

EFFECTO DE LA NATURALEZA DE LA FUENTE DE CARBONO EN LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO POR DEPOSICIÓN QUÍMICA CATALÍTICA EN FASE DE VAPOR

Y. Rojas-Challa ^{a*}, F. J. Méndez ^{b,c}, G. González ^b, J. Sojo ^b, J.L. Brito ^b, O. González ^a, L. Rojas de Astudillo ^a

^a Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas – Universidad de Oriente, Código Postal 6101. Cumaná, Venezuela.

^b Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Caracas, Venezuela.

^c Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.

*Autor de Correspondencia, Email: yahserojas@gmail.com

Recibido: Junio 2016. Aprobado: Noviembre 2016.

Publicado: Noviembre 2016.

RESUMEN

En el método de deposición química catalítica en fase de vapor (CCVD, siglas en inglés), el crecimiento de los CNTs se ve afectado, principalmente, por las características fisicoquímicas del catalizador y el tipo de fuente de carbono. En este trabajo se obtuvieron CNTs a partir de un catalizador FeMo/MgO, preparado por medio de la formación de un sol-gel del tipo nitrato-citrato, utilizando CCVD con diferentes fuentes de carbono (metano, etanol y *p*-xileno) a 900 °C por 90 min. El catalizador y los productos obtenidos durante la pirólisis se analizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica y de fuerza atómica. A partir de metano se obtuvieron productos carbonáceos con un rendimiento de 28,4 % m/m (en base al peso inicial del catalizador) y una mayor cantidad de carbón amorfo, incrementándose este rendimiento hasta 49,9 % m/m cuando se utilizó etanol. Sin embargo, el *p*-xileno resultó ser la mejor fuente de carbono debido a la producción de 243,0 % m/m de productos de reacción. Estos resultados indican que, manteniendo constante el tipo de catalizador, la temperatura y el tiempo de pirólisis, el incremento del número de átomos de carbono y la aromaticidad en el precursor, favorecen el crecimiento de los CNTs. Se analizaron las propiedades magnéticas de los CNTs. Se observó una disminución de la magnetización después del tratamiento de purificación. Esto indica la eliminación de las nanopartículas de Fe presentes en los CNTs debido al proceso de CCVD y corrobora la efectividad en el proceso de purificación.

Palabras claves: CCVD, catalizador FeMo/MgO, MWCNTs.

EFFECT OF THE CARBON SOURCE ON THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBE BY CATALYTIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

ABSTRACT

In catalytic chemical vapor deposition method (CCVD), CNTs growth is mainly affected by the physicochemical characteristics of the catalyst and the type of carbon source. In this work, CNTs were obtained from a FeMo/MgO catalyst, prepared by the nitrate-citrate sol-gel method, using CCVD with different carbon sources (methanol, ethanol and *p*-xylene) at 900 °C for 90 min. Catalyst and products obtained during the pyrolysis reaction were analyzed by X-ray diffraction and electron and atomic force microscopes. Carbonaceous products were obtained from methane with a yield of 28.4 wt % (based on initial weight of catalyst) and the highest quantity of amorphous carbon, increasing this yield to 49.9 wt % when ethanol was used. However, *p*-xylene was found to be the best carbon source due a yield of 243.0 wt %. These results indicate that, while keeping constant the type of catalyst, temperature and pyrolysis time, the increase of the number of carbon atoms and aromaticity in the precursor favors the growth of CNTs. The magnetic properties were measured. A decreased of magnetization after purification treatment was observed. This indicates partial elimination of Fe nanoparticles included in CNTs due to CCVD process. This corroborates the effectivity of the purification process.

Keywords: CCVD, FeMo/MgO catalysts, MWCNTs.

INTRODUCCIÓN

Los CNTs (nanotubos de carbono, por sus siglas en inglés) son materiales nanoestructurados formados por el ordenamiento concéntrico de una o varias láminas de grafenos, con formación de arreglos tubulares. Los CNTs existen en una variedad de formas: de paredes simples (SWCNTs), paredes dobles (DWCNTs) o múltiples (MWCNTs), los acrónimos indicados se refieren a los nombres en inglés [1]. Independientemente de su forma estructural los CNTs han sido empleados en diversas aplicaciones, destacando entre ellas: sensores [2], soporte de catalizadores [3], adsorbentes [4], reforzado de polímeros [5], entre otras.

La formación, tipo, tamaño, rendimiento y pureza de los CNTs depende de algunos parámetros, tales como: composición, tamaño de partícula y presencia o no de soporte del catalizador [6]. Recientemente, Rojas-Challa *et al.* [7] demostraron que la microestructura de un catalizador del tipo FeMo/MgO también es un factor determinante en el rendimiento de los CNTs formados por deposición química catalítica en fase de vapor (CCVD) a 900 °C, encontrándose que morfologías con forma de esponjas permiten un mayor crecimiento de los CNTs, al utilizar *p*-xileno como fuente de carbono. Por otro lado, los precursores de carbono parecen también desempeñar un papel clave en las propiedades estructurales [8]. Varios hidrocarburos han sido utilizados con este fin. Li *et al.* [9], encontraron que la morfología de los CNTs formados sobre un catalizador monometálico de Fe/MgO durante CCVD, entre 500 y 800 °C, estaba estrechamente relacionada con las propiedades termodinámicas y las estructuras químicas de los precursores de carbono (metano, hexano, ciclohexano, benceno, naftaleno y antraceno). Mientras que Mendoza *et al.* [10] demostraron que los radicales oxidrilos, formados usando etanol como fuente de carbono, inhiben la producción de carbono amorfo, activándose las propiedades catalíticas de las partículas

de Fe y, por consiguiente, mejorando el crecimiento de los CNTs. Sárközi *et al.* [11] obtuvieron CNTs mediante la descomposición de ferroceno en varios hidrocarburos líquidos (*n*-hexano, benceno e isómeros de xilenos) y demostraron que el rendimiento de los CNTs se incrementó cuando se utilizó como fuente carbono los xilenos. Estos autores, propusieron que los planos de grafeno que forman los CNTs pueden construirse a partir de las unidades moleculares C₆ contenidas en los compuestos aromáticos. Además, la formación de los planos de grafeno es promovida por los dos átomos de carbono presentes en los grupos metilos de las moléculas de xileno [12]. Yang *et al.* [12] plantearon que este mecanismo de crecimiento depende de la selectividad del catalizador para disociar sólo los enlaces C-H y que se conserven los grupos C₆ que van a construir los planos de grafeno. Por otro lado, los hidrocarburos lineales, tales como metano, etileno, acetileno, se descomponen térmicamente en carbono atómico, dímeros o trímeros lineales que producen CNTs lineales. Mientras que, los hidrocarburos cíclicos tales como benceno, xileno, ciclohexano, fullereno, producen CNTs relativamente curvos [13]. Debido a estos avances en la utilización de diferentes fuentes de carbono, en este trabajo se estudió el efecto de la naturaleza de la fuente de carbono (metano, etanol y *p*-xileno) en la formación de CNTs utilizando un catalizador FeMo/MgO con estructura en forma de esponja, preparado por el método sol-gel del tipo nitrato-citrato. Además, se evaluaron las propiedades magnéticas de estos CNTs antes y después de un proceso de purificación establecido previamente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del catalizador FeMo/MgO

El catalizador FeMo/MgO fue preparado a partir del método sol-gel usando una metodología reportada recientemente por Rojas-Challa *et al.* [7]. En un

experimento típico, 2,51 g de nitrato de hierro (III) nonahidratado y 15,91 g de nitrato de magnesio tetrahidratado se disolvieron en 20 mL de agua desionizada. Posteriormente, se añadieron 3,91 g de ácido cítrico como agente complejante, en una proporción de iones metálicos a ácido cítrico de 1:1,2. Seguidamente se agregaron 1,64 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado previamente disuelto. Se agitó la mezcla a 90 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea. Esta solución se evaporó lentamente hasta formar un gel viscoso. El producto formado, se secó a 120 °C por 5 h. Por último, fue calcinado en un tubo de cuarzo a 700 °C durante 2 h, en atmósfera de aire.

Síntesis de los nanotubos de carbono

La síntesis de los CNTs se llevó a cabo en un horno tubular dispuesto horizontalmente usando un reactor de cuarzo con un diámetro interno de 5 cm y una longitud de 80 cm. Para todas las síntesis, primero se colocaron 100 mg del catalizador fresco en un portamuestra en forma de bote y este se colocó en el centro del reactor. Posteriormente, se elevó la temperatura a una velocidad constante de 10 °C min⁻¹ hasta 900 °C en atmósfera de He (100 mL min⁻¹). Una vez que se alcanzó la temperatura de reacción, el catalizador se redujo durante 30 min en atmósfera de He/H₂ (100/200 mL min⁻¹). Luego, se incorporó al reactor la fuente de carbono durante 90 min. Como precursor gaseoso se utilizó metano en una proporción de He/CH₄/H₂ de 900/1000/200 mL min⁻¹, mientras que los precursores líquidos (etanol y *p*-xileno) fueron nebulizados burbujeando el gas de arrastre He/H₂ (900/200 mL min⁻¹) a través del líquido a 25 °C. Por último, el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente en atmósfera inerte (He = 100 mL min⁻¹). La ganancia en peso de cada muestra de catalizador se calculó usando la siguiente expresión matemática:

$$C_{(\text{ganancia-peso})} (\%) = [(m_{(\text{tot.})} - m_{(\text{cat.})})/m_{(\text{cat.})}] \times 100 \quad (1)$$

donde, $m_{\text{cat.}}$ = masa del catalizador antes del crecimiento de los CNTs y $m_{\text{tot.}}$ = masa total del catalizador y de los materiales de carbono después del crecimiento. Finalmente, los CNTs fueron purificados utilizando la metodología propuesta por Rojas-Challa *et al.* [7].

Caracterización fisicoquímica

Las fases cristalinas presentes en el catalizador antes y después del proceso de activación fueron identificadas en los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX) entre 20 y 80° (2θ) usando un difractómetro SIEMENS D5005, radiación Cu Kα ($\lambda = 1,5456 \text{ \AA}$), filtro de Ni y una velocidad de paso de 0,025°/s. La identificación de estas fases se realizó con la base de datos ICDD [14]. La morfología de algunas muestras fue observada por microscopia electrónica de barrido con emisión de campo (MEBEC) usando un equipo FEI modelo INSPECT F50 FESEM acoplado a un analizador elemental (EDAX – AMETEK) operando a 20 kV. Mientras que la microestructura del catalizador reducido y de los CNTs sintetizados utilizando las tres fuentes de carbono fueron observadas por microscopía electrónica de transmisión convencional (MET) utilizando un equipo FEI modelo Tecnay G2 Spint Bio-Twin con un voltaje de aceleración de 120 kV. Una muestra seleccionada fue analizada por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) usando un microscopio Jeol JEM 2010 operado a 200 keV con un filamento de LaB₆. En ambos casos, las muestras previamente suspendidas en una solución de 70 % de etanol y 30 % de agua, fueron sonicadas por 30 min y colocadas en una rejilla de Cu cubierta de colodión y carbón. Igualmente, una observación adicional fue realizada a través de microscopia de fuerza atómica (MFA) utilizando el modo de contacto intermitente

(*tapping*) en un equipo AGILENT TECNOLOGIES 5500. La muestra para el análisis de MFA fue preparada por suspensión en etanol y colocada en un portamuestra de silicio (100) para su visualización. El comportamiento magnético de las muestras antes y después de la purificación se evaluó utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) modelo 155 marca EG&G PRICENTON APPLIED RESEARCH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se muestran los difractogramas del catalizador FeMo/MgO calcinado en aire a 700 °C (Fig. 1a) y reducido bajo hidrógeno a 900 °C (Fig. 1b). En la Fig. 1a se observan señales de difracción características del MgFe_2O_4 (PDF # 732410), MoO_3 (PDF # 761003), MgMoO_4 (PDF # 722153) y MgO (PDF # 772364). La segunda señal de difracción más intensa es la correspondiente a la fase MgMoO_4 la cual pudo ser formada a partir de la descomposición de los cristales de MgMo_2O_7 en el soporte, proceso que se ha reportado ocurre a 750 °C [15]. Sin embargo, esta muestra fue calcinada a 700 °C lo que sugiere que la descomposición puede ocurrir a menores temperaturas. La fase MgFe_2O_4 se forma a través de un proceso de interdifusión molecular en la solución sólida FeO-MgO [16, 17]. En una solución sólida ideal todo el Fe^{2+} debe sustituir al Mg^{2+} , pero como el radio iónico del Fe^{2+} es mayor que el Mg^{2+} , esta solución sólida es desfavorable [18], por lo tanto, se forma la fase MgFe_2O_4 . Las señales de MoO_3 se solapan con las reflexiones del MgMoO_4 . En tal sentido su presencia no está completamente clara, además se debe considerar que MoO_3 puro sublima a ~ 630 °C. Así mismo, no se observaron señales de difracción de Fe, FeO y Fe_2O_3 , el proceso de formación de estas fases fue reportado en un artículo previo [7]. El patrón de difracción del catalizador reducido en H_2 a 900 °C (Fig. 2b) permite observar la transformación de fases precursoras a sus respectivas fases activas: Mo (PDF #

040809) y Fe (PDF # 850625) este último en forma de óxido, formado probablemente durante su manipulación debido a su inestabilidad al aire, conservándose las señales del soporte.

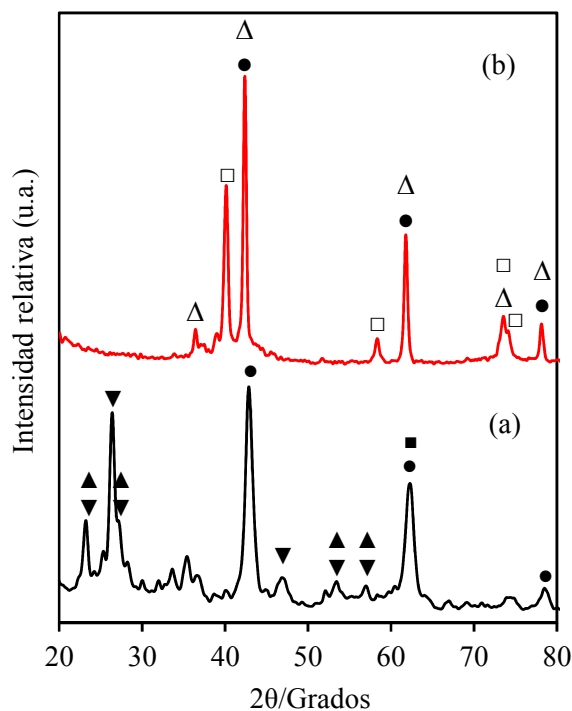


Fig. 1. Difractogramas de los catalizadores basados en FeMo/MgO: (a) calcinado a 700 °C y, (b) reducido en H_2 a 900 °C. Fases: MgO , \blacksquare MgFe_2O_4 , \blacktriangle MoO_3 , \blacktriangledown MgMoO_4 , \triangle $\text{Fe}_{0.942}\text{O}$, \square Mo

La Fig. 2a muestra que el catalizador FeMo/MgO presenta una morfología similar a una esponja con macroporosidad interconectada en el intervalo de 0,1 a 3,0 μm , como fue reportada previamente [7]. Cuando este catalizador fue reducido (Fig. 2b) las partículas presentaron un sinterización asociada a la descomposición de los compuestos precursoras, con formación de nanopartículas de ~ 29 nm.

La Tabla 1 muestra los valores del rendimiento de material de carbono total obtenidos con diferentes fuentes de hidrocarburos. Se puede observar que el rendimiento máximo se obtuvo cuando se utilizó *p*-xileno, lo que permite inferir que el número de átomos de carbono en

las moléculas usadas y/o la aromaticidad de las mismas favorece el rendimiento de los CNTs.

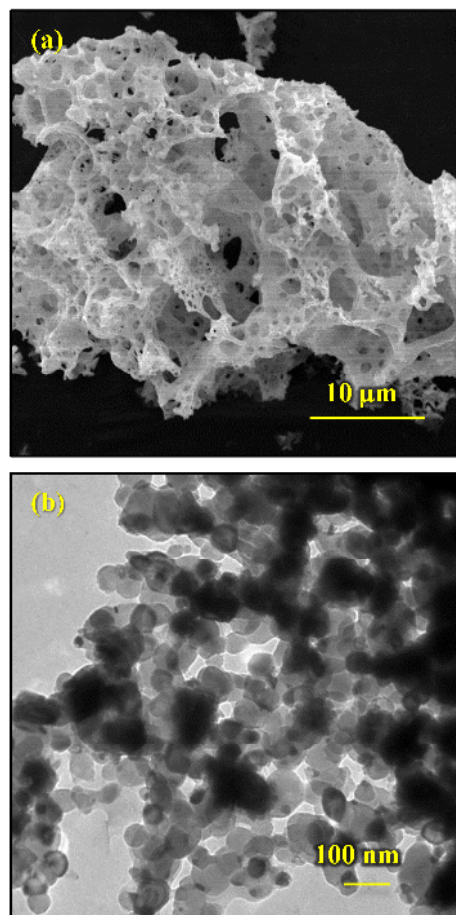


Fig. 2. Imágenes del catalizador FeMo/MgO: (a) MEBEC del catalizador calcinado a 700 °C y, (b) MET del catalizador reducido en H₂ a 900 °C.

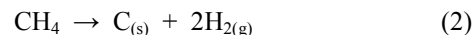
Tabla 1. Rendimiento de carbono con los diferentes precursores.

Fuente de Carbono	% de ganancia en peso de C*
Metano (CH ₄)	28,4
Etanol (C ₂ H ₆ O)	49,9
<i>p</i> -xileno (C ₈ H ₁₀)	243,0

* En base al peso inicial de catalizador.

El metano promueve el crecimiento de CNTs, a pesar de que es químicamente estable a altas temperaturas y tiene la estructura más simple. Este hidrocarburo se

descompone en la superficie de las nanopartículas del metal como se muestra en la siguiente ecuación [19]:



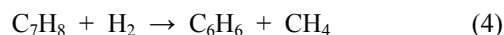
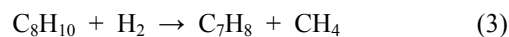
Durante el crecimiento de los CNTs las moléculas de CH₄ se descomponen en la superficie de las partículas metálicas de catalizador, con el carbono disolviéndose en el metal. Los átomos de carbono disueltos difunden ya sea en la superficie o a través de las partículas metálicas tras la sobresaturación. A continuación, se forman los CNTs por precipitación de átomos de carbono en el lado opuesto de la partícula de catalizador [20]. Si la concentración de CH₄ es demasiado elevada, se proporciona más fuente de carbono que la necesaria, por lo tanto, la velocidad de descomposición de la fuente de carbono es superior a la tasa de precipitación, lo que resulta en un exceso de carbono en forma amorfa [21, 22] y en la encapsulación de las partículas catalíticas activas [23, 24], como se aprecia en la imagen de microscopía de transmisión (Fig. 3) en la cual las zonas de carbón amorfo rodeando nanopartículas de Fe puede ser claramente observada.

El bajo rendimiento obtenido en el presente trabajo, cuando se utilizó metano, podría atribuirse a una alta concentración de metano en la síntesis, ya que un exceso de carbono amorfo probablemente bloquea los sitios activos del catalizador y de esta manera inhibe la formación y crecimiento de los nanotubos. Xiong *et al.* [22] sintetizaron DWCNTs por deposición química de vapor usando un catalizador de Fe-Mo soportado sobre MgO. Determinaron que la ganancia en peso es principalmente carbono amorfo a temperaturas superiores a 900 °C y a presiones de H₂ por encima de 100 Torr. Estos autores obtuvieron el máximo rendimiento (60 %) con una relación de CH₄/H₂ de 300/6 mL min⁻¹ a 900 °C y 100 Torr. En esta investigación se utilizó una relación de CH₄/H₂ de 1000/200 mL min⁻¹ y se obtuvo una gran cantidad de carbono amorfo tal como se evidenció con

MET (Fig. 3a). Sin embargo, existe controversia en cuanto a las proporciones que se deben utilizar de los gases porque Dubey *et al.* [18] obtuvieron un rendimiento de CNTs mayor a 450 % utilizando un catalizador de FeMo/MgO (calcinado en atmósfera inerte) y una mezcla de Ar/CH₄/H₂ (1000/1000/200 mL min⁻¹) a 900 °C. En el presente trabajo el catalizador se calcinó bajo flujo de aire estático, lo que también puede influir con el bajo rendimiento. Lo que si esta claro es que el hidrógeno ayuda a mantener la actividad del catalizador de Fe-Mo durante el crecimiento. Cuando no hay hidrógeno, el catalizador pierde actividad rápidamente y crecen pocos CNTs. Con el suministro de hidrógeno, el catalizador se mantiene activo para que la descomposición, difusión y precipitación de los átomos de carbono ocurran sin problema [22].

Cuando se usó etanol como fuente de carbono se incrementó ligeramente la cantidad de CNTs (Tabla 1 y Fig. 3b). El papel del oxígeno e hidrógeno en el proceso de crecimiento no está claro, pero Maruyama *et al.* [25] sugieren que su presencia puede inhibir la producción de materiales carbonosos. En el caso del oxígeno, se cree que los grupos funcionales en las moléculas de alcohol se descomponen en la superficie del catalizador para formar grupos -OH, que reaccionan con átomos de carbono adyacentes para formar CO y, por lo tanto, el carbono amorfo se elimina en una etapa temprana. Los radicales hidroxilos, como agentes de ataque químico reaccionan con el carbono amorfo sobre la superficie del catalizador y suprimen morfologías, resultando en un rendimiento inferior de los CNTs. Celea y Covilleb [26] sintetizaron MWCNTs mediante pirólisis por pulverización, utilizando ferroceno y como fuente de carbono mezclas de tolueno-alcohol. Demostraron que la presencia de etanol, 2-propanol y octanol reduce el rendimiento de los MWCNTs, debido a la formación de radicales libres durante la descomposición del alcohol, que inhiben la formación de CNTs.

Hernadi *et al.* [27] determinaron que los hidrocarburos insaturados fueron más reactivos que los saturados hacia la formación de CNTs, por lo tanto, se requieren insaturaciones para unir la fuente de carbono al sitio activo del catalizador. La fuente de carbono puede descomponerse para liberar átomos de carbono promoviendo el crecimiento de nanotubos sólo después de que se enlaza al catalizador. Li *et al.* [9] encontraron que las moléculas aromáticas favorecen el crecimiento de SWCNTs, mientras que las moléculas alifáticas, generalmente, tienden a formar MWCNTs o estructuras de carbono no tubulares. En la Tabla 1 se observa que el rendimiento obtenido cuando se utilizó *p*-xileno es ~ 9 veces el obtenido con metano y ~ 5 veces el de etanol. Los xilenos (*o*-, *m*- y *p*-xileno) son fuentes químicas estables debido a los fuertes enlaces R-CH₃ (R representa un anillo aromático) [28]. Benson y Shaw [29] establecieron el mecanismo de hidrogenólisis del xileno (ecuación 3 y 4), a temperaturas por debajo de 800 °C, los tres principales productos fueron tolueno, benceno y metano. La ruptura del anillo aromático ocurre alrededor de 800 °C [30].



En la Fig. 3a₁ se observa que los CNTs preparados a partir de metano presentan mayor cantidad de residuos metálicos del catalizador, en comparación a los CNTs preparados con etanol (Fig. 3b₁) y *p*-xileno (Fig. 3c₁). Cuando se usó etanol como fuente de carbono se obtuvieron CNTs con menos carbón amorfo (Fig. 3b₁). En la Fig. 3c₁ se aprecia mayor cantidad de CNTs con menos residuos del catalizador, en comparación al metano y etanol. Posteriormente, los CNTs fueron purificados y caracterizados con MET (Fig. 3a₂ a 3c₂), y por magnetometría. En las imágenes de MET se

observa que las nanopartículas de Fe no se eliminaron por completo durante el tratamiento de purificación, de hecho existen nanopartículas de Fe encapsuladas en los CNTs. También hay una disminución del diámetro externo (Tabla 2) después de los tres procedimientos consecutivos de purificación, lo que indica que se destruyen parcialmente las paredes de los CNTs después de los tratamientos ácidos.

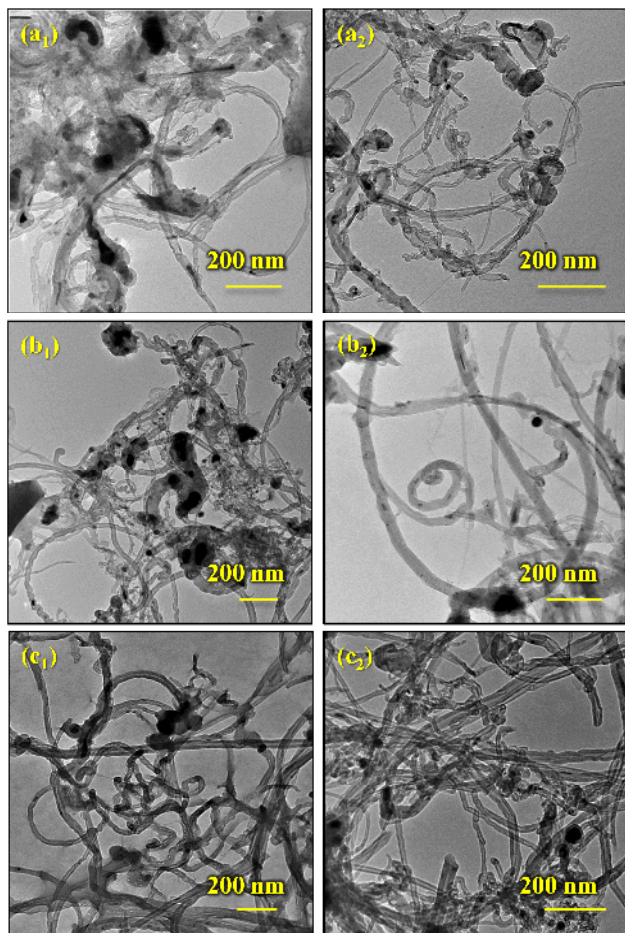


Fig. 3. Imágenes MET de los CNTs (1) prístinos y (2) purificados obtenidos por CCVD con (a) metano, (b) etanol y (c) *p*-xileno como fuentes de carbono.

Una de las formas de evaluar la efectividad del procedimiento de purificación es estudiando la magnetización de los CNTs. La Fig. 4 muestra las curvas de magnetización en función del campo magnético (ciclos de histéresis) hasta ± 1 T, para los CNTs prístinos preparados con las tres fuentes de carbono y después de

purificados. Todas las muestras presentan un comportamiento ferromagnético, atribuido a las nanopartículas de Fe del catalizador.

Tabla 2. Variación del diámetro externo de los CNTs sintetizados con diferentes fuentes de carbono después de los tratamientos de purificación.

Fuente de Carbono	Diámetro externo de los CNTs (nm)	
	Prístinos	Purificados
Metano (CH ₄)	29,58 ± 2,08	20,79 ± 1,47
Etanol (C ₂ H ₆ O)	33,26 ± 2,35	25,28 ± 1,79
<i>p</i> -xileno (C ₈ H ₁₀)	39,89 ± 2,82	29,56 ± 2,09

Es interesante observar que para los nanotubos prístinos preparados con metano y con etanol la magnetización de saturación es más alta que para los preparados con *p*-xileno y después de la purificación esta disminuye considerablemente, (Tabla 3). Esto es atribuido a que un mayor número de nanopartículas de Fe quedan externas a los CNTs formados a partir de metano y etanol, mientras que en los CNTs preparados con *p*-xileno se encontró un menor número de partículas de Fe, corroborando el alto rendimiento obtenido con esta molécula. Esto es consistente con los resultados de microscopía electrónica (Fig 3c₁) donde se observaron menos nanopartículas en los nanotubos prístinos preparados con *p*-xileno. Las imágenes MET muestran que después de la purificación algunas nanopartículas de Fe quedan encapsuladas en el interior de los CNTs, por lo cual no pueden ser eliminadas durante el proceso de purificación, proporcionando una pequeña señal de magnetización. Las medidas de magnetización son importantes para corroborar la eficiencia del proceso de purificación con la remoción de la mayor parte de las nanopartículas de Fe.

Tabla 3. Variación de la magnetización de los CNTs sintetizados con diferentes fuentes de carbono después de los tratamientos de purificación.

Fuente de Carbono	Magnetización (A m ² kg ⁻¹)	
	Prístinos	Purificados
Metano (CH ₄)	4,56	1,30
Etanol (C ₂ H ₆ O)	3,84	0,82
<i>p</i> -xileno (C ₈ H ₁₀)	2,08	1,38

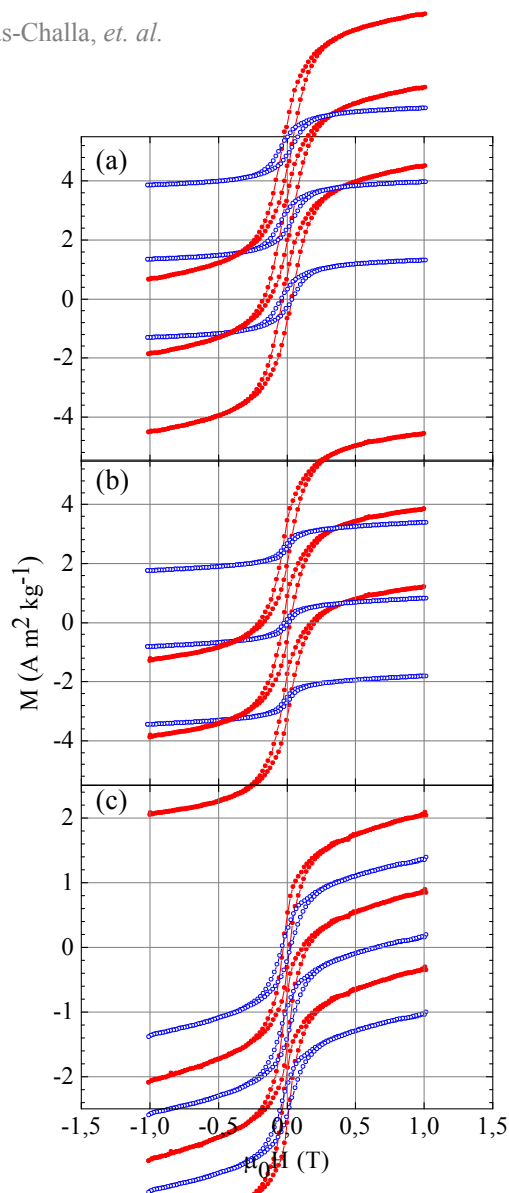


Fig. 4. Ciclos de histéresis magnética de los CNTs prístinos (—•—) y purificados (---•---) obtenidos por CCVD con (a) metano, (b) etanol y (c) *p*-xileno como fuentes de carbono.

(002) de las láminas de grafeno. Estos materiales formados presentaron un promedio de 30 láminas de grafeno por unidad de CNTs, lo que indica la formación de MWCNTs. También se pudieron observar algunos defectos en la superficie de los CNTs intrínsecos del proceso de síntesis por CCVD (Fig. 5b).

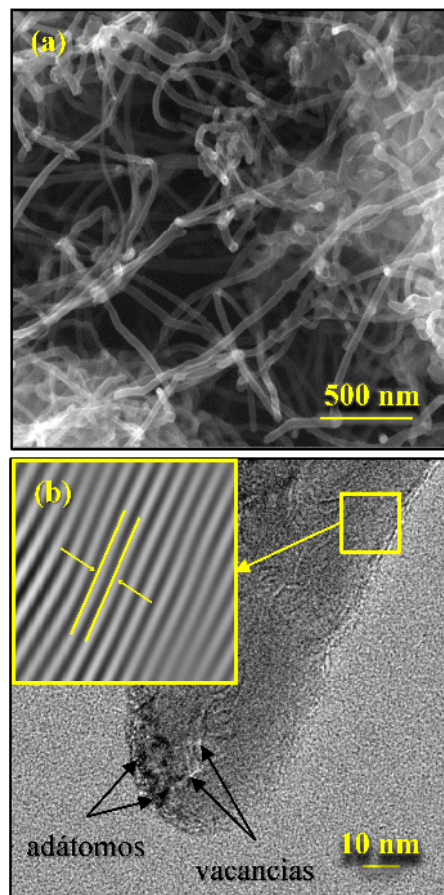


Fig. 5. (a) Imagen de MEBEC de los CNTs, (b) Imagen de METAR mostrando los planos de grafeno y algunos defectos en los MWCNTs sintetizados por CCVD con *p*-xileno.

En la Fig. 5 se presentan las micrografías obtenidas por MEBEC y METAR de los CNTs obtenidos por CCVD utilizando *p*-xileno como fuente de carbono. En primer lugar, las imágenes MEBEC confirma la gran cantidad de CNTs que fueron formados durante la reacción de pirólisis a 900 °C (Fig. 5a). Estos CNTs presentaron un diámetro externo promedio de 40 (\pm 3) nm y una longitud de 1088 (\pm 126) nm. En el inserto de la Fig. 5b se observaron franjas reticulares con un espaciado de 0,34 nm correspondiente a la distancia interplanar del plano

Un análisis complementario de estos materiales fue realizado por MFA; las imágenes de topografía (Fig. 6a), de amplitud (Fig. 6b) y de fases (Fig. 6c) son mostradas. El diámetro externo promedio obtenido con esta técnica fue 42 nm, con una desviación de \pm 2 % con respecto a la caracterización por MET. Igualmente, en la Fig. 6c se

puede apreciar restos del catalizador utilizado durante el proceso.

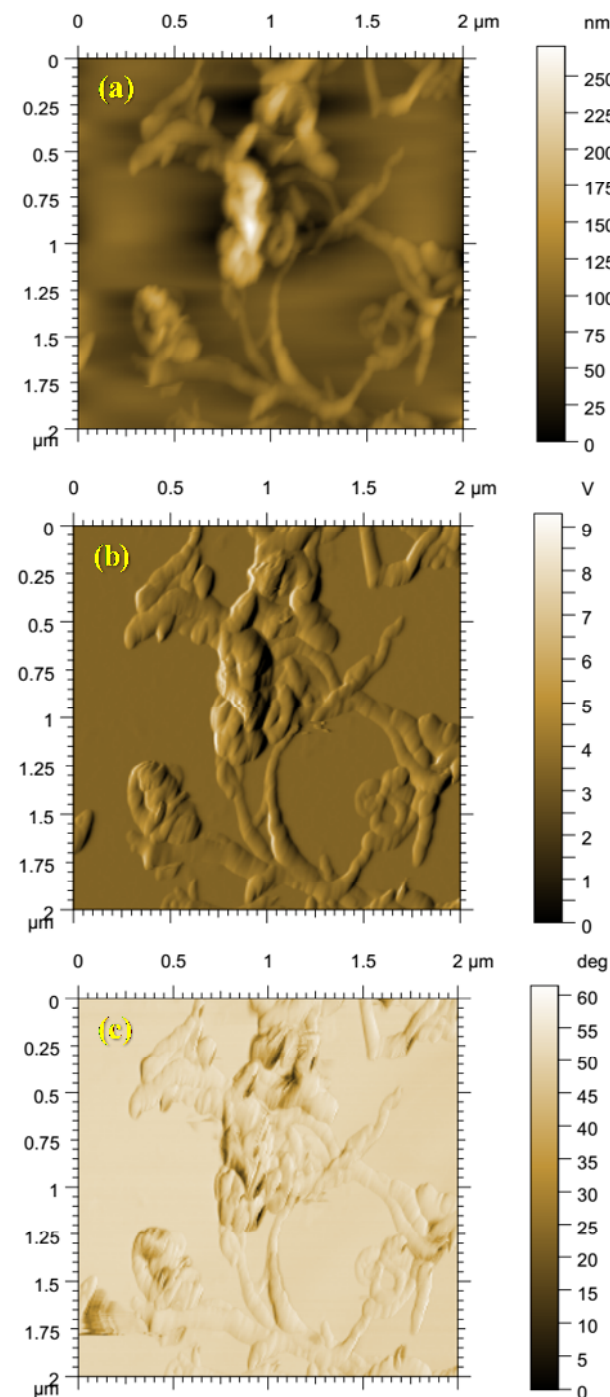


Fig. 6. Imágenes de MFA de los CNTs sintetizados por CCVD de *p*-xileno: (a) topografía, (b) amplitud y, (c) fases.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de la naturaleza del precursor orgánico sobre la formación de nanotubos de carbono a través del proceso de deposición química catalítica en fase de vapor utilizando un catalizador FeMo/MgO. Se demostró que la naturaleza de los hidrocarburos juega un papel crucial en el proceso de CVD para la formación de CNTs, obteniéndose un mayor rendimiento con *p*-xileno lo que se puede atribuir a su aromaticidad y al número de átomos de carbono. Sin embargo, es importante señalar que el crecimiento de MWCNTs no sólo depende de los precursores de carbono, sino que también tiene fuertes correlaciones con otras condiciones de crecimiento como: la naturaleza de los catalizadores, el soporte, la interacción metal-soporte, la temperatura, la presión, el flujo de gas, la concentración, el tiempo de reacción, entre otros.

Las técnicas de caracterización utilizadas permitieron verificar que los CNTs obtenidos poseen aproximadamente 30 láminas de grafeno, formándose tubos concéntricos con un diámetro máximo de 41 nm, sin apreciarse grandes cantidades de depósitos de carbono amorfo en las paredes. Los estudios magnéticos y de MET mostraron que el proceso de purificación no puede eliminar por completo las nanopartículas de Fe en los CNTs porque se encuentran encapsulados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONACIT por el financiamiento a través del Proyecto PEII-2011001271, así como a E. Cañizales de PDVSA-INTEVEP (METAR), L. Garibaldi (MET), L. Lozada (MEBEC) y A. Monsalve (MFA) del IVIC por la asistencia técnica prestada en el uso de las técnicas de caracterización físicoquímica.

REFERENCIAS

- [1] Prasek J., J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek. (2011) "Methods for carbon nanotubes synthesis-review". *J. Mater. Chem.* 21 (40): 15872-15884.
- [2] Kong J., N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. (2000) "Nanotube molecular wires as chemical sensors". *Science*. 287 (5453): 622-625.
- [3] Mahalingam P., B. Parasuram, T. Maiyalagan, S. Sundaram. (2012) "Chemical Methods for purification of carbon nanotubes—a review". *J. Environ. Nanotechnol.* 1 (1): 53-61.
- [4] Tofighy M.A., T. Mohammadi. (2011) "Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets". *J. Hazard. Mater.* 185 (1): 140-147.
- [5] Gojny F.H., M. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte. (2004) "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content". *Compos. Sci. Technol.* 64 (15): 2363-2371.
- [6] Esmaili M., A. Khodadadi, Y. Mortazavi. (2009) "Catalyst Support and Pretreatment Effects on Carbon Nanotubes Synthesis by Chemical Vapor Deposition of Methane on Iron over SiO₂, Al₂O₃ or MgO". *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 7 (1): 1-17.
- [7] Rojas-Challa Y., F.J. Méndez, J.L. Brito, G. González, A.B. Sifontes, O. González, L. Rojas de Astudillo. (2015) "Microstructural study of FeMo/MgO catalysts prepared by sol-gel and co-impregnation and their relationship with the growth of carbon nanotubes". *Diam. Relat. Mater.* 60 (C): 35-41.
- [8] Shaikjee A., N.J. Coville. (2012) "The synthesis, properties and uses of carbon materials with helical morphology". *J. Adv. Res.* 3 (3): 195-223.
- [9] Li Q., H. Yan, J. Zhang, Z. Liu. (2004) "Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition". *Carbon*. 42 (4): 829-835.
- [10] Mendoza D., P. Santiago, E.R. Pérez. (2006) "Carbon nanotubes produced from hexane and ethanol". *Rev. Mex. Fis.* 52 (1): 1-5.
- [11] Sárközi Z., K. Kertész, A. Koós, Z. Osváth, L. Tapaszth, Z. Horváth, P. Nemes-Incze, I. Jenei, Z. Vértesy, N. Daróczy. (2008) "Synthesis of carbon nanotubes from liquid hydrocarbons using a spray-pyrolysis method". *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (9): 2307-2310.
- [12] Yang Y., Z. Hu, Y. Tian, Y. Lü, X. Wang, Y. Chen. (2003) "High-yield production of quasi-aligned carbon nanotubes by catalytic decomposition of benzene". *Nanotechnology*. 14 (7): 733-737.
- [13] Kumar M. (2011). Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. In: *Synthesis, Characterization, Applications*. Yellampalli, S. (ed). INTECH Open Access Publisher. 147-170 pp. Shanghai, China.
- [14] International Center for Diffraction Data. (1995). PDF-2 Data Base. v.2.02. Philadelphia.
- [15] Núñez J.D., W.K. Maser, M. Carmen Mayoral, J.M. Andrés, A.M. Benito. (2011) "Platelet-like catalyst design for high yield production of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition". *Carbon*. 49 (7): 2483-2491.
- [16] Gao Y., Y. Kim, S. Thevuthasan, S. Chambers, P. Lubitz. (1997) "Growth, structure, and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ epitaxial films on MgO". *J. Appl. Phys.* 81 (7): 3253-3256.
- [17] Ago H., K. Nakamura, N. Uehara, M. Tsuji. (2004) "Roles of Metal-Support Interaction in Growth of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes Studied with Diameter". *J. Phys. Chem. B.* 108: 18908-18915.
- [18] Dubey P., S.K. Choi, B. Kim, C.J. Lee. (2012) "Synthesis of thin-multiwalled carbon nanotubes by

- Fe-Mo/MgO catalyst using sol-gel method". *Carbon Lett.* 13 (2): 99-108.
- [19] Son S.Y., Y. Lee, S. Won, D.H. Lee, S.D. Kim, S.W. Sung. (2008) "High-Quality Multiwalled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Carbonaceous Materials in Gas-Solid Fluidized Beds". *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (7): 2166-2175.
- [20] Li D., L. Dai, S. Huang, A. Mau, Z. Wang. (2000) "Structure and growth of aligned carbon nanotube films by pyrolysis". *Chem. Phys. Lett.* 316 (5-6): 349-355.
- [21] Bell M., K. Teo, W. Milne. (2007) "Factors determining properties of multi-walled carbon nanotubes/fibres deposited by PECVD". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (8): 2285.
- [22] Xiong G.Y., Y. Suda, D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren. (2005) "Effect of temperature, pressure, and gas ratio of methane to hydrogen on the synthesis of double-walled carbon nanotubes by chemical vapour deposition". *Nanotechnology.* 16 (4): 532-535.
- [23] Piao L., Y. Li, J. Chen, L. Chang, J.Y. Lin. (2002) "Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst". *Catal. Today.* 74 (1): 145-155.
- [24] Snoeck J.W., G.F. Froment, M. Fowles. (1997) "Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth". *J. Catal.* 169 (1): 240-249.
- [25] Maruyama S., R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno. (2002) "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol". *Chem. Phys. Lett.* 360 (3-4): 229-234.
- [26] Cele L.M., N.J. Coville. (2009) "The negative effects of alcohols on carbon nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process". *Carbon.* 47 (7): 1824-1832.
- [27] Hernadi K., A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi. (2000) "Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds". *Appl. Catal., A.* 199 (2): 245-255.
- [28] He D., H. Li, J. Bai. (2011) "Experimental and numerical investigation of the position-dependent growth of carbon nanotube-alumina microparticle hybrid structures in a horizontal CVD reactor". *Carbon.* 49 (15): 5359-5372.
- [29] Benson S.W., R. Shaw. (1967) "Kinetics and Mechanism of Hydrogenolyses. The Addition of Hydrogen Atoms to Propylene, Toluene, and Xylene". *J. Chem. Phys.* 47 (10): 4052-4055.
- [30] Brooks C.T., S.J. Peacock, B.G. Reuben. (1979) "Pyrolysis of benzene". *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F.* 75 (1): 652-662.