

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE
CARBONO POR EL MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO ASISTIDO POR PLASMA**

T E S I S

**que presenta para obtener el título de
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA**

COVARRUBIAS CERDA CRISTIAN

**DIRECTORES DE TESIS:
DR. GERARDO SOTO HERRERA
DR. FRANKLIN DAVID MUÑOZ MUÑOZ**

ENSENADA, B.C. MÉXICO

JUNIO 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE
CARBONO POR EL MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO ASISTIDO POR PLASMA

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

CRISTIAN COVARRUBIAS CERDA

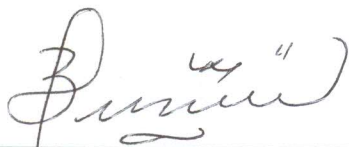
Aprobada por:



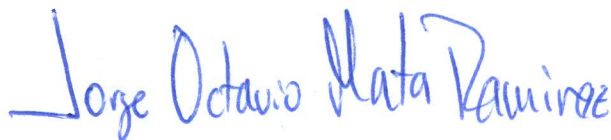
Dr. Gerardo Soto Herrera
Director



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Codirector



Dra. Eunice Vargas Viveros
Sinodal



Dr. Jorge O. Mata Ramírez
Sinodal



M.I. Guillermo Amaya Parra
Sinodal

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño y construcción de un reactor de rocío pirolítico asistido por plasma para la síntesis de nanomateriales. En particular, este trabajo se enfoca en la fabricación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés) con alto potencial para utilizarse a escala industrial en diversas aplicaciones. El reactor se entrega terminado casi en su totalidad, después de haber realizado síntesis de validación que demuestra la capacidad para producir MWCNT, además se garantiza el óptimo funcionamiento. El reactor incorpora elementos novedosos a los sistemas tradicionales de rocío pirolítico para síntesis de MWCNT, entre los que se destaca: el uso de acero inoxidable para los nebulizadores neumáticos; la implementación de un sistema de mezcla de nubes partiendo de nebulizadores gemelos; y la adaptación de un sistema de plasma a corriente directa de un sistema comercial para corte y soldadura en corriente directa. Para la síntesis de MWCNT el reactor fue alimentado con una solución de ferroceno en tolueno, usando argón como gas de arrastre. La temperatura óptima de síntesis fue 800 °C. Los rendimientos de producción fueron evaluados gravimétricamente. La caracterización de los MWCNT sintetizados fue realizada por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Espectroscopia Raman. Se concluye a partir de los materiales obtenidos que el reactor es práctico y funcional, y cumple los requerimientos de seguridad para ser operado por estudiantes de licenciatura con entrenamiento básico.

DEDICATORIAS

A mis padres y hermana Maricela Cerda Mora, Tomás Acuña Acosta y Tahua Covarrubias Cerda, que, a lo largo de toda mi vida, se han esforzado en impulsarme para el desarrollo de mi formación profesional, así como guiarme y prepararme para afrontar los retos de la vida.

A mis maestros de licenciatura, Dr. Gerardo Soto Herrera, Dr. Franklin David Muñoz Muñoz y Dr. Felipe Ramírez Hernández, los cuales han depositado en mí su confianza para desarrollar este proyecto, así como los maestros que me han enseñado y compartido tiempo a lo largo de la carrera.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue desarrollado dentro de las instalaciones y laboratorios de la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), así como del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), siendo financiado por el proyecto PAPIIT IT100314.

Agradezco a mi comité, integrado por Dra. Eunice Vargas Viveros, Dr. Jorge Octavio Mata y M.I. Guillermo Amaya Parra, los cuales han sido mis maestros de asignatura durante toda la carrera, compartiendo sus conocimientos y experiencias para nuestra formación como ingenieros y seres humanos comprometidos con nuestra sociedad.

A las instituciones educativas Universidad Autónoma de Baja California y a la Universidad Autónoma de México. A la Unidad de Nanocaracterización, específicamente a los técnicos al Ing. Israel Gradilla, Francisco Ruíz Medina y Jaime Mendoza.

A Yasmin Esqueda Barron, la cual ofreció su apoyo en la caracterización de muestras por Raman en el laboratorio de pulsos ultracortos y procesamiento de materiales ubicado en el Departamento de Óptica del Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada (CICESE).

A miembros del taller de máquinas y herramientas Alejandro Tiznado Vázquez y Enrique Medina Leal.

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABLAS	IV
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Ciencia e Ingeniería de materiales	1
1.2 Nanomateriales	4
1.3 Nanotubos de carbono.....	5
1.3.1 Historia	5
1.3.2 Tipos de Nanotubos de carbono	7
I. Nanotubos de pared simple	8
II. Nanotubos de pared múltiple	9
1.3.3 Métodos para la síntesis de CNTs.....	10
I. Por el método de Descarga de Arco Eléctrico	10
II. Por el método de Ablación Láser.....	12
III. Por el método de Depósito Químico de Vapor.....	13
IV. Por el método de Rocío Pirolítico	16
CAPÍTULO 2. MÉTODO	21
2.1 Reactivos	22
2.2 Equipo de laboratorio	22
2.3 Herramientas de Diseño	22
2.3.1 Programa Solid Works®	22
2.4 Técnicas de caracterización	23
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido	23
2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión	24
2.4.3 Espectroscopia Raman	25
2.4.4 Análisis termogravimétrico	25
CAPÍTULO 3. DESARROLLO.....	27
3.1 Hipótesis.....	27
3.2 Objetivo General	27
3.2.1 Objetivos específicos	28

3.3 Consideraciones de Diseño del Reactor	28
3.3.1 Descripción de los componentes	29
3.3.2 Montaje del reactor	36
I. Configuraciones 1 y 2 para síntesis de CNTs con y sin acoplamiento de plasma 41	
3.3.2 Corridas de validación	44
I. Condiciones de uso.....	45
3.3.3 Caracterización de los materiales resultantes.....	46
CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Esquema del conocimiento de los materiales	2
Figura 2:	Puente de conocimiento entre la Ciencia e Ingeniería	3
Figura 3:	Representación de una hoja de grafeno enrollada para formar un SWCNT.....	9
Figura 4:	Esquema comparativo de SWCNT de pared simple (izquierda) y MWCNT (derecha) .	10
Figura 5:	Representación esquemática de un sistema de síntesis mediante el método de arco de descarga eléctrica	11
Figura 6:	Diagrama esquemático del sistema de ablación láser para la síntesis de CNTs	12
Figura 7:	Diagrama esquemático de la configuración de un sistema CVD en la forma más simple	14
Figura 8:	Esquema representativo de los métodos de depósito cuando se incrementa la temperatura de los sustratos.....	17
Figura 9:	Diagrama esquemático de los componentes del método de depósito por rocío químico.....	18
Figura 10:	Esquema de un reactor de síntesis de nanotubos de carbono por el método de rocío pirolítico	20
Figura 11:	Balín de acero inoxidable $\frac{1}{4}$ de pulgada.....	30
Figura 12:	Barra de acero inoxidable roscada $\frac{1}{2}$ - 20, eje centrador.	31
Figura 13:	Boquilla de vaso del nebulizador.	31
Figura 14:	Acople, vista superior a) y frontal b).	32
Figura 15:	Vaso contenedor de la solución Tolueno - ferroceno del sistema de nebulización tipo neumático.	33
Figura 16:	Unión de dos vías tipo Y.	34
Figura 17:	Unión T.	35
Figura 18:	Vista tridimensional balín de acero.....	36
Figura 19:	Vista tridimensional de eje centrador.....	36
Figura 20:	Vista tridimensional de boquilla del nebulizador.....	37
Figura 21:	Vista tridimensional de acoplador.	37
Figura 22:	Vista tridimensional de vaso de solución tolueno - ferroceno.	37
Figura 23:	Vista tridimensional de unión tipo Y para el acoplamiento de nebulizadores gemelos hacia el tubo de cuarzo.	38
Figura 24:	Vista tridimensional de unión T, pieza ensambladora del dispositivo de nebulización y la antorcha de plasma.....	38
Figura 25:	Vista tridimensional de ensamblaje 1, unión de adaptador de salida del tubo de cuarzo (1) hacia el condensador de gases (2) y de este hacia la trampa de agua (3).	39
Figura 26:	Vista tridimensional de ensamblaje 2, unión de nebulizadores gemelos (4) y (5) a unión de dos vías tipo Y (6).	39
Figura 27:	Vista tridimensional de ensamblaje 3, conexión de flujómetros (7) y (8) hacia los sistemas de nebulización, los cuales a su vez son regulados por dos válvulas (9) y (10).	40
Figura 28:	Vista tridimensional de ensamblaje 4, unión de dispositivo de nebulización hacia el acoplador de la antorcha de plasma (11) con la conexión hacia el tubo de cuarzo (12).....	40
Figura 29:	Diseño y construcción de reactor por el método de nebulización dos vías.....	42

Figura 30:	Diseño y construcción de reactor por el método de nebulización y plasma integrado.	43
Figura 31:	Micrografías SEM de CNT2 (a-b), CNT1b (c-d), CNTP1 (e-f) a diferentes magnificaciones.	46
Figura 32:	Micrografías TEM correspondientes a la muestra CNT2.	48
Figura 33:	Micrografías TEM de la muestra CNT1-b.	49
Figura 34:	Micrografía de muestra CNTP2.	50
Figura 35:	Análisis termogravimétrico de las muestras CNT1, CNT2, CNTP1 Y CNTP2.	54
Figura 36:	Espectro Raman correspondiente a la muestra CNT1. Se realizaron 5 análisis en diferentes zonas de la muestra para la validación de datos.	55
Figura 37:	Espectro Raman correspondiente a la muestra CNTP1. Se realizaron 5 análisis en diferentes zonas de la muestra para la validación de datos.	56
Figura 38:	Espectro Raman correspondiente a la muestra CNTP2. Se realizaron 5 análisis en diferentes zonas de la muestra para la validación de datos.	56

LISTA DE TABLAS

Tabla 1:	Parámetros del método de depósito por rocío químico	19
Tabla 2:	Relación de muestras sintetizadas en el reactor propuesto	45

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Ciencia e Ingeniería de materiales

El hombre, los materiales y la ingeniería en conjunto han evolucionado con el transcurso del tiempo y lo continúan haciendo. Gracias a los avances en ciencia y tecnología, ha sido posible mejorar las características de los materiales con los que se trabaja en la actualidad. En la prehistoria, el hombre sólo tenía acceso a los materiales disponibles en la naturaleza, como lo son la piedra, madera, huesos y pieles. Con el transcurso de los años, el ser humano avanzó en diversas etapas de su desarrollo, como lo son las edades del cobre y el hierro (Smith et al., 2006).

Si bien es cierto que en la actualidad existe un gran avance en cuestiones de ciencia e ingeniería, aún existen limitaciones en la manipulación y producción de materiales especializados a escalas industriales. La elaboración y producción de materiales constituye una parte importante en la economía del mundo, por esa razón, los ingenieros deben conocer la estructura interna y propiedades de los materiales para crear métodos específicos para su procesamiento, y/o elegir entre los ya disponibles, para el adecuado uso y la explotación de las propiedades de los materiales. Esta es una tarea que implica una inversión significativa de tiempo y dinero (Smith et al., 2006).

El objetivo principal de la ciencia de los materiales es el conocimiento básico de la estructura interna, las propiedades y la elaboración de materiales. La ingeniería de materiales recurre a la aplicación de conocimientos básicos sobre materiales, enfocándolos a la producción y materialización de los mismos, con el propósito de generar productos o servicios que

mejoren la calidad de vida de la sociedad. Cuando se hace referencia a la ciencia e ingeniería de materiales, se hace alusión a la combinación de la ciencia de materiales y la ingeniería de materiales. En el espectro del conocimiento acerca de los materiales, la ciencia de los materiales se encuentra en uno de los extremos representando el conocimiento básico, y la ingeniería de los materiales se halla en el otro extremo representando el conocimiento aplicado, tal como se ilustra en la Figura 1 (Smith et al., 2006).

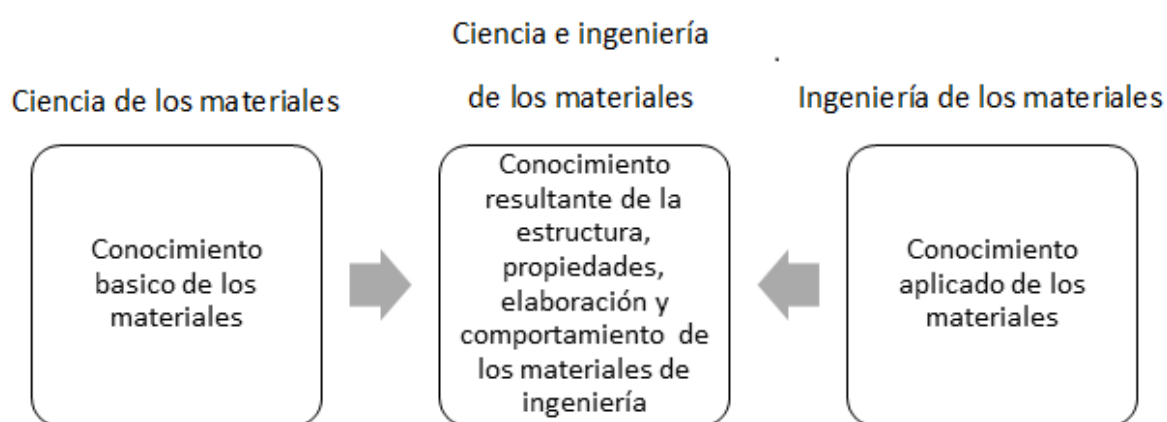


Figura 1: Esquema del conocimiento de los materiales (Smith et al, 2006).

Como se hace referencia en la Figura 2, las ciencias básicas se ubican en el anillo interior o centro del diagrama, y las distintas disciplinas de la ingeniería se ubican en el anillo exterior. Las ciencias aplicadas, la metalurgia, la cerámica y la ciencia de los polímeros se ubican en el anillo central. Este diagrama muestra que la ciencia e ingeniería de materiales forma un puente entre el conocimiento de las ciencias básicas y las disciplinas de la ingeniería acerca de los materiales (Smith et al., 2006).

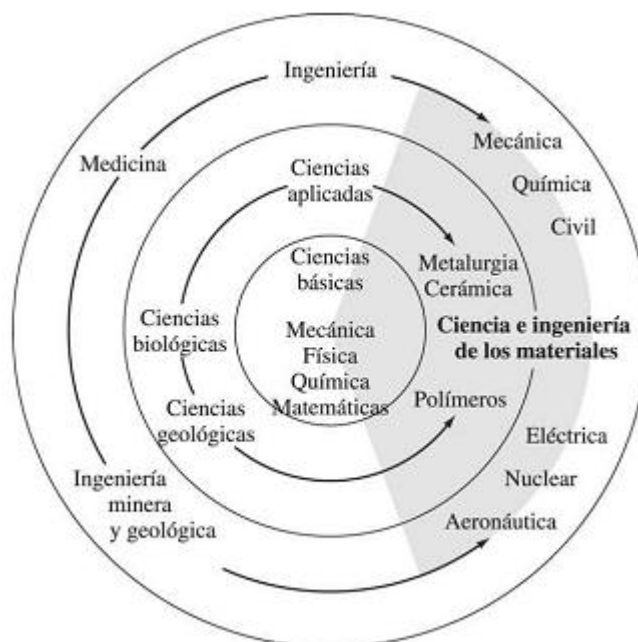


Figura 2: Puente de conocimiento entre la Ciencia e Ingeniería. (Smith et al., 2006).

En el mercado de los materiales, existe una fuerte competencia entre los materiales tradicionales y los materiales emergentes. En el transcurrir del tiempo surgen diversos factores que hacen posible el posicionamiento de nuevos materiales sobre los actuales, dentro de las principales razones se encuentra la reducción de costos de producción y la eficiencia en relación con el costo del material en cuestión. Si se genera el descubrimiento o la invención de un nuevo material con características novedosas que resuelven más convenientemente problemas actuales o reducen los costos económicos de su producción, es probable que este sustituya en gran medida a los materiales tradicionales en diversas aplicaciones. Otro factor que da lugar a la sustitución de los materiales es el descubrimiento de un material nuevo con propiedades especiales para algunas aplicaciones. Como resultado, en un cierto periodo de tiempo se encuentran nuevos materiales que desplazan

parcial o completamente a los anteriores. Otro factor es la aplicación de materiales ya descubiertos, pero que en el pasado no se tenía una aplicación rentable o no se poseía la tecnología adecuada para su estudio, extracción o procesamiento (Smith et al., 2006).

1.2 Nanomateriales

La nanotecnología, consiste en la habilidad de manipular las propiedades de la materia y fabricación de nanoestructuras a un nivel sin precedentes, la cual se ha convertido en un área de gran impacto en la investigación científica y tecnológica, así como en toda la ciencia y las áreas de la ingeniería. En contexto con la definición de nanotecnología, los nanomateriales se definen como aquellos que tienen una escala de longitud característica menor a 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Los nanomateriales se clasifican como metálicos, poliméricos, cerámicos, electrónicos o compuestos. A escalas nanométricas, los materiales presentan cambios en sus propiedades en comparación a escala macroscópica. A causa de ello, durante las dos décadas pasadas se realizaron importantes esfuerzos de investigación para comprender este fenómeno. Las primeras investigaciones sobre nanomateriales fueron realizadas en la década de 1960 cuando en hornos por flama química estos fueron empleados para la producción de nanopartículas de tamaño menor a una micra ($1\text{ micra} = 10^{-6}\text{ m} = 10^3\text{ nm}$). Las primeras aplicaciones de los nanomateriales fueron en forma de catalizadores químicos y pigmentación. Los técnicos metalúrgicos son conscientes de que al refinar la estructura de los granos de un metal hasta alcanzar niveles ultrafinos (escala submicronica), su resistencia y dureza aumentan considerablemente en comparación con el metal a granel de grano grueso (escala micrónica) (Smith et al., 2006).

La extraordinaria atención prestada últimamente a estos materiales se debe en parte a la creación de novedosos instrumentos que permiten observar y caracterizar estos materiales, además del reto de encontrar cada vez nuevos y mejores procedimientos y métodos de síntesis de nanomateriales, permitiendo de esta manera, que diferentes sectores de la ciencia e ingeniería pueda producirlos con relativa facilidad y en mayores proporciones. No obstante, uno de los principales obstáculos para alcanzar nuevos desarrollos en el área de nanomateriales es la poca capacidad de producirlos de manera barata y eficiente. En consecuencia, los próximos adelantos relacionados a nanotecnología y nanomateriales tendrá repercusiones técnicas y económicas en los campos de ingeniería y sectores industriales (Smith et al., 2006).

1.3 Nanotubos de carbono

1.3.1 Historia

En 1991, Sumio Iijima encontró experimentalmente nanoestructuras de carbono con forma cilíndrica: los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés), los cuales estructuralmente pueden tener desde una a varias capas (variedad de tubos introducidos uno dentro de otro). Inicialmente el interés en los científicos se enfocó en estudiar las propiedades electrónicas de los nanotubos, debido a que se pueden considerar como prototipos de un alambre cuántico unidimensional. Sin embargo, otras propiedades interesantes, como su gran resistencia mecánica, actualmente están abriendo nuevas posibles aplicaciones. Los CNTs son un área de gran interés científico y tecnológico, dadas sus características estos pueden ser aplicados en diversas áreas tecnológicas (Mishra, Ajay Kumar, 2013). Estructuralmente, los CNTs tienen un diámetro de uno o varios nanómetros

y pueden ser tan “largos” como un milímetro. Cada extremo del nanotubo puede estar cerrado por la mitad de una molécula de fullereno (Takeuchi, 2010).

Los CNTs básicamente son alótropos de carbono, los cuales consisten en láminas de grafeno enrolladas en un cilindro. Debido a las estructuras cilíndricas de los nanotubos de carbono, estos presentan propiedades inusuales altamente aplicadas en el campo de la nanotecnología, la electrónica, materiales y la ciencia de los polímeros. Los nanotubos de carbono muestran propiedades de conductividad térmica y resistencia mecánica extraordinarias dando como resultado el uso de estos materiales en diversas aplicaciones (Mishra 2013). Hoy en día los CNTs se pueden fabricar empleando diferentes métodos. En el caso de los nanotubos de diferentes capas no se necesita un metal catalítico para su crecimiento, mientras que para la fabricación de nanotubos de una sola capa si es aun necesario. Hasta hoy no se tiene conocimiento comprobado de los mecanismos de crecimiento de los CNTs (Takeuchi, 2010).

A pesar del enorme progreso en la investigación de los CNTs en los últimos años, aún no es posible producirlos en grandes cantidades y con propiedades bien definidas. La principal causa a este problema es la falta de comprensión de los diversos modos de crecimiento de los nanotubos de carbono mediante las numerosas técnicas existentes. En consecuencia, el propósito de este proyecto se enfocó en proporcionar un diseño y realizar la construcción de un reactor con la capacidad de sintetizar CNTs utilizando un método con gran potencial para su escalamiento de producción a nivel industrial, con un control estricto de las variables implícitas en el proceso para generar así productos nanotecnológicos de alta calidad.

1.3.2 Tipos de Nanotubos de carbono

El carbono es uno de los elementos más versátiles que existen, la gran cantidad de propiedades que posee hacen posible su utilización de diversas maneras, según la disposición atómica. Desde hace más de 6000 años el carbono es utilizado en proceso de reducción de óxidos metálicos. El carbono en forma de grafito fue descubierto en el año 1779, diez años después la de diamante. Posteriormente se determinó que ambas estructuras pertenecen a una familia de elementos químicos. Sin embargo, no fue hasta 200 años después, que se llevaron a cabo y se documentaron los avances que hoy conocemos en torno al carbono. Por ejemplo, en el año de 1985, Kroto, Smalley y Curl descubrieron los fullerenos (Kroto et al., 1985), siendo acreedores del premio Nobel de química en 1996 por tal descubrimiento. Unos años más tarde, fueron descubiertos los CNTs. El descubrimiento que el carbono podría formar diversas estructuras estables, motivó a los investigadores en la búsqueda de nuevas formas y arreglos. Un hallazgo que impulsó la búsqueda fue en 1990, cuando se demostró que el C₆₀ o fullereno podría ser sintetizado dentro de un laboratorio mediante un aparato de evaporación por un arco sencillo, en el cual, en el año de 1991, el científico japonés “Sumio Iijima” encontró CNTs mezclados con fullerenos (Iijima, 1991). Los CNTs contenían entre dos y más capas (MWCNTs, por sus siglas en inglés, *MultiWall Carbon Nanotubes*) oscilando entre 3 a 30 nm de diámetro. Investigaciones posteriores de los MWCNTs dio posibilidad al descubrimiento de CNTs de una sola capa (SWCNTs, por sus siglas en inglés, *SingleWall Carbon Nanotubes*), característicos por ser más estrechos que los MWCNTs y diámetros típicamente en el intervalo de 1 a 2 nm, con orientación curvada en lugar de recta. El estudio de las últimas variantes estructurales del carbono estableció

una gama de propiedades excepcionales, incrementando aún más el interés en la investigación. Sin embargo, antes del descubrimiento de lijima, se tenía algún conocimiento sobre arreglos derivados del carbono en forma de fibras, pero de estructura amorfa e imperfecta, y carente de muchas de las propiedades interesantes de los CNTs. Las investigaciones actuales se centran en la producción de CNTs de mejor calidad y mayor volumen (Harris, 2003). Se tienen registro del estudio de los nanotubos de carbono desde antes del descubrimiento por lijima, pero sin duda su investigación causó interés en la comunidad científica por su gran potencial de aplicación y estudio en las áreas de la ciencia e ingeniería (Aqel et al., 2012).

Los dos principales tipos de CNTs son los de pared simple y pared múltiple (MWCNTs y SWCNTs respectivamente), pero existen otros tipos raros tales como los fullerenos, tipo toro y nanonudos (Aqel et al., 2012).

1. Nanotubos de pared simple

Los CNTs de pared simple (SWCNTs), también se les considera una lámina de grafito (grafeno) en forma de un cilindro transparente (Figura 3). La mayoría de los SWCNTs tienen diámetro cercano a 1 nm. Estos consisten en dos regiones separadas de diferentes propiedades físicas y químicas, siendo la primera una pared lateral del tubo y la segunda la tapadera del extremo. Los SWCNTs son una importante variedad de los CNTs debido a que presentan propiedades importantes en comparación con MWCNTs. La principal aplicación para los SWCNTs es en la elaboración de cableado eléctrico, debido a sus excelentes propiedades conductoras, sin embargo, los costos de producción son muy elevados y el

desarrollo de técnicas de síntesis más accesibles se ha vuelto vital para el futuro de la nanotecnología del carbono (Aqel et al., 2012).

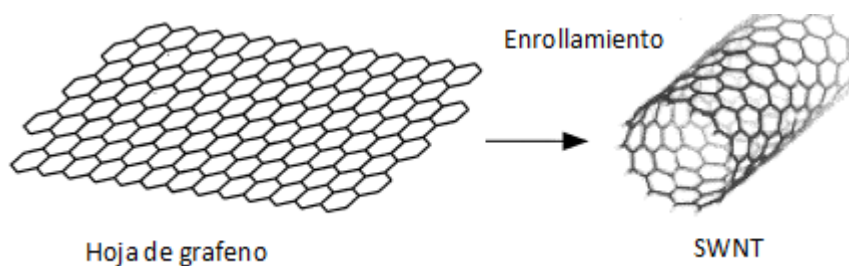


Figura 3: Representación de una hoja de grafeno enrollada para formar un SWCNT (Wang et al., 2002).

II. Nanotubos de pared múltiple

Los CNTs de pared múltiple (MWCNTs) pueden considerarse como una colección de SWCNTs concéntricos de diferentes diámetros. La longitud y el diámetro de este tipo de nanotubos varían en gran medida en comparación con SWCNTs, así como sus propiedades. La distancia entre capas de MWCNTs es cercana a la distancia entre capas de grafeno en grafito, de aproximadamente $3.6 \text{ \AA}$ (Figura 4). En el caso especial de aquellos MWCNTs que contienen doble pared (DWCNTs), estos combinan morfología y propiedades muy similares comparadas con SWCNTs. La primera síntesis de DWCNTs en la escala de gramos fue en el año 2003 por el método CVD, a partir de la reducción selectiva de óxidos de soluciones sólidas en metano e hidrógeno (Aqel et al., 2012).

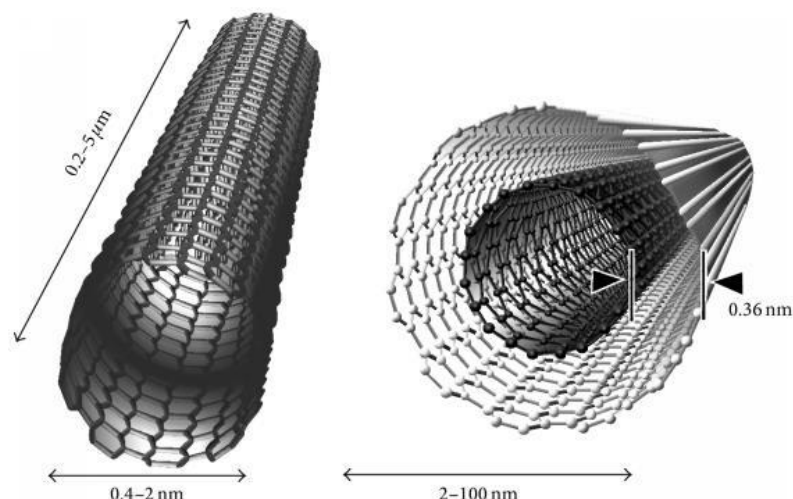


Figura 4: Esquema comparativo de SWCNT de pared simple (izquierda) y MWCNT (derecha) (Tan et al., 2014).

1.3.3 Métodos para la síntesis de CNTs

Actualmente existen diversos métodos de síntesis de CNTs, de los cuales sobresalen tres principalmente: Descarga de Arco Eléctrico, Ablación Láser y Depósito Químico de Vapor (CVD) (Kumar, 2010).

I. Por el método de Descarga de Arco Eléctrico

El método de descarga de arco consiste en la ruptura dieléctrica de un gas para la generación de un plasma. Esta antigua técnica de generación de arco, utilizando corriente eléctrica, se utilizó por primera vez para producir nanotubos de carbono por Sumio lijima en 1991. Un esquema representativo de la cámara de descarga de arco eléctrico se muestra en la Figura 5. La cámara consta de dos electrodos que están montados horizontalmente o verticalmente; uno de los cuales (ánodo) está lleno de precursor de carbono en polvo junto

con el catalizador, mientras que el otro electrodo (cátodo) se constituye generalmente de una barra de grafito puro. La cámara se llena con un gas o es sumergida en un medio líquido. Una vez conectada la fuente de alimentación (CC o CA) intermitente para lograr una descarga constante, los electrodos se ponen en cercanía para generar un arco eléctrico, manteniendo una distancia de separación constante entre ellos en el rango entre 1 – 2 mm. La corriente de arco genera plasma de muy alta temperatura, aproximadamente entre 4000 – 6000 K. Los vapores de carbono se agregan en fase gas hacia el cátodo, donde se enfría por un gradiente de temperatura. Después de la aplicación del arco de descarga durante varios minutos, se detiene el proceso de síntesis y se pueden extraer los CNTs para posteriormente ser observados y caracterizados mediante microscopios electrónicos (Arora et al., 2014).

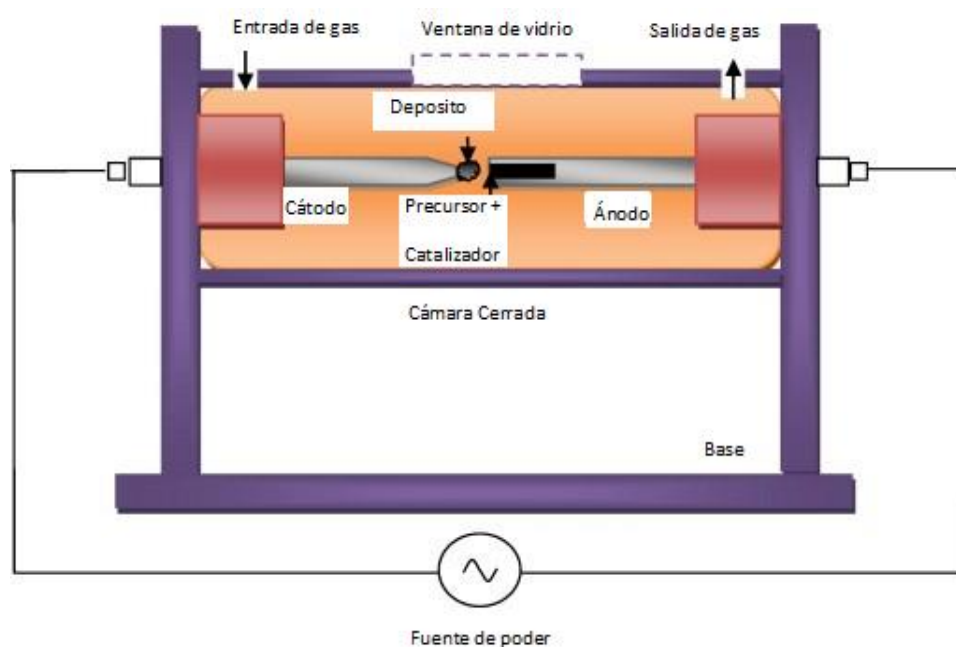


Figura 5: Representación esquemática de un sistema de síntesis mediante el método de arco de descarga eléctrica (Arora et al., 2014).

II. Por el método de Ablación Láser

Empleado por primera vez en 1995, el método de ablación láser se basa en la vaporización de un blanco a base de grafito, el cual contiene catalizadores metálicos como el cobre o níquel, actuando como medios de nucleación para el crecimiento de nanotubos de carbono mediante el impacto de un pulso láser de Nd – YAG sobre el blanco, proceso llevado a cabo dentro de una cámara en presencia de altas temperaturas (de 1200 a 2000 K) y gases inertes (Figura 6). La propiedad de los nanotubos dependerá en gran medida de las características y parámetros utilizados en el proceso, tales como: energía, potencia, frecuencia de oscilación y longitud de onda del láser, las características del blanco utilizado, condiciones de vacío de la cámara, temperatura y gases utilizados durante la síntesis (Rolant, 2001).

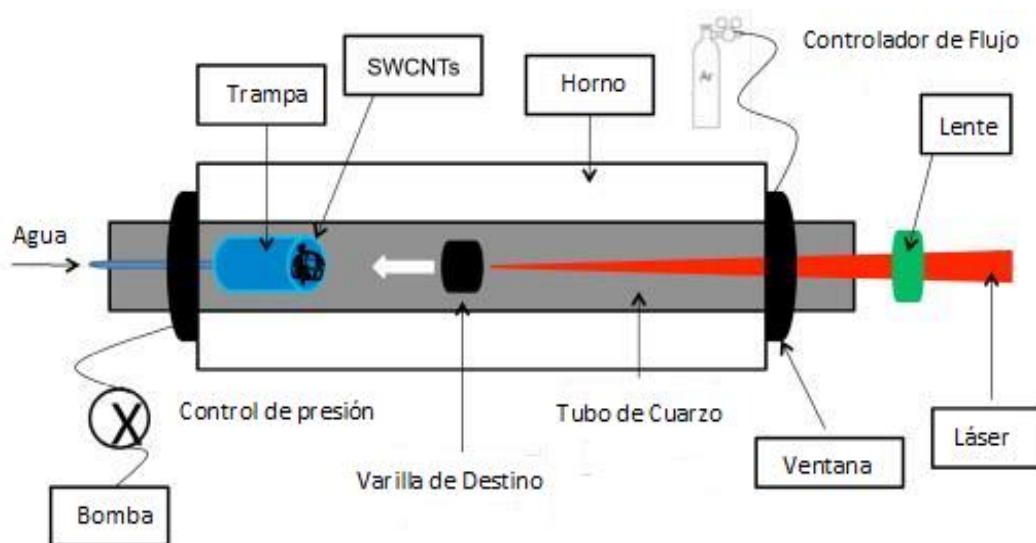


Figura 6: Diagrama esquemático del sistema de ablación láser para la síntesis de CNTs (Mubarak et al., 2014).

III. Por el método de Depósito Químico de Vapor

Actualmente uno de los métodos más ampliamente aceptado para la síntesis de CNTs es el depósito químico de vapor (CVD), esto debido a su simplicidad y bajo costo. Este método, desarrollado en la década de 1960 y 1970, ha sido utilizado con éxito en la producción de fibras y nanofibras de carbono. En 1996, el método CVD surgió como un método de alto potencial para la síntesis de CNTs a grandes escalas. En el proceso de síntesis de CNTs, el catalizador se deposita sobre un sustrato y posteriormente a ello la nucleación del catalizador se realiza mediante recocido o tratamiento térmico. El material soportado pre-tratado se coloca en un reactor tubular para el crecimiento de nanotubos. Una vez el horno o reactor haya alcanzado la temperatura de reacción óptima (600 a 1200 °C), se inyecta en el sistema una mezcla de hidrocarburos (etileno, metano, acetileno, etc.) los cuales proporcionan la fuente de carbono y gases de arrastre (nitrógeno, hidrógeno, argón) para la reacción dentro de la zona caliente del horno y el sustrato de crecimiento, por tiempo aproximado de 15 – 60 minutos según el proceso y las condiciones de síntesis. Una vez tiene lugar la descomposición de los precursores de carbono, estos comienzan a depositarse sobre las superficies catalíticas, dando lugar así a la formación de CNTs sobre toda la superficie del sustrato. Esto indica que el catalizador puede encontrarse en la interface del sustrato y la estructura de carbono, o en la parte superior del CNT. En la Figura 7 se muestra el diagrama esquemático general de un sistema experimental de síntesis de nanotubos de carbono por el método CVD (Shah et al., 2016).

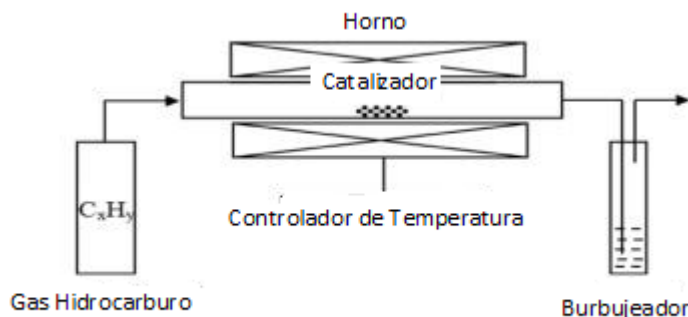


Figura 7: Diagrama esquemático de la configuración de un sistema CVD en la forma más simple (Shah et al., 2016).

Los mecanismos de crecimiento de los CNTs siguen siendo algo controvertidos, a pesar de todos los esfuerzos realizados para validar teórica y experimentalmente los modelos propuestos para explicar dicho fenómeno. Sin embargo, algunos aspectos básicos son generalmente reconocidos en la producción química de CNTs, independientemente si el crecimiento se lleva a cabo en la fase gaseosa o en la superficie del soporte. Actualmente hay dos mecanismos aceptados para el crecimiento de CNT: VLS (vapor – líquido – sólido) y VSS (vapor – sólido – sólido). En el mecanismo VSL, inicialmente un gas hidrocarburo se absorbe y se disocia en la superficie de la partícula catalítica para formar átomos de carbono primarios; posteriormente los átomos de carbono se disuelven en la mayor parte de la partícula catalizadora para formar un carburo líquido metaestable que le permite después difundirse dentro de la partícula; finalmente, el carbono se precipita en la forma del crecimiento de un nanotubo. En el mecanismo VSS, inicialmente la fuente de hidrocarburos en forma de gas se disocia, difundiéndose los átomos de carbono sobre la partícula catalizadora, precipitándose y dando lugar al crecimiento de CNTs. La fisiología del

precipitado de carbono dependerá de varios parámetros, de los cuales se destacan el tamaño de la partícula catalizadora y la tasa de precipitación. La forma física del carbono precipitado dependerá de varios parámetros que incluyen el tamaño de partícula del catalizador y la tasa de precipitación. Además, los mecanismos de crecimiento de CNTs en el proceso de síntesis por CVD generalmente han sido divididos en dos métodos distintos: crecimiento desde la raíz y crecimiento de punta. En el crecimiento de raíz, la partícula catalizadora se mantiene inmóvil en la superficie del sustrato o de apoyo. Por el contrario, el mecanismo de crecimiento de punta tiene lugar cuando el catalizador se despega del sustrato o apoyo durante el proceso de crecimiento de nanotubos debido a la débil interacción entre el soporte y el catalizador (Shah et al., 2016).

Las ventajas del método de síntesis CVD incluyen:

- Es una técnica simple, económica y escalable para la producción en masa de CNTs.
- Puede utilizar gran número de hidrocarburos en cualquier forma, ya sea sólida, líquida o gaseosa incluyendo una variedad de diferentes sustratos.
- La técnica permite crecer CNTs en diferentes formas: alineado o entrelazados, además de que el catalizador es parte importante en la estructura de crecimiento de nanotubos.

Es importante destacar que el método CVD para la síntesis de CNTs ofrece la versatilidad de ser adaptado como un proceso de rocío pirolítico.

IV. Por el método de Rocío Pirolítico

Se define como rocío pirolítico al proceso en que una película delgada es depositada en una superficie caliente, en donde una solución reacciona para formar compuestos químicos. Los reactantes químicos son seleccionados de manera que los productos distintos de los compuestos deseados son volátiles a las temperaturas de descomposición. Es una técnica económica, normalmente realizada por medio de un nebulizador tipo neumático o ultrasónico. Este proceso es útil en el depósito de óxidos y durante mucho tiempo ha sido un método de producción para aplicar un conductor eléctrico transparente de vidrio para SnOx. Viguié & Spitz, calificaron el proceso de depósito de rocío químico de acuerdo con el tipo de reacción (Mooney et al., 1982).

En la Figura 8 se observa la influencia de la temperatura del sustrato con respecto al método de depósito. Por ejemplo, en la etapa A, la gota se impregna sobre el sustrato, evaporándose y dejando un precipitado seco en el que se produce la descomposición (Vigui et al., 1975). En la etapa B, el disolvente se evapora antes de que la gota llegue a la superficie, incidiendo sobre la misma para el proceso de descomposición. (Vigui et al., 1975). En la etapa C, el disolvente se evapora según la gota se acerque al sustrato, posteriormente, el sólido se derrite y vaporiza para difundirse hacia el sustrato, sometiéndose a una reacción heterogénea. Hasta este punto, el proceso cumple con la clasificación como método CVD (Vigui et al., 1975). Sin embargo, en la etapa D, el compuesto metálico es sometido a las temperaturas más altas, con lo cual se logra la

evaporación antes de llegar al sustrato, llevando a cabo la reacción química en fase vapor (Vigui et al., 1975).

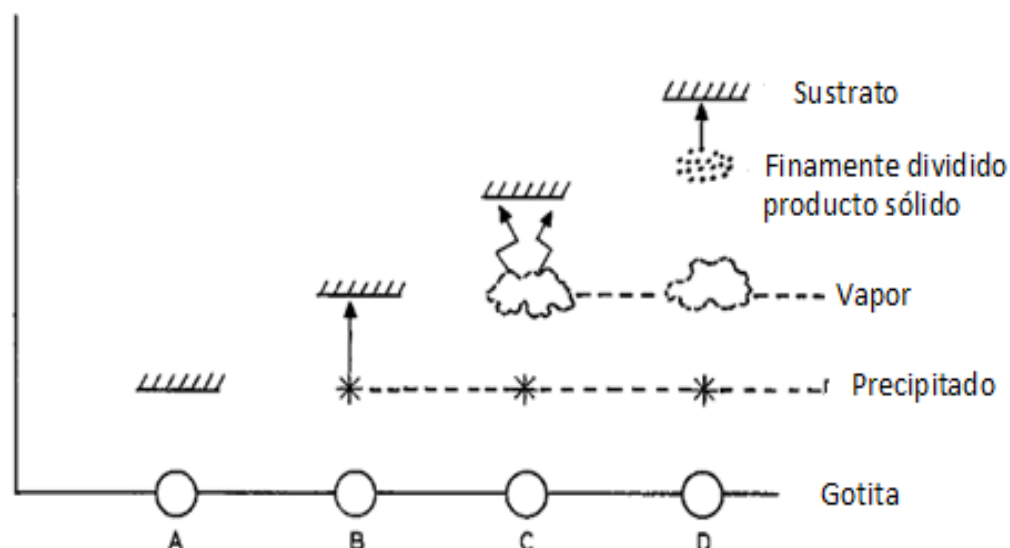


Figura 8: Esquema representativo de los métodos de depósito cuando se incrementa la temperatura de los sustratos (Vigui et al., 1975).

Viguié & Spitz mencionaron en sus reportes que los diversos procesos de depósito química por rocío pirolítico no solo dependen de la temperatura, también de la morfología del sustrato, el flujo de gas portador, la distancia entre el sustrato y la fuente del rocío, el radio de gota, la concentración de la solución y la velocidad de flujo. (Vigui et al., 1975). Un proceso de depósito por rocío químico puede ser descrito con seis parámetros, representado en la Figura 9. Los valores típicos para esta figura están descritos en la Tabla 1 (Vigui et al., 1975).

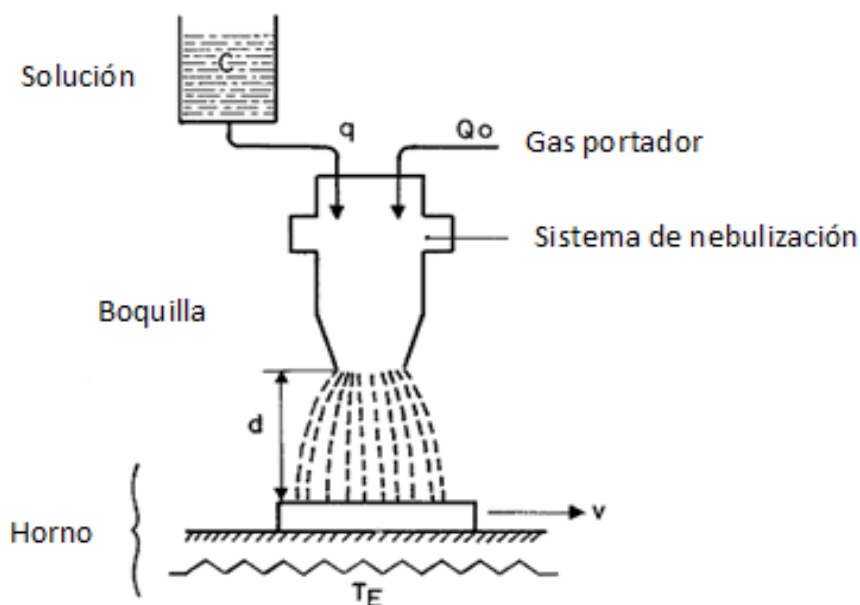


Figura 9: Diagrama esquemático de los componentes del método de depósito por rocío químico (Vigui et al., 1975).

La técnica de rocío pirolítico (Fig. 10) es bien conocida en la preparación y síntesis de películas delgadas de óxidos metálicos, sulfuros y nitruros. Recientemente, esta técnica ha captado la atención debido a la posibilidad de sintetizar nanotubos de carbono largos a escalas comerciales. Normalmente la síntesis de MWCNTs implica el rocío de una solución metalloceno/ hidrocarburo en un horno con flujo de gas inerte o ligeramente conductora. En este método, grupos de átomos de hierro (Fe) se forman en las paredes del sustrato, actuando como una trampa de carbono. En los comienzos de formación de CNTs, los grupos de Fe están rodeados de carbono, posteriormente el carbono se adhiere en los extremos del tubo que está en formación, manteniéndose la partícula de Fe en el extremo, mientras la estructura de carbono crece alejándose de la superficie soporte. Estas nanopartículas de hierro causan que las nuevas especies de carbono que se incorporan a los CNTs crezcan en

dirección radial y axial, conformando MWCNTs. Los parámetros involucrados en el proceso de síntesis son la temperatura, flujo de gas y la relación entre el precursor/ fuente de carbono. (Aguilar et al., 2006).

Tabla 1: Parámetros del método de depósito por rocío químico. (Vigui et al., 1975).

Flujo de solución	Símbolo	Transductor piezoeléctrico	Transductor neumático	Unidades
Temperatura del ambiente gaseoso	T_E	400 – 500	500 - 550	° C
Flujo del gas portador	Q_0	3 – 6	3 – 6	litros/min
Distancia entre la fuente gaseosa y el sustrato	d	3 – 15	40	mm
Radio de gota	r	1 – 4	5 – 50	micrones
Concentración de la solución	C	0.1 – 0.4	0.1 – 0.4	moles/litro
Flujo de solución	q	30 – 60	500 – 800	cm ³ /hr
Velocidad de sustrato a través del horno	v	10 – 40	10 – 40	mm/min

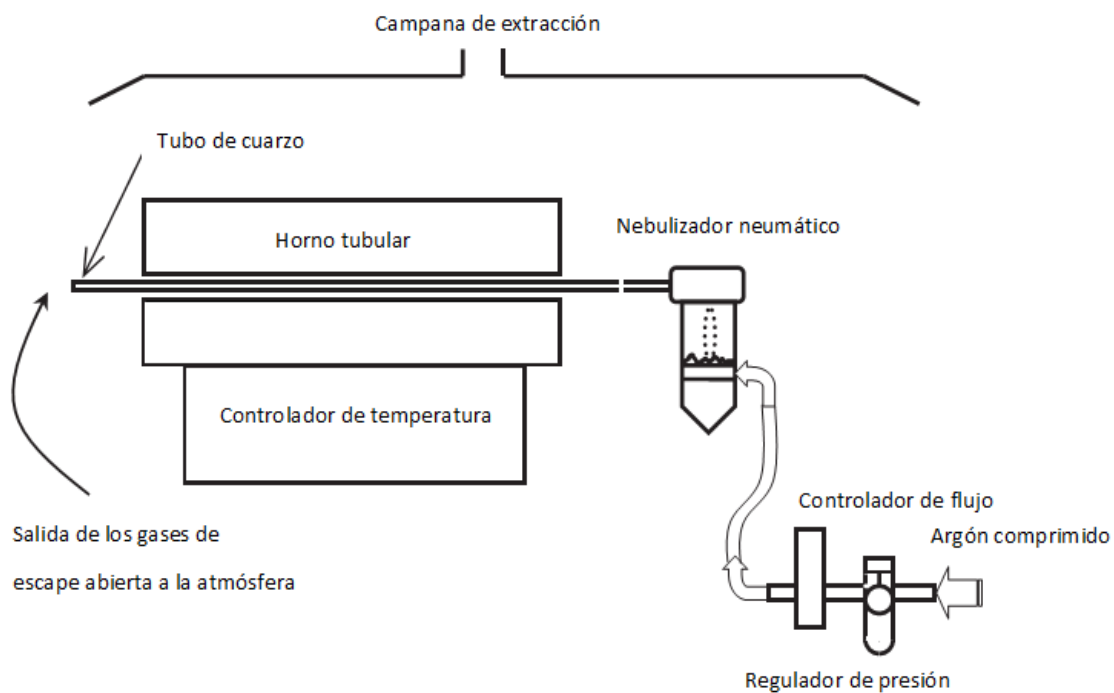


Figura 10: Esquema de un reactor de síntesis de nanotubos de carbono por el método de rocío pirolítico (Aguilar et al., 2006).

CAPÍTULO 2. MÉTODO

La presente tesis es un trabajo de ingeniería, donde el aspecto a resaltar es el diseño de un reactor para la síntesis de nanomateriales. En la realización de la presente, por las limitantes de tiempo, los resultados presentados se han enfocado únicamente a la producción de nanotubos de carbono, sin bien el equipo diseñado puede ser empleado para otros fines.

En este capítulo se presentan los aspectos metodológicos del trabajo de tesis. Se describen los participantes, los instrumentos y los procedimientos utilizados para lograr los objetivos de esta investigación. Se exponen las herramientas de diseño empleadas, las técnicas de caracterización, los reactivos y consumibles, y los instrumentos que fueron necesarios para la realización del proyecto.

El desarrollo experimental de este proyecto fue proyectado para realizarse dentro de las instalaciones de la Universidad Autónoma de Baja California, en los laboratorios de la carrera Ingeniería en Nanotecnología, a los cuales fue necesario realizar diversas adecuaciones que no son descritas en el presente trabajo. El diseño y construcción de los componentes del reactor de síntesis de CNTs se realizó en el taller de máquinas y herramientas dentro del Centro de Nanociencias y Nanotecnología CNyN - UNAM.

2.1 Reactivos

Para la síntesis de CNTs se utilizó tolueno ACS ($C_6H_5CH_3$) 99.9 % adquirido de Fermont, Ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$) 98 % adquirido de Sigma – Aldrich, y Argón de alta pureza obtenido de INFRA.

2.2 Equipo de laboratorio

Para el anclaje de las partículas catalizadoras y crecimiento de CNTs, se utilizaron tubos de cuarzo adquiridos en la compañía Quartz Scientific, Inc de diámetro exterior e interior de 1 pulgada y 0.800 pulgadas, respectivamente. Para el montaje del sistema de síntesis de CNTs fue necesario el uso de un horno tubular THERMO SCIENTIFIC tipo LINDERG/BUE M modelo HTF55322A; un controlador de temperatura OMEGA modelo CN7800; tres controladores de flujo de rotámetro de 5 y 10 LPM marca SHLLJ; y una antorcha de plasma marca MULTIPLAZ 3500. Para el diseño de los componentes de reactor se utilizó el programa SolidWorks®.

2.3 Herramientas de Diseño

2.3.1 Programa Solid Works®.

Aprovechando que SolidWorks® es una herramienta de diseño tridimensional, y que mediante sus funciones es posible crear ensamblajes, planos y otro gran número de aplicaciones que permiten plasmar ideas y proyectos de una manera confiable y precisa; recurrimos a esta aplicación para la elaboración del diseño de los componentes necesarios

para el modelado del reactor propuesto en este proyecto. Con esta herramienta fue posible ahorrar tiempo y dinero, eliminando la necesidad de realizar piezas de prueba para comprobar el funcionamiento del nebulizador tipo neumático y las adaptaciones para la conexión de la antorcha de plasma. Por lo cual se realizó el diseño y vista tridimensional de los componentes del reactor de síntesis, los cuales mediante la función de ensamblaje fueron integrados uno a uno hasta formar una representación lo más apegado a la realidad prevista el sistema.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*), en comparación con otras técnicas como lo es la microscopía electrónica de transmisión, se limita a mostrar imágenes de algunas décimas de micrómetros de resolución, realizando observaciones topográficas de nanoestructuras y análisis elementales. Mediante un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano se produce un haz de electrones los cuales son enfocados y acelerados hacia la muestra en cuestión por medio de unas lentes electromagnética formando una sonda. Cercana a la muestra, bobinas desvían la sonda en la región de observación realizando un barrido en un área rectangular de la muestra. Existen diversos efectos en la interacción de los electrones incidentes sobre la muestra, entre los que se destacan la emisión de luz (cátodo luminiscencia), emisión de electrones retrodispersados, emisión de rayos X y dispersión de electrones secundarios de baja energía (0 - 20 eV). Estos últimos son utilizados para formar las imágenes SEM,

mientras que la emisión de radiación característica de la muestra en la longitud de rayos X es utilizada para el análisis EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva) (Ramírez, 2016).

2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, *transmission electron microscopy*) permite observar diversas características de una muestra como son la estructura interna, morfología y las fases de un material. La energía de los electrones es mayor en comparación de los emitidos por un SEM, por lo cual la probabilidad de transmitir los electrones a través de la muestra es mayor. Las emisiones de electrones transmitidos presentan fenómenos como la emisión de luz, emisión de rayos X, emisión de electrones secundarios, emisión de electrones Auger, dispersión elástica y transmisión - dispersión inelástica de electrones. Las imágenes formadas en TEM son consecuencia de la transmisión - dispersión de electrones en una pantalla fotoluminiscente. Su modo de operación es similar a la de un SEM, produce un haz de electrones proveniente de un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano, los cuales son acelerados por un potencial eléctrico (100 - 1000 kV). En la trayectoria vertical, unos sistemas de lentes magnéticas controlan el recorrido de acuerdo a las fuerzas de Lorentz. Se compone de tres lentes: condensadoras, las cuales concentran y dirigen el haz de electrones sobre la muestra; objetivas, que actúan enfocando el haz de electrones en la sobre la muestra, formando así la primera micrografía; y las lentes de proyección, las cuales amplifican la imagen resultante y la proyectan en una pantalla luminiscente (Ramírez, 2016).

2.4.3 Espectroscopia Raman

Se produce cuando un fotón incide sobre una molécula y este provoca una excitación fonónica característica. La nube electrónica molecular irradiada de la muestra pasa de un estado energético fundamental a un estado virtual, y después a una relajación desde el estado vibracional excitado. A este efecto se lo conoce con el nombre de Raman Stokes, en honor al físico indio Chandrasekhara Raman por su trabajo publicado en 1922, titulado “Difracción molecular de la luz”. Para los casos en que la molécula se encuentra en un estado vibracional excitado, se denomina dispersión Raman anti - Stokes. Debido a que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio implicado, la cantidad de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman. En esta técnica de caracterización, la muestra es excitada mediante láseres de energía entre 1.7 y 2.6 eV, es decir, 1064 y 477 nm, respectivamente (Ramírez, 2016).

2.4.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés, *Thermogravimetric Analysis*) consiste en un análisis de estabilidad térmica ante la exposición de calor a temperaturas controladas de una muestra en atmósfera de gases seleccionados. Mediante esta técnica, es posible determinar ciertos cambios fisicoquímicos de un material en función de un incremento de temperatura a una tasa constante en función del tiempo, lo cual puede implicar una pérdida de masa según las condiciones del análisis. La pérdida de peso puede ser causada por diversos motivos como son los procesos volumétricos de transición de fase, descomposición por evaporación o sublimación, y reacciones de oxidación y reducción. Los

parámetros reportados en un análisis TGA son la temperatura inicial de descomposición, temperatura media de descomposición y la masa residual. El pico de la derivada muestra la temperatura máxima de descomposición de la muestra en cuestión (*Ramírez, 2016*).

CAPÍTULO 3. DESARROLLO

3.1 Hipótesis

Se realizará el diseño y construcción de un reactor para la síntesis de nanomateriales, específicamente de CNTs, implementando la técnica de rocío pirolítico mediante un sistema de nebulizador tipo neumático de alta presión. Se recurrirá al diseño asistido por computadora, lo cual permitirá explorar y ampliar el espacio del bosquejo tridimensional, logrando con ello superar la etapa de conceptualización de ideas y obtener, a partir de la computadora, planos que permitan la fabricación de componentes libres de errores.

3.2 Objetivo General

Diseñar y construir un reactor de síntesis de nanomateriales lo suficientemente versátil y seguro para ser usado por estudiantes de Licenciatura e Ingeniería en Nanotecnología y carreras afines. La efectividad del sistema será enriquecida por el acople a un sistema de antorcha de plasma que favorecerá el crecimiento de MWCNTs en atmósfera rica en argón. El reactor permitirá, mediante ajustes posteriores, realizar la purificación *in situ* de MWCNTs, eliminando del producto otras formas no deseadas de carbono. Se pretende que la implementación de esta propuesta sea apropiada para el escalado en la producción de CNTs a nivel industrial.

3.2.1 Objetivos específicos

- Realizar el diseño de un reactor partiendo de los fundamentos de la técnica de rocío pirolítico con acoplamiento a una antorcha de plasma.
- Aumentar la potencialidad del reactor con acoplamiento a antorcha de plasma.
- Fabricar dispositivos de nebulización tipo neumático a base de acero inoxidable tipo 316, material característico por su aplicación industrial contra la corrosión.
- Fabricar mecanismo de acoplamiento de plasma remoto al sistema de producción de CNTs.
- Sintetizar materiales en las configuraciones propuestas
- Validar los productos nanoestructurados obtenidos por el reactor, mediante técnicas de caracterización como microscopía electrónica, espectroscopia Raman y análisis termogravimétrico.
- Prever las consideraciones de diseño para la futura producción de CNTs de manera continua y en escalamiento industrial.
- El montaje del sistema deberá ser realizado dentro de las instalaciones de la Universidad Autónoma de Baja California, el cual se encontrará disponible para el desarrollo de prácticas y/o proyectos de investigación.

3.3 Consideraciones de Diseño del Reactor

Como anteriormente se ha mencionado, el desarrollo experimental de este proyecto se debería efectuar dentro de las instalaciones de la Universidad Autónoma de Baja California, en los laboratorios de la carrera Ingeniería en Nanotecnología. Como se menciona en el

objetivo general, el propósito principal de este trabajo de tesis es dotar a los estudiantes de carreras de Nanotecnología con herramientas para la síntesis de nanomateriales para el uso cotidiano en prácticas docentes y labores de investigación. Por lo tanto, se busca lograr un diseño limpio, simple, confiable y eficiente. En la medida de lo posible, realizar un prototipo a prueba de probables errores de operación por parte de los usuarios. Lo anterior es debido a que existen riesgos inherentes en el manejo de reactivos y gases peligrosos que podrían poner en riesgo la seguridad de los estudiantes. También es prioridad lograr un diseño modular para fácil transportación, longevo, y que no requiera de gastos de mantenimiento onerosos.

3.3.1 Descripción de los componentes

Se realizó el diseño mediante el software SolidWorks® de todos los componentes del reactor propuesto, incluyendo específicamente dos nebulizadores tipo neumáticos a base de acero inoxidable tipo 316. En el diseño se propusieron dos configuraciones: en una de ellas (configuración 1) se utiliza la técnica de rocío pirolítico para lograr la síntesis de CNTs, mientras que en la otra (configuración 2) se usa la técnica de rocío pirolítico acoplada a una antorcha de plasma. Los planos de diseño del reactor propuesto de los 7 componentes esenciales que fueron maquinados para su ensamble se muestran en las Figuras 11-17.

El nebulizador es la pieza medular del diseño. El nebulizador elaborado fue basado en nebulizadores comerciales que se usan para fines médicos a los cuales se les realizó ingeniería inversa. Los nebulizadores médicos no son adecuados para la presente aplicación ya que al estar contruidos en plásticos no soportan la mayoría de los reactivos que se usan para la síntesis de nanomateriales. Los nebulizadores contruidos están implementados en

acero 316, altamente resistente a la corrosión. El núcleo del nebulizador está formado por una pieza roscada, y en la parte inferior tiene adaptada una pieza esférica formada con un balín de rodamiento de $\frac{1}{4}$ de pulgada, figuras 11 y 12. La pieza mostrada en la figura 13 es la boquilla del nebulizador que tiene un orificio pequeño en la parte superior. El líquido a nebulizar se coloca en la sección vaso o contenedor, figura 15, y por capilaridad sube por los bordes externos de la boquilla y se bombea por efecto Venturi hacia el orificio de salida. La vena líquida formada en los bordes de la boquilla es transportada y acelerada por la velocidad de la corriente gaseosa y estrellada contra el balín de la pieza superior, produciendo por efecto de choque la formación del aerosol líquido-gas.

El resto del nebulizador consiste en piezas de acoplamiento de cuerpo metálico unidas por bridas KF-40, como se aprecia en las figuras 14-17.

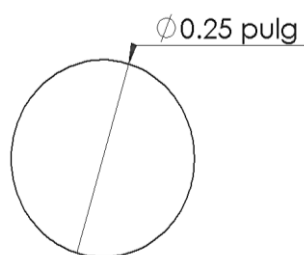


Figura 11: Balín de acero inoxidable $\frac{1}{4}$ de pulgada.

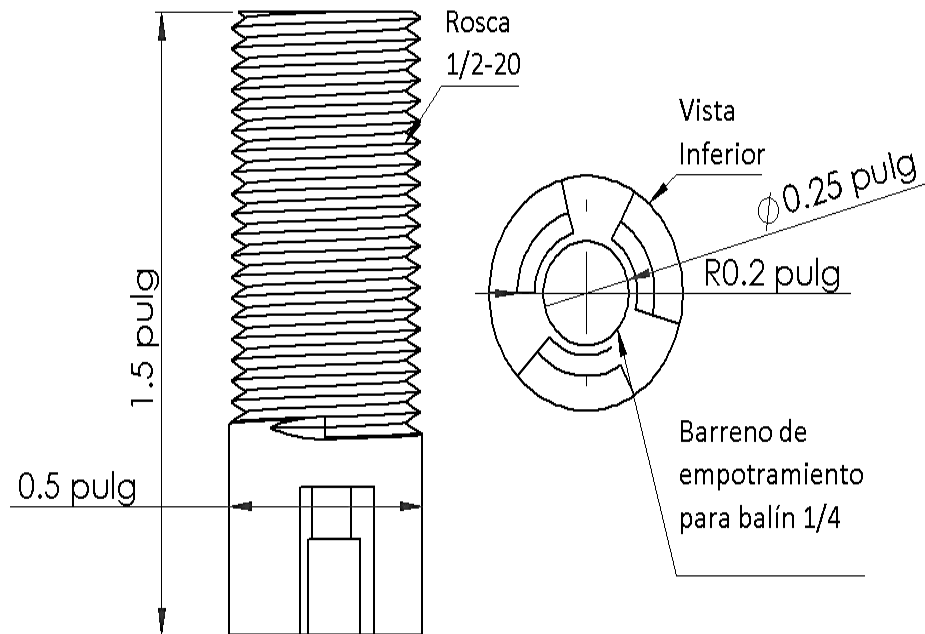


Figura 12: Barra de acero inoxidable roscada $\frac{1}{2}$ - 20, eje centrador.

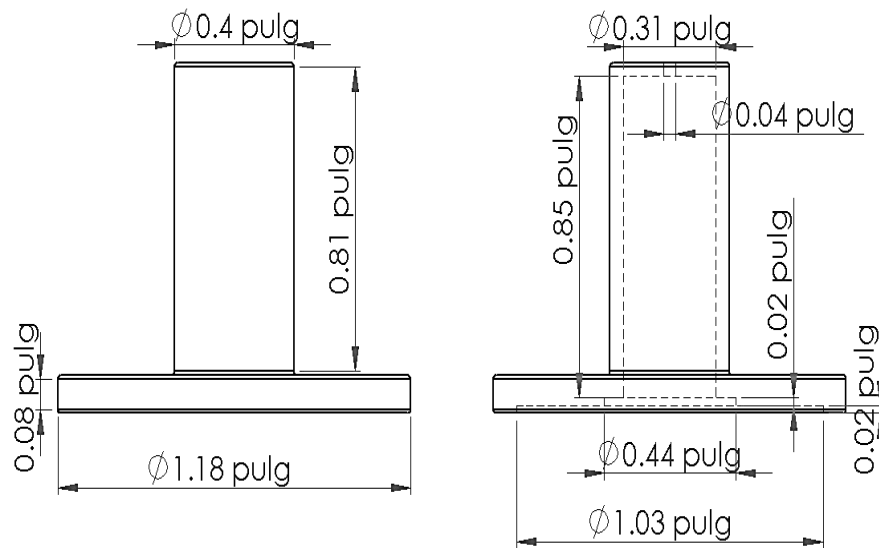


Figura 13: Boquilla de vaso del nebulizador.

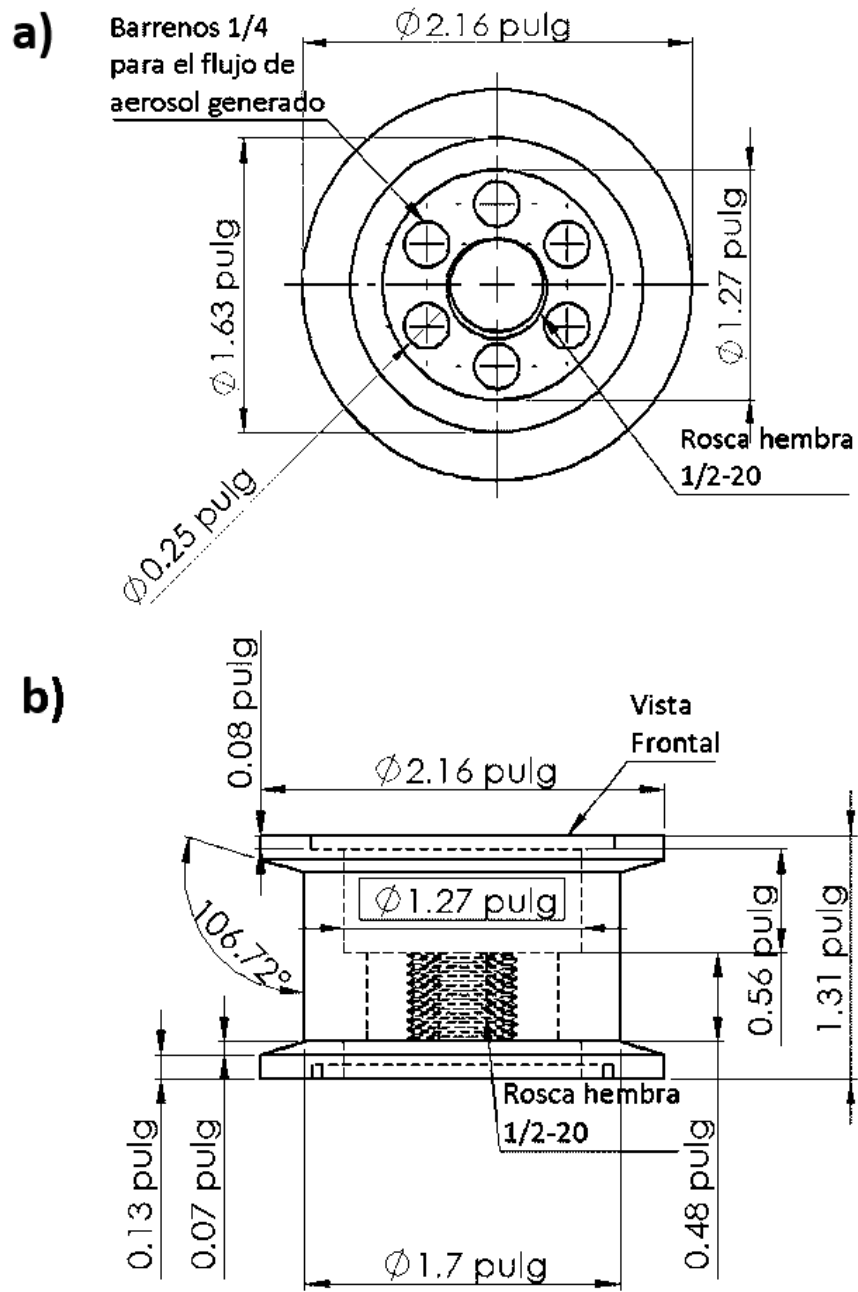


Figura 14: Acople, vista superior a) y frontal b).

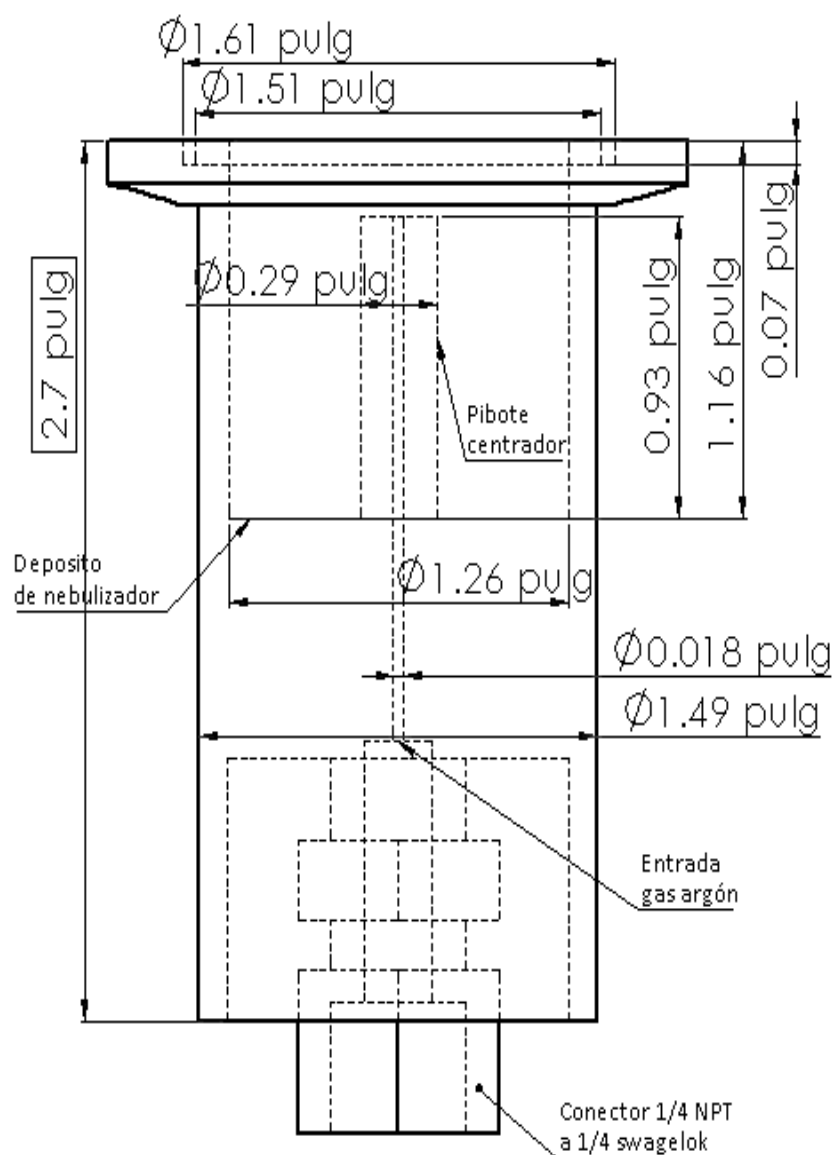


Figura 15: Vaso contenedor de la solución Tolueno - ferroceno del sistema de nebulización tipo neumático.

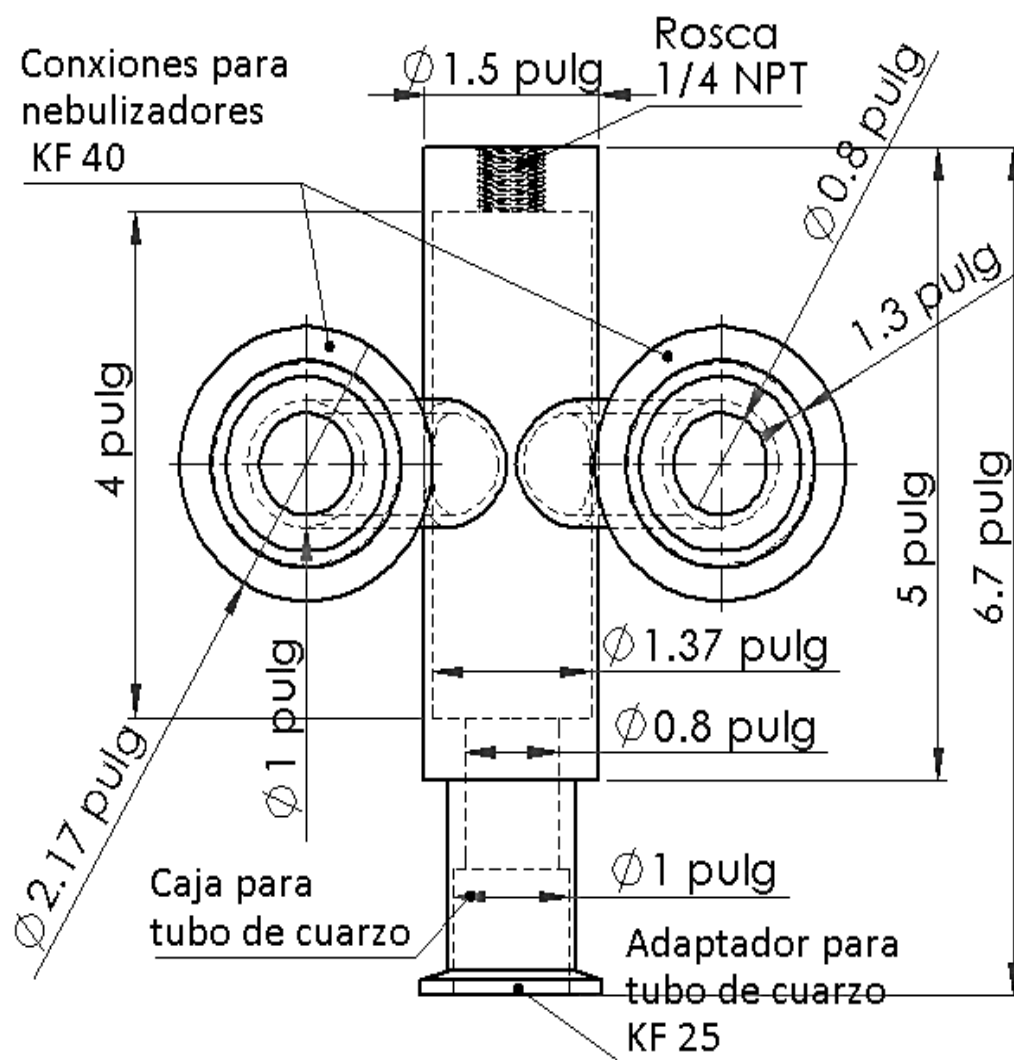


Figura 16: Unión de dos vías tipo Y.

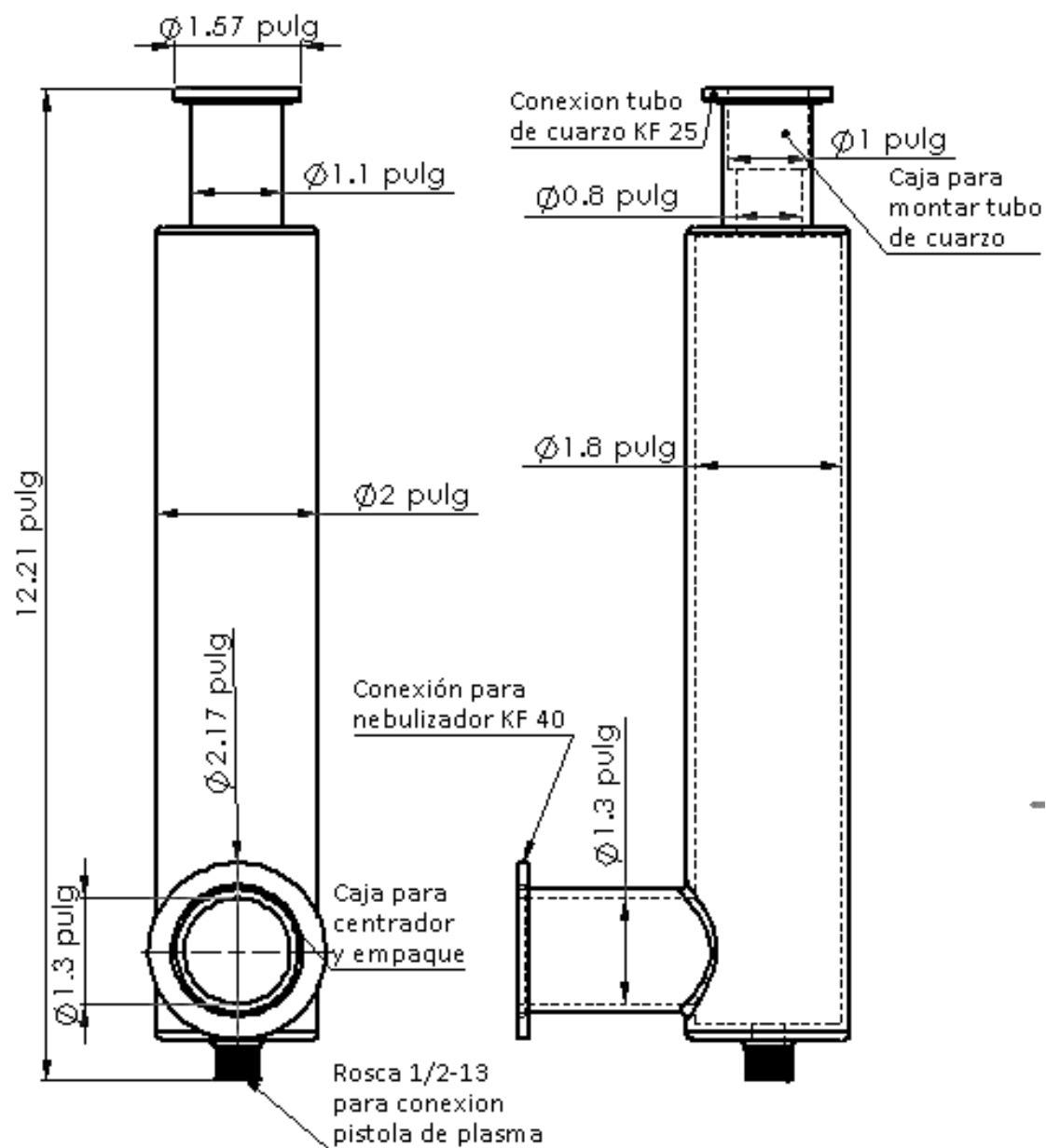


Figura 17: Unión T.

3.3.2 Montaje del reactor

En el presente apartado se presentan las vistas tridimensionales de los componentes del reactor de síntesis, los cuales mediante la función de ensamblaje simulada en la computadora fueron integrados uno a uno hasta formar la representación del reactor lo más apegado al producto final. Esta etapa es fundamental en el proceso de diseño asistido por computadora. En las Figuras 18-28 se muestran las vistas tridimensionales de dichos diseños obtenidos mediante SolidWorks®. Estas vistas junto con los planos mostrados en el apartado anterior son la base para realizar el maquinado en el taller mecánico.



Figura 18: Vista tridimensional balón de acero.



Figura 19: Vista tridimensional de eje centrador



Figura 20: Vista tridimensional de boquilla del nebulizador.

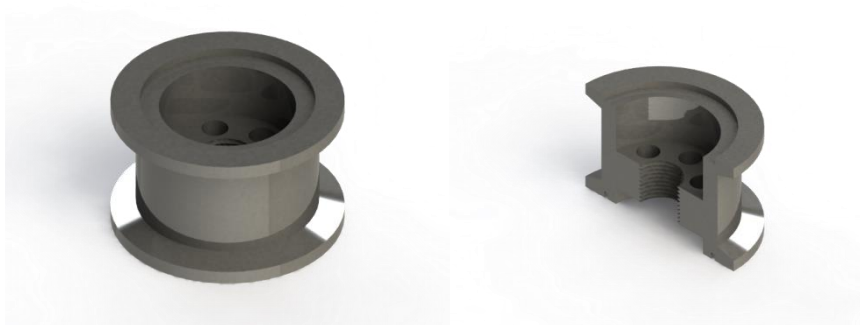


Figura 21: Vista tridimensional de acoplador.



Figura 22: Vista tridimensional de vaso de solución de reactivos.



Figura 23: Vista tridimensional de unión tipo Y para el acoplamiento de nebulizadores gemelos hacia el tubo de cuarzo.

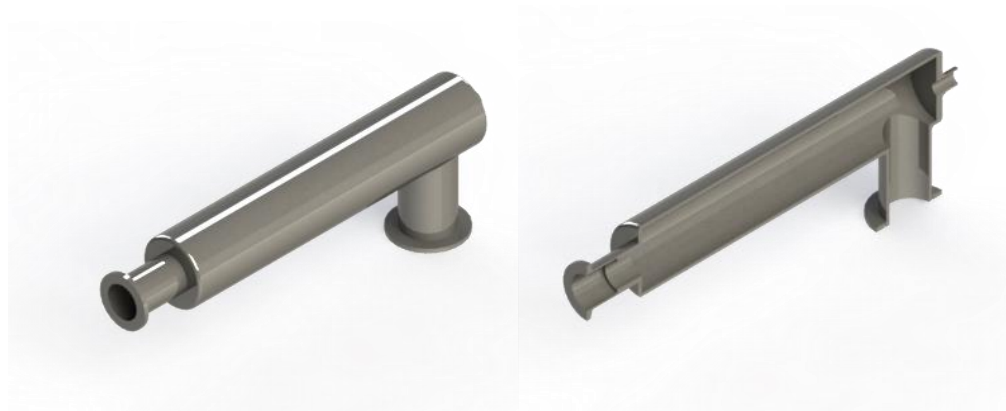


Figura 24: Vista tridimensional de unión T, pieza ensambladora del dispositivo de nebulización y la antorcha de plasma.

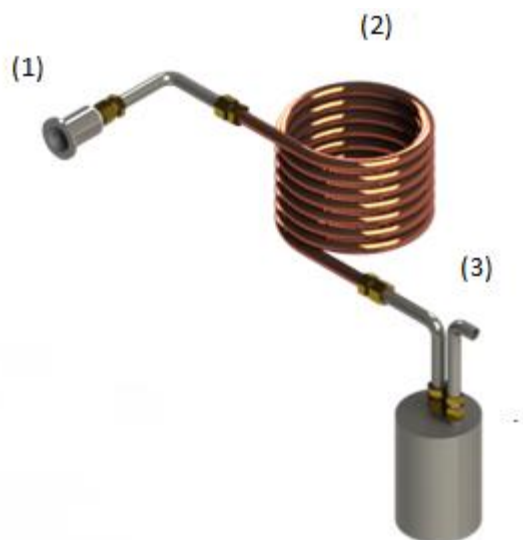


Figura 25: Vista tridimensional del ensamblaje de la etapa de escape: unión de adaptador de salida del tubo de cuarzo (1); condensador de gases (2); trampa de agua (3).

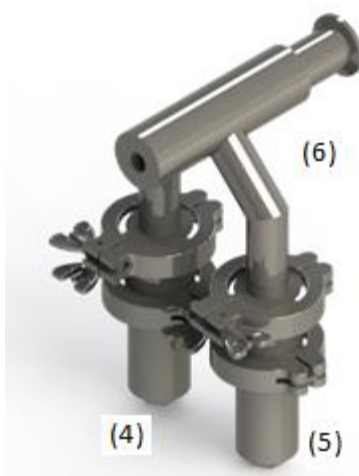


Figura 26: Vista tridimensional del ensamblado de la unión de nebulizadores gemelos (4, 5) y la unión de dos vías tipo Y (6).

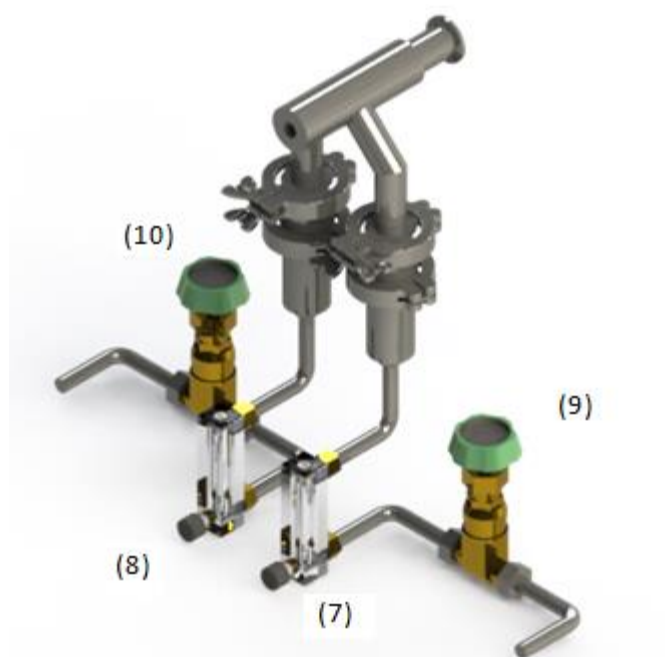


Figura 27: Vista tridimensional del ensamblado de la conexión de flujómetros (7, 8) hacia los sistemas de nebulización, los cuales a su vez son regulados por dos válvulas (9, 10).

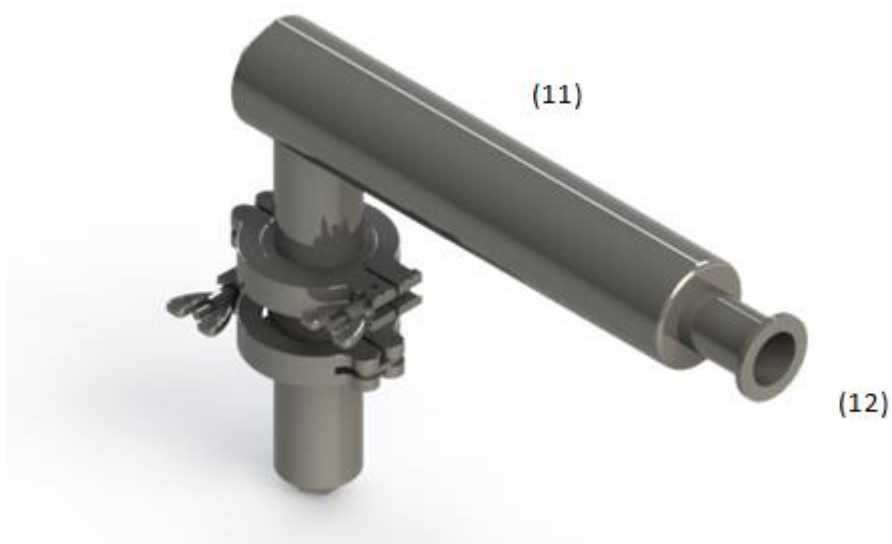


Figura 28: Vista tridimensional de la unión del dispositivo de nebulización hacia el acoplador de la antorcha de plasma (11) con la conexión hacia el tubo de cuarzo (12).

I. Configuraciones para síntesis de CNTs con y sin acoplamiento de plasma

En este trabajo se propuso usar la técnica de rocío pirolítico mediante nebulizadores tipo neumáticos para realizar la síntesis de MWCNTs por su simplicidad. Para ello se propusieron dos configuraciones. En la primera se utiliza exclusivamente la técnica de rocío pirolítico tradicional con posibilidad de usar dos nebulizadores. En la segunda se planea el uso de plasma remoto mediante el acoplamiento de una antorcha de plasma. Estas opciones ofrecen una técnica mucho más versátil y novedosa para la producción de MWCNTs. Se espera mejorar la calidad del producto y dar mayor potencial para su escalamiento a nivel industrial.

Desde el punto de vista de implementación, el reactor fue construido con la posibilidad de realizar dos arreglos diferentes intercambiables rápidamente. El primero es la configuración con nebulizadores gemelos mediante el acoplador tipo “Y”, tal como se muestra en la Figura 26. Este arreglo (configuración 1) fue propuesto para lograr la formación de CNTs únicamente por influencia del método de rocío pirolítico. Con fines comparativos, en la Figura 29 se muestra una imagen del diseño virtual confrontado con la fotografía del reactor real ya montado.

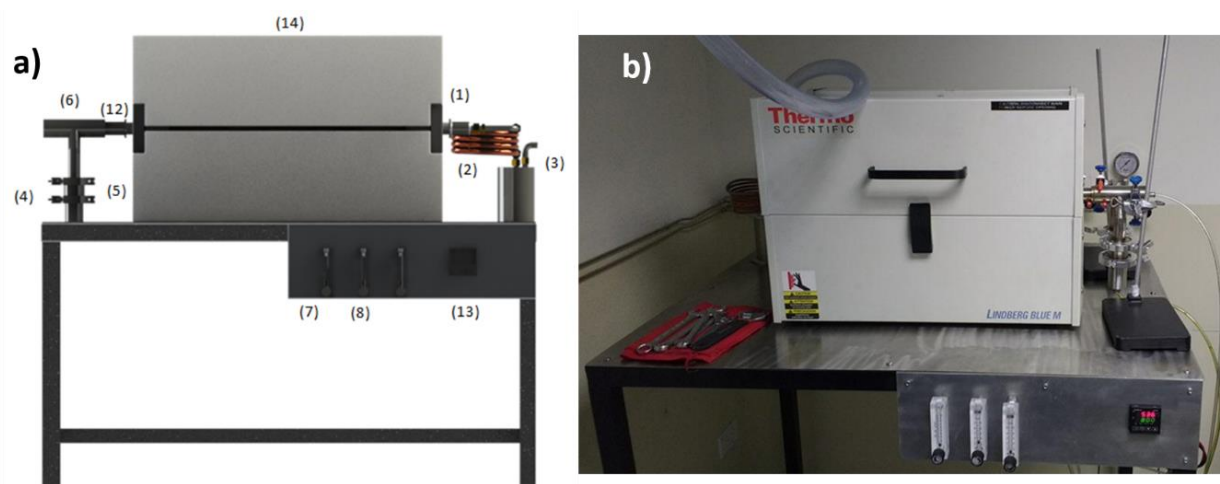


Figura 29: *Diseño y construcción de reactor por el método de nebulización dos vías.*

De igual forma, el segundo arreglo (configuración con plasma) se presenta en la Figura 30. La comparación entre el diseño (Fig. 30.a) y la imagen real del reactor ya montado (Fig. 30.b) muestra el grado de confiabilidad del diseño asistido por computadora. Podemos distinguir en la vista tridimensional los distintos componentes que se habían mostrado en los párrafos anteriores: el ensamble del dispositivo de nebulización (4) hacia la pieza de acoplamiento de la antorcha de plasma (11) y hacia el tubo de cuarzo (12). El tubo se ubica dentro del horno (14). En la fotografía se observa el reactor de síntesis ya montado. Todo esto fue posible en base al diseño virtual en SolidWorks®.

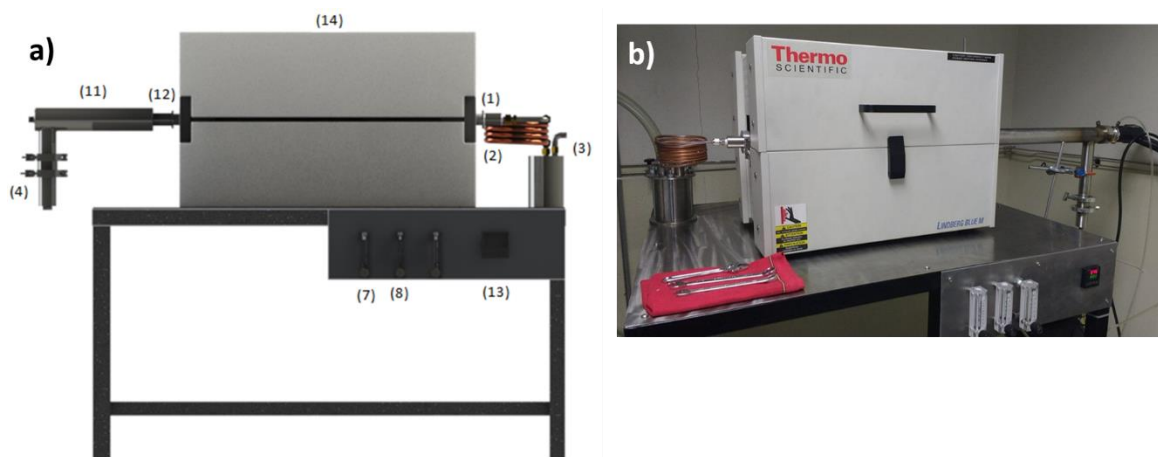


Figura 30: *Diseño y construcción de reactor por el método de nebulización y plasma integrado.*

Es importante resaltar que al incorporar una fuente de plasma se incrementa la versatilidad del reactor, ya que posibilita usar prácticamente cualquier fuente de carbono dado que el plasma tiene la capacidad de descomponer y atomizar formas de carbono desde orgánico hasta mineral, incluso fuentes sólidas. La facultad de producir y sintetizar CNTs provenientes de materiales como plásticos y cauchos abre la posibilidad de usar el reactor con fines de reciclado de materiales poliméricos. Con esto se pretende, en un trabajo posterior, convertir nuestro diseño en un sistema que permita reutilizar materiales contaminantes o no biodegradables, como son envases y productos desechables a base de polipropileno, llantas de autos, y otros plásticos; para de esa forma, convertirlos en formas útiles de carbón, como lo son los CNTs. Por lo tanto, este trabajo deja abierta la posibilidad de utilizar la tecnología propuesta para la elaboración de nuevos proyectos con impacto positivo hacia el medio ambiente. El reactor se encuentra instalado para su funcionamiento

en los laboratorios de Ingeniería en Nanotecnología de UABC y ha sido usado con éxito para prácticas de síntesis de nanotubos.

3.3.2 Corridas de validación

En esta sección se dan las pruebas que el reactor cumple con los objetivos para los que fue diseñado. El procedimiento usado es como sigue.

Para la síntesis primero fue encendido el horno hasta alcanzar una temperatura aproximada de 340 °C, en ese momento se abrió un flujo de argón de 0.5 LPM (litros por minuto) para desplazar oxígeno de la cámara, así como humedad, la cual interfiere en el crecimiento de CNTs. Una vez alcanzada la temperatura óptima para la reacción (800 °C), se abrió el flujo de argón hacia los nebulizadores a 1.5 LPM durante aproximadamente 20 minutos.

Mediante el acoplamiento concéntrico de los componentes 3 y 5 con la solución embebida, se generará un efecto de capilaridad, provocando que la solución ascienda por las paredes de los ejes centrales de la pieza hasta la parte más alta, en las cuales se encuentran los orificios de inyección de gases de argón en el nebulizador. La solución es acarreada por efecto de la entrada de gases a la pieza e impactada con el componente 2, el cual, en uno de sus extremos, integra el componente 1. Con ello se logra la dispersión de la solución en conjunto del gas de arrastre argón, generando así un aerosol de la mezcla ferroceno/tolueno. El aerosol es transportado hacia la zona caliente del horno en donde sucede el crecimiento de CNTs.

Tabla 2: Relación de muestras sintetizadas en el reactor propuesto.

Muestra	Tipo de reactor	Método de síntesis	Tratamiento adicional	Tiempo de síntesis (min)
CNT1	Configuración 1	Rocío pirolítico	---	22
CNT1-b	Configuración 1	Rocío pirolítico	Muestra CNT1 tratada en rampa de calentamiento 20 °C/min desde 25 °C a 1300 °C en atmósfera de nitrógeno 100 mL/min	21
CNT2	Configuración 1	Rocío pirolítico	---	20
CNTP1	Configuración 2	Rocío pirolítico acoplado a plasma	---	20
CNTP2	Configuración 2	Rocío pirolítico acoplado a plasma	---	21

I. Condiciones de uso

Para todas las muestras obtenidas se utilizaron 12 mL de solución contenidas en el nebulizador neumático de una solución 2.5% en peso de Ferroceno (utilizado como fuente tanto de catalizador como de carbono), en tolueno (usado como la fuente de carbono). Para la síntesis en presencia de la antorcha de plasma, se suministró un flujo de argón de 0.5 LPM. La temperatura del horno en cada síntesis se mantuvo invariable a 800 °C.

3.3.3 Caracterización de los materiales resultantes

I. SEM

En la Figura 31 se observan las micrografías SEM de los CNTs obtenidos con las dos configuraciones del reactor propuesto. CNT2 es una muestra sintetizada por el método de rocío pirolítico. CNT1-b es una muestra que adicionalmente fue sometida a un tratamiento térmico *"in situ"* con una rampa de calentamiento en TGA de 20 °C/min con flujo de nitrógeno de 100 mL/min para favorecer la purificación de CNTs. La muestra CNTP1 fue sintetizada por acción combinada del método de rocío pirolítico con plasma.

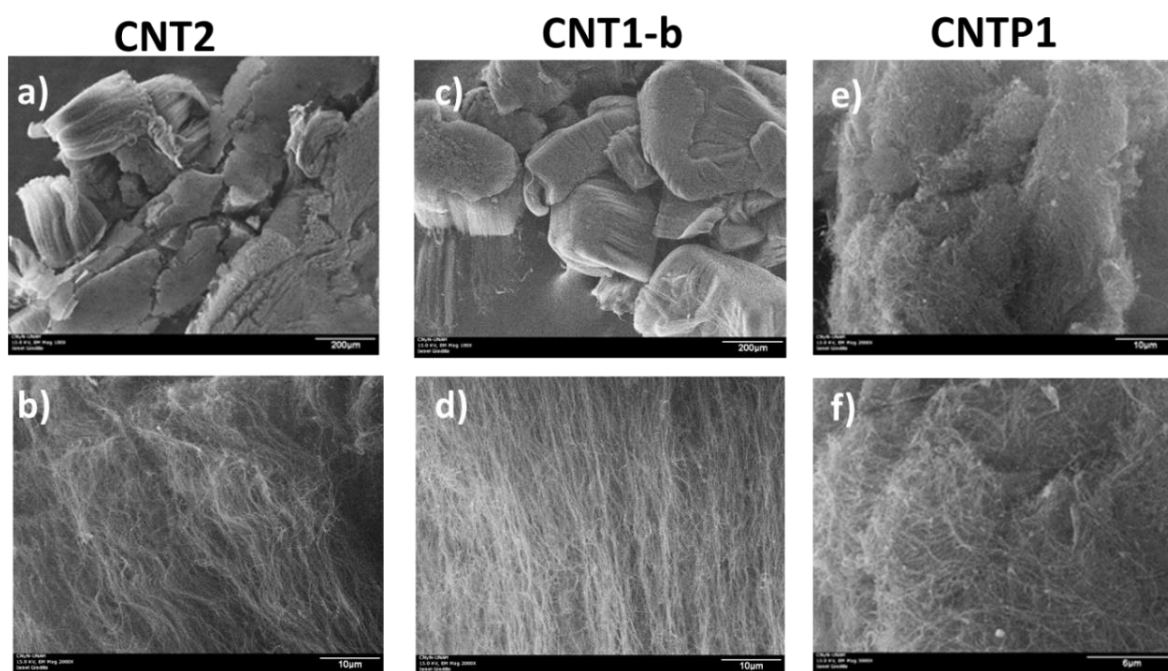


Figura 31: Micrografías SEM de CNT2 (a-b), CNT1b (c-d), CNTP1 (e-f) a diferentes magnificaciones.

En base a las micrografías SEM es posible determinar la producción de CNTs mediante el reactor previamente diseñado y construido para la síntesis de nanomateriales a partir del método de rocío pirolítico y comprueba la efectividad del diseño en varias configuraciones (Figura 29, a – b y c – d). Se observan variaciones en los nanotubos obtenidos, por ejemplo las ramificaciones o bosques de CNTs que se encuentran parcialmente orientados. Los CNTs son obtenidos del soporte del tubo de cuarzo en donde tiene lugar su crecimiento, lo anterior mediante el raspamiento a partir de una varilla de acero inoxidable lo que provoca el desprendimiento y desorientación de las estructuras. Las muestras observadas en la Figura 31 (CNTP1 e, f) sintetizadas a partir del acoplamiento de la antorcha de plasma al nebulizador neumático se muestran desorientadas o sin un patrón de crecimiento aparente. Una de las posibles razones en el crecimiento caótico de los nanotubos es la ausencia de un soporte en el adaptador de la antorcha de plasma, generando CNTs mediante el crecimiento de catalizador libre, en el que se deposita los átomos de carbono sobre el catalizador sin estar sujeto a un soporte. Las temperaturas generadas por la antorcha de plasma propiciaron el crecimiento de CNTs, razón por la cual se encontraron rastros de muestra en la zona de acoplamiento.

II. TEM

Las muestras caracterizadas mediante esta técnica son: CNT2, CNT1-b y CNTP2.

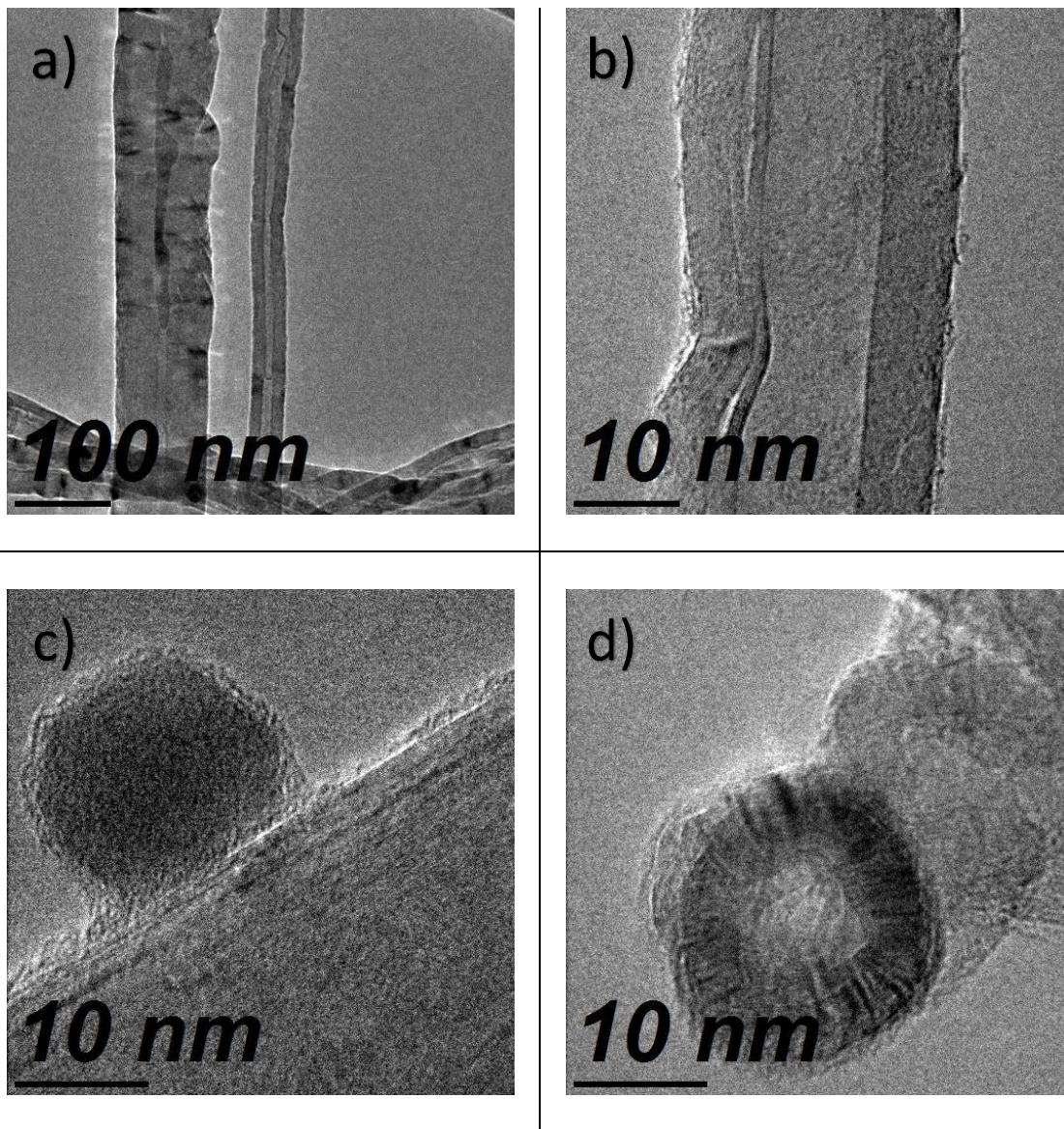


Figura 32: Micrografías TEM correspondientes a la muestra CNT2.

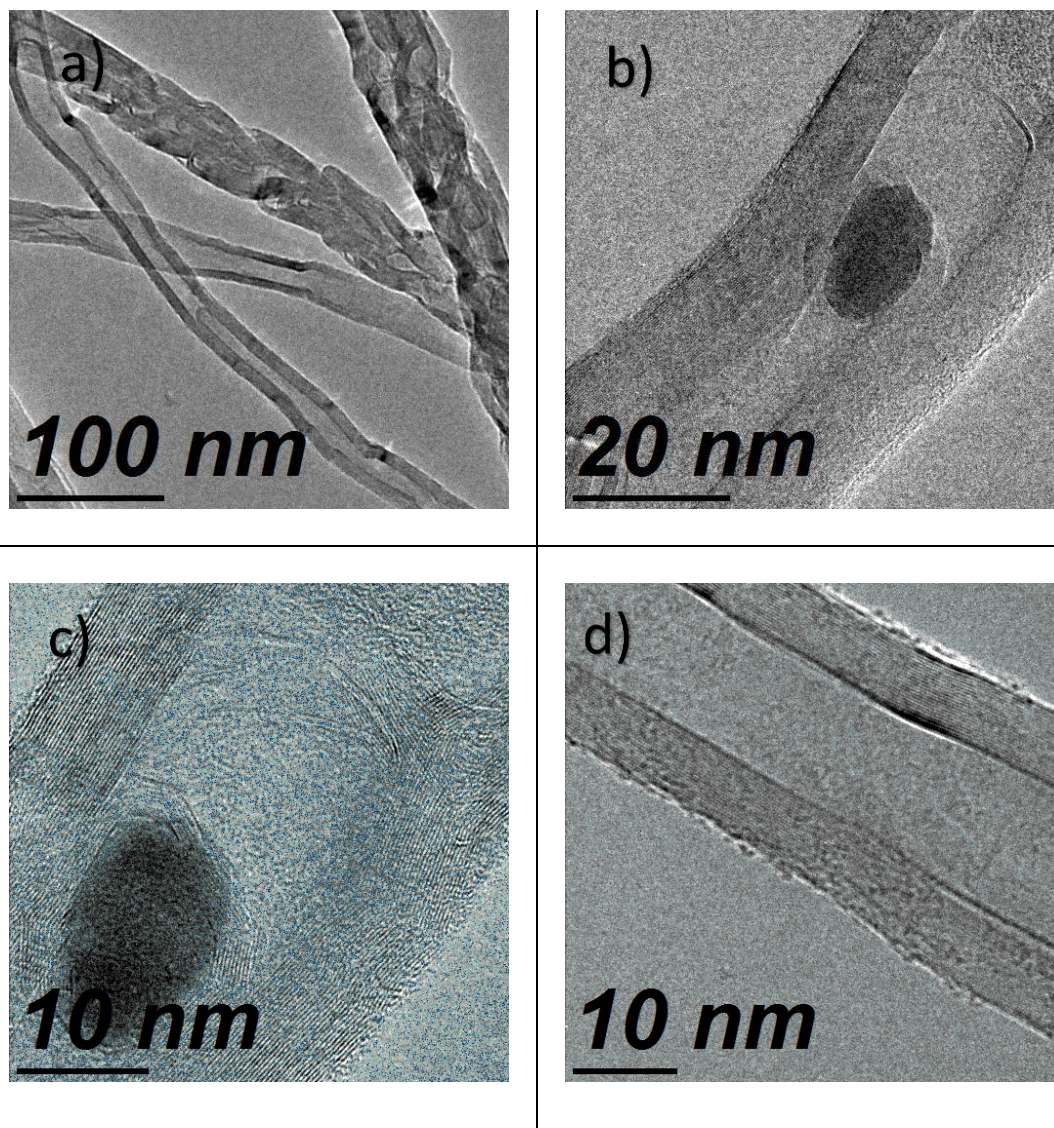


Figura 33: Micrografías TEM de la muestra CNT1-b.

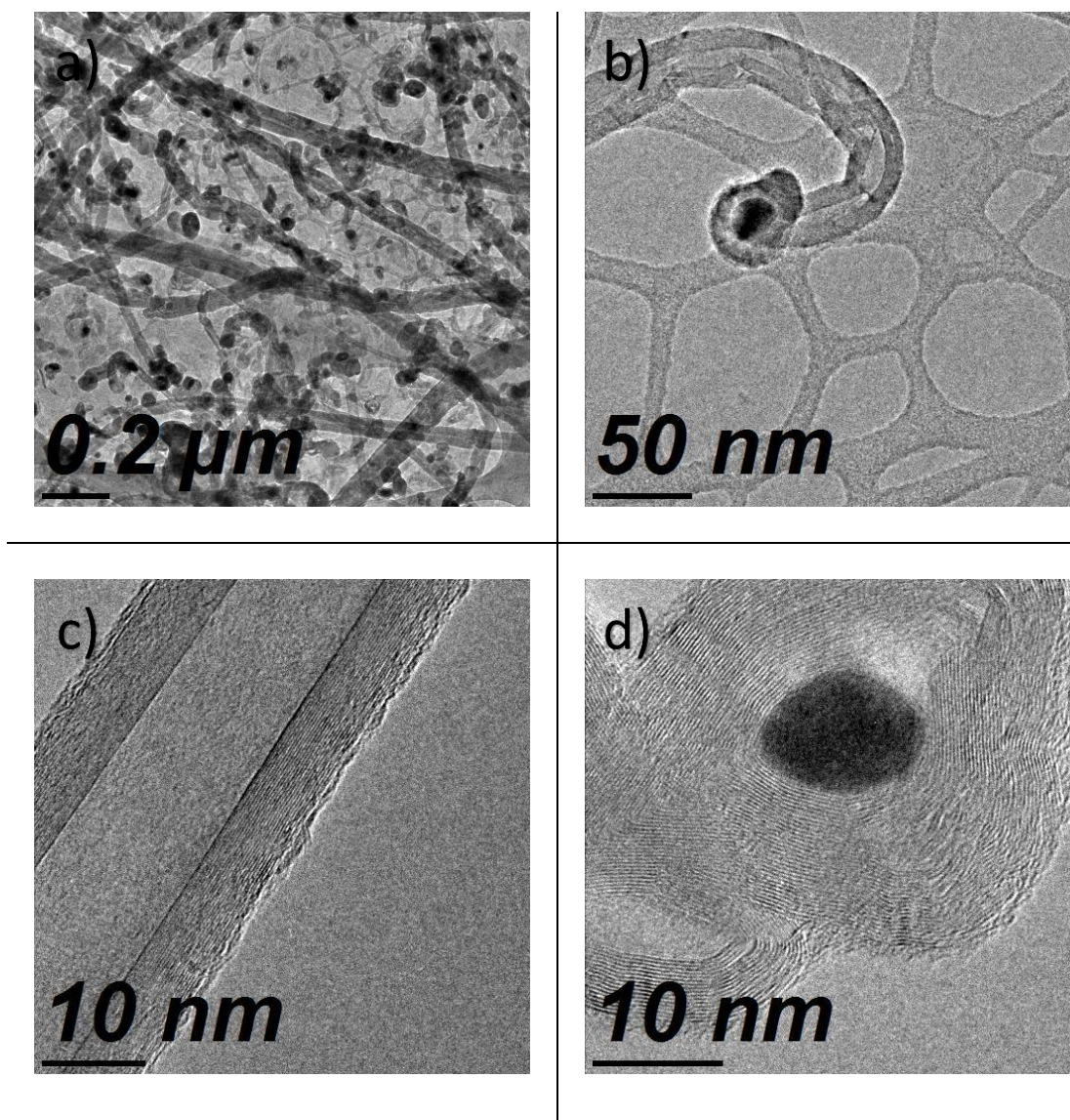


Figura 34: Micrografía de muestra CNTP2.

La caracterización en TEM permitió consolidar la información generada mediante las técnicas de análisis presentadas anteriormente. En las micrografías de la muestra CNT2, Figura 32.a, se observa la imagen comparativa que demuestra la variabilidad de los nanotubos sintetizados respecto a la cantidad de paredes que estos presentan y la cantidad de carbono amorfo sobre las paredes del mismo. En Figura 32.b los CNTs presentan cierta irregularidad o deformación en las paredes, es decir, defectos de crecimiento. En la Figura 32.c y d se muestran las nanopartículas catalítica embebida en las paredes del CNT y en uno de los extremos de crecimiento respectivamente. El tamaño de nanopartícula se encuentra entre 10 y 20 nm de diámetro. En la muestra CNT1-b de la Figura 33.a se observa una imagen general de la muestra. En esta se aprecia la diversidad de CNTs generados, en su mayoría corresponden a MWCNTs. En la Figuras 32.b y c se observan la presencia de la partícula catalítica embebida concéntricamente en el CNT. Los diámetros de partículas se encuentran en el rango de los 10 y 20 nm, como se aprecia en Figura 32.c. En ambas muestras se aprecia la diversidad de diámetros de CNTs generados por el método de rocío pirolítico, así como los diámetros de las nanopartículas embebidas en las nanoestructuras. El número de paredes varía para cada CNT, lo cual demuestra la diversidad obtenida de las estructuras de carbono.

La muestra CNTP2 se analiza en la Figura 34. La Figura 34.a es una vista general de la muestra, en ella se observa una gran cantidad de nanopartículas catalíticas, tanto en los extremos de nanotubos de carbono como en las paredes a lo largo del mismo. En Figura 34.b y d se observan las nanopartículas de hierro envueltas por paredes de carbono, la cual se encuentra en uno de los extremos de crecimiento. La red de fondo es la rejilla de carbono

para análisis de TEM, en la cual se soporta la muestra sintetizada mediante acoplamiento de la antorcha de plasma. También se aprecia la aglomeración de catalizador Fe en la muestra, sin embargo, se cuenta con MWCNTs de diversos diámetros, así como el crecimiento de las paredes de carbono en la superficie de la nanopartícula precursora. En la Figura 34.c es posible apreciar la imagen de un CNT de múltiples paredes, de un diámetro entre los 10 y 15 nm.

III. TGA

Las condiciones de operación del equipo en el análisis de las muestras CNT1, CNT2, CNTP1 y CNTP2 fueron las siguientes:

- Temperatura de equilibrio: 25 °C.
- Rampa de 5 °C/min hasta 800 °C/min.
- Flujo de gas oxígeno: 100 ml/min.
- Tiempo aproximado de operación: 160 min más el tiempo de enfriamiento.

Peso por muestra:

- CNT1: 1.88 mg
- CNT2: 2.42 mg
- CNTP1: 0.707 mg
- CNTP2: 2.245 mg

En la Figura 35 se grafican los análisis termogravimétricos realizados a cuatro muestras listadas en la tabla 2, las muestras CNT1 y CNT2 fueron sintetizadas mediante el sistema de nebulización neumática en ausencia de la antorcha de plasma de acuerdo con la configuración dada anteriormente. En la muestra etiquetada como CNT1 se obtuvo un residuo del 2.14 %, con una tasa de temperatura de descomposición máxima de 628 °C. Para la muestra CNT2, se registró un peso residual de 1.08 % siendo 644 °C la tasa de temperatura máxima de descomposición. De igual manera, se analizó la muestra CNTP1, sintetizada con auxilio de plasma, arrojando un peso residual de 16 %, para una tasa de temperatura de descomposición máxima de 560 °C. Finalmente, se evaluaron los datos

arrojados por el análisis de la muestra CNTP2, en la cual se obtuvo un peso residual del 8.15 %, con una temperatura de descomposición máxima de 605 °C.

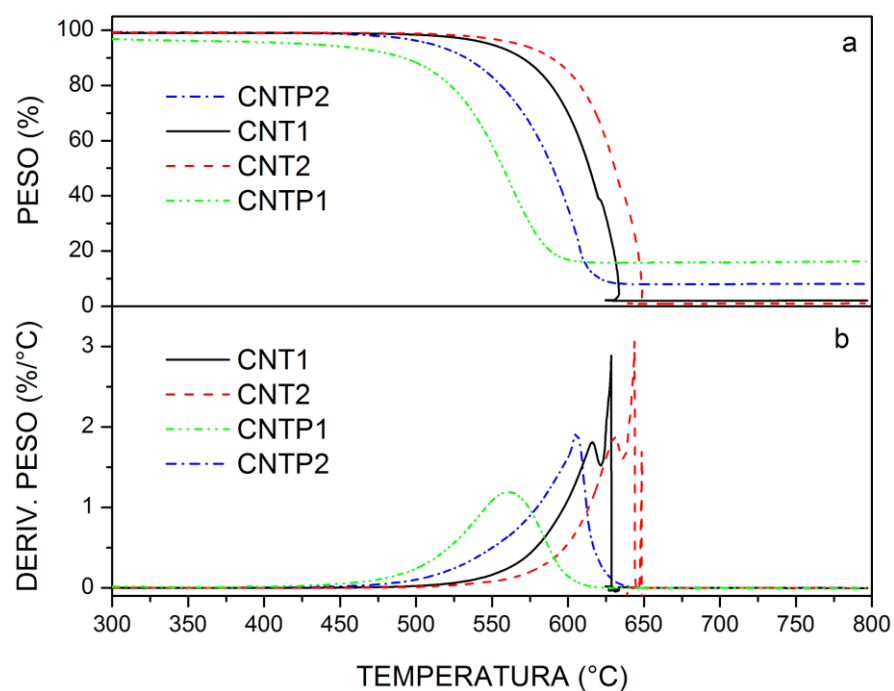


Figura 35: Análisis termogravimétrico de las muestras CNT1, CNT2, CNTP1 Y CNTP2.

IV. RAMAN

Se realizó espectroscopia Raman a las muestras CNT1, CNTP1 y CNTP2 bajo los siguientes parámetros:

- Tiempo: 5 s
- Frames: 10
- Potencia Láser: 5Mw
- Longitud de onda: 531.15 nm
- Objetivo de microscopio: 100x

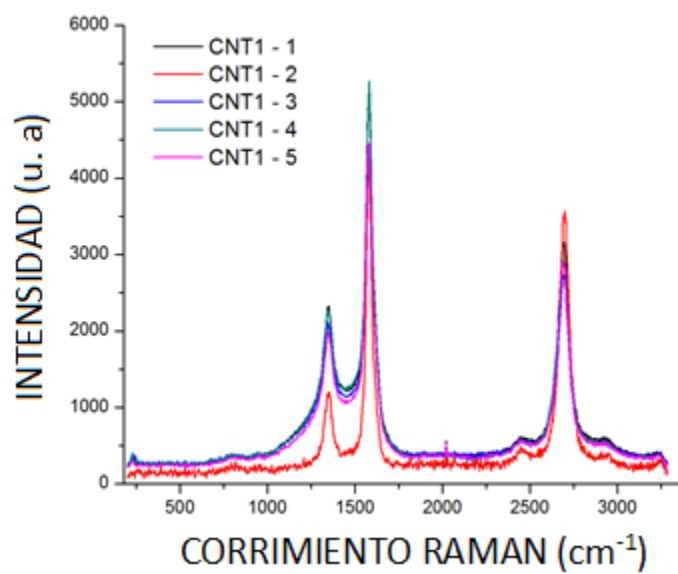


Figura 36: Espectro Raman correspondiente a la muestra CNT1. Se realizaron 5 análisis en diferentes zonas de la muestra para la validación de datos.

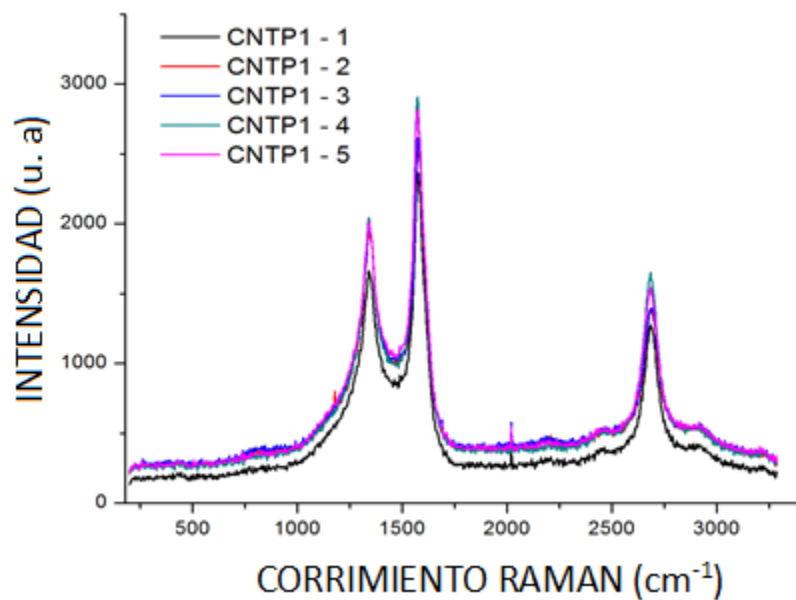


Figura 37: Espectro Raman correspondiente a la muestra CNTP1. Se realizaron 5 análisis en diferentes zonas de la muestra para la validación de datos.

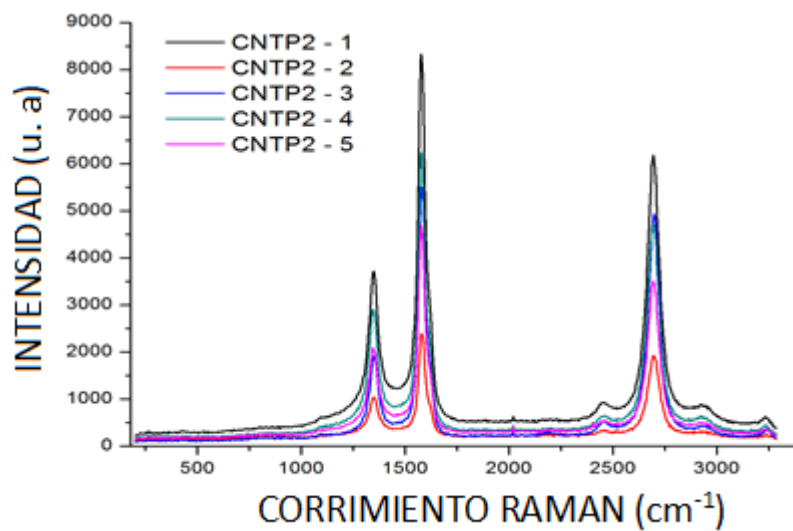


Figura 38: Espectro Raman correspondiente a la muestra CNTP2. Se realizaron 5 análisis en diferentes zonas de la muestra para la validación de datos.

El análisis de las muestras CNT1, CNTP1 y CNTP2 muestran los espectros Raman de diversas estructuras de carbono, los cuales son excitados con un láser de 5 mW de potencia. En todas las muestras se observa la aparición de tres picos ubicados relativamente en la misma posición de corrimiento Raman. Para las bandas ubicadas alrededor de 1600 cm^{-1} , se le atribuye a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada G (Domingo et al., 2007). La banda más débil ubicada sobre los 2650 cm^{-1} denominada G' corresponde a un segundo orden (Domingo et al., 2007). La presencia de un pico en la zona de los 1300 cm^{-1} denominada D ("*Disorder induced*") hace referencia al espectro del grafito policristalino, lo cual en espectros Raman no es permitido en casos de láminas perfectas e infinitas de grafito, por lo cual, la presencia de huecos y defectos de la muestra provocando la pérdida de simetría hace que se puede ver en el espectro Raman este pico característico (Domingo et al., 2007).

CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

Se presenta el diseño y construcción de un reactor para la síntesis de nanomateriales, el cual fue probado y validado por la síntesis de nanotubos de carbono. Para la fabricación del reactor, el acero 316 fue elegido para la fabricación de los componentes básicos debido a sus características, como son su resistencia a la corrosión, buena resistencia mecánica, maleabilidad y su fácil manejo en soldabilidad. Debido a que su composición incluye de 2 – 3 % de molibdeno, previene la corrosión, aumentando la resistencia a la misma. Todas estas cualidades nos permitieron construirlo y manipularlo según las necesidades propuestas en este trabajo. Adicionalmente, el propósito de utilizar este tipo de acero consistió en aumentar la resistencia ante las soluciones químicas utilizadas como materia prima para la producción de CNTs, las cuales se caracterizan por ser altamente corrosivas. Este material también ofrece ventajas de durabilidad o aumento de la vida útil de los componentes fabricados. El objetivo es alta resistencia durante su uso continuo, bajo las condiciones de reacción que se utilizan habitualmente para la síntesis de nanoestructuras. Cabe resaltar que la mayoría de reactores implementados para la síntesis de CNTs utiliza nebulizadores de aplicación médica, los cuales requieren de reemplazos continuos por su baja resistencia a medios corrosivos o a altas temperaturas, debido a que su cuerpo y componentes son hechos a base de plástico. También es importante resaltar que la maleabilidad y fácil soldabilidad del acero 316 nos permitirá adicionar componentes esenciales al reactor, lo que abre la posibilidad de realizar variantes a las configuraciones aquí propuestas.

Se demostró, mediante las técnicas de caracterización disponibles, la reproducibilidad en la síntesis de nanomateriales, específicamente en la producción de MWCNTs mediante el método de rocío pirolítico aplicado a un dispositivo de nebulizador neumático. La fabricación fue hecha en el taller de máquinas y herramientas del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), incluyendo la soldadura de los componentes de acoplamiento para nebulizadores gemelos y antorcha de plasma. Uno de los principales aspectos físicos del sistema es la sustitución de todos los elementos roscados por adaptadores o bridas rápidas con centrador y empaque, las cuales disminuyen la presencia de fugas en las uniones del sistema y la posibilidad de uso modular, los cuales pueden ser utilizados en arreglos para su adaptación a sistemas de vacío.

Los parámetros temperatura y flujo de gas aplicado al sistema de nebulizador y arrastre de gases se mantuvieron constantes en todos los procesos de síntesis, mostrando un comportamiento uniforme dadas las características de las muestras caracterizadas y posteriormente discutidas.

La implementación de una antorcha de plasma al proceso de síntesis de CNTs se muestra como una adaptación útil para la optimización y mejora de calidad de los CNTs, ya que mediante esta técnica se logra disminuir el tamaño de nanopartícula catalizadora, reduciendo así el número de paredes en el nanotubo con la posibilidad de producir nanotubos en ausencia de un sustrato. La finalidad de implementar este sistema de plasma es por las limitaciones que presenta el sistema e nebulizador neumático, al ser un dispositivo completamente mecánico, el tamaño de microgotas de solución que este genera no es lo suficientemente pequeño en comparación con un sistema de nebulización

ultrasónico, el cual genera un flujo laminar permitiendo un crecimiento de mayor calidad, para lo cual la antorcha de plasma lleva a cabo esta función y ofreciendo un tratamiento previo al aerosol tolueno/ferroceno.

En resumen, en este trabajo se presentó el diseño de un reactor para la síntesis de nanomateriales partiendo de un concepto que se manejó en la computadora, para después llevarlo a la fabricación real. La línea de acción permitió ahorrar horas de ensayo dado que las vistas tridimensionales nos permiten acoplar los distintos componentes en el espacio virtual. El diseño es eficiente y reproducible. Los planos entregados en la presente tesis servirán de guía para producir más nebulizadores de este tipo a centros de investigación donde se implemente esta técnica. Los nanotubos sintetizados demuestran que el objetivo proyectado fue cumplido en su totalidad, si bien queda espacio para realizar mejoras las cuales se cumplirán en un trabajo futuro.

BIBLIOGRAFÍA

Aguilar-Elguézabal, A. et al. 2006. "Study of Carbon Nanotubes Synthesis by Spray Pyrolysis and Model of Growth." *Diamond and Related Materials* 15(9): 1329–35.

Arora, N., & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*, 50, 135–150.

Aqel, Ahmad, Kholoud M.M. Abou El-Nour, Reda A.A. Ammar, and Abdulrahman Al-Warthan. 2012. "Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation." *Arabian Journal of Chemistry* 5(1): 1–23. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535210001747> (May 6, 2016).

Domingo, C., & Santoro, G. (2007). Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. *Optica Pura Y Aplicada*, 40(2), 175–186.

Harris, P., 2003. A Carbon Nanotube Page, Chemistry Department of the University of Reading, <http://www.personal.rdg.ac.uk/~scscharip/tubes.htm>. [online] Available.

Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985. *Nature* 318, 162
Iijima, S., 1991. *Nature (London)* 354, 56.

Kumar, M. (2010). Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. *Nanotechnology Perceptions*, 6(1), 7–28.
<http://doi.org/10.4024/N02KU10A.ntp.06.01>

Mishra, Ajay Kumar. Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties. [Hauppauge], New York]: Nova Science Publishers, Inc, 2013.eBook Academic Collection (EBSCOhost). Web. 4 Apr. 2016.

Mooney, J B, and S B Radding. 1982. "Spray Pyrolysis Processing." *Annual Review of Materials Science* 12(1): 81–101.
<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ms.12.080182.000501>.

Mubarak, N.M., E.C. Abdullah, N.S. Jayakumar, and J.N. Sahu. 2014. "An Overview on Methods for the Production of Carbon Nanotubes." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(4): 1186–97.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X13004024> (May 6, 2016).

Ramírez Hernández, F. (2016). *Desarrollo de un sistema de plasma atmosférico para la síntesis catalítica de nanomateriales*. Doctorado. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Rolant, Eba Medjo. 2001. "Carbon Nanotubes Synthesis." (Cvd).

Takeuchi, Noboru. *Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. México: FCE - Fondo de Cultura Económica, 2010. ProQuest ebrary. Web. 3 April 2016.

Tan, Julia M. et al. 2014. "A Review on Characterizations and Biocompatibility of Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Delivery Design." *Journal of Nanomaterials* 2014: 1–20. <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/917024/> (May 6, 2016).

Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, and Charles M. Lieber. 2002. "Single-Walled Carbon Nanotubes From Fundamental Studies to New Device Concepts." 215: 203–15.

Vigui, J C, and J Spitz. 1975. "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures." *J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY* 122(4): 585–88.