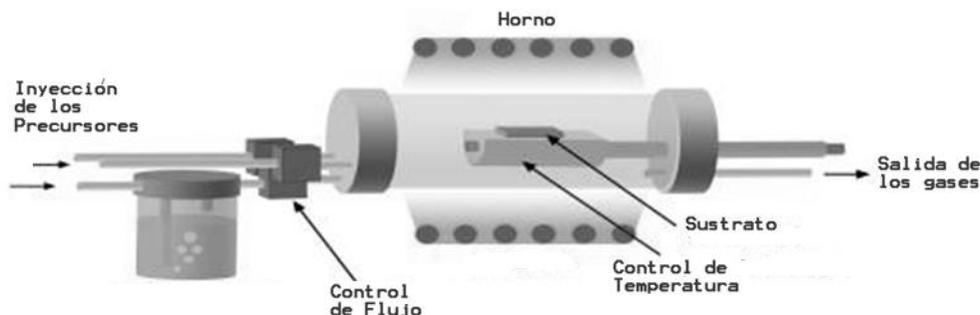


Fig. 2.4. Configuración básica de un reactor de CVD para la fabricación de NTCs [57].

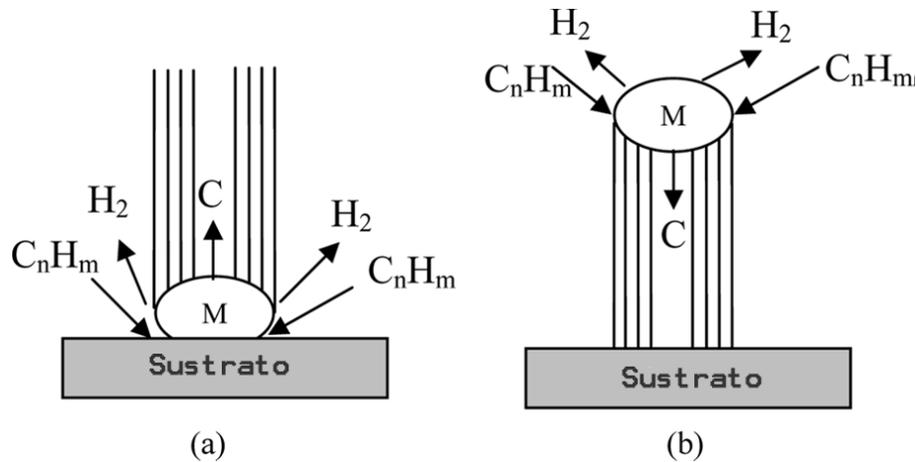
### 2.1.2.2. Proceso de fabricación de los NTCs

El proceso inicia con la inyección del gas inerte u otro gas que no reaccione con los químicos precursores y así limpiar el horno de la mayor cantidad de impurezas y humedad procedentes del ambiente.

El horno se calienta a una cierta temperatura que se encuentra en el intervalo de 500 a 1200°C. La elección de esta temperatura depende de la temperatura de descomposición de los químicos precursores utilizados. La temperatura del horno es monitoreada por medio de un termopar, mientras que la temperatura del sustrato depende directamente de su posición dentro del tubo.

En el recipiente contenedor colocado cerca de la entrada del flujo de gas se tienen los químicos precursores, que están formados por una fuente de carbono y una fuente de metal, el cual funcionará como el catalizador para el crecimiento de los NTCs. La mezcla de la fuente de carbono y la fuente del metal puede encontrarse en fase líquida, sólida o gaseosa. En los dos primeros casos es necesario añadir al sistema un calentador en el recipiente contenedor para propiciar el proceso de vaporización de los químicos. Teniendo la mezcla en estado gaseoso, ésta es arrastrada al interior del tubo del horno por medio del flujo de gas inerte. Los gases generados dentro del horno, son evacuados por la salida de los gases. Es posible conectar al extremo opuesto un sistema de vacío para mantener una presión estable en el tubo, aunque para la fabricación de MWCNTs no es necesario.

Con la mezcla dentro del horno, la alta temperatura del mismo provoca la descomposición de los enlaces químicos de los precursores. De la fuente de metal, es liberado el metal catalizador tendiendo a formar nanopartículas. Estas NPMs tienen dos posibles opciones, flotar dentro del horno o comenzar a condensarse en la superficie del sustrato. Esto dependerá de la posición del sustrato y de la fuerza de interacción entre el metal y el sustrato. En ambos casos, los hidrocarburos que forman la fuente de carbono se descomponen y se comienzan a disolver en las NPMs. Cuando se llega a la sobresaturación de carbono, estos átomos se liberan en forma de cúpula y se extienden a lo largo de un cilindro de carbono. La Fig. 2.5 muestra la dinámica de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de CVD.



**Fig. 2.5. Dinámica de crecimiento de los NTCs por el proceso de (a) crecimiento desde la base y (b) crecimiento desde la punta [58]**

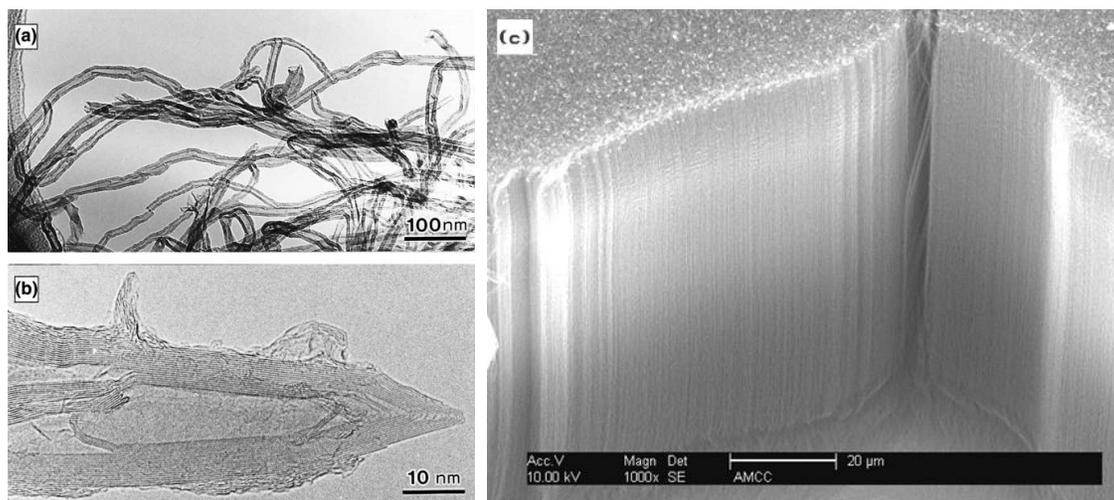
Esta estructura idealmente no contiene enlaces libres, haciéndola estable. Si la interacción entre el sustrato y el catalizador es fuerte, los NTCs crecen ascendentemente con el catalizador en la base. Si la interacción es débil, los NTCs crecen con el catalizador en la punta. Este par de procesos son denominados como *crecimiento desde la base* y *crecimiento desde la punta*, respectivamente. El diámetro de los MWCNTs se determina por el tamaño de las nanopartículas, lo que significa que entre menor sea el tamaño de las NPMs, menor será el diámetro de los NTCs.

Consumido la totalidad de los precursores, se deja transcurrir un tiempo adicional para que la totalidad del material sea descompuesto y depositado en el interior del horno. Transcurrido éste tiempo el horno es apagado, enfriado y el depósito es extraído.

Existen diferentes parámetros que afectan las características de crecimiento de los NTCs. Ejemplos de estos son la temperatura en la superficie del sustrato, los precursores utilizados, el tipo de sustrato, la presión interior del tubo, la cantidad de flujo del gas en el reactor y la naturaleza del mismo.

### 2.1.2.3. Ventajas y desventajas del método

Las ventajas principales del método de CVD son la obtención de NTCs con direccionalidad de crecimiento preferencial y de excelente pureza. El proceso proporciona un cierto nivel de control en la dirección preferencial de crecimiento de los nanotubos de carbono con solo la modificación de la inclinación del sustrato. De este modo es posible obtener NTCs parcialmente verticales y compactos como los mostrados en la Fig. 2.6. Al igual que en otros métodos de fabricación se obtienen diversas inclusiones adicionales y no deseadas en el depósito de los NTCs. Dentro de éstas impurezas se encuentran fibras de carbono (compuestos no huecos de micras de diámetro), NPMs libres y recubiertas de grafito, CA y NPCs. Sin embargo, la cantidad de impurezas obtenidas es mucho menor en comparación con la cantidad de NTCs. Además, estas impurezas pueden ser drásticamente disminuidas por medio del control de la temperatura y posicionamiento del sustrato dentro del reactor. El porcentaje de pureza se encuentra entre el 70% y el 97% del peso total de las muestras obtenidas, lo que se puede considerar como una pureza relativamente alta.



**Fig. 2.6. Imagen de (a y b) de TEM de MWCNTs obtenidos por CVD [59] e imagen (c) de SEM de un depósito NTCs en un sustrato de Si [57].**

En cuanto a la tasa de depósito se refiere los datos reportados son muy variables. Se ha obtenido aproximadamente 10g/día de nanotubos, mientras que haciendo unas

modificaciones al sistema es posible obtener 100g/día de NTCs. Dentro de las mejores tazas de depósito obtenidas se tiene la obtención de un par de kilogramos por hora. Así que la tasa de depósito puede llegar a ser excelente. Además, es posible convertir el 50% del peso de los químicos precursores en depósitos de NTCs.

El costo del sistema se puede considerar bajo, pues en la Fig. 2.4 se puede observar la ausencia de componentes complejos en el sistema. El componente de costo más elevado es el horno, el cual debe ser capaz de alcanzar altas temperaturas y mantener una estabilidad de ésta por un periodo continuo. El medidor de flujo y el control de la temperatura son los únicos dos instrumentos necesarios. El sistema típicamente no requiere de sistemas de vacío porque se obtiene depósito de NTCs a presión atmosférica. El tiempo total del proceso puede variar de 1 a 2 horas, por lo cual el gasto energético puede ser el único problema del sistema. A pesar de esto se puede pensar que como lo único que requiere gasto energético son los sistemas de calentamiento, se podría sustituir cada uno de ellos por sistemas de calentamiento solar.

Una de sus principales desventajas es que los NTCs obtenidos poseen una baja cristalinidad. Los NTCs obtenidos por CVD presentan rupturas en los arreglos hexagonales y pentagonales de átomos de carbono, exhibiendo por ello discontinuidades y dislocaciones en la totalidad de la estructura, generando un gran número de quiebres o torceduras a lo largo de toda la estructura. Esto se puede observar en la Fig. 2.6b que muestra la ruptura de algunas de las paredes externas, así como pérdida de la rectitud de su estructura tubular.

Otra de sus desventajas es la presencia de NPMs incrustadas en el interior de los nanotubos. La ausencia de estas impurezas metálicas es imposible pues son elementos fundamentales para su fabricación. El porcentaje típico de estas impurezas es menor al 20% del peso inicial, aunque puede ser disminuido por debajo del 3%.

### **2.1.3. Método de Ablación con Láser**

El método de Evaporización con Láser o Ablación con Láser (LA) [12, 19, 22, 54] se desarrolló para la producción de fulerenos (NPCs) y nanotubos de carbono. El método de

LA es la evaporación de un material por su calentamiento utilizando un láser de alta potencia, con la finalidad de generar un plasma de carbono para su depósito posterior. El método de LA es similar al método del ArcD, solo que en este caso se utiliza el láser como sustituto del voltaje de alta corriente. La energía proporcionada por el láser es muy alta, así que el método es idóneo para la evaporación de materiales con alta temperatura de vaporización como el carbono.

### 2.1.3.1. Sistema utilizado en el método de LA

El sistema de LA consta un tubo de cuarzo inmerso en un horno cilíndrico. El tubo posee en uno de sus extremos una ventana y una entrada de gas, mientras que en el lado opuesto se encuentra una bomba de vacío y un medio de depósito y recolección de los NTCs. Este medio de recolección es una superficie metálica, típicamente de cobre, enfriada constantemente por un flujo de agua. En la parte interna del tubo y centrado en su eje se coloca el material a vaporizar por el láser, llamado blanco, que es un trozo de grafito dopado con metales como Co o Ni. En este método como en los anteriores, los metales serán los catalizadores en el crecimiento de los nanotubos. Cada uno de los componentes del sistema de LA se muestran en la Fig. 2.7.

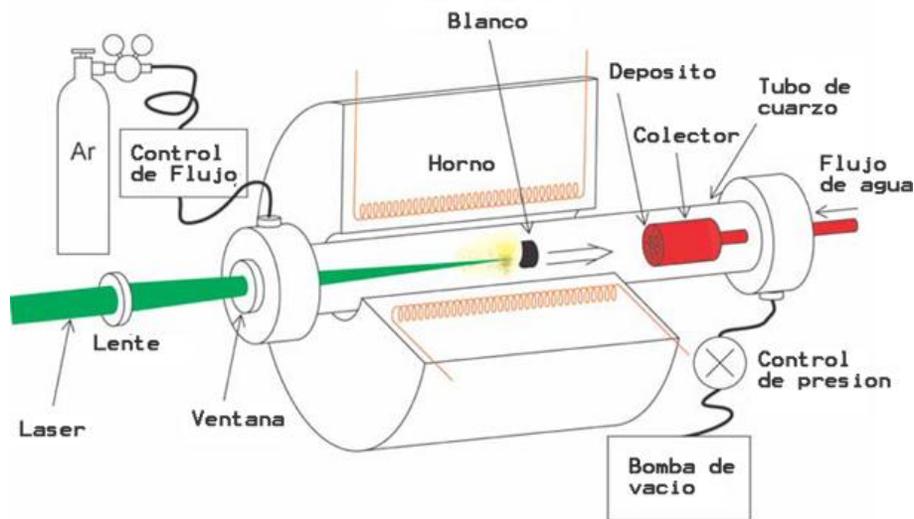


Fig. 2.7. Configuración de un sistema de LA [54].

### 2.1.3.2. Proceso de fabricación de los NTCs

El tubo interno del horno se evacua con la bomba de vacío para obtener las condiciones idóneas de presión. Se inyecta un flujo de gas inerte por uno de los extremos del tubo hasta alcanzar una presión aproximada de 500 Torr. El tubo se calienta por medio del horno a una temperatura de 1200 °C.

Por medio de un sistema de lentes se dirige el haz del láser a través de la ventana en dirección al blanco, con la finalidad de evaporarlo debido a la alta energía del haz incidente. Los láseres usados típicamente son de YAG (itrio aluminio granate), Nd:YAG (YAG dopado con neodimio) o CO<sub>2</sub>.

El haz de alta energía incide sobre una zona muy pequeña del blanco, provocando la evaporación del material a un nivel molecular, generando así un plasma de carbono y del metal catalizador. La temperatura del horno mantiene la estabilidad del plasma para promover la formación de los NTCs.

La Fig. 2.8 muestra la dinámica de crecimiento de los NTCs por LA. El plasma de carbono-metal tiende a enfriarse rápidamente, provocando así la condensación de ambos elementos. Al condensarse los átomos de carbono, una porción de estos tienden a formar estructuras completas o semi-completas de NPCs (fulerenos), mientras que al condensarse el metal forma NPMs (Fig. 2.8a). Estas estructuras poliédricas de carbono tienden a depositarse en la superficie de las NPMs y posteriormente servirán como semilla para el crecimiento de los NTCs.

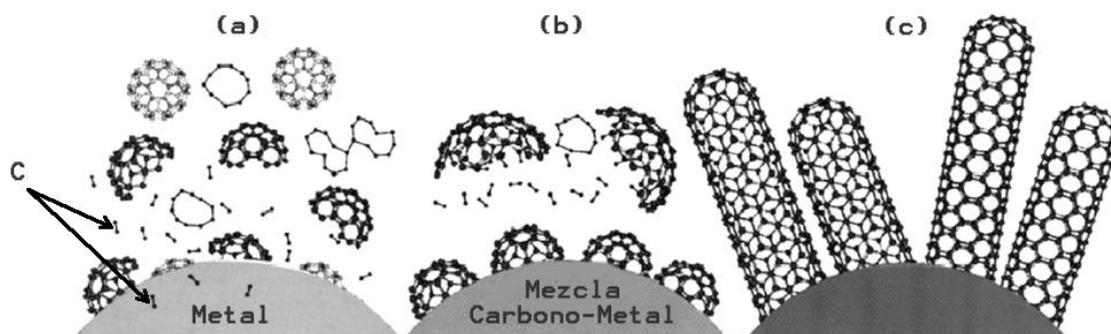


Fig. 2.8. Dinámica de crecimiento de los NTCs en LA [55].

El resto de los átomos de carbono que no se enlazan en estructuras poliédricas, se disuelven en las NPMs y forman una mezcla en fase líquida, mostrada en la Fig. 2.8b. Cuando la NPMs alcanza la sobresaturación de átomos de carbono, éstos se liberan para dar comienzo así a la formación de los NTCs.

El flujo de gas inerte direcciona las estructuras formadas hacia el sistema de recolección, propiciando que los NTCs sean adheridos en la superficie fría del colector. Una vez apagado por completo el sistema y presurizado el tubo de cuarzo, se extrae el medio de recolección sobre el cual se han depositado los NTCs.

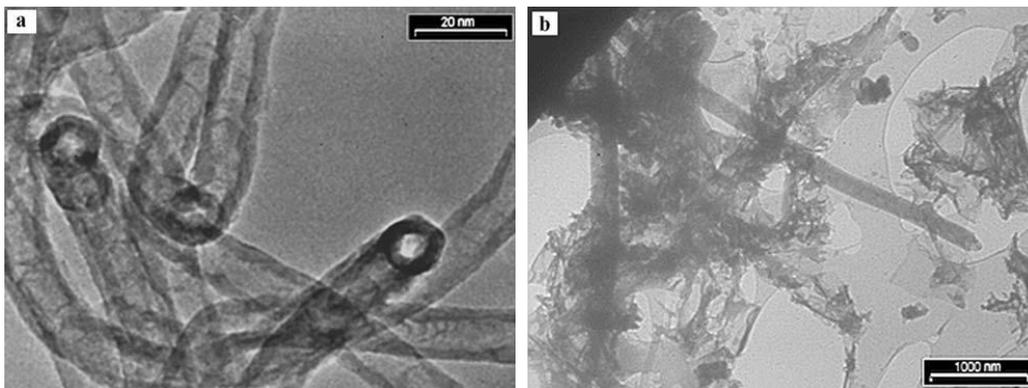
Las características de los nanotubos están altamente influenciadas por la intensidad del láser, la temperatura del horno, el gas de arrastre utilizado y el flujo del mismo. Por ejemplo, cuando la temperatura del horno está por debajo de los 800°C no se obtiene ningún depósito de nanotubos, mientras que un máximo de depósito de SWCNTs se obtiene cuando la temperatura es 1200°C

#### **2.1.3.3. Ventajas y desventajas del método**

El método de LA produce NTCs de alta cristalinidad con un mínimo defectos y dislocaciones. Esta cristalinidad es debida a las altas temperaturas alcanzadas por el láser y el horno. El diámetro de los nanotubos se puede controlar cambiando la temperatura del horno, pues altas temperaturas del horno dan como resultado un aumento en el diámetro de los nanotubos. Como se observó la dinámica de crecimiento es lenta, por lo cual el proceso es idóneo para la investigación y análisis de la dinámica de crecimiento.

La principal desventaja de este método es su costo, esto debido a los componentes que conforman el sistema y el alto consumo energético de los mismos. En la Fig. 2.7 se puede observar que el número de componentes, comparado con otros métodos, es elevado. Es suficiente tomar tres componentes de este esquema para observar que su costo es muy elevado. El láser utilizado para la ablación debe ser de muy alta energía para poder lograr la creación del plasma. La bomba de vacío implica un costo energético y servicio adicional al sistema utilizado para el crecimiento. Por último el material ocupado para el blanco no es de bajo costo, pues debe ser fabricado de barras de grafito de alta pureza.

Otras desventajas son la pureza y la tasa de depósito. En un depósito de NTCs la mayor parte del material son nanotubos, pero también se encuentran NPCs, CA, NPMs y otras estructuras de carbono, como se observa en la Fig. 2.9b. La Fig. 2.9 muestra las morfología de los NTCs obtenidos por LA. La tasa de depósito del método es otra desventaja, pues como se mencionó anteriormente la dinámica de crecimiento de los NTCs es lenta. Esta velocidad de crecimiento limita la tasa de depósito, haciéndola muy baja la cual se tiene estimada de entre 0.5 g/hora a 2 g/hora. El método es típicamente usado para la fabricación de SWCNTs, aunque es posible obtener en menor cantidad MWCNTs de 4 a 24 paredes y con diámetros internos de entre 1.5 a 3.5 nm.



**Fig. 2.9.** Imagen de TEM (a) y SEM (b) de MWCNTs obtenidos por el método de LA [60].

## **2.2. Caracterización de NTCs**

Fabricados los NTCs es necesario hacer una caracterización para determinar sus características pues de éstas dependerán los subsecuentes procesos y aplicaciones para las cuales pueden ser útiles. Dentro de las propiedades fundamentales en una muestra de NTCs se encuentra la determinación del tipo de nanotubos, su pureza, cristalinidad, morfología dimensiones, estabilidad térmica y composición. A continuación se muestran las técnicas de caracterización fundamentales, una introducción básica a sus fundamentos teóricos y la información proporcionada para muestras específicas de NTCs.

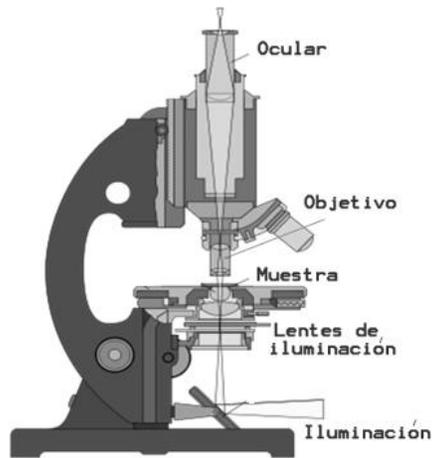
### **2.2.1. Microscopía**

La microscopía, ya sea óptica o electrónica (SEM y TEM), es la primera y más fundamental técnica utilizada. Ésta proporciona la mayor parte de la información como la existencia de NTCs en la muestra, el tipo de nanotubos, su pureza, cristalinidad, morfología, dimensiones y estructura. La información depende del tipo de microscopía, la resolución y tecnología del equipo.

#### **2.2.1.1. Microscopía óptica**

El objetivo general de la microscopía óptica es la visualización a detalle de un sistema de pequeñas dimensiones. Permite la caracterización de diversos factores de un material, como por ejemplo estructura superficial, rugosidad, forma, tamaño, entre otras.

Un microscopio óptico es un arreglo de lentes ópticos que aumenta los rayos de luz emitidos por una determinada muestra, cuando es expuesta a iluminación intensa. El microscopio óptico está formado por una plataforma horizontal donde se coloca la muestra. La base cuenta con dos tornillos de desplazamiento que permite mover la muestra sobre el plano horizontal y un tercero que regula el enfoque. La fuente de iluminación de la muestra es un foco de filamento estándar. La luz procedente del foco es dirigida y condensada en la superficie de la muestra por medio de un arreglo de lentes ópticos. La luz emitida por la muestra es ampliada y dirigida al ocular donde se encuentra el observador. La Fig. 2.10 muestra el sistema básico de un microscopio óptico.



**Fig. 2.10. Microscopio óptico.**

El microscopio óptico no es un elemento muy potente para la caracterización de los NTCs, debido a que su resolución es de aproximadamente un ciento de nanómetros. A pesar de sus limitantes, esta técnica proporciona información preliminar de la existencia de NTCs en los depósitos, pues es posible visualizar estructuras alargadas como nanotubos, nanofibras o nanobarillas. Además con el microscopio se puede medir las dimensiones promedio de las estructuras alargadas.

#### **2.2.1.2. Microscopía Electrónica**

Utilizando técnicas de microscopía electrónica, es posible estudiar a detalle la estructura de los NTCs. Dos de las técnicas más importantes son: la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

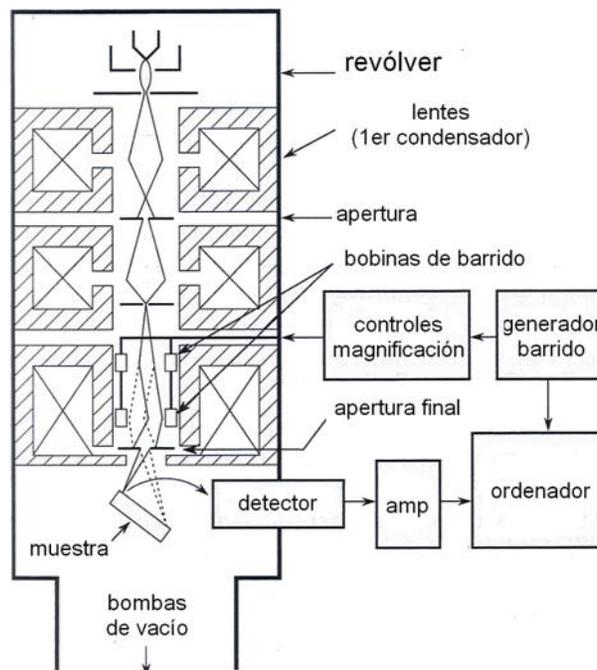
Un microscopio electrónico es [54, 61] un dispositivo que emite un haz de electrones sobre una muestra y de la interacción de estas partículas con la materia de la muestra es posible determinar su estructura atómica, morfología y composición. Como producto de la colisión y la interacción de los electrones con la materia de la muestra se obtiene comúnmente calor o emisiones de fotones o partículas de energía debidas a la dispersión.

Los electrones que alcanzan la muestra pueden exhibir diferentes interacciones. Una de estas es la dispersión elástica que sucede cuando los electrones atraviesan y/o chocan con la muestra. A estos electrones se les denomina electrones primarios. Otra interacción es la

dispersión inelástica que se presenta cuando existe una pérdida apreciable de la energía del haz de electrones. Esto es ocasionado por que la mayor parte de la energía cinética de los electrones primarios termina como calor y una pequeña porción es emitida. La porción emitida puede ser captada como rayos X o como electrones secundarios. Éstos últimos se emplean para formar las imágenes en los microscopios electrónicos.

## I. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Fig. 2.11 se muestra un diagrama general para un sistema SEM. Éste consta de un haz de electrones que pasa a través de los lentes condensadores y un objetivo para realizar un barrido sobre la superficie de la muestra con ayuda de las bobinas de barrido. El detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie, formando así un panorama general de la muestra.



**Fig. 2.11. Esquema del sistema SEM.**

La utilización de SEM para la caracterización de NTCs, permite obtener imágenes de los cilindros que se han obtenido de la fabricación. Dado que la técnica ofrece un panorama superficial del material, es posible observar la forma en la que han crecido los cilindros,

determinar su longitud promedio y orientación. Un sistema de SEM puede alcanzar una resolución de entre 2-5 nm, resolución que no es suficiente para diferenciar los MWCNTs y los SWCNTs o detectar los detalles de las paredes de los nanotubos, por lo que se requiere de otras técnicas.

## II. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El sistema de TEM consta de una columna que debe estar al vacío, donde se encuentra cañón de electrones, un sistema de lentes electromagnéticas (condensador, objetivo y proyectores), una pantalla de proyección o fluorescente y una cámara fotográfica o detector. La Fig. 2.12 muestra un equipo TEM.

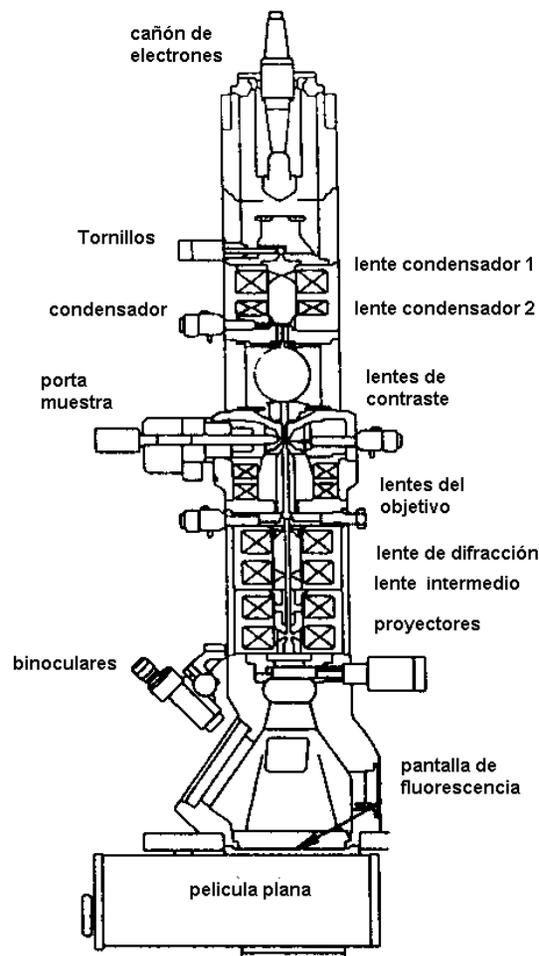


Fig. 2.12. Esquema del sistema TEM.

Un sistema TEM proporciona dos tipos diferentes de información, aunque típicamente ambos son complementarios. Es capaz de producir imágenes directas de la estructura de secciones muy delgadas de material y por otra parte, permite la obtención de los diagramas de difracción de diferentes puntos en la muestra. Los diagramas de difracción son un análisis de la distribución espacial de los electrones dispersados por los átomos de la muestra. Dentro de los diagramas de difracción, tenemos: materiales amorfos, materiales policristalinos y materiales monocristal.

La técnica de TEM es un método muy valioso en el análisis de las estructuras de los NTCs. Es posible determinar la cantidad de paredes presentes en los MWCNTs y obtener imágenes de un solo SWCNT. Puede determinarse el diámetro interno y externo de los nanotubos y valorar su pureza. Además se puede observar y valorar los defectos estructurales en las paredes de los NTCs.

### **2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico consiste en medir continuamente el cambio de la masa de una muestra en función de la temperatura. La gráfica que se obtiene es la masa o el porcentaje de masa en función de la temperatura denomina termograma o curva de descomposición.

La Fig. 2.13 muestra la configuración de un sistema de TGA. El sistema consta de soporte de la muestra (B) conectado a un brazo (A) para registrarlos los cambio en la masa. Las mediciones del peso son medidas con un obturador luminoso y un fotodiodo (D). La corriente resultante obtenida del fotodiodo es amplificada y utilizada para alimentar la bobina (E) que se encuentra situada entre los polos de un imán permanente (F). El campo magnético generado por la corriente en la bobina corrige el movimiento del soporte y lo regresa a su posición original.

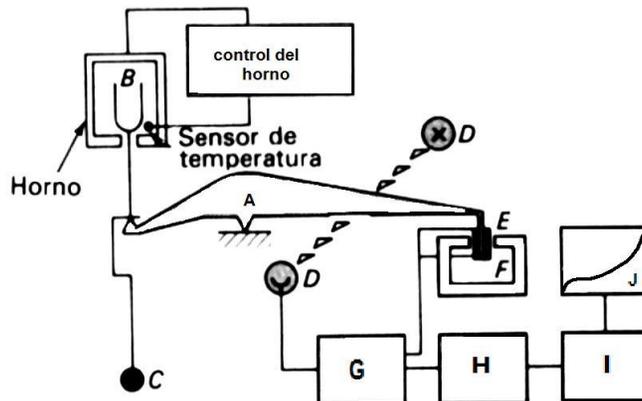


Fig. 2.13. Sistema de TGA

El método de TGA en presencia de oxígeno aplicado a los NTCs proporciona información cuantitativa de las reacciones de descomposición y de oxidación que suceden en la muestra conforme se varía la temperatura. También se obtiene información de procesos de sublimación, vaporización y desorción de algunos elementos que se encuentran en los NTCs. El uso principal de esta técnica es analizar la composición de las muestras y los perfiles de descomposición de los múltiples elementos que la forman.

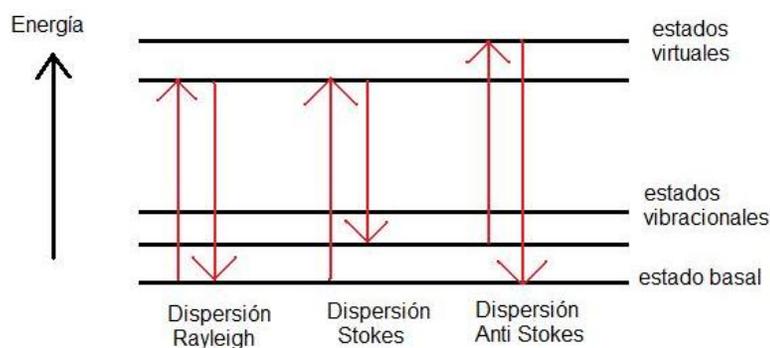
### 2.2.3. Espectroscopía de efecto Raman (Raman)

La caracterización por Raman [61, 62, 63] es una técnica de alta resolución, no destructiva, que proporciona información química y estructural de una muestra, para su posterior identificación. La técnica se basa en el análisis de la luz que ha sido dispersada por el material cuando un haz monocromático de luz láser se hace incidir sobre ésta. Los ligeros cambios de frecuencia, producto de una dispersión inelástica, son característicos de cada material analizado e independiente de la frecuencia de luz incidente. Existen tres posibles dispersiones de los fotones incidentes en la muestra: dispersión Rayleigh, dispersión Stokes y dispersión Anti-Stokes.

Cuando la luz pasa a través de una sustancia y es dispersada mediante un proceso elástico se le conoce como dispersión Rayleigh. En éste tipo de dispersión, los fotones que tocan la muestra interactúan con una molécula, llevándola a un estado excitado de energía denominado *estado virtual*. Después de un tiempo dado, la molécula regresa a su estado base de energía, denominado *estado basal*, emitiendo un fotón. Como la molécula regresa a

su estado inicial, la energía del fotón emitido debe ser la misma que la energía del fotón incidente, siendo así que la luz dispersada tiene la misma longitud de onda de la luz incidente.

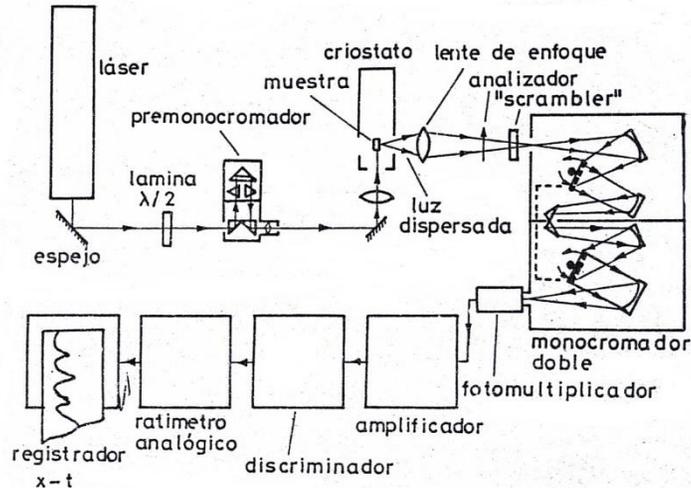
La información importante para un análisis Raman es aquella dispersión en la que el fotón pierde o gana energía durante el proceso. En el primer caso el fotón incidente excita a la molécula a un *estado virtual* de energía y posteriormente la molécula regresa a un estado de energía más bajo que éste pero más alto que el *estado basal*, denominado *estado vibracional*, entonces el fotón dispersado tiene menor energía que el fotón incidente. A este proceso se le conoce como dispersión Stokes. En el segundo caso se tiene inicialmente una molécula excitada en un *estado vibracional*, el fotón incidente la excita aun más a un *estado virtual*. Posteriormente la molécula regresa a su *estado basal*, emitiendo un fotón de mayor energía. A este proceso se le llama dispersión anti Stokes. La Fig. 2.14 muestra gráficamente cada una de las dispersiones.



**Fig. 2.14. Esquema de las diferentes dispersiones fotónicas en una molécula**

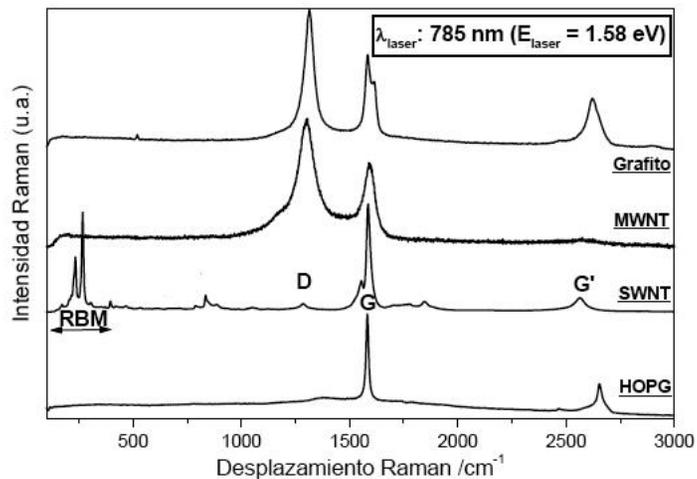
El sistema utilizado para el análisis de Raman se compone de un láser, pues se requiere de una fuente luz monocromática y de polarización conocida. La luz se limpia por medio de filtros o monocromadores para eliminar ruido en la captura de la señal. El haz se dirige con espejos hacia la muestra y se enfoca en la superficie de ésta por medio de una lente. La luz interactúa con la muestra provocando la dispersión, emisiones que se enfocan con otra lente y se separan según su frecuencia por medio de redes de difracción. La luz filtrada se transforma en señales eléctricas por medio de un detector llamado fotomultiplicador. El detector cuenta los fotones incidentes para una cierta frecuencia. El sistema conjuga toda

esta información y proporciona un gráfico de número de cuentas contra frecuencia denominado espectro Raman. La Fig. 2.15 muestra un esquema general de los componentes que integran un sistema de espectroscopía Raman.



**Fig. 2.15. Esquema general de un equipo de Raman**

En lo que respecta a los NTCs, del espectro Raman se puede extraer una gran cantidad de información por lo cual es muy importante resaltar las particularidades de un espectro conocido para así poder interpretar un espectro en particular. La Fig. 2.16 muestra espectros para distintas formas de carbono, SWCNTs, MWNTs, el espectro del grafito y de una muestra de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG).



**Fig. 2.16. Espectro Raman de diferentes materiales de carbono con enlace  $sp^2$  [64]**

De la Fig. 2.16 se puede notar que los espectros de los NTCs en general están formados por 3 picos principales, denominados, banda D, banda G y banda G'. De la altura y anchura de cada uno de estos tres picos se puede obtener diferentes características de la muestra.

### **2.2.3.1. Banda D**

Esta señal aparece alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$  y su presencia se debe a un proceso dispersivo en el que está involucrado un defecto que rompe con la simetría original del grafito. Esto significa que existen impurezas de carbono con enlaces  $sp^3$ , rompiendo los enlaces  $sp^2$  en las paredes. Por tal motivo esta señal se observa en materiales cuyos enlaces principales son tipo  $sp^2$  y se puede pensar entonces que se relaciona con la baja calidad en la estructura de los NTCs.

En un análisis cualitativo, al comparar la forma de la señal D se puede obtener información de la presencia de impurezas de carbono. La amplitud (deformación) de la base de la señal se emplea para indicar la presencia de carbón amorfo y la intensidad (altura) para hacer referencia a aquellos enlaces tipo  $sp^2$  presentes únicamente en anillos, que posean menor orden. La frecuencia de aparición de la banda D tiene una fuerte dependencia con la energía del láser utilizado.

### **2.2.3.2. Banda G**

La señal conocida como banda G aparece alrededor de  $1580\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a un momento de vibración tangencial de los átomos de carbono. La banda G involucra los movimientos de acercamiento-alejamiento de los átomos de carbono con enlaces  $sp^2$ . Esta banda está compuesta por seis señales diferentes, de las cuales se utilizan los dos picos más intensos. Estos picos aparecen cuando se rompe la simetría de vibración tangencial de una lámina de grafeno para formar un tubo. Estos dos picos más intensos se conocen como:  $G^+$ , alrededor de los  $1590\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al desplazamiento de los átomos a lo largo del eje del tubo y  $G^-$ , aproximadamente en los  $1570\text{ cm}^{-1}$ , que es el desplazamiento de los átomos a lo largo de la circunferencia del tubo.

La banda G aparece debido a que existen sitios con un pequeño porcentaje de enlaces tipo  $sp^2$ . La aparición de esta banda no requiere de la presencia de anillos aromáticos y puede aparecer por la presencia de cadenas o anillos.

#### **2.2.3.3. Banda G'**

Esta señal es considerada como un sobretono de la banda D, y aparece alrededor de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . A diferencia de la banda D, la señal G' no requiere de la presencia de defectos para ser detectables, pues se observa en todos aquellos materiales con enlaces tipo  $sp^2$  que muestren orden de largo alcance. Se dice sobretono a aquellas señales que son provocadas por un proceso dispersivo Raman de segundo orden.

#### **2.2.3.4. Cocientes entre bandas**

Comúnmente se emplean los cocientes de las intensidades, para analizar con mayor profundidad la información obtenida mediante espectroscopía Raman. Los índices usados son D/G, G'/G y G'/D, los cuales están relacionados con la pureza y la cristalinidad de la muestra. Del cociente de las intensidades entre las bandas D y G puede obtenerse información sobre el número de defectos presentes en la muestra, mientras que el cociente de G'/D está relacionado con que tan a largo alcance es la estructura de los nanotubos. Si se busca evaluar la calidad de una serie de muestras de NTCs, el objetivo es encontrar la muestra cuyos valor del cociente D/G sea el más bajo, y los valores correspondientes a los índices G'/G y G'/D sean los más altos. Lo anterior implica que los NTCs poseen un mayor orden en su estructura cristalina.

En el trabajo de DiLeo y coautores [65] se propone un sistema de ecuaciones para evaluar la pureza de los NTCs con respecto a impurezas de carbono. Es importante señalar que los valores numéricos de pureza obtenidos pueden ser superiores al 100%, pues el sistema depende del punto de control que se fije como pureza del 100%. Esto significa que el sistema puede no proporcionar valores reales de pureza, pero si otorga una herramienta cuantitativa para la evaluación y comparación de diversas muestras. El sistema de ecuaciones se muestra a continuación:  $D/G = 0.96 - 0.0066X$ ;  $G'/G = 0.33 + 0.0045X$ ;  $G'/D = 0.31 * \exp(0.021X)$ ; donde X es el valor de pureza de la muestra.

### **2.3. Métodos de purificación de los NTCs**

En diversos procesos experimentales las muestras obtenidas están formadas por materiales primarios o deseados, así como materiales adicionales los cuales se denominan impurezas. En procesos de fabricación de los NTCs las impurezas también están presentes. En este caso cuando se habla de impurezas, se refiere a materiales formados de carbono, de metales o la combinación de ambos. Como se menciona en las secciones anteriores, los NTCs pueden coexistir con impurezas como CA, NPMs solas, NPMs encapsuladas por los nanotubos, NPMs encapsuladas por CA o por NPCs, fibras de carbono y fullerenos. Diversas aplicaciones requieren de la eliminación de estas impurezas, es por esta razón que existen diferentes procesos de purificación y el uso de cada uno de estos dependerá directamente del tipo de impureza que se desee remover y las características de los NTCs obtenidos. Los métodos de fabricación se pueden dividir en dos tipos principales: purificación química y física, aunque cada categoría tiene subdivisiones. A continuación trataremos de forma detallada cada una de estas clasificaciones y sus métodos más importantes.

#### **2.3.1. Purificación química de NTCs**

Los métodos químicos [66-77] se basan principalmente en la oxidación selectiva, tasas de oxidación y la solubilidad de las diferentes impurezas presentes en una muestra de NTCs. Los métodos de purificación química están catalogados como métodos destructivos, pues modifican en cierto grado la estructura de los NTCs y en el peor de los casos eliminan un porcentaje de los nanotubos. Por otra parte su excelente eficiencia es comprobable por la pureza de las muestras obtenidas después de los tratamientos. A continuación se detallarán los principales métodos empleados en la purificación de nanotubos.

##### **2.3.1.1. Oxidación selectiva (OS)**

Este método tiene como objetivo la eliminación de impurezas de carbono. La técnica se basa en un fenómeno denominado oxidación selectiva. La oxidación selectiva tiene como fundamento la diferencia entre las velocidades de oxidación de todas las estructuras de carbono. En el caso específico de las muestras de NTCs con impurezas de carbono, se sabe que las éstas impurezas se oxidan más rápidamente que los NTCs. Comparado con los

NTCs, las impurezas de carbono tienen una alta reactividad con el oxígeno, debido a que el número de defectos presentes en sus estructuras es mayor y a que su estabilidad térmica es menor. De este modo el método busca oxidar la totalidad de las impurezas de carbono antes de comenzar la eliminación de los NTCs. Para propiciar la oxidación de las impurezas se pueden utilizar agentes químicos en fase gaseosa o en fase líquida, es por esta razón que esta técnica se dividen en dos tipos: fase gaseosa y fase líquida.

## I. OS en fase gaseosa

La oxidación en fase gaseosa [66] se define como la reacción química del oxígeno de un agente químico en fase gaseosa con los átomos de la muestra para la generación de óxidos. Dentro de los agentes gaseosos típicamente usados se encuentran: Aire, un flujo de  $O_2$ , una mezcla de  $Cl_2$ ,  $H_2O$  y  $HCl$ , la mezcla de  $Ar$ ,  $O_2$  y  $H_2O$ , una combinación de  $O_2$ ,  $SF_6$  y  $C_2H_2F_4$  o la utilización de  $H_2S$  y  $O_2$ . El método se basa en la exposición prolongada y a altas temperaturas de las muestras de NTCs. El método se usa típicamente para la purificación de nanotubos que contienen un mínimo de NPMs y que además poseen pocos defectos estructurales.

### a. Sistema utilizado en la OS en fase gaseosa

El sistema básico consta de un horno, un tubo interno que puede ser de alúmina o cuarzo, un termopar para el monitoreo de la temperatura en la muestra y un flujo del agente gaseoso a través del tubo encargado de oxidar la muestra. La Fig. 2.17 muestra el diagrama de un sistema utilizado en éste método.

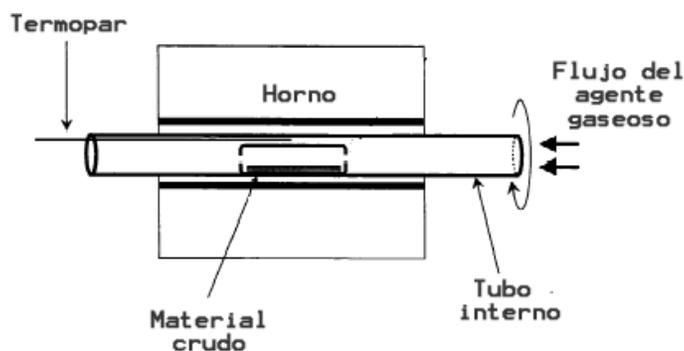


Fig. 2.17. Diagrama esquemático del Sistema de OS en fase gaseosa [67].

### **b. Proceso de purificación por OS en fase gaseosa**

El proceso comienza con la colocación del material en el tubo interno y el calentamiento del horno. Las temperaturas de trabajo están entre los 225°C a los 760°C, la selección de la temperatura dependerá de un análisis de oxidación aplicado previamente al material original y del agente utilizado. El agente gaseoso es inyectado al interior del tubo con un valor de flujo determinado que puede ser de 0 a 100 ml/min. El tiempo de exposición es obtenido por la prueba de diferentes tiempos y estos tiempos pueden variar de 10 min hasta varios días.

### **c. Publicaciones relevantes de OS en fase gaseosa**

Existen varios trabajos que utilizaron éste método para la purificación de NTCs por ejemplo en la publicación de Ebbesen y colaboradores [68, 69] se usó aire estacionario como agente oxidante. Se calentó una muestra de MWCNTs a 750°C por 30 min y al finalizar el proceso solo se obtuvo alrededor del 1% del peso total (%wt) de la muestra, pero de nanotubos de excelente pureza.

Park y coautores [67] realizaron algunas modificaciones al sistema, obteniendo mejores resultados. Se colocó 50 mg de MWCNTs fabricado por ArcD en un tubo de cuarzo dentro del tubo del horno. La muestra se calentó a 760°C en aire estacionario durante diferentes tiempos, mientras el tubo del horno giraba a 30 rpm propiciando que la mayor parte de la muestra estuviera en contacto con el aire. El mismo experimento se realizó añadiendo un ventilador en la entrada del agente oxidante, para aumentar el flujo de aire disponible. Los resultados mostraron un mejor desempeño con la utilización de un flujo de aire, pues el tiempo de calentamiento se disminuyó de 40 a 10 min y el porcentaje de material obtenido aumento de 35 a 40 %wt. Además, de que la mayor parte de las impurezas de carbono fueron eliminadas y la pureza de la muestra fue estimada por SEM de un 80%.

Otro ejemplo es el trabajo de Colomer y coautores [70] en donde se fabricaron MWCNTs por el método de síntesis catalítica, para posteriormente purificarlos. Se colocaron 100 mg de nanotubos a 500°C durante 3.5 hrs en un flujo de aire de 12 ml/min. Las micrografías de SEM mostraron que los nanotubos tenían una excelente pureza, sin embargo, el porcentaje de material obtenido al final del proceso fue del 27% wt.

En la publicación de Chen y colaboradores [71] se mezclaron NTCs obtenidos ArcD bromo líquido, para posteriormente calentarlas a 530°C por tres días en presencia de un flujo de oxígeno. Las micrografías y análisis mostraron que la pureza de la muestra fue alta y que el tratamiento promovió la apertura de las puntas de los nanotubos, liberando las NPMs de su interior. Para este caso, el porcentaje de NTCs obtenidos al final de proceso fue de 10 al 20 %wt.

#### **d. Ventajas y desventajas de la OS en fase gaseosa**

De lo anterior se observa que la eficiencia de esta técnica recae en dos factores importantes, que la muestra debe estar uniformemente expuesta al agente oxidante y que el tiempo de oxidación está determinado por la cantidad de impurezas y las características iniciales de los NTCs.

La ventaja de este método su bajo costo, de Fig. 2.17 se observa que no requiere de sistemas complejos ni de un gran número de componentes. Además, agente más utilizado, el aire, puede considerarse de muy bajo costo. La pureza reportada por las publicaciones que utilizan esta técnica varía, pero se estima superior al 80%.

La principal desventaja de este método es la alteración estructural y morfológica que sufren algunas muestras de NTCs. El grado de estas alteraciones dependerá de la cristalinidad y estabilidad térmica del material crudo obtenido del proceso de fabricación. Otro problema es la adhesión de impurezas de oxígeno en las paredes de los nanotubos a causa de la oxidación. Esta adhesión es más comúnmente llamada como funcionalización de los nanotubos y son impurezas tales como grupos -OH, -C=O, y -COOH.

Otro problema es que la OS en fase gaseosa es un método destructivo, pues no solo elimina impurezas sino también NTCs que posean muy baja cristalinidad. La tasa de oxidación de los NTCs no es nula, solo más lenta que la oxidación de las impurezas de carbono, lo que conlleva a que bajo un tiempo muy extenso de oxidación se puede perder hasta la totalidad de los NTCs. Por esta razón, la temperatura y tiempo deben ser determinadas cuidadosamente antes de iniciar el proceso.

## **II. OS en fase líquida**

La oxidación en fase líquida [66] tiene por objetivo la remoción del CA y las NPCs, por medio de la acción de los átomos de oxígeno de agentes líquidos. Para esto se debe seleccionar el químico idóneo, de tal manera que los iones oxidantes reaccionen de manera selectiva con los átomos de la red de la muestra para así eliminar solo las impurezas. Dentro de los agentes en fase líquida se encuentran:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , la unión de  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{NaOH}$  o solo  $\text{KMnO}_4$ .

### **a. Sistema utilizado en la OS en fase líquida**

El sistema típicamente consta de un calentador, un recipiente para la colocación de la muestra y un agitador magnético para promover la mezcla e interacción de los químicos son los NTCs.

### **b. Proceso de purificación por OS en fase líquida**

El proceso de purificación comienza con la mezcla del material crudo y el agente oxidante. Dependiendo de la toxicidad del agente, éste puede ser agregado en diferentes concentraciones igual o menor al 100%. Con el agitador magnético, la sustancias se mezclan tratando que todo el material crudo interaccione con el agente. Algunos agentes, tienen a reaccionar más rápidamente o eficientemente cuando son calentados, por lo cual la mezcla se puede calentar en temperaturas que van de los  $0^\circ\text{C}$  a los  $150^\circ\text{C}$ . El tiempo de agitación también es una variable a considerar y esta va desde 2 hrs hasta 24 hrs. El proceso termina con el lavado de las muestras purificadas con agua destilada o desionizada para neutralizar la totalidad del agente líquido.

### **c. Publicaciones relevantes de OS en fase líquida**

Hay un gran número de publicaciones enfocadas a la purificación de NTCs por OS en fase líquida. La mayor parte de las publicaciones se han centrado en la purificación de SWCNTs, pero existen algunas publicaciones cuyo objetivo fue la purificación de MWCNTs. En la publicación de Musso y coautores [72] se purificaron MWCNTs obtenidos por CVD. Una muestra de nanotubos fue tratada con una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y agitada por 5 hrs a  $0^\circ\text{C}$ , a temperatura ambiente y a  $70^\circ\text{C}$ .

Terminado el tiempo, la mezcla se neutralizó con hidróxido de sodio (NaOH), para después filtrarse y lavarse con agua destilada, etanol y acetona. Sin importar la temperatura se observó una excelente purificación de los NTCs y los cambios en las propiedades físicas y químicas de los nanotubos fueron mínimos. La superficie de los NTCs se funcionalizó con grupos  $-\text{COOH}$  o  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Por otra parte, las puntas de los nanotubos de carbono fueron levemente abiertas por el ácido nítrico dejando que el ácido sulfúrico atacara las impurezas metálicas y las extrajera.

En contraste al anterior trabajo, el estudio de Datsyuk y colaboradores [73] probó que el tratamiento con  $\text{HNO}_3$  afecta fuertemente la estructura de los NTCs de baja cristalinidad. Se trataron 0.3 g de MWCNTs obtenidos por CVD con 25 ml de  $\text{HNO}_3$  al 65%. La suspensión fue mezclada con un agitador magnético durante 48 horas. Transcurrido el tiempo, el material sólido se filtró, lavó y posteriormente se secó en vacío a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  durante toda la noche. La utilización de éste ácido provocó la generación de un gran número de defectos estructurales, el rizado de algunos nanotubos y la fragmentación de su longitud. El análisis de las muestras mostró que se adhirieron impurezas de oxígeno a las paredes de los nanotubos de aproximadamente el 28 %wt, aunque ciertamente, la pureza de la muestra fue considerablemente alta, tanto para carbono amorfo como para impurezas metálicas.

Colomer y colaboradores [68] hicieron uso del permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ) como agente químico primordial para la purificación de MWCNTs, los cuales se mezclaron con  $\text{KMnO}_4$  sin agitación a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Como resultado de este proceso, la totalidad del CA se eliminó, pero más del 60 %wt de la muestra fue consumido. El problema de la utilización de este agente líquido fue la necesidad de un proceso adicional para remover el dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) generado durante el proceso.

Datsyuk y coautores [73] en su trabajo de purificación de MWCNTs, se usó  $\text{H}_2\text{O}_2$  combinado con otros agentes oxidantes para remover de impurezas de carbono. Se mezclaron y dispersaron 0.3 g de nanotubos obtenidos por CVD durante 5 h en 25 ml de un agente denominado piraña. Este agente estaba compuesto de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96% y  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%. También mezclaron y dispersaron 0.3 g de MWCNTs durante 5 hrs a  $80^\circ\text{C}$  en 25 ml de un agente formado por hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 25% y  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%.

Transcurrido los tiempos, ambas mezclas fueron diluidas con agua, filtradas y secadas en vacío a 40°C durante toda la noche. Los resultados que el agente piraña daño la morfología de los NTCs, rizándolos y disminuyendo su cristalinidad. La combinación de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  no alteró la morfología ni la estructura de los nanotubos, obteniendo material de una excelente pureza. Los análisis posteriores revelaron que se adhirieron impurezas de oxígeno a las paredes de los MWCNTs del 3 al 9 % wt.

#### **d. Ventajas y desventajas de la OS en fase líquida**

La ventaja del método es su bajo costo, pues equipo necesario para efectuar el proceso es simple. Agentes líquidos como el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) son los químicos más comúnmente usados para este método de oxidación selectiva, químicos que no son de costos elevados.

El primero es normalmente usado únicamente para la purificación de NTCs de alta cristalinidad, debido a que reacciona fácilmente con las impurezas de carbono y con los NTCs que poseen un gran número de defectos, por lo tanto este factor puede llegar a ser una desventaja si la cristalinidad de los nanotubos a tratar es baja. Otra ventaja es, que además de remover impurezas de carbono, es capaz de eliminar impurezas metálicas.

El peróxido de hidrogeno, es un buen agente para la eliminación de impurezas de carbono, sin la restricción de tener muestras de alta cristalinidad. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es usado como agente oxidante por su suavidad, bajo costo, así como su baja toxicidad. Sin embargo, la desventaja de este químico es su incapacidad para remover las NPMs. Es por esta razón que este agente típicamente se usa con la asistencia de otro método de purificación o agente.

En términos generales el método ha muy eficiente y sobre todo factible para diferentes tipos de NTCs. Aunque al terminar el tratamiento se añaden impurezas de oxígeno de aproximadamente el 20 %wt, dependiendo del agente utilizado este porcentaje puede llegar a ser menor al 3 %wt. Su principal desventaja es que como no es un método enfocado a la eliminación de NPMs, su eficiencia en esta parte es nula o muy baja.

### **2.3.1.2. Reacción Ácida**

El objetivo de este método es la eliminación de las impurezas metálicas como NPMs por medio de su reacción con un ácido. El proceso busca la extracción de los metales adheridos a las paredes de los nanotubos, por medio de la utilización de algunos ácidos que tienden a disolver los metales presentes. Los agentes comúnmente usados son el ácido clorhídrico (HCl), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el HNO<sub>3</sub>.

#### **I. Sistema utilizado en la reacción ácida**

El sistema típicamente consta de un calentador y un recipiente para la colocación de la muestra. Dependiendo del ácido la muestra puede ser agitada con un agitador magnético para promover la mezcla e interacción o puede estar simplemente en reposo.

#### **II. Proceso de purificación por reacción ácida**

El proceso de purificación comienza con la mezcla del material crudo y el ácido. Dependiendo de la toxicidad del ácido puede ser agregado en diferentes concentraciones igual o menor al 100%. Si el ácido requiere de agitación entonces la mezcla es movida a aproximadamente 600 rpm y su temperatura puede estar de entre 0°C a los 120°C. El tiempo de reacción también es una variable a considerar y esta va desde 2 hrs hasta 24 hrs. El proceso finaliza con el lavado de las muestras con agua destilada, agua desionizada, acetona, etanol o metanol con la finalidad de neutralizar los residuos del agente ácido.

#### **III. Publicaciones relevantes de reacción ácida**

Como ejemplo de estas investigaciones esta el trabajo de Datsyuk y colaboradores [73] que mezclaron 1 g de MWCNTs obtenidos por CVD en 200 ml de HCl. La mezcla fue agitada por 2 hrs con un agitador magnético. El material obtenido fue filtrado, lavado y secado a 40°C en una atmosfera de vacío durante toda la noche. Los resultados mostraron que los nanotubos no sufrieron cambios estructurales después de ser tratados con el ácido. Por medio de SEM se observó que las dimensiones y morfología de los nanotubos no fueron afectadas, y que el material obtenido mostró una alta pureza con respecto a NPMs. El

porcentaje de impurezas de oxígeno adheridas a las paredes de los MWCNTs fue de aproximadamente el 3 %wt.

#### **IV. Ventajas y desventajas de la reacción ácida**

Como se mencionó éste es una excelente método de purificación, pues remueve eficientemente las impurezas metálicas adheridos a las paredes de los nanotubos, sin causarles daños considerables a su estructura y morfología. El sistema que se necesita para la purificación es muy simple haciendo a este método de bajo costo. El aumento en el costo del método solo puede ser causado por la utilización de un ácido de costo elevado.

Dentro de su principal desventaja se encuentra la imposibilidad de remover NPMs encapsuladas en CA, NPMs o dentro de los mismos NTCs, debido a que no puede acceder al interior de estas cápsulas para disolver el metal. Cabe recalcar que lo más común encontrado en la literatura es utilizar este método en combinación con otras técnicas para obtener mejores resultados, pero sobre poder eliminar toda clase de impurezas de los NTCs.

##### **2.3.1.3. Combinación de OS y Reacción ácida**

Tanto en OS en fase líquida como en la fase gaseosa, se requiere de la aplicación tratamientos adicionales o la combinación de ambos procesos para obtener muestras de alta pureza. En un gran número de publicaciones se han obtenido mejores resultados al combinar diferentes químicos, con la única restricción de que cada uno remueve diferentes tipos de impurezas de los NTCs. En este caso el sistema utilizado y el proceso de purificación dependen de la combinación de métodos utilizados.

#### **I. Publicaciones relevantes de la combinación de OS y reacción ácida**

Chen y colaboradores [74] fabricaron MWCNTs por medio de CVD para su posterior purificación. Mezclaron MWCNTs con  $\text{HNO}_3$  durante 24 hrs a  $60^\circ\text{C}$  por medio de un agitador magnético. El producto obtenido se mezcló con  $\text{HCl}$  por 6 hrs a  $120^\circ\text{C}$ . Posteriormente el material obtenido se calentó a una temperatura de  $510^\circ\text{C}$  en una atmosfera de aire estacionario durante 60 min. Los resultados muestran que esta combinación de ácidos elimina casi en su totalidad las impurezas de carbono, NPMs y

óxidos metálicos. Se recalcó en el hecho de que la OS por aire es necesaria para eliminar las impurezas adheridas en las paredes de los nanotubos por los tratamientos ácidos anteriores. Los análisis determinaron que la pureza de las muestras de NTCs fue del 96% al 98%.

En el caso de la publicación de Djordjević y colaboradores [75] se fabricaron MWCNTs por ArcD para su subsecuente purificación. Una porción de material se calentada a 600°C durante 3 hrs, perdiendo el 10.2 %wt. 15 mg del material obtenido se mezcló con HCl y se dejó reposar, con movimientos ocasionales, durante 24 hrs. Otra porción de 15 mg del material calentado fue mezclado con HCl y agitado en un baño sónico durante dos horas. Transcurrido el tiempo, ambas mezclas se centrifugaron, lavaron y secaron. La pérdida de masa de cada tratamiento con ácido fue de 2.6 %wt y del 4.6 %wt, respectivamente. La caracterización por SEM mostró que para este tipo de NTCs la purificación no fue buena, pues se observaron impurezas de tamaño considerable.

Otro ejemplo es el trabajo realizado por Zhao y coautores [76] donde se utilizó la combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl para la purificación de NTCs obtenidos por ArcD. Se pulverizó 100 mg de NTCs en 100 ml de agua destilada y se posteriormente se mezclaron con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante 2 hrs a 110°C. El material restante se mezcló en 100 ml de HCl y dejó reposar durante 12 hrs. Transcurrido el tiempo, el material se centrifugo y lavó con agua o etanol para eliminar los restos del HCl y se seco a 200°C. La perdida de material estimada fue del 70 al 80 %wt. El porcentaje de impurezas metálicas disminuyó del 3 al 0.3 %wt. Los análisis exhibieron la existencia de impurezas de oxígeno y cloro añadidas por el procesos de purificación, pero el porcentaje total de estas fue de aproximadamente el 8 %wt. La pureza se estimó de aproximadamente el 90%, siendo este un valor excelente.

En el trabajo de Wang y coautores [77] se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl pero de forma conjunta para simplificar el proceso. Se mezclaron de 20 a 50 mg de NTCs en 20 ml de HCl y 20 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, revolviendo la mezcla con un agitador magnético a 600 rpm durante 4 hrs a 60°C. Al final de cada hora se agregó 20 ml de HCl y 20 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y terminado el proceso el material obtenido se filtró, lavó y secó. Los resultados mostraron una eficiente eliminación de las NPMs y NPCs de gran tamaño. El análisis de las muestras mostró que el contenido

de impurezas metálicas en los NTCs paso del 35 %wt al 4.6 %wt. La pérdida de material no fue excesiva pues aproximadamente el 50 %wt del material se perdió al finalizar el proceso.

De estas investigaciones se puede concluir que la elección del método y/o métodos de purificación se relaciona directamente con el tipo de nanotubos de carbono obtenidos y sus características. Se ha observado con anterioridad que el método de fabricación repercutirá de manera importante en las características y propiedades de los MWCNTs, implicando una limitante en los métodos de purificación disponibles para su aplicación en las muestras.

## **II. Ventajas y desventajas de la combinación de OS y reacción ácida**

La ventaja principal sin importar los agentes y combinaciones utilizadas es su bajo costo, pues como se menciona en por separado en cada método no se requiere de sistemas complejos. Además, en general los agentes mayormente usados son de bajo costo y baja toxicidad. Otra ventaja es que la combinación de ambos procesos hace a este método sumamente eficiente, removiendo impurezas de carbono y metálicas.

Las desventajas dependen directamente de la combinación usada, porque algunos agentes dañan fuertemente la estructura de cierto tipo de NTCs. La pérdida de material también es un factor importante a considerar y en el caso de impurezas añadidas los porcentajes son relativamente bajos.

### **2.3.2. Purificación física de NTCs**

Los métodos físicos [66, 78-82] se basan en la en las diferencias físicas entre los NTCs y sus impurezas. Estas características pueden ser su dimensión, gravedad, propiedades magnéticas, entre otras. En general estos métodos son usados con la finalidad de remover hojas de grafeno, nanoesferas de carbono, selección de NTCs por diámetro y longitud, por mencionar las principales. La mayoría de las veces los métodos físicos son complicados, tardados y de menor eficiencia, aunque tiene como principal ventaja ser métodos no destructivos.

### **2.3.2.1. Filtración**

La filtración esta principalmente basada en las dimensiones y solubilidad de las diferentes estructuras presentes. Partículas de menor tamaño y/o de mayor solubilidad pueden ser extraídas, mientras que los NTCs de mayor tamaño pueden ser conservados. El uso de surfactantes previo a la filtración es un tratamiento ampliamente utilizado, pues tiene por objeto la generación de suspensiones de nanotubos con una buena dispersión.

En la publicación de Bonard y colaboradores [78] se usó la filtración asistida por vibración para prevenir la obstrucción del filtro. Las muestras de MWCNTs fueron previamente dispersados en agua con Dodecil sulfato de sodio (SDS). Esta suspensión fue filtrada para remover las partículas de mayor tamaño. Para mejorar los resultados de pureza, se procedió a realizar filtraciones sucesivas de la suspensión obtenida.

Existe diferentes tipos de filtros, de diferentes materiales (papel, alumina, plástico, entre otros) y de diferentes tamaños de poros. Por este motivo su principal venta es la selección del tamaño máximo o mínimo y el tipo de material que se debe dejar pasar a través de él. Su principal desventaja es su incapacidad para remover impurezas de un tipo y composición determinada, pues solo puede discriminar por medio de las dimensiones de los componentes de una mezcla.

### **2.3.2.2. Centrifugado**

El proceso de centrifugado está basado en heterogénea acción de la gravedad en las partículas que forman una suspensión, dado que las diferentes estructuras de carbono y nanopartículas poseen diferentes masas. La técnica es usada para la separación de CA y NPCs, sin embargo requiere de la previa funcionalización de los nanotubos para obtener un buen rendimiento de dispersión.

En la publicación de Yu AP y colaboradores [79] se realizó la purificación de NTCs fabricados por ArcD, usando el método de centrifugado a bajas y altas velocidades. Los nanotubos en crudo se dispersaron en agua desionizada por sonicación. Los NTCs se centrifugaron a altas velocidades (20000 gravedades) durante 60 min y el material sedimentado fue recolectado. Después de repetir este ciclo 4 veces se observó que el

sedimento estaba formado por nanopartículas de carbono (NPCs) mientras que la suspensión extraída en cada ciclo por decantación contenía NTCs purificados. Por otra parte, realizando este mismo proceso pero con velocidades menores de centrifugado (2000 gravedades) el CA es suspendido, mientras que el sedimento estaba formando por los NTCs y los NPCs.

Esto muestra que su ventaja consiste en la separación de los NTCs de otras estructuras de carbono por un proceso no destructivo. Sin embargo, su desventaja parte del mismo punto, debido a que puede eliminar NTCs que se encuentra adherido a grandes estructura de CA o eliminar conglomerados grandes de NTCs o nanotubos con incrustaciones de NPMs y NPCs.

### **2.3.2.3. Tratamiento térmico a altas temperaturas**

Este método tiene el objeto de eliminar las NPMs de los NTCs, sin importar el lugar donde se encuentren, ni su porcentaje. La mayor parte de estas partículas se encuentran encapsuladas dentro de los NTCs, es por esto que la mayoría de los métodos no las remueve en su totalidad. Estudios previos han mostrado que la temperatura máxima de estabilidad estructural de las los NTCs al es mayor que la temperatura de sublimación de NPMs y por esta razón es que el método puede ser aplicado.

#### **I. Sistema utilizado en el tratamiento térmico a altas temperaturas**

El sistema está formado por recipiente pequeño de grafito, el cual se utiliza como resistencia que se conecta a una fuente de voltaje de alta corriente. Estos componentes se encuentran dentro de una cámara de vacío para controlar la presión y atmosfera. El sistema de vacío está formado por una cámara sellada, con una entra de gas inerte y una bomba de extracción de los gases.

#### **II. Proceso de purificación por el tratamiento térmico a altas temperaturas**

La muestra de NTCs se coloca en el recipiente de grafito dentro del sistema de vacío y se comienza la evacuación de este sistema. La presión para realizar el método puede ser no muy baja, de aproximadamente entre 0.55 Bar, si la atmosfera está saturada de un gas inerte

como argón. En el caso de que no se utilice gas inerte las presiones de trabajo se encuentran alrededor de  $10^{-8}$  Bar. El objetivo de la evacuación o saturación de gas es eliminar la mayor parte del oxígeno del sistema para evitar la oxidación y pérdida de los NTCs. El recipiente de grafito se calienta haciendo circular corriente eléctrica, hasta que la temperatura del grafito está entre 1500 a 2150°C. Las muestras se comenten a tratamiento térmico por aproximadamente 30 min.

### **III. Publicaciones relevantes del tratamiento térmico a altas temperaturas**

Lambert y coautores [80] fueron los primero en reportar la remoción de las NPMs de Co de los NTCs por medio de su calentamiento a una temperatura. La temperatura seleccionada para el método fue mayor que el punto de evaporación del cobalto en una atmósfera de vacío.

El trabajo realizado por Huang y coautores [81] buscó comparar la eficiencia del diferentes métodos de purificación de MWCNTs. Los nanotubos fueron fabricados por CVD en donde el metal utilizado como catalizador fue Fe y Mo. Los análisis resultados mostraron que las muestras sometidas al tratamiento exhiben una disminución de las NPMs. Se determinó que la pureza de las muestras alcanza hasta un 99% de pureza en metales y óxidos metálicos, superando la pureza de las muestras tratadas por otros métodos.

En la publicación de Musso y coautores [82] se trataron MWCNTs obtenidos por CVD para su purificación. Se calentaron pequeños bloques de depósito de MWCNTs de aproximadamente 2 mm de espesor a diferentes temperaturas. El calentamiento de las muestras se realizó en una atmosfera saturada de argón a 0.55 Bar de presión. Los resultados muestran que después de haber tratado los MWCNTs exhibían una mayor cristalinidad y una disminución en la presencia NPMs, El aumento en la cristalinidad propicio que los nanotubos aumentaran su temperatura de oxidación. Se observó que cuanto mayor es la temperatura del tratamiento hay un mayor aumento en la cristalinidad.

#### **IV. Ventajas y desventajas del tratamiento térmico a altas temperaturas**

El tratamiento térmico a altas temperaturas puede ser uno de los métodos de eliminación de NPMs más eficiente, sin importar donde se localizan estas impurezas en los NTCs. Este método contribuye en la disminución de los defectos estructurales de los NTCs, mejorando su cristalinidad y aumentando su estabilidad térmica. Este método ha sido reportado como el método más eficiente en la eliminación de impurezas metálicas, aunque posee algunas desventajas.

La principal desventaja del método es su costo elevado, pues requiere de la utilización de un sistema complejo para poder tratar muy poca muestra. El sistema de vacío (cámara sellada y bomba de extracción) implica un gasto energético y servicio adicional a las altas corrientes utilizadas para calentar el recipiente de grafito a temperaturas superiores a los 1500°C.

##### **2.3.3. Purificación físico-química o combinada de los NTCs**

Debido a que algunos de los métodos mostrados anteriormente son incapaces de remover toda clase de impurezas de las muestras de NTCs, es necesaria la combinación de diferentes métodos físicos y químicos con el fin de obtener muestras de nanotubos de una pureza considerablemente alta. La elección de la combinación correcta dependerá de la calidad del material inicial. En este caso el sistema utilizado para el método y el procedimiento de purificación dependerá de la combinación seleccionada.

##### **2.3.3.1. Publicaciones relevantes de la purificación combinada**

Algunos de los trabajos presentados anteriormente combinaron métodos químicos de purificación (OS, reacción ácida, entre otros) con métodos físicos (filtración, centrifugado, entre otros), sin embargo esta combinación no tenía como objetivo el aumento de la pureza de los NTCs, sino la eliminación de impurezas adicionales añadidas por los procesos de purificación.

Existen trabajos que combinan estos diferentes tipos de métodos con la finalidad de eliminar impurezas de los NTCs, generadas durante su proceso de fabricación. Ejemplo de esto está el trabajo de Bandow y colaboradores [83] quienes purificaron NTCs obtenidos por LA. Se tomó el material obtenido de la fabricación y se filtró para la eliminar las NPCs de gran tamaño. El material filtrado se calentó a una temperatura de 450°C durante 20 min en aire estacionario para remover las NPCs pequeñas adheridas a los nanotubos y el CA. La muestra obtenida de la oxidación se trató con HCl por 1 a 2 días a temperatura ambiente para remover los NPMs. Los resultados mostraron que los NTCs exhiben una pureza bastante alta, estimada en aproximadamente un 90%.

Hou y coautores [84] purificaron NTCs obtenido por el método de ArcD. Dispersaron los nanotubos en etanol por medio de baño sónico para separar las impurezas de carbono de los NTCs. El material secado se trató por medio de OS en aire y con reacción ácida con HCl para remover el CA y las NPMs. Los resultados muestran que los NTCs exhiben una pureza aproximada del 96%, aunque la pérdida de material fue superior al 50 % wt.

En el caso de Wang y coautores [85] presentaron en su publicación un método de purificación de NTCs basado en el ataque químico. Primero mezclaron HNO<sub>3</sub> con los nanotubos obtenidos por el método de ArcD para remover las NPMs. Después de lavar los nanotubos obtenidos, éstos se mezclaron con persulfato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para posteriormente someter la mezcla a baño sónico durante 4 a 30 horas para cortarlos y limpiarlos. El material sólido obtenido del baño sónico se calentó en una atmosfera de amoníaco (NH<sub>3</sub>) para remover las impurezas de carbono y reparar defectos estructurales en las paredes de los NTCs. Los resultados mostraron que los NTCs presentaban bajo contenido de impurezas metálicas, menor al 1%, con longitudes de entre 1 a 2 µm, muy pocos defectos estructurales y la buena eliminación de impurezas de carbono.

### **2.3.3.2. Ventajas y desventajas de la purificación combinada**

La combinación de métodos ha sido la metodología más recurrente en los últimos años, pues es un método variable y adaptable a diferentes tipos de NTCs. Además, permite la eliminación de impurezas metálicas y de carbono de los NTCs sin importar la cristalinidad,

concentración y morfología. El porcentaje de pureza estimado, dependerá directamente de la selección correcta de los métodos, equipo y sustancias o gases empleados.

Su principal desventaja es lo laborioso o tardado que puede ser encontrar la combinación de métodos. Algunos trabajos o publicaciones anteriores pueden proporcionar una estimación de los métodos más factibles para su aplicación, pero esto implica la comparación de varias técnicas para garantizar que los NTCs tengan la mayor pureza posible.

## 2.4. Fabricación de CETs a base de NTCs

Como se mencionó en el capítulo anterior una parte importante de las celdas solares son los CETs, los cuales se utilizan para el transporte de carga a dispositivos de almacenaje. Las principales características de los CETs [33, 40-41, 48, 50, 52, 86-93] es que deben tener una excelente conductividad eléctrica (baja resistencia) y una transparencia aceptable. Esto nos lleva a un balance en el cual la conductividad y transparencia sean lo bastante buena.

Actualmente los materiales principalmente usados para la fabricación de CETs en las celdas solares son óxido metálicos semiconductores tales como el Oxido de Estaño Indio (ITO). El costo en la fabricación de este material es muy elevado, principalmente por su proceso de fabricación. Además, la tendencia actual es la elaboración de CETs de bajo costo y capaces de ser depositados en superficies flexibles, por lo cual el ITO no es un material viable porque bajo deformación se fractura. De este modo, la utilización de composites conductores de NTCs para remplazar al ITO representa una excelente alternativa.

En el mercado ya existen empresas enfocadas a la venta de CETs a base de NTCs para reemplazar a los actuales materiales usados en la elaboración de éstos dispositivos. Estas empresas extranjeras son de formación reciente y por ello el costo de sus productos aun es elevado.

Como ejemplo de estas empresas esta XinNano Materials Inc. [86] fundada en el año de 2000 se dedica a la fabricación y venta de NTCs de un par de paredes y de doble pared (FWCNTs y DWCNTs). Además, la empresa fabrica y vende CETs depositadas en vidrio y en tereftalato de polietileno (PET).

Otra empresa es Unidym [87] la cual fue adquirida en el año 2007 por Carbon Nanotechnologies Incorporated (CNI). Unidym se dedica a la fabricación y venta de SWCNTs fabricados por el método de conversión de CO a altas presiones (HIPCO) y de CETs a base de SWCNTs para remplazo de ITO en diversos dispositivos electrónicos.

Aunque ya existen empresas que pueden proveer los CETs a diversos mercados, la generación de un mayor número de proveedores y métodos de generación propiciaría la disminución de los costos de los productos y una mejora en la calidad de los mismos.

Existen diferentes trabajos enfocados en la fabricación de conductores eléctricos transparentes, la mayoría de ellos con fechas de publicación reciente debido a que es una aplicación en desarrollo. La mayoría de estas publicaciones utiliza NTCs de diferentes tipos, mezclados con diferentes compuestos y/o depositados con variadas técnicas, pues su objetivo es encontrar el método más factible para la elaboración de los CETs. A continuación se analizarán varias publicaciones con la fin de determinar las principales diferencias entre cada una.

#### **2.4.1. CETs a base de SWCNTs**

Zhou y colaboradores [88] desarrollaron un método de impresión de CETs a base de SWCNTs. La materia prima que utilizan para la fabricación se compro a la empresa Carbon Solutions Inc. material que consiste en SWCNTs con purezas del 70% al 90%. Como primer paso dispersaron los nanotubos con ayuda del surfactante SDS en baño sónico, para después filtrarlos utilizando la técnica de filtración en vacío. Una vez creadas las películas delgadas de nanotubos fueron lavadas con agua desionizada para remover los residuos de SDS. Utilizando un kit de elastómero de silicón se transfirió la película de nanotubos a sustratos de PET, vidrio y polimetilmetacrilato. Esta técnica tiene como propósito despegar los nanotubos del filtro utilizado en el proceso de filtrado en vacío y depositarlos sobre los sustratos seleccionados calentados a 80°C aplicando calor. Los resultados muestran que se fabricaron CETs de diferentes resistividades superficiales y transparencias, siendo el mejor resultado de 120  $\Omega/\square$  y una transparencia del 80% a 550 nm de longitud de onda, esto depositado en un sustrato de PET.

Green y Hersam [89] fabricaron CETs a base de SWCNTs para lo cual se compraron tres diferentes tipos de nanotubos: fabricados por HIPCO y LA de la compañía Carbon Nanotechnologies Inc. y material de ArcD de la empresa Carbon Solutions Inc. Los nanotubos se dispersaron por medio de baño sónico utilizando dos surfactantes SDS y Colato de sodio. Después de haber sido dispersados se sometieron a un proceso denominado gradiente de densidades por ultracentrifugado cuyo propósito fue separar los nanotubos metálicos de la solución. Una vez separados fueron filtrados y depositados por medio de la técnica de filtrado en vacío para obtener así las películas delgadas de nanotubos. Depositado el material en el filtro y lavado hasta remover los residuos del

surfactante, el depósito fue transferido a sustratos de vidrio, cuarzo y PET. Los resultados mostraron que el mejor material para fabricar los CETs fueron los nanotubos de carbono fabricados por HIPCO. Los CETs depositados exhibieron una resistividad superficial de aproximadamente  $231 \Omega/\square$  y una transparencia del 75% a 550 nm de longitud de onda.

Unalan y coautores [90] compraron SWCNTs fabricados por el método de HIPCO a la empresa Carbon Nanotechnologies Inc. para fabricar CETs. Los nanotubos fueron purificados por OS en aire y tratamiento ácido, para posteriormente ser dispersados con SDS por medio de baño sónico. La película delgada de nanotubos fue depositada en una membrana de ésteres mixtos de celulosa (MCE) por medio de la técnica de filtrado en vacío. El material fue lavado y transferido a diferentes tipos de sustrato, como por ejemplo, silicio. Los resultados muestran que se obtuvieron sustratos de  $1 \text{ k}\Omega/\square$  con una transparencia del 60% a 550 nm de longitud de onda.

En el trabajo de Wu y colaboradores [91] se fabricaron CETs a base de SWCNTs de diámetros muy pequeños. Los nanotubos fueron dispersados con surfactante y depositados en filtros por medio de filtración en vacío. Después de su depósito en filtros fueron lavados los SWCNTs con agua desionizada para eliminar la mayor cantidad de residuos del surfactante. Una vez lavados los nanotubos se transfirieron a diferentes tipos de sustrato como cuarzo, silicio y vidrio para su posterior caracterización. Los resultados muestran que los CETs fabricados poseían una transparencia superior al 70% con una resistividad superficial de  $30 \Omega/\square$  aunque no se menciona a que longitud de onda fue medida la transparencia.

Geng y colaboradores [92] compraron SWCNTs fabricados por el método de ArcD, a la empresa Iijin Nanotechnology Inc. Los nanotubos fueron dispersados con SDS por medio de baño sónico, para después ser centrifugados. La suspensión fue depositada en sustratos de PET por medio de spray coating para posteriormente ser lavados con agua desionizada y eliminar los residuos de surfactante. Los resultados mostraron que se tuvieron depósitos de SWCNTs con transparencias del 70% y una resistividad superficial de aproximadamente  $40 \Omega/\square$ . Estos nanotubos depositados en sustratos de PET no fueron adheridos por ninguna forma al sustrato. La intención del autor era depositar algún material extra sobre la película delgada de nanotubos.

En el trabajo de Li y colaboradores [41] se compraron SWCNTs a la empresa Carbon Solutions Inc. Estos nanotubos fueron dispersados con SDS por medio de baño sónico. Después de ser filtrados y lavados con agua desionizada se transfirieron a sustratos de PET por el proceso de estampado. Los resultados muestran que entre mayor es la resistencia del depósito más constante es la transparencia en todas las longitudes de onda. Sus mejores resultados muestran CETs depositados en PET con una resistividad superficial de  $120 \Omega/\square$  y una transparencia del 80% medida a 550 nm de longitud de onda.

En la publicación de Rowell y coautores [48] se compraron SWCNTs fabricados por ArcD, sin especificar la empresa, para fabricar CETs en sustratos de PET. Los nanotubos fueron dispersados por SDS por medio de baño sónico y depositados en filtros por medio de la técnica de filtrado en vacío. Después de ser lavados para eliminar los residuos de surfactante fueron transferidos a los sustratos de PET por la técnica de estampado idéntica a la de Zhou. Los depósitos fueron caracterizados y los resultados mostraron una resistividad superficial de  $200 \Omega/\square$  y una transparencia de 85% medida a 550 nm de longitud de onda.

En el trabajo de Lagemaat y coautores [40] se fabricaron SWCNTs por medio de ArcD, se purificaron por tratamiento ácido y centrifugado para posteriormente ser utilizados en la fabricación de CETs. Para el depósito de CETs los nanotubos se dispersaron en agua y alcohol para formar tintas, las cuales fueron depositadas utilizando la técnica de spray coating en sustratos de vidrio calentados a  $65^\circ\text{C}$ . Los resultados mostraron que los depósitos exhibían una resistividad superficial de  $50 \Omega/\square$  y una transparencia del 70% medida a 650 nm de longitud de onda.

Pie y colaboradores [50] en su trabajo, fabricaron SWCNTs por medio de CVD, los cuales fueron purificados por tratamiento ácido para ser utilizados en la fabricación de CETs. Estos nanotubos fueron dispersados en solución acuosa con SDS para posteriormente ser centrifugados para remover los aglomerados de SWCNTs. Los nanotubos fueron depositados en sustratos de polimetilmetacrilato por medio de la técnica denominada deposición electroforética (EPD) con la cual se aplica un voltaje entre dos electrodos de acero sumergidos en una la suspensión de nanotubos. Estos electrodos son introducidos a un horno a  $220^\circ\text{C}$  y prensados para transferir los nanotubos a sustratos de PET. Los

resultados muestran una resistividad superficial de  $20 \Omega/\square$  y una transparencia del 81% medida a 550 nm de longitud de onda.

#### **2.4.2. CETs a base de MWCNTs**

En el trabajo de Wei y colaboradores [33] se fabricaron nanotubos de carbono de doble pared por medio de CVD. El material obtenido fue purificado por medio de  $H_2O_2$  y HCl para después ser lavado con agua destilada y remover así las impurezas del catalizador y el carbón amorfo. Los DWCNTs se suspendieron en agua destilada para posteriormente añadir un par de gotas de etanol en la parte superior. Este proceso provocó la generación de una película delgada de nanotubos en la superficie del agua, material que fue extraído por medio de un sustrato de silicio para su caracterización. Los resultados muestran que el proceso permitió elaborar depósitos de 35 a 200 nm de espesor con resistividad superficial que varió de  $0.5 \Omega/\square$  a  $5 \Omega/\square$ , con transparencias entre 40% y 60% medidas a 550 nm de longitud de onda.

En el trabajo de Safadi y colaboradores [52] se fabricaron MWCNTs por medio de CVD para su uso en la fabricación de CETs. Los nanotubos fueron dispersados en tolueno por medio de baño ultrasónico para posteriormente añadirles poliestireno (PS) diluido en tolueno y generar una mezcla conductora. La solución se sonicó durante 30 min para promover la homogeneidad de la dispersión. 20 ml de la solución se vertió en sustratos de vidrio y se introdujo a un horno a  $80^\circ C$  en vacío durante 7 días para promover la evaporación de todas las sustancias volátiles. También se depositaron películas por la técnica de spin coating para comparar ambos depósitos. Los resultados mostraron que los depósitos por spin coating fueron sustancialmente delgados pues su grosor fue de aproximadamente  $50 \mu m$ . Estos depósitos exhibieron una resistividad superficial de aproximadamente  $1 k\Omega/\square$  sin que los autores reporten su valor correspondiente de transparencia.

Xu y coautores [93] presentaron un trabajo de fabricación de MWCNTs y DWCNTs para su uso en la fabricación de CETs. Los nanotubos fueron fabricados por una técnica el método de CVD para posteriormente ser tratados con HCl para remover los residuos del catalizador. Los nanotubos purificados fueron dispersados en alcohol por medio de baño sónico para promover su separación. Después de ser separados, los nanotubos se

dispersaron en solución acuosa con SDS durante 3 hrs. Transcurrido este tiempo el material fue centrifugado para eliminar los aglomerados de nanotubos. El material se filtró por medio de la técnica de filtrado en vacío para crear los depósitos delgados de nanotubos. El material filtrado y lavado fue introducido a un horno a 75°C y presionado contra un sustrato de PET a 25 kPa de presión durante toda la noche para promover la adhesión de los nanotubos con el PET. Los resultados muestran que obtuvieron aproximadamente 2.5 k $\Omega$ /□ de resistividad superficial con una transparencia de 79.7% medida a 550 nm de longitud de onda. Para el caso de los DWCNTs se obtuvieron valores de 320  $\Omega$ /□ con una transparencia de 75%.

### **2.4.3. Análisis de las investigaciones de fabricación de CETs a base NTCs**

De la Tabla 2.1 se observó que los SWCNTs son los más utilizados en las publicaciones para el desarrollo de los conductores eléctricos transparentes a base de nanotubos, debido a sus diámetros pequeños, alta cristalinidad, estabilidad térmica y pureza, por lo que se ha dejado de lado el empleo de MWCNTs para fabricar esta tecnología. Este tipo de nanotubos no son muy usados debido a que la conductividad está inversamente relacionada con el número de capas, es decir, entre más gruesos son los nanotubos menor es su conductividad. Como se ha mencionado el costo de fabricación de los MWCNTs es más bajo comparado con la fabricación de SWCNTs, lo que repercutiría en la disminución de los costos de fabricación de CETs.

De la poca información que se encontró acerca de la fabricación de CETs a base de MWCNTs, en algunas de estas publicaciones no se reportan los valores de caracterización de las propiedades eléctricas y ópticas de estos. Esta falta de información implica un problema en la comparación de los dispositivos fabricados en esta investigación.

También se observó que las técnicas de fabricación de los CETs a base de compósitos de NTCs son variadas y recientes, por lo que no existe un método completo para la fabricación de estos conductores. El análisis también presentó que las técnicas más recurrentes, pero no necesariamente las de más bajo costo, fueron el filtrado en vacío y la transferencia por estampado. Se analizó que las técnicas de más bajo costo para la fabricación de películas

delgadas es spin coating, y spray coating, pues no requieren de equipos complejos para su aplicación.

Con fines de comparación de los resultados obtenidos en esta investigación se utilizará la información presentada por la publicación de Xu y colaboradores [93], trabajo que hace una recopilación de los mejores resultados obtenidos hasta 2010.

Otro punto a resaltar, es que la mayoría de las publicaciones utilizan NTCs comprados a empresas especializadas en la fabricación de nanotubos e incluso se basan en la caracterización proporcionada por las empresas de sus muestras, con respecto a pureza, longitud, estructura y composición. Independientemente de cómo sean adquiridas las muestras debe ser fundamental un análisis y caracterización del material para determinar si es necesario hacer uso de un método de purificación.

La revisión bibliográfica mostró que en las publicaciones analizadas no se desarrolla una metodología completa para la fabricación de CETs de MWCNTs, metodología que debe contemplar, la fabricación de los nanotubos, caracterización, posible purificación, dispersión, depósito de los nanotubos y caracterización de las principales propiedades eléctricas y ópticas de los CETs obtenidos.

**Tabla 2.1. Resumen de las publicaciones referentes a la fabricación de CETs a base de SWCNTs y MWCNTs.**

<b>Autores</b>	<b>Procedencia</b>	<b>Método de fabricación de los NTCs</b>	<b>Tipos de NTCs</b>	<b>Método de fabricación de CET</b>	<b>Mejores resultados</b>
Green y Hersam [89]	Carbon Nanotechnologies Inc. (1) y Carbon Solutions Inc. (2)	De (1) HIPCO y LA De (2) ArcD	SWCNTs metálicos de diámetros de 1.4 a 1.6 nm	Dispersados con surfactantes Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) y colato de sodio (SC), tratados por el método de de gradiente de densidades por ultracentrifugado, filtrados, lavados y transferidos a sustratos.	Resistividad superficial de $213 \Omega/\square$ con una transparencia del 75% con luz de $\lambda = 550 \text{ nm}$
Unalan y coautores [90]	Carbon Nanotechnologies Inc.	HIPCO	SWCNTs purificados	Dispersados con SDS. Filtrado por vacío. Transferidos a sustratos de silicio.	$1 \text{ k}\Omega/\square$ con una transparencia del 60% a $550 \text{ nm}$ de longitud de onda.
Li y colaboradores [41]	Carbon Solutions Inc.		SWCNTs	Suspendidos en solución acuosa con SDS. Filtrados y lavados para transferirse por estampas fabricadas con polidimetilsiloxano (PDMS) del filtro a sustratos de tereftalato	Resistividad superficial de $120 \Omega/\square$ con una transparencia del 90% con luz de $\lambda = 550 \text{ nm}$

de polietileno (PET)					
Rowell y coautores [48]	Comprados sin indicar la empresa	ArcD	SWCNTs	Dispersados en solución acuosa con SDS. Filtrados en vacío, lavados y transferidos con estampas de PDMS del filtro a sustratos PET	Resistividad superficial de $200 \Omega/\square$ con una transparencia de 85% con luz de $\lambda = 550 \text{ nm}$
Lagemaat y colaboradores [40]		ArcD		Dispersados en agua y alcohol. Depositados sobre sustratos de vidrio por medio de spray coating.	Resistividad superficial de $50 \Omega/\square$ con una transparencia de 70% con luz de $\lambda = 650 \text{ nm}$
Geng y colaboradores [92]	Iljin Nanotechnology Inc.	ArcD	SWCNTs	Dispersados con SDS. Centrifugados. Depositados por spray coating en sustratos de PET.	Transparencias del 70% y una resistividad superficial de aprox. $40 \Omega/\square$ .
Pei y coautores [50]		CVD	SWCNTs	Dispersados en solución acuosa con SDS y centrifugados. Depositados en PET por medio de la combinación de depositación electroforética (EPD) y transferencia por prensado en	Resistividad superficial de $20 \Omega/\square$ con una transparencia de 81% con luz de $\lambda = 550 \text{ nm}$

			caliente		
Wu y colaboradores [91]	No se menciona	SWCNTs de diámetros muy pequeños	Dispersados con SDS. Depositados por filtración en vacío. Transferidos a sustratos de cuarzo, silicio y vidrio.	Transparencia superior al 70% con una resistividad superficial de $30 \Omega/\square$ aunque no se menciona a que longitud de onda fue medida la transparencia.	
Zhou y colaboradores [88]	Carbon Solutions, Inc.	ArcD SWCNTs con pureza de 70 al 90%	Dispersados en solución acuosa con SDS, filtrado en vacío y lavados. Transferidos con estampas de PDMS del filtro a sustratos PET, vidrio y polimetilmetacrilato (PMMC)	Resistividad superficial de $120 \Omega/\square$ con una transparencia de 80% con luz de $\lambda = 550 \text{ nm}$	
Safadi y colaboradores [52]	CVD	MWCNTs de 30 nm de diámetro y longitud de 50 a 55 $\mu\text{m}$	Dispersados en tolueno y añadidos a poliestireno (PS) diluido con tolueno. Depositados dos diferentes métodos, vertido y Spin coating	Resistividad superficial de $10^3 \Omega/\square$ sin reportar su respectivo valor de transparencia.	
Wei y colaboradores	CVD	DWCNTS y MWCNTS muy delgados y	Dispersos en agua destilada sin surfactante. Separados por tensión superficial añadiendo gotas de	35 nm de espesor con una resistividad superficial de $5 \Omega/\square$ , y	

[33]		además purificados	etanol y recolectados con sustratos de silicio	una transparencia del 60% a 550 nm de longitud de onda.
Xu y coautores [93]	CVD	MWCNTs y DWCNTs purificados	Dispersados con SDS y depositados en filtros por la técnica de filtrado en vacío. Lavados y transferidos a sustratos de PET por medio de calentamiento y presión	Para MWCNTs 2.5 k $\Omega$ / $\square$ de resistividad superficial con una transparencia de 79.7% medida a 550 nm de longitud de onda. Para el caso de los DWCNTs se obtuvieron valores de 320 $\Omega$ / $\square$ con una transparencia de 75%.

---

## 2.5. Sumario

Del análisis de la toda información comprendida en el capítulo se pueden hacer la siguientes observaciones.

Existen diferentes métodos de fabricación de NTCs, tanto SWCNTs y MWCNTs, y cada método que cada uno de ellos requiere de diferentes configuraciones de equipo e instrumentación, lo que repercute en la calidad final de los NTCs y el costo del método. Es por esto, que la selección de un método de fabricación requiere de la valoración de las ventajas, desventajas, equipo a disposición del investigador y sobre todo la aplicación para la cual se desee utilizar los NTCs obtenidos.

Por otra parte, en cuanto a la purificación, se debe seleccionar el método o combinación de métodos dependiendo de la aplicación y las características de los NTCs obtenidos del proceso de fabricación. Se debe tener en cuenta que al igual que los métodos de fabricación, las técnicas de purificación tienen un costo determinado, factor puede ser determinante en la elección del mismo. Por esto, es importante realizar un análisis de los métodos para facilitar del mismo.

En cuanto a la fabricación de los CETs se observó que usualmente se utilizan SWCNTs para su fabricación, debido a sus diámetros pequeños, alta cristalinidad, estabilidad térmica y pureza. Por esta razón, se ha dejado de lado el empleo de MWCNTs para fabricar esta tecnología, debido a que su conductividad está directamente inversamente relacionada con el numero de capas. Sin embargo, se observó que el costo de fabricación de los MWCNTs es más bajo comparado con los SWCNTs, lo que podría repercutir en los costos de fabricación de CETs.

También se observó que las técnicas más usadas, aunque no la de más bajo costo, en la fabricación de los CETs a base de NTCs, son el filtrado en vacío y la transferencia por estampado. Se analizó que las técnicas de más bajo costo para la fabricación son *spin coating* y *spray coating*, pues no requieren de equipos complejos para su aplicación. También se observó que ambas técnicas tienen algunas limitantes y que posiblemente estas limitantes sean compensadas al combinar ambas técnicas.

Otro punto a resaltar, es que la mayoría de las publicaciones utilizan NTCs comprados a empresas especializadas en la fabricación de nanotubos e incluso se basan en la caracterización proporcionada por el proveedor. De esto se observó que independientemente de la procedencia las muestras, éstas debe ser analizadas y caracterizadas para determinar su calidad. Se observó que en la mayoría de las publicaciones analizadas no se desarrolla una metodología completa para la fabricación de CETs de MWCNTs, metodología que debería contemplar, la fabricación de las nanotubos, caracterización, posible purificación, dispersión, depósito de los nanotubos y caracterización de las principales propiedades eléctricas y ópticas de los CETs obtenidos.

# Capítulo 3

---

## Fabricación de nanotubos de carbono de paredes múltiples

En el presente capítulo se describirá con detalle el método de fabricación utilizado en la obtención de MWCNTs, el equipo, las condiciones para la fabricación y la descripción del proceso de fabricación.

### **3.1. Introducción**

Del análisis bibliográfico se observó que existen, principalmente, tres métodos para la fabricación de los NTCs los cuales son: el Arco Eléctrico (ArcD), Depósito Químico en fase Vapor (CVD) y la Ablación con Láser (LA). Las características, morfología y pureza de los NTCs están directamente relacionadas con el método de fabricación seleccionado. Para la selección de estos métodos es necesario analizar las ventajas y desventajas de cada método y sobre todo las características de los NTCs. La Tabla 3.1 muestra las características principales de cada uno de los métodos.

### **3.2. Selección del método de fabricación**

En la Tabla 3.1 se muestran las ventajas y desventajas de cada uno de los tres métodos. El costo de cada método está estimado en la complejidad del equipo utilizado, el número y el tipo de los reactivos, las temperaturas de trabajo y el tiempo completo del proceso. En las publicaciones revisadas no se encontraron los porcentajes de la pureza de las muestras obtenidas por cada método. Para resolver esta dificultad, en esta investigación fue necesario evaluar la pureza de las muestras con base en las imágenes de SEM y TEM mostradas por cada uno de los autores, para poder hacer una comparación entre estos métodos y determinar el método más factible para esta investigación. Con base en la Tabla 3.1 y el capítulo 2, a continuación se realiza un análisis de los tres diferentes métodos para seleccionar el más factible

Los NTCs fabricados por el método de ArcD poseen alta cristalinidad y diámetros pequeños, pero como desventaja tiene que la pureza de los NTCs es relativamente baja. La tasa de depósito de NTCs para este método está estimada en alrededor de 1 g/min, lo cual se considera bastante bueno. Como se mencionó en el capítulo 2 el costo del equipo es medio, por la utilización de algunos equipos especializados y complejos. Es importante mencionar que este método no permite un control de la dirección y posición del crecimiento de los NTCs, por lo cual la recolección del depósito tiende a ser complicada.

En el caso de los NTCs obtenidos por la técnica de CVD exhiben una cristalinidad menor que a los nanotubos obtenidos por otros métodos, pero con una pureza relativamente alta. Como analizó en el capítulo 2, el método es de un costo bajo, pues no requiere la instalación de un equipo complejo y especializado. El método de CVD permite el control parcial de la dirección y posición del crecimiento de los NTCs haciendo la extracción del depósito del sistema muy sencilla. Aunque la razón de depósito es muy variable, puede llegar a ser de 17 g/min convirtiendo hasta el 50% del peso de los precursores en depósito de NTCs.

El método de LA es un método generalmente usado para la fabricación de SWCNTs, aunque es posible obtener MWCNTs en menor cantidad. La temperatura de trabajo está alrededor de lo 1200°C, esto genera que los NTCs posean una alta cristalinidad, pero con una baja pureza. El método permite el control del diámetro de los NTCs y el lugar donde se lleva cabo el depósito de éstos, aunque no permite controlar la dirección preferencial de crecimiento. El uso de un recolector como parte del sistema de LA permite una fácil extracción del depósito de los NTCs. La dinámica de crecimiento de los nanotubos es muy lenta, provocando que la tasa de depósito sea muy baja, de hasta 30 mg/min. Finalmente las altas temperaturas y la complejidad del equipo hacen al método de LA el más caro de todos.

**Tabla 3.1. Análisis de los tres métodos de fabricación más usado.**

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>ArcD</b>	Buena tasa de depósito de aproximadamente 1g/min. Alta cristalinidad de los NTCs. Eficiente en la fabricación de SWCNTs y MWCNTs.	Pureza de los NTCs relativamente baja. Costo medio del método. Nulo control en la dirección y posición de los NTCs. Difícil extracción del depósito.
<b>CVD</b>	Control parcial de la dirección y posición de crecimiento.	Baja cristalinidad de los NTCs. Presencia de NPMs en el interior de

Pureza de los NTCs relativamente alta.  
 Excelente tasa de depósito de aproximadamente 17g/min.  
 Costo bajo del método.  
 Eficiente en la fabricación de SWCNTs y MWCNTs

los NTCs menor al 20%

<b>LA</b>	Alta cristalinidad de los NTCs. Control en el diámetro de los NTCs. Eficiente en la fabricación de SWCNTs.	Costo elevado del método. Pureza de los NTCs relativamente baja. Baja tasa de depósito de aproximadamente 30 mg/min. Ineficiente en la fabricación de MWCNTs.
-----------	--	--

Con base en el análisis anterior se seleccionó el método de CVD para la fabricación de MWCNTs. El método del CVD es de bajo costo, se obtienen NTCs de baja cristalinidad pero con pureza de entre 70% al 97 %, el porcentaje de pureza se puede aumentar por medio de diversos tratamientos de purificación y tiene una buena tasa de depósito. Los MWCNTs obtenidos por el método de CVD son buenos conductores eléctricos y se utilizar en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos como los conductores eléctricos transparentes, objetivo buscado en el presente trabajo.

A continuación se describirá la fabricación de los MWCNTs realizada en el laboratorio de Plasma y Nanomateriales (PLASNAMAT) del Instituto de Investigaciones de Materiales (IIM) de la UNAM.

### 3.3. Fabricación de MWCNTs por el método de CVD

#### 3.3.1. Sistema de utilizado

La Fig. 3.1 muestra el diagrama esquemático del equipo utilizado para la fabricación de los MWCNTs utilizando el método de CVD. La Fig. 3.2 muestra la fotografía del equipo de CVD del laboratorio. El equipo consta de un horno de tubo (1) que tiene un tubo interno (2). En uno de los extremos del tubo interno se conecta un tubo de cristal (3) que fungirá como contenedor de los precursores y entrada de los gases. El tubo está enrollado por dos calentadores independientes de cinta de constatan (4) para su calentamientos. La temperatura de estos calentadores se regula por dos transformadores variables (5). La temperatura del tubo de cristal (3) se monitorea por medio de control automático de temperatura (6). Al tubo de cristal (3) está conectado a un tanque de gas (7). La cantidad de flujo de gas se regula por un medidor de flujo de bola (8). En el extremo izquierdo del tubo interno (2) está la salida controlada de los gases (9). Para el enfriamiento del horno se instalaron un par de ventiladores (10) en los extremos del horno.

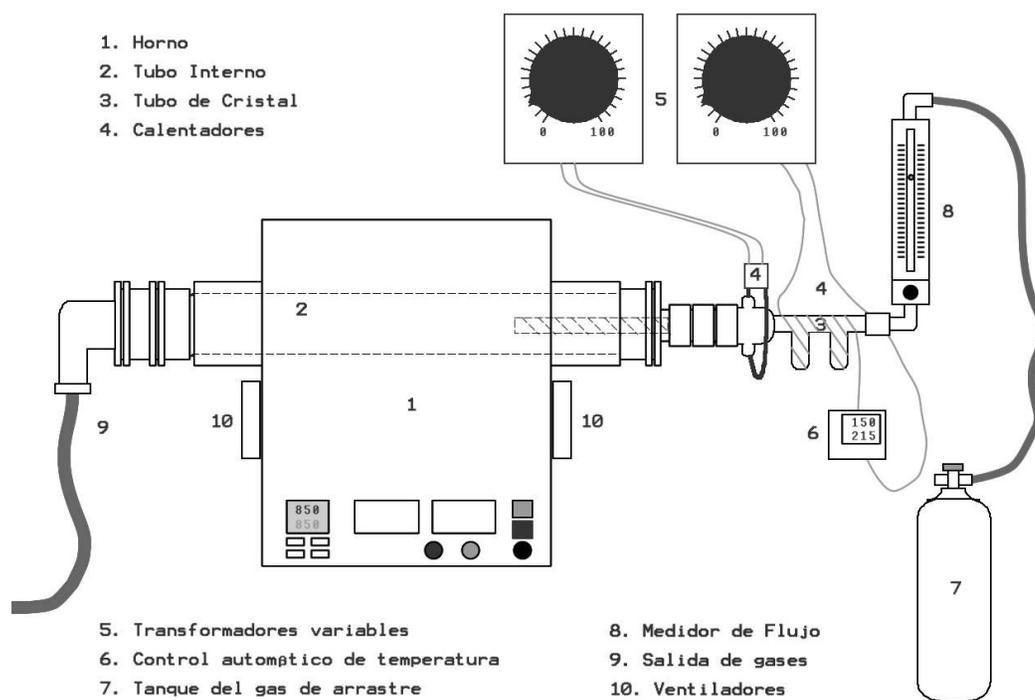


Fig. 3.1. Diagrama esquemático del equipo utilizado en el método de CVD.



Fig. 3.2. Fotografía del sistema de CVD (Laboratorio PLASNAMAT IIM UNAM).

### 3.3.2. Descripción de la instrumentación y el equipo

#### Horno de tubo (1)

El horno de tubo es de la marca MTI Corporation y el modelo es el GSL 1300x. Es un horno utiliza varillas de  $\text{MoSi}_2$  como elementos de calentamiento. El intervalo de funcionamiento de temperatura del horno es de Temperatura ambiente a  $1300^\circ\text{C}$  bajo vacío o con la presencia de flujo de gas. La temperatura del horno puede ser programable hasta por 30 pasos y ejecutada automáticamente por su avanzado controlador de temperatura. La Tabla 3.2 muestra las especificaciones técnicas completas del horno

Tabla 3.2 Características del horno de tubo GSL 1300x.

Detalle	Valor
Potencia	5 KW
Voltaje	AC 220V-240V monofásico 50/60 Hz
Máxima Temperatura	$1300^\circ\text{C}$
Temperatura continua de trabajo	$1200^\circ\text{C}$
Velocidad de calentamiento sugerida	$5^\circ\text{C}/\text{min} \leq T \leq 10^\circ\text{C}/\text{min}$

<b>Exactitud del control de la temperatura</b>	$\pm 1^{\circ}\text{C}$
<b>Longitud de la zona de temperatura constante</b>	150 mm
<b>Elemento de calentamiento</b>	$\text{MoSi}_2$
<b>Vacio</b>	-0.1MPa por una bomba mecánica
<b>Termopar</b>	Tipo B (Pt-Rh a Pt-Rh)
<b>Dimensión del tubo interno</b>	$\varnothing 34.8 \text{ mm DI} \times \varnothing 41.7 \text{ mm DE}$ $\times 700 \text{ mm L}$

### Tubo interno (2)

El tubo interno del horno está fabricado de alúmina, un material resistente a las altas temperaturas pues su punto de fusión es alrededor de los  $2000^{\circ}\text{C}$ . Las dimensiones del tubo son 34.8 mm de diámetro interno, 41.7 mm de diámetro externo y una longitud de 70 cm.

### Tubo de cristal (3)

El tubo de cristal fabricado específicamente para este proceso, se diseñó con una forma de doble T mostrado en la Fig. 3.3 y la Fig. 3.4. Este elemento consta de 3 partes que se enuncian a continuación. En uno de sus extremos se encuentra la entrada del gas (3a) de transporte. La sección central está formada por dos tubos (3b y 3c), uno de los cuales es el tubo contenedor (3c) de los precursores para la fabricación de los MWCNTs. En el extremo opuesto está el tubo de transporte (3d) de los precursores al interior del horno.

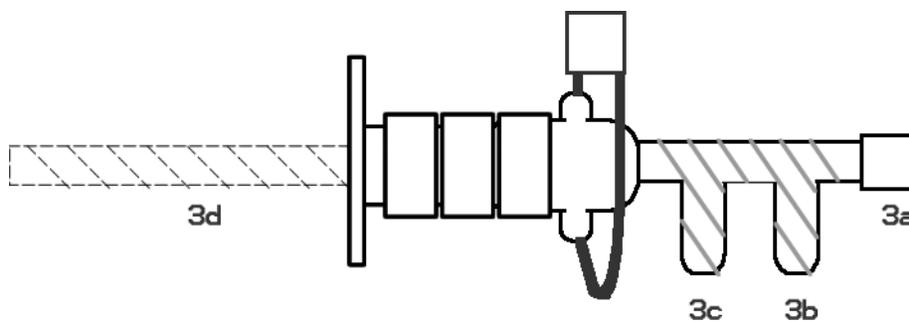


Fig. 3.3. Diagrama del tubo de cristal.



**Fig. 3.4. Fotografía del tubo de cristal.**

#### **Calentadores (4)**

Para regular la temperatura en cada de las secciones del tubo de cristal (3), promover la evaporación de los precursores y mantenerlos en fase gaseosa, se utilizaron un par de calentadores de tiras de alambre de constantán. El constantán es una aleación, generalmente formada por un 55% de cobre y un 45% de níquel ( $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ ). Se caracteriza por tener una resistencia eléctrica constante en un amplio rango de temperaturas.

#### **Transformadores variables (5)**

Para regular el voltaje que se hace pasar por los calentadores de constantán, se utilizó un par de transformadores variables de la marca de Starco Energy Products Co. Los transformadores varían el voltaje de 0 a 140V con una corriente de 10 A.

#### **Control automático de la temperatura (6)**

Este instrumento fue utilizado para mantener la temperatura contante en el contenedor de los precursores (3b de la Fig. 3.3). El control automático de la temperatura utilizado fue de la marca Love Controls modelo Serie 1600. El control mantiene la temperatura con una variación de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

### **Tanque de gas de arrastre (7)**

El gas utilizado en este proceso es  $N_2$ , con el objetivo de transportar los precursores en fase gaseosa al centro del horno.

### **Medidor de flujo (8)**

El medidor de flujo es un instrumento para medir el flujo de gas que es introducido al tubo interno. El medidor utilizado fue un medidor de bola de la marca Cole Parmer, modelo 610A. La escala de medición es de 0 a 200 ml/min, definida para aire a 21°C a 1 atm de presión.

### **Salida de los gases (9)**

La salida de los gases está colocada en el lado izquierdo del horno. Los gases de salida son confinados a un recipiente de 1000 ml de agua con los siguientes fines: notar la existencia de fugas en el sistema, evitar la aspiración directa de los gases originados en el proceso y propiciar la descomposición de los mismos.

### **Ventiladores (10)**

Para poder hacer la extracción del material y comenzar un nuevo depósito de manera más rápida, se añadieron un par de ventiladores de 11 cm de diámetro a los extremos del horno y así acelerar su proceso de enfriamiento.

### **3.3.3. Condiciones de fabricación**

Las condiciones para la fabricación de los MWCNTs se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3. Condiciones de trabajo.**

Temperatura nominal del horno	850°C
Presión	1 Atm
Temperatura de evaporación de los precursores	215°C
Temperatura del calentador del tubo de transporte	225°C

Flujo de N <sub>2</sub>	100 ml/min
Precursor 1 (Fuente de carbono)	Alcanfor (148075 camphor 96% de Sigma-Aldrich)
Precursor 2 (Fuente del catalizador)	Ferroceno (F408 ferrocene 98% de Sigma-Aldrich)
Proporción en la mezcla de los precursores	95% Alcanfor/5% Ferroceno
Tiempo del proceso	90 minutos

### 3.3.4. Calibración

Para garantizar la reproducibilidad de proceso de fabricación es necesaria la calibración de los sistemas de medición. Para ello se debe verificar la exactitud de las mediciones de temperatura y flujo que cada sensor proporciona y la caracterización del horno.

Para la verificación de las temperaturas se uso un termopar tipo K (Chromel-Alumel) conectado a un Multímetro PCE-UT 23. Se calentó el horno a 850°C y se midió la temperatura del horno en la parte central del tubo interno obteniendo un valor de 840°C a lo largo de 10 cm hacia cada uno de los extremos, obtenido así un error del 1.17% en una zona de aproximadamente 20 cm de largo.

El calentador que envuelve al tubo de transporte se calentó a 225°C, experimentando una variación de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  lo que equivale a un error del  $\pm 1.3\%$ . El control automático de temperatura mostro una variación máxima de hasta 3°C manteniendo la temperatura interna del contenedor de los precursores en un intervalo de 212 a 218°C los que equivale a un error de  $\pm 1.39\%$ .

Para determinar la precisión del flujo, primero se verificó la ausencia de fugas en cualquier sección del sistema, propiciando que la totalidad del gas saliera por manguera de salida del sistema (9). Una vez verificado el sello del sistema, se puso un flujo de 100ml/min marcado por el medidor de bola. La manguera de salida se conectó a un recipiente de 100 ml lleno de agua. Una vez encendido el flujo se cronometro un minuto y el gas expulsado sustituyo paulatinamente el volumen de agua dentro del recipiente de 100 ml. Pasado un minuto se observo que el N<sub>2</sub> lleno en su totalidad el recipiente hasta llegar aproximadamente a la

marca de los 100 ml. El recipiente está marcado por la empresa de fabricación con error máximo del  $\pm 5\%$ .

De este modo, los errores pueden considerarse pequeños, dándonos una excelente confianza en el control de los diversos parámetros y garantizar la reproducibilidad de las condiciones de fabricación. Es importante recalcar que el proceso de calibración se repitió varias veces durante todo el proceso de fabricación para garantizar el funcionamiento del equipo.

### 3.3.5. Proceso de fabricación

El proceso de la fabricación se inició con la limpieza del tubo interno del horno con una gasa bañada en metanol, para eliminar la mayor cantidad de suciedad adherida al tubo procedente del ambiente. Se pesó 0.95g de Alcanfor y 0.05g de Ferroceno. Ambas sustancias precursoras se mezclaron y se colocaron en el tubo contenedor marcado con el 3c en la Fig. 3.3, ambos químicos se encontraban en estado sólido en forma de polvo y su morfología y fórmula química se muestra en la Fig. 3.5.

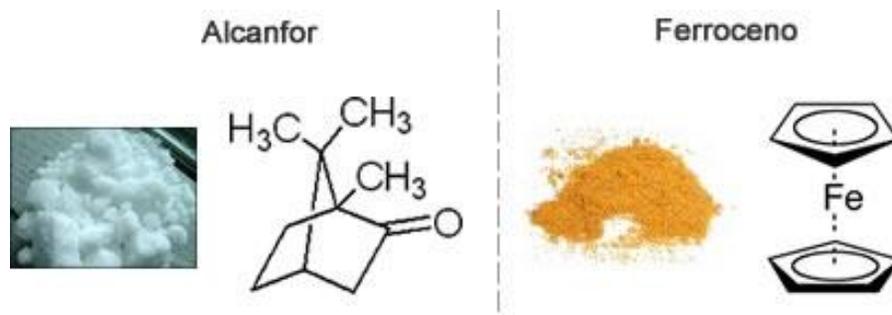


Fig. 3.5. Morfología y fórmula química de los precursores.

Se introdujo un sustrato de silicio en la parte central del tubo interno como se muestra en el número 11 de la Fig. 3.1. Posteriormente el sistema se selló para verificar la existencia de fugas y la limpieza del tubo interno. Para esto, se inyectó un flujo de 20 ml/min de gas de nitrógeno. El flujo tuvo por objetivo la evacuación impurezas provenientes del ambiente, tales como, hidrocarburos, vapor de agua y polvo. Además, con un flujo tan pequeño fue más fácil identificar si el sistema tenía fuga en alguna sección.

Una vez que se verificó que el sistema no tenía fugas y que el tubo interno estaba limpio, el horno se calentó paulatinamente. La temperatura inicial del horno fue de alrededor de 25°C y se programó para que se calentara gradualmente durante 40 min hasta alcanzar 850°C. De manera simultánea, la temperatura del contenedor de los precursores se elevó a 160°C para fundir la mezcla de alcanfor y ferroceno y generar una solución homogénea. El tubo de transporte también fue calentado gradualmente hasta llegar a 225°C.

Cuando el horno alcanzó 850°C el flujo de nitrógeno se aumentó a 100 ml/min y la temperatura del contenedor de los precursores se elevó a 215°C para comenzar la evaporación y transporte de la solución a la parte central del horno.

Después de permanecer el horno a 850°C durante 90 min todos los sistemas se apagaron, verificando que la totalidad de la solución de los precursores haya sido evaporada. Si la solución no fue completamente evaporada el sistema permaneció encendido durante 30 min adicionales. Posteriormente, se encendieron los ventiladores para acelerar el enfriamiento del horno y poder extraer el depósito. Cuando la temperatura del horno llegó a ser menor a 200°C el sistema se abrió por el extremo de la salida de los gases para aumentar aún más la velocidad de enfriamiento y liberar los gases acumulados dentro del tubo.

Es de vital importancia señalar que durante el proceso de fabricación y la extracción de la muestra, es indispensable el uso de equipo de seguridad (mascarilla, guantes y bata), dado que existen estudios que muestran que la inhalación de nanomateriales como los NTCs es dañina para la salud [94].

Una vez enfriado el horno, se extrajo el sustrato que contiene el depósito de nanotubos de carbón para su posterior caracterización. Se observó que en las paredes internas del tubo cerca del sustrato había depósito en forma de polvo, el cual también se recolectó para realizar su caracterización.

### 3.4. Caracterización de los MWCNTS sin purificación

#### 3.4.1. Preparación de las muestras

Las muestras se prepararon por diferentes procesos, los cuales se describen en las secciones 3.4.2 a 3.4.5. A continuación se describen los equipos utilizados para la preparación de las muestras.

#### Baño sónico

Se aplicó un baño sónico para la pulverización y dispersión de las muestras en solución. Éste sistema transforma la corriente eléctrica alterna de baja frecuencia en vibraciones sonoras de alta frecuencia de 42 kHz, por medio de un transductor piezoeléctrico. El transductor genera vibraciones sinusoidales que promueven la formación y el violento colapso de pequeñas burbujas dentro de su recipiente contenedor de agua. Estas implosiones golpean todas las superficies con las que la solución se pone en contacto, propiciando así limpieza, pulverización o dispersión de la muestra. En este proceso se utilizó un sistema de baño sónico de la marca Cole-Parmer modelo 8891 mostrado en la Fig. 3.6, el cual consiste de una tina de agua fabricada de acero inoxidable 304 con 1000 ml de capacidad.



Fig. 3.6. Aparato de baño sónico

## Balanza

Para pesar las muestras se utilizó una balanza de la marca METTLER TOLEDO modelo AB104-S/FACT. Este instrumento cuenta con una pantalla digital para el despliegue del peso. La Tabla 3.4 muestra las características completas de la balanza y la Fig. 3.7 ejemplifica su imagen.

Tabla 3.4. Características de la balanza METTLER TOLEDO

Detalle	Valor
Capacidad máxima	110 g
Precisión	0.1 mg
Linealidad	0.2 mg
Repetitividad	0.1 mg
Sensibilidad (deriva de temperatura)	2.5 ppm/°C
Tamaño del platillo para pesar	∅ 80 mm
Tiempo de estabilización (típico)	3.5 s
Ajuste con pesas externas	100 g
Dimensiones	245x321x344 mm (An x Fo x Al)
Altura libre sobre el platillo	237 mm



Fig. 3.7. Balanza METTLER TOLEDO

### 3.4.2. Caracterización por análisis de TGA

Los depósitos se analizaron por la técnica de TGA para determinar su pureza, estabilidad térmica, punto de oxidación y composición. Para el proceso de caracterización se pesó 10 mg del depósito del sustrato y 10 mg del depósito en polvo. Las muestras fueron analizadas por el equipo TGA Q5000IR de la marca TA Instruments del IIM de la UNAM, mostrado en la Fig. 3.8. Los resultados obtenidos se procesaron y analizaron con el software OriginPro 8 SR0 de la marca OriginLab Corporation y con el software Universal Analysis 2000 de la marca TA Instruments.



Fig. 3.8. Equipo TGA Q5000IR TA Instruments del IIM de la UNAM.

### 3.4.3. Caracterización por Microscopía óptica

El objetivo de este análisis fue comprobar la existencia de estructuras alargadas, para estimar de manera rápida la existencia de NTCs en el depósito, además de determinar las dimensiones y pureza de estas estructuras. Para preparar las muestras se tomó 0.2 mg del depósito del sustrato, se mezcló con 25 ml de acetona y se dispersó por baño sónico durante 60 min. Con una jeringa se extrajo una porción de líquido de la suspensión y se depositaron 2 gotas en pedazos de vidrio de 2.5 x 3.5 cm para su análisis con el microscopio óptico. Este mismo proceso se efectuó con 0.2 mg del depósito en polvo. Las muestras se

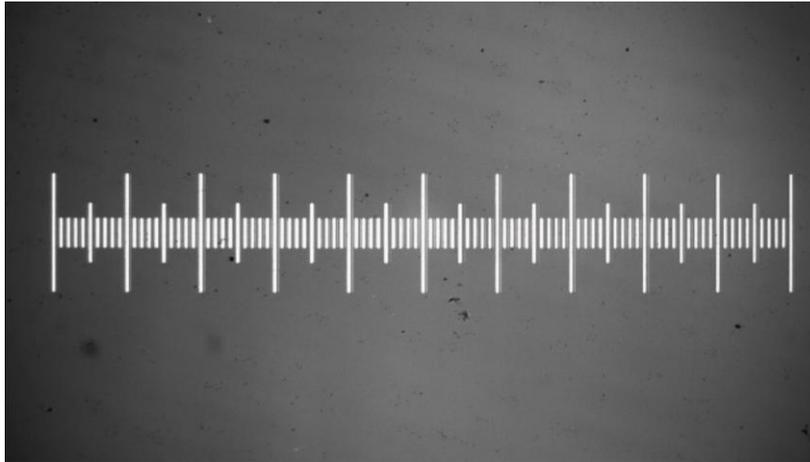
analizaron con el microscopio MXT30-UL de la marca Matsuzawa del Laboratorio de PLANAMAT del IIM de la UNAM presentado en la Fig. 3.9. Las fotografías fueron tomadas con la cámara para microscopio óptico CMEX-5000 de la marca EUROMEX y para la captura y procesamiento de las fotografías se utilizó el software IMAGE FOCUS 2.0 de la misma marca de la cámara.



**Fig. 3.9. Microscopio MXT30-UL Matsuzawa y cámara CMEX-5000 del Laboratorio PLANAMAT del IIM de la UNAM.**

#### **3.4.3.1. Calibración de la cámara**

El microscopio posee dos objetivos diferentes, uno con aumento de 10X y otro con un aumento de 100X. Para obtener las fotografías con las escalas numéricas correctas, fue necesario hacer una calibración previa de la cámara. Para esto se tomaron dos fotografías de un patrón de distancias conocido, mostrado en la Fig. 3.10. El patrón está formado por 10 divisiones principales separadas por 100  $\mu\text{m}$  de separación, los cuales a su vez están divididas en 10 divisiones de 10  $\mu\text{m}$  cada una.



**Fig. 3.10. Patrón de calibración de la cámara CMEX-5000.**

Para calibrar se toma una imagen a un aumento de 10X y selecciona una distancia conocida del patrón y se guarda. Después, se repite el mismo procedimiento con el objetivo de 100X y se guarda la imagen. Con ayuda de las dos imágenes el software obtiene la proporción entre pixeles y  $\mu\text{m}$ , para de aquí en adelante colocar la escala correcta en cada imagen tomada.

#### **3.4.4. Caracterización por SEM**

El propósito de este análisis es comprobar la existencia de estructuras alargadas, observar su morfología y dimensiones. Además, el análisis permite evaluar la pureza de la muestra e identificar el tipo de las impurezas presentes. Debido a la facilidad del equipo, es posible observar diferente tipos y tamaños de muestras, excepto en solución. Para el análisis del material se utilizó el microscopio JSM-7600F de la marca JEOL del IIM de la UNAM, mostrado en la Fig. 3.11.

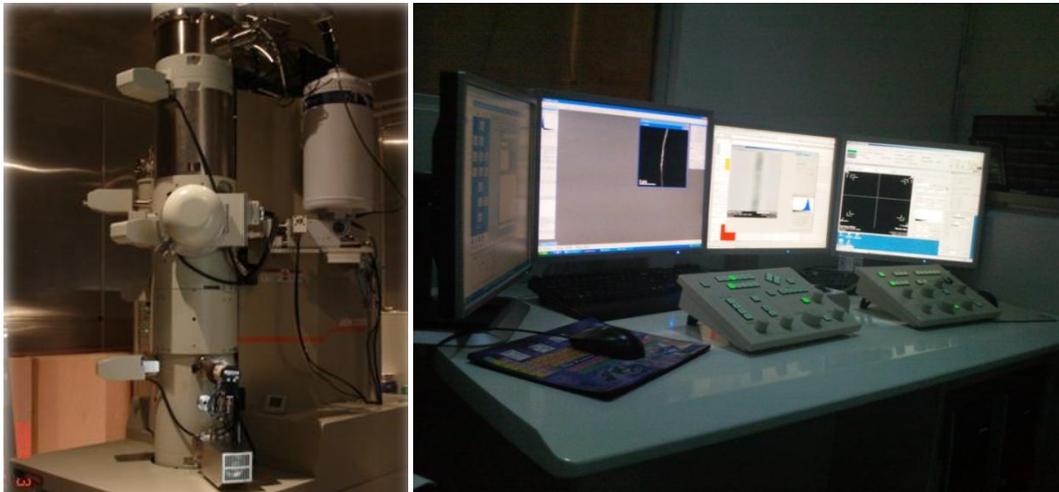


**Fig. 3.11. Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo del IIM de la UNAM**

### **3.4.5. Caracterización por TEM**

El propósito de este análisis fue comprobar la existencia de MWCNTs, determinar su cristalinidad y pureza. Con una jeringa se extrajo una porción de líquido de la suspensión obtenida en la sección 3.4.3 y se depositaron 2 gotas sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono de la marca Ted Pella Type-A 300 MESH para ser analizadas en TEM. Este mismo proceso se efectuó con la suspensión del depósito en polvo.

Debido que no se contaba con el equipo necesario para realizar la caracterización de las estructuras en el IIM fue necesario llevar a analizar las muestras al Laboratorio Nacional de Nanotecnología (NaNoTech) del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) ubicado en la ciudad de Chihuahua en el estado de Chihuahua. Las muestras se analizaron con el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo, JEM-2200F, del mostrado en la Fig. 3.12. Las imágenes adquiridas se procesaron y analizaron con el software DigitalMicrograph 2.0 elaborado por la empresa Gatan Inc.



**Fig. 3.12. TEM de emisión de campo del NaNoTech, CIMAV.**

#### **3.4.6. Caracterización por espectroscopia RAMAN**

El objetivo de este análisis fue determinar la estructura atómica y pureza de los depósitos. Se tomó 4 ml de la suspensión de nanotubos del sustrato obtenida en la sección 3.4.3 y se depositaron en pedazos de vidrio de 2.5 x 3.5 cm para su análisis con el microscopía óptica. Este mismo proceso se aplicó a la suspensión del depósito en polvo.

Debido a que en el IIM no se contaba con el equipo de análisis para esta técnica, fue necesario llevar las muestras a analizar al Laboratorio anexo de Ciencias Ambientales del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) ubicado en la ciudad de Toluca en el Estado de México. El equipo utilizado para el análisis fue el microscopio confocal de Raman LabRAM HR de la marca HORIBA, mostrado en al Fig. 3.13. Los espectros proporcionados por el equipo se procesaron y analizaron con el software OriginPro 8 SR0 elaborado por la empresa OriginLab Corporation.



**Fig. 3.13. Microscopio confocal de Raman del laboratorio anexo de Ciencias Ambientales del ININ**

# Capítulo 4

---

## Purificación de los nanotubos de carbono de paredes múltiples

En este capítulo se describirán los métodos y el proceso de purificación usados para la eliminación de impurezas de los MWCNTs obtenidos en el laboratorio. La finalidad de esta sección fue determinar la eficiencia de purificación de los mejores y más baratos métodos reportados en la literatura.

#### **4.1. Introducción**

Como se observó en el análisis bibliográfico, existen varios métodos para purificar los NTCs, sin embargo, no todos son aplicables en la purificación de los MWCNTs obtenidos por el método de CVD. Esto se debe a las características de los nanotubos obtenidos por este método. Además, el costo de determinados equipos y sustancias químicas encarecen algunos de estos métodos, por lo cual no son fácilmente utilizados. Por esta razón, es fundamental la investigación bibliográfica, la experimentación y la comparación de los métodos más eficientes reportados en la literatura, con la finalidad de seleccionar el método más factible.

Como se mencionó en el Capítulo 2, los métodos de purificación se pueden dividir en varios métodos químicos y físicos, pero se observó que para obtener mejores resultados en la mayoría de las publicaciones se combinan varios de estos métodos. Como ejemplo de esto, se tiene la utilización del método de oxidación por agentes gaseosos o líquidos, la cual remueve en gran medida las impurezas de carbono. Sin embargo, su efectividad está limitada por su incapacidad de eliminar las impurezas metálicas. Es por esta razón, que este método se combina con el de reacción ácida. El material purificado se puede filtrar o centrifugar con la finalidad de eliminar impurezas generadas por los químicos utilizados en el proceso de purificación. En lugar de usar el filtrado o centrifugado el material se puede someter a un tratamiento térmico con el fin de evaporar las impurezas restantes o adicionales. Por otra parte, el material obtenido de cada uno de los procesos se puede lavar con agua destilada, desionizada o alcohol con el mismo objetivo de limpiar.

La selección de la combinación factible de los métodos la definirán los objetivos del investigador, por las características del material obtenido y por sus aplicaciones.

#### **4.2. Selección del método de purificación**

La tabla 4.1 muestra las ventajas y desventajas de los métodos, así como las impurezas que son removidas. El costo de cada método está basado en la complejidad del equipo utilizado, el número y el tipo de los reactivos, las temperaturas de trabajo, el tiempo completo del proceso y en el porcentaje de material obtenido. En las publicaciones revisadas no se encontraron los porcentajes de la pureza de las muestras obtenidas por

diferentes métodos. Por lo cual, en esta investigación fue necesario evaluar la pureza de las muestras con base en las imágenes de SEM y TEM mostradas por cada uno de los autores, para poder hacer una comparación entre estos métodos y determinar el método más factible para esta investigación. Con base en la tabla 4.1 y el capítulo 2, a continuación se realiza un análisis de los diferentes métodos para seleccionar el más factible.

El método de oxidación selectiva por aire (OS-Aire) es un método eficiente y de bajo costo, pues proporciona muestras con pureza mayor al 90% sin requerir de químicos complejos ni de temperaturas superiores a los 500°C. Su deficiencia principal es la incapacidad de remover impurezas metálicas, haciéndolo un método insuficiente. Por otro lado, se observa que el tratamiento por HCl es un método eficiente en la remoción de NPMs, además de ser de bajo costo y los daños estructurales e impurezas añadidas a los NTCs son mínimos. Pero en este caso, precisamente su problema es no poder remover las impurezas de carbono. De esta manera se observa que, al conjugar ambos procesos da como resultado muestras de excelente pureza. La adhesión de impurezas al final de proceso es muy baja y los daños estructurales a los NTCs son mínimos. La única desventaja de esta combinación es su moderada eficiencia para remover las NPMs encapsuladas por los NTCs, aunque el porcentaje de estos residuos son mínimos.

El tratamiento por HNO<sub>3</sub> es un proceso muy agresivo para NTCs con baja cristalinidad. Como se mencionó con anterioridad, los MWCNTs obtenidos en esta investigación por CVD son nanotubos de baja cristalinidad, es por esto que todo aquel proceso que involucre la utilización de HNO<sub>3</sub> implicaría cambios en la morfología y estructura de los NTCs, como el tratamiento con HNO<sub>3</sub>, el tratamiento con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el tratamiento con HNO<sub>3</sub>, HCl y OS-Aire.

El tratamiento por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es un buen método para la eliminación de NPMs, aunque su eficiencia no es tan buena en la eliminación de impurezas de carbono. Sin embargo, el efecto de esta combinación sobre los NTCs de baja cristalinidad es similar que el HNO<sub>3</sub>. Provoca un rompimiento de la longitud de los MWCNTs, así como daños estructurales considerables sobre sus paredes.

El uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un método no agresivo para la purificación de nanotubos porque elimina eficientemente las impurezas de carbono, pero la falta de un tratamiento ácido podría ser la razón por la cual no es tan eficiente en la remoción de metales. De este modo, aunque el porcentaje de impurezas añadidas al final del proceso es mínimo y el cambio de la estructura también es poco, la falta de efectividad para eliminar las NPMs es una limitante importante en el método.

En el caso del tratamiento por  $\text{H}_2\text{O}_2$  en conjunto con  $\text{HCl}$  se ha mostrado una excelente eficiencia en la eliminación de NPMs e impurezas de carbono. Su efectividad se basa en la oxidación propiciada por el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la subsecuente liberación de las NPMs encapsuladas en las puntas y en las paredes externas de los NTCs, permitiendo de este modo la eliminación de los metales por efecto del ácido. Aun cuando la pérdida de material es cercana al 80 %wt, en el peor de los casos, la pureza de las muestras se reportó superior al 90%, tanto en metales como en impurezas de carbono. Además, el porcentaje de impurezas añadidas es muy bajo, al igual que su costo y los daños estructurales a los nanotubos.

El tratamiento a altas temperaturas es el método más eficiente para la remoción de NPMs, sin importar su localización y porcentaje. La eficiencia del proceso está ligada directamente a que la temperatura de sublimación de metal no sea mayor a la del grafeno. Es esta característica en la que radica su principal desventaja, pues si la temperatura alcanzada en el horno es mayor a la temperatura de degradación del carbono, se corre el riesgo de consumir la muestra. A pesar de que la pureza es muy cercana al 100%, la utilización de sistemas de vacío y temperaturas superiores a los  $1300^\circ\text{C}$  lo hacen un método de costo elevado. A su favor se puede mencionar que aumenta la estabilidad térmica y por ello podría pensarse como un sistema complementario a un proceso de oxidación en fase gas o líquida.

Por último tanto los métodos físicos de centrifugado y filtrado se pueden pensar como un paso adicional en cada uno de los procesos de purificación, para remover impurezas adheridas en el método o para aumentar la pureza del proceso. Esto es con base en las grandes limitantes que se ambos presentan, tanto en tamaño de impurezas capaces de remover como el tiempo invertido en ambos.

Tabla 4.1. Diferentes tipos de métodos de purificación

MÉTODO	IMPUREZAS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<b>Oxidación en fase gaseosa por aire (O-Aire)</b>	Carbono amorfo	<p>Baja toxicidad</p> <p>Bajo costo</p> <p>Pureza de los muestras del 80 al 90% con respecto a carbono amorfo.</p> <p>Pocos daños a NTCs de baja cristalinidad</p>	<p>Aumenta algunos defectos estructurales</p> <p>Nula eliminación de las impurezas metálicas</p> <p>Perdida de material del 40 a 99% del peso inicial</p>
<b>Tratamiento por HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Carbono amorfo, NPMs	<p>Baja toxicidad</p> <p>Costo medio</p> <p>Buena eliminación de impurezas de carbono y metálicas</p>	<p>Cambios en la estructura de los NTCs de baja cristalinidad</p> <p>Adhesión a las paredes de los NTCs de grupos -COOH o -SO<sub>3</sub>H</p>
<b>Tratamiento por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Carbono amorfo y NPMs	<p>Bajo costo</p> <p>Baja toxicidad</p> <p>Buena eliminación de impurezas metálicas y eliminación moderada de impurezas de carbono</p>	<p>Daños estructurales considerables sobre los NTCs</p> <p>Rompimiento de los mismos en longitudes menores</p> <p>Cambios visibles en la morfología de los nanotubos</p> <p>Adhesión de impurezas de oxígeno de aproximadamente 9 %wt</p>

<b>MÉTODO</b>	<b>IMPUREZAS</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>Tratamiento por NH<sub>4</sub>OH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Carbono amorfo y NPMs	Costo medio Baja toxicidad Excelente eliminación de impurezas de carbono Cambios mínimos o nulos en la morfología y estructura de los NTCs	Adhesión de impurezas de oxígeno de aproximadamente 3 %wt Baja eficiencia en la remoción de NPMs
<b>Tratamiento por HNO<sub>3</sub></b>	Carbono amorfo y NPMs	Baja Toxicidad Bajo costo Excelente eliminación de impurezas metálicas y de carbono	Daños estructurales considerables sobre los NTCs Rompimiento de los mismos en longitudes menores Adherencia de impurezas de oxígeno de hasta 28 %wt
<b>Tratamiento por HCl</b>	NPMs	Bajo costo Baja toxicidad Eficiente eliminación de impurezas metálicas Daños estructurales mínimos o nulos en los NTCs	Eficiencia limitada en la remoción de impurezas de carbono Adherencia de impurezas de oxígeno de hasta 3 %wt

<b>MÉTODO</b>	<b>IMPUREZAS</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>Tratamiento por HNO<sub>3</sub>, HCl y O-Aire</b>	Carbono amorfo, NPCs, NPMs	<p>Costo medio</p> <p>Eficiente en la eliminación de carbono amorfo, NPCs y una pureza de entre 96 al 98% de NPMs</p> <p>Prácticamente una adhesión nula de impurezas</p>	Daños estructurales a los NTCs con baja cristalinidad
<b>O-Aire y tratamiento por HCl</b>	Carbono amorfo y NPMs	<p>Bajo costo</p> <p>Baja toxicidad</p> <p>Buena eliminación de las carbono amorfo y impurezas metálicas expuestas</p> <p>Baja adhesión de impurezas</p> <p>Pocos daños estructurales en los NTCs</p>	<p>Deficiente en la eliminación de NPMs encapsuladas por los NTCs</p> <p>Perdida de material superior al 40%</p>
<b>Tratamiento por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl</b>	Carbono amorfo y NPMs	<p>Bajo costo</p> <p>Baja toxicidad</p> <p>Pureza superior al 90%</p> <p>Eficiente en la eliminación de impurezas metálicas, incluso las encapsuladas por los NTCs</p> <p>Daños en la morfología y estructurales mínimos o nulos en los NTCs</p>	<p>Adhesión de impurezas de alrededor del 8 %wt</p> <p>Perdida del material del 50 al 80 %wt</p>

<b>MÉTODO</b>	<b>IMPUREZAS</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>Filtración</b>	Partículas de gran tamaño	Bajo costo Toxicidad nula Eliminación de impurezas de gran tamaño Daños nulos en la morfología y estructura de los NTCs	Posible adhesión de impurezas del material del filtro Tapado del filtro Pérdida de material adherido al filtro
<b>Centrifugado</b>	Partículas de gran tamaño	Bajo costo Toxicidad nula Eliminación de impurezas de gran tamaño Daños nulos en la morfología y estructura de los NTCs	Eliminación de NTCs a los cuales se encuentran adheridas impurezas pesadas y/o conglomerados de NTCs
<b>Tratamiento térmico a altas temperaturas</b>	Carbono amorfo, NPCs, NPMs	Baja toxicidad Eliminación eficiente de impurezas metálicas Pureza superior al 99% Daños mínimos en la morfología y estructura de los NTCs Aumento de la cristalinidad y eliminación de defectos en los NTCs	Costo muy elevado Aumento del diámetro de los NTCs Incapaz de remover estructuras no tubulares de grafeno cristalino La remoción de impurezas de carbono es limitada

Con base en el análisis anterior se decidió probar los dos procesos de purificación más eficientes en la purificación de MWCNTs obtenidos por CVD. Los métodos seleccionados son: Tratamiento por OS-Aire y HCl y el tratamiento por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl, los cuales son descritos con mayor detalle en las secciones siguientes.

### **4.3. Pre-tratamiento físico-químico de las muestras**

Antes de someter las muestras a los procesos de purificación se les aplicó un pre-tratamiento físico-químico para favorecer la efectividad de cada método. Con base en la caracterización previa del material, mostrada con mayor detalle en capítulo de resultados, se mezclaron 30 mg de nanotubos en 25 ml acetona para la OS-Aire o 25 ml de agua desionizada para la oxidación en fase líquida. La finalidad de este proceso fue desprender la mayor cantidad de carbono amorfo de los nanotubos y dispersarlos lo mejor posible para evitar la presencia de conglomerados de gran tamaño. Para lograrlo, la mezcla se sometió a 60 minutos de baño sónico, tiempo que fue seleccionado del trabajo de Yu y colaboradores [95] donde se afirma que un tiempo mayor a este implica fractura de los MWCNTs y un daño severo a la estructura.

#### **Baño sónico**

Se aplicó un baño sónico para la pulverización y dispersión de las muestras en solución. El aparato utilizado fue Cole-Parmer modelo 8891, el cual se describió a detalle en la sección 3.4.1 del capítulo 3.

#### **Balanza**

Para pesar las muestras se utilizó una balanza de la marca METTLER TOLEDO modelo AB104-S/FACT, la cual se describió a detalle en la sección 3.4.1 del capítulo 3.

## 4.4. Método de oxidación selectiva por Aire y tratamiento con HCl

### 4.4.1. Sistema utilizado

La Fig. 4.1 muestra el diagrama esquemático del sistema utilizado y la Fig. 4.2 su fotografía. El sistema consta de un horno de tubo (1) con un tubo interno de alúmina (2). En el extremo derecho del tubo interno se encuentra la entrada del aire. La cantidad de aire introducido se midió con un medidor de flujo (3). El aire es tomado de una tubería de aire presurizado (4). En el extremo izquierdo del tubo interno se encuentra la salida de los gases (5).

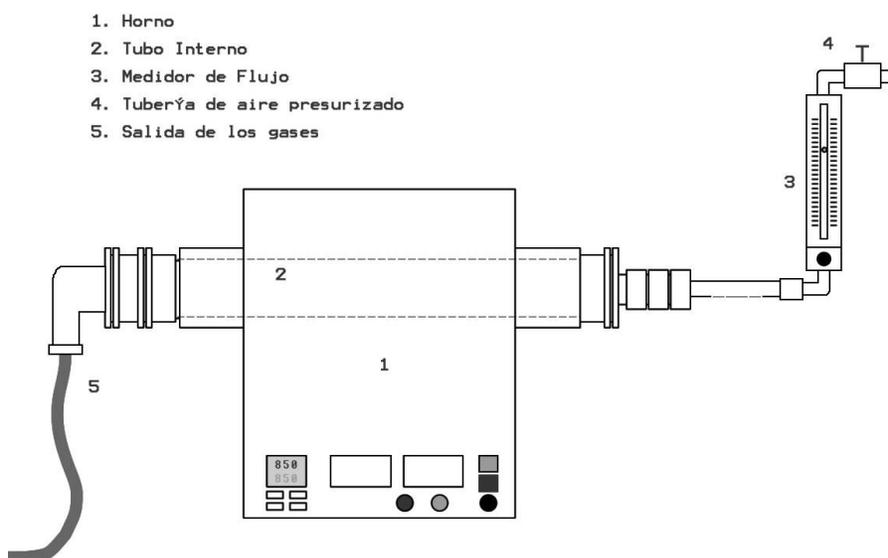


Fig. 4.1. Diagrama esquemático del sistema de oxidación por aire



Fig. 4.2. Fotografía del sistema de oxidación (Laboratorio PLASNAMAT IIM UNAM)

#### **4.4.2. Descripción de la instrumentación y el equipo**

##### **Horno de tubo (1)**

El horno de tubo es de la marca MTI Corporation y el modelo es el GSL 1300x. El cual se describió extensamente en la sección 3.3.2 del capítulo 3.

##### **Tubo interno (2)**

El tubo interno del horno está fabricado de alúmina, un material resistente a las altas temperaturas pues su punto de fusión es alrededor de los 2000°C. Las dimensiones del tubo son 34.8 mm de diámetro interno, 41.7 mm de diámetro externo y una longitud de 70 cm.

##### **Medidor de flujo (3)**

El medidor de flujo es un instrumento para medir el flujo de gas que es introducido al tubo interno. El medidor utilizado fue un medidor de bola de la marca MATHESON, modelo 610A. La escala de medición es de 0 a 100 ml/min, definida para aire a 21°C a 1 atm de presión. La calibración de este instrumento se mostró en el capítulo anterior.

##### **Toma de aire (4)**

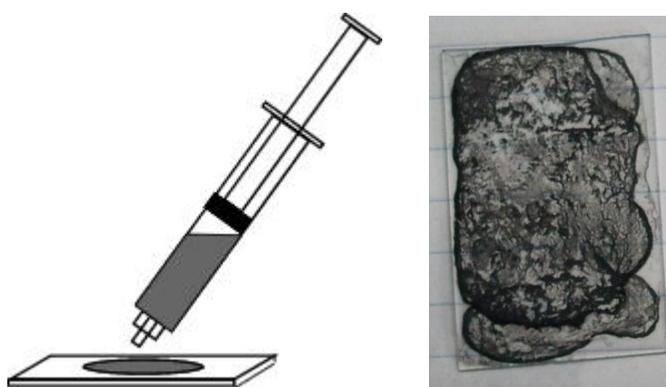
El aire utilizado fue tomado de la tubería de aire presurizado, proporcionada para cada laboratorio. La presión del aire dentro de la tubería fue de 6.6 kg/cm<sup>2</sup>, con una variación mínima de 0.2 kg/cm<sup>2</sup> a los largo del proceso.

##### **Salida de los gases (5)**

La salida de los gases está colocada en el lado izquierdo del horno. Los gases de salida son confinados a un recipiente de 1000 ml de agua con los siguientes fines: notar la existencia de fugas en el sistema, evitar la aspiración directa de los gases originados en el proceso y propiciar la descomposición de los mismos.

#### 4.4.3. Proceso de purificación por O-Aire y HCl

Posterior al pre-tratamiento descrito en la sección 4.3, los nanotubos se depositaron en soportes de vidrio de 2.5 x 7.5 cm por medio de goteo con una jeringa. Para hacer más rápido el proceso de goteo, el vidrio se mantuvo a una temperatura de 70°C. El propósito del depósito por goteo fue obtener una dispersión uniforme del material sobre la superficie del vidrio para que la mayor cantidad de material tenga contacto con el oxígeno durante el proceso de oxidación. La Fig. 4.3 muestra el depósito de los MWCNTs colocados sobre el vidrio.



**Fig. 4.3. Deposito de MWCNTs en soportes de vidrio**

El tubo interno del horno, marcado con el numero (2) en la Fig. 4.1 se limpió con ayuda de una gasa y etanol para remover la mayor cantidad de impurezas procedentes del ambiente. El soporte de vidrio con el material se introdujo en la parte central del tubo interno, para posteriormente sellar el sistema. La muestra se calentó en el horno a 520°C y el medidor de flujo se reguló (4) hasta alcanzar un flujo de 40 ml/min de aire. Para la determinación de esta temperatura y flujo se requirió hacer un análisis oxidación previo de los MWCNTs mostrado detalladamente en el capítulo de resultados. La finalidad del flujo de aire fue aumentar la cantidad de oxígeno disponible para el proceso de oxidación. La oxidación se realizó en cuatro diferentes corridas variando el tiempo del proceso, a 30 min, 1.5 hrs, 3.5 hrs y 5 hrs., para de determinar el tiempo necesario de oxidación de los MWCNTs. Este proceso se repitió tres veces para cada temperatura bajo las mismas condiciones. Algunas

de estas temperaturas se tomaron de la literatura y otras fueron definidas por el análisis de las muestras.

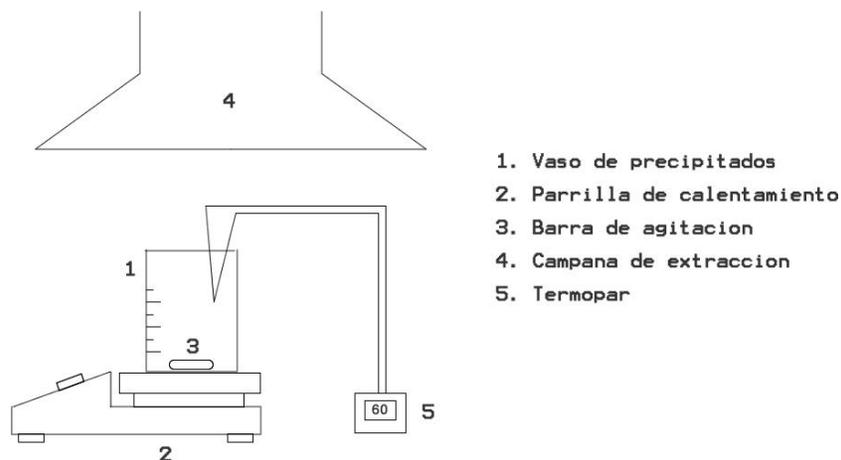
El material restante extraído del horno se pesó y se removió del vidrio para su posterior análisis y tratamiento con ácido. El material en polvo se mezcló en un vaso de precipitados con 100 ml de HCl (J. T. Baker, 9535-05) al 38%, el cual se agitó durante un minuto en el baño sónico y se dejó reposar durante 24 hrs.

Concluido el tiempo, se extrajo con una jeringa la mayor parte de ácido y se agregó 100 ml de agua desionizada para lavar los nanotubos y neutralizar el HCl. Nuevamente se extrajo el líquido excedente dejando la porción sólida en el frasco. Por último, se agregó 100 ml de alcohol etílico para neutralizar por completo los restos de ácido adherido a los MWCNTs. El material restante nuevamente se depositó en un soporte de vidrio a 70°C por medio de goteo con una jeringa para su secado final. Una vez colocado todo el material en el vidrio, se elevó la temperatura de éste a 120°C durante 30 min. Transcurrido el tiempo, se removieron los MWCNTs del vidrio para su caracterización.

#### **4.5. Método de oxidación selectiva en fase líquida por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tratamiento con HCl**

##### **4.5.1. Sistema utilizado**

El sistema principal utilizado en el proceso de purificación esta descrito en la Fig. 4.4 y la Fig. 4.5 muestra su fotografía. El sistema está formado por un vaso de precipitados (1), colocado encima de una parrilla de calentamiento (2) y dentro del vaso se encuentra una barra de agitación (3). Todo el aparato se encontraba dentro de una campana de extracción (4) de gases. La temperatura es monitoreada con un termopar (5) colocado en el interior del vaso de precipitados.



**Fig. 4.4. Diagrama esquemático del sistema de OS en fase líquida**



**Fig. 4.5. Fotografía del sistema de oxidación OS en fase líquida**

#### **4.5.2. Descripción de la instrumentación y el equipo**

##### **Vaso de precipitados (1)**

El contenedor de la solución que se utilizó en el proceso de purificación fue un vaso de precipitados de PYREX de 500 ml  $\pm 5\%$ .

### **Parrilla de calentamiento (2)**

La parrilla que se utilizó para el calentamiento y agitación de la muestra es de la marca CIMAREC Barnstead Thermolyne. La parrilla consta de una superficie de cerámica de 10.8 cm X 10.8 cm para el calentamiento, con un intervalo de temperaturas de 5 a 540°C. La temperatura se despliega por medio de una pantalla. Adicionalmente, la parrilla consta de un regulador de campo magnético que se utilizó para girar la barra de agitación con un intervalo de giro de 0 a 12000 rpm.

### **Barra de agitación (3)**

La barra de agitación es una barra magnética cubierta de teflón de 5 cm de longitud y que se usó para agitar la mezcla colocada dentro del vaso de precipitados. La barra se mueve por acción de campo magnético generado por la parrilla.

### **Campana de extracción (4)**

Con la finalidad de evitar la inhalación de los gases desprendidos durante el proceso, el sistema se colocó debajo de una campana de extracción de gases. La campana succionó el aire del entorno para expulsar de forma segura y lejos de cualquier persona.

### **Termopar (5)**

Para el monitoreo de la temperatura de la solución se utilizó un termopar tipo K colocado dentro del vaso de precipitados.

#### **4.5.3. Proceso de purificación por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl**

Para este método de purificación se utilizaron dos diferentes tratamientos. En el primero se incluyó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al inicio del proceso y después de dos horas se añadió el HCl, mientras que en el segundo tratamiento se combinaron H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl al inicio del proceso.

### **Tratamiento 1 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl separados):**

La suspensión de MWCNTs y agua desionizada obtenida del pre-tratamiento se colocó en el vaso de precipitados. A éste se agregaron 160 ml de agua oxigenada, que contenía 3.5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, esta mezcla se agitó a 6000 rpm por 2 hrs a 110°C. Posteriormente, se agregó 100 ml de HCl (de la marca J. T. Baker, 9535-05) al 38% y se dejó reposar durante 12 hrs. Transcurrido este tiempo, se extrajo con una jeringa la mayor parte de la solución líquida y se agregó 100 ml de agua desionizada para lavar los nanotubos. Nuevamente se extrajo el líquido excedente y se añadió 100 ml de alcohol etílico para neutralizar por completo los restos del ácido adherido a los MWCNTs. Finalmente, los nanotubos se depositaron en soportes de vidrio de 2.5 x 7.5 cm por medio de goteo con una jeringa para su secado final. Para hacer más rápido el proceso de goteo, el vidrio se mantuvo a una temperatura de 70°C. Una vez colocado todo el material en el vidrio, se elevó la temperatura de éste a 120°C durante 30 min.

### **Tratamiento 2 (combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl):**

La suspensión de MWCNTs y agua desionizada obtenida del pre-tratamiento se colocó en el vaso de precipitados. Se agregó a los MWCNTs 40 ml de agua oxigenada, la cual contenía 3.5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Al mismo recipiente se añadió 20 ml de HCl (J. T. Baker, 9535-05) al 38%. La mezcla se elevó a una temperatura de 60°C y se agitó por 4 hrs a 6000 rpm. Cada hora, durante la agitación, se agregó 40 ml de agua oxigenada y 20 ml de HCl. Al finalizar las 4 hrs se espero 1 hrs adicional para permitir la completa descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Transcurrida la hora adicional, se extrajo con una jeringa la mayor parte de la solución líquida tratando de evitar extraer el material sólido. Se agregó 100 ml de agua desionizada para lavar los nanotubos. Nuevamente se extrajo el líquido excedente y por último se añadió 100 ml de alcohol etílico para neutralizar por completo los restos de ácido adherido a los MWCNTs. Finalmente, los nanotubos se depositaron en soportes de vidrio de 2.5 x 7.5 cm por medio de goteo con una jeringa para su secado final. Para acelerar la evaporación del alcohol durante el goteo, el vidrio se mantuvo a una temperatura de 70°C.

Una vez colocado todo el material en el vidrio, se elevó la temperatura de este a 120°C y se dejó la muestra durante 30 min.

Con la finalidad de mejorar la pureza de las muestras, estas se sometieron a un tratamiento térmico posterior al proceso de purificación. Este tratamiento consistió en el calentamiento de los MWCNTs a 340°C durante 30 min. Por último, el material del tratamiento 1 y 2 fue removido del vidrio para su caracterización. Siguiendo el procedimiento de caracterización del capítulo 3, los MWCNTs se analizaron después de su purificación con la finalidad de visualizar la diferencia entre los nanotubos no purificados y los purificados.

# Capítulo 5

---

## Diseño y fabricación del conductor eléctrico transparente

En el presente capítulo se mostrará la técnica seleccionada para la fabricación del CETs, además de la selección de los materiales necesarios y el equipo utilizado.

## **5.1. Introducción**

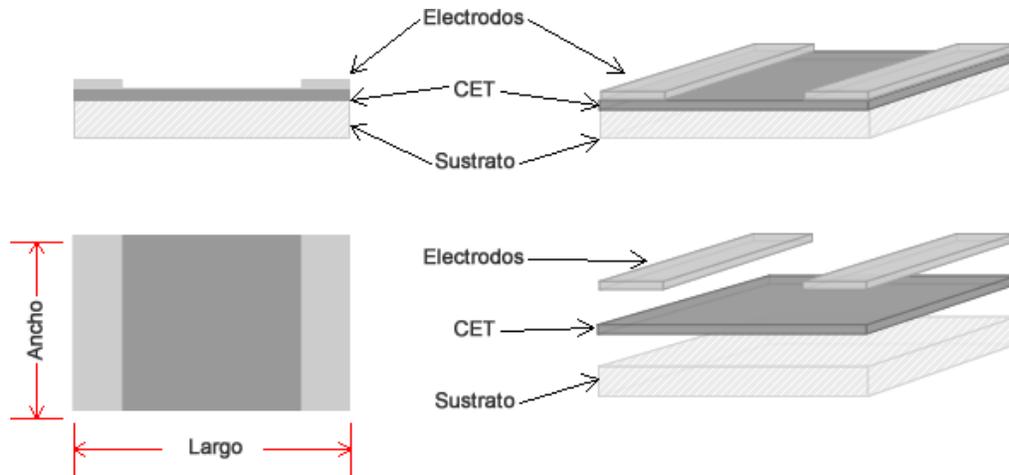
Como se mencionó en el capítulo 1, los conductores eléctricos transparentes son dispositivos ampliamente utilizados en nuevas tecnologías. Una de sus múltiples aplicaciones es como parte de celdas solares. En una celda solar, los CETs se utilizan para el transporte de la carga eléctrica a dispositivos de almacenaje. Las principales características de los CETs es que deben tener una excelente conductividad eléctrica (baja resistencia) y una transparencia aceptable.

En la actualidad, los materiales más usados para la fabricación de CETs son óxidos metálicos semiconductores, como por ejemplo el óxido de Estaño Indio (ITO). El costo de fabricación de este material es elevado debido a su proceso de fabricación. Además la tendencia actual es la elaboración de CETs con materiales flexibles, para lo cual el ITO no es viable porque sufre fractura bajo ciertas deformaciones. Es por esta razón que utilizar compositos conductores a base de MWNTs representa una excelente alternativa para reemplazar al ITO.

## **5.2. Diseño de conductores eléctricos transparentes**

Los CETs son fabricados sobre soportes (sustratos) transparentes y no conductores. Estos sustratos deben servir principalmente como superficie de depósitos, pero también como protección para el depósito. Las dimensiones de los depósitos dependen directamente del dispositivo para el cual serán utilizados.

Para esta investigación se seleccionó vidrio como el material para los sustratos para el depósito de los CETs. La Fig. 5.1 muestra el diagrama esquemático de las capas que forman los depósitos fabricados. Los sustratos eran rectángulos de 2.5 cm de ancho por 3.5 de largo. Para cada caso. Sobre los CETs son colocados dos electrodos de pintura de plata de 0.5 cm de largo y 2.5 cm de ancho, para poder hacer la caracterización eléctrica.



**Fig. 5.1. Diagrama esquemático de las capas de los depósitos**

### **5.3. Fabricación de los conductores eléctricos transparentes**

#### **5.3.1. Selección de la técnica de depósito**

Teniendo en cuenta que el depósito tiene que ser transparente, su espesor debe ser mínimo, a esta clase de depósito se le conoce como película delgada. En la literatura existen diferentes técnicas para la fabricación de películas delgadas, dentro de las más utilizadas se encuentran dos técnicas: spin coating y spray coating.

El spin coating consiste en el depósito, por goteo, de una suspensión o solución sobre una superficie giratoria denominada sustrato. La idea principal es distribuir de manera uniforme la sustancia en la totalidad del sustrato, promovida por la fuerza centrípeta que genera el sustrato en su rápida rotación. El spray coating consiste en el depósito de una suspensión o solución por medio de un sistema de rocío sobre una superficie estática denominada sustrato. El objetivo de ésta técnica es distribuir de manera uniforme la sustancia en la totalidad del sustrato, como resultado del rocío de miles de gotas de tamaño milimétrico.

Si la solución que será depositada es muy espesa o de secado rápido la técnica de spin coating puede llegar a ser ineficiente. Por otra parte, lo que se desea depositar está compuesto por materiales muy pequeños, es decir, de tamaño nanométrico, las gotas rociadas por spray coating pueden contener exceso de material y generar acumulación del

mismo. Es por ésta razón que se decidió utilizar, por primera vez para la generación de CETs a base de MWCNTs, la combinación de ambas técnicas con el objetivo de hacer más eficiente la técnica del depósito.

### **5.3.2. Dispersión de MWCNTs en solución**

Para poder utilizar las técnicas de spin o spray coating es necesario dispersar los nanotubos en una solución a la que se denominara tinta. Para la generación de las tintas típicamente se utilizan surfactantes como el sodio dodecil sulfato (SDS) diluido en agua y mezclado con los nanotubos, aunque existen otras sustancias utilizadas como solventes. Para este trabajo se seleccionó agua desionizada y SDS como primer proceso de dispersión, aunque con base en el análisis mostrado en la sección de resultados, también seleccionaron acetona, alcohol isopropílico y solo agua desionizada como solventes. El objetivo de esta sección es determinar la concentración de MWCNTs y el solvente.

#### **5.3.2.1. Agua desionizada y SDS**

Se mezclaron MWCNTs con SDS manteniendo una proporción de 1:1.5 del peso de cada uno. Esta mezcla se diluyó en agua desionizada de tal forma que el peso del SDS fuera 0.13% del peso total (%wt) de la solución. La mezcla se dispersó durante 50 min por medio de baño sónico y se depósito por spray sobre sustratos de vidrio para su análisis con microscopía óptica.

#### **5.3.2.2. Acetona**

Basados en los resultados de la dispersión se peso una porción de nanotubos y se diluyó en acetona de 99.6% de pureza (Fermont ACS 06015). La muestra se dispersó por medio de baño sónico durante 50 min y se depósito por spray sobre sustratos de vidrio para su análisis con microscopía óptica. Este proceso se probó variando la concentración de MWCNTs.

### **5.3.2.3. Alcohol isopropílico**

Basados en los resultados de la dispersión se pesó una porción de nanotubos y se diluyó en alcohol isopropílico (2-propanol) de 99.8% de pureza (J. T. Baker 9084-18). La muestra se dispersó por medio de baño sónico durante 50 min y se depositó por spray sobre sustratos de vidrio para su análisis con microscopía óptica. Este proceso se probó disminuyendo la concentración de MWCNTs.

### **5.3.2.4. Acetona y polímero no conductor**

Basados en los resultados de la dispersión se pesó una porción de nanotubos y se mezcló con una cantidad de un polímero no conductor (barniz de uñas y acrílico en polvo). Esta mezcla se diluyó en acetona de 99.6% de pureza (Fermont ACS 06015). La mezcla se dispersó por medio de baño sónico y se depositó por spray sobre sustratos de vidrio para su análisis con microscopía óptica. Este proceso se repitió varias veces variando la concentración de polímero, con el objetivo de que el depósito tuviera buena adherencia al sustrato y al mismo tiempo no mostrara un exceso de polímero.

## **5.3.3. Depósito de los MWCNTs por Spray-Spin coating**

### **5.3.3.1. Equipo utilizado para Spray-Spin coating**

El equipo consta de un aerógrafo (1) o pistola de aire, con un recipiente de 25 ml (2) para colocar la tinta. El aerógrafo es alimentado de una toma de aire presurizado (3) del laboratorio. Un soporte universal (4) para fijar el eje de disparo (5) y la distancia de disparo (6) del aerógrafo. La superficie donde se depositará la tinta, llamado sustrato (7), está sujeto de una base giratoria (8) conectada al eje de un motor eléctrico (9). La velocidad de giro del motor eléctrico se controla por medio de una fuente de alimentación conmutable (10). El sustrato y la base giratoria están dentro de un contenedor (11) para evitar contaminar el entorno con el rocío de la tinta y contaminar la muestra. Todo el equipo se encuentra inmerso en una campana de extracción (12) para prevenir la inhalación de los solventes con

nanotubos. La Fig. 5.2 muestra el diagrama esquemático del equipo y la Fig. 5.3 muestra su fotografía.

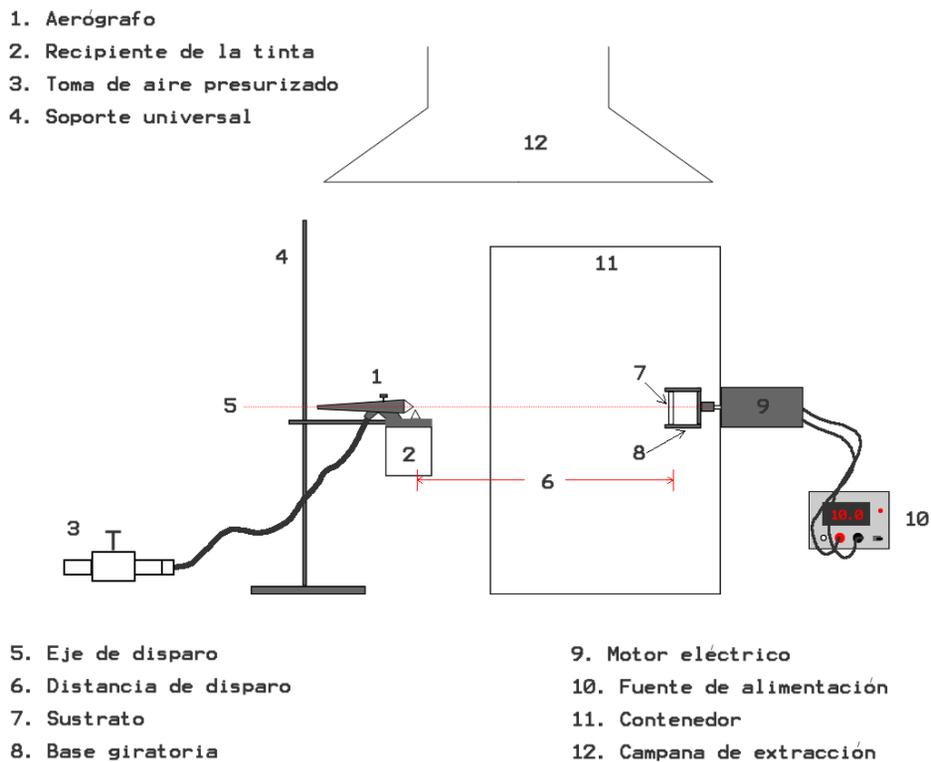


Fig. 5.2. Diagrama esquemático del equipo de depósito



Fig. 5.3. Fotografía del equipo de Spray-Spin coating.

### 5.3.3.2. Descripción de la instrumentación y el equipo

#### **Aerógrafo (1)**

El objetivo de este elemento es el rocío de la tinta en gotas milimétricas sobre la superficie del sustrato. El aerógrafo es de la marca Adir modelo 668, con una presión óptima de trabajo de entre 20 a 30 PSI.

#### **Recipiente (2)**

El recipiente de la tinta es un frasco de 25 ml y de esta forma se midió la cantidad de depósito, en el numero de frascos utilizados.

#### **Eje de disparo (5)**

El orificio de rocío del aerógrafo debió coincidir con el centro del sustrato utilizado para garantizar un depósito uniforme.

#### **Distancia de disparo (6)**

Cada solvente tiene diferentes temperaturas de evaporación, por tal motivo no fue posible utilizar una misma distancia para cada solución. La distancia de disparo ( $dp$ ) se seleccionó para cada solvente en base a un proceso descrito a continuación.

Se tomó 25 ml un determinado solvente y se lleno el recipiente del aerógrafo. Se colocó en la base giratoria un sustrato de vidrio y se fijó inicialmente la  $dp$  a 50 cm de este sustrato. Se comenzó el rocío del solvente, mientras paulatinamente se disminuyó la  $dp$  hasta el punto en el cual se observaba la formación de pequeñas gotas en el sustrato y el escurrimiento paulatino del solvente. Se midió la separación entre la punta del aerógrafo y el sustrato y se le sumó 3 cm para evitar cualquier tipo de acumulación y escurrimiento de solvente. Esta distancia se guardó y se denominó *dp característica del solvente*.

#### **Fuente de alimentación (10)**

Esta fuente se utilizó para variar la velocidad de giró del sustrato, por medio de la variación del voltaje aplicado. La fuente utilizada en este trabajo es de la marca Axis modelo HT 350

ATX. Esta fuente puede variar el voltaje de 0 a 12V, además de poder conmutar (cambiar) el sentido de aplicación de este voltaje. La conmutación permitió el cambio del sentido del giro del motor y cambiar así el sentido de giro del sustrato.

### **5.3.3.3. Proceso de fabricación de los CETs**

Una vez obtenidas las mejores soluciones de la sección 5.3.2, se procedió a depositar los CETs en los sustratos. Se comenzó limpiando los sustratos de vidrio con agua desionizada y acetona para eliminar las manchas e impurezas de su superficie. Se calentaron a 250°C durante 15 min para evaporar los residuos del agua y la acetona. El sustrato se colocó directamente en la base giratoria.

Se lleno el recipiente de la tinta con la solución a depositar, fijando el eje del aerógrafo y la *dp característica de la solución*. Se encendió la fuente de alimentación a un determinado voltaje y se encendió el rocío del aerógrafo. El voltaje de la fuente se vario de 0 a 12V para determinar la velocidad de giro correcta para cada solución. El recipiente tenía como máxima capacidad 25 ml, es por esta razón que fue necesario preparar en un vaso de precipitados cantidades mayores de solución, rellenando así el recipiente varias veces. En cada relleno del recipiente se cambio el sentido de giro del sustrato para hacer el depósito más aleatorio. Fue necesario agitar la solución preparada en el vaso de precipitados cada 10 min por medio de baño sónico durante 1 a 2 min, para evitar la aglomeración de los MWCNTs en la solución.

Se varió la cantidad de solución depositada para obtener CETs de diferentes valores de resistencia y transparencia. Terminados los depósitos, éstos se calentaron en una atmosfera de gas argón a 70°C (acetona y barniz), 160°C (acetona y acrílico) o 250°C (acetona, alcohol isopropílico o agua desionizada), dependiendo del solvente utilizado. Este último tratamiento tiene por objeto la limpieza final de los CETs para su posterior caracterización.

# Capítulo 6

---

## Caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas del conductor eléctrico transparente

En el presente capítulo se describirán los procesos y técnicas de caracterización utilizados para determinar las principales propiedades eléctricas y ópticas de los CETs fabricados en el capítulo anterior. Además se mostrará la preparación de las muestras para cada uno de los procesos.

## 6.1. Introducción

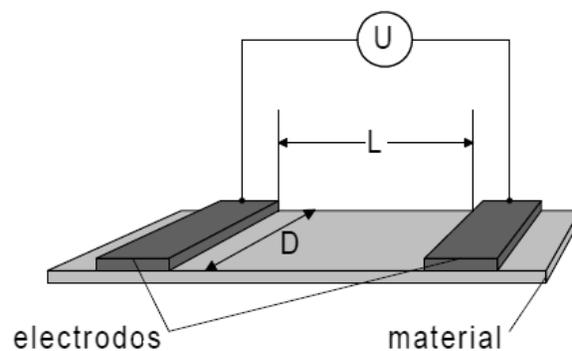
Las principales características a evaluar en los CETs su conductividad eléctrica (resistencia) y su transparencia. Además, en algunas aplicaciones se requiere de saber cómo es su comportamiento bajo condiciones de temperatura extrema. Para esto fue necesario hacer una caracterización de diferentes técnicas las cuales se describen a continuación.

## 6.2. Caracterización de las propiedades eléctrica de los conductores eléctricos transparentes.

### 6.2.1. Resistividad superficial

Dentro de las principales características eléctricas a evaluar en los CETs, se encuentra la resistividad superficial. La resistividad superficial, con unidades de  $\Omega/\square$ , representa el valor de resistencia de un recubrimiento conductor delgado en una superficie cuadrada. Dado que la resistencia en un superficie está relacionada con el área, en el sector de estudio de los CETs se estableció un estándar de medición para fines comparativos.

Teniendo una superficie rectangular o cuadrada, como se muestra en la Fig. 6.1, se define a la resistividad superficial o resistencia de hoja de la siguiente forma. Si se aplica un voltaje  $U$  conocido a la superficie entre los dos electrodos, entonces se obtendrá un valor de corriente correspondiente  $I$ .



**Fig. 6.1. Parámetros contemplados en la medición de la resistividad superficial.**

Sea  $R_s$  la resistencia superficial obtenida de la relación entre el  $U$  e  $I$  expresada en la siguiente ecuación

$$R_s = \frac{U}{I}$$

Entonces la resistividad superficial,  $\rho_s$ , estará definida como la resistencia superficial en función de la razón que existe entre el ancho y el largo del recubrimiento conductor contemplado entre los dos electrodos.

De este modo se obtiene la siguiente relación para  $\rho_s$

$$\rho_s = \frac{UD}{IL}$$

Con estos aspectos teóricos se procedió a calcular la resistencia de los CETs fabricados.

#### 6.2.1.1. Proceso de medición.

Una vez, secos los electrodos de plata en cada uno de los CETs, depositados al término de la fabricación el capítulo 5, se procedió a la medición de las respectivas resistividades superficiales. Se conectó, cada uno de los electrodos por medio de un par de conectores a un Multímetro Hewlett Packard modelo 34401A, como se muestra en la Fig. 6.2.

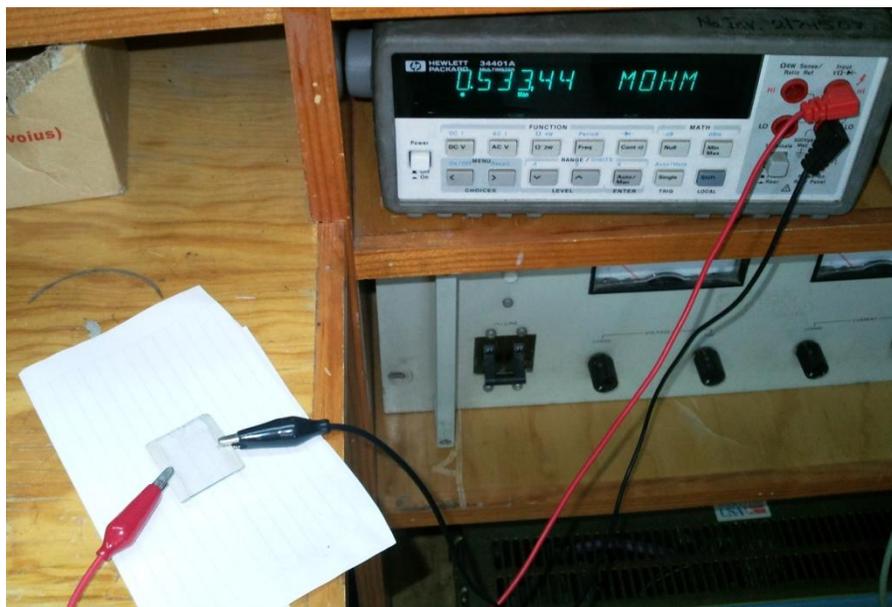


Fig. 6.2. Equipo de medición de la resistencia superficial.

Las mediciones se tomaron 5 veces en diferentes posiciones de los electrodos, para obtener un valor promedio de la resistencia superficial. Hechas las mediciones de necesarias y obtenido el valor promedio, este se multiplicó por el ancho de los electrodos (D) y se dividió entre la distancia que separan los electrodos (L) para obtener su resistividad superficial.

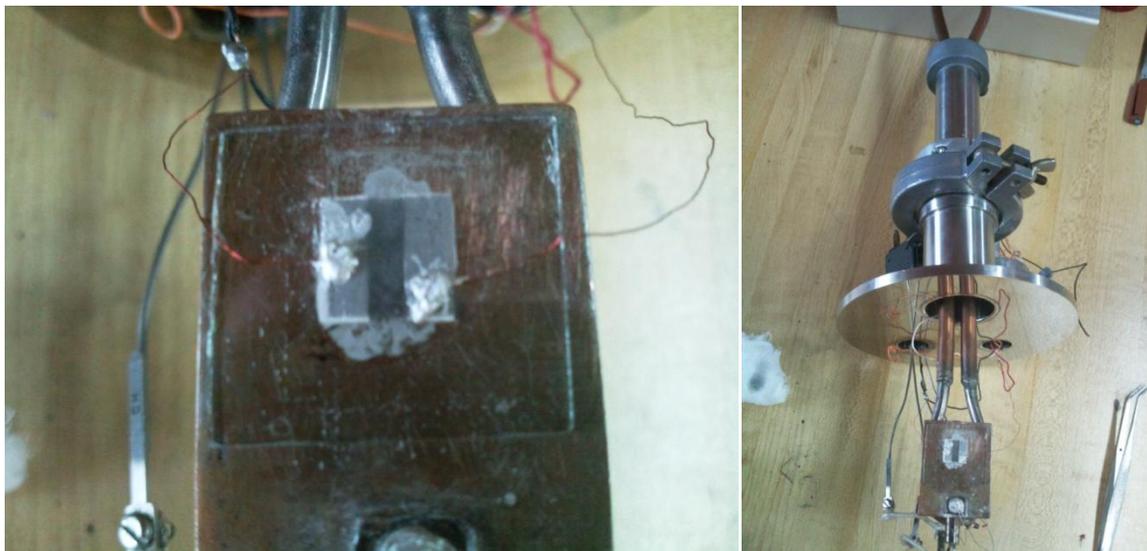
### 6.2.2. Resistencia contra temperatura

La determinación de esta relación permite simular el comportamiento del CETs bajo condiciones de temperatura variable y extrema. El equipo utilizado se muestra en la Fig. 6.3, el cual consta de un sistema de evacuación para generar vacío, un calentador de la y un tubería de enfriamiento, ambos para variar la temperatura en la muestra. El sistema consta con un sistema de control y adquisición de datos para variar el voltaje aplicado a la muestra.



**Fig. 6.3. Sistema de medición de la dependencia eléctrica contra la temperatura de laboratorio PLASNAMAT del IIM de la UNAM**

Para ser colocada la muestra en la cámara, debe ser adherida a una superficie de cobre por medio de pintura de plata. La Fig. 6.4 muestra el CET antes de ser introducido a la cámara de vacío, adherido la superficie de cobre y conectada al sistema.



**Fig. 6.4. CET de aproximadamente  $400 \Omega/\square$  adherido a la base de cobre y conectado al sistema en los electrodos.**

Colocada la muestra en la base, se selló la cámara de vacío y se encendió la bomba de vacío para la extracción. La presión máxima alcanzada en la cámara fue de aproximadamente  $5 \times 10^{-5}$  Torr. Una vez alcanzada la presión, se comenzó la adquisición de datos. Se varió la temperatura de  $-110^{\circ}\text{C}$  a  $155^{\circ}\text{C}$ , proceso que se repitió consecutivamente tres veces. El sistema estaba programado para adquirir datos cada segundo durante todo el proceso. Para el calentamiento de la muestra se el sistema cuenta con un calentador, cuya temperatura máxima es de  $200^{\circ}\text{C}$ . El proceso de enfriamiento se llevó a cabo por la circulación de nitrógeno líquido por a través de la base de cobre donde esta soportada la muestra.

### 6.3. Caracterización de la espectrofotometría de los conductores eléctricos transparentes

El objetivo de este proceso es determinar la cantidad de radiación, para diferentes longitudes de onda, que atraviesa el recubrimiento, comparado con la radiación total incidente. Para efectuar esta caracterización las muestras fueron analizadas con el espectrofotómetro UV 300 UV-Visible del IIM de la UNAM, mostrado en la Fig. 6.5.



Fig. 6.5. Espectrofotómetro del IIM de la UNAM

Al equipo se introdujo dos cristales transparentes para definir el patrón de comparación. El sistema se programó para escáner un intervalo de 190 a 1100 nm de longitud de onda de la radiación incidente en la muestra. Una vez fijado por el sistema el valor de 100% de transparencia con line base, se procede a introducir los CETs uno por uno para adquirir su espectro. El espectro es una gráfica del porcentaje de transparencia contra longitud de onda. De cada CETs se tomaron tres diferentes mediciones, cada una en tres diferentes puntos de su superficie, esto para promediar los valores y obtener un valor más preciso de la transparencia.

# Capítulo 7

---

## Resultados y Análisis

En el siguiente capítulo se recopilan todos los resultados de las partes experimentales descritas en los capítulos anteriores y se realizan los análisis de los datos, gráficos e imágenes obtenidos.

## 7.1. Fabricación de nanotubos de carbono de paredes múltiples

### 7.1.1. Tipos de depósitos

El proceso de fabricación se repitió 10 veces con el fin de obtener suficiente material para todos los procesos posteriores y en cada proceso las condiciones de fabricación fueron las mismas. En cada proceso de fabricación se observaron los siguientes puntos importantes.

Se encontraron dos tipos de material, uno crecido en el sustrato en forma de capas sólidas y otro en forma de polvo crecido en la parte central de las paredes del tubo de alumina, acumulado principalmente en la parte inferior. La Fig. 7.1 muestra el diagrama de localización de los depósitos.

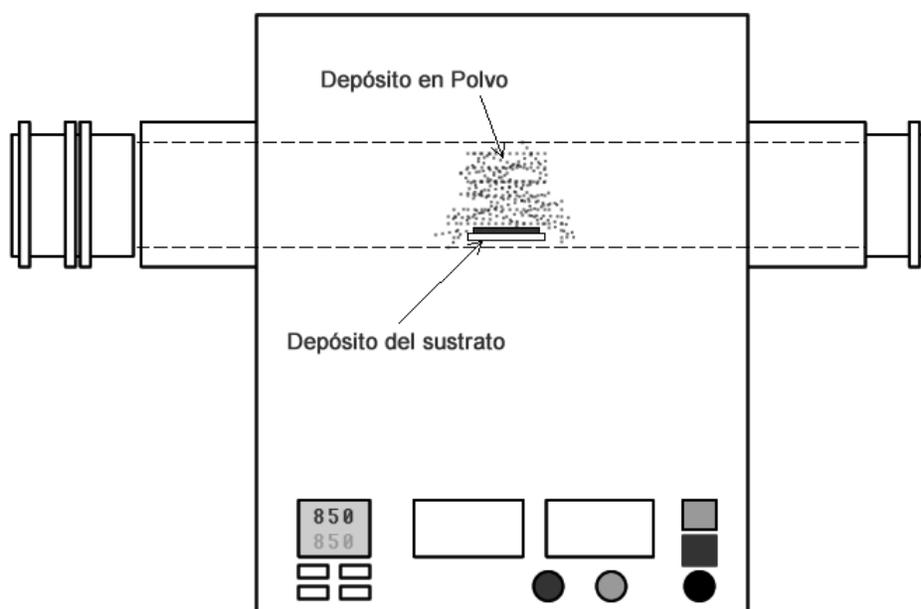


Fig. 7.1. Diagrama de crecimiento de los depósitos.

El depósito del sustrato y el polvo se pesó para determinar la cantidad de material obtenido de los procesos de fabricación. Para calcular la cantidad del material depositado en los sustratos, éstos se pesaron antes y después del proceso de fabricación, para el depósito del polvo se extrajo la mayor cantidad posible y se pesó. La Tabla 7.1 muestra las cantidades obtenidas en cada uno de los procesos de fabricación.

**Tabla 7.1. Peso parcial y total de los depósitos del sustrato y del material en polvo.**

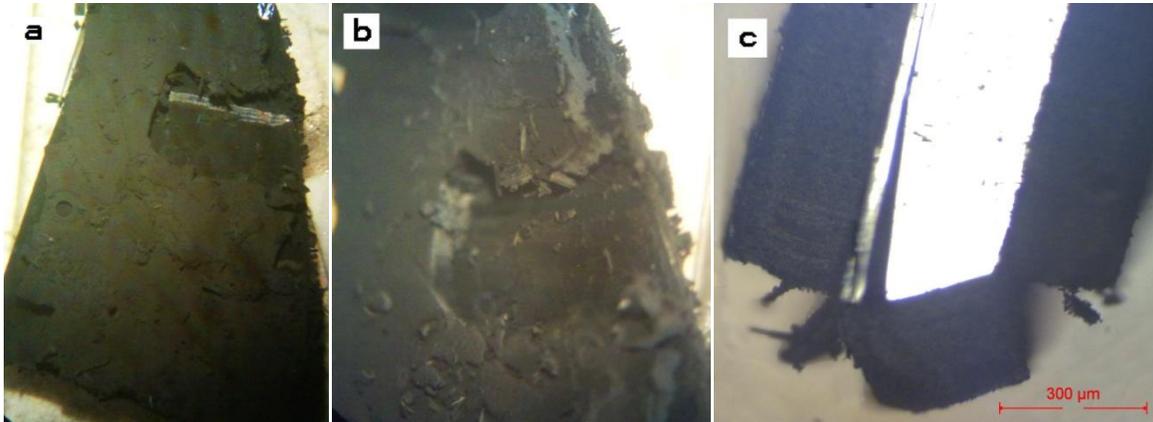
	<b>Depósito del sustrato</b>	<b>Deposito en Polvo</b>	<b>Totales</b>
<b>Proceso</b>	(mg)	(mg)	(mg)
<b>1</b>	17	252	<b>269</b>
<b>2</b>	22	178	<b>200</b>
<b>3</b>	13	211	<b>224</b>
<b>4</b>	12	180	<b>192</b>
<b>5</b>	20	201	<b>221</b>
<b>6</b>	16	220	<b>236</b>
<b>7</b>	17	229	<b>246</b>
<b>8</b>	11	212	<b>223</b>
<b>9</b>	12	201	<b>213</b>
<b>10</b>	18	198	<b>216</b>
<b>Totales (mg)</b>	<b>158</b>	<b>2082</b>	<b>2240</b>

Como se observa de la Tabla 7.1, en promedio se obtienen 15 mg de depósito en el sustrato mientras que en el depósito en polvo se obtienen alrededor de 200 mg. La diferencia entre ambos depósitos es muy grande, se debe a que el área de depósito del material en polvo es mucho más grande que la superficie disponible para el depósito en el sustrato. La superficie total de los sustratos fue de aproximadamente 1.5 cm<sup>2</sup> y para el tubo de alumina la parte donde se encontró el depósito tenía una superficie aproximada de 32.8 cm<sup>2</sup>.

### **7.1.2. Morfología de los depósitos**

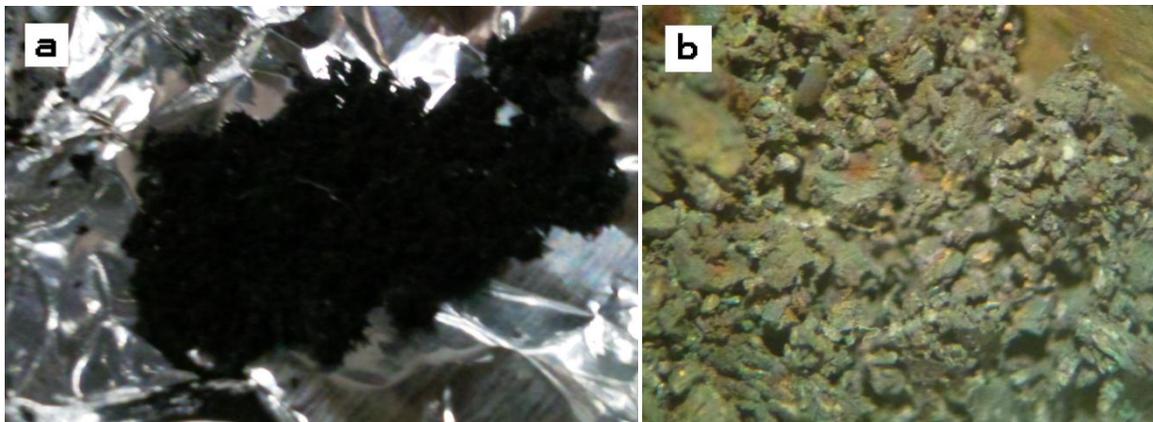
La Fig. 7.2a muestra la morfología del depósito del sustrato, el cual crece como una capa grisácea de manera cuasi uniforme. Esta capa se raspó en una zona para poder observar la capa de depósito y el sustrato, mostrado en la Fig. 7.2b. Se observó que el material depositado en el sustrato creció en cada una de las caras de este soporte. Esto implica que entre mayor es el área de contacto, mayor es la cantidad de depósito obtenido. La Fig. 7.2c muestra el material del sustrato crecido perpendicularmente a cada una de las caras, sin importar la irregularidad de éstas. Para su clara observación se raspó una de las orillas eliminando la mayor parte del depósito adherido a ésta. En la Fig. 7.2c la parte brillante es

el sustrato de silicio y las capas oscuras son los depósitos. De las fotografías se obtuvo el espesor de los depósitos, que fue de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ , es decir, casi 0.3 mm.



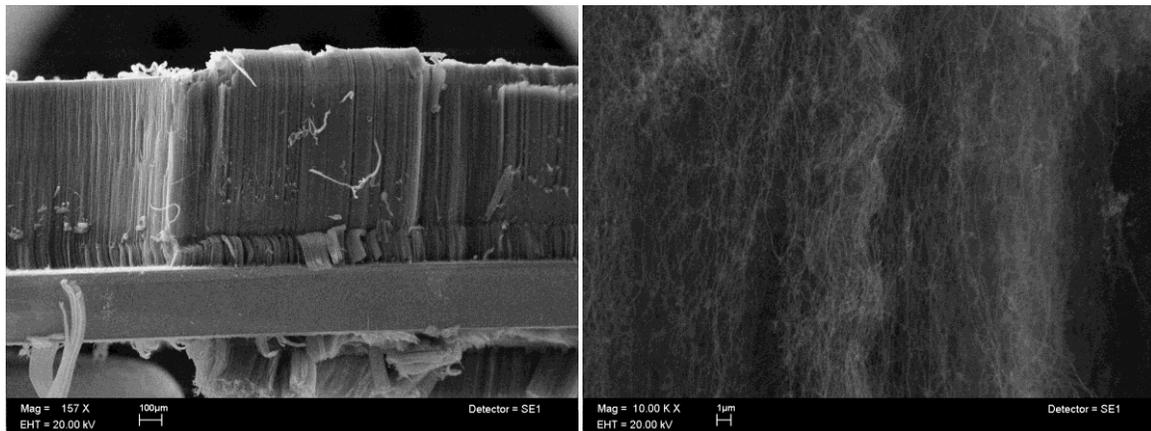
**Fig. 7.2.** (a) Morfología del depósito del sustrato y un acercamiento (b) de la zona raspada en la superficie. (c) Crecimiento perpendicular en las caras del sustrato.

En el caso del depósito en polvo, la Fig. 7.3a muestra su morfología típica. El material obtenido tuvo una consistencia esponjosa, granular y de color grisáceo similar a la capa observada en el sustrato.

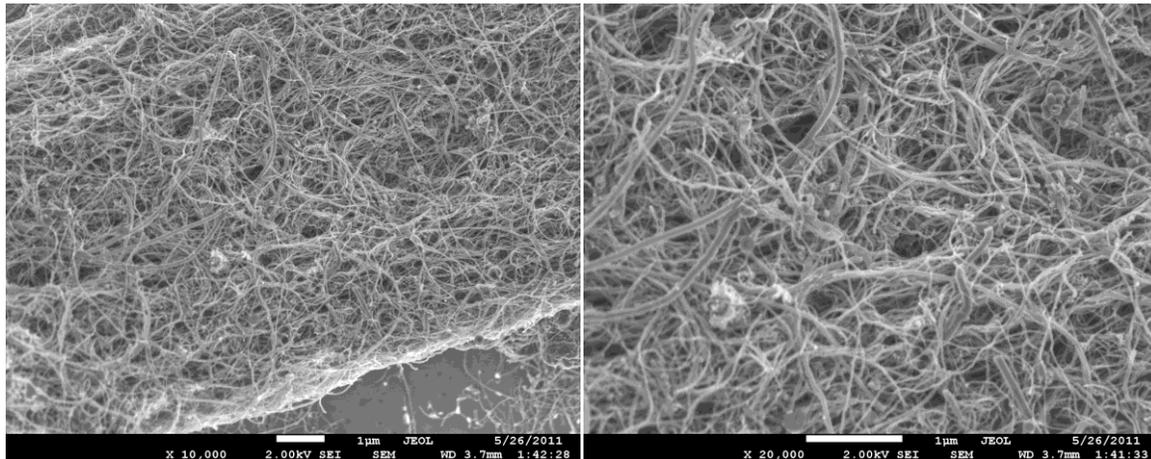


**Fig. 7.3.** (a) Morfología del depósito en polvo una vez recolectado del tubo. (b) Acercamiento del depósito en polvo de forma granular.

Las muestras fueron analizadas por SEM y microscopía óptica para comprobar la existencia de los NTCs, determinar su pureza y su morfología más a detalle. La Fig. 7.4 y 7.5 muestran las micrografías de SEM de los NTCs de ambos depósitos.

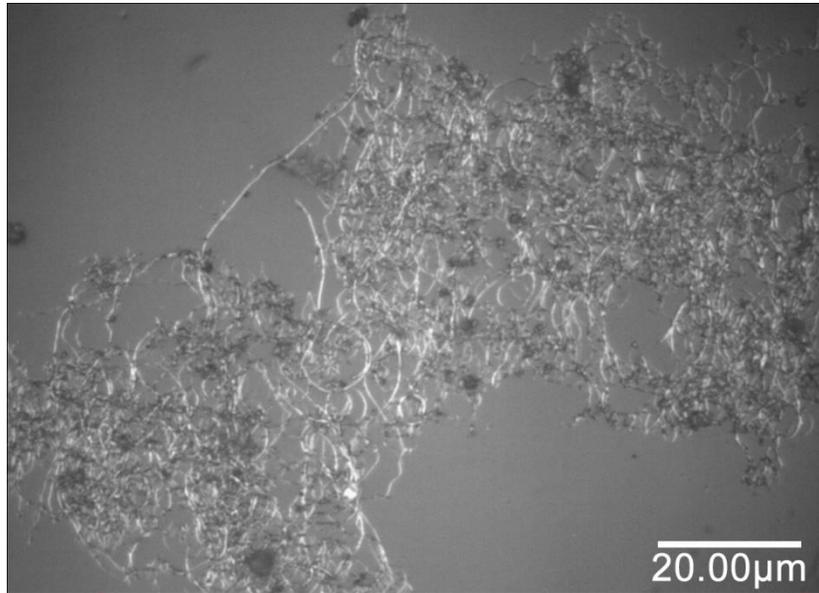


**Fig. 7.4.** Depósito de NTCs del sustrato observado de canto y en una aumento de la parte central.

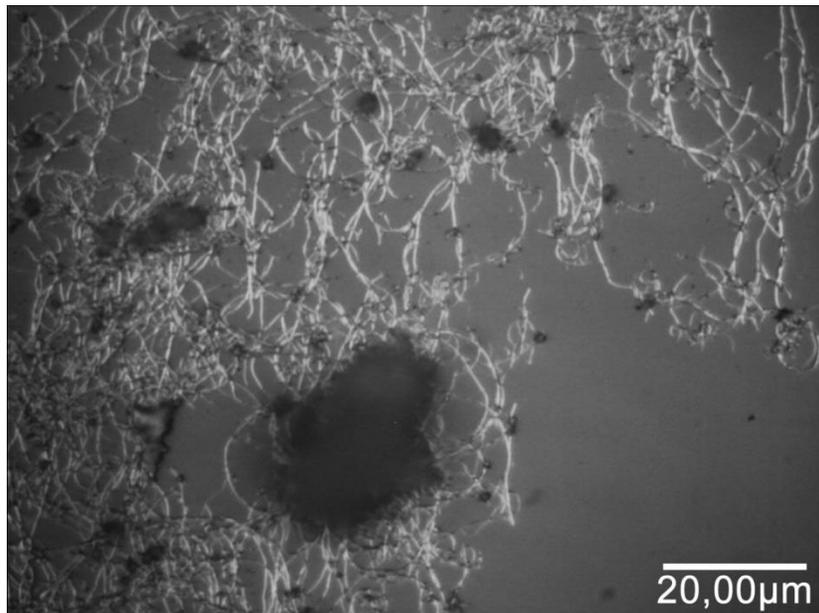


**Fig. 7.5.** Grano del Depósito de NTCs en polvo y un aumento de la parte central.

Como se señaló en la sección 3.4.3 ambos depósitos se dispersaron en acetona y se colocaron en portamuestras de vidrio para su análisis con microscopía óptica. Las imágenes 7.6 y 7.7 muestran conglomerados de los NTCs de ambos depósitos observados bajo el microscopio óptico.



**Fig. 7.6.** NTCs del sustrato dispersados en acetona y colocados en vidrio.



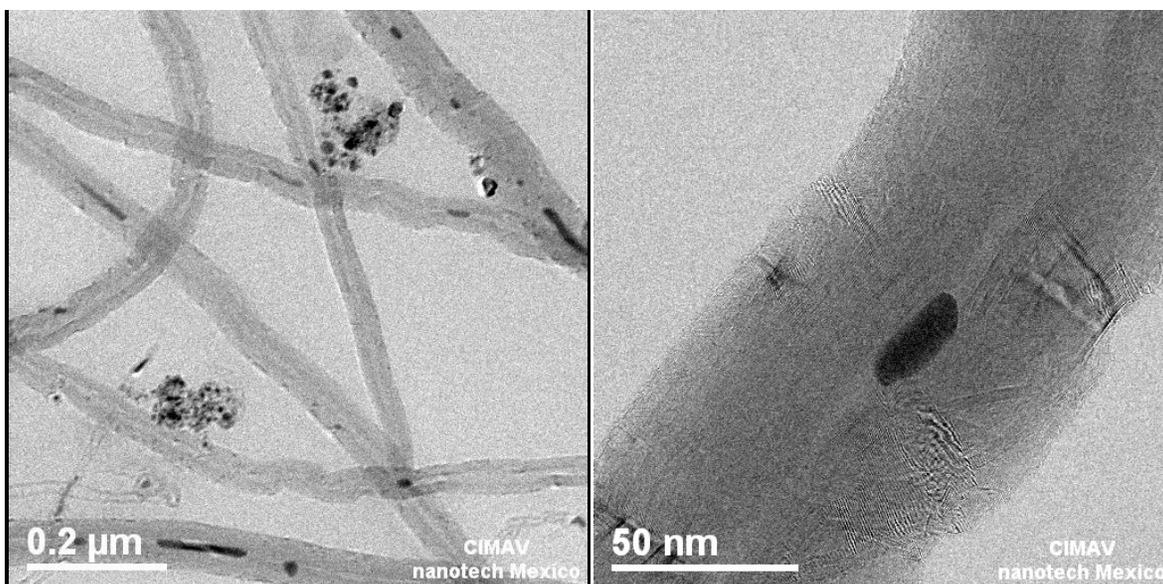
**Fig. 7.7.** NTCs del polvo dispersados en acetona y colocados en vidrio.

De las imágenes anteriores, se observa que aparentemente ambos depósitos contienen NTCs. También se observa que los nanotubos del sustrato exhiben una mayor pureza que los NTCs del depósito en polvo. En contraste a esto, las imágenes muestran que los

nanotubos en polvo, después de la dispersión, poseen una mayor longitud promedio que los nanotubos del sustrato. Con el software ImageFocus se estimó que la longitud promedio de los NTCs fue de 32  $\mu\text{m}$ , lo que equivale a casi 800 veces más largos que su diámetro. Los nanotubos en polvo presentaron un mayor número de partículas de gran tamaño, que posiblemente son impurezas de carbono. Sin embargo, para verificar esto, fue necesario hacer varios análisis cuantitativos a las muestras.

### 7.1.3. Estructura de los nanotubos

Para asegurar que los depósitos estaban formados de NTCs fue necesario realizar un análisis de TEM de alta resolución. La Fig. 7.8 muestra una par de micrografías obtenidas de los depósitos de nanotubos preparados en las rejillas de cobre recubiertas de carbono.



**Fig. 7.8. Micrografía de TEM de los MWCNTs obtenidos por el método de CVD.**

De las micrografías se pudo observar que los depósitos obtenidos de la fabricación son NTCs. Además, se pudo comprobar que los depósitos estaban formados principalmente por MWCNTs. Los MWCNTs obtenidos por el método del CVD, descrito en el capítulo 3, presentan un gran número de defectos estructurales, por lo cual se concluyó que el material es de baja cristalinidad. Los defectos en la estructura, originados por diversos factores, propiciaron dobleces o pliegue de las paredes de los MWCNTs, mostrados en la Fig. 7.8.

Los MWCNTs tanto del depósito del sustrato como los del polvo mostraron diámetros externo muy grandes. En promedio el diámetro externo de los nanotubos fue de 63.24 nm, mientras que el promedio de diámetros internos era de aproximadamente 14.06 nm. Una diferencia tan grande entre los diámetros externo e interno implicó un número muy grande de paredes, que se estimó en 145 capas en promedio. De las micrografías de TEM se observó la presencia de NPMs adheridas a los nanotubos, encapsuladas en estructuras no cristalinas (posiblemente carbono amorfo) y en el interior de los MWCNTs.

#### 7.1.4. Resistencia a la oxidación

Analizando los depósitos por medio de TGA se pudo determinar hasta que temperatura la estructura de los MWCNTs es estable en presencia de oxígeno. Este análisis termogravitacional no solo proporciona información relacionada a la resistencia a la oxidación, sino también pureza y composición de las muestras.

La Fig. 7.9 muestra el análisis termogravitacional de ambos depósitos, el cual representa el proceso de oxidación de las muestras en función de la temperatura. Se puede observar que el proceso de descomposición de las muestras comienza a diferentes temperaturas, lo que indica que el material que forma el depósito del sustrato posee una mayor estabilidad.

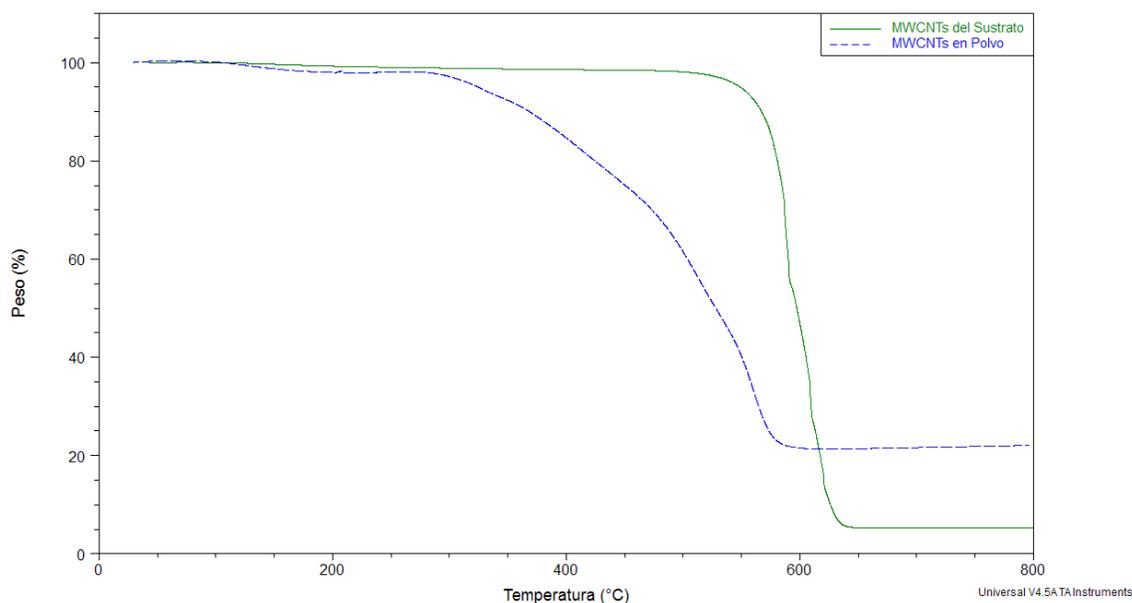
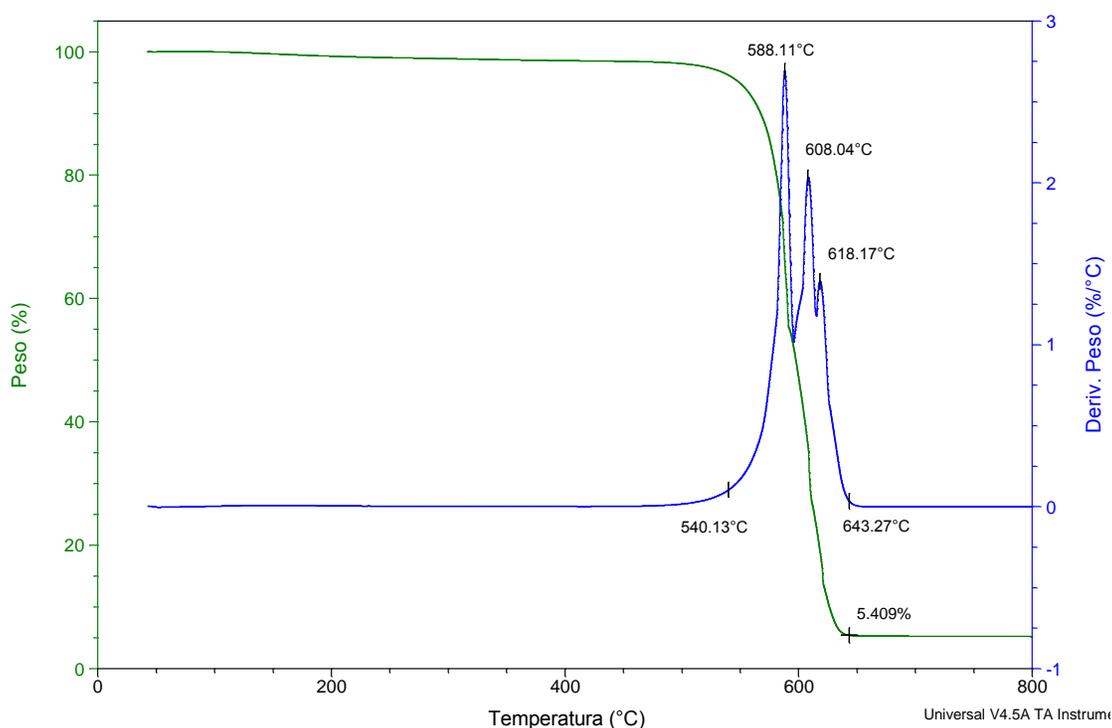


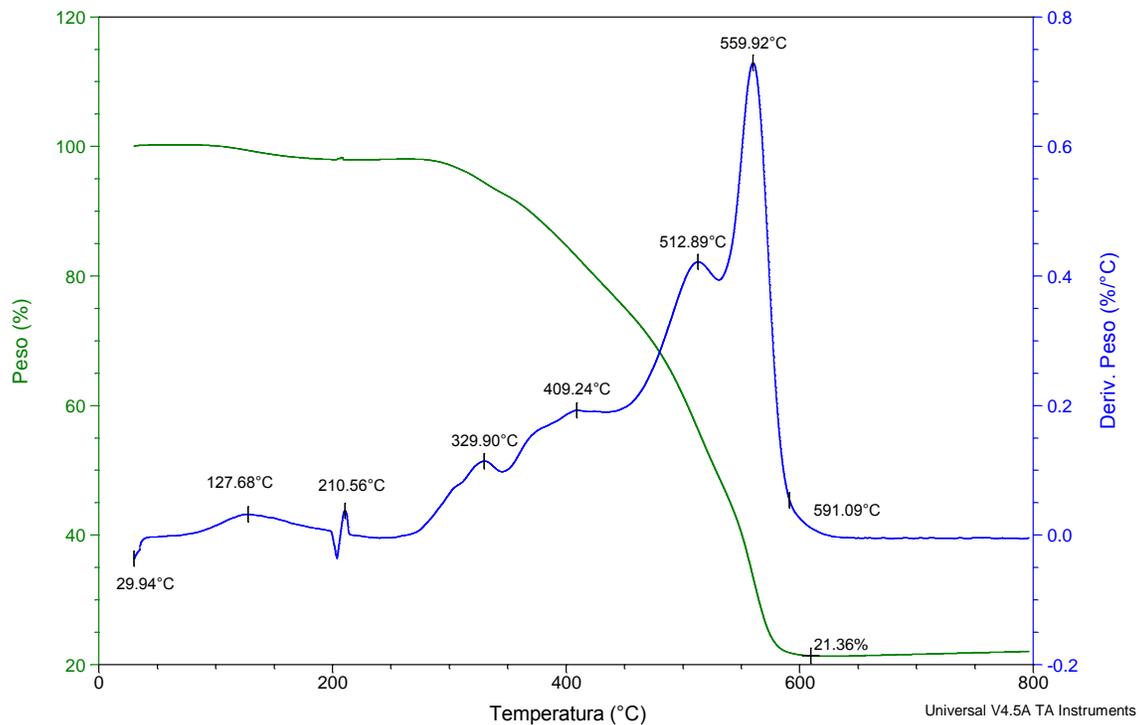
Fig. 7.9. Espectro del TGA de los depósitos del sustrato y el polvo.

La presencia de cambios en la pendiente de las curvas indica que el material está constituido por diferentes especies o compuestos, lo cuales se oxidan a diferentes temperaturas y velocidades. Para obtener claramente los puntos críticos de oxidación en el espectro de cada depósito, fue necesario realizar un análisis de la derivada de cada curva. Utilizando el software Universal Analysis 2000 se obtuvieron las siguientes gráficas de aproximación de la primera derivada y sus respectivos puntos críticos, mostradas en las gráficas 7.10 y 7.11.



**Fig. 7.10. Espectro TGA de los MWCNTs del Sustrato, su derivada y sus principales puntos críticos.**

De la Fig. 7.10 se observa que el proceso de oxidación de los nanotubos del sustrato se inició a la temperatura de 540.13°C y finalizó a la temperatura de 643.27°C. Esto significa que todo el proceso sucede en un intervalo de aproximadamente 100°C, en donde se consumen por lo menos tres diferentes especies a tres diferentes velocidades. La gráfica está formada por la suma de varios perfiles, lo que indica la existencia de un mayor número de productos en el depósito.



**Fig. 7.11. Espectro TGA de los MWCNTs en Polvo, su derivada y sus principales puntos críticos.**

De la gráfica 7.11 se observa que el material en polvo está compuesto por un mayor número de especies, lo cual se observó previamente en la caracterización por microscopía. Por lo menos se pueden identificar fácilmente 6 diferentes especies que se consumen a 6 diferentes velocidades. En este caso el proceso de oxidación del material comienza desde el principio del calentamiento y termina alrededor de los 600°C. Es posible que la gráfica sea una composición de más de 6 curvas, mostrando un mayor número de especies, pero este punto se analizará con mayor detalle en la sección de resultados de la purificación.

De la Fig. 7.9 se pudo observar que el material del sustrato se oxida a una mayor temperatura que el material en polvo. Esto se debe a que el material del sustrato está principalmente formado por MWCNTs y el material en polvo está compuesto por una variedad de especies. En las Figs. 7.10 y 7.11 la masa residual está relacionada con la concentración de las impurezas metálicas presentes en los MWCNTs, adheridas en las paredes, encapsuladas por carbono amorfo y localizadas en el interior de los nanotubos. También se puede observar que el porcentaje de la masa residual del depósito del sustrato

fue del 5.4%, muy por debajo del valor de la masa residual del depósito en polvo que fue del 21.36%. Como el material se calentó a altas temperaturas, en presencia de oxígeno, en ambos casos, la masa residual se atribuye a la formación de óxido de hierro, que es el metal utilizado como catalizador en la fabricación de los MWCNTs.

### 7.1.5. Caracterización de los depósitos por espectroscopía Raman

El análisis Raman se utilizó para determinar la estructura de los MWCNTs, fabricados en este trabajo, y la composición de cada uno de los depósitos. La Fig. 7.12 muestra los espectros de espectroscopía Raman de los MWCNTs del sustrato y el material en polvo.

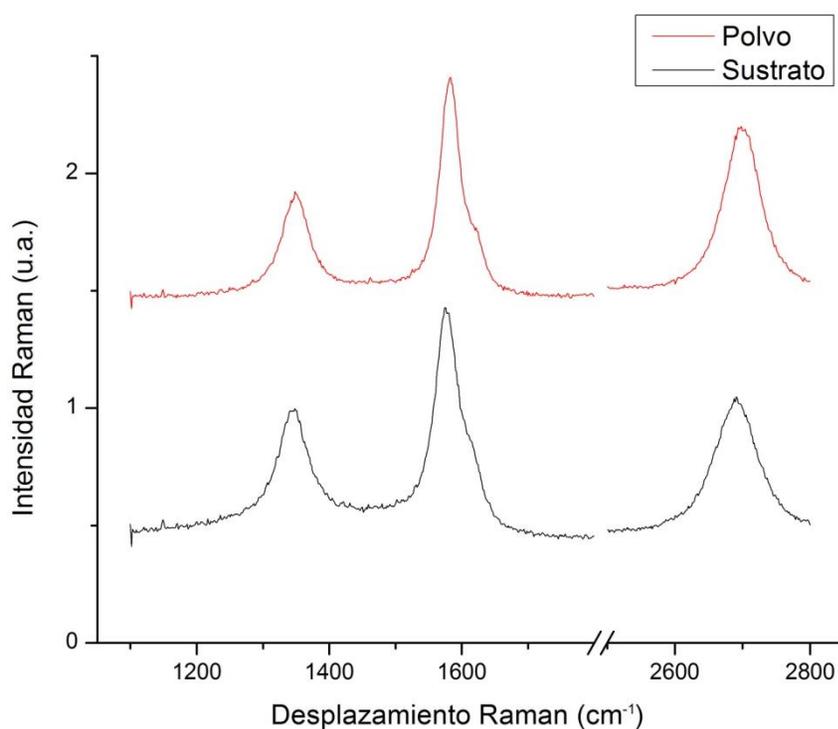


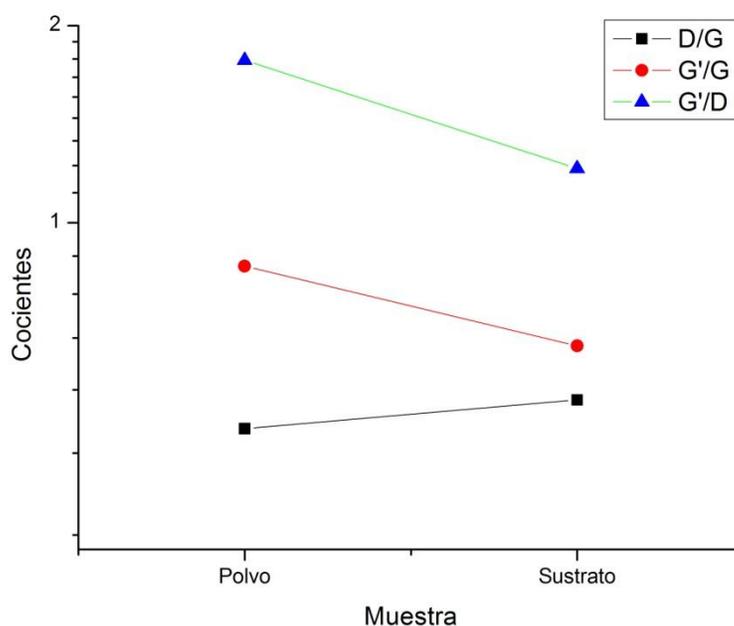
Fig. 7.12. Espectro Raman de los MWCNTs del sustrato y en polvo.

De la Fig. 7.12 se observa que el perfil entre ambos es muy similar, pero presentan algunas pequeñas diferencias que no son fácilmente identificables. Para obtener esas diferencias fue necesario realizar un análisis numérico de los cocientes entre las bandas. La Tabla 7.2 muestra los valores de cada una de las bandas, su localización y los cocientes entre las

bandas. La Fig. 7.13 muestra la gráfica de los cocientes de las intensidades para poder visualizar con mayor facilidad las diferencias.

**Tabla 7.2. Valores críticos extraídos de los espectros de Raman de los diferentes tipos de MWCNTs obtenidos de la fabricación.**

Muestra	Desplazamiento Raman			Intensidades			Cocientes		
	cm <sup>-1</sup>			u.a.					
	D	G	G'	D	G	G'	D/G	G'/G	G'/D
<b>Polvo</b>	1349	1582	2699	31	64	54.9	0.4844	0.8576	1.7706
<b>Sustrato</b>	1345	1578	2690	26.8	50	32.4	0.536	0.6483	1.2095



**Fig. 7.13. Gráfica de los cocientes entre las bandas del espectro Raman**

Recordando que los MWCNTs se dispersaron en acetona para la preparación de las muestras para el análisis de espectroscopia Raman, los resultados de Tabla 7.2 muestran que bajo este proceso los nanotubos sufren algunos cambios importantes, los cuales se mencionan a continuación.

Del cociente D/G se puede valorar el orden de la estructura de la muestra, es decir, entre menor sea su valor menor será el grado de desorden de los átomos que conforman los MWCNTs. Contrario a lo esperado, el análisis de los espectros de Raman mostró que los MWCNTs del sustrato, sometidos a dispersión, tienden a exhibir un mayor grado de desorden que los nanotubos en polvo.

Por otra parte, el cociente  $G'/D$  está relacionado con la periodicidad de la estructura, es decir, muestra si el arreglo de átomos es de largo alcance y lo asocia con un valor numérico. Entre más grande sea el cociente, mayor será el alcance de la estructura cristalina. De este modo, se observa en la última columna de la Tabla 7.1 que los MWCNTs en polvo presentan una mejor estructura de largo alcance que los del sustrato. Esto confirma lo observado en el análisis de microscopía óptica, en el que se observó que los MWCNTs del sustrato tienden a romperse con mayor facilidad en dispersión que los MWCNTs en polvo. Con base en las investigaciones enfocadas al estudio de nanotubos con espectroscopía Raman se ha probado que la mejor muestra es aquella cuyos valores de D/G son los más bajos y los valores de  $G'/G$  y  $G'/D$  son los más altos.

#### **7.1.6. Sumario**

De análisis anterior se concluyó que los MWCNTs en polvo fue el material más apropiado para su aplicación en el desarrollo de los CETs, a pesar de presentar una mayor cantidad de impurezas son capaces de resistir los procesos de dispersión, lo que no ocurre con los MWCNTs del sustrato. La aplicación de la presente investigación requiere de MWCNTs de mayor longitud, los MWCNTs en polvo son una excelente alternativa para esta aplicación. La cantidad de MWCNTs en polvo obtenidos fue de aproximadamente de 2 g, valor de masa que es muy superior a los 158 mg del total de material obtenido de todos los sustratos. El siguiente paso en este trabajo, fue purificar los MWCNTs con la finalidad de eliminar las impurezas no deseadas.

## 7.2. Resultados de la purificación de los MWCNTs

### 7.2.1. Purificación de los MWCNTs por oxidación selectiva por aire y HCl

Para poder aplicar el método de OS-Aire fue necesario analizar con detalle el tipo de impurezas encontradas junto con los MWCNTs y su perfil de oxidación, con la finalidad de determinar la temperatura y tiempo de oxidación.

#### 7.2.1.1. Selección de la temperatura de oxidación

En la Fig. 7.14 se muestra el perfil de oxidación obtenido del análisis de TGA de los nanotubos en polvo, así como las curvas de ajuste del perfil, para determinar todos los puntos sus críticos y sus temperaturas. Este perfil se obtuvo con el software OriginLab ajustando la derivada como la suma de varios perfiles gauseanos.

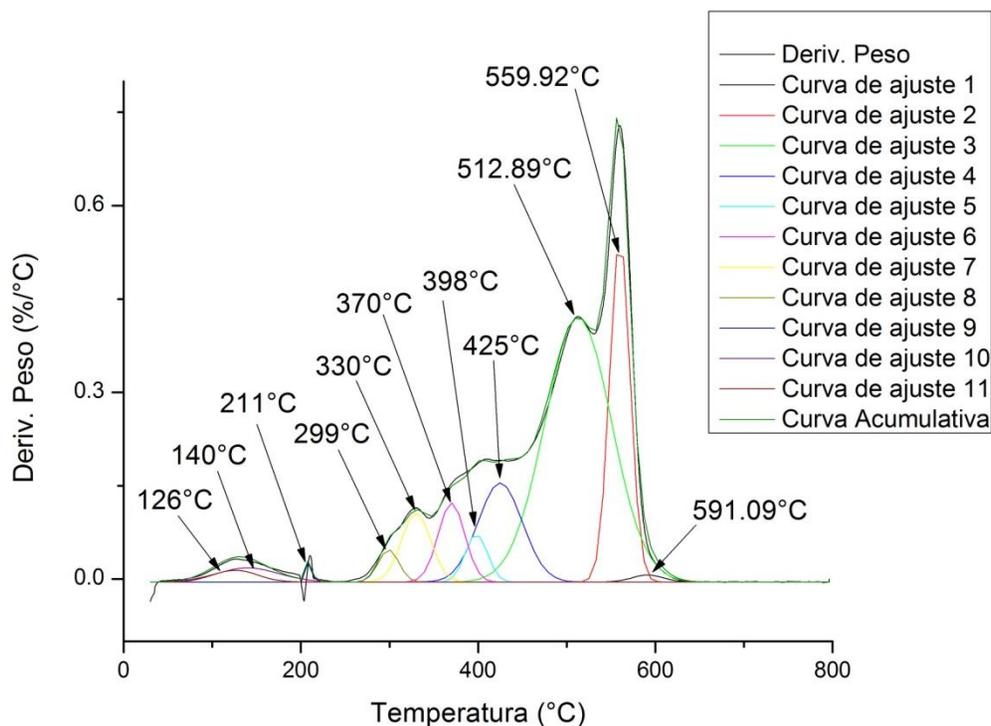


Fig. 7.14. Derivada del análisis de TGA, curvas de ajuste y puntos críticos de oxidación de los MWCNTs en polvo.

La Fig. 7.13 muestra que el material está formado por aproximadamente 11 especies, incluidos los MWCNTs, cada una se oxida a diferente temperatura. De la Tabla 2.1 de la

revisión bibliográfica se concluyó que todo material oxidado por debajo de los 250°C son impurezas provenientes del ambiente, más que del proceso de fabricación y pueden ser omitidas del análisis. Por lo tanto, las temperaturas de 126°C a 211°C fueron omitidas en este análisis.

Se observa que la grafica está formada por tres escalones principales. Uno se encuentra en el intervalo de 300°C a 425°C, el segundo entre 430°C a 500°C y el último comienza en los 520°C y termina en los 560°C. Este último escalón representa la oxidación de la estructura de carbono más estable térmicamente, que son los MWCNTs. De lo anterior se concluyó que la temperatura límite de oxidación para eliminar las impurezas de carbono, sin eliminar MWCNTs, fue de aproximadamente 520°C.

### 7.2.1.2. Determinación del tiempo de Oxidación

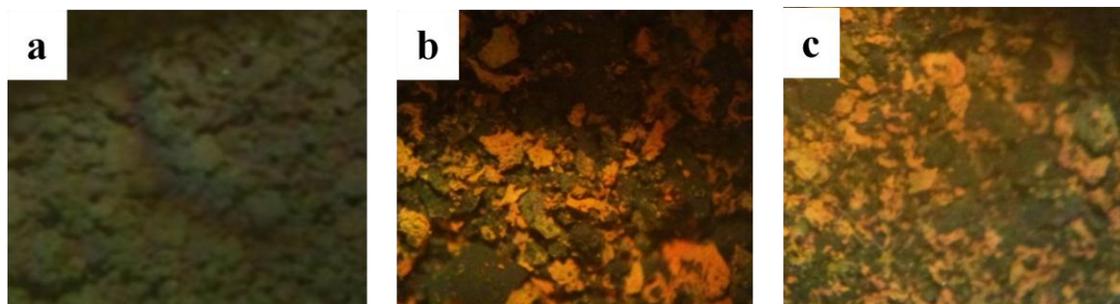
El análisis anterior sirvió para determinar la temperatura máxima de oxidación. Otra variable que se necesito determinar, fue del tiempo de oxidación para realizar el proceso de purificación de los MWCNTs. De la literatura se tomaron los tiempos 30 min, 3.5 hrs y 5 hrs con la finalidad de comprobar si estos tiempos eran apropiados para la purificación de los MWCNTs fabricados en este trabajo. La Tabla 7.3 muestra los pesos iniciales y finales de las muestras, así como las condiciones del proceso de oxidación.

**Tabla 7.3. Oxidación selectiva por aire a diferentes tiempos**

<b>Peso inicial de la muestra</b>	<b>Condiciones de oxidación</b>	<b>Peso final</b>
30 mg	520°C, 40 ml/min, 30 min	28.5 mg
30 mg	520°C, 40ml/min, 3.5 hrs	5.7 mg
30 mg	520°C, 40ml/min, 5 hrs	5.1 mg

La Fig. 7.15 ilustra las imágenes de las muestras obtenidas al concluir cada uno de los procesos de oxidación. Se observó que la muestra sometida a 30 min no sufrió grandes cambios en su morfología, además, de que la pérdida de peso fue del 5% por lo cual se concluyó que este tiempo de oxidación era ineficiente. En el caso de las muestras sometidas

a 3.5 hrs y 5 hrs se observó que el tiempo de oxidación fue excesivo, pues la mayor parte del material se consumió dejando gran cantidad de residuos de óxido de hierro.



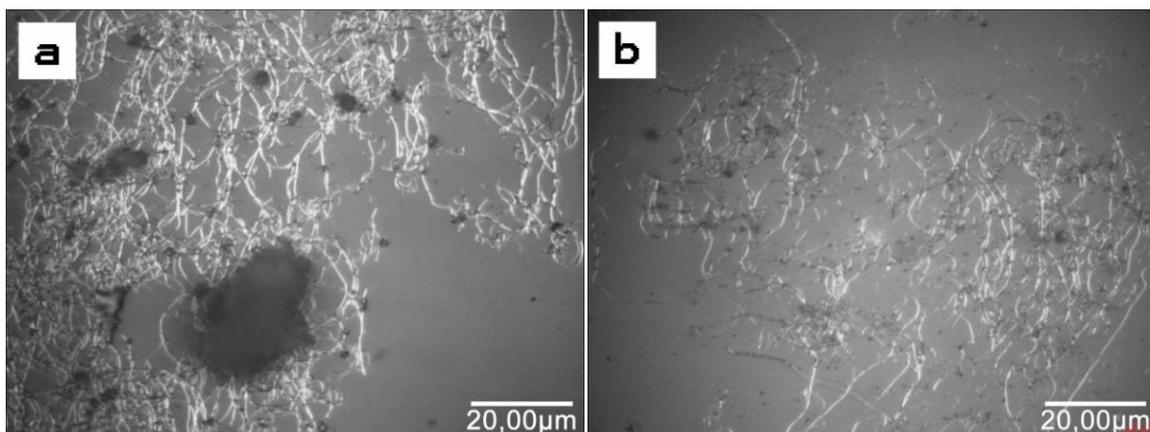
**Fig. 7.15.** Morfología de las muestras obtenidas posterior a la Os por aire (a) después de 30 min, (b) después de 3.5 hrs y (c) después de 5 hrs.

Los resultados obtenidos anteriormente sugirieron que los tiempos probados no fueron eficientes para la purificación de los MWCNTs, por lo cual fue necesario considerar otros tiempos de oxidación, estos fueron entre 1.5 hrs, 2 hrs y 2.5 hrs. Después de experimentar varias veces con este intervalo, el resultado más favorable fue el de 1.5 hrs. En este tiempo la cantidad de material consumido fue de aproximadamente el 40% y no se observaron indicios de óxido de hierro en la muestra, mostrados en la Fig. 7.16.



**Fig. 7.16.** Morfología de la muestra obtenida posterior a la Os por aire después de 1.5 hrs.

La Fig. 7.17 muestra el comparativo de los MWCNTs en polvo y el material sometido a la OS-Aire. Se puede observar que la reducción de peso se debe a la eliminación de impurezas de carbono, las cuales se identificaban como grandes manchas oscuras sin forma tubular, Fig. 7.17a.



**Fig. 7.17. Comparativo de la pureza entre (a) los MWCNTs en polvo y (b) los MWCNTs sometidos a la OS-Aire.**

Los resultados obtenidos en el proceso de OS en aire, sirvió como base para realizar la purificación de los MWCNTs, combinando el método de OS en aire y la reacción ácida con HCl, considerando 520°C la temperatura crítica y 1.5 hrs el tiempo de oxidación.

### **7.2.1.3. Resultados de la purificación por el método de oxidación selectiva en aire y HCl**

La Tabla 7.4 muestra los resultados de peso y porcentaje de masa obtenidos en la purificación de los MWCNTs aplicando el método de OS-Aire y HCl..

**Tabla 7.4. Porcentaje de masa obtenido en cada uno de los procesos de purificación de los MWCNTs.**

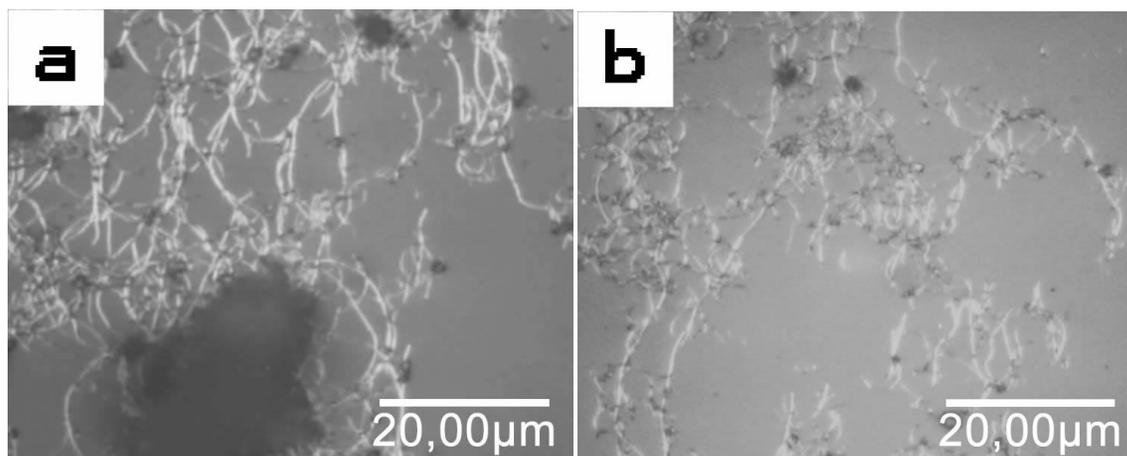
<b>Muestra</b>	<b>Peso inicial</b>	<b>Peso después de la Os por aire</b>	<b>Peso después del tratamiento con HCl</b>	<b>Porcentaje de masa</b>
<b>A</b>	30 mg	25.4 mg	12.2 mg	40.66 % wt
<b>B</b>	30 mg	22.9 mg	13.7 mg	45.66 % wt

<b>C</b>	30 mg	18.7 mg	10.5 mg	35.00 %wt
<b>D</b>	30 mg	23.6 mg	17.1 mg	57.33 %wt
<b>E</b>	30 mg	16.6 mg	10.1 mg	33.66 %wt
<b>F</b>	30 mg	22.1 mg	16.7 mg	55.66 %wt
<b>G</b>	30 mg	27.4 mg	17.7 mg	59.00 %wt

Los resultados ilustrados en la Tabla 7.4 muestran que el proceso evidentemente no es consistente, debido a que los porcentajes de masa varían del 33.66% al 59 %. El valor promedio del porcentaje de masa de material obtenido fue del 46.71% del peso inicial, lo que significa un porcentaje bastante aceptable de material purificado, a pesar de las inconsistencias en los resultados.

#### 7.2.1.4. Comparativo de la morfología de las muestras

La Fig. 7.18 muestra el comparativo entre los MWCNTs sin purificación y purificados por el método de Os en aire y HCl.



**Fig. 7.18. Comparativo de la pureza entre (a) los MWCNTs en polvo y (b) los MWCNTs sometidos a la Os por aire y HCl.**

En la Fig. 7.18b se observa una disminución de los conglomerados no tubulares presentes en la Fig. 7.18a, debido a que se han eliminado impurezas de los MWCNTs. Este análisis se consideró ineficiente, pues solo permite visualizar la presencia de nanotubos en la muestra

y no permite obtener un porcentaje de pureza. Para obtener un análisis cuantitativo y más detallado de la pureza de las muestras es necesario comparar los perfiles de TGA de los MWCNTs antes y después de ser purificados.

### 7.2.1.5. Comparativo de los análisis de TGA

Las muestras purificadas se recolectaron para ser analizadas con TGA, esto con la finalidad de obtener un perfil promedio de todo el material purificado. La Fig. 7.19 muestra el espectro de TGA de los MWCNTs en polvo y después de la purificación. De la gráfica se observa que los MWCNTs purificados poseen una estabilidad mayor en una atmosfera oxidante, comparada con los MWCNTs en polvo. Esto significa que los MWCNTs contienen un menor grado de impurezas.

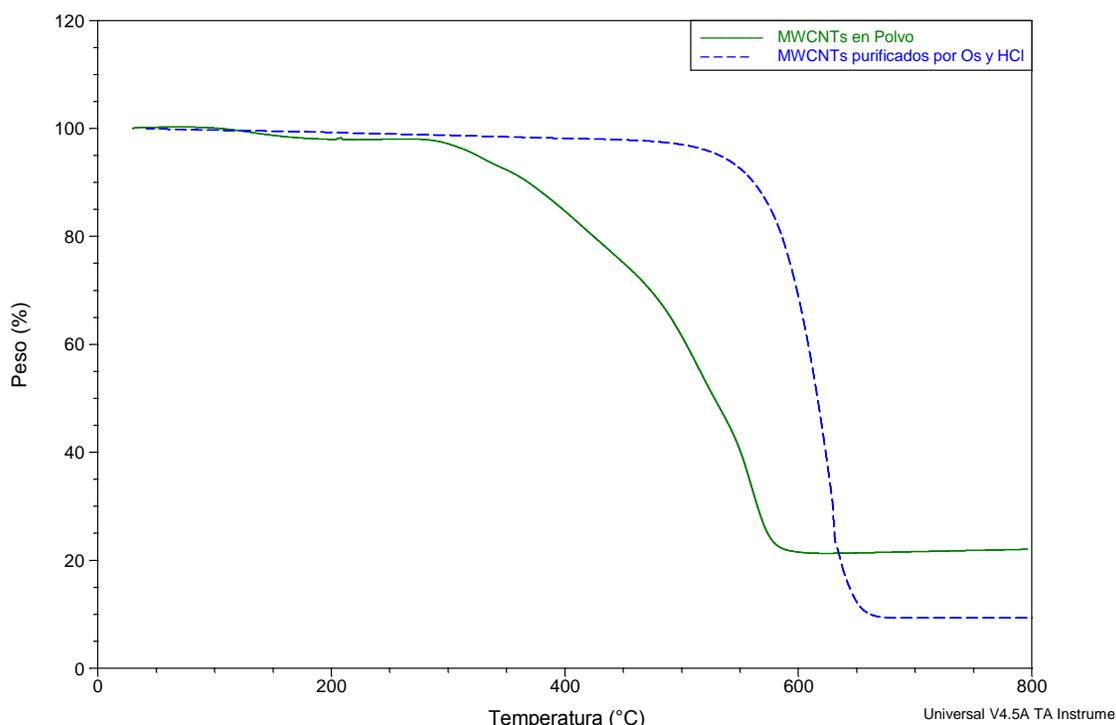
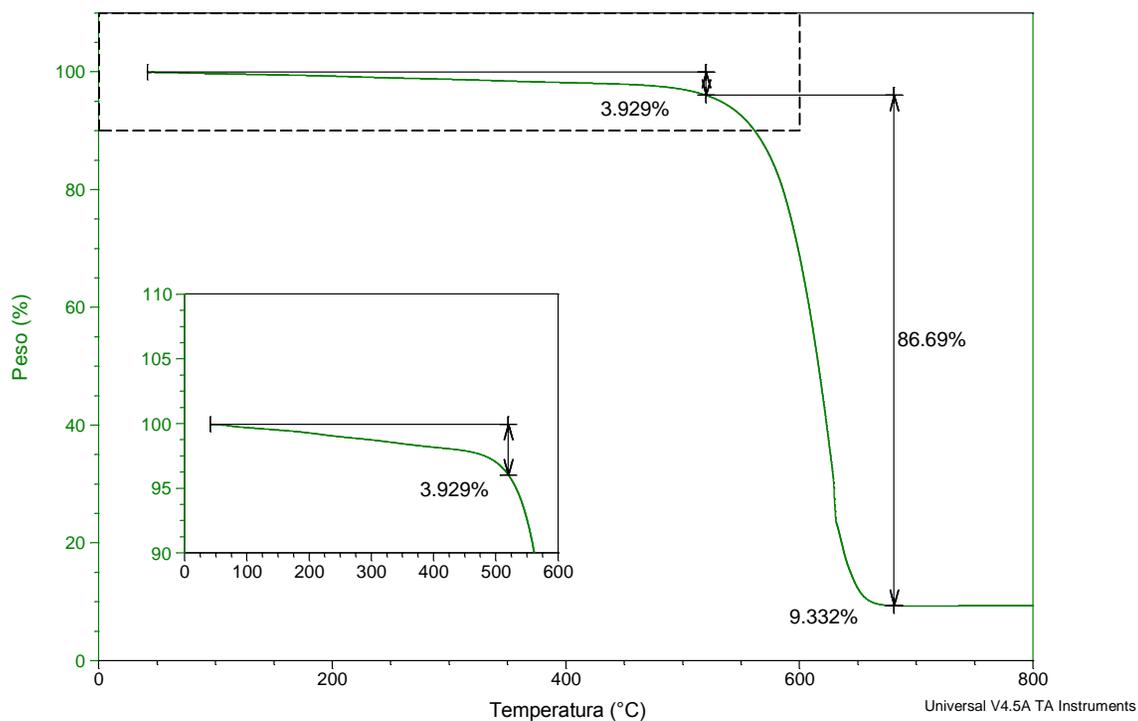


Fig. 7.19. Espectro del TGA de los MWCNTs en polvo y de los MWCNTs purificados

Para clarificar con mayor detalle la gráfica anterior fue necesario hacer un análisis del perfil de oxidación de los MWCNTs.

Del primer análisis de TGA de los nanotubos en polvo se concluyó que la temperatura crítica a la cual se comienza la oxidación de los MWCNTs es alrededor de los 520°C. Con base en este punto se puede asegurar que todo aquel material consumido antes de esta temperatura son impurezas de carbono.



**Fig. 7.20. Análisis del espectro del TGA de los MWCNTs purificados**

En la Fig. 7.20 se observa que el porcentaje de impurezas de carbono presentes aún en los nanotubos fue de aproximadamente el 3.9%. Por otra parte, la masa residual de los MWCNTs purificados disminuyó considerablemente del 21.36% al 9.33%, lo que significa que con este método se removieron eficientemente las impurezas metálicas. De este modo, el material consumido entre las temperaturas de aproximadamente 520°C y 675°C, se puede considerar como el porcentaje total de MWCNTs existentes en la muestra. De la grafica anterior se observó que el porcentaje de nanotubos fue del 86.69%, valor que se puede considerar el porcentaje de pureza de la muestra.

### 7.2.2. Purificación de los MWCNTs por Os con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tratamiento con HCl

Para recopilar las corridas experimentales, la Tabla 7.5 muestra las repeticiones de cada tratamiento, con los valores iniciales y finales de la masa.

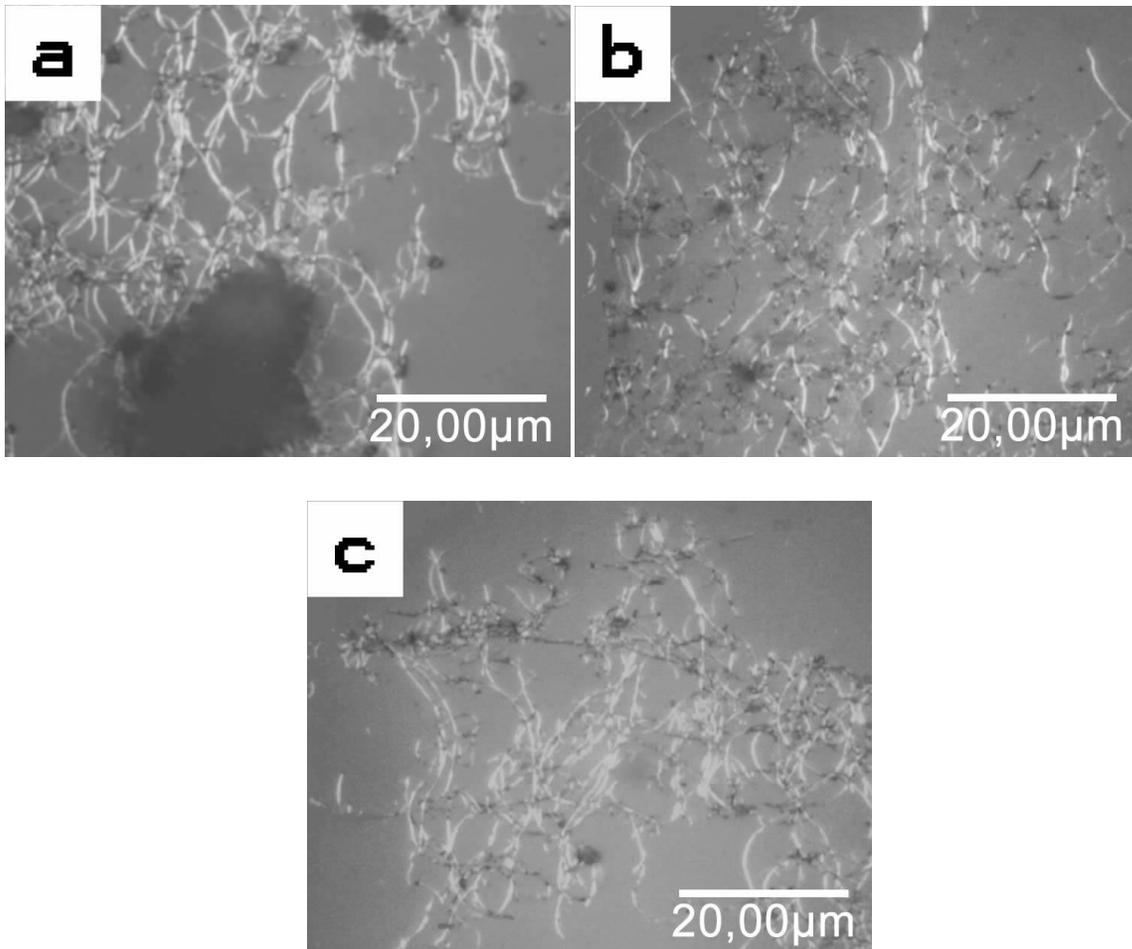
**Tabla 7.5. Porcentaje de masa obtenido en cada uno de los tratamientos de purificación de los MWCNTs.**

Muestra	Peso inicial	Tratamiento	Peso final	Porcentaje de masa
A1	30 mg	Tratamiento 1	27.6 mg	92.00 %wt
B1	30 mg	Tratamiento 1	26.7 mg	89.00 %wt
C1	30 mg	Tratamiento 1	23.9 mg	79.66 %wt
D1	30 mg	Tratamiento 2	24.1 mg	80.33 %wt
E1	30 mg	Tratamiento 2	26.9 mg	89.66 %wt
F1	30 mg	Tratamiento 2	27.9 mg	93.00 %wt

La tabla muestra que ninguno de los tratamientos es constante, pues los porcentajes de masa varían del 79.68% al 93.00%. El valor promedio de material obtenido para el tratamiento 1 fue del 86.88%wt, mientras que para el tratamiento 2 fue del 87.66%wt. Inicialmente, basado en los porcentajes tan altos de material obtenido, se puede suponer que cualquiera de los dos tratamientos es ineficiente pues aparentemente no está eliminando la totalidad de las impurezas. Para comprobar esta situación será necesario hacer un análisis detallado de TGA de las muestras obtenidas presentado ms adelante.

#### 7.2.2.1. Comparativo de la morfología de las muestras

La Fig. 7.21 muestra el comparativo entre el material sin purificación y el material sometido a Os por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl en ambos tratamientos. De las imágenes se observó una disminución de la presencia de conglomerados no tubulares. Lo que aparentemente significa que el método eliminó un porcentaje de las impurezas presentes.

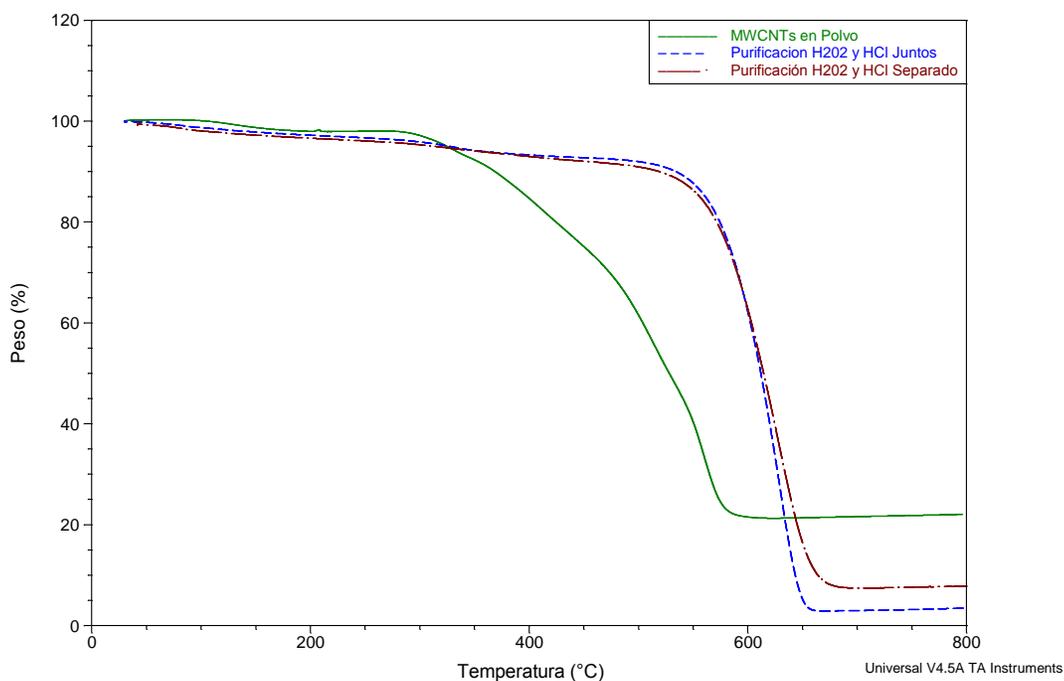


**Fig. 7.21. Comparativo de la pureza entre (a) los MWCNTs en polvo, (b) los MWCNTs purificados con el tratamiento 1 y (c) los MWCNTs purificados por el tratamiento 2**

Además, la imagen muestra que para este tipo de tratamientos aparentemente no se ve afectada la morfología de los nanotubos, no se disminuyen sus dimensiones, ni presentan rupturas graves.

#### **7.2.2.2. Comparativo de los análisis de TGA**

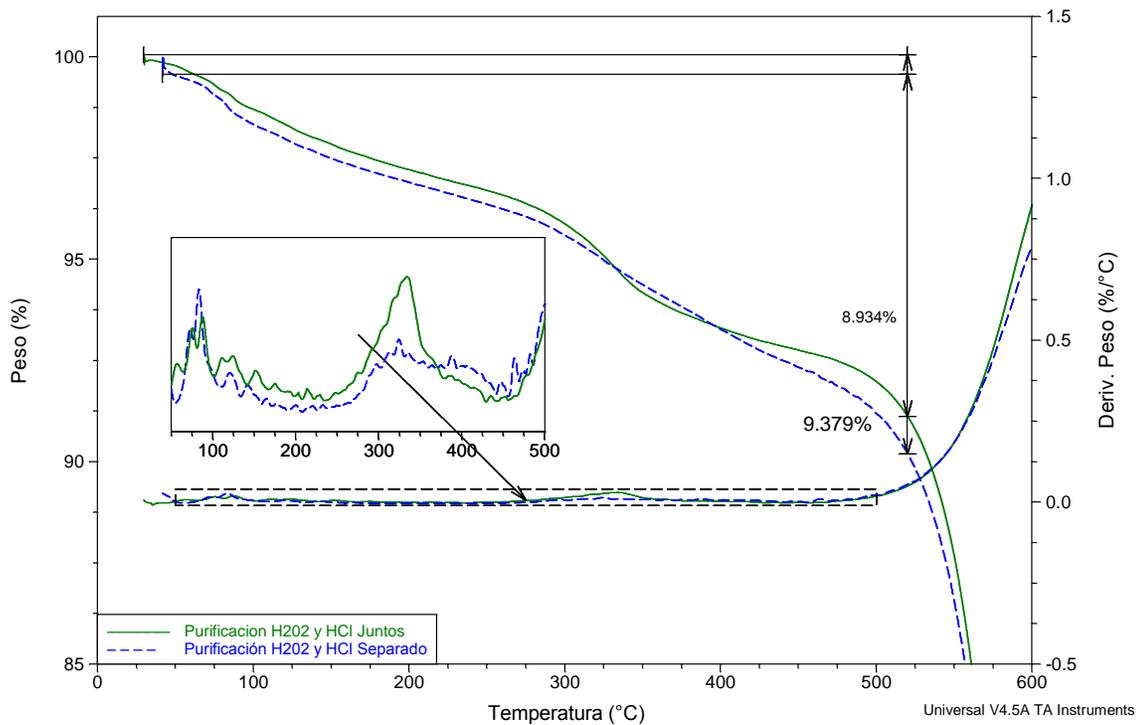
Las muestras de cada tratamiento fueron recolectadas y mezcladas para ser analizadas con TGA y obtener un perfil promedio de cada tratamiento. La Fig. 7.22 muestra el espectro de TGA del material en polvo antes de la purificación y después de cada tratamiento.



**Fig. 7.22. Espectro del TGA de los MWCNTs en polvo y de los MWCNTs purificados por el tratamiento 1 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl separados) y el tratamiento 2 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl juntos)**

De la gráfica anterior se observa una estabilidad mayor en una atmosfera oxidante de los nanotubos purificados para cualquiera de los dos tratamientos, lo que aparentemente significa una eliminación de una parte de las impurezas de carbono. A continuación se presentan los análisis del perfil de oxidación de los nanotubos purificados para verificar la eficiencia de cada uno de los tratamientos.

En la parte superior del perfil de TGA de ambos tratamientos, mostrado en la Fig. 7.23, se observó que el material consumido antes de los 520°C fue del 9.4% para el tratamiento 1 y 8.9% para el tratamiento 2, lo que significa que aún hay un porcentaje de impurezas. Es importante recordar que en este tipo de tratamientos de purificación se adhieren a las paredes de los nanotubos impurezas de oxígeno. Entonces se puede decir que aunque el proceso elimina las impurezas de carbono, adhiere impurezas de oxígeno a los nanotubos, lo cual contribuye a aumentar el peso final de la muestra. De lo anterior se puede concluir que los porcentajes de masa de la Tabla 7.5 no representan el peso real de los nanotubos de carbono.



**Fig. 7.23. Porcentaje de material consumido antes de los 520°C y ampliación de la derivada para ambos tratamientos.**

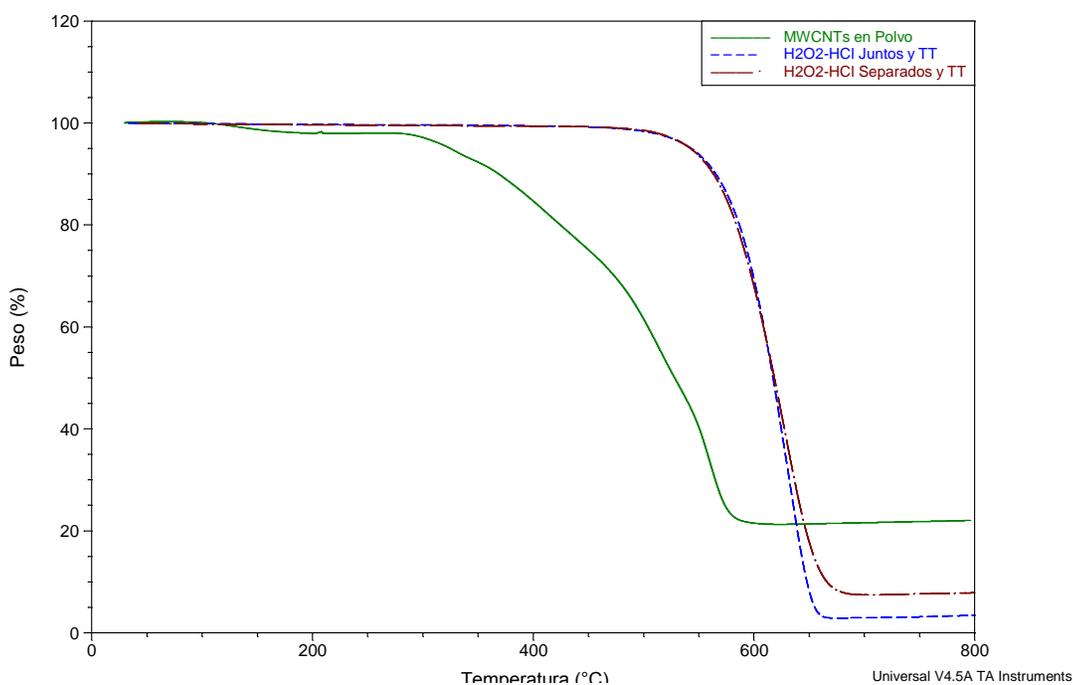
Se observó que el perfil tiende a serpentear mientras disminuye hasta llegar a aproximadamente 520°C, en donde su decremento tiende a ser constante. Al observar la zona ampliación de la derivada se observó que existen dos pequeñas curvas con máximos alrededor de los 75°C y aproximadamente en los 335°C. Con base en los resultados anteriores, se decidió aplicar un calentamiento 340°C durante 30 minutos a las muestras, para eliminar las impurezas de oxígeno adheridas a las paredes de los nanotubos.

La Tabla 7.6 muestra los pesos finales de las muestras posteriores a la aplicación del tratamiento térmico. Se debe recalcar que la muestra A2 estaba formada por la unión de los experimentos A1, B1, C1 y la muestra B2 fue la unión de los experimentos D1, E1, F1.

**Tabla 7.6. Porcentaje de masa obtenido en cada uno de los tratamientos de purificación posterior a la aplicación del tratamiento térmico a los MWCNTs.**

<b>Muestra</b>	<b>Peso inicial total</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Peso final total posterior al tratamiento térmico</b>	<b>Porcentaje de masa</b>
<b>A2</b>	65.1 mg	Tratamiento 1	48.7 mg	74.81 % wt
<b>B2</b>	58.5 mg	Tratamiento 2	47.2 mg	80.68 % wt

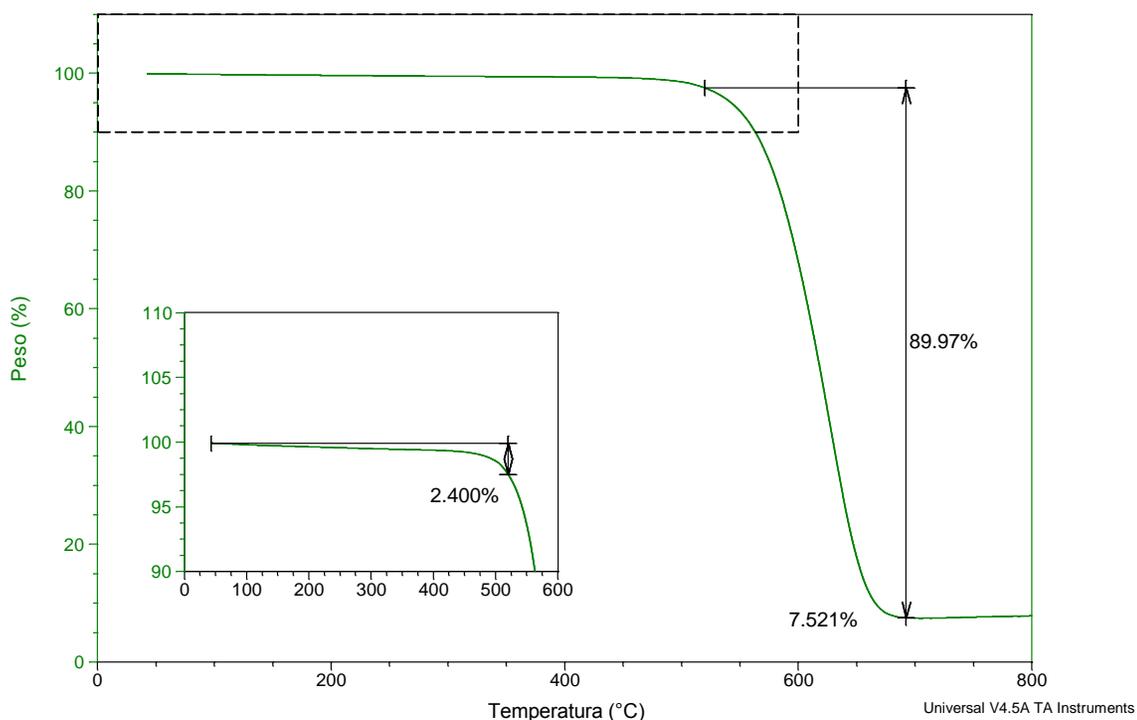
Para definir el porcentaje de masa final tras haber aplicado los tratamientos de purificación y someter las muestras a un tratamiento térmico adicional, se multiplicó el porcentaje de masa promedio obtenido de la tabla 7.5 de cada tratamiento por los porcentajes de la tabla anterior. Esto significa que el porcentaje de masa del tratamiento 1 fue del 64.99% y para el tratamiento dos fue estimado en el 70.72%. La Fig. 7.24 muestra los nuevos perfiles de TGA de las muestras A2 y B2 comparados con el perfil de los MWCNTs en polvo. Se observó una mayor estabilidad térmica en las muestras lo que hace suponer que el tratamiento si eliminó las impurezas adheridas a las paredes de los nanotubos.



**Fig. 7.24. Espectro del TGA de los MWCNTs en polvo y de los MWCNTs purificados por el tratamiento 1 + tratamiento térmico y el tratamiento 2 + tratamiento térmico**

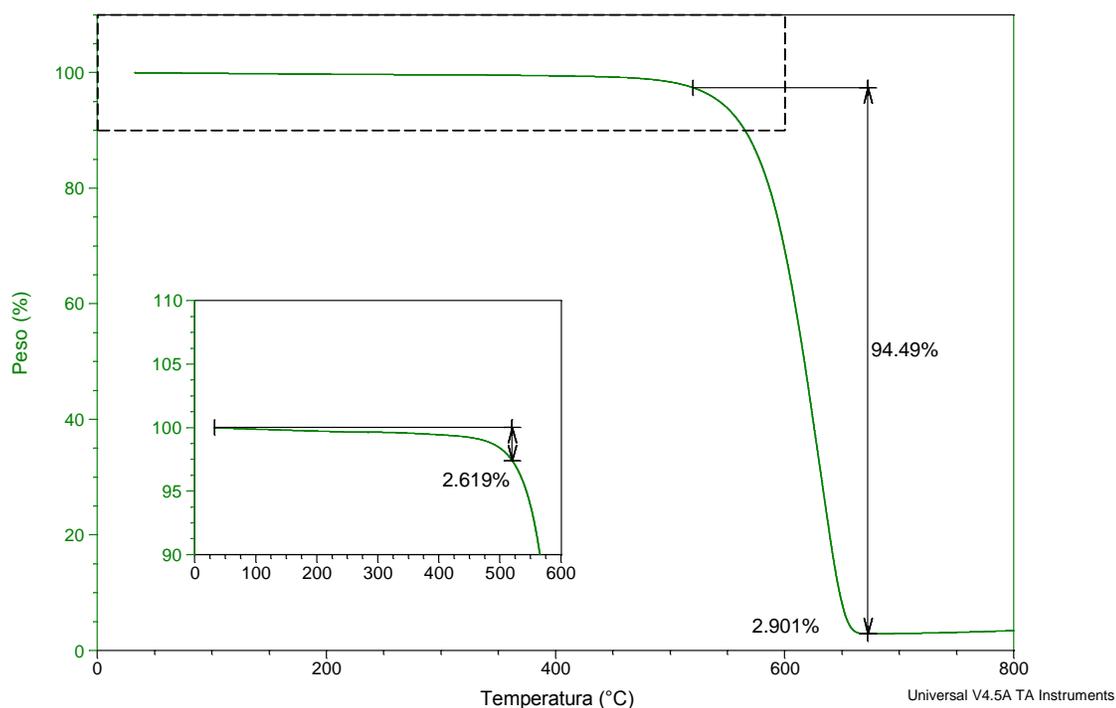
Las Figs. 7.25 y 7.26 muestran los análisis detallados de los perfiles de TGA del tratamiento 1 ( $H_2O_2$  y  $HCl$  separados) y el tratamiento térmico muestra, así como del tratamiento 2 ( $H_2O_2$  y  $HCl$  juntos) y el tratamiento térmico.

En el tratamiento 1 el porcentaje de impurezas de carbono aun presentes en la muestra fue del 2.4%. La masa residual de los MWCNTs purificados por éste tratamiento disminuyó del 21.4% al 7.5%, lo que significa que el método removió una tercera parte de las impurezas metálicas. Finalmente el porcentaje total de MWCNTs existentes en la muestra y valor estimado de la pureza fue del 89.97%.



**Fig. 7.25. Análisis detallado del perfil de TGA de las muestras purificadas con el tratamiento 1.**

En el tratamiento 2 el porcentaje de impurezas de carbono fue del 2.6%, mientras que la masa residual se estimó en 2.9%. Por lo tanto la pureza total para el tratamiento 2 fue del 94.49%.



**Fig. 7.26. Análisis detallado del perfil de TGA de las muestras purificadas con el tratamiento 2.**

### **7.2.3. Comparativo general entre los métodos de purificación**

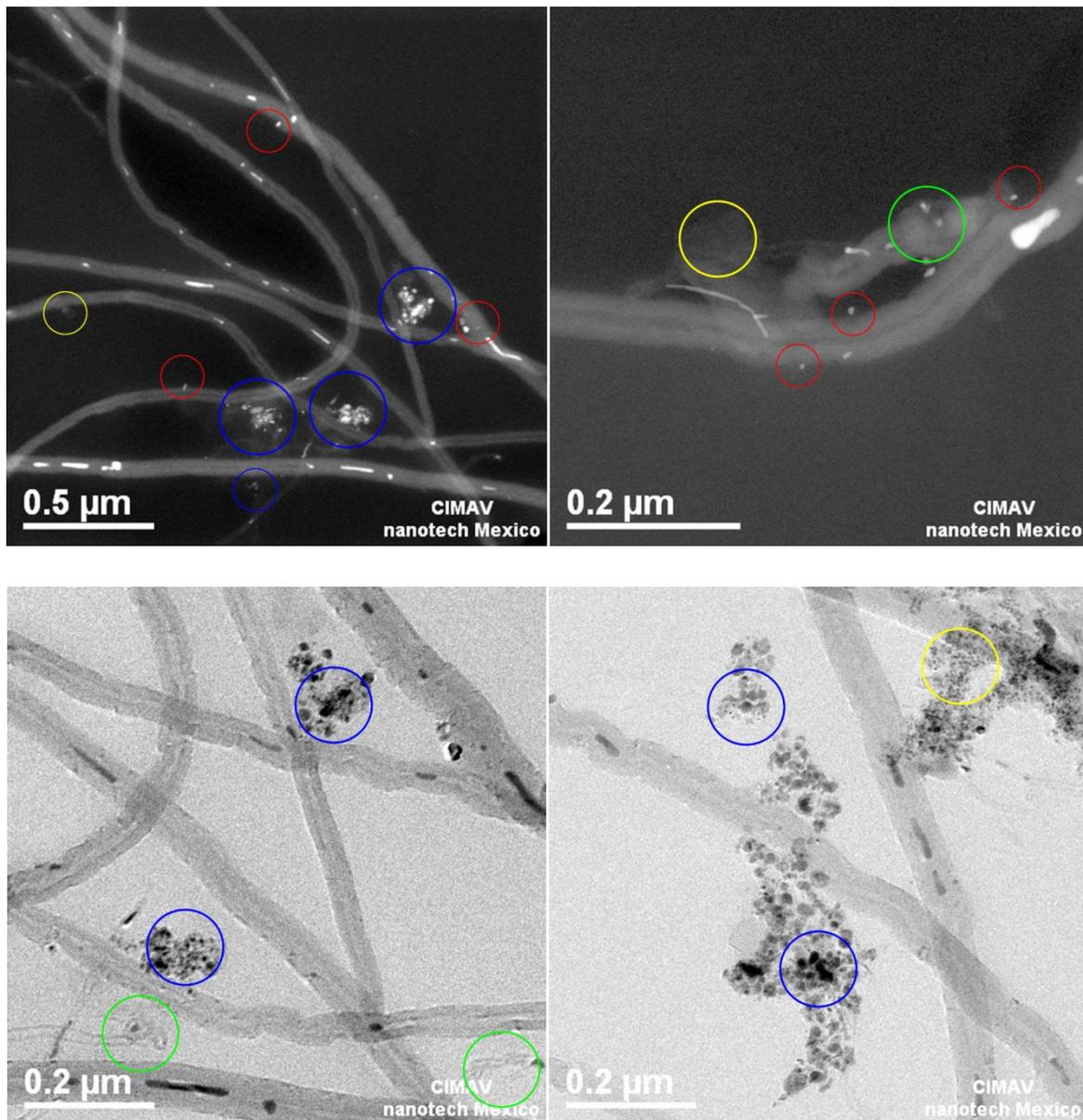
#### **7.2.3.1. Comparación de las muestras por TEM**

A continuación se presentan las imágenes de TEM obtenidas para los MWCNTs sin purificar y purificados por los métodos mostrados anteriormente.

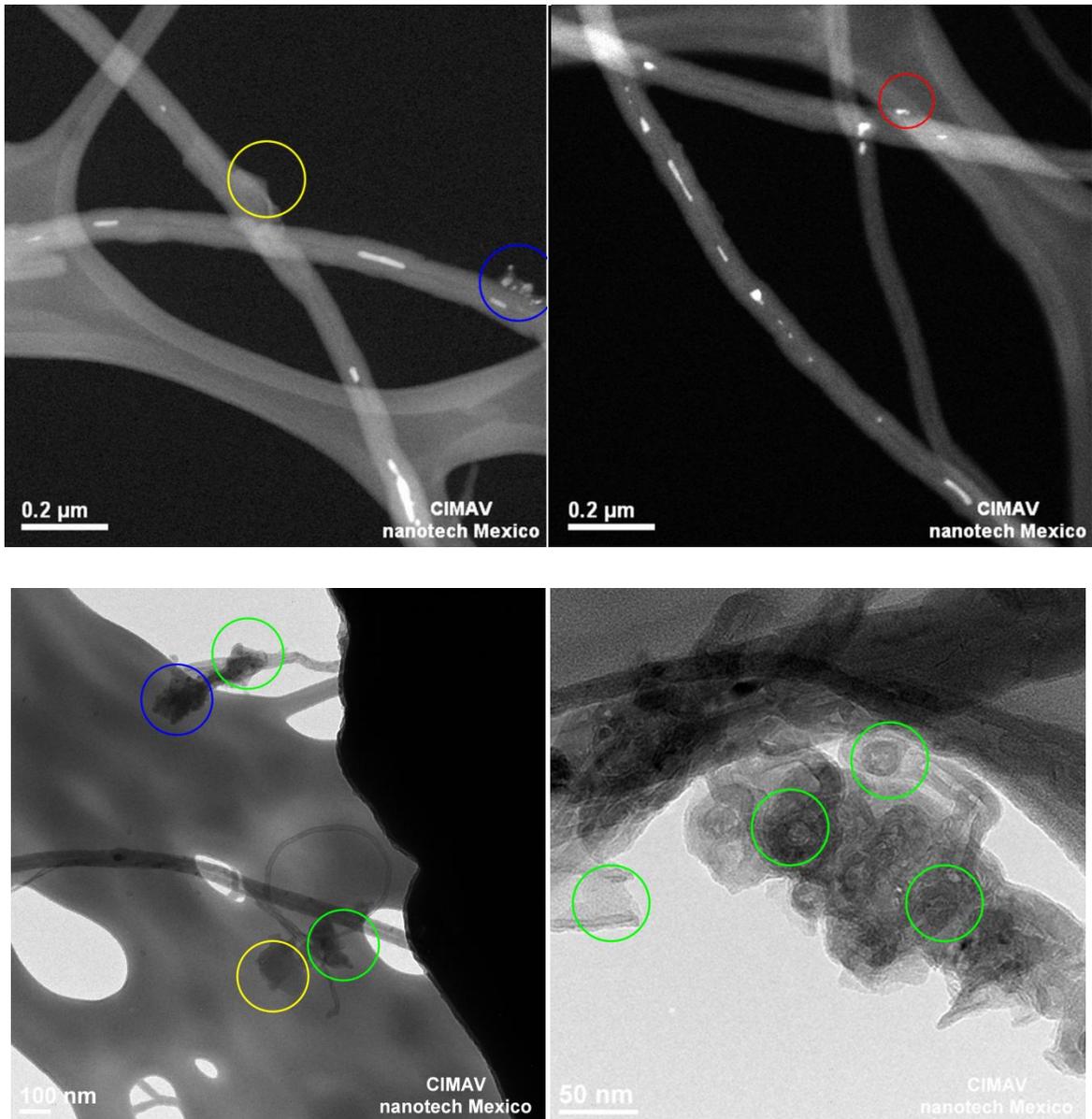
Se seleccionó un código de colores para localizar toda clase de impurezas en las micrografías de TEM. La presencia de material no cristalino (carbono amorfo) que encapsula NPMs, se marcó con círculos azules. Las NPMs adheridas a las paredes de los MWCNTs, se marcaron con círculos rojos. Se marcaron con círculos verdes estructuras de carbono cristalino pero sin forma tubular, es decir, rizos, esferas, entre otros. Por último se marcaron con amarillo todas aquellas estructuras de carbono no cristalino y sin forma tubular.

Las imágenes en negro son fotografías de contraste Z, lo que significa que los elementos más brillantes son los más pesados (metales para este caso específico) y los menos brillantes son más ligeros (elementos que contienen carbono para este caso específico).

Las imágenes en blanco son imágenes en campo claro y los objetos más oscuros representan defectos estructurales, es decir, aquellos puntos o estructuras que refractan más los electrones incidentes. A continuación se muestran las imágenes de TEM de los MWCNTs sin purificar y purificados.

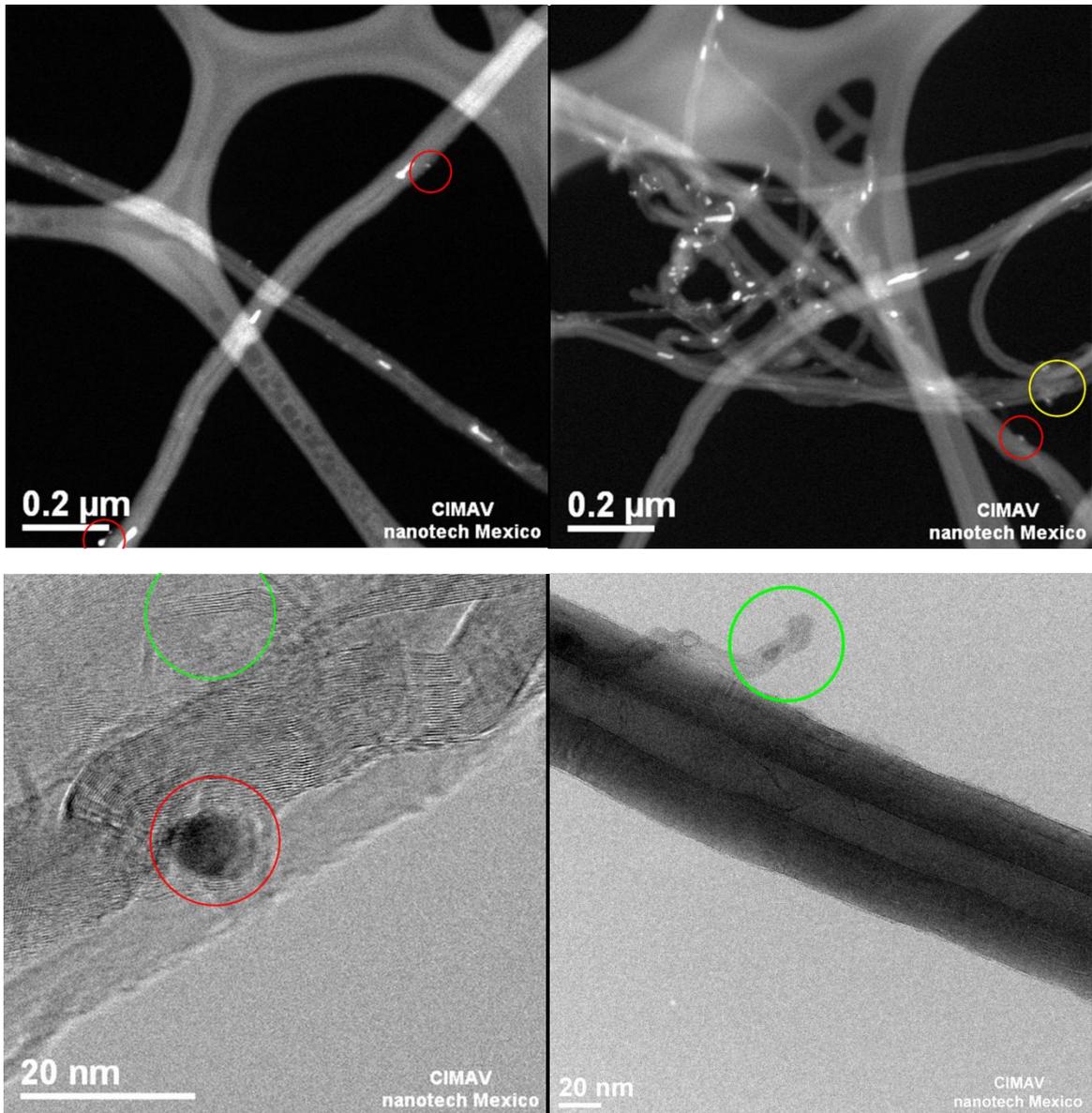


**Fig. 7.27. Micrografías TEM de los MWCNTs en polvo.**



**Fig. 7.28. Micrografías de TEM de los MWCNTs purificados por el método de OS-Aire y HCl.**

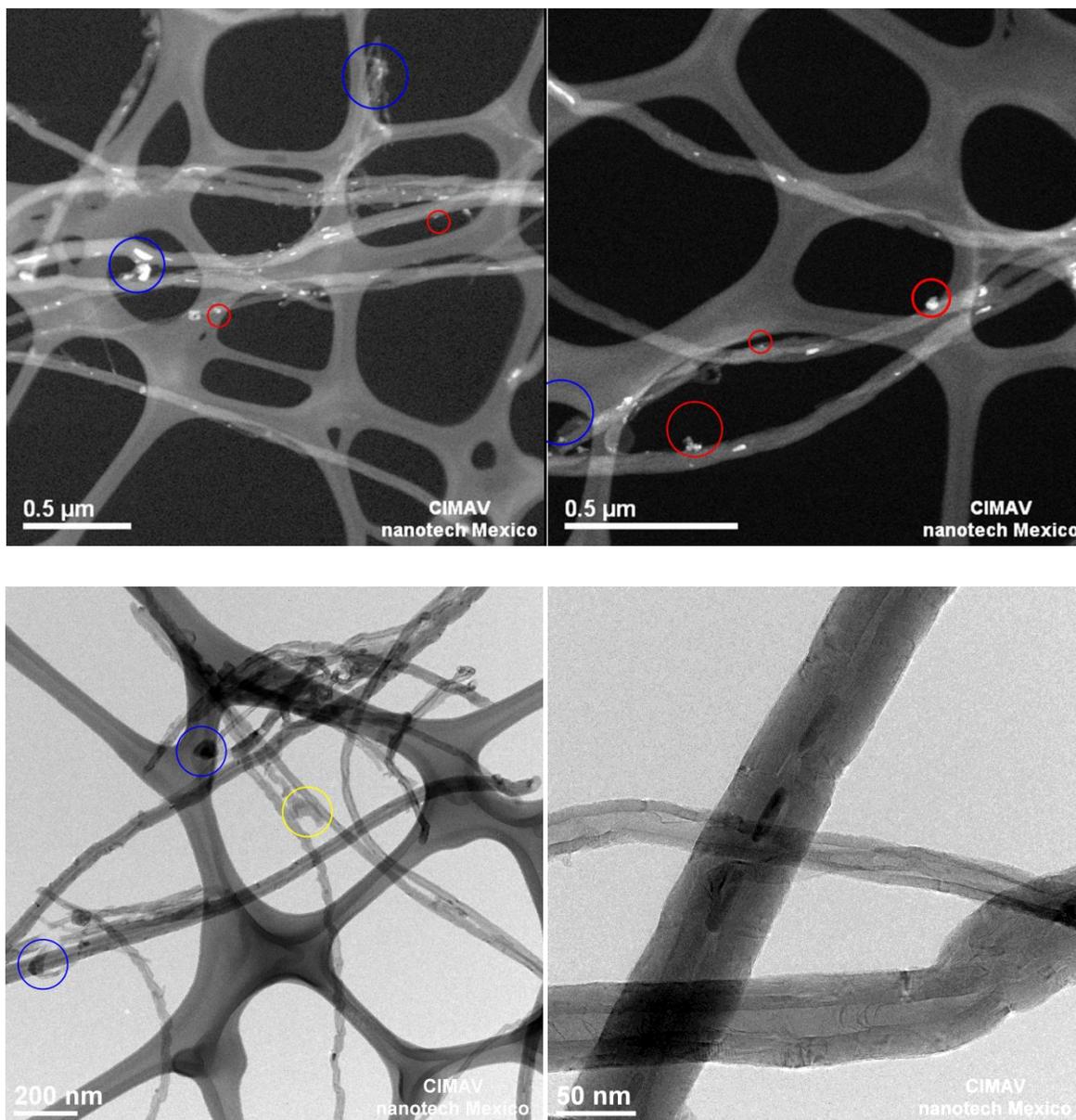
En las imágenes anteriores se observa la clara disminución de NPMs adheridas a las paredes de los nanotubos y las encapsuladas en carbono amorfo. También disminuyó la cantidad de carbono amorfo en el depósito, por lo que es posible observar más limpias las paredes de los MWCNTs. El método no es capaz de eliminar las estructuras cristalinas de carbono no tubulares, evidentemente porque la temperatura de oxidación es similar a la de los MWCNTs.



**Fig. 7.29. Micrografías de TEM de los MWCNTs purificados por  $H_2O_2$ -HCl juntos y la aplicación del tratamiento térmico.**

En las micrografías anteriores, las muestras purificadas no muestran NPMs encapsuladas por carbono amorfo, pero si adheridas a las paredes de los nanotubos. Sin embargo, ampliando estas nanopartículas se observa que se encuentran encapsuladas entre las paredes externas de los MWCNTs. Por otra parte el método es capaz de eliminar la NPMs del centro de los nanotubos, debido a que los agentes no pueden penetrar al interior. Tampoco

remueva las estructuras cristalinas no tubulares, debido precisamente a que su cristalinidad las hace estables ante la acción del  $H_2O_2$ .



**Fig. 7.30.** Micrografías de TEM de los MWCNTs purificados por  $H_2O_2$ -HCl separados y la aplicación del tratamiento térmico.

En las imágenes anteriores aun se observa por NPMs encapsuladas en CA y adheridas a las paredes de los MWCNTs. Esto precisamente es la razón del porque la concentración de metales no es muy baja comparada con otros métodos.

### 7.2.3.2. Comparación de las muestras por TGA

Para definir el método más eficiente de todos y utilizarlo subsecuentemente para los procesos anteriores, se realizó un comparativo entre todos. La gráfica de la Fig. 7.31 agrupa todos los perfiles de TGA para su comparación y la Tabla 7.7 resume las principales características obtenidas de los perfiles.

Tabla 7.7. Resumen de las características de los MWCNTs evaluadas por análisis de TGA.

Método	Porcentaje de masa obtenido	Porcentaje de impurezas de carbono	Porcentaje de metales	Pureza estimada
Aire y HCl	46.71 % wt	3.9 % wt	9.3 % wt	86.69 %
Tratamiento 1 y TT	64.99 % wt	2.4 % wt	7.5 % wt	89.97 %
Tratamiento 2 y TT	70.72 % wt	2.6 % wt	2.9 % wt	94.49 %

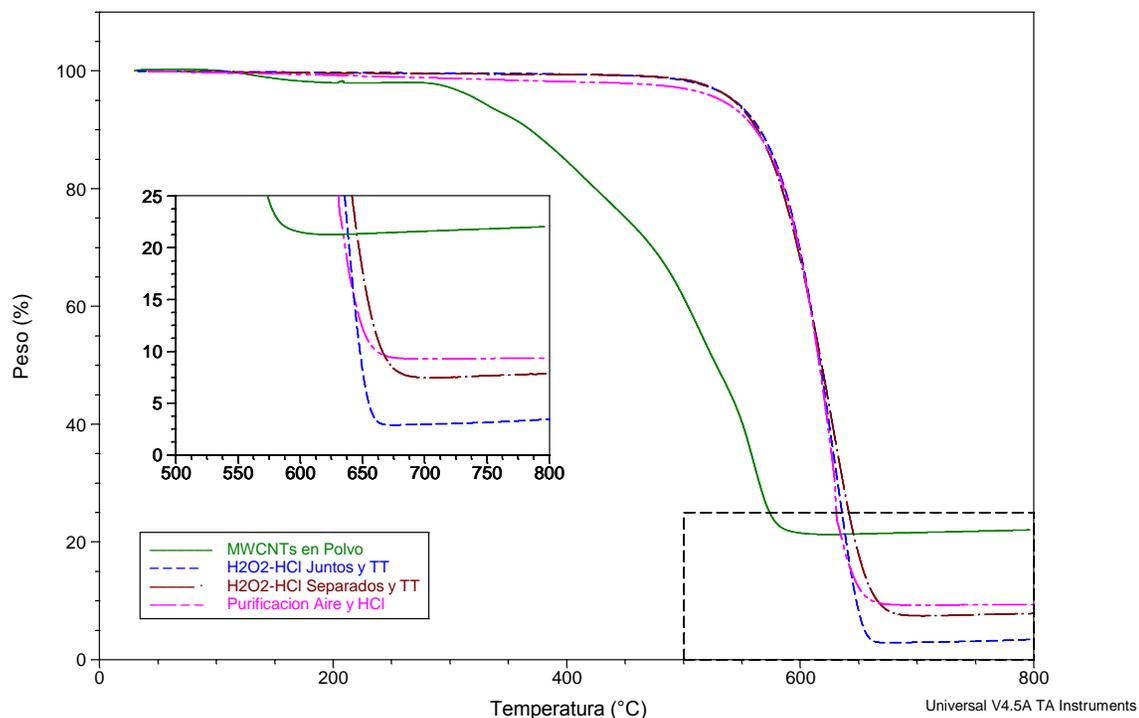


Fig. 7.31. Comparativo de los perfiles de TGA del material sin purificar y las muestras purificadas.

De la tabla anterior se observó que el método más eficiente para la purificación es la utilización de  $H_2O_2$  y HCl juntos, para posteriormente aplicar al material un tratamiento térmico de  $340^\circ C$ . En este método se obtiene la mayor cantidad de material y con la mayor pureza.

#### 7.2.4. Comparación de las muestras por espectroscopia Raman

Cada material purificado se caracterizó por medio de espectroscopia Raman y a continuación se presenta la grafica, Fig. 7.32, de comparación entre las muestras purificadas y los MWCNTs en polvo.

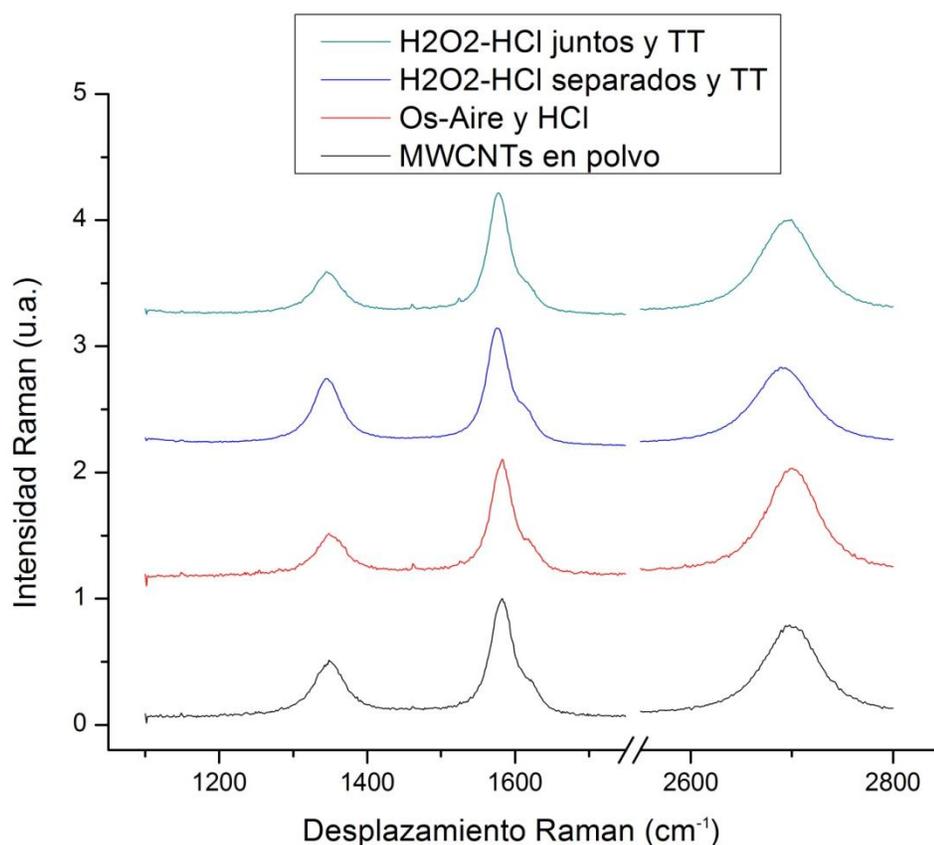


Fig. 7.32. Comparativo de los espectros de Raman del material sin purificar y las muestras purificadas.

Para analizar a detalle los espectros de cada una de las muestras es necesario extraer los valores de las intensidades de cada una de las bandas. Para esto, los espectros se procesaron con OriginLab Pro para ajustar cada una de sus picos a perfiles conocidos. La Tabla 7.8

está formada por los valores de localización intensidad y cocientes de cada una de las bandas.

**Tabla 7.8. Valores críticos extraídos de los espectros de Raman de los diferentes materiales purificados.**

Muestra	Desplazamiento Raman			Intensidades			Cocientes		
	cm <sup>-1</sup>			u.a.					
	D	G	G'	D	G	G'	D/G	G'/G	G'/D
<b>OS-Aire y HCl</b>	1349	1582	2700	17.6	48.3	50.9	0.3643	1.0536	2.8915
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl juntos y TT</b>	1347	1578	2695	40.9	123	100.6	0.3324	0.8181	2.4611
<b>MWCNTs en polvo</b>	1349	1582	2699	31	64	54.9	0.4844	0.8576	1.7706
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl separados y TT</b>	1347	1576	2691	113.2	201.2	152.8	0.5629	0.7598	1.3497

El material que exhibe más orden en su estructura son los MWCNTs que fueron tratados con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl juntos y el tratamiento térmico. La explicación a este punto radica en el hecho de que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ataca de manera muy centralizada todas aquellas estructuras no cristalinas de carbono. Lo anterior no sucede en la OS-Aire, porque el aire ataca todos los átomos de carbono que encuentre disponible. Esto se muestra en el proceso para obtener el perfil de TGA, donde los MWCNTs son expuestos durante un tiempo muy prolongado aire caliente y la eliminación del material continua hasta solo tener residuos de óxidos metálicos. Si los nanotubos se dejara expuestos al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por un tiempo muy prolongado, los átomos de oxígeno atacarían todas aquellas estructuras no cristalinas hasta no encontrar más impurezas en ninguna zona y entonces el oxígeno excedente del agente sería liberado rápidamente sin interactuar con los MWCNTs, pues la energía no sería suficiente para arrancar los átomos de carbono de la red cristalina.

De manera opuesta, el material que presenta un mayor orden de largo alcance son los MWCNTs que fueron purificados con OS-Aire y HCl. Aunque la diferencia entre sus cocientes de G'/D son muy similares. Los valores de los cocientes se graficaron y se muestran en la Fig. 7.33.

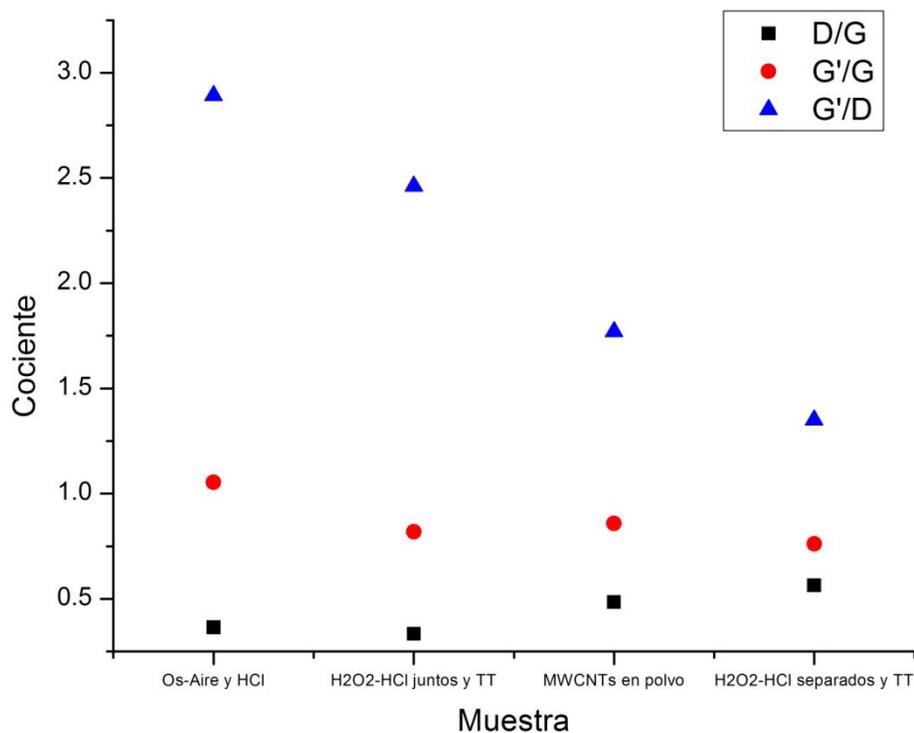


Fig. 7.33. Cocientes de las intensidades de las bandas del espectro de Raman de todas las muestras.

Utilizando las ecuaciones descritas en la sección 2.2.3.4 se evaluó la pureza de las muestras, mostradas en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9. Pureza estimada basado en el modelo matemático propuesto por DiLeo

Muestra	Cociente			Pureza por cocientes (%)			Pureza promedio (%)
	D/G	G'/G	G'/D	D/G	G'/G	G'/D	
Os-Aire y HCl	0.3644	1.0536	2.89	90.24	160.79	106.33	119.12
H2O2-HCl juntos y TT	0.3324	0.8180	2.46	95.09	108.45	98.65	100.73
MWCNTs en polvo	0.4844	0.8576	1.77	72.06	117.25	82.97	90.76
H2O2-HCl separados y TT	0.5629	0.7598	1.35	60.16	95.50	70.04	75.23
Sustrato	0.5360	0.6481	1.21	64.24	70.73	64.82	66.60

Los materiales mejor evaluados con respecto a los espectros Raman son los MWCNTs purificados con Os por Aire y HCl, así como los MWCNTs purificados por el tratamiento 2 y el tratamiento térmico, con purezas promedio de 119.12 y 100.73% respectivamente. Se debe resaltar que los valores son superiores al 100% debido a que el valor base de 100% de pureza fue fijado en base a otro tipo de muestras de nanotubos, lo que hace al modelo partículas y no general. A pesar de esta dificultad el modelo permitió evaluar cuantitativamente las diferentes muestras.

### **7.2.5. Sumario**

De esta sección se concluyó que el mejor método de purificación para los MWCNTs es el tratamiento con  $H_2O_2$  y HCl juntos, seguido de un tratamiento térmico a  $340^\circ C$ . En la valoración por TGA, este método probó eliminar toda clase de impurezas de manera eficiente, pero sobre todo las NPMs que afectan fuertemente las propiedades eléctricas de los MWCNTs. Del análisis de las micrografías de TEM se observó que el método removió las impurezas de carbono sin dañar fuertemente la estructura de los nanotubos. En el análisis de espectroscopia Raman no resultó ser el mejor método en la pureza promedio, aunque en el valor de pureza asociado al cociente D/G, fue el más alto resultando el de mayor importancia. Como se mencionó este cociente está relacionado con el grado de desorden, es decir, proporciona información de la cantidad de material desordenado (carbono amorfo, trozos de grafito, entre otros) que contribuye a la señal. Además, es el método en el cual se consume menos material, por lo que puede considerarse como un método poco destructivo. Para las aplicaciones subsecuentes se utilizó este método para la purificación de todas las muestras de MWCNTs.

### **7.3. Fabricación de los conductores eléctricos transparentes**

Habiendo seleccionado el método de purificación de los MWCNTs, el diseño de los CETs y la técnica de depósito de los CETs, los objetivos de esta sección son obtener las tintas para el depósito, determinar las condiciones de depósito y fabricar los CETs de diferentes tipos para ser caracterizados y evaluados posteriormente.

#### **7.3.1. Dispersión de los MWCNTs en solución**

En esta sección el objetivo fue obtener soluciones de MWCNTs estables, uniformes y muy dispersas con la finalidad de ser utilizadas como tinta en el técnica de depósito de Spray-Spin coating descrita en el capítulo 5 de esta investigación. Para lograr este objetivo se probaron varios solventes, mezclas y concentraciones de los MWCNTs. A continuación se muestra los resultados obtenidos para cada uno de los solventes utilizados.

##### **7.3.1.1. Agua desionizada y SDS**

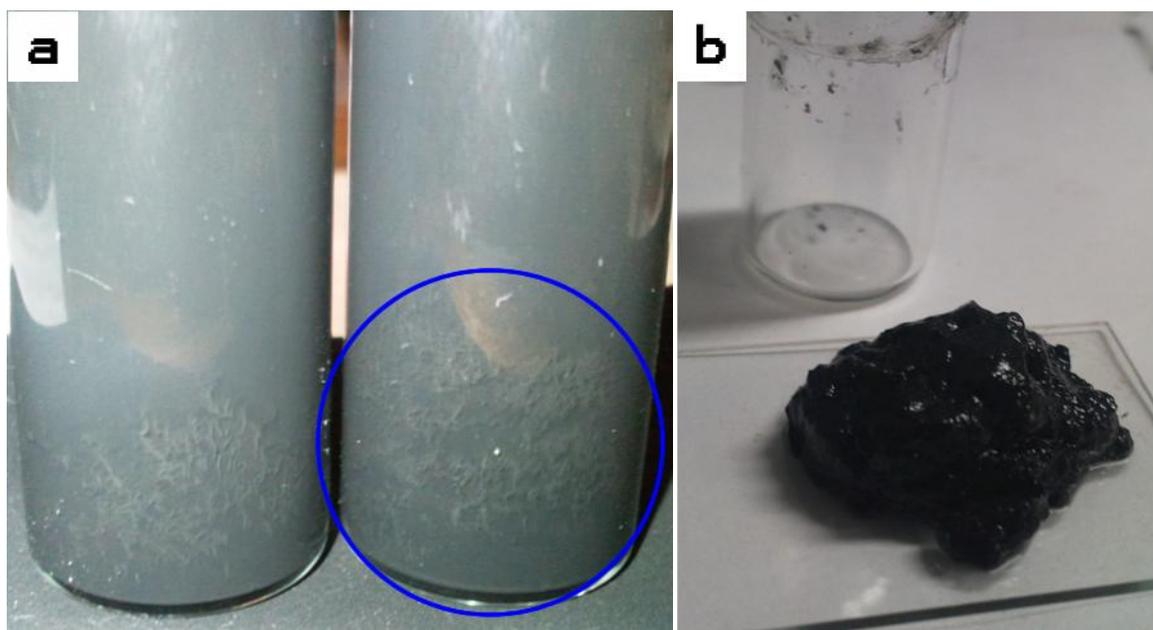
La mezcla de SDS es el método más usado para la dispersión de los nanotubos, por esta razón las proporciones de SDS, agua desionizada y MWCNTs son muy conocidas. En los primeros experimentos utilizando los valores reportados en la literatura no se logro una dispersión completa de los nanotubos, por lo cual se realizaron un total de 37 experimentos en los que variaron factores como la temperatura, proporción de los nanotubos contra el surfactante y la cantidad de agua en solución, buscando tener una dispersión total de los MWCNTs.

El objetivo de lograr una excelente dispersión utilizando SDS nunca fue alcanzado, probado así que la utilización de este surfactante no es apta para dispersar específicamente los MWCNTs que se fabricaron. La Tabla 7.10 muestra los mejores resultados obtenidos en donde la proporción de MWCNTs:SDS fue de 1:1.5 y la concentración de SDS en la solución era de 0.15 %wt.

**Tabla 7.10. Mejores resultados de dispersión por SDS y agua desionizada.**

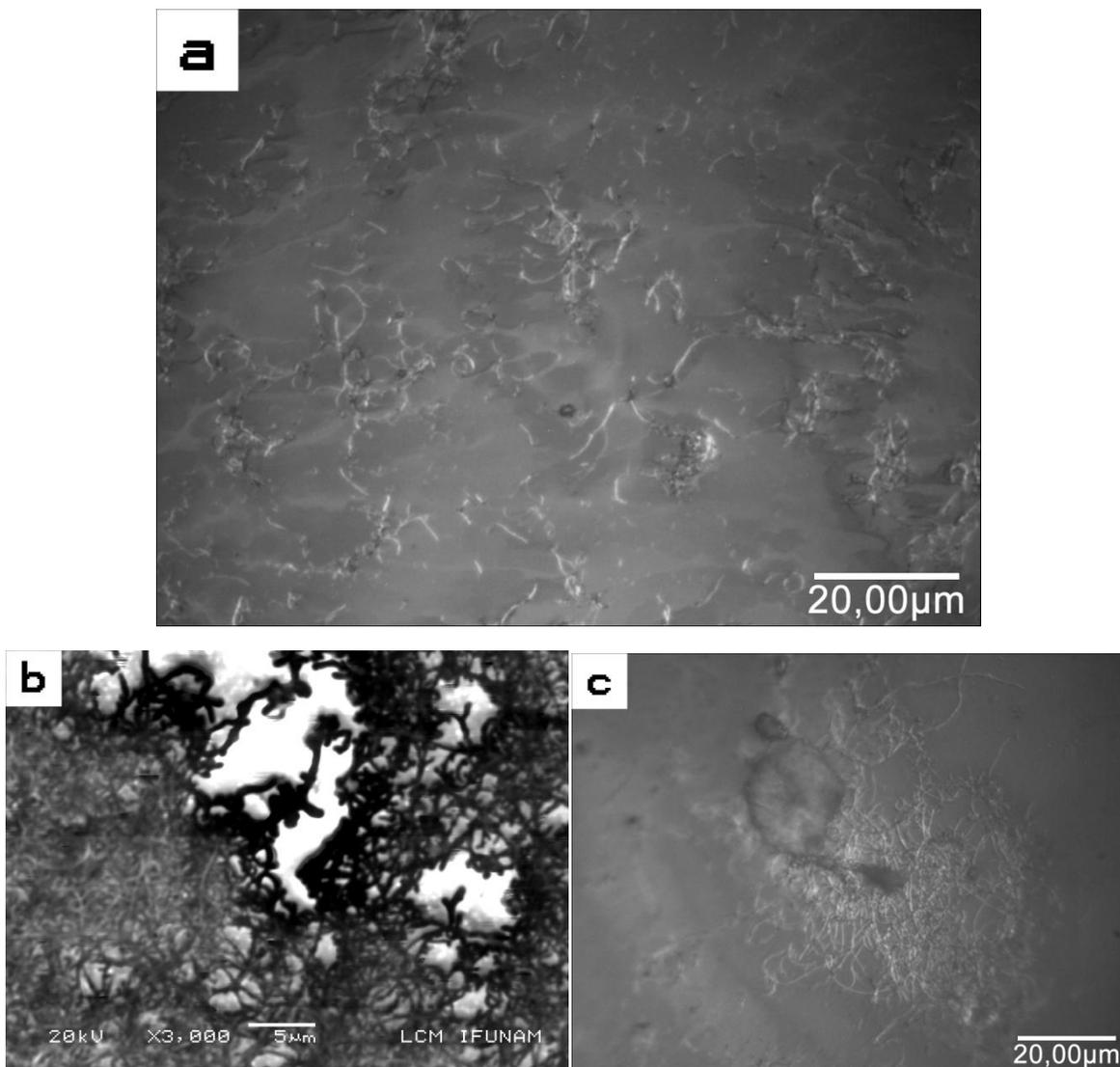
Muestra	Peso (mg)			Sonicado		% de material dispersado
	SDS	MWCNTs	Agua	Tiempo	Temperatura	
<b>SDSE</b>	15	10	10000	50 min	26°C	33.2 % wt
<b>SDSA</b>	15.5	10.2	10330	50 min	26°C	45.25 % wt
<b>SDSF1</b>	15	10	10000	50 min	26°C	34.4 % wt
<b>SDSB</b>	12.8	8.5	8530	50 min	26°C	38.49 % wt
<b>SDSF2</b>	16	10.3	10670	50 min	26°C	44.86 % wt

De la tabla anterior se puede ver que en promedio el 38.64% de los MWCNTs mezclados no son dispersados asentándose en la parte baja del recipiente, como se muestra en la Fig. 7.34. El material no dispersado no puede ser reutilizado pues no se conoce la concentración de SDS adherida a los MWCNTs. Además, no es posible variar ninguna de las concentraciones, porque el porcentaje de material no dispersado aumenta drásticamente inclusive llegando a ser el 100 % wt.



**Fig. 7.34. Material no dispersado (a) asentado en el fondo del recipiente y (b) extraído del recipiente para su secado y pesado.**

Las imágenes 7.35a y 7.35c muestra la morfología de los MWCNTs dispersados en un sustrato de vidrio. Las imágenes de SEM y de microscopía óptica muestra la presencia de una gran cantidad de SDS adherido a los MWCNTs lo cual comprometa la conductividad y transparencia de los CETs fabricados con esta tinta.



**Fig. 7.35. Residuos de SDS en los depósitos de los MWCNTs observados con el (a,c) microscopio óptico y (b) con SEM.**

Para eliminar los residuos de SDS de los nanotubos es necesario lavarlos posterior al depósito, sin embargo por la técnica de depósito seleccionada esto resulta muy difícil. De

tal manera que este fue el motivo por el cual se decidió no utilizar el surfactante en solución acuosa como método de dispersión de los MWCNTs.

### 7.3.1.2. Acetona

Dentro de los 37 experimentos realizados en la sección para la dispersión 7.3.1.1, en uno se seleccionó acetona como solvente para promover la dispersión, sin agregar SDS a la solución. Se observó que los nanotubos tendían a expandirse con facilidad en la totalidad del volumen del líquido, como se muestra en la Fig. 7.36. La Tabla 7.11 muestra las soluciones preparadas, en donde se varió la concentración de los MWCNTs contra el volumen de acetona.



Fig. 7.36. Expansión de los MWCNTs en acetona.

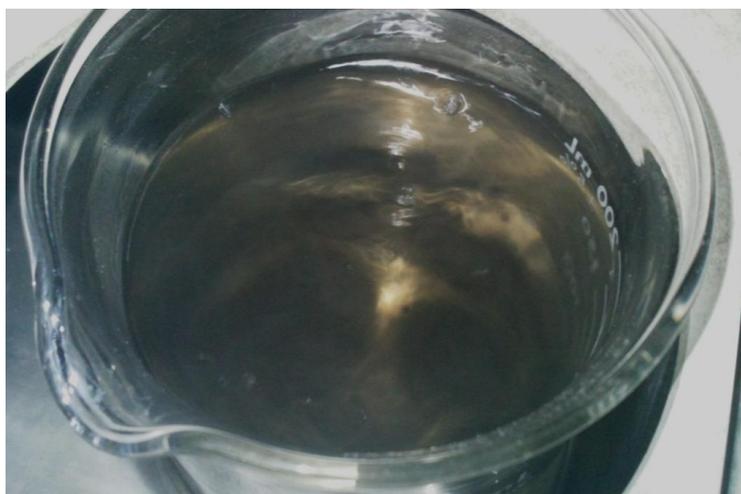
Tabla 7.11. Variación de la concentración de los MWCNTs para su dispersión en acetona.

Muestra	Peso MWCNTs (mg)	Volumen Acetona (ml)	Proporción	%wt MWCNTs
ACD1	9	4	0.44	0.28400
ACD3	10	10	1.00	0.12642
ACD5	10	20	2.00	0.06325
ACD6	5	20	4.00	0.03164
ACD9	3	24	8.00	0.01582

<b>ACD12</b>	1.2	18	15.00	0.00844
<b>ACD13</b>	1.6	25	15.63	0.00810
<b>ACD14</b>	1.2	20	16.67	0.00759
<b>ACD15</b>	2	35	17.50	0.00723
<b>ACD17</b>	2.2	44	20.00	0.00633
<b>ACD18</b>	5	180	36.00	0.00352
<b>ACD19</b>	2	200	100.00	0.00127
<b>ACD20</b>	2	300	150	0.00084
<b>ACD21</b>	2	450	225.00	0.00056

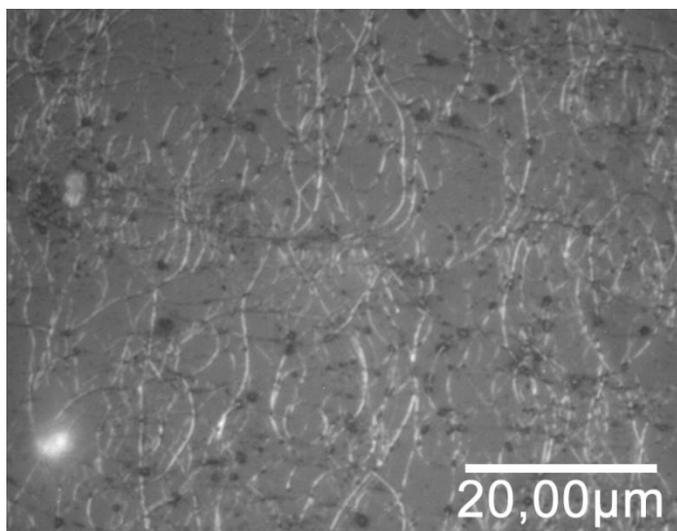
De las primeras suspensiones (ACD3 y ACD5) se observó que los MWCNTs aparentemente presenta una proporción natural para ser dispersados en alcohol. Esto se notó al dejar reposar las suspensiones por tiempos prolongados, pues aunque una gran porción de nanotubos se asentó en el fondo del recipiente, en la parte superior se formó una tinta uniforme semi-transparente y muy estable. Por esta razón se decidió aumentar paulatinamente el volumen de la acetona hasta encontrar la proporción en la que la toda la suspensión permanecía estable y uniforme por lo menos por un par de horas.

El mejor resultado fue obtenido en el experimento ACD21, mostrado en la Fig. 7.37, donde la proporción de MWCNTs y acetona fue de 225 ml por cada mg de nanotubos. En la solución los nanotubos representaba el 0.00056% del peso total, generando una tinta grisácea y transparente.



**Fig. 7.37. Tinta de MWCNTs en acetona.**

Las Fig. 7.38 muestra el tipo de separación que se logra entre los MWCNTs, utilizando esta concentración. Como se observa en la imagen la separación entre nanotubos es bastante uniforme, y el material presente es bastante lo cual puede ser utilizado para fabricar los CETs.



**Fig. 7.38. Concentración de MWCNTs en la tinta de acetona.**

Aparentemente no se observan grandes residuos de la acetona, aunque de los análisis realizados a la acetona por el proveedor se sabe que los residuos después de la evaporación equivalen al 0.001%.

### **7.3.1.3. Alcohol isopropílico**

El comportamiento de los MWCNTs utilizando alcohol isopropílico (2-propanol) como solvente fue similar a la utilización de la acetona, aunque en este caso se disminuyó la cantidad de 2-propanol partiendo del valor obtenido para la acetona. Los datos de los experimentos realizados se muestran en la Tabal 7.12.

**Tabla 7.12. Variación de la concentración de los MWCNTs para su dispersión en 2-propanol.**

<b>Muestra</b>	<b>Peso MWCNTs (mg)</b>	<b>Volumen 2-propanol (ml)</b>	<b>Proporción</b>	<b>%wt MWCNTs</b>
<b>ISO1</b>	2	450	225.00	0.00056
<b>ISO2</b>	2	300	150	0.00084
<b>ISO3</b>	2	200	100.00	0.00127

Se obtuvo para el 2-propanol que la concentración de MWCNTs podía ser mayor (100 ml por cada mg de MWCNTs), siendo el porcentaje en peso del .00127 %wt. Esto se atribuyó a que la temperatura de evaporación de este alcohol es más alta que el de la acetona, por lo que la suspensión permanecía más estable (sin corrientes ni movimientos) internamente.

#### **7.3.1.4. Acetona y polímero no conductor**

Con la finalidad de obtener una tinta que se adhiriera a los sustratos de manera permanente, se decidió mezclar los MWCNTs con un polímero no conductor. Teniendo como base que se pudo generar tintas de nanotubos dispersos en acetona, se buscaron polímeros no conductores y de disponibilidad común. Por esta razón se seleccionaron barniz de uñas y acrílico en polvo para uñas como proveedores de los polímeros. En el caso del barniz de uñas el polímero principal en su composición es la nitrocelulosa y para el acrílico el nombre del polímero es polimetilmetacrilato (PMMA).

##### **7.3.1.4.1. Barniz**

Originalmente el barniz de uñas está compuesto de diferentes químicos y diluido por un solvente que es compuesto mayoritario del producto. La nitrocelulosa es el principal compuesto que permanece al secarse el solvente y otros químicos, por lo que se debe saber qué porcentaje del barniz es polímero y cual está formado por solventes. Para determinar este porcentaje se pesó un sustrato de vidrio, después se le depositó unas gotas de barniz, se volvió a pesar. Se dejó secar durante 24 hrs para que se evaporaran la mayor cantidad de compuestos y nuevamente se pesó. El proceso se repitió 5 veces y se calculó el porcentaje

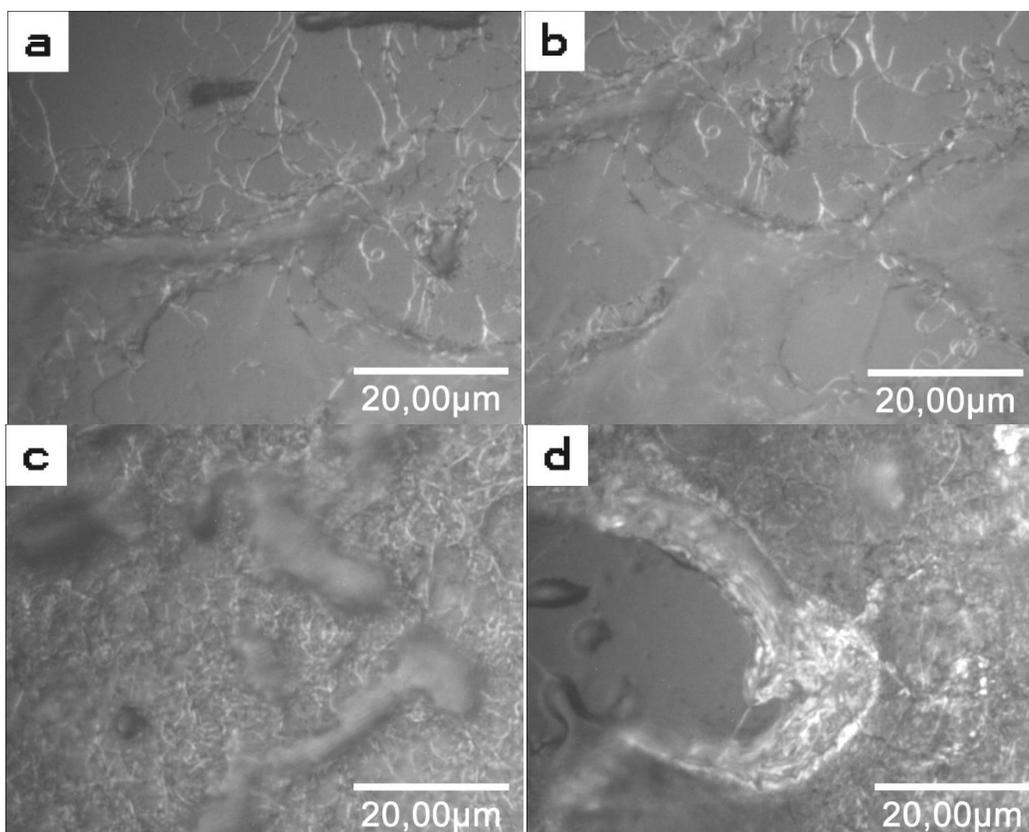
de diferencia entre los pesos inicial y final. De este proceso se obtuvo que aproximadamente el 15.39% del barniz es polímero y el resto son sustancias volátiles.

Como siguiente punto fue determinar la cantidad de polímero necesario para lograr una buena adherencia de los MWCNTs al sustrato, es decir busca la concentración mínima de nitrocelulosa para la cual el material se mantenga fijo en el sustrato. En la Tabla 7.13 se muestran los experimentos realizados variando la concentración del polímero en la solución de MWCNTs y acetona.

**Tabla 7.13. Variación de la concentración de barniz en la solución de MWCNTs y acetona**

<b>Muestra</b>	<b>MWCNTs</b>	<b>Acetona</b>	<b>Barniz</b>	<b>Polímero</b>	<b>Proporción</b>
	mg	ml	mg	mg	Barniz/MWCNTs
<b>BAR2</b>	0.5	112.5	7.7	1.19	15.40
<b>BAR3</b>	0.6	135	14	2.15	23.33
<b>BAR4</b>	0.4	90	14.8	2.28	37.00
<b>BAR5</b>	0.2	45	7.7	1.19	38.50
<b>BAR6</b>	0.4	90	31.8	4.89	79.50
<b>BAR7</b>	0.4	90	38.5	5.93	96.25
<b>BAR8</b>	0.2	45	20.3	3.12	101.50
<b>BAR9</b>	0.2	45	26	4.00	130.00
<b>BAR10</b>	0.2	45	37.8	5.82	189.00
<b>BAR11</b>	0.2	45	39.5	6.08	197.50
<b>BAR12</b>	0.3	67.5	63.4	9.76	211.33

Las imágenes de la Fig. 7.39 muestran la variación en la proporción de barniz añadido a la soluciones de nanotubos y acetona. Las mejores muestras se obtuvieron en los experimentos BAR8, mostrado en la Fig. 7.39b, y BAR9, donde la proporción entre los MWCNTs y el barniz fue de aproximadamente 1:100, lo que significa que la proporción entre los nanotubos y la nitrocelulosa fue de aproximadamente 1:15.



**Fig. 7.39. Variación de la concentración de barniz. (a) BAR5, (b) BAR8, (c) BAR10 y (d) BAR12**

Para evaluar la adherencia se utilizó una cinta adhesiva, pegando un trozo y despegándolo suavemente, verificando que no mucho o nada de material sea despegado y transferido a la cinta. En el análisis de las publicaciones se observó que este es un método típico de evaluación de la adherencia del depósito.

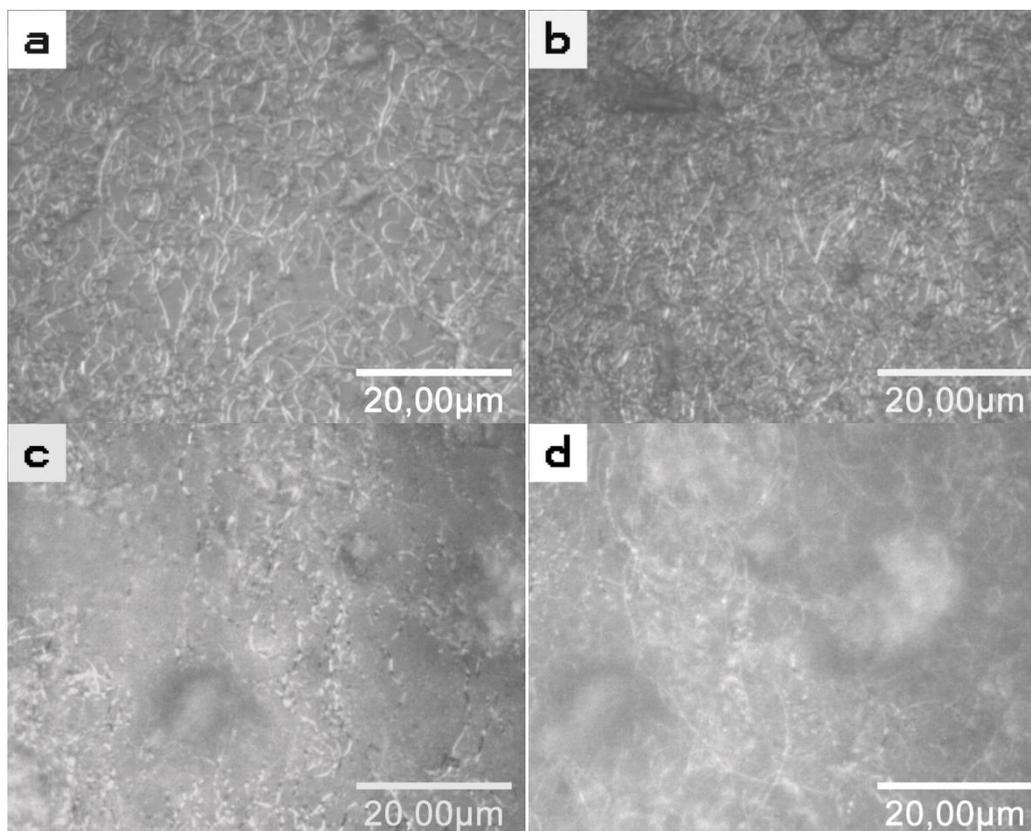
#### **7.3.1.4.2. Acrílico**

De manera similar se buscó la proporción entre los MWCNTs y el porcentaje PMMA. Para esto se tomo como base la concentración de barniz obtenida para la nitrocelulosa. La Tabla 7.14 muestra los valores de concentración utilizados en cada muestra para determinar la concentración de acrílico mínima para evitar el desprendimiento del depósito del sustrato.

**Tabla 7.14. Variación de la concentración de acrílico en la solución de MWCNTs y acetona**

<b>Muestra</b>	<b>MWCNTs</b>	<b>Acetona</b>	<b>Acrílico</b>	<b>Proporción</b>
	mg	ml	mg	Acrílico/MWCNTs
ACR1	0.2	45	1.5	7.50
ACR2	0.2	45	3	15.00
ACR3	0.2	45	4	20.00
ACR4	0.2	45	5	25.00
ACR5	0.2	45	12	60.00
ACR6	0.2	45	15	75.00
ACR7	0.2	45	30	150.00

Para este caso el mejor resultado se obtuvo en la muestra ACR3, Fig. 7.40b, donde la relación entre MWCNTs y el acrílico fue de 1:20. Las imágenes de la Fig. 7.40 muestran la variación en la concentración de acrílico para algunas muestras representativas de la Tabla 7.14.



**Fig. 7.40. Variación de la concentración de acrílico. (a) ACR1, (b) ACR3, (c) ACR5 y (d) ACR7**

### 7.3.2. Determinación de la distancia de disparo

Como se mencionó en la sección 5.3.3.2 del capítulo 5, cada solvente posee una velocidad (temperatura) de evaporación y por ende una distancia máxima a la cual es aerógrafo puede ser colocado. Esta distancia límite debe cumplir tres puntos importantes:

- Debe ser suficientemente lejana para favorecer la evaporación y secado del solvente y evitar la acumulación de solución que podría ocasionar el escurrimiento de algún tipo de líquido.
- Debe ser lo suficiente cercana para garantizar que el rocío del aerógrafo llegue a la superficie del sustrato.

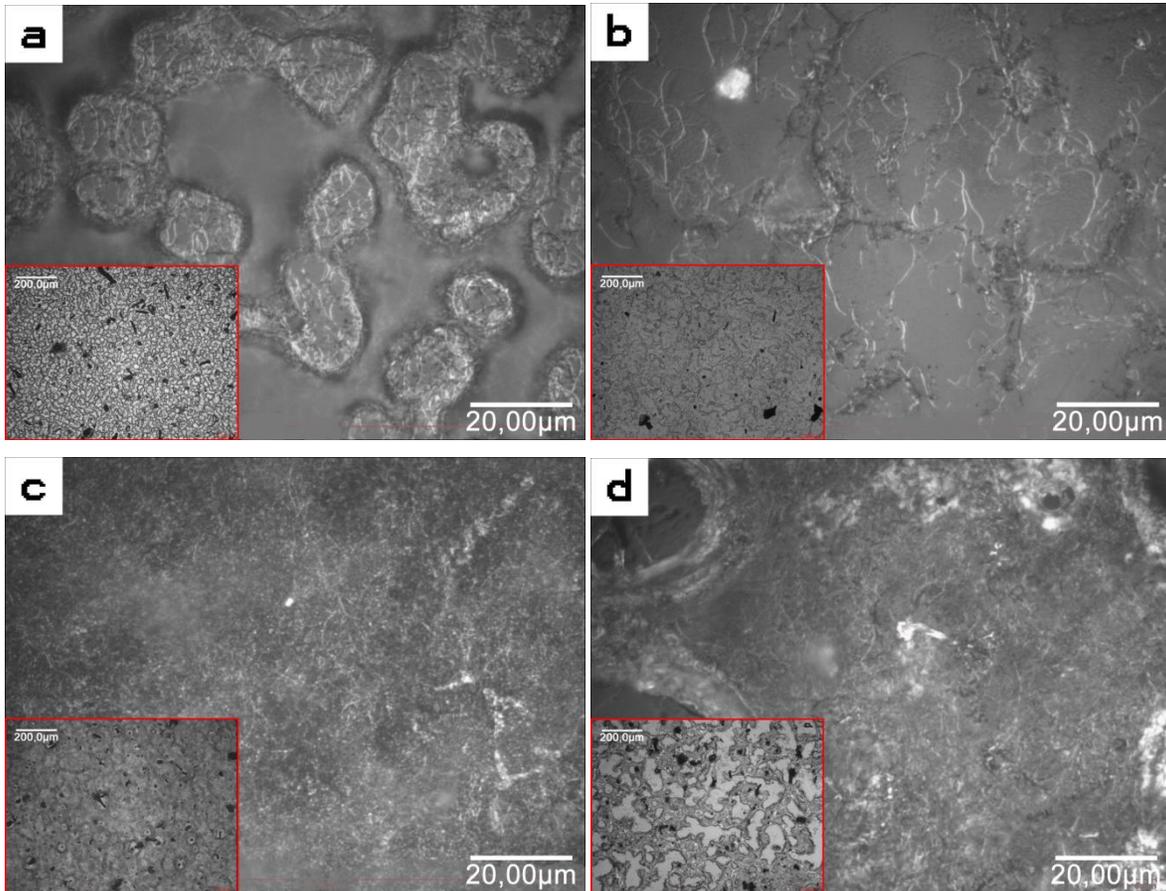
Siguiendo el procedimiento descrito en la sección ya mencionada, en el apartado de distancia de disparo, se calcularon las distancias para los dos diferentes tipos de solvente: acetona y alcohol isopropílico. La Tabla 7.15 muestra las distancias definidas para cada uno de estas sustancias.

**Tabla 7.15. Distancia de disparo característica de cada solvente.**

<b>Solvente</b>	<b>Distancia de disparo</b>
<b>Acetona</b>	23 cm
<b>2-propanol</b>	38cm

### 7.3.3. Selección de la velocidad de giro del sustrato

La velocidad de giro del sustrato se controló con una fuente de alimentación conmutable, fuente que se puede regular el voltaje que se aplica al motor. Debido a diversas dificultades, no fue posible medir la velocidad de giro en unidades de ciclos por minuto, por lo que para resolver este problema se seleccionó al voltaje aplicado por la fuente al motor como el parámetro de variable, esto debido a que el voltaje aplicado por la fuente era regulable de 0 a 12 V. Las imágenes de la Fig. 7.41 muestra la dispersión de soluciones a diferentes valores de voltaje.



**Fig. 7.41.** Dispersión de la solución de acrílico, MWCNTs y acetona a (a) 6 V, (b) 8 V, (c) 10 V, (d) 12 V.

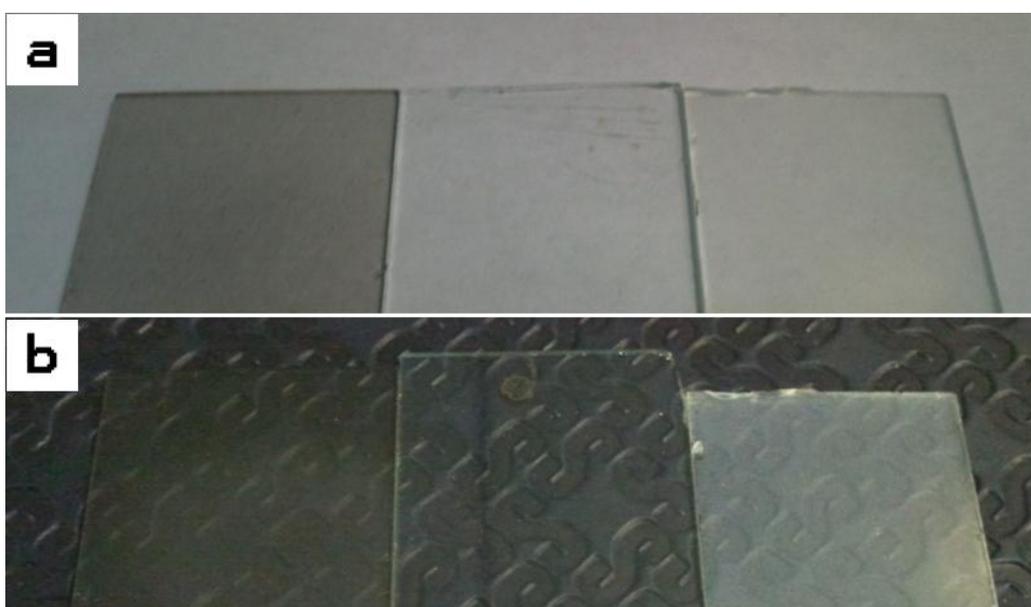
El mejor depósito está mostrado en la Fig.7.41c donde el acrílico se distribuyó uniformemente sobre toda la superficie del vidrio. Cuando el voltaje es bajo (velocidad angular lenta), el material se aglomera en montículos de diferentes tamaños. Cuando el voltaje aumenta (velocidad rápida), el material se conglomerará en islas de diferentes tamaños dejando espacios libres de depósito. Con base en esto se seleccionó el voltaje de 10 V como el valor indicado para la fabricación de los CETs.

#### **7.3.4. Depósito de los CETs por Spray-Spin coating**

Durante todos los depósitos fue indispensable el uso de guantes, mascarilla, bata y lentes, debido a que los MWCNTs son altamente tóxicos, como las suspensiones son esparcidas por rocío se corre el riesgo de su inhalación. Los CETs se fabricaron a partir de las diferentes tintas seleccionadas en la sección 7.3.1, además se realizaron algunos depósitos

con material no purificado para valorar si la pureza reduce las características de los CETs. Para variar la resistencia de los CETs se varió la cantidad de tinta utilizada para el proceso, es decir, la resistencia es directamente proporcional a la cantidad de MWCNTs depositados.

Una vez terminado cada depósito se extrajo cuidadosamente el sustrato de la base giratoria y sometió al calentamiento en una atmósfera de gas de argón para eliminar la mayor parte de los residuos de los solventes y los excedentes de los polímeros si es que el CET los contenía. La Fig. 7.42 muestra la comparación de dos CETs de acrílico entre ellos y con un sustrato limpio.



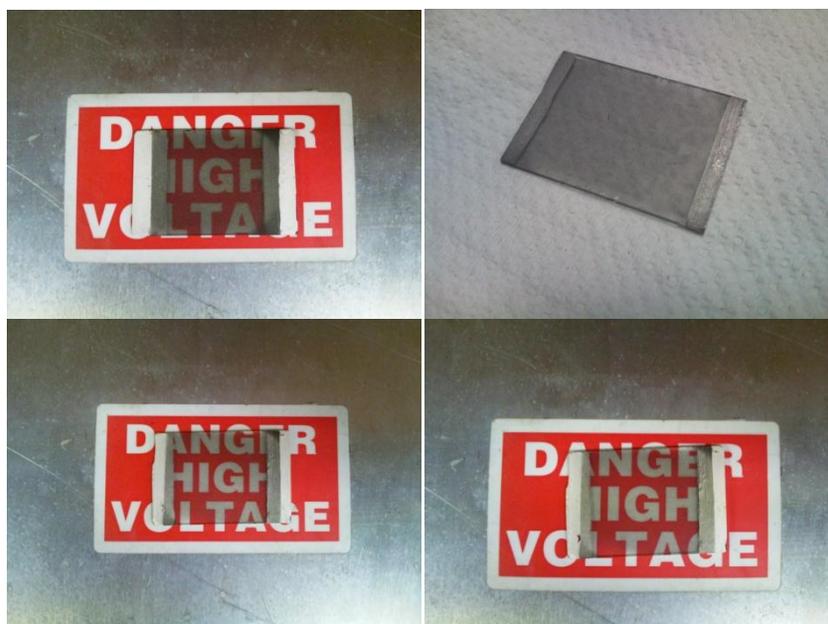
**Fig. 7.42. CETs de MWCNTs de base acrílico comparado con un sustrato sin depósito, (a) con fondo claro y (b) con fondo oscuro.**

En la Fig. 7.42a y 7.42b se observa un CET limpiado (izquierda) por calentamiento en argón y un CET (derecha) extraído y sin ser limpiado aún. Con fondo oscuro se observa un tono blanquizco ocasionado por los excedentes de acrílico. En el fondo se observa el tono oscuro del CET, lo que es indicativo de la existencia de material depositado.

La colocación de los electrodos, dependía de la tinta a utilizada. Si la tinta utilizada no contenía ningún tipo de polímero, los electrodos debían ser depositados antes de la fabricación del CET. El hacer antes la colocación de los electrodos, garantizó la integridad

del depósito de MWCNTs. Para colocar los electrodos se situó por encima del sustrato unas tiras de papel fijadas en la parte de atrás del sustrato con cinta adhesiva. Una vez colocadas estas protecciones se pintaron los electrodos con la pintura de plata.

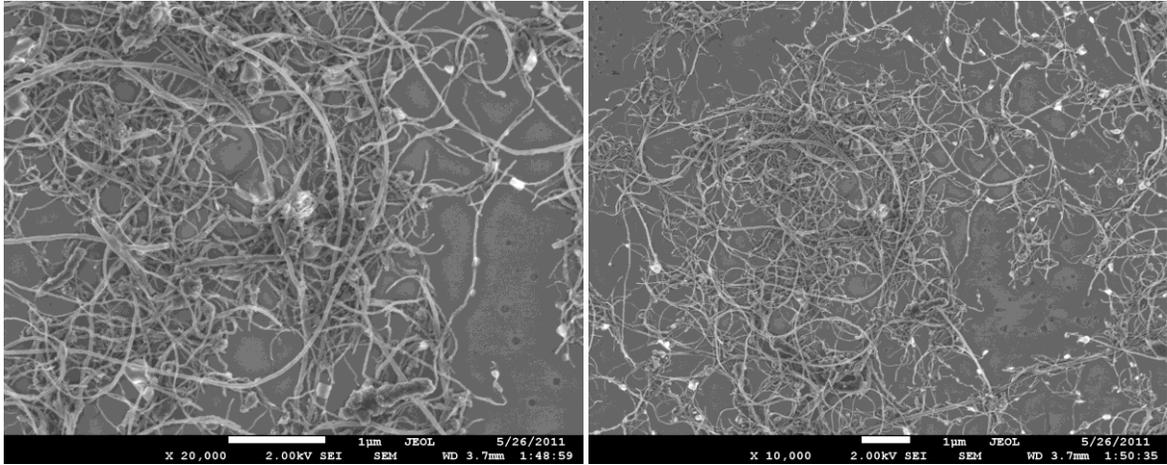
Por otra parte, si la tinta utilizada contenía un polímero los electrodos debían ser colocados posteriores a la purificación del CETs. Esto se concluyó debido a que la superficie conductora debía ser la superficie superior del depósito, además de que la adherencia garantizaba la integridad del CET. Para colocar los electrodos en este caso se colocaron dos cintas adhesivas a los extremos para definir los límites simétricos de los electrodos. Se pinto cuidadosamente la los electrodos con la pintura de plata y se retiró la cinta adhesiva. Una vez pintados los electrodos, como lo muestra la Fig. 7.43, se procedió a la caracterización de sus propiedades eléctricas y ópticas.



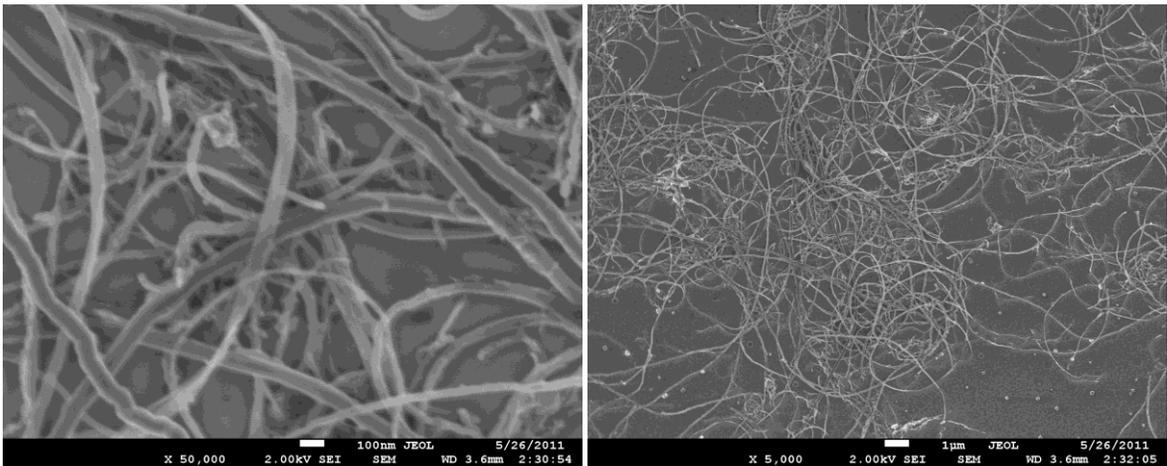
**Fig. 7.43. Ejemplos de CETs con los electrodos de plata.**

### **7.3.5. Caracterización superficial por SEM de los CETs**

La morfología de los depósitos se caracterizó por medio de SEM. A continuación se muestra la micrografía tomadas de la superficie de los CETs.

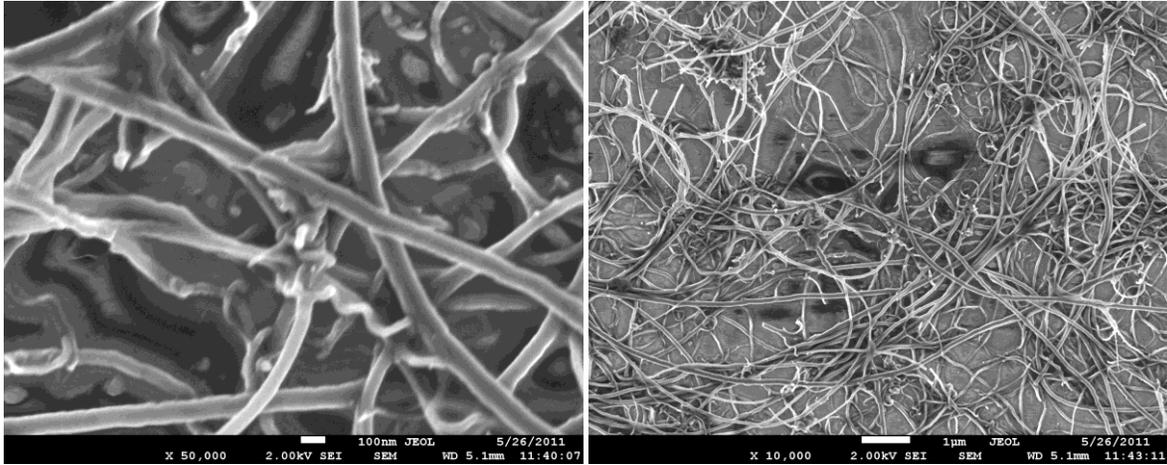


**Fig. 7.44. CET de MWCNTs no purificados elaborado con tinta de 2-propanol,  $\rho_s=3.1 \text{ k}\Omega/\square$**

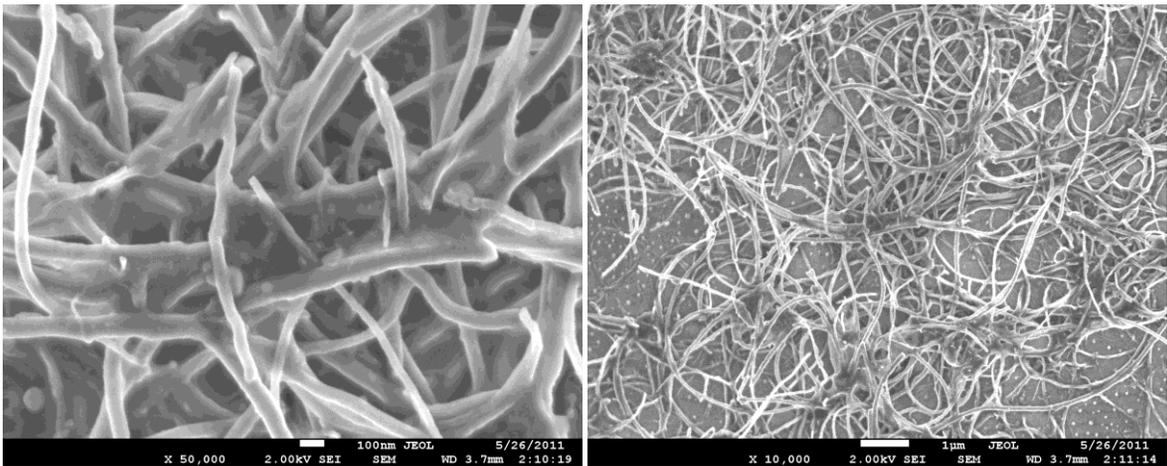


**Fig. 7.45. CET de MWCNTs purificados elaborado con tinta de 2-propanol,  $\rho_s=2.7 \text{ k}\Omega/\square$**

Este comparativo muestra la presencia de una gran cantidad de impurezas mezcladas con los MWCNTs, en la Fig. 7.44, lo que puede reducir el contacto eléctrico entre los nanotubos y por consecuencia aumentar su resistencia. En el caso de la Fig. 7.45 los nanotubos exhiben mucha más pureza, requiriendo una menor cantidad de MWCNTs para tener CETs de menos resistencia.

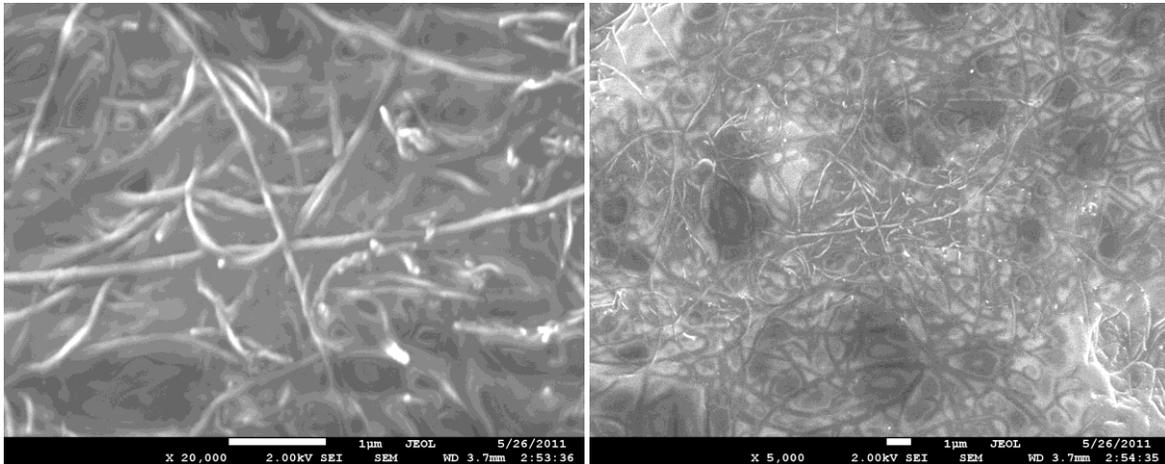


**Fig. 7.46. CET de MWCNTs no purificados elaborado con tinta de barniz,  $\rho_s=109.7 \text{ k}\Omega/\square$**



**Fig. 7.47. CET de MWCNTs purificados elaborado con tinta de barniz,  $\rho_s=5.7 \text{ k}\Omega/\square$**

El comparativo de las Figs. 7.46 y 7.47 muestra de igual forma una disminución de las impurezas en el material purificado. El CET fabricado con tinta de barniz y material purificado posee una buena resistencia, además, de mostrar contacto eléctrico entre los nanotubos. En ambos casos la cantidad de barniz no es excesiva permitiendo una buena adherencia con el sustrato.



**Fig. 7.48. CET de MWCNTs purificados elaborado con tinta de Acrílico,  $\rho_s=4.3 \text{ k}\Omega/\square$**

En esta micrografía se observa una mayor cantidad de polímero, reduciendo el contacto eléctrico entre los nanotubos. El acrílico no permite evaluar la pureza, pero en la superficie, los MWCNTs muestran poca presencia de impurezas.

## 7.4. Caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas de los CETs

### 7.4.1. Perfil de transparencia para varias longitudes de onda

Una vez colocados los electrodos y purificados los CETs, el siguiente paso fue determinar las sus propiedades de resistencia eléctrica y su transparencia. La Fig. 7.49 muestra el espectro típico de porcentaje de transparencia de un CETs fabricado con tinta de 2-propanol.

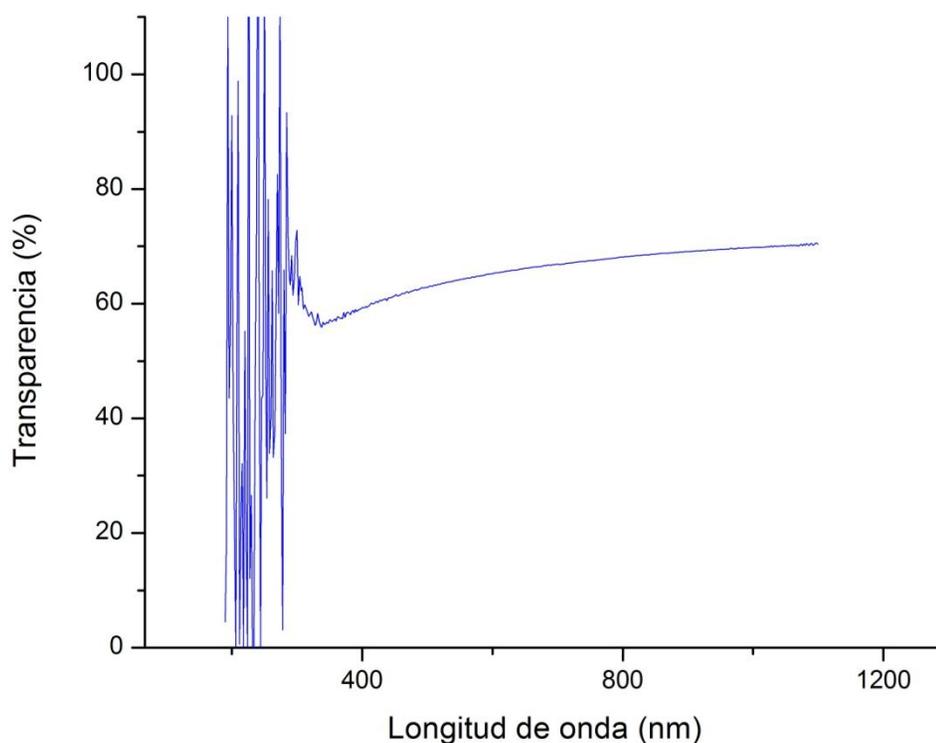
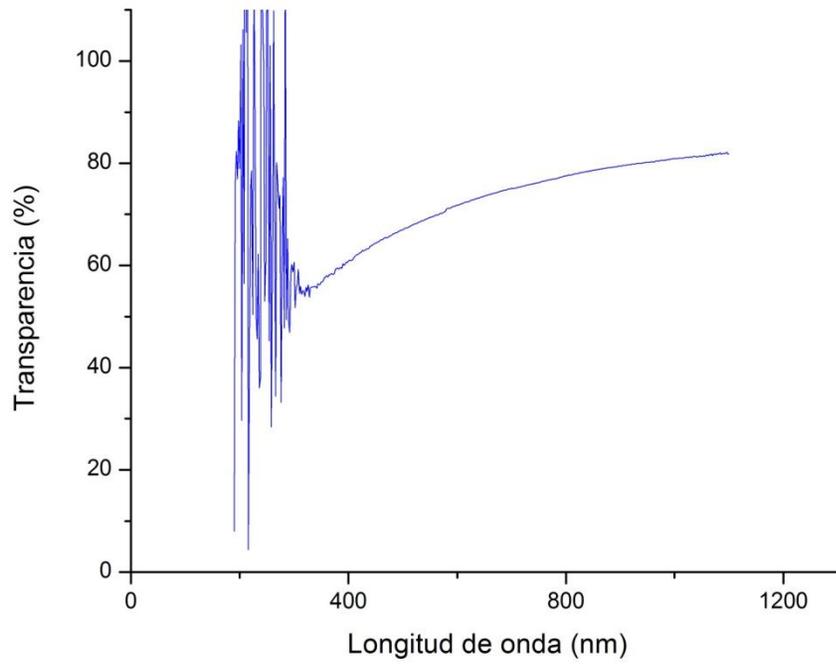
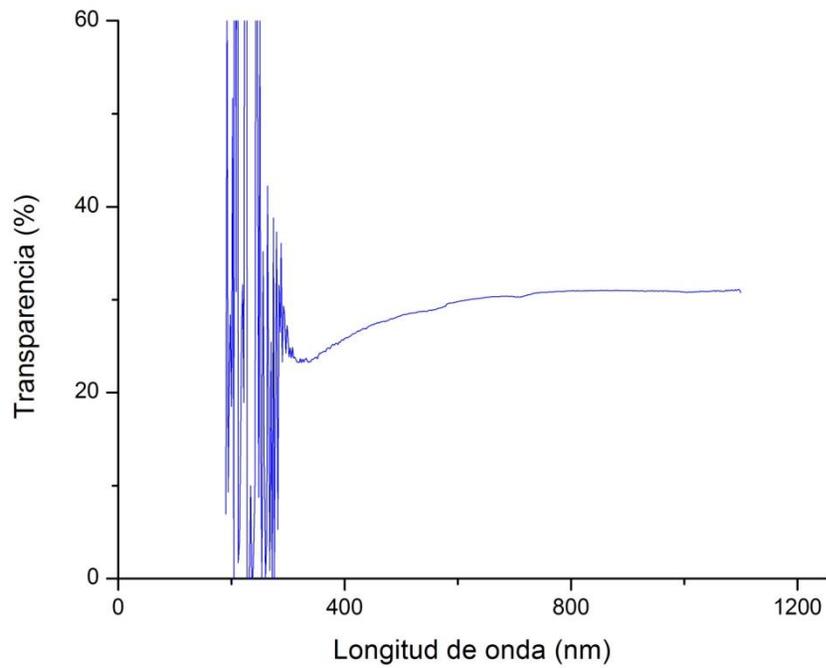


Fig. 7.49. Espectro de transparencia de CETs de MWCNTs fabricado con tinta de 2-propanol

De esta gráfica se observó que para las longitudes de onda del ultravioleta no es posible observar el comportamiento del perfil, dado que existe una gran cantidad de ruido provocada por los defectos del sustrato de vidrio. Conforme el perfil se acerca al espectro de luz visible el comportamiento empieza a estabilizarse. Se identificó que la transparencia aumenta conforme el perfil se acerca al infrarrojo, pero aparentemente tiene una cota superior y no crecer indefinidamente.



**Fig. 7.50.** Espectro de transparencia de CETs de MWCNTs fabricados con tinta de Acrílico.



**Fig. 7.51.** Espectro de transparencia de CETs de MWCNTs fabricados con tinta de Barniz.

En el caso de los CETs fabricados con tinta de acrílico y barniz, mostrados en la Fig. 7.50 y Fig. 7.51, el perfil es similar, con mucho ruido en el espectro del ultravioleta, estable conforme se acerca al visible y acotado conforme se acerca al infrarrojo.

#### 7.4.2. Dependencia de la resistencia en función de la temperatura

El comportamiento de los CETs en función de la temperatura fue un punto importante por analizar, pues al contrario de lo metales normales que al elevar su temperatura su resistencia aumenta, estos depósitos disminuyen su resistencia conforme se eleva su temperatura. La Fig. 7.52 muestran el comportamiento de la resistencia de los CETs en función de la temperatura.

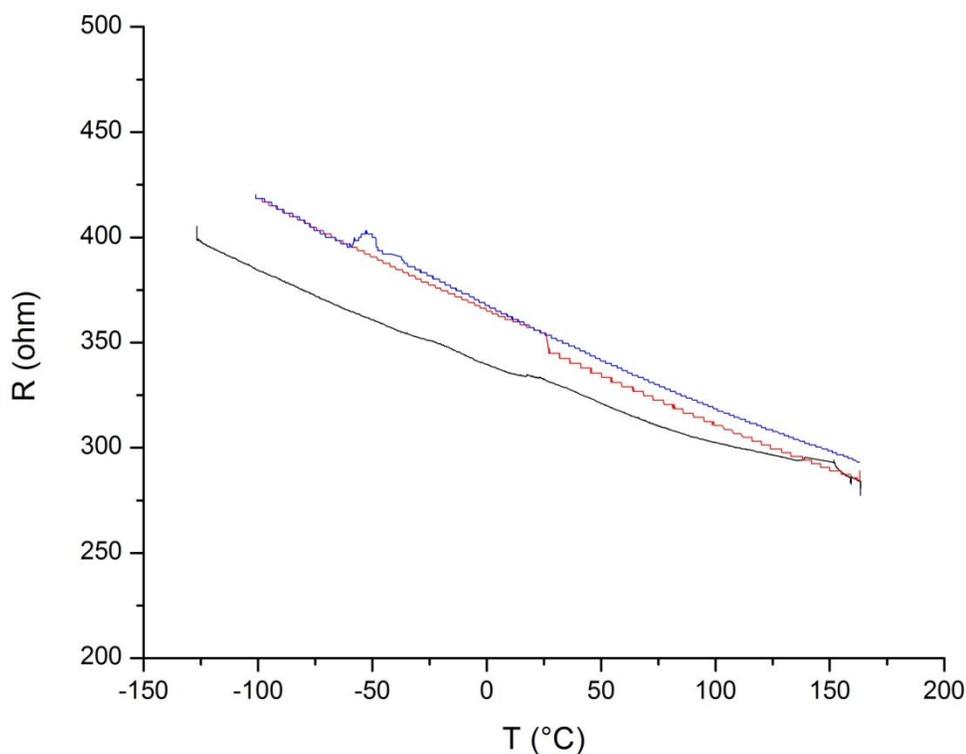


Fig. 7.52. Resistencia en función de la temperatura de un CETs fabricado con tinta de 2-propanol

De forma similar al disminuir la temperatura, la resistencia tiende a aumentar. Se observó que el CETs se mantiene estable a temperaturas extremas como  $-110^{\circ}\text{C}$  y  $155^{\circ}\text{C}$ . Las tres gráficas representan tres corridas consecutivas del experimento, mostrando que la variación entre uno y otro es muy pequeña.

### 7.4.3. Resultados de Resistividad superficial en función de la transparencia

A continuación se presenta los valores obtenidos de resistividad superficial ( $\rho_s$ ) y transparencia de todos los CETs fabricados. La Fig. 7.53 muestra la gráfica de los valores de resistividad superficial contra transparencia medida a 550 nm, longitud de onda que se encuentra dentro del espectro del visible. En la gráfica se observa que los CETs fabricados tenían transparencias de entre 30% al 90% y resistividades superficiales de entre 1.5  $k\Omega/\square$  a 300  $k\Omega/\square$ . También se observa que cuanto mayor sean los valores de resistencia y menor sea la transparencia (esquina superior izquierda) menor es el rendimiento de los CETs, por lo que se concluyó que los CETs a base de tinta de acrílico fueron los que presentaron un menor rendimiento y los CETs a de tinta de 2-propanol fueron los mejores.

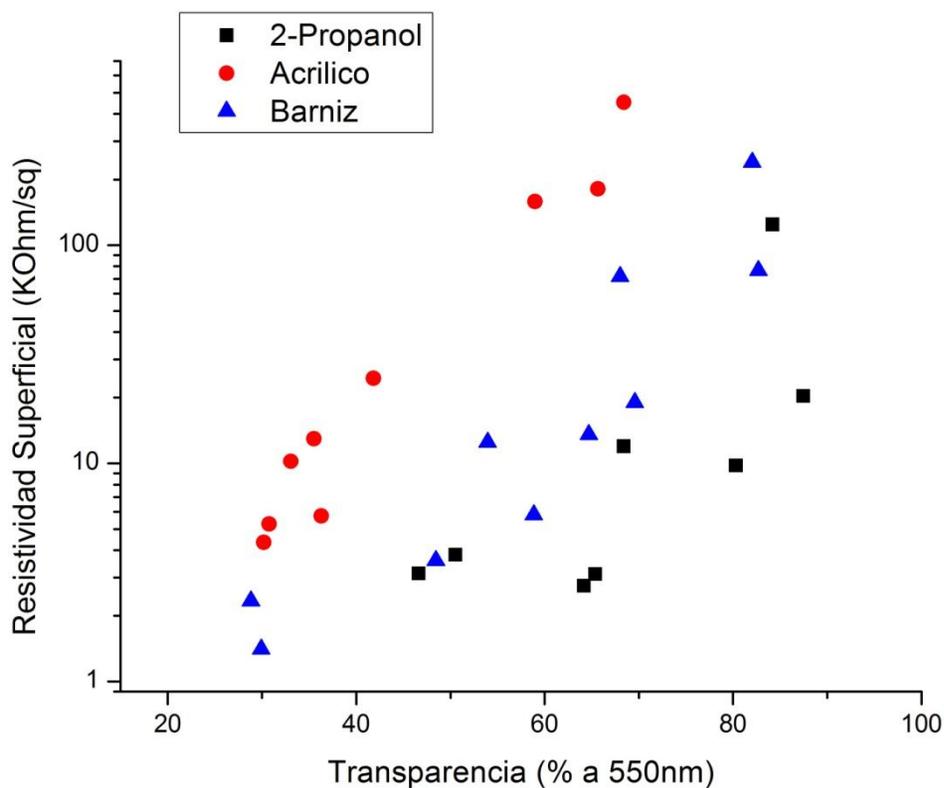
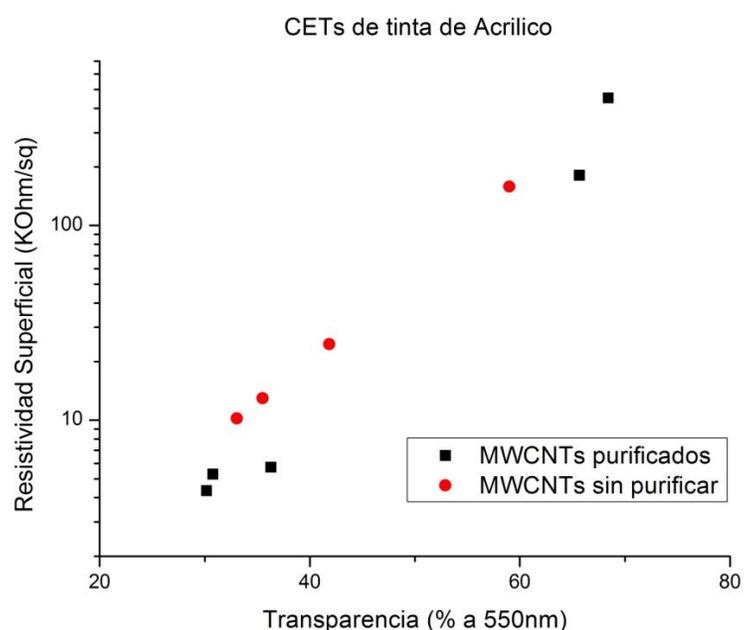


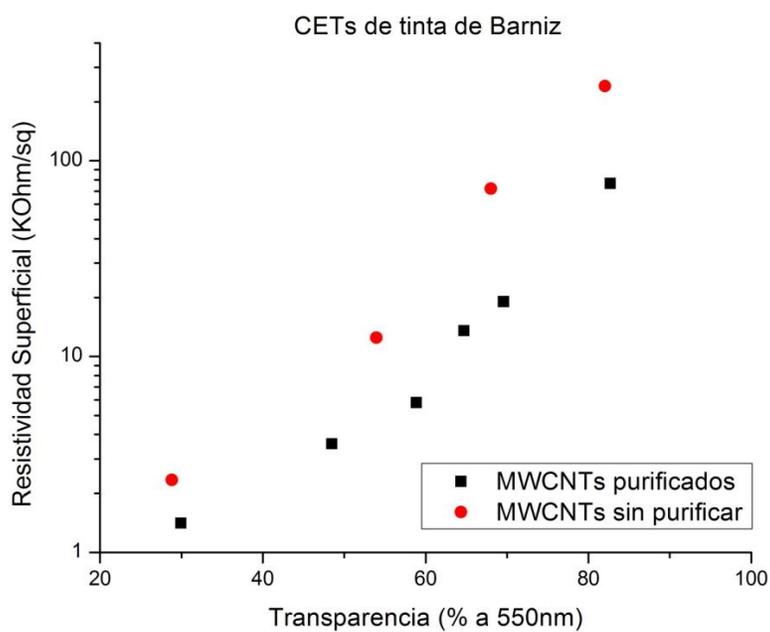
Fig. 7.53. Resistividad superficial contra transparencia de todos los CETs fabricados

De la Fig. 7.54 a la Fig. 7.56 se muestran las gráficas de  $\rho_s$  contra transparencia de los CETs fabricados para cada una de las tintas. Como se mencionó en el capítulo 5, se fabricaron CETs con MWCNTs en polvo y MWCNTs purificados, para determinar si la

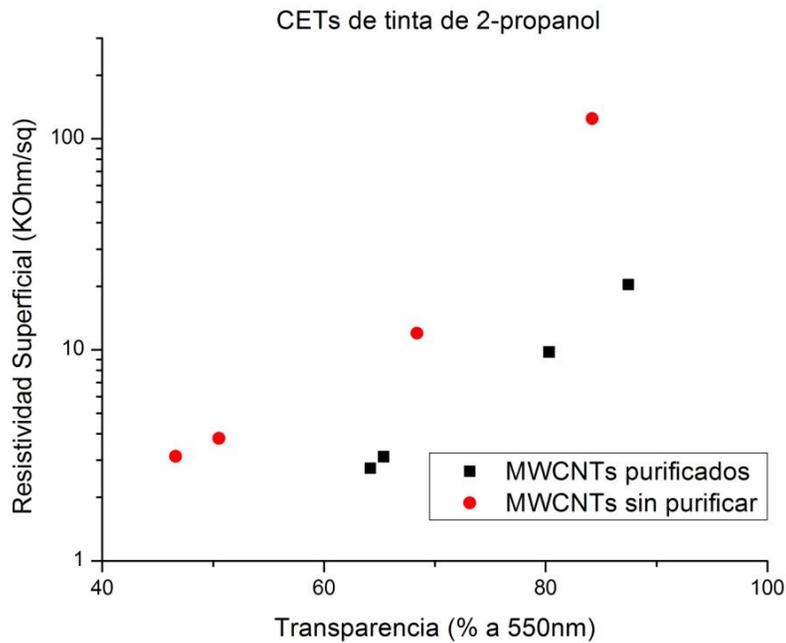
pureza afecta las propiedades de los CETs. En cada uno de los casos se observa que al utilizar los MWCNTs purificados el rendimiento de los CETs es mejor, es decir, a valores similares de transparencia presentan más baja resistividad superficial. En el caso de los CETs fabricados con tinta de 2-propanol la diferencia es evidente, pero en el caso de los CETs fabricados con tinta de acrílico, esta diferencia no es significativa.



**Fig. 7.54. Resistividad superficial contra transparencia de los CETs fabricados con la tinta de Acrílico.**



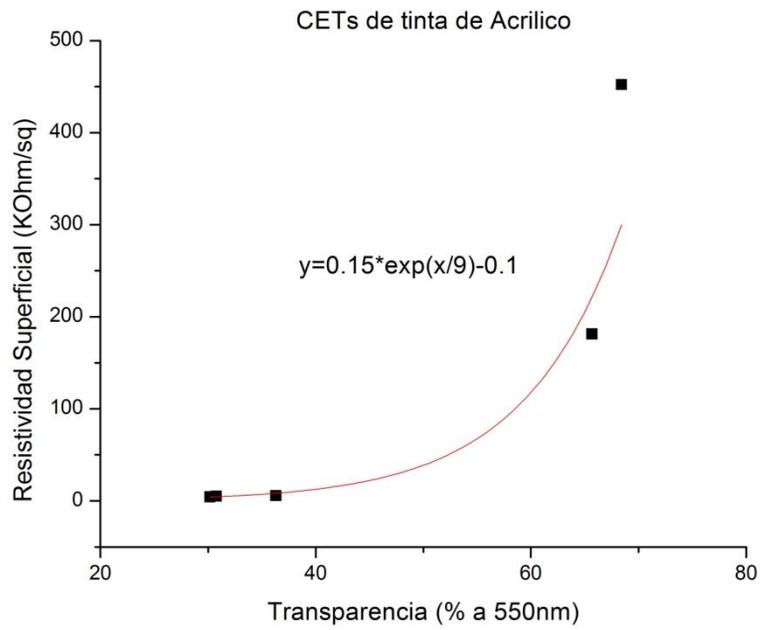
**Fig. 7.55. Resistividad superficial contra transparencia de los CETs fabricados con tinta de barniz.**



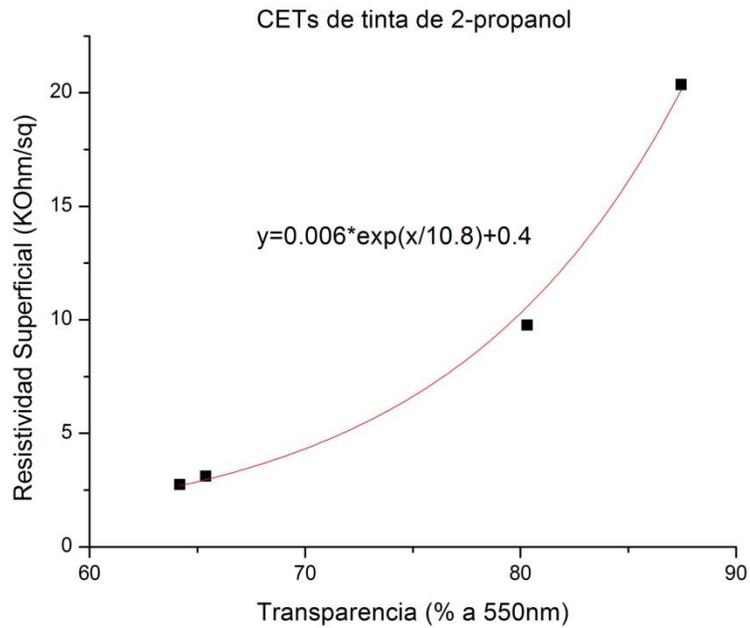
**Fig. 7.56. Resistividad superficial contra transparencia de los CETs fabricados con tinta de 2-propanol**

En general, en cada uno de las gráficas y para cada una de las series de puntos, se observa un comportamiento aproximadamente lineal, aunque se debe tener en cuenta que la escala de la ps es de tipo logarítmica. De la Fig. 7.57 a la Fig. 7.60 muestra los ajustes hechos a cada una de las curvas de los CETs fabricados con los MWCNTs purificados. Los ajustes fueron realizados utilizando el software OriginLab.

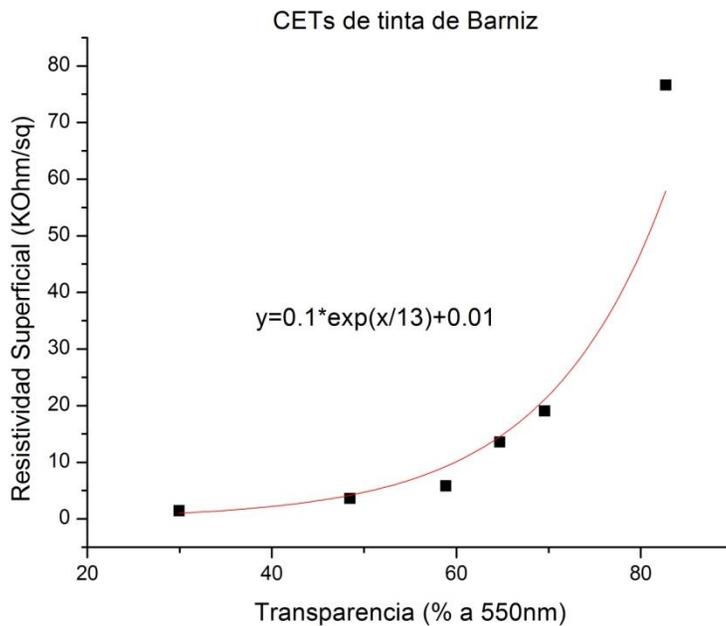
De las gráficas se observa que el ajuste que es de tipo exponencial, ajustes que cruza por el mayor número de puntos. Este ajuste implica, que para la fabricación de este tipo de CETs entre menor sea la resistividad superficial, la transparencia decae rápidamente. Esto podría llegar a ser una limitante muy importante, si se tiene como objetivo disminuir la resistencia hasta valores de Ohm. Por otra parte, si lo que se busca es aumentar la transparencia, el valor de la resistividad superficial aumenta rápidamente, pudiendo ser infinita en la transparencia igual a 100%.



**Fig. 7.57. Ajuste exponencial de la resistividad superficial de los CETs fabricados con tinta de Acrílico**



**Fig. 7.58. Ajuste exponencial de la resistividad superficial de los CETs fabricados con tinta de 2-Propanol.**



i

Fig. 7.59. Ajuste exponencial de la resistividad superficial de los CETs fabricados con tinta de Barniz.

#### 7.4.4. Comparativo de Resistividad superficial en función de la transparencia con los resultado en la literatura

Para este análisis se tomara la información utilizará por Xu y coautores [93], quienes recopilaron la información de los trabajos de CETs a base de MWCNTs hasta el año 2010. Este trabajo muestra la grafica de Transparencia contra resistividad superficial, Fig. 7.60, además, incorpora los trabajos realizados con DWCNTs, debido a que más de una pared se considera MWCNTs.

De la gráfica se observa que los valores de resistencia contra transparencia de los CETs fabricados con tinta de barniz se encuentran dentro de los mejores resultados de CETs de MWCNTs. En el caso de aquellos fabricados con tinta de acrílico, no presentan un buen rendimiento pues se aproxima más a la parte inferior derecha que el resto. En el caso de los CETs de tinta de 2-propanol, tienen un comportamiento muy cercano a los CETs fabricados con DWCNTs, sin embargo, estos últimos o se pueden comparar puesto que no se encuentran adheridos a la superficie del sustrato por lo que posiblemente su transparencia o conductividad se vea afectada tras su adhesión al sustrato.

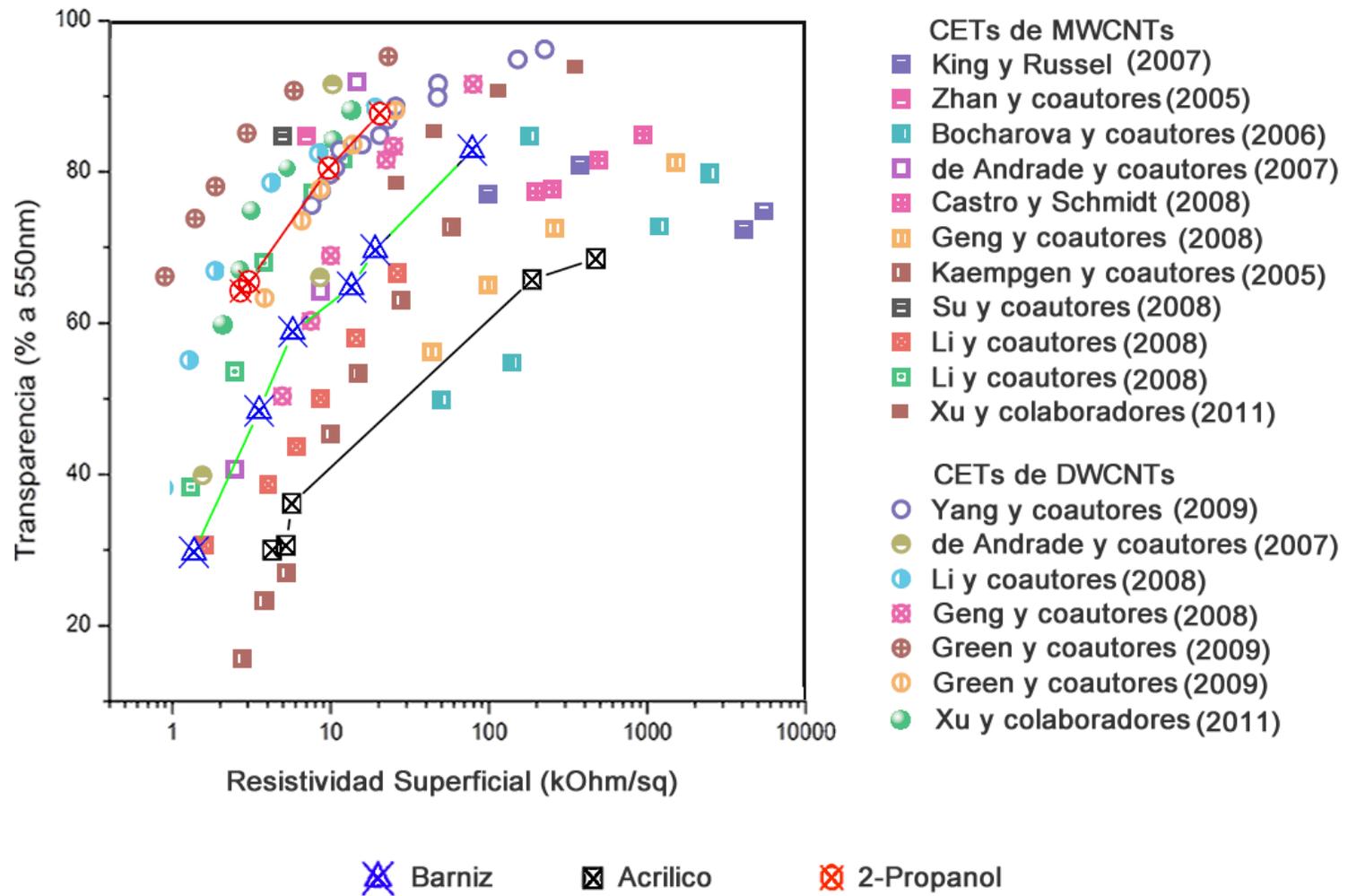


Fig. 7.60. Comparativo de los CETs fabricados en esta investigación con los valores reportados en la literatura hasta el año 2010

# Conclusiones

---

En este trabajo se realizaron diferentes procesos con el objetivo de fabricar conductores eléctricos transparentes. Los procesos principales involucraron la fabricación, purificación, dispersión y depósito de nanotubos de carbón de paredes múltiples. En cada uno de estos procesos se observaron resultados satisfactorios y también algunos inconvenientes que deben ser mejorados.

En el proceso de fabricación, aplicando el método de CVD, se observó que es posible controlar todos los parámetros involucrados para obtener del proceso una buena reproducibilidad. Los MWCNTs obtenidos exhibieron muy buenas longitudes de aproximadamente 32  $\mu\text{m}$  y diámetros exteriores de aproximadamente 63 nm, es decir una relación de longitud/diámetro de aproximadamente 500. Esta relación los hizo excelentes materiales para la fabricación de conductores eléctrico. La cristalinidad es una de las dificultades que se presentaron al obtener los nanotubos, puesto que una mayor cristalinidad implicaría una mejor conductividad eléctrica. El uso de precursores como el alcanfor y el ferroceno hacen de este método, una excelente herramienta para obtener nanotubos de carbono de bajo costo. En cuanto a rendimiento, con este método se obtuvo una buena tasa de depósito puesto que por un total de 10 experimentos se recolectó aproximadamente 2 gr de material, que fue suficiente para todos los procesos subsecuentes.

En el proceso de purificación se utilizaron tres métodos diferentes, los cuales fueron oxidación selectiva en aire y tratamiento con HCl, oxidación selectiva con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y tratamiento con HCl y la mezcla de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y HCl. Los mejores resultados se obtuvieron con la mezcla de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y HCl, obteniendo MWCNTs con pureza de aproximadamente del 94%, tanto en nanopartículas metálicas como en impurezas de carbono. Además, este proceso de purificación no implicó un daño severo a los nanotubos, puesto que se obtuvo un total de aproximadamente el 70% del peso inicial. Aún cuando los mejores resultados se obtuvieron con este proceso, por las otras dos técnicas se obtuvo material con purezas superiores al 86%.

En el proceso de dispersión se observó que el uso de diferentes alcoholes como solventes promueve eficientemente la dispersión de los MWCNTs sin la necesidad de añadir surfactantes, como se observó en la publicaciones analizadas y además implicaría un proceso de limpiado posterior al depósito de las soluciones. Al usar los alcoholes como

solventes se observó que se tiene una proporción entre el peso de los nanotubos y el volumen del solvente, y que esta relación depende directamente del solvente usado. Esta relación se estimó en 225 ml por cada miligramo de nanotubos en el caso de la acetona y de 100 ml por cada miligramo de nanotubos en el caso del alcohol isopropílico. Utilizando estas proporciones se crearon suspensiones visiblemente estables de nanotubos con alcohol durante un par de horas. En el caso de la dispersión en acetona de nanotubos mezclados con materiales a base de polímeros no conductores, a pesar de las dudas, el barniz de uñas resultó una excelente matriz para combinar los nanotubos. Este polímero les brindó a los CETs fabricados utilizando esta tinta una excelente adherencia al sustrato sin disminuir en gran medida la transparencia. Otra ventaja de las ventajas que ofreció este material fue su bajo costo.

El proceso de fabricación de los CETs fue uno de las partes, de esta investigación, que más problemas presentó debido a que hubo que determinar varios parámetros importantes. Estos parámetros incluyeron determinar la distancia de disparo del aerógrafo, la velocidad de giro del sustrato, la concentración de polímero y el tipo de tinta usada. A pesar de esto, bajo un proceso de experimentación rápida en cada uno de estos subprocesos se pudo determinar parámetros de los cuales se obtuvieron buenos resultados. Es muy probable que estos parámetros estén correlacionados entre sí pero un estudio completo para obtener la combinación óptima implicaría más tiempo del que se tiene para esta investigación. Para la fabricación de los CETs se propuso la combinación del proceso de *spin coating* con el de *spray coating*, la cual fue una excelente alternativa para el depósito, dado que promovió eficientemente la uniformidad del depósito de las tintas sobre el sustrato.

De todo el trabajo se observó que existen diferentes parámetros que pueden variar y dar como resultado diferentes tipos de CETs. Dentro de estos parámetros se puede contemplar la pureza de la muestra en la fabricación, la reproducibilidad todos los procesos, la efectividad de los solventes utilizados en la dispersión, los parámetros mencionados para el depósito, la temperatura y gas utilizado en la purificación de los CETs y el tipo de sustrato. Todo esto implica que es necesario un análisis mucho más detallado de cada uno de estos parámetros, de tal forma que en cada momento del proceso de fabricación se tengan las condiciones óptimas.

A pesar de estas dificultades, al comparar la resistividad superficial y la transparencia de los CETs fabricados, en este trabajo, con los valores reportados en la literatura, se observó que se obtuvieron CETs de buena transparencia y conductividad superiores al promedio del que se tiene registro, teniendo CETs de  $5.8 \text{ k}\Omega/\square$  y una transparencia de 59% fabricados con barniz y de  $3.8 \text{ k}\Omega/\square$  con una transparencia del 51% de tinta de alcohol isopropílico. Para este trabajo fue necesario realizar una metodología para todo el proceso de fabricación de los CETs, incluyendo los subprocesos, inclusive para cualquier aplicación de los nanotubos de carbono. Sin embargo, la posibilidad de aumentar la eficiencia de este tipo de conductores es muy amplia. Aunque los CETs presentan alguna dificultad en reemplazar a conductores como ITO en tecnologías de alto desempeño como el celdas solares de calidad especial, podrían ser utilizados en la fabricación de dispositivos que no demanden tanta eficiencia, es decir, en el caso de las celdas solares podrían llegar a reemplazar al ITO y dar un rendimiento suficiente para abastecer una casa habitación promedio.

## TRABAJOS FUTUROS

- Caracterizar de forma completa el horno equipo de CVD para obtener su máximo desempeño en términos de la razón masa del depósito/tiempo
- Fabricar los MWCNTs en atmosfera de vacío o de gas inerte y a bajas presiones con la finalidad de mejorar la calidad de los MWCNTs
- Someter los MWCNTs a un tratamiento térmico a altas temperaturas en atmosfera de vacío, con la finalidad de mejorar su cristalinidad y eliminar completamente las NPMs
- Dispersar los MWCNTs en solventes menos tóxico para el ambiente
- Fabricar los CETs en sustratos de PET y otros materiales flexibles
- Estudio de incertidumbre de todo el proceso
- Refinar los pasos de cada uno de los subprocesos para garantizar la reproducibilidad de los resultados
- Fabricar con esta metodología los CETs a base de SWCNTs, con la finalidad de comparar propiedades eléctricas y ópticas con las obtenidas en esta investigación
- Crear un prototipo de dispositivo fotovoltaico utilizando estos los CETs fabricados
- Realizar un modelo matemático para generalizar el proceso de depósito de los CETs.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rivas M. M. J., Roman G. J., Cosme H. M. L. Informe de vigilancia tecnológica. Nanotubos de carbono: aplicaciones. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. Secretaría de Estado de Defensa. España, 2007.
- [2] Hongjie Dai, *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*, Surface Science, num. 500, 2002.
- [3] Sumio Iijima. *Carbon nanotubes: past, present and future*, Physica B, num. 323, 2002.
- [4] Martínez y coautores. Breve historia de los nanotubos de carbono. XI congreso nacional de Ingeniería Electromecánica y de Sistemas. 2009.
- [5] Boehm HP. *The first observation of carbon nanotubes*. Carbon, Volume 35, Issue 4, Pag. 581-584, 1997.
- [6] Hughes TV, Chambers CR. *US Patent 405480*, 1889.
- [7] Schützenberger P, Schützenberger L. *Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone*, C R Acad Sci, Pag. 774-778, 1890.
- [8] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich. *O structure ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte*, Zurn Fisic Chim, vol. 26, pp. 88-95, 1952.
- [9] Mothioux, M y Kuznetsou, V. *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* Carbon, Vol. 44, Pag. 1621-1623, 2006.
- [10] Muhl, S. *A brief history of recent carbon research*. Reporte, Instituto de Investigación en Materiales. 2009.
- [11] Oberlin A, et al. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. J Cryst Growth, Vol. 32, Pag. 335-349, 1976.
- [12] Nicole Grobert, "Carbon nanotubes – becoming clean", Material today, vol. 10, num. 1-2, 2007.
- [13] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, Vol. 354, Pag. 56-58, 1991.
- [14] Mintmire, J. W., Dunlap, B. I. & White, C. T. Are fullerene tubules metallic? Phys. Rev. Lett., Vol. 68, Pag. 631-634, 1992.
- [15] Hamada, N., Sawada, S. & Oshiyama, A. New one-dimensional conductors—graphitic microtubules. Phys. Rev. Lett. Vol. 68, Pag. 1579-1581, 1992.
- [16] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Electronic structure of grapheme tubules based on C60. Phys. Rev. Vol. B46, Pag. 1804-1811, 1992.
- [17] 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, Vol. 363, Pag. 605-607, 1993.
- [18] Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, Vol. 363, Pag. 603-605, 1993.
- [19] Yury Gogotsi. Carbon nanomaterials, USA, Taylor & Francis, 2006
- [20] Musso y coautores. Physical and mechanical properties of thick self-standing layers of multiwall carbon nanotubes. Diamond & Related Materials. Vol. 16, Pag. 1174–1178. 2007.
- [21] S. Musso, G. Fanchini, A. Tagliaferro, Growth of vertically aligned carbon nanotubes by CVD by evaporation of carbon precursorsel. Diamond & Related Materials, Vol. 14, Pag. 784–789, 2005

- [22] Robertson J. (2004). Realistic applications of CNTs. *Materials today*. 46-52.
- [23] Endo y colaboradores. Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Functional Materials*. 18, 3403-3409. 2008
- [24] Muñoz E. y M. Terrones. <http://fox.presidencia.gob.mx/buenasnoticias/?contenido=19728&pagina=221>. 2005
- [25] Ali E. Aliev. Giant-Stroke, Superelastic Carbon Nanotube Aerogel Muscles. *SCIENCE*, 323 (20), 1575-1578. 2009
- [26] Balandrán Q. R y colaboradores Nanotubos de carbono y bionanotecnología. Red de revistas científicas de América latina y el Caribe, España y Portugal. *Interciencia*. 33 (5), 331-336. 2008.
- [27] Khodakovskaya M. y colaboradores. Penetrate Plant Seed Coat and Dramatically Affect Seed Germination and Plant Growth. *ACSNano*. 3 (10), 3221-3227. 2009
- [28] Nathaniel M. y colaboradores. Extremely Efficient Multiple Electron-Hole Pair Generation in Carbon Nanotube Photodiodes. *Science*. 325, 1367-1371. 2009
- [29] Artero V. A Cheaper Hydrogen Catalyst. <http://www.technologyreview.com/energy/24060/page1/>. 2009.
- [30] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies. [www.nrel.gov/pv/thin\\_film/docs/kaz\\_best\\_research\\_cells.ppt](http://www.nrel.gov/pv/thin_film/docs/kaz_best_research_cells.ppt). 2004.
- [31] Somani y coautores. Carbon nanotube incorporation: A new route to improve the performance of organic-inorganic heterojunction solar cells. *Diamond & Related Materials* Vol. 17, Pag. 585-588, 2008
- [32] Kalita y coautores. Cutting carbon nanotubes for solar cell application. *Applied Physics Letters*. Vol. 92, 123508. 2008.
- [33] Wei y coautores. Double-Walled Carbon Nanotube Solar Cells. *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 8, Pag. 2317-2321. 2007.
- [34] Somani y coautores. Improving photovoltaic response of poly(3-hexylthiophene)/n-Si heterojunction by incorporating double walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*. Vol 89, 223505. 2006.
- [35] Miller y coautores. Interpenetrating multiwall carbon nanotube electrodes for organic solar cells. *Applied Physics Letters*. Vol. 89, 133117, 2006.
- [36] Somani y coautores. Improving the photovoltaic response of a poly(3-octylthiophene)/n-Si heterojunction by incorporating double-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, Vol. 18, 185708. 2007.
- [37] Somani y coautores. Double-Walled Carbon Nanotubes-Incorporated Donor-Acceptor-Type Organic Photovoltaic Devices Using Poly(3-octylthiophene) and C60. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 47, No. 2, Pag. 1219-1222. 2008.
- [38] Rud y coautores. Water soluble polymer/carbon nanotube bulk heterojunction solar cells. *Journal Of Materials Science*. Vol. 40, Pag. 1455 - 1458. 2005.
- [39] Kymakis y Amaratunga. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*. Vol. 80, No. 1. 2002.
- [40] Lagemaat y couatores. Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In2O3:Sn as the transparent electrode. *Applied Physics Letters*. Vol. 88, No. 233503. 2006.
- [41] Li y coautores. Organic Light-Emitting Diodes Having Carbon Nanotube Anodes. *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 11. 2006.

- [42] Khatri y coautores. Improving photovoltaic properties by incorporating both single walled carbon nanotubes and functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*. Vol. 94, No. 093509. 2009.
- [43] Ago y coautores. Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices. *Adv. Mater.* Vol. 11, No. 15. 2009.
- [44] Barnes y coautores. Single-wall carbon nanotube networks as a transparent back contact in CdTe solar cells. *Applied Physics Letters*. Vol. 90, No. 243503. 2007.
- [45] Pasquier y coautores. Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*. Vol. 87, No. 203511. 2005.
- [46] Fanchini y coautores. Optical Anisotropy in Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films: Implications for Transparent and Conducting Electrodes in Organic Photovoltaics. *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 8. 2008.
- [47] Wu y coautores. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science*. Vol. 305. 2004.
- [48] Rowell y coautores. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Applied Physics Letters*. Vol. 88, No. 233506. 2006.
- [49] Weeks y coautores. Single-wall carbon nanotubes as transparent electrodes for photovoltaics. *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on*. Vol. 1. 2006.
- [50] Pei y coautores. The fabrication of a carbon nanotube transparent conductive film by electrophoretic deposition and hot-pressing transfer. *Nanotechnology*. Vol. 20 No. 235707. 2009.
- [51] Astorga y Mendoza. Electrical conductivity of multiwall carbon nanotubes thin films. *Optical Materials*. Vol. 27, Pag. 1228–1230. 2005.
- [52] Safadi y coautores. Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composites: Synthesis and Characterization of Thin Films. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 84, Pag. 2660–2669. 2002.
- [53] Green y Hersam. Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*. Vol. 4. 2009.
- [54] Ando, Y. y colaboradores. Growing carbon nanotubes. *Materials Today*. Pag. 22-29, 2004.
- [55] Peter J.F. Harris, Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes. *Carbon*, Vol. 45 Pag. 229–239, 2007.
- [56] Ando y coautores. Mass production of multiwalled carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 237–239. Pag. 1926–1930. 2002
- [57] V. Shanov, Yeo-Heung Yun, M. J. Schulz, Synthesis And Characterization Of Carbon Nanotube Materials (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 41-4, Pag. 377-390, 2006.
- [58] Dervishi y coautores. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Particulate Science and Technology*, 27: 107–125, 2009.
- [59] Kumar y Ando. A simple method of producing aligned carbon nanotubes from an unconventional precursor – Camphor. *Chemical Physics Letters*. Vol. 374, Pag. 521–526. 2003.
- [60] Sabbaghzadeh y coautores. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by copper vapor laser. *Appl. Phys. A*. Vol. 94, Pag. 293–297. 2009.

- [61] Callister, William. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Reverté México, 1996.
- [62] Jorio y coautores. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*. Vol. 5, Pág. 139.1–139.17. 2003.
- [63] Ferrari y Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. Vol. 61, No. 20.
- [64] Domingo y Santoro. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Optica Pura y Aplicada*. Vol. 40 No. 2, Pág.175-186. 2007.
- [65] DiLeo y coautores. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal Of Applied Physics*. Vol. 101, No. 064307. 2007.
- [66] Hou y coautores. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* . Vol. 46, Pág. 2003–2025. 2008.
- [67] Park y coautores. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. *Carbon*. Vol. 39, Pág. 655–661. 2001.
- [68] Ajayan y coautores. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*. Vol. 362, No. 6420, 522–5. 1993.
- [69] Ebbesen TW, Ajayan PM, Hiura H, Tanigaki K. Purification of nanotubes. *Nature*. Vol. 367, No. 6463, 519–9. 1994.
- [70] Colomer. Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis. *Synthetic Metals*. Vol. 103, Pág. 2482-2483. 1999.
- [71] Chen y coautores. Purification and opening of carbon nanotubes via bromination. *Adv. Mater.* Vol. 8, No. 12, Pág. 012–5. 1996.
- [72] Musso y colaboradores. Modification of MWNTs obtained by thermal-CVD. *Diamond & Related Materials*. Vol. 16, Pág. 1183–1187. 2007.
- [73] Datsyuk y coautores. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*. Vol. 46, Pág. 833–840. 2008.
- [74] Chen y coautores. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. *Materials Letters*. Vol. 57, Pág. 734–738. 2002.
- [75] Djordjević y coautores. Methods of purification and characterization of carbon nanotubes. *JOURNAL Of Optoelectronics And Advanced Materials*. Vol. 8, No. 4, Pág. 1631 – 1634. 2006.
- [76] Zhao y coautores. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge. *Diamond & Related Materials*. Vol. 15, Pág. 1098–1102. 2006.
- [77] Wang y coautores. A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2007.
- [78] Bonard y coautores. Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Adv. Mater.* Vol. 9, No. 10, Pág. 827–31. 1997.
- [79] Yu y coautores. Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 128, No. 30, Pág. 9902–8. 2006.
- [80] Lambert y coautores. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 226 No. 3–4. Pág. 364–71. 1994.
- [81] Huang y coautores. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon*. Vol. 41, Pág. 2585–2590. 2003
- [82] Musso y coautores. Improving macroscopic physical and mechanical properties of thick layers of aligned multiwall carbon nanotubes by annealing treatment. *Diamond & Related Materials*. Vol. 17, Pág. 542–547. 2008.

- [83] Bandow y coautores. Purification and magnetic properties of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*. Vol. 67, No. 1, Pag. 23–7. 1998.
- [84] Hou y coautores. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc discharge method. *J. Mater. Res.* Vol. 16, No. 9, Pag. 2526–9. 2001.
- [85] Liu y coautores. A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*. Vol.45, No. 10, Pag. 1972–8. 2007.
- [86] XinNano Materials Inc. <http://xinnanomaterials.com/>.
- [87] Carbon Nanotechnologies Incorporated. <http://www.unidym.com/>
- [88] Zhou y coautores. A method of printing carbon nanotube thin films. *Applied Physics Letters*. Vol. 88, No. 123109. 2006.
- [89] Green y Hersam. Colored Semitransparent Conductive Coatings Consisting of Monodisperse Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* Vol. 8, No. 5. 2008.
- [90] Unalan y coautores. Design Criteria for Transparent Single-Wall Carbon Nanotube Thin-Film Transistors. *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 4, 2006.
- [91] Wu y coautores. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science*. Vol. 305. 2004.
- [92] Geng y coautores. Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films. *J. AM. CHEM. SOC.* 2007, 129, 7758-7759.
- [93] Xu y coautores. Fabrication of double- and multi-walled carbon nanotube transparent conductive films by filtration-transfer process and their property improvement by acid treatment. *Appl Phys A* (2011) 103: 403–411.
- [94] Sealy. Carbon nanotubes could be as harmful as asbestos. *Materials Today*. Vol. 11, No. 7-8. 2008.
- [95] Yu y coautores. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon* 45 (2007) 618–623