Síntesis y Caracterización de Nanofibras de Carbono para su Aplicación en la Adsorción de Gases Tóxicos



Informe final de la idónea comunicación de resultados del proyecto de investigación

Para obtener el grado de

Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Universidad Autónoma Metropolitana
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Coordinación de Estudios de Postgrado

Por

I.F. José Antonio Juanico Lorán

Noviembre, 2004
Ciudad de México

Resumen

La producción de Nanofibras de Carbono (CNF´s) por diversas técnicas como el arco eléctrico, ablación láser, o deposición química en fase vapor, entre otras, han sido empleadas desde finales de los 90's hasta la fecha. Sin embargo, el método de síntesis por descarga de arco Glow de corriente alterna y alta frecuencia desarrollado por Pacheco y colaboradores, es una alternativa más para su obtención.

En el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma (LAP) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) se diseñó y fabrico un reactor de corriente alterna y alta frecuencia que produce un arco Glow capaz de sintetizar nanofibras de carbono. Se realizaron síntesis de nanofibras con diferentes catalizadores a diferentes proporciones y con distintas condiciones de presión de vacío y flujo de metano hasta obtener las mejores muestras de nanofibras y para ello, dichas nanoestructuras fueron caracterizadas por Microscopia de Barrido y de Transmisión, Difracción de rayos X, espectrometría Raman y Espectrometría EDS.

Una vez encontradas las condiciones más óptimas para la producción de nanofibras se contaminaron con gas tóxico NO_2 y se determinó si presentan adsorción, para ello se uso la técnica de análisis termogravimétrico.

Este trabajo esta dividido en tres partes, en la primera, conformada por los capítulos 1, al 3, se consideran los fundamentos de las nanofibras de carbono, su historia, sus características, mecanismos de crecimiento, técnicas de síntesis, los principios del análisis termogravimétrico y las propiedades de adsorción de las nanofibras. En la segunda parte, consistente de los capítulos 4 y 5, se proporciona la metodología, síntesis y caracterización de las nanofibras. Finalmente, en la tercera parte se llevan a cabo el cálculo de la energía de activación, se analiza la adsorción de las CNF´s y se llevan a cabo las conclusiones.

El presente estudio evalúa la adsorción de gases contaminantes ambientales como los óxidos de nitrógeno sobre nanofibras de carbono a condiciones ambientales o cercanas. Asimismo, se proponen aplicaciones de la adsorción de gases contaminantes en nanofibras de carbono.

Introducción

Las Nanofibras de Carbono (CNF) son una clase de nuevos materiales de carbono muy promisorios, debido a sus propiedades únicas tienen un enorme potencial de aplicaciones como la catálisis, soporte de catalizador, fabricación de nanocompósitos, materiales adsorbentes, sensores de gases, etc. las investigaciones sobre estas nanoestructuras de carbono están en franco crecimiento, asimismo, las grandes compañías se están interesando cada vez más en ellas. Hoy en día comienza a ser posible su producción a una mayor escala y una extensa cooperación internacional sobre producción y aplicaciones de CNF´s ha empezado a desarrollarse en el mundo

El enorme interés en la nanotecnología y la nanociencia ha llevado a varios países alrededor del mundo a invertir millonarias cantidades en ese rubro y una de las vertientes de la investigación en nanotecnología es, precisamente, las aplicaciones ambientales. Vasta citar que la Agencia Ambiental de Estadios Unidos (EPA) anunció en 2004 que era necesario direccionar algunas investigaciones hacia problemas ambientales identificando temas importantes de estudios como la remediación y tratamiento de contaminantes.

Las personas y organismos dedicados al control ambiental, investigadores y público en general están interesados en el control de gases derivados de la combustión de autos; los contaminantes generados por la industria petroquímica; la remediación de aguas del subsuelo; y el tratamiento de aguas negras, entre otros tópicos. Tales actividades requieren la remoción de gases, sedimentos y metales pesados.

Debido a sus excepcionales características mecánicas, electrónicas y químicas de las nanofibras, estas nanoestructuras de carbono ofrecen la gran promesa de generar nuevas y mejores tecnologías ambientales como los sensores y materiales adsorbentes, para poder detectar y tratar los contaminantes existentes, e inclusive para prevenir nueva contaminación, que son desafíos significativos para los científicos y los ingenieros ambientales.

Algunos resultados de las investigaciones más actuales muestran que los defectos, la estructura superficial y el arreglo de las capas de grafeno en las nanofibras obtenidas juegan un importante rol en la interacción entre las moléculas adsorbidas y las nanofibras de carbono. Esa característica convierte a las nanofibras en materiales potenciales en aplicaciones ambientales y de fabricación de sensores de gases.

En el presente trabajo la síntesis de las nanofibras se llevó a cabo mediante el reactor de descarga de corriente alterna y alta frecuencia que produce un arco Glow, previo vació y dentro de una atmósfera inerte de Helio. Los electrodos utilizados en el reactor para la descarga son de grafito, el gas precursor fue metano, mientras que los catalizadores fueron el Níquel y el Itrio.

La caracterización de las nanofibras de carbono se llevo a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia EDS, Espectrometría Raman y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Se determinaron los parámetros para producir las nanofibras de mejor calidad, determinando la mejor mezcla atómica de catalizadores (*Ni-Y-C*), el voltaje (V) la corriente alterna ideales (A), la presión de vació, el tiempo del proceso y el flujo de metano.

Las nanofibras se contaminaron con NO_2 a presión y temperatura ambientales y presiones cercanas a la atmosférica y se analizaron posteriormente por medio de TGA encontrándose que adsorben diversas sustancias como el agua y el propio NO_2.

Agradecimientos

Deseo agradecer a mis asesores, la *Dra. Marquidia J. Pacheco Pacheco* del laboratorio de Aplicaciones de Plasma (LAP) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y al Dr. *Simón H. Cruz Galindo* de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) por sus invaluables enseñanzas y consejos, sin ellos no hubiera sido posible este trabajo.

Asimismo quiero expresar mi agradecimiento al *Dr. Joel O. Pacheco Sotelo* por su asesoría técnica y científica, a *Miguel Angel Durán García* y a todos los integrantes del laboratorio de Aplicaciones de Plasma del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por su apoyo incondicional.

Hago extensivos mis agradecimientos al coordinador de estudios de posgrado de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, *Dr. Manuel E. Palomar Pardavé* y al coordinador de la línea de Ciencia e Ingeniería de Materiales, el *Dr. Mario A. Romero Romo* quienes me guiaron durante el desarrollo de la maestría y de la presente investigación. Asimismo, hago un reconocimiento a *Jorge Pérez del Prado* por las imágenes MEB de las nanofibras y a *Isodoro Martínez Mera* por la realización de las micrografías MET.

También agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a todas las personas que con su trabajo hacen posible la educación, la ciencia y la tecnología en la República Mexicana.

Tabla de Contenido

Tabla de Contenido ……			**i**
Índice de Tablas ……			**iv**
Índice de Figuras ……			**v**
Resumen ……			**viii**
Introducción ……			**ix**
Agradecimientos ……			**xi**
Capitulo 1. Antecedentes ……			**1**
1.1	**Historia y Estado del arte de las Nanofibras de Carbono** ……		**1**
1.2	**Las Nanofibras de Carbono y sus Propiedades** ……		**6**
	1.2.1	**Nanofibras de Carbono** ……	**6**
	1.2.2	**Orientación de los Planos Respecto el Eje de las Nanofibras de Carbono** ……	**12**
	1.2.3	**Propiedades de las Nanofibras de Carbono** ……	**15**
1.3	**Mecanismo de crecimiento de las Nanofibras de Carbono** ……		**17**
1.4	**Técnicas de síntesis de las nanofibras de carbono** ……		**21**
	1.4.1	**Síntesis y Producción de Nanofibras de Carbono** ……	**21**
	1.4.2	**Ablación Láser** ……	**22**
	1.4.3	**Deposición Química en Fase Vapor (CVD)** ……	**22**
	1.4.4	**Plasma con Radio-Frecuencia (r.f. CVD)** ……	**25**
	1.4.5	**Síntesis por Flama** ……	**25**
	1.4.6	**Antorcha de Plasma** ……	**26**
	1.4.7	**Catálisis Flotante** ……	**26**
	1.4.8	**Proceso por Conversión de Monóxido de Carbono a Alta presión (HiP*CO*)** ……	**27**
	1.4.9	**Arco Eléctrico** ……	**27**
	1.4.10	**Método de Síntesis por Arco-Glow en un Plasma Generado por Descarga de ac en Alta Frecuencia** ……	**28**

Capitulo 2.	**Adsorción en Nanofibras de Carbono y Plasma Térmico** ……	**30**
2.1	**Adsorción de las Nanofibras de Carbono** ……	**30**
2.2	**Interacción Gas-Sólido** ……	**35**
2.3	**Medición de la Adsorción** ……	**35**
2.4	**Energía de Activación de Adsorción** ……	**37**
2.5	**Cinética de Adsorción y cálculo experimental de la Energía de Activación** ….	**38**
2.6	**Plasma Térmico** ……	**43**
2.7	**Generación del Plasma Térmico** ……	**45**
Capitulo 3.	**Metodología y Equipo Experimental** ……	**46**
3.1	**Esquema General del Procedimiento Experimental** ……	**46**
3.2	**Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)** ……	**47**
3.3	**Preparación de las Muestras para MET** ……	**50**
3.4	**Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)** ……	**50**
3.5	**Preparación de las Muestras para MEB** ……	**52**
3.6	**Espectrometría de Energía de Dispersión (EDS)** ……	**53**
3.7	**Análisis de Nanofibras de Carbono por Difracción de Rayos X (DRX)** ……	**54**
3.8	**Preparación de las Muestras para DRX** ……	**56**
3.9	**Espectrometría Raman**	**56**
3.10	**Preparación de las Muestras para Espectroscopia Raman**	**59**
3.11	**Análisis Termogravimétrico**	**59**
3.12	**Reactor y Sistema de Crecimiento de Nanofibras de Carbono**	**62**
3.13	**Putificación de las Nanofibras de Carbono**	**66**
3.14	**Equipo Experimental para Contaminación** ……	**67**
Capitulo 4.	**Síntesis y Caracterización del Producto** ……	**68**
4.1	**Pruebas de Optimización** ……	**68**
4.2	**Resultados de las Muestras para TEM**	**69**
4.3	**Resultados de las muestras para MEB** ……	**73**
4.4	**Resultados del EDS para Muestra Optimizada** ……	**74**
4.5	**Resultados de las Muestras para DRX**	**75**

4.6	**Resultados de las Muestras para la Espectroscopia Raman** ……..	**77**
4.7	**Análisis Termogravimétrico de las Nanofibras Optimizadas y Contaminadas con NO_2** ……...	**79**
4.8	**Preparación de la Muestra para el TGA** ……..	**79**
4.9	**Muestra Contaminada con NO_2** ……	**81**
4.10	**Cálculo de la Energía de Activación para la Muestra Optimizada** ……..…	**82**
4.11	**Cálculo de la Energía de Activación para la Muestra Optimizada Contaminada con NO_2** ……..……....	**83**
Capitulo 5.	**Conclusiones Generales y Futuras Investigaciones** …….....	**86**
5.1	**Conclusiones Generales** ……..……..	**86**
5.2	**Futuras Investigaciones** ……	**88**
Anexo 1: Medición y Determinación de la Temperatura en el Plasma ……..……		**89**
Anexo 2: Video de Producción de Plasma ……		*
Apéndice ……..		
Bibliografía y Referencias ……...……..…..…….….		

*** Video en formato wmp o jpeg contenido en el CD.**

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Propiedades importantes de un Nanofilamento de Carbono de 0.16μm …….……....	
Tabla 2	Comparativo de adsorción entre fibras comunes de carbono y nanofibras de Carbono	
Tabla 3	Condiciones experimentales de la prueba que mejor nanofibras produjo (optimizada) ..…	
Tabla 4	Composición de la Nanofibra de Carbono optimizada realizada con EDS ……..…...…	
Tabla 5	Comparación de intensidades del parámetro de calidad Q para Nanotubos y Nanofibras .	
Tabla 6	Condiciones de prueba para análisis de muestra en el TGA ……...…….	
Tabla 7	Condiciones de prueba para análisis de muestra contaminada en TGA ……..…....	
Tabla 8	Resultados de ajuste lineal para fibra optimizada ……..……..	
Tabla 9	Resultados de ajuste lineal para fibra optimizada contaminada con NO_2 ……..…….	
Tabla 10	Energías de adsorción para algunos gases sobre Nanotubos de Carbono ……...….	

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Comparación de cocientes de aspecto para algunas Estructuras de Carbono ……..…….	
Figura 2	Diámetros de algunas Nanoestructuras de Carbono ……..……	
Figura 3	HRTEM de: (a) Nanofilamentos de carbono CVD, (b) Nanofibras producidas por la técnica de catálisis flotante, (c) Nanofibra típica soportada, (d) HRTEM de una VGCNF de 20 nm. de diámetro, (e) Nanofibra CVD con un tratamiento posterior a 700ºC …….	
Figura 4	Morfología de las VGCF´s (Vapor Grown Carbon Nanofibers) ……..……	
Figura 5	Módulo de Young contra desorden en una nanoestructura de carbono tubular ……	
Figura 6	Ordenes de magnitud de las resistividades eléctricas a temperatura ambiente de varias formas de carbono comparadas con la del cobre. …..……	
Figura 7	Micrografía HRTEM de una nanofibra Onion ……..	
Figura 8	Comparación entre fibras de carbono de acuerdo a la orientación de los planos de grafeno ……...	
Figura 9	Nanofibra de Ejes Paralelos y Fishbone ……..…….	
Figura 10	Micrografía TEM de alta resolución de una fibra Fishbone donde se pueden observar los planos basales individuales del grafito ……	
Figura 11	Modelo del mecanismo de crecimiento de *Baker* (de la gota) con una partícula catalizadora metálica **M** y un gas precursor (a) con C_2H_2 y (b) con CH_4 ……...	
Figura 12	Mecanismo de *Baker* generalizado ……	
Figura 13	Micrografías TEM que muestran la punta del crecimiento de una Nanofibra (a) con cobalto como catalizador (nanopartícula negra en forma de gota) y (b) con Ni como catalizador y mostrando los planos de grafenos anulados …….	
Figura 14	Esquema para explicar el crecimiento de filamento cónico truncado siguiendo el modelo de disolución-extrusión propuesto por *Baker* et. al. (de los cuatro pasos) …..…	
Figura 15	Parte central de un reactor de Vaporización Láser ……..…..	
Figura 16	Generación de Nanofibras de carbono por Deposición Química en fase Vapor …...….	
Figura 17	Reactor de Arco-Glow de ac ……..……...	

Figura 18	Esquema de: (a) Nanofibra Fishbone (b) Nanofibra paralela (c) TEM de una nanofibra Fishbone (d) planos de borde reactivos en la nanofibra y (e) planos basales reactivos en la nanofibra ……..	
Figura 19	Esquema de adsorción de H_2 en una nanofibra de carbono ……..	
Figura 20	Tipos de isotermas de adsorción ……..	
Figura 21	Esquema ilustrativo de la energía de activación ……..	
Figura 22	Grafico normalizado de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs. $1/T$ ……..……	
Figura 23	Temperatura cinética de electrones y partículas pesadas ……..	
Figura 24	Características del plasma por régimen Oscuro. Glow y Arco ……...……..	
Figura 25	Esquema general del procedimiento experimental ……	
Figura 26	Esquema general de un Microscopio Electrónico de Transmisión ……..	
Figura 27	Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010 ……..……	
Figura 28	Electrones y radiación producida en una muestra debido a la incidencia de un haz electrónico …….	
Figura 29	Esquema general de un Microscopio Electrónico de Barrido ……..	
Figura 30	Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV ……...…..	
Figura 31	Difracción de Rayos X sobre un material cristalino ……..	
Figura 32	Diagrama de las partes básicas de un de un DRX ……..……..	
Figura 33	Difractómetro D500 Siemens ……	
Figura 34	Energías Rayleigh y Raman ……..	
Figura 35	Espectrómetro de dispersión Raman Thermo Nicolet-Almega …….	
Figura 36	Espectro Raman típico de nanoestructuras de carbono ……	
Figura 37	Esquema general de un TGA …….	
Figura 38	Curva de análisis termogravimétrico para un nanotubo purificado ……..	
Figura 39	TGA y DTGA para un SWCNT purificado ……..	
Figura 40	Reactor para producción de nanofibras de carbono por arco Glow a alta frecuencia …..	
Figura 41	Reactor utilizado para producción de nanofibras de carbono ……..….	
Figura 42	Sistema completo utilizado en el LAP para el crecimiento de nanofibras de carbono …	
Figura 43	Cámara para contaminación de nanofibras ……..……	

Figura 44	Producto obtenido en la síntesis ……	
Figura 45	Micrografías MET para nanofibras de carbono (a) obtenidas en el laboratorio, (b) reportadas por *Boskovic* y *De Chen*	
Figura 46	Micrografía MET para una nanofibra optimizada aislada …….	
Figura 47	Micrografía TEM de un segmento de nanofibra optimizada …..…..…	
Figura 48	Nanofibra de carbono tipo Bambú …….....	
Figura 49	Micrografía MEB (a) publicada por *Pham-Huu et. al* y (b) sintetizadas en el LAP …...	
Figura 50	Imágenes del MEB de fibras de carbono (a) sin tolueno y (b) con tolueno ……..	
Figura 51	Imagen MEB nanofibras de forma de trenza y nanorod ……...	
Figura 52	Patrones de difracción para la mezcla catalizador-grafito y nanofibras de carbono a distintas potencias de plasma …….....	
Figura 53	Patrones de difracción para nanofibras obtenidas en el LAP ……	
Figura 54	Patrones de difracción para nanofibras reportadas por *W. Xia* ……..……	
Figura 55	Espectro Raman obtenido en el LAP …….....	
Figura 56	Espectro Raman publicado por *Boskovic et. al*. ……...……..…	
Figura 57	Curva Termogravimétrica de la muestra de nanofibras optimizadas ……...	
Figura 58	Comparativo de análisis TGA entre nanofibras contaminadas y sin contaminar ……..	
Figura 59	Ajuste lineal de ln[-ln(1-α)] vs 1000/*T* para la fibra optimizada ……...	
Figura 60	Ajuste lineal de ln[-ln(1-α)] vs 1000/*T* para la fibra optimizada contaminada con NO_2 ..	

C a p í t u l o 1

Antecedentes

1.1 Historia y Estado del arte de las Nanofibras de Carbono

En 1889, el primer escrito referente a la producción de filamentos de carbono lo llevaron a cabo *Hugues* y *Chambers* [1] quienes patentaron en Estados Unidos la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro. La primer fibra de carbono fue preparada por *Thomas Alba Edison* en su búsqueda para encontrar un filamento incandescente para lo que después se conocería como foco. En 1892 *Edison* patentó su proceso para la producción de fibras de carbono en forma de bobina a partir de la pirólisis de tallos de algodón y bambú, los cuales se convertían en filamentos resistivos de carbón que podían ser calentados ohmicamente [2]. Por su parte, *Schützenberger* y *Pelabon* en 1890 y 1905 respectivamente, estudiaron filamentos de carbono mediante crecimiento de vapor producidos por la descomposición térmica de hidrocarburos [3,4]. Ya en el siglo XX, específicamente en la década de los 50's, la industria aeronáutica necesitaba materiales más resistentes, rígidos, con alta temperatura de fusión y poco peso, entre otras propiedades mecánicas y térmicas necesarias para mejorar la navegación aérea, lo cual condujo a la síntesis de materiales compuestos de fibra de carbón a base de polímeros precursores como el rayón ó el poliacrilonitrilo.

Gracias al desarrollo de los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) desde finales de los años cuarentas, se lograron obtener cada vez mejores resoluciones a escalas nanométricas, hasta que en 1953 se publicaron en la revista *Nature* las primeras fotografías de nanofibras de carbono hechas por *Davis, Slawson* y *R. Rigby* [5] quines produjeron filamentos entre 100 y 200 nm. de forma helicoidal, a partir de monóxido de carbono por hierro a 450 ºC observando que se producía carbono amorfo y carburos de hierro.

En 1958 *Hillert* y *Lange* realizan una caracterización estructural exhaustiva de filamentos de carbono, corroborando la presencia de una partícula metálica en la punta con diámetros entre 10 y 100nm y una estructura altamente grafítica. Al final de los años cincuenta y durante los sesentas, compañías como la

Union Carbide, Aerospace Corporation y varios laboratorios más alrededor del mundo se empezaron a interesar en las nanofibras de carbono y emprendieron investigaciones novedosas. En 1959 *Singer* y *Grumer* mostraron la existencia de nanofilamentos [6] de carbón huecos sobre una rejilla de acero colocada sobre una flama de propano, ellos descompusieron acetileno en presencia de un catalizador de níquel. Para el año 1960 *Roger Bacon* de Union Carbide, produjo fibras y nanotubos de carbono de 10 a 200 nanómetros de diámetro con un arco eléctrico mientras estudiaba el carbón en condiciones cercanas a su punto triple, observó tubos huecos y rectos de carbón que parecían consistir de capas huecas de carbón en su forma alotrópica de grafito que estaban separadas por la misma distancia como capas o planos de grafito enrollados [7].

La síntesis de fibras de carbón producidas por descomposición química en fase vapor (Chemical Vapor Deposition o CVD) empezaron a asentar las bases de los mecanismos y la termodinámica para el crecimiento de las fibras de carbón [8]. Durante las siguientes dos décadas otros investigadores se enfocaron en el control del proceso para la síntesis de fibras de carbono en fase vapor VGCNF´s [9-12]. En los 60's, *Irving Langmuir y Catherine Blodgett* lograron producir películas a base de carbono, con una alta periodicidad a escala nanométrica. El crecimiento de nanobarras de carbono por el método vapor-líquido-sólido fue divulgado en el principio de los años 60 y al término de ese decenio y hasta finales de los 70`s los esfuerzos para desarrollar nuevos materiales sintéticos de carbón con propiedades similares a los de un cristal individual de grafito condujeron en 1962 a *Ubbelohde* y colaboradores al descubrimiento del Grafito Pirolítico Altamente Orientado (HOPG) y se consideró como una nueva nanoestructura del carbono [13-15].

A partir de 1970 se estudió de forma muy intensiva la generación de filamentos de carbono catalíticos a partir de distintos precursores (hidrocarburos o CO) y metales (Fe, Co, Ni, etc.) donde destacaban dos grupos principales de trabajo: el grupo de *RTK Baker* del Departamento de Energía Atómica Británico quien utilizó mezclas de acetileno e hidrógeno, con diferentes metales catalizadores (Ni, Co, Fe, Cr) y propusieron un modelo de crecimiento en el que el hidrocarburo se difundía a través de la partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, condensando el carbono. Este grupo definió estos materiales como filamentos de carbono para diferenciarlos de las fibras de carbono convencionales. Otro grupo importante es el de *Oberlin*, de la Universidad de Orleáns, donde realizó la Tesis Doctoral

Moriboru Endo. En el singular trabajo de *Oberlin*, *Endo* y *Koyama* de 1976, se habla de fibras de carbono, que eran formadas a partir de mezclas de benceno e hidrógeno con hierro elemental, a temperaturas mayores a 1000ºC; en este trabajo, se detalla y presenta un análisis por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y mencionaron que la fibra consistía en un filamento catalítizado con los planos grafíticos totalmente ordenados formando estructuras similares a los "anillos de tronco de árbol" (tree rings) y un recubrimiento formado por un engrosamiento de carbono no catalítico, menos ordenado, pero con sus planos también orientados y paralelos al eje. Ellos también propusieron un modelo de crecimiento del filamento interior catalítico, en el que la formación era por difusión de carbono por los bordes de la partícula.

Ya en el año 1971 y 1972 se lograron obtener fibras de carbono por descomposición térmica de hidrocarburos [16-19] vaporizados en presencia de catalizadores metálicos como el níquel. A mediados de esta época, la nanotecnología empezó a ganar popularidad en el mundo, el crecimiento en fase vapor para fibras de carbono de unos cuantos micrómetros fue reportado y se utilizo el microscopio electrónico de efecto túnel con alta resolución para caracterizar dichas nanofibras [20-22].

Una vez llegados los años 80´s, el microscopio de efecto túnel permitió por primera vez observar superficies con resolución atómica y dio pie a los microscopios de proximidad que son capaces de medir propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas con gran precisión a escala nanométricas y permiten manipular la posición de los átomos o moléculas sobre una superficie. Los progresos tecnológicos, como el nuevo microscopio de fuerza atómica (AFM), los microscopios miltimodales y los equipos mejorados de espectrometría y difracción, se desencadenaron mejorando ampliamente el trabajo experimental, igualmente, las técnicas para obtener fibras también se estaban mejorando. *George Tennent* de Hyperion Catálisis publicó en 1987 una patente en Estados Unidos para fibras grafíticas de núcleo hueco "hollow core fibrils".

Para mediados de los ochentas los microscopios electrónicos de transmisión podían amplificar objetos casi un millón de veces su tamaño, mientras lo actuales tienen una amplificación de hasta de 2 millones de veces. El microscopio electrónico de barrido (SEM) también se desarrolló a gran velocidad en forma paralela, proporcionando menos amplificación que el TEM, pero, contaba con imagen por computadora.

Con el acoplamiento de analizadores de dispersión de energía de Rayos X (EDXA) o espectrómetros, como el de de perdida de energía, y la adición de la alta resolución, ahora el TEM era capaz de realizar análisis elementales para identificar los elementos que contenían las muestras. La mayor cobertura experimental de las investigaciones de los filamentos de carbono con un diámetro cada vez menor condujo al descubrimiento de los fulerenos realizado por *Kroto*, *Samalley* y colaboradores [23]. A su vez, las investigaciones en fulerenos y nanofibras, dieron pie al posterior descubrimiento de los nanotubos de carbono [24].

Al comienzo del siglo XXI, la nanotecnología es ya una realidad, las nanofibras como parte de ella se presenta con más y mejores estudios, del 2000 al 2003 *Vander et*. *al*., sintetizaron nanoestructuras con catalizadores en aerosol [25-30] así como *Sen* y *Puri* [31] sintetizaron nanofibras de carbono que contenían partículas metálicas encapsuladas.

En el 2004, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos anunció que era necesario enfocar la investigación en nanociencia y nanotecnología hacia los problemas ambientales en tópicos como remediación, tratamiento y sensores. La NASA se sumó a la lista de interesados en cuestiones ambientales y está diseñando un diminuto sensor que puede detectar cantidades tan pequeñas como unas pocas partes por mil millones de sustancias químicas específicas tales como gases tóxicos, así como ellos, se han aunado más instituciones y compañías en cuestiones de contaminación [32,33]. Se ha desarrollado un enorme interés en la adsorción de gases en las nanoestructuras de carbono desde 1997, incrementándose significativamente a principios de siglo y continúa hasta hoy en día. Muchas de estas investigaciones están encaminadas hacia los sensores y catalizadores [34-44].

En el comienzo de los años 2000, las nanoestructuras de carbono tienen un impresionante auge en diversos campos publicándose un promedio mundial de 2.5 artículos diarios al respecto [45], se han creado revistas como el Nanotechnology (IoP) o Nano Letters (CAS), Nanostructured Materials (Elsevier), IEEE Transactions on (T-NANO), NanoBioscience (IEEE), Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures (Taylor & Francis), entre otras. Igualmente se han empezado a publicar libros generales y específicos de nanotubos y nanofibras da carbono como “Nanotubes and nanofibers” de *Yuri Gogotsi*, “Nanotechnology in Catálisis” de Bing Zhou, Sophie Hermans y Gabor A, Somorjain. Asimismo,

cantidades estratosféricas de euros y dólares se están invirtiendo en Nanociencia y en Nanotecnología, en Europa, Estados Unidos, Japón, China y otros países. En Estados Unidos inclusive se ha conformado la Iniciativa Nacional de Nanotecnología. Las grandes compañías como Phillips, Motorola, HP, Intel, NEC, BASF e IBM, entre otras, están cada vez más comprometidas con la investigación y desarrollo de la Nanotecnología. Actualmente, alrededor de 40 laboratorios en todo el mundo canalizan grandes cantidades de dinero para la investigación en este ramo. Algunos países en vías de desarrollo ya destinan importantes recursos a la investigación en Nanotecnología ya que la nanomedicina es una de las áreas que más puede contribuir al avance sostenible del Tercer Mundo.

Según un informe de un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto, en Canadá, las diez aplicaciones más prometedoras de la Nanotecnología son: almacenamiento, producción y conversión de energía; mejoras en la productividad agrícola; tratamiento y remediación de aguas; diagnóstico, tratamiento de enfermedades; sistemas de administración de fármacos; procesamiento de alimentos; remediación de la contaminación atmosférica; construcción; monitorización de la salud; detección y control de plagas; informática y hardware.

Se han desarrollado aplicaciones muy particulares de las nanofibras de carbono como: uso en electrodos para construir supercapacitores [46],; en la industria automotriz [47]; como interruptores nanoelectromecánicos [48]; en capas superficiales para la industria textil [49]; como removedor de solventes orgánicos en agua [50]; como soporte catalítico y filtrado [51-53]; para almacenamiento de hidrógeno [54,55]; para usos aeroespaciales elaborando materiales compuestos con matríz polimerrica más resistentes y pegamentos conductores [56]; aplicaciones en ciencias biológicas y de la salud [57]; y aplicaciones comerciales diversas [58]. Aunado a la lista anterior, las otras aplicaciones de nanofibras y nanotubos tienden hacia el mejoramiento en el almacenaje de hidrógeno para uso en celdas de combustible en automóviles y otros dispositivos [59,60] como los nanoalambres y los materiales compósitos. Las aplicaciones de las nanofibras a la industria que ya se contemplan son: baterías, mangueras antiestáticas para combustible, llantas, pintado electroestático, control térmico, espuma granítica, bolsas antiestáticas para chips, blindaje EMI/RFI, cable nanoconductor, nanodiodos y motores microeléctricos.

Las nanoestructuras de carbono tienen también un enorme potencial para una amplia gama para aplicaciones desde los nanodispositivos electrónicos, pasando por los nanocompósitos de alta resistencia y bajo peso, el almacenaje de hidrógeno y litio hasta la absorción de metano, sensores de gases como el de NO_2 y diversas aplicaciones ambientales.

Aunque se han realizado progresos significativos para la aplicación de nanoestructuras de carbono tales como los materiales compósitos reforzados con nanofibras en una matriz polimérica, aún falta por investigar y mejorar. Una de ellas es, precisamente, el control durante el crecimiento y la mejora en la producción en grandes cantidades. Tanto la experimentación como la simulación computacional jugarán un rol crítico en los avances de la nanociencia y la nanotecnología. Asimismo, la nanociencia y la nanotecnología tienen un formidable potencial para resolver algunos problemas de la contaminación ambiental [61,62], prevenir algunos tipos de polución y ser utilizados como catalizadores [63]; este trabajo esta relacionado, precisamente, a estos dos últimos tópicos.

Se tiene proyectado un enorme desarrollo de aplicaciones integradas a productos para la siguiente década, existe un gran consenso en que la Nanotecnología en conjunto con la catálisis, la genética y otras ciencias y tecnologías emergentes nos llevará a una segunda revolución industrial en el siglo veintiuno tal como anunció hace algunos años, *Charles Vest*, ex-presidente del MIT y con o cual coinciden las personas dedicadas a la ciencia y la tecnología en el mundo. Por todo lo anteriormente expuesto se puede concluir que las nanoestructuras de carbono podrían llegar a ser uno de los materiales más importantes del siglo XXI.

1.2 Las Nanofibras de Carbono y sus Propiedades

1.2.1 Nanofibras de Carbono

Las nanofibras de carbono (CNF´s) designadas en ocasiones como nanofilamentos de carbono, o nanofibras grafíticas, son estructuras de carbono grafíticas (figura 1) en las cuales, los átomos de carbono se agrupan en estructuras filiformes con un diámetros que varían desde una decena de nanómetros hasta alrededor de 100nm y longitudes de hasta 1000 µm. con una separación entre los planos de grafito de 0.335–0.342 nm. [64,65]. Estas nanoestructuras son generadas comúnmente por medios catalíticos, son parecidos a los nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT´s), sin embargo, las nanofibras

tienen una disposición diferente de los planos de grafeno, Las nanofibras de carbono resultan del crecimiento filamentario de enlaces sp^2 de carbón grafítico a lo largo de un eje paralelo al plano basal que conduce a una muy alta razón longitud/diámetro designada como *Cociente de Aspecto*.

El cociente de aspecto es un parámetro que permite diferenciar a las fibras comunes de carbono de las nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono y los fulerenos. Además de que proporciona información sobre las propiedades de las nanoestructuras, ya que a mayor cociente de aspecto, la estructura será más cristalina como se observa en la figura 1.

$$Cociente\ de\ Aspecto = \frac{longitud\ de\ la\ nanoestructura}{Diámetro\ de\ la\ nanoestructura}$$

$$C_{asp} = \frac{l}{D}$$

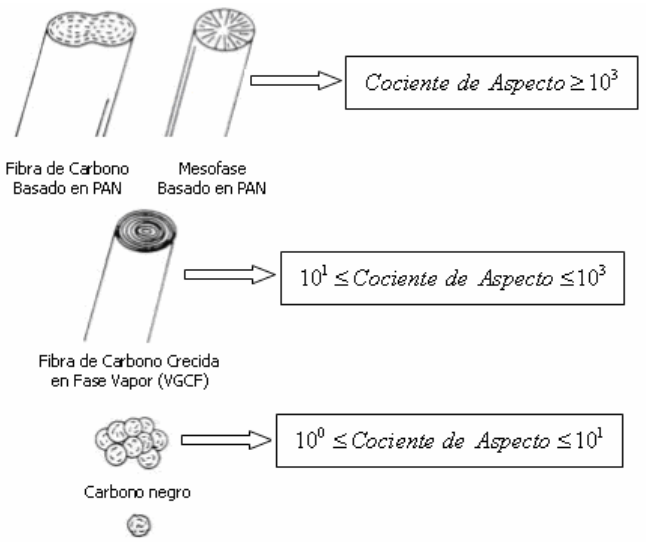


Figura 1. Comparación de cocientes de aspecto para algunas estructuras de carbono como las nanofibras de carbono a base de Poliacrilonitrilo (PAN), las nanofibras de carbono crecidas en fase vapor (VGCN) y el carbono negro.

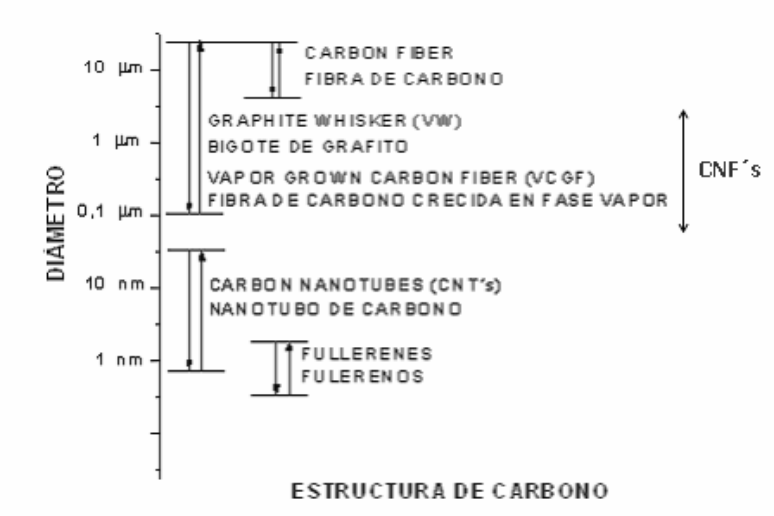


Figura 2. Diámetros de algunas nanoestructuras de carbono.

En la figura 2 se muestran algunas estructuras carbón con su respectivo cociente de aspecto, las nanofibras de carbono se encuentran en la categoría geométrica de los elementos a nanoescala 1D (unidimensionales) los cuales incluyen a los nanotubos de carbono y las nanofibras de carbono. La morfología de algunos tipos de nanofibras de carbono se puede apreciar con detalle en las micrografías de la figura 3, las cuales se llevaron a cabo con el Microscopio Electrónico de Transmisión MET o TEM por sus siglas en inglés [66].

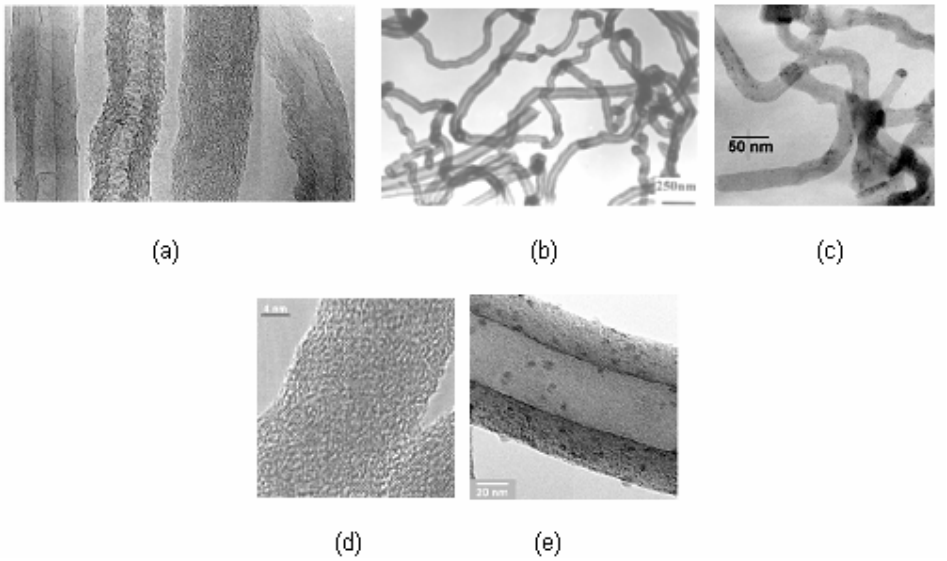


Figura 3. (a) HRTEM de varios Nanofilamentos de carbono CVD [66], (b) Nanofibras producidas por la técnica de catálisis flotante [67], (c) Nanofibra típica soportada [68]. (d) HRTEM de una VGCNF de 20 nm. de diámetro [69]. (e) Nanofibra CVD con un tratamiento posterior a 700ºC [70].

Las fibras, que se ven en la figura 3b tiene un alto modulo de Young y alta conductividad térmica, que está relacionada con su alto grado de orientación de hojas de grafeno adyacentes. Y la fibra a base de poliacrilonitrilo PAN (figura 3c) es ampliamente usada por su alta resistencia a la tensión la cual está relacionada con los defectos en su estructura que inhibe el deslizamiento de planos adyacentes de grafeno relativos uno al otro. Pueden tener módulos de 1.4 GPa y resistencia a la tensión de hasta 207 Gpa [72].

Las nanofibras de carbono tienen diversas morfologías que se diferencian por sus secciones transversales, su diámetro y su longitud [71]. La orientación preferencial de los planos de grafeno es paralela al eje de cualquier tipo de nanofibra, lo cual explica la alta resistencia mecánica y su alto Módulo de Young [72]. Por ejemplo, Las nanofibras de carbono crecidas en fase vapor o VGCNF, tienen morfología con estructura de piel de cebolla (onion skin) o de anillos de árbol (tree ring) como se ve en la figura 4.

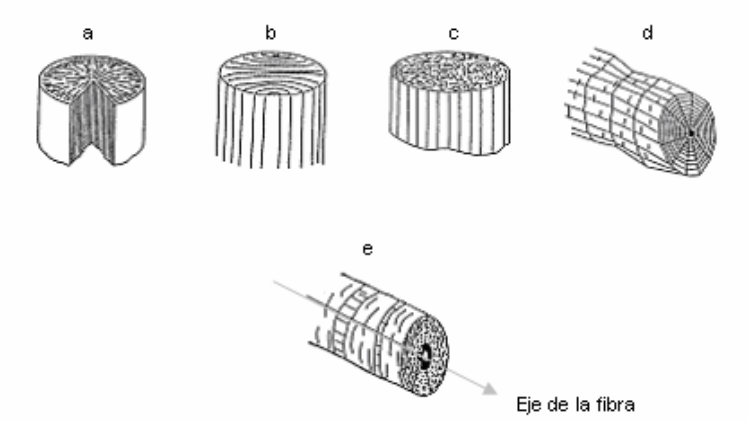


Figura 4. Morfología de las VGCF´s [72].

Las propiedades de las fibras de carbono, como en todos los materiales, dependen de su estructura atómica y de su ordenamiento electrónico y molecular, es decir, la morfología de las nanofibras gobierna sus propiedades físicas [73]. Por ejemplo, el Modulo de Young de una nanofibra depende de su estructura cristalina y de su relación longitud/diámetro, teniendo mayor modulo de Young cuanto más orden hay en su estructura (figura 5).

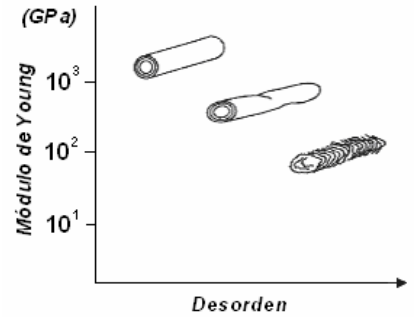


Figura 5. Módulo de Young contra Desorden en una nanoestructura de carbono tubular.

La razón de los altos módulos de Young es que un cristal simple de grafito tiene un máximo de anisotropía con un máximo de tensión en el plano (001) debido a la corta longitud de enlace C-C que es de 0.142 nm. (contra 0.154nm de diámetro). La anisotropía de las constantes elásticas es una consecuencia de este factor estructural y controla entonces las propiedades mecánicas [74]. El Módulo de Young en planos grafíticos es del orden de 1036 GPa y perpendicular a ellos solo 36GPa (correspondientes a la componente C_{11} y C_{33} del tensor elástico) la resistencia a la tensión asociada es 100GPa y 0.7GPa respectivamente. De modo que todos los tipos de carbono presentarán valores intermedios o cercanos en el caso de las nanoestructuras grafíticas.

Para las fibras de carbono, se ha demostrado que el Módulo de Young depende de la orientación de los planos de grafeno a lo largo del eje de la fibra. Entonces, los productos cercanos a la simetría cilíndrica como las nanofibras de carbono crecidas en fase vapor (VGCNF´s) tienen altos valores del módulo comparados a las fibras de carbón PAN-based [75].

Además de ello, las fibras con tratamientos a temperaturas mayores a 2000ºC tienen una muy elevada resistencia a la tensión. [64-47]. En lo que respecta a la resistividad eléctrica, y la conductividad térmica, también dependen del tamaño y la orientación de los planos de grafeno [76-78]. Un comparativo entre las resistividades de distintos materiales de carbón y el cobre concerniente se muestra en la figura 6. Las buenas propiedades tribológicas asociadas con las nanofibras son usadas para aplicaciones en aislantes térmicos o eléctricos [79].

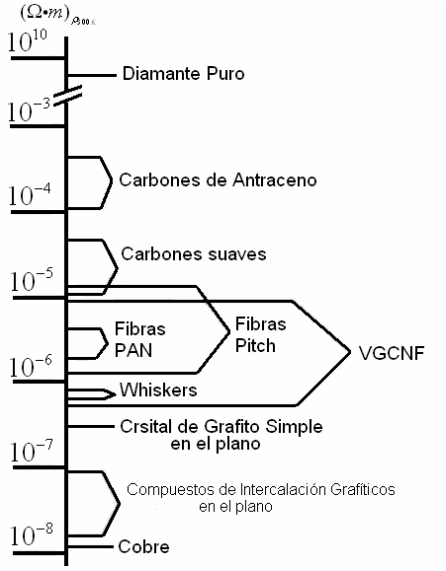


Figura 6. Ordenes de magnitud de las resistividades eléctricas a temperatura ambiente de varias formas de carbono comparadas con la del cobre [80].

Las nanofibras suelen designarse de varias formas, además de las VGCNF a otras nanofibras se les llama bigotes de grafito o graphite whiskers, se reconocen por que exhiben resistencias hasta de 20 GPa, están formadas por hojas de grafeno enrolladas que forman una envoltura cilíndrica [81,82] y existe poca investigación sobre ellas, estas fibras se forman por descarga entre dos electrodos de corriente directa (dc) en una atmósfera inerte generando con ello se forman cascarones cilíndricos sólido de una gran perfección cristalina de hasta 3cm de longitud de y de 1 a 5 μm de diámetro. Se han observado enormes módulos elásticos y conductividad eléctrica a lo largo del eje de la fibra debido a su excelente ordenamiento cristalino. Su crecimiento por el método de arco es similar al de los MWCNT´s pero a alta presión y se han publicado diámetros de estas fibras menores a 100 nm.

Las VGCNF son muy populares entre las nanoestructuras, se producen de la descomposición catalítica de gases hidrocarburos como benceno, metano o CO [83] sobre partículas metálicas catalizadoras como Fe, Cobalto, Níquel, y algunas combinaciones o aleaciones, formándose a partir de cualquier hidrocarburo a alta temperatura sobre un intervalos típico de 400 a 1100°C en un proceso térmico catalítico de deposición química en fase vapor (CVD). Las VGCNF´s pueden ser fabricadas en un amplio intervalo de diámetros de 10nm a más de 100μm y tienen un hueco cilíndrico en el núcleo de las mismas. Si el filamento tiene más de media micra de diámetro (500 nm.), se emplea únicamente el término fibra de

carbono crecida en fase vapor (VGCF) y si es menor, se le llama nanofibra de carbono crecida en fase vapor VGCNF, o bien, submicron VGCF. Estas nanoestructuras proporcionan una analogía cercana a los CNT´s cuando tienen diámetros nanométricos y similar proporción longitud a diámetro.

Lo que hace distinguible a un CNT de una VGCNF es que la sección transversal de un CNT es un dominio simple o grano característico de la sección transversal. Aunque un VGCNF tiene un tamaño de grano que es pequeño comparado con la circunferencia de la fibra. Sin embargo, la parte interna de una VGCF puede consistir de unos pocos cascarones de grafito [83].

Algunas fibras preparadas en crecimiento en fase vapor VGCF tienen aspecto similar al de la piel de cebolla "onion skin" (figura 7) y resultan normalmente por dos pasos de crecimiento: Una descomposición catalítica de hidrocarburos seguida de una grafitización y después de un tratamiento con alta temperatura ($\approx 3000°C$) se forman en ellas distintos arreglos [84]. Variando las condiciones de síntesis se pueden obtener diferentes tipos de estructuras como las que se muestran en la figura 4 [23-25].

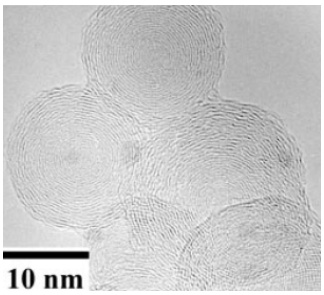


Figura 7. Micrografía HRTEM de una nanofibra Onion (morfología de cebolla) [84].

1.2.2 Orientación de los planos respecto el eje de las nanofibras de carbono.

Algunos especialistas suelen dividir a las nanofibras de carbono (figura 8) considerando su eje y los planos que se forma con el mismo, en cuatro tipos: Planos o plaquetas (platelet), esqueleto de pescado (fishbone o herringbone), listón o cinta. (ribbon) y enrollado o copas apiladas (stacked cup).

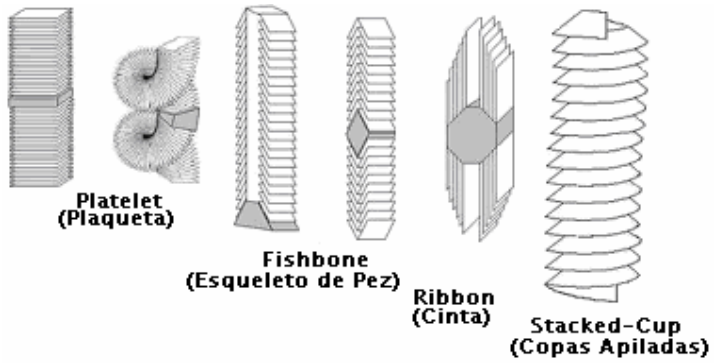


Figura 8. Comparación entre fibras de carbono de acuerdo a la orientación de los planos de grafeno.

En la fibra *Platelet*, los planos grafíticos son perpendiculares al eje, por lo que la conducción eléctrica no está favorecida en la dirección del eje de la nanofibra, esta fibra generalmente se obtienen a partir de mezclas de CO/H_2, tanto con Fe como Ni de catalizadores, aunque se pueden conseguir otras estructuras dependiendo de la temperatura. Se logra que sean tanto rectas respecto al eje, como helicoidales (nanocoils). El metal suele estar en medio de la fibra, para un crecimiento bidireccional. En la fibra de carbono de Esqueleto de Pez (figura 10) los planos grafíticos están inclinados respecto al eje, siendo su sección poligonal por la geometría de la partícula catalítica, son sólidos o huecos. Estas nanofibras se producen con Fe, Cu o Ni como catalizadores con cualquier fuente de hidrocarburos o CO (figura 8 y 9).

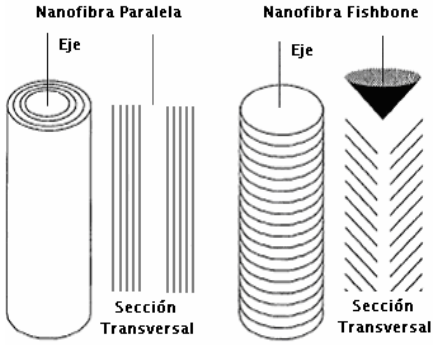


Figura 9. Nanofibra de Ejes Paralelos y tipo esqueleto de Pez..

La fibra *tipo listóno cinta* es un tipo de estructura de planos grafíticos paralelos al eje, que puede confundirse fácilmente con los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNT), no se conoce con exactitud cuando se obtienen, especialmente si la fuente de carbono es etileno o metano Y la fibra de copas apiladas *es* semejante a la de estructura de Esqueleto de Pez, excepto que son siempre huecas, el

canal es siempre muy ancho y la sección de la nanofibra es circular. Existe una discrepancia sobre si la estructura es de conos apilados o si es un enrollamiento continúo en forma espiral. Se obtienen con metano de fuente de carbono y hay presente azufre. Únicamente se han obtenido por el método continuo del catalizador flotante.

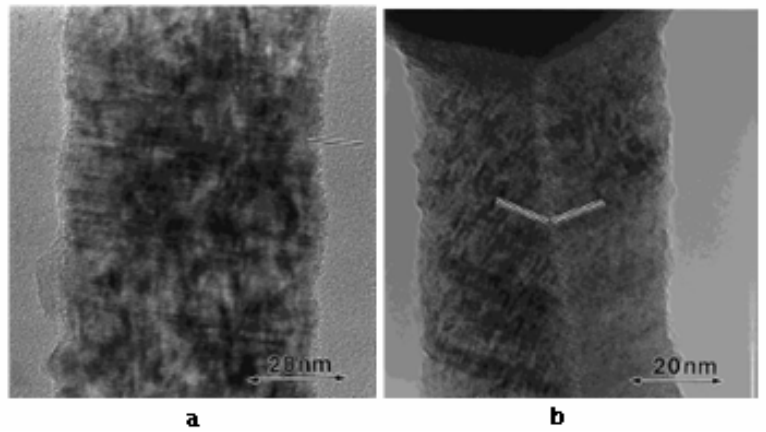


Figura 10. Micrografía TEM de alta resolución publicadas de dos nanofibras donde se pueden observar los planos basales individuales del grafito: (a) de Plaquetas y (b) de Esqueleto de Pez. tomadas de *C. Park, et. al*.].

El artículo de *C. Park, E. S. Engel, A. Crowe, T. R. Gilbert, y N. M. Rodriguez*, titulado "Use of Carbon Nanofibers in the Removal of Organic Solvents from Water" y publicado en la revista Langmuir, volumen 16, del año 2000, contiene micrografías obtenidas mediante el microscópio electrónico de alta resolución que muestran la morfología de las nanofibras de plaquetas y las de Esqueleto de Pez (también llamadas Herringbone)

Otra denominación que reciben las nanofibras de carbono es la de nanofilamentos de carbono (figura 3a), se fabrican con gases que contengan carbono a 500-700 ºC, mediante crecimiento catalítico, estas fibras de carbono tienen diámetros de 0.01 a 0.2 µm, son catalíticamente crecidas y discontinuas. Algunas de las propiedades particulares [85,86] de un filamento de carbono con diámetro de 0.16 µm. se enuncian en la siguiente tabla 1.

Tabla 1. Propiedades importantes de un nanofilamento de carbono de 0.16µm.

Diámetro	0.16 µm
Área Superficial	12.5 m^2/g
Densidad	2 g/cm^3
Caracterización de la Morfología	SEM
Cociente de Aspecto	50-200

1.2.3 Propiedades de las Nanofibras de Carbono

Las nanofibras presentan un gran número de bordes, que alternadamente constituyen sitios fácilmente disponibles para la interacción química o física, particularmente adsorción y pueden exhibir áreas superficiales altas de 300 a 700 m^2/g donde casi la totalidad de la su superficie es activa. También son capaces de adsorber y retener hidrógeno molecular [87-88]. La gran relación resistencia-peso junto con su flexibilidad las hacen ideales para la fabricación de materiales compuestos, en la mayoría de los usos actuales, los compósitos se fabrican con fibras continuas producidas de la descomposición térmica de precursores orgánicos de polímeros tales como celulosa (rayón), poliacrilonitrilo (PAN), o echada (Pitch). [89,90]. Los módulos de Young de las nanofibras de carbono son elevados y varían respecto a su razón Cociente de aspecto [91].

Aun con su pequeño diámetro, las nanofibras (aproximadamente 10 nm. para las mas pequeñas) son demasiado grandes para observar confinamientos cuánticos significantes, y sería difícil observar Band Gap en sus estructuras electrónicas. Hasta hoy en día, es poco conocido en detalle la estructura completa y las propiedades de las nanofibras. Las VGCNF´s, se considera que son básicamente nanotubos defectuosos y se ha encontrado que son excelentes elementos para almacenar energía eléctrica en forma de voltaje y por ende, para hacer capacitores de alta potencia. o supercapacitores [92].

Debido a su área superficial y su estructura algunas nanofibras pueden, inclusive adsorber hidrógeno a temperatura ambiente como lo publicó *Rodríguez* y colaboradores [93,94] y por ello el almacenaje de dicho elemento por fisisorción ha sido objeto de innumerables estudios experimentales [95],

paralelamente, simulaciones computacionales de adsorción de hidrógeno se han llevado acabo [96]. De acuerdo a *Smalley*, (Nóbel de química en 1996) un comparativo termogravimértrico de almacenaje de H_2 indica las propiedades de adsorción de las nanofibras en comparación con otras nanoestructuras [97] mientras que otros numerosos estudios de adsorción también se han llevado a cabo [98-104].

Recientemente se ha demostrado que algunas nanofibras son capaces de adsorber y almacenar grandes cantidades de hidrógeno a temperatura ambiente [105,107] como lo muestran los comparativos de adsorción de la tabla 2.

Tabla 2. Comparativo de adsorción entre nanofibras y fibras comunes de carbono [98,99]

Material [Nanoestructura]	*Máximo % en peso de H_2 [wt%]*	*Temperatura [K]*	*Presión [MPa]*
SWCNT de baja pureza	5-10	133	0.04
SWCNT de alta pureza	Casi 4	300	0.04
CNF´s Tubular	11.26	298	11.35
CNF´s Herringbone	67.55	298	11.35
CNF´s Platelet	53.68	298	11.35
Grafito	4.52	298	11.35
Otras fibras de carbono	0.4	298-773	0.101

Se han publicado Módulos de Young de hasta 0.87 veces el de los nanotubos de carbono para algunas nanofibras [108]. Por otro lado, pruebas de emisión de campo mostraron que el voltaje de (turn-on) encendido de las CNF es de alrededor de 7 MV/m y el voltaje de umbral es de 10 mA/cm^2, mientras que la función trabajo fue estimada en un intervalo de 0.90 a 3.64 eV. [109]. Las nanofibras de carbono pueden adquirir varias morfologías y algunas de ellas son continuas o discontinuas dependiendo del proceso de formación, viéndose afectadas por los catalizadores, la presión de síntesis, el gas precursor y la temperatura. [110,112]. Cuando las nanofibras son alineadas por algún método [113] adquirieren interesantes características inclusive se pueden colocar en racimos o manojos [114]. En cuanto a las propiedades electrónicas de las NFC`s, la conductividad aumenta con el campo magnético transversal externo, revelando una magnetorresistencia negativa a temperaturas entre 1.9 y 10 K, con una magnetorresistencia máxima de l -75% en 1.9 K y 9 T. [115]. Además, se ha calculado que la conductividad en nanofibras depende de la temperatura mediante la ley de *Mott* [116]. La búsqueda de propiedades continúa y tiene distintas vertientes, por ejemplo, se estudian las propiedades de transporte, la resistividad de campo cero, la conductividad térmica de las nanofibras [117,118] y la adsorción (o absorción) de gases tóxicos contaminantes atmosféricos como los óxidos de azufre y de nitrógeno

generados por los autos o la actividad industrial, y es en esa ruta hacia donde esta encaminado el presente trabajo [119-121].

1.3 Mecanismo de crecimiento de las Nanofibras de Carbono

En lo que respecta a los mecanismos de crecimiento existen varias teorías para explicarlo, no obstante, todavía existe una discusión intensa sin consenso, numerosos trabajos se han llevado acabo sobre el tema, uno de los pioneros, *Baker* y colaboradores propusieron un modelo de crecimiento, en el que el hidrocarburo difundía a través de una partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, condensando carbono en la parte posterior y formando planos de grafeno paralelos como se esquematiza en la figura 11 [122].

Con esta teoría la producción de nanofibras se basa en el crecimiento de un tubo hueco de unos cuantos nanometros de diámetro (menor de 1 micrómetro). La preparación de las fibras crecidas en fase vapor se requiere el crecimiento de un tubo hueco fino de diámetros menores de 1 micrómetro mediante un proceso catalítico basado en partículas ultra-finas con diámetros de alrededor de 10 nm, las cuales son sobresaturadas con el carbón de la pirolisis de un gas hidrocarburo rico en carbón, a alta temperatura . El espesamiento de la fibra ocurre en un proceso de crecimiento epitaxial, por el que el gas del hidrocarburo es dehidrogenado a alta temperatura (temperatura de crecimiento) y el depósito de carbón se fija por adsorción en la superficie del crecimiento de la fibra. El tratamiento térmico subsiguiente a temperaturas mayores a 200ºC recuece el carbón desordenado lo cual resulta en fibras crecidas en fase vapor con una morfología cilíndrica coaxial de anillo de árbol [84]. Se puede dar un tratamiento térmico adicional para obtener otras morfologías y propiedades distintas.

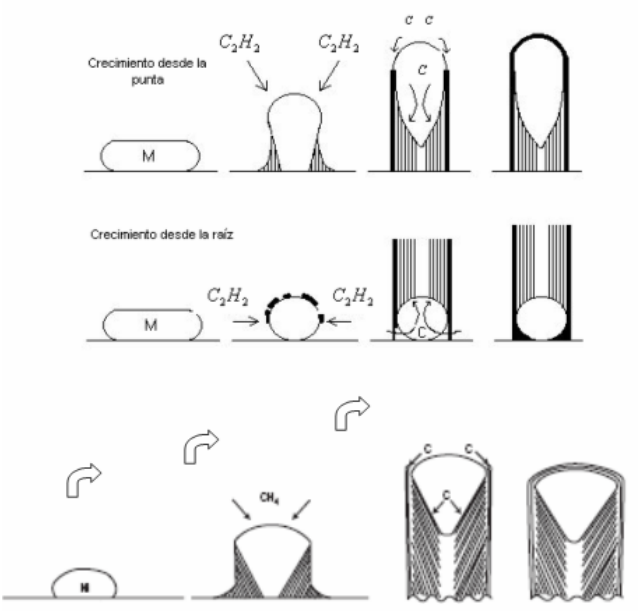


Figura 11. Modelo del mecanismo de crecimiento de *Baker* (de la gota) con una partícula catalizadora metálica **M** y un gas precursor (a) con C_2H_2 y (b) con CH_4.

El crecimiento de la nanofibra se puede llevarse a cabo desde la punta o desde la raíz del catalizador de forma epitaxial. Al mecanismo se le llama también de taza apilada o de la gota [121,122].

Los catalizadores pueden ser metales de transición como níquel, hierro, itrio, cobalto y cobre así como sus mezclas, mientras que los gases precursores pueden ser de la forma C_nH_m, CO u otros que tengan alto contenido de carbono y sustancias que no reaccionen con el catalizador (figura 12). Por otro lado, los parámetros de crecimiento pueden ser numerosos: la naturaleza de gas precursor y la composición; el flujo de gas precursor; la temperatura de reacción; el tipo de catalizador, la técnica de precipitación y; la presión del reactor entre otros. El crecimiento catalítico de CNF´s sugiere que el crecimiento ocurre vía precipitación de carbón disuelto desde la superficie de la partícula catalítica [123]. El crecimiento termina cuando la partícula del catalizador es envenenado por las impurezas o después de la formación de un carburo estable del metal, la razón propuesta para la naturaleza tubular de las fibras del carbón es que es energéticamente es favorable precipitarse como planos basales de poca energía del grafito, en lugar de que lo haga como planos prismáticos de gran energía [124,125]

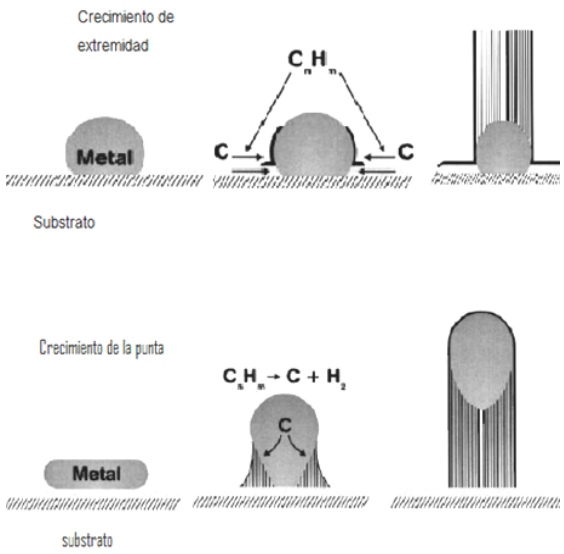


Figura 12. Mecanismo de *Baker* generalizado.

Cuando se proporciona energía térmica necesaria para el crecimiento el número de los sitios del nucleación en las partículas del metal aumenta con la formación de los dominios pequeños, los cuales tienen tamaños que corresponden a los diámetros de las nanofibras, cuando más átomos de carbón llegan, la temperatura de fusión es bajada por la formación de una aleación eutéctica del Metal-C; la aleación eutéctica posteriormente promueve la difusión del carbón, conduciendo a la formación de los precipitados de carbón y de CNF´s. La difusión del carbón es limitada por tamaño del dominio dentro de la partícula metálica. Mientras que la nanofibra crece más alejada, la parte del dominio del metal se empuja hacia arriba, formando un casquillo de metal, que estabiliza los enlaces de la nanofibra en el borde saturándolos. El crecimiento de las nanofibras se reduce perceptiblemente cuando la partícula del metal es envuelta totalmente por las capas del grafeno.

En otras palabras, la partícula catalítica debe estar en estado líquido y la formación de nanoestructuras debe ocurrir a la temperatura eutéctica de la partícula [126]. El espesamiento de la fibra ocurre con un proceso de crecimiento epitaxial, por el que el gas del hidrocarburo es dehidrogenado a la temperatura del crecimiento mayores de 1000 ºC, y el depósito de carbón se fija por adsorción en la superficie de la fibra creciente. El proceso de formación de nanofibras se puede llevar a cabo mediante plasma, donde las nanoestructuras se forman en vapores de carbón densos y a mucho mayor temperatura [127,128]. Algunas

micrografías de fibras totalmente crecidas con su catalizador se muestran en la figura 13, en donde la punta contiene el metal catalizador, en este caso Co y Ni con su nanofibra crecida a su alrededor.

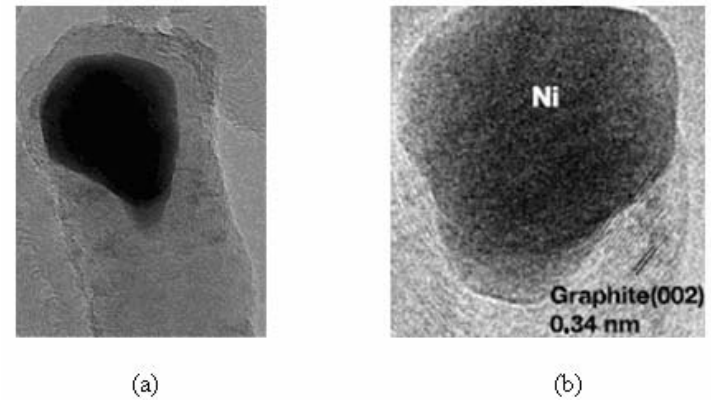


Figura 13. Micrografías TEM que muestran la punta del crecimiento de una Nanofibra (a) con cobalto como catalizador (nanopartícula negra en forma de gota) [129] y (b) con Ni como catalizador y mostrando los planos de grafenos anulados [130].

La cinética del crecimiento filamentario fue extensivamente estudiada también por *Baker* et. al. [129-132] quienes observaron el crecimiento de filamentos de acetileno sobre una atmósfera controlada de un TEM modificado y midieron la velocidad de reacción *in situ* sobre partículas de Ni, descubrieron que era inversamente proporcional al diámetro de las partículas observadas en la punta de los filamentos, lo cual sugiere un proceso de difusión. Ellos demostraron que la energía de activación para el del crecimiento tiene los mismos valores que la energía de activación de la difusión del carbono dentro del catalizador lo cual podría ser la etapa limitadora del proceso.

Los cuatro estados del crecimiento de la punta por el mecanismo de disolución-extrusión son:

1. Difusión (en fase gas) de las especies reactivas (CO o C_nH_m) en la superficie del catalizador.
2. Proceso Gas-Sólido: Adsorción superficial, seguida por la reacción entre especies adsorbidas (Mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*) o entre una especie adsorbida y una molécula gaseosa (Mecanismo de *Eley-Rideal*), ambos conducen a átomos de carbono.
3. Difusión de átomos de carbono a través de la partícula catalizadora a los sitios de extrusión
4. Segregación y enlace de átomos de carbono sobre planos capas de carbón. Los mismos estados son supuestos para ocurrir en el mecanismo de crecimiento de raíz disolución-extrusión (figura

14). Análogamente, los pasos fueron propuestos cuando la partícula esta sobre un soporte [133-135].

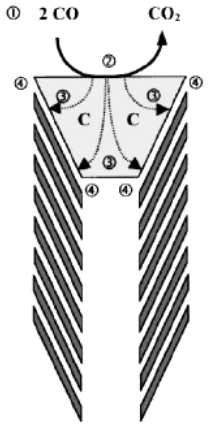


Figura 14. Esquema para explicar el crecimiento de filamento cónico truncado siguiendo el modelo de disolución-extrusión propuesto por *Baker* et al (de los cuatro pasos).

Cambiando la mezcla de gases se puede cambiar la velocidad de producción de los filamentos. Algunos estudiosos del tema lo atribuyen [136] a el gradiente de temperaturas creado por la reacción catalítica, mientras que otros como *Rostrup-Nielsen* and *Trim* [137] suponen que es debida a un gradiente de concentración. *Audier* y colaboradores igualmente compararon [138] velocidades de deposición de mezclas $CO–CO_2$ y $CH_4–H_2$ sobre aleaciones de FeNi y FeCo [139].

Snoeck et al. estudiaron CH_4 sobre un catalizador de Ni y también propusieron un mecanismo en el cual la difusión del carbón originada de un gradiente de concentración y sus razones eren fundamentadas en argumentos termodinámicos sobre distintas solubilidades del carbón en el carbón-metal y el metal propiamente, otros métodos mecanismos similares han sido propuestos [140-145].

1.4 Técnicas de Síntesis de las Nanofibras de carbono

1.4.1 Síntesis y Producción de Nanofibras de Carbono

Para producir nanofibras se conocen varias técnicas bien definidas y otras que se están desarrollando actualmente; muchas de ellas se han patentado. Se producen en cantidades cada vez mayores y a escala continua [146]. La mayoría de estos procesos toman lugar de forma catalítica y en el vacío, con procesos que involucran gases. La mayoría de los procesos que se utilizan para producir nanotubos también son utilizados para las nanofibras.

Para producir las nanofibras de carbono es necesario una fuente de carbono elemental como el grafito, CO o hidrocarburos de la forma C_nH_m con alto contenido de carbono y a los cuales se les puede desprender el mismo (dehidrogenaciòn), una transferencia de energía, ésta última es específica de acuerdo a la fuente utilizada y al medio ambiente de crecimiento, un catalizador y una atmósfera inerte como la que proporciona el He o el Ar. El crecimiento catalítico para la formación de nanofibras de carbono consiste de un metal base como catalizador, tal como Fe, Cu, Ni, Co, Y, aleaciones de éstos o ferroceno [147]. Se han desarrollado diversos métodos para generar nanofibras de carbono, algunos de ellos se mencionan enseguida.

1.4.2 Ablación láser

En esta técnica, también llamada vaporización láser, un blanco consistente de una mezcla de grafito con una pequeña cantidad de partículas de metales de transición (catalizadores) es colocado en el extremo de un tubo de cuarzo encerrado en un horno bajo una atmósfera inerte [148], el blanco es expuesto a un haz de láser argón, el haz vaporiza el grafito y produce nucleación en la onda de choque justo en frente del blanco (figura 15). Un flujo de argón a través del reactor calentado por el horno lleva el vapor, las nanofibras, las nanopartículas de catalizador y el carbón amorfo [149-151].

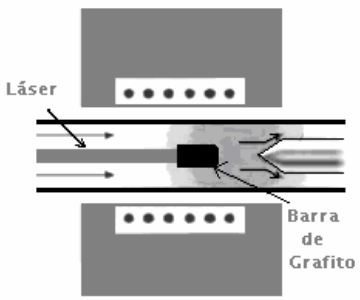


Figura 15. Parte central de un reactor de Vaporización Láser [152].

Una superficie enfriada por agua puede ser incluida en el sistema para colectar las nanofibras. El proceso genera alta pureza, pero, poca cantidad. La reacción ocurre durante un corto tiempo y las temperaturas pueden llegar a ser superiores a 3000 K.

1.4.3 Deposición química en fase vapor (CVD)

La deposición química en fase vapor (Chemical Vapor Deposition), designada en ocasiones como descomposición química de hidrocarburos en fase vapor [153-155]. Esta técnica ha sido ampliamente

utilizada en la fabricación de circuitos integrados de silicio para crecer películas metálicas, semiconductoras y dieléctricas. Generalmente se basa en la generación térmica de radicales activos desde un gas precursor, el cual conduce a la deposición de la película elemental o compuesta sobre un sustrato. Algunas veces la misma película puede ser sintetizada a mucha menor temperatura por disociación del precursor con la ayuda de electrones de alta energía con una descarga de plasma de resplandor (glow). Los materiales se pueden disociar sobre la superficie catalítica. Este método proporciona nanofibras en gran cantidad, con buena calidad y se puede hacer un aumento de escala fácilmente, e inclusive se han logrado sintetizar nanofibras por descomposición de alcohol a presión atmosférica [156,157]. El crecimiento por CVD puede tomar lugar en el vacío o a presión atmosférica y se ha podido determinar que el diámetro, la velocidad de crecimiento y la densidad de los nanofibras alineadas verticalmente, dependen del tamaño del catalizador.

Un reactor CVD es simple y barato para construirlo, generalmente consiste de un tubo de cuarzo encerrado en un horno. Generalmente se usa un tubo de cuarzo de 1-2 pulgadas capaz de sostener sustratos pequeños, un material del sustrato puede ser silicio, mica, cuarzo o alúmina. Para motar el equipo se necesitan medidores de presión de los gases y del sistema. El crecimiento puede ser llevado a cabo a presión atmosférica o presiones ligeramente bajas cuando se usa un hidrocarburo o material a base de CO. La temperatura de crecimiento esta en el intervalo de 700 a 900 ºC. Un estudio teórico de formación siguiere que una alta energía cinética (y por tanto, una alta temperatura T≥900ºC) y una limitada baja fuente de carbón son necesarios para el crecimiento filamentario [158]. El tipo de catalizador, el tamaño de las partículas del catalizador y su técnica de preparación inciden sobre la producción y calidad de las NFC.

La técnica consiste en colocar un substrato dentro de un horno [159] a una temperatura de 600°C y se introduce lentamente un gas con carbono que se recombina en el substrato y forma nanofibras (figura 16).

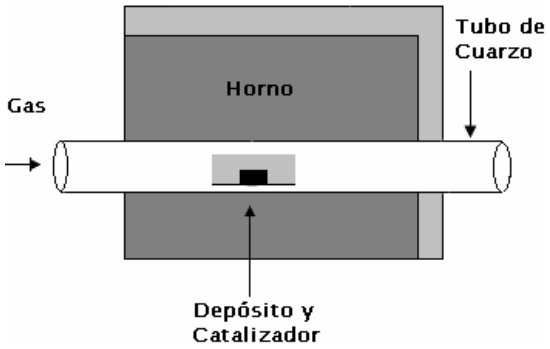


Figura 16. Generación de Nanofibras de carbono por Deposición Química en fase Vapor [159].

La deposición catalítica de carbono en fase vapor fue reportada primeramente en 1959 [160] sin embargo, no fue hasta 1993 que se admitió experimentalmente [161] que algunas nanoestructuras eran formados por este proceso. Los nanofibras crecen en los sitios de la catálisis metálica, el gas que contiene carbono es descompuesto en la superficie de la partícula catalítica y el carbono es transportado al borde de la partícula.

Si un plasma es generado por la aplicación de un fuerte campo eléctrico durante el proceso de crecimiento (plasma enhanced chemical vapor deposition) entonces el crecimiento del nanofibras tiende a seguir la dirección de dicho campo [162]. Por medio de un ajuste de la geometría del reactor es posible sintetizar nanofibras de carbón verticalmente alineados, por ejemplo, perpendiculares al substrato, sin el plasma, las nanofibras resultantes están orientadas aleatoriamente como un plato de spaghetti. La desventaja principal de este método, es que una fracción del gas pasa a través del reactor sin reaccionar con las partículas del catalizador, que requiere así una recirculación del gas para mejorar su eficacia [163-166].

Cuando se realiza la técnica de CVD por sustrato es, esencialmente un proceso de dos etapas, en una primera etapa se preparan los catalizadores y en una segunda etapa se sintetizan las nanoestructuras. Los catalizadores son preparados generalmente dispersando nanopartículas de un metal de transición sobre el substrato. Dado que el elemento activo es el metal en estado elemental, es necesario un tratamiento de reducción, por ejemplo, con hidrógeno para inducir la nucleación de partículas catalíticas en el sustrato. En la siguiente etapa, se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de las nanofibras. Suele emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas. Cuando se desea

producir VGCF más gruesas, suele realizarse una tercera etapa de engrosamiento, donde se disminuye la relación de hidrógeno y se incrementa la temperatura para favorecer la ampliación de la fibra.

El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de filamentos con alta selectividad. Sin embargo, las cantidades a producir son muy pequeñas, al ser un proceso discontinuo que requiere de unos tiempos de residencia elevadísimos, aumentando en demasía los costos. Aunque este es principal método de síntesis existen otros ya probados o en fase de investigación.

1.4.4 Plasma con Radio-Frecuencia (r.f. CVD)

En este método la energía térmica para el crecimiento la proporciona un plasma [167] para descomponer el metano sobre el catalizador (Ni) llevándose a cabo la formación de un eutéctico Ni-C como un sitio de nucleación para la nanofibra [168] con ello el carbón se difunde a través de la superficie. La distorsión reducida de la partícula catalizadora a baja temperatura conduce a un crecimiento mas uniforme de las nanofibras sobre amplias áreas.

1.4.5 Síntesis por Flama.

En este método se sintetizan nanofibras de carbono utilizando una flama producida por una mezcal aire-etileno sobre un sustrato de arco produciendo microfibras y nanofibras de varios diámetros [169]. La técnica de la flama también requiere de condiciones básicas de operación tales como: alta energía, adición de hidrocarburos y altas temperaturas para la síntesis. Es un método potencial para producir a gran escala nanofibras, diversos catalizadores metálicos se utilizan. La formación y el crecimiento del catalizador se puede hacer utilizando el catalizador (por ejemplo NI, Co o Fe) e hidrocarburos como el C_2H_2 o CO, que puede estar revestido en una malla, existe primero la formación de gotas de cobalto para después formar un aerosol y a éste exponerlo a una llama [170,171].

En este método se pueden usar catalizadores en aerosol o soportados y la llama puede ser economizada ya que una porción del gas de combustible se quema para elevar la temperatura mientras que el resto sirve como el reactivo de crecimiento.

1.4.6 Antorcha de Plasma

D. Harbec et al [172] usaron una técnica de antorcha de flama con C_2Cl_4 como precursor de carbón y una fuente de alta potencia (100kW) mientras que *Takikawa et al* propusieron un arco de antorcha al aire [173] y otros una antorcha operada por energía de microondas [174], sin embargo, también hacen uso de un horno para proporcionar más calor en la salida de la antorcha del plasma, aumentando la complejidad del sistema.

1.4.7 Catálisis flotante

Este método fue desarrollado en la década de 1980 por los grupos de *Endo* y *Tibbetts* para la producción de VGCF, hoy en día, es una técnica para la obtención de nanotubos y nanofibras, aunque el control es bastante más complicado que en el método del sustrato. La idea de este método es producir de forma continua, en un único proceso continuo, los nanofilamentos catalíticos, introduciendo en el reactor sus reactivos. Todas las etapas en este método (preparación del catalizador, generación de nanopartículas de metal elemental, crecimiento de nanofilamentos y engrosamiento) deben tener lugar en un único reactor. Como fuente de catalizador suele utilizarse Fe principalmente [175-178], en especial, organometálicos de Fe para que la generación de las nanopartículas metálicas activas sea más factible se utilizan tanto $Fe(CO)_5$ como ferroceno.

Para que los volúmenes del reactor no sean muy grandes y su diseño sea factible, la reacción debe tener una cinética razonable, muy superior a la del método del sustrato. Para ello hay que aumentar considerablemente la temperatura, con la inevitable formación de hollín por craqueo de la fuente de carbono. Para minimizar la formación de hollín, el tiempo de residencia ha de ser muy pequeño, del orden de segundos. Este gran incremento de la cinética se consigue añadiendo una fuente de azufre (el H_2S, tiofeno), en cantidades aproximadamente equimolares con el metal. La función del S no está clara, aunque parece que tiene que ver con la generación de partícula fundida.

Se pueden producir muchas nanofibras debido a su producción continua y tiene aplicaciones potenciales a la industria y a la ingeniería como los aditivos sulfurados [179-181].

1.4.8 Proceso por Conversión de Monóxido de Carbono a Alta presión (HiPCO).

En este proceso, el catalizador es generado *in situ* por descomposición térmica de hierro pentacarbonil, Los productos de esta descomposición incluyen clusters en fase gas que actúan como núcleos para el crecimiento se SWCNT´s usando CO [182]. El proceso es realizado a presiones altas de de 10 a 50 atm y a temperaturas de 800 a 1200 ºC. Se producen con este método SWCNT´s con diámetros del orden de 0.7nm. Y la velocidad de producción es de alrededor de 0.5 g/h favoreciendo la producción a escala la producción catalítica es inducida por la descomposición de un compuesto a base de hierro y monóxido de carbono, donde el CO continuamente fluye a alta temperatura con una elevada presión de ahí el nombre de este método [183].

1.4.9 Arco Eléctrico

En 1992 *Thomas Ebbeser* y *Pullickel M. Ajayan*, de los laboratorios de investigación de NEC publicaron un método para fabricar nanotubos conectando dos barras de grafito con diámetros de 0.5 a 40 mm a una fuente de voltaje de 20 a 50 Vdc, separadas por menos de un centímetro, con un arco de corriente de 50 a 120 A con una atmósfera inerte a 400 torr. de presión con helio. El carbono se evapora en un plasma caliente y parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanoestructuras de carbono. Ese mismo método se puede usar para la producción de nanofibras de carbono.

Este proceso involucra el acercamiento de dos electrodos de grafito para llevar a cabo una descarga de corriente directa (dc) en una atmósfera de gas inerte como el argón o el helio. El arco eléctrico vaporiza una mezcla de grafito en polvo con metal de transición como el Fe, Co, o Ni (o una combinación de metales como Ni-Y). La mezcla esta colocada en un hueco en la punta de uno de los electrodos (ánodo). El gas inerte fluye manteniéndose a una presión de 50-60 torr. Las condiciones nominales incluyen una temperatura de 2000 a 3000 ºC, a una corriente de 100 Ampers y 20 volts dc. Esto produce SWCNTs, MWCNTs, CNF´s y carbón amorfo. La presión del gas, el caudal y las concentraciones de metal pueden ser cambiadas para obtener distintos nanotubos, pero, estos parámetros parecen no cambiar la distribución del diámetro de las nanoestructuras. Este método proporciona alta pureza pero poca cantidad. Esta técnica fue usada inicialmente para producir los fulerenos C_{60}, es la manera más común y quizás más fácil de producir nanotubos de carbono. Una descarga de arco es aplicada entre dos barras (electrodos) de grafito y colocadas a aproximadamente 1mm bajo atmósferas de gas inerte (helio, argón) a bajas

presiones (entre 50 y 700 mbar.) y a corriente directa o alterna. La descarga vaporiza una de las barras del carbón y forma un depósito formado en el cátodo. Para producir la mayor cantidad de nanofibras es necesario que haya uniformidad en el arco del plasma y en la temperatura [184,185]. Para el proceso con corriente directa, el carbono contenido en el electrodo negativo se sublima debido a la alta temperatura causada por la descarga.

1.4.10 Método de síntesis por Arco-Glow en un plasma generado por descarga de ac en alta frecuencia.

Las fibras de carbono se obtienen por síntesis en una descarga de arco Glow de corriente alterna a alta frecuencia (42 KHz) en una atmósfera inerte de gas helio en un reactor (figura 17), usando un flujo de metano como gas precursor, los electrodos de descarga son de grafito y uno de ellos contiene una mezcla de 34% atómico de Níquel como catalizador, 10.32 % atómico de Itrio y el porcentaje restante de grafito. La fuente de energía proporciona 360 Watts al reactor, con un tiempo de reacción menor a 5 minutos [186].

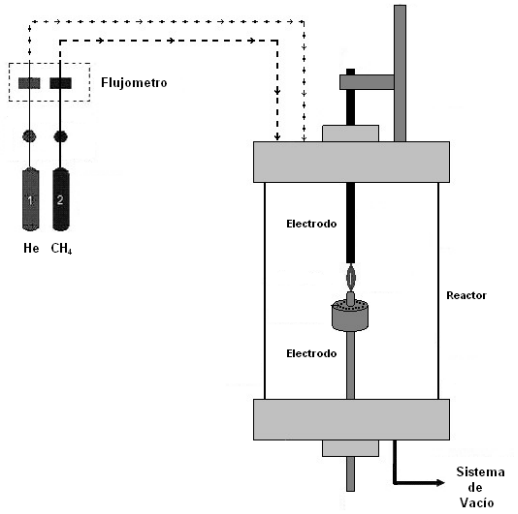


Figura 17. Reactor de arco Glow de ac.

Otros métodos recientemente estudiados son: el crecimiento simple térmico por catálisis soportada [187]; con soporte soluble de agua [188], por microondas [189], la implantación iónica a alta temperatura para producción de nanofibras Onion. [190], por horno solar, el solvotérmico (propuesto por *Byung-Hwan Ryu* et al.) y el método de descarga corona pulsada de corriente directa en una reacción de plasma [191].

Generalmente las nanofibras son sometidas a tratamientos posteriores para purificarlas, existen dos tipos generales de tratamientos: Térmico y Ácido. La purificación ácida consiste en dejar la muestra en una solución ácida de unas cuantas horas hasta menos de tres días, usando sustancias como el *HC*l, HNO_3, H_2SO_4 *o Peróxido de hidrógeno.*

C a p í t u l o 2

Adsorción en Nanofibras de Carbono y Plasma Térmico

2.1 Adsorción de las Nanofibras de Carbono

Desde el descubrimiento de las nanoestructuras de carbono (nanotubos, nanofibras, fulerenos) han sido propuestas para una amplia gama de aplicaciones, incluida la adsorción (fisisorción) de hidrógeno y el soporte catalítico, la adsorción se lleva a cabo gracias a su nanotextura y el área superficial.

Las nanofibras de carbono son una clase de materiales grafíticos con propiedades catalíticas superiores a las de los nanotubos de carbono y a otros materiales grafíticos similares. [192-195]. Si consideramos a las fibras paralelas y Fishbone, las paralelas consisten de hojas de grafeno cilíndricas coaxiales en las cuales las capas grafíticas están orientadas de forma paralela al eje de la fibra de forma similar a los nanotubos de carbono Multiparedes, por su parte, las Fishbone tienen planos de grafeno tipo cónicos paralelos entre ellos. De acuerdo con la figura18, la superficie da las nanofibras de carbono paralelas (plaquetas) tiene una alta densidad de planos basales mientras que las Esqueleto de Pez tienen una gran densidad de planos de borde

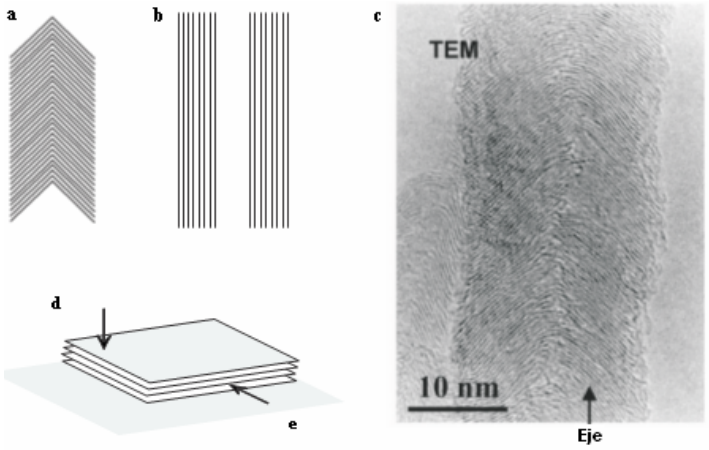


Figura 18. Esquema de (a) Nanofibra Fishbone (b) Nanofibra paralela (c) TEM de una nanofibra Fishbone (d) Planos de borde reactivos (e) Planos basales reactivos. Figura adaptada de *Zacharia* y *Ledous* et. Al. [194,195].

La actividad catalítica superior de las nanofibras Esqueleto de Pez se debe a su estructura planar cónica y ello deriva en una activación y disociación de moléculas como las de oxígeno. El área superficial específica de estas fibras (determinada con el método Brunauer-Emmett-Teller BET) proporciona medidas entre 100 y 200 m^2g^{-1} y son susceptibles de modificarse para formar grupos funcionales de superficies similares a los que se obtienen en química orgánica

Las nanofibras tienen la extraordinaria propiedad de adsorber algunos gases, en especial hidrógeno y metano [196,197], tan importantes para la actividad industrial y cotidiana. La adsorción de hidrógeno ha tenido un seguimiento continuo por parte de científicos y técnicos debido a su potencial aplicación como celdas de combustible. El hidrógeno tiene un diámetro cinético de 0.289 nm, que es ligeramente menor que el espaciamiento interplanar de las nanofibras de carbono ~0.335 – 0.342 nm. Cuando a una nanofibra de carbono es sometida a una presión de 120-130 atm, a temperatura ambiente, el hidrógeno se desliza entre los espacios interplanares de la nanofibra y se adsorbe en la misma (figura 19). Para obtener fibras aptas para la adsorción es necesario remover las impurezas y los gases quimisorbidos que puedan estar presentes.

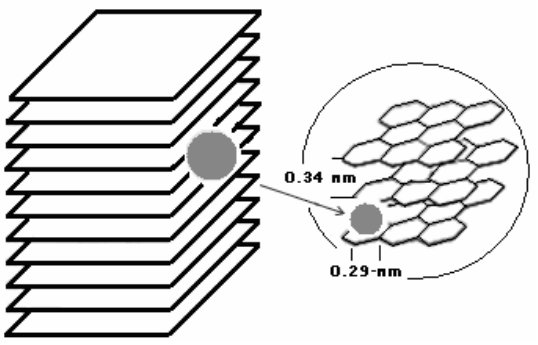


Figura 19. Esquema de adsorción de H_2 en una nanofibra de carbono (Tomada del curso "Carbon Nanofibers as a Hydrogen Storage Medium for Fuel Cell Applications in the Transportation Sector" de Robert Zeches, 2002)

El hidrógeno atrapado puede ser posteriormente desorbido y caracterizado mediante técnicas como la termodesorción programada (TPD) o el análisis termogravimétrico (TGA). Las curvas de la desorción ponen en evidencia una capacidad de almacenamiento máxima de ~15% en peso a temperatura ambiente y ~27°C de acuerdo a *Gupta* y colaboradores. La desorción de hidrógeno ha sido simulada, inclusive, por

métodos matemáticos como el *Monte Carlo* y el proceso de adsorción de hidrógeno fue explicado por *Park* y colaboradores.

Se encontró que la adsorción de hidrógeno sobre nanofibras dopadas con metales alcalinos se incrementa en comparación a un paquete idéntico sin metal. [198,202]. Se han llevado a cabo diversos estudios de adsorción teóricos y experimentales de nanoestructuras de carbono [199-204] que analizan sobre todo, la adsorción de hidrógeno, en el caso particular de nanofibras sucede lo mismo y sólo una pequeña parte de la investigación está enfocada hacia otros gases como el metano o compuestos orgánicos [205-210], de igual manera, la fisisorción sobre la superficie exterior de algunas nanoestructuras y estudios teórico-prácticos de adsorción sustancias orgánicas [210-212]. En otra instancia, *Angela D. Lueking* de la universidad estatal de Pennsylvania y colaboradores, descubrieron algunas nanofibras Esqueleto de Pez en el 2005 que son excelentes candidatas para la adsorción de algunos gases debido a su geometría porosa, dimensiones a nanoescala, alto cociente de aspecto, y estructura de planos graníticos y capas grafíticas que terminan a lo largo del eje de la fibra, este trabajo aunado a otros similares han sido realizados para conocer la adsorción y el almacenaje de litio por unos cuantos grupos [213-215].

A su vez, se han realizado simulaciones computacionales de adsorción de hidrógeno sobre nanofibras de carbono [206] donde se llevaron a cabo cálculos con la simulación Gran Canónico de *Monte Carlo* y se han comparado con los datos experimentales de *Rodríguez* y colaboradores [217]

Por otro lado, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y eSpin Technologies han desarrollado y comercializado nanofibras de carbono que pueden fabricarse de materiales orgánicos como nylon, polyester, polyaramid o acrílico, o bien, polímetros biológicos proteínas o colágeno. Como medio de filtrado, son capaces de filtrar u separar sangre, agua, aire, bebidas, gases, químicos, aceites, pinturas, etc., y al mismo tiempo compuestos orgánicos volátiles dañinos y gases tóxicos. Se determinó también que ciertas nanofibras soportadas por catalizador de Ru-Ba se pueden utilizar en la síntesis de amoniaco, tan importante en los procesos industriales, mostrando alta actividad y estabilidad, la cual es atribuida a su alta pureza y grafitización.

Las NFC con alta área superficial son materiales promisorios para la dehidrogenización catalítica en presencia de oxígeno. Como es sabido, la dehidrogenización directa de etilbenceno a estireno es uno de los diez procesos industriales más importante y por ende, estas nanoestructuras pueden aplicarse en sistemas de almacenaje de energía que incluyen baterías primarias y secundarias, celdas de combustible y capacitares electroquímicos [218].

Se han investigado la adsorción de sustancias como amoniaco, sulfuro de hidrógeno, acetona a y n-hexano en fase vapor en nanofibras para dos tipos de CNF´s, *Hsieh* y *Chou* sugieren que el área superficial y la fracción de los microporos son factores importantes en la determinación de de la capacidad de adsorción [212]. Tanto la constante de equilibrio como y la energía libre para la adsorción, lo cual indica que la presencia de mesoporos facilita la adsorción a los sitios de alta energía y los resultados demostraron que las funcionalidades y la densidad de defectos juegan un papel importante en la interacción entre las moléculas adsorbidas y las nanoestructuras de carbono. Dichas investigaciones fueron encaminadas hacia la investigación del uso ambiental de nanoestructuras de carbono como los nanotubos o nanofibras en tópicos como la fabricación de sensores químicos de gas industriales. La adsorción química y la Fisisorción de acetona fueron observadas y se halló fisisorción de H_2S. El trabajo de *Xue Feng* sugiere que las superficies de las nanofibras se pueden modificar químicamente para realzar sus afinidades para ciertas clases de moléculas de gas.

Se han realizado mediciones volumétricas de adsorción de Xe, CF_4, NO_2, SF_6 sobre nanotubos de carbono [219-223] y en todos ellos se ha mostrado que la adsorción depende de de sus defectos estructurales, del ordenamiento de los nanotubos, de su densidad, de su porosidad, y del carácter endotérmico o exotérmico del proceso de adsorción. Por ello, las nanofibras pueden tener mayor capacidad de adsorción que los propios nanotubos debido a su irregularidad y mayor área superficial.

El siglo XXI promete obtener mayores aplicaciones de las nanofibras a escala comercial para aplicaciones ambientales específicas, en particular cuando su área superficial es amplia, por ejemplo, la compañía *e-Spin Technologies* esta desarrollando nanofibras para la adsorción de gases contaminantes peligrosos o para el filtrado de partículas menores de 3 micras de diámetro. Cabe destacar que la adsorción de gases diferentes al nitrógeno es un campo poco estudiado hasta la fecha y se ha comenzado con estudios

teóricos de primeros principios con adsorción de NO_2, O_2, NH_3, N_2, CO_2, CH_4 y H_2O sobre nanotubos [224], sin embargo, las nanofibras debido a su mejor capacidad de catalítica puede ayudar a resolver problemas de contaminación de forma más prometedora que los NTC.

Una red abierta de mesoporosa favorece el acceso de moléculas y de iones a la superficie activa de las nanofibras de carbono [225]. Las características porosas de los materiales con estructuras grafíticas, en particular de las nanofibras del carbón, son gobernadas principalmente por su textura, es decir, del modo y el grado de la orientación de las capas hexagonales anisotrópicas del carbón, del área superficial, la porosidad y la reactividad [226].

La clasificación de poros de acuerdo al diámetro promedio de acuerdo a la IUPAC [227] esta dada por los siguientes intervalos:

Microporos (Nanoporos): Ø < 2nm.

Mesoporos: 2nm < Ø < 50 nm.

Macroporos: Ø > 50 nm.

Debido a la alta área superficial de las nanofibras de carbono, los gases pueden pasar entre los poros, los defectos de la red o entre los planos de grafeno y ser retenidos en su superficie, o bien, ser adsorbidos en los canales intersticiales o los defectos estructurales y aunque las NFC no son tan ordenadas como los NTC presentan orden regular entre sus planos paralelos y hay fricción prácticamente nula cuando el gas pase a través de ellas. Se ha comprobado que es posible almacenar algunos gases diferentes al hidrógeno y metano tales como los SO_x y CO_x. Por todo lo anteriormente expuesto y los resultados de la adsorción de hidrógeno, se puede suponer que es posible adsorber otras moléculas gaseosas como las de los óxidos de nitrógeno NO_x y es en ese sentido, en el que esta dirigida esta investigación.

Las nanofibras usadas en este trabajo consisten de arreglos de grafito en varias orientaciones respecto a su eje, incluido el arreglo Esqueleto de Pez, favoreciendo las propiedades catalíticas. Las nanofibras fueron sintetizadas por el método de descarga de arco Glow a alta frecuencia [186]. Estas nanoestructuras tienen una gran cantidad de bordes y de interacción química remarcada que favorecen la capacidad de

absorción. [194,195] lo cual las hace potencialmente apropiadas para aplicaciones de salud y atmosféricas, así como en la fabricación de sensores a escala molecular [228-230].

2.2 Interacción Gas-Sólido

Cuando un gas o vapor (adsortivo) es confinado en un espacio abierto, a cierta temperatura y presión, en presencia de un sólido externo (adsorbente), un proceso de adsorción tiene lugar. La molécula adsortiva es transferida y acumulada en las capas interfaciales de grafito como una consecuencia de de una fuerza atractiva entre la superficie del adsorbente y el adsortivo. En general, se reconocen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción [231-232].

El presente trabajo esta encaminado hacia la fisisorción, es decir, donde las interacciones químicas específicas entre absorbente y adsortivo están ausentes o casi ausentes y se caracteriza por tener un dominio de las interacciones débiles de corto alcance. La fisisorción incluye fuerzas de dispersión atractivas y, a muy corta distancia (fuerzas de Van der Waals), fuerzas repulsivas, así como contribuciones de la polarización y fuerzas electrostáticas entre los momentos eléctricos permanentes y el campo eléctrico del sólido, si el adsorbente o el adsortivo tienen naturaleza polar.

De acuerdo a la naturaleza de la molécula gaseosa y el sólido, varias interacciones específicas pueden contribuir a la energía de adsorción como la energía debida al dipolo permanente y las energía debida a las fuerzas de dispersión y repulsión, estas dos últimas son las contribuciones que siempre están presentes en los procesos de fisisorción.

2.3 Medición de la Adsorción

Diversos procesos han sido desarrollados para medir la cantidad de gas adsorbido, aquellos que involucran la medida de la cantidad de sustancia que deja la fase gaseosa, como ocurre en un sistema volumétrico, y aquellos que involucran la medida de la sustancia retenida de gas por el adsorbente, como ocurre en un sistemas gravimétrico, que son los más usados [231,232].

La cantidad de gas adsorbido sobre la superficie del sólido es una función de la masa del adsorbente, la presión (P), la temperatura (T), la naturaleza del gas y de la superficie del sólido.

$$n = n(P, T, naturaleza\ del\ gas,\ Superficie\ del\ sólido)$$

La cantidad de gas adsorbido n puede ser expresado en diferentes unidades (mol, g, CCST, STP, o volumen líquido y mol/g). Si la temperatura es mantenida constante para un sistema adsorbente-adsorbato, la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio es solo función de la presión. La representación de la cantidad adsorbida contra la presión de equilibrio (o presión relativa P/Po, donde Po es la presión de saturación de vapor a la temperatura de adsorción) proporciona la isoterma de adsorción. Los diferentes tipos de materiales de carbono, y la larga familia de posibles adsortivos dan la posibilidad de 6 grupos de isotermas de adsorción física, que frecuentemente son mezclados debido a que normalmente se encuentran distintos tipos de poros (figura 20).

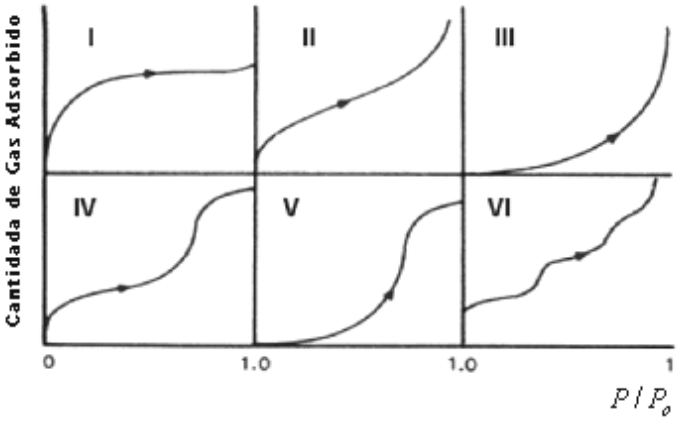


Figura 20. Tipos de isotermas de adsorción.

Los grupos de isotermas se dividen como sigue:

Grupo I: Son isotermas características de carbón microporoso y son suaves extendidas, como las presentes en muchos gases y vapores sobre carbón activado.

Grupo II: Se observan en carbón macroporoso y no poroso tal como las observadas en N_2 a 77 K sobre grafito, nanotubos, nanofibras y carbón negro.

Grupo III: Estas isotermas son representaticas de muchas interacciones débiles adsorbato-adsorbente y son típicas para adsorciones cooperativa, por ejemplo, la adsorción de vapor de agua sobre carbones negros grafitizados.

Grupo IV: Son isotermas de carbones que poseen una amplia proporción de mesoporos como los carbones negros compactados a presión.

Grupo V: Estas isotermas son también características de interacciones débiles adsorbato-adsorbente como el vapor de agua sobre carbón de leña.

Grupo VI: Son aquellas isotermas de carbones que tienen una superficie muy uniforme no porosa. Cada paso representa una monocapa adsorbida, por ejemplo, adsorción de un gas noble sobre carbón negro grafitizado.

Si por el contrario, se mantiene la presión constante, la adsorción es función de la temperatura. En el presente trabajo se utilizaron nanofibras contaminadas con NO a una presión constante cercana a la atmosférica para después ser desorbidas, por lo cual, no se ocupan las isotermas de adsorción y es conveniente explotar otro tipo de técnicas para adsorción como el análisis termogravimétrico (TGA).

2.4 Energía de Activación de Adsorción

La Energía de Activación es un término introducido por *Arrhenius* y se define como la energía que se debe superar para que una reacción química pueda ocurrir, es decir la energía que necesitan los reactivos para formar el compuesto activado. O bien, la energía mínima necesaria para que una reacción química específica se lleve a cabo, se denota como E_a y sus unidades comunes son J/mol. La E_a es la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que se produzca la reacción. Si la energía cinética de la molécula no es como mínimo igual a la E_a, no se producirá reacción y las moléculas no se verán químicamente alteradas.

La energía de activación es la energía que necesita un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso. Para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar en la orientación correcta y poseer una cantidad de energía mínima, a medida que las moléculas se aproximan, sus nubes de electrones se repelen. Esto requiere energía (energía de activación) y proviene del calor del sistema o de

otra fuente de energía, es decir, de la energía traslacional, vibracional, etcétera de cada molécula. Si la energía es suficiente, se vence la repulsión y las moléculas se aproximan lo suficiente para que se produzca una reordenación de los enlaces de las moléculas. La ecuación de *Arrhenius* proporciona la base cuantitativa de la relación entre la energía de activación y la velocidad a la que se produce la reacción.

Básicamente, la energía de activación es la altura de la barrera de potencial (a veces llamada la barrera de energía) que separa dos mínimos de energía potencial (de los reactivo y de los productos de la reacción), como puede apreciarse en la figura 21 Para que la reacción química tenga velocidad detectable, debe haber número de moléculas con igual o mayor energía activación

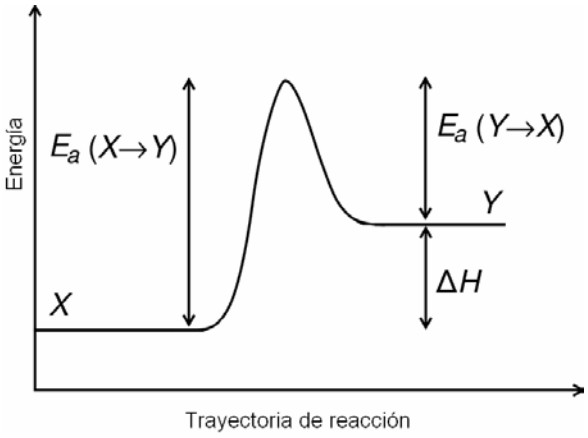


Figura 21. Esquema ilustrativo de la energía de activación.

La energía de activación para la desorción E_a^{des}, en un proceso reversible, será entonces la energía necesaria para que se lleva a cabo la separación del gas de la superficie sólida. La ecuación de *Arrhenius* proporciona las bases cuantitativas de la relación entre la energía de activación y la velocidad ala cual la reacción se lleva a cabo.

2.5 Cinética de Adsorción

Para las nanofibras de carbono, generalmente, los sitios más activos son los defectos en la red y en las orillas (o bordes). Se sabe que estas estructuras tienen un área específica elevada debido a su textura, área superficial alta y porosidad, lo cual también contribuyen a que las nanofibras de carbono seas excelentes

adsorbentes para algunas sustancias como el hidrógeno. La adsorción puede ser representada por la siguiente ecuación química

$$S_v + M_{(g)} \rightarrow S_v M_{(g)} \quad \text{.....(1)}$$

donde S_v representa un sitio vacante y $M_{(g)}$ las molécula gaseosas que se adsorben.

Un balance de sitios puede ser representado por la siguiente ecuación

$$C_M = C_V + C_A + C_B + C_C + \cdots + C_N \quad \text{.....(2)}$$

donde, C_M es la concentración total de sitios, C_V son los sitios vacíos y C_A, C_B, C_C hasta C_N, son sitios adsorbidos. La cinética de la descomposición heterogénea de sólidos esta descrita por la ecuación cinética básica

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{des}\left(1-\alpha\right)^n \quad \text{.....(3)}$$

donde α es el grado de conversión, t es el tiempo, k es la constante de velocidad y n representa el grado de la reacción.

El valor de α es determinado experimentalmente de la pérdida global de masa mediante termo gravimetría. La constante de velocidad k depende de la temperatura mediante una ecuación de la forma de la de *Arrhenius*, es decir, la velocidad de desorción térmica puede ser interpretada por una fórmula de *Arrhenius,* la cual supone que la velocidad de desorción constante k, es independiente de la cobertura de la superficie y esta dada por

$$k_{des} = A\exp\left(-E_a^{des}/RT\right) \quad \text{.....(4)}$$

Entonces, para la descomposición heterogénea se tiene, sustituyendo la ecuación (4) en la (3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(-E_a^{des}/RT\right)\left(1-\alpha\right)^n \quad \text{.....(5)}$$

donde $-E_a^{ads}$ es la energía de activación para la desorción (J/mol), R es la constante universal de los gases (8.134 J/mol-K), T es la temperatura absoluta (K), A es el factor pre-exponencial (s^{-1}) y k_{des} es la constante de velocidad de desorción.

Considerando un proceso de deserción con una cinética de primer orden sobre la concentración de las moléculas adsorbidas, la ecuación es entonces

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(-E_a^{des}/RT\right)\left(1-\alpha\right) \quad \text{.....(6)}$$

Tomando el logaritmo natural de cada lado de la ecuación (6) y ordenando términos se tiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(A\left(1-\alpha\right)\right) - \frac{E_a^{des}}{RT} \quad \text{.....(7)}$$

$$\ln k_{des} + \ln(1-\alpha) = \ln A + \ln\left(1-\alpha\right) - \frac{E_a^{des}}{RT} \quad \text{.....(8)}$$

$$\ln k_{des} = \ln A - \frac{E_a^{des}}{RT} \quad \text{.....(9)}$$

$$\ln k_{des} = \ln A - \frac{E_a^{des}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{.....(10)}$$

La descomposición térmica de materiales sólidos regularmente tiene múltiples pasos, cada uno de los cuales tiene diferentes energías de activación. Entonces, si se considera un solo paso durante toda la reacción de deserción, una aproximación consiste en ajustar los datos experimentales asumiendo un modelo de reacción dado por la ecuación (10) y graficando $\ln k_{des}$ contra $\frac{1}{T}$ se obtiene la energía de activación directamente de la pendiente de la línea recta resultante y el factor preexponencial de la ordenada al origen. Esta aproximación puede ser realizada sólo por una curva de TGA simple únicamente con la velocidad de calentamiento β, sin embargo, esto sólo es válido para un sistema ideal porque en

tales condiciones no hay cambios en el proceso de reacción como función de la velocidad de calentamiento.

Otro método, también basado en la ecuación cinética (7) para reacciones heterogéneas puede ser aplicado para obtener la energía de activación [233,234] se basa en el hecho de que el TGA no proporciona la variación de la conversión respecto al tiempo sino como función de la temperatura, por tanto

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt}\frac{dt}{dT} \quad \text{.....(11)}$$

Si se plantea nuevamente el desarrollo de una reacción de degradación con $\frac{d\alpha}{dt}$ dependiente de la masa y una reacción de orden 1, utilizando un TGA convencional se tiene una relación de tiempo y temperatura de la forma

$$\frac{d\alpha}{dT} = A\exp\left[-E_a^{des}/RT\right](1-\alpha)\frac{dt}{dT} \quad \text{.....(12)}$$

Ya que la razón de cambio de la temperatura en el tiempo es constante y esta dada por $\frac{dT}{dt} = \beta$, por ello, la derivada de la función inversa es $\frac{dt}{dT} = \frac{1}{\beta}$ Con β velocidad de calentamiento (°C/min) con lo cual la ecuación (12) toma la forma :

$$\frac{d\alpha}{dT} = A\exp\left[-E_a^{des}/RT\right](1-\alpha)\frac{1}{\beta} \quad \text{.....(13)}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}\exp\left[-E_a^{des}/RT\right](1-\alpha) \quad \text{.....(14)}$$

Asumiendo que la reacción es de primer orden e integrando ambos miembros de la reacción (14) tomando logaritmos de ambos lados, tenemos

$$\int \frac{1}{(1-\alpha)}d\alpha = \frac{A}{\beta}\int \exp\left[-E_a^{des}/RT\right]dT \quad \text{.....(15)}$$

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E_a^{des}} \exp\left(-\frac{E_a^{des}}{RT}\right) \quad \text{.....(16)}$$

Tomando el logaritmo de ambos lados

$$\ln\left(-\ln(1-\alpha)\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E_a^{des}}\right) - \frac{E_a^{des}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{.....(17)}$$

Esta última expresión es lineal si se grafica $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ contra $1/T$, como se aprecia en la figura 22.

La pérdida de peso (o conversión) se transforma a una forma normalizada (α) que es llamada progreso de reacción con la temperatura (grado de conversión o fracción de descomposición) mediante la fórmula:

$$\alpha = \frac{m_o - m_T}{m_o - m_f} \quad \text{.....(18)}$$

donde m_o es el peso de la muestra a temperatura T, m_T es el peso de la muestra a cualquier instante y m_f es el peso final de la muestra. Después de ello se determina $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs. $1/T$ para finalmente calcular la energía de activación de desorción directamente de la pendiente de la recta $y = a + bx$, ya que

$$a = \ln\left(\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E_a^{des}}\right) \text{ y } E_a^{des} = bR$$

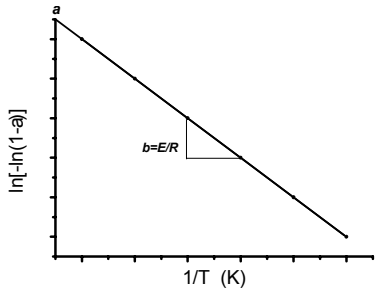


Figura 22. Grafico normalizado de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs. $1/T$.

2.6 Plasma Térmico

En presencia de un campo eléctrico intenso, las propiedades de un gas varían de modo sustancial: éste se ioniza convirtiéndose en un conductor eléctrico, en el transcurso de la ionización, los átomos y moléculas neutras del gas se ionizan positivamente, dicho gas ionizado es llamado plasma.

Una descarga espontánea de larga duración que surge entre dos electrodos de grafito al alimentarlos con alto voltaje se conoce como descarga de arco debido a que el canal de la descarga, el cual emite luz brillante, tiene forma de arco. La descarga de las barras incandescentes de grafito emite electrones debido a su alta temperatura y por ello se designa como termoiónico.

Un plasma térmico es un estado en el cual todos los componentes (electrones, iones, y moléculas) están en equilibrio termodinámico local. La distribución del estado de la carga del ión en este caso es la distribución de *Boltzmann.* Dentro de las características de este plasma se tienen temperaturas de los electrones T_e, son casi idéntica a la temperatura de las partículas pesadas (iones) T_h, es decir, $T_e = T_h$, de manera que el plasma se aproxima al equilibrio termodinámico local ETL. Dos de las mas importantes características del ETL es la existencia del equilibrio cinético $T_e = T_h$ y la existencia del equilibrio ó composición. Este tipo de plasma tiene una capacidad de transferencia de energía muy grande. Se produce mediante arco eléctricos transferidos, antorchas de plasma y descargas de radio frecuencia de altas intensidades. La figura 23 es una representación de la temperatura cinética de los electrones T_e y de las partículas pesadas T_h, en función de la presión para un plasma y además muestra la temperatura del electrón es considerable más alta que la temperatura de las partículas (plasma frío) y que la diferencia de temperaturas disminuye con el incremento de la presión (plasma térmico).

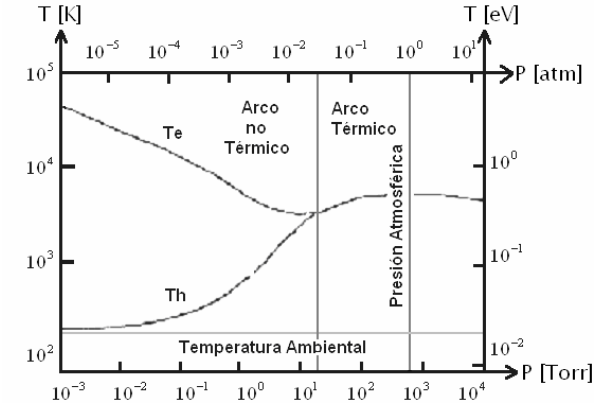


Figura 23. Temperatura cinética de electrones y partículas pesadas.

La descarga Glow es una descarga eléctrica autosostenida que se produce en un medio gaseoso, esta descarga se origina cuando electrones "semilla" son acelerados por el campo eléctrico y alcanzan una energía suficiente para ionizar a los átomos o moléculas del gas. Las curvas del voltaje interelectródico V en función de la corriente I que circula a través del circuito permiten obtener información acerca de la descarga. En la Figura 24 se puede ver una curva típica de V vs. I en donde se aprecian las transiciones de descarga Oscura, Glow y Arco.

Como se puede apreciar, los arcos térmicos se encuentran siempre a presiones y temperaturas más altas que los arcos no térmicos; sin embargo, los arcos no térmicos pueden también existir en la presión atmosférica .

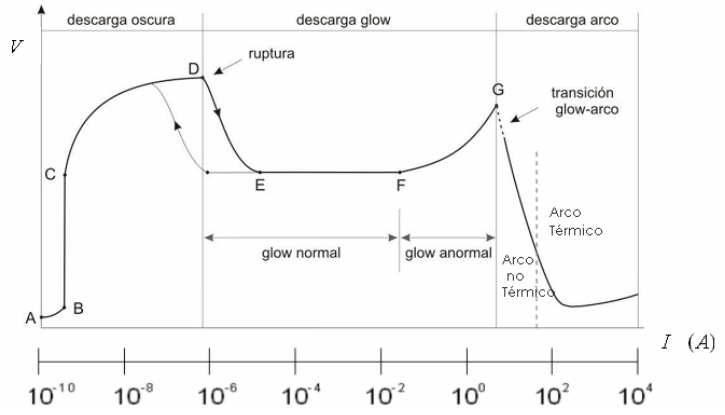


Figura 24. Características del plasma por régimen de Oscuro Glow y Arco.

El régimen entre los puntos A y D de la figura 24 recibe el nombre de descarga oscura ya que la excitación del medio gaseoso es tan pequeña que no se observa emisión de luz. La región DG (Glow) de la curva debe su nombre a la emisión de radiación visible que se produce ya que Glow significa brillo, resplandor o luminiscencia. La luminosidad se debe a que la energía y densidad de las cargas son suficientes para provocar numerosas excitaciones en el medio gaseoso, cuya desexcitación produce emisión de luz. La descarga de arco se obtiene al alcanzar valores típicos de corriente de 1 Amper, en esta zona de la curva se produce una fuerte caída de voltaje y un aumento de intensidad de corriente.

Los plasmas térmicos son una buena alternativa en un gran número de aplicaciones en las que se requieren altas temperaturas, por ejemplo, corte, soldadura y en algunos casos la vaporización del material a ser tratado, debido a su alta densidad de energía, tratamiento y degradación de residuos, recubrimiento de superficies y la obtención de nanoestructuras de carbono. El anexo 1 contiene un video ilustrativo del plasma generado durante los experimentos y la transición de Glow a Arco.

2.7 Generación del plasma térmico

Existen varios métodos de generación del plasma entre los que incluyen, antorchas de plasma de arco transferido, arco no transferido, antorcha de plasma acopladas por inductancia, inducción de altas frecuencias y plasma por excitación de radio frecuencias (r.f.). En particular, los plasmas térmicos se pueden crear por arco de corriente directa (dc), de r.f. ó por una antorcha inductiva. El método usado para la producción de nanofibras en este trabajo fue el de Síntesis por descarga de arco Glow a alta frecuencia que será explicado con detalle en la metodología.

C a p í t u l o 3

Metodología y Equipo Experimental

3.1 Esquema General del Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental consiste, primeramente, en plantear las condiciones óptimas de producción de NFC (composición de catalizador, presión de vacío del reactor, flujo de metano, flujo de helio y tiempo de descarga) se producen las mejores fibras de acuerdo a la literatura y a nuestras posibilidades tecnológicas. El diagnóstico de las nanofibras se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, Espectrometría EDS, Espectrometría Raman . El porcentaje de adsorción se determinó a partir de un análisis termogravimétrico. Estas técnicas, aunadas con algunos procedimientos matemáticos que se explicarán más adelante proporcionan la morfología y la calidad de las nanofibras.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de síntesis, se procedió a purificar las muestras con tolueno y se llevó acabo un análisis termogravimétrico de las nanofibras. Acto seguido, se contaminaron las NFC con NO_2 y se procedió a hacer otro análisis termogravimétrico y finalmente, se realizó un cálculo de la energía de activación. La figura 25 muestra el esquema general del procedimiento experimental.

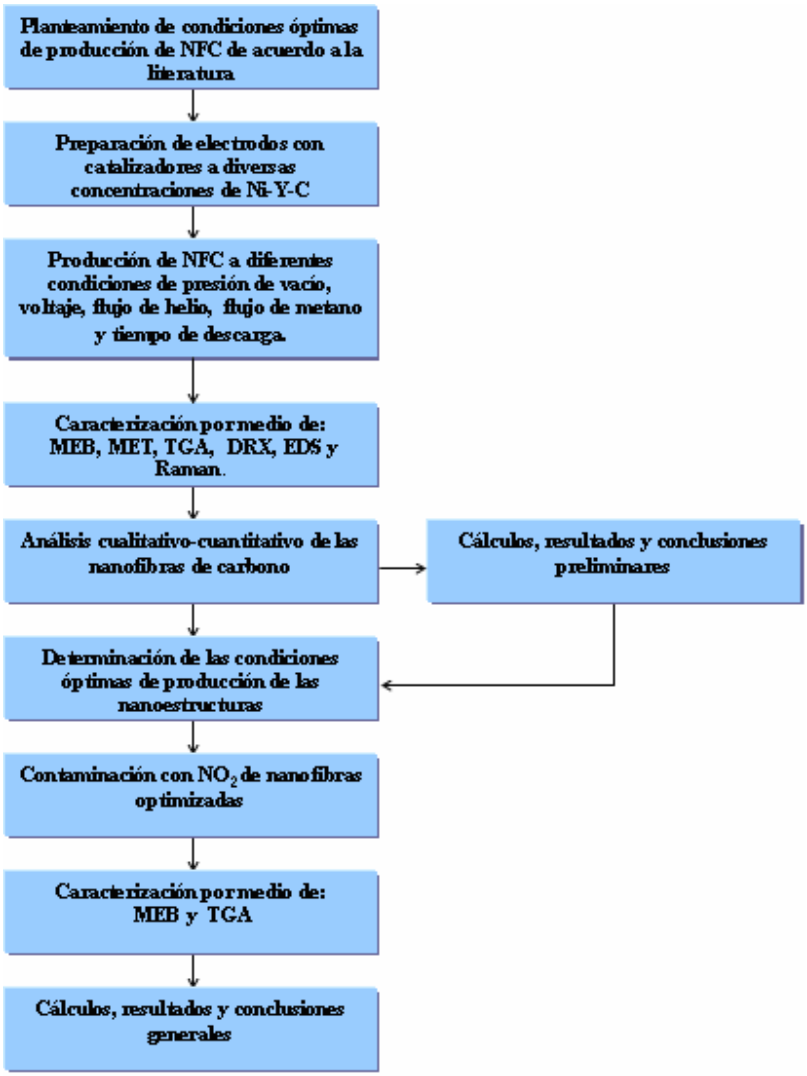


Figura 25. Esquema general del procedimiento experimental.

3.2 Microscipía Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión MET (o TEM por sus siglas en ingles) tanto el ordinario como el de alta definición se han convertido en una valiosa herramienta para obtener información acerca de las nanoestructuras de carbono. Con el MET se pueden determinar el tipo de nanoestructura (nanofibra, nanotubo, fulereno), su diámetro; las formas de los extremos (media esfera de fulereno, cónicos, abiertos, catalizador en forma de gota para nanofibras); si están presentes otras sustancias (carbón amorfo, grafito,

nanopartículas metálicas, etc.); la presencia de defectos o impurezas; y por supuesto, la calidad de las nanoestructuras. En la actualidad estos microscopios son capaces de romper la barrera de los *Angströms* con resolución a escala atómica de hasta 0.2 nanómetros por látice y 0.38 nanómetros punto a punto. Un MET también puede proporcionar patrones de difracción de puntos, anillos y puntos-anillos con los que se puede caracterizar estructuras cristalinas.

El microscopio utilizado para la caracterización de las nanofibras, genera un haz de electrones para visualizar un objeto. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. El haz de electrones es emitido por un filamento de Tungsteno o un cristal de Boro-Lantano, acelerado dichos electrones por un potencial que varia entre 10 y 1000 kV, pasando por una serie de lentes electromagnéticas para ser condensados, enfocados y finalmente proyectados sobre una pantalla fluorescente (figura 26) que convierte la imagen electrónica en imagen luminosa, como sucede con un televisor y se toma una fotografía de la imagen (llamada micrografía). Todo el proceso se lleva a cabo en el vacío. Las partes principales de un microscopio electrónico son: el cañón de electrones, el sistema de lentes y la pantalla fluorescente, estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío

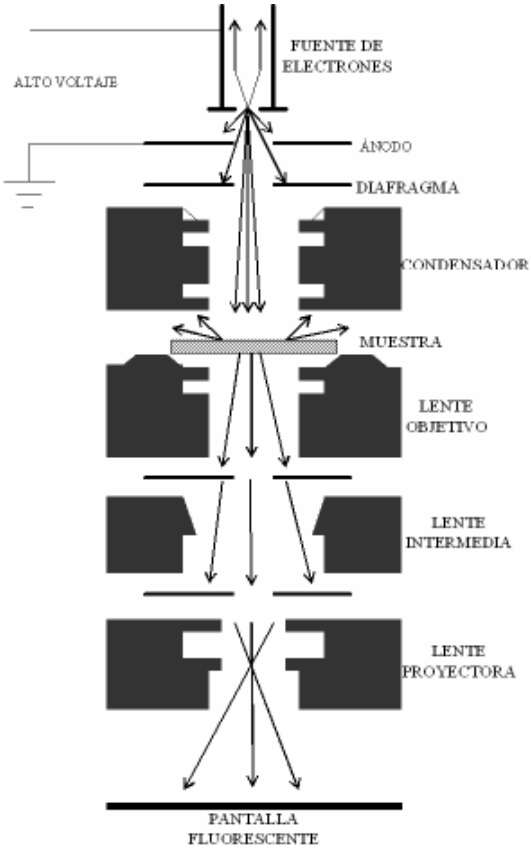


Figura 26. Esquema de un MET.

En la figura 27 se muestra la imagen del microscopio que utilizó para llevar a cabo el análisis de las muestras (JEOL modelo 2010) se uso un voltaje de aceleración de 400 kV y una longitud de cámara de 120 cm.



Figura 27. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010.

3.3 Preparación de las Muestras para MET

El producto obtenido en los electrodos del reactor se coloca en una rejilla de cobre cubierta con una membrana de carbono. La muestra fue previamente molida en un mortero para obtener polvo, una vez hecha polvo se procede a colocarla en alcohol iso-propílico y se somete 15 minutos al ultrasonido en un equipo marca Elma, modelo 9331 para homogenizar la muestra mediante baño ultrasónico, enseguida se deposita una gota en la rejilla y se deja secar 5 minutos, se introduce al microscopio y se realiza un vacío de aproximadamente 30 minutos para posteriormente realizar las micrografías.

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) o SEM por su acrónimo en ingles, es uno de los más versátiles instrumentos para hacer investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, tiene aumentos de X100,000 o más, y muy buena profundidad de campo, y tiene la cualidad de poder formar imágenes en 3D y proporcionarlas en un a pantalla de computadora.

Cuando se hace incidir un haz de electrones sobre una superficie de un sólido se produce radiación electromagnética de varios tipos (figura 28) debido con la respectiva presencia de: Fotones, Electrones Secundarios, Rayos X Característicos, Electrones Auger, Electrones Retrodispersados, Electrones Transmitidos, Electrones Difractados y Electrones Adsorbidos.

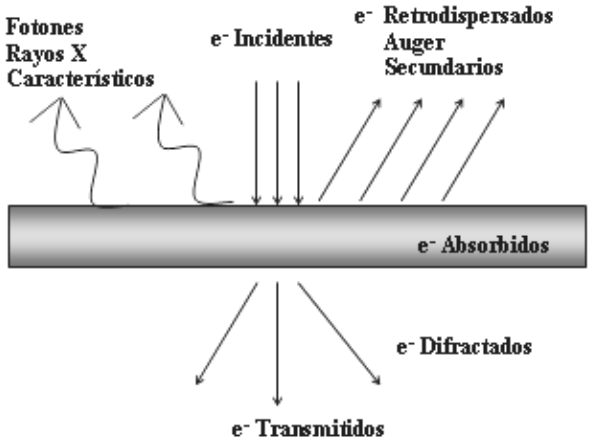


Figura 28. Electrones y radiación producida en una muestra debido a la incidencia de un haz electrónico.

Recolectando la información de esa radiación electromagnética con varios detectores, es posible obtener imágenes o análisis químicos del área en que incide el haz electrónico, este proceso también se realiza al vacío. La técnica más popular es la formación de imágenes usando los electrones secundarios (son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas). Por esta razón, poseen baja energía (50 eV) con ellos se puede observar topografías superficiales. El contraste se produce por efecto del número atómico y la orientación cristalina combinada con alta resolución. La imagen con electrones retrodispersados proporciona información topográfica con elevado contraste de las profundidades, pero, sacrificando resolución. El MEB pueden ampliar a 100 000 veces o más dependiendo del equipo. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto recorriendo la muestra con un haz electrónico muy concentra. Los electrones retrodispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas.

Un haz de electrones se genera en el arma de electrones, situada en la tapa de la columna. Este haz es atraído a través del ánodo, y es condensado por una lente magnética (condensador) y enfocada como punto muy fino en la muestra por la lente magnética objetiva (figura 29). Las bobinas de exploración se energizan (variando el voltaje producido por el generador de la exploración) y crean un campo magnético que desvíe la viga hacia adelante y hacia atrás en un patrón controlado. El voltaje que varía también se aplica a las bobinas alrededor del cuello del tubo de rayos catódicos (CRT) que produce un patrón de la luz desviado hacia adelante y hacia atrás en la superficie del CRT, El haz electrónico golpea la muestra, produciendo electrones secundarios de la muestra. Estos electrones son recogidos por un detector secundario o un detector de retrodispersión, convertidos a un voltaje, y amplificados. El voltaje amplificado se aplica a la rejilla de la CRT y causa la intensidad del punto de la luz al cambio. La imagen consiste en millares de puntos de intensidad que varía en la cara de una CRT que correspondan a la topografía de la muestra, es decir, explora o barre, por un periodo de tiempo determinado. El patrón de la desviación del haz electrónico es igual que el patrón de la desviación del punto de la luz en la CRT, eso significa que las interacciones ocurren dentro de la muestra y se detecta un

pixel en una CRT, el detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que se proyectada en un tubo de rayos catódicos, el haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra

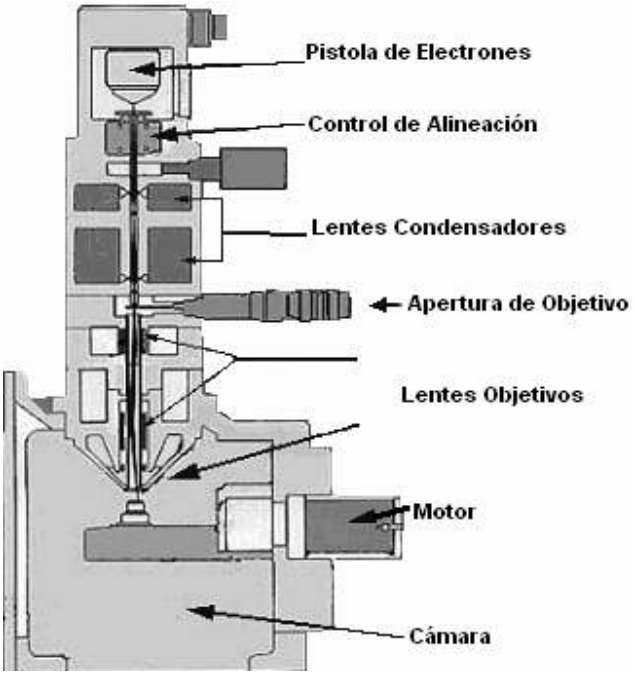


Figura 29. Esquema general de un MEB.

Con el uso del MEB es posible analizar, entre otras cosas, la morfología superficial de catalizadores, la adherencia fibra-matriz en polímeros, la morfología de tejidos u órgano animal y vegetal y el estudio de moléculas.

3.5 Preparación de las Muestras para el MEB

Para esta investigación se empleó el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5900LV (figura 30) equipado con microsonda marca OXFORD para análisis químico elemental semicuantitativo por técnica EDS. Este MEB es capaz de tratar muestras conductoras y no conductoras sin preparación previa, a las imágenes que proporciona este microscopio también se les designa como micrografías.



Figura 30. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV.

El depósito obtenido en los electrodos del reactor se pulveriza con un mortero y se coloca en alcohol iso-propilico, después de ello se coloca en un equipo de ultrasonido en un equipo marca Elma, modelo 9331 por homogenizar la muestra mediante baño ultrasónico durante 15 minutos. Una gota de esta muestra se coloca en el portamuestras de aluminio previamente pulido y se deja secar por 5 minutos. Una vez seca la gota, se le proporciona un recubrimiento de oro con un equipo Sputtering, Desk II, Denton Vacuum durante 120 segundos. El microscopio se opera a 30 minutos de vació en modo alto vacío (HV), a un voltaje de 20-25 kV, con aumentos desde 100X hasta 40 000X.

3.6 Espectrometría de Energía de Dispersión (EDS)

Los microscopios electrónicos de barrido están equipados con espectrómetros para realizar análisis químicos elementales, tales como los espectrómetros de de energía dispersión (EDS) o de pérdida de energía (EELS) entre otros, estos equipos pueden llevar directamente a la identificación de la composición del área irradiada por el haz de electrones. Tales dispositivos se basan en la Teoría de Bandas de los materiales.

Para el caso del EDS, la energía de los rayos X incidentes causa un cierto número de ionizaciones que crean un electrón de conducción por cada evento de ionización. Los electrones creados por cada fotón (rayos X) son casi instantáneamente capturados por efecto de un voltaje aplicado. Estos electrones son integrados por un amplificador de señales con salida de pulsos con una altura proporcional a la energía de l fotón que lo originó, estos pulsos de salida son medidos y contados por un analizador multicanal (AMC. Con estas señales se

construye un espectro de número de cuentas de rayos X contra energía de los rayos x y el espectro se puede desplegar en imagen o en impresión. El detector se mantiene a baja temperatura mediante nitrógeno líquido. Con este tipo de análisis no todos los elementos pueden ser analizados, para el caso del EDS utilizado, solo se puede analizar desde el carbono.

3.7 Análisis de Nanofibras de Carbono por Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X o DRX (XRD por su acrónimo en ingles) es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a su uso durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos. Es una técnica analítica "no destructiva" que suministra información acerca de la estructura cristalográfica, composición química y propiedades físicas de materiales y películas delgadas. La técnica se basa en la observación de la intensidad dispersada de un haz de rayos X que incide sobre una muestra como una función del ángulo incidente y del dispersado, la polarización y la longitud de onda (o energía). Si se hace pasar un haz de rayos X a través de un material cristalino, el haz llega en varias direcciones debido al ordenamiento de átomos y se produce una difracción del haz que da lugar a un patrón de intensidades que se interpreta aplicando la Ley de *Bragg*.

Al incidir los rayos X sobre un átomo interaccionan con sus electrones exteriores, éstos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia, los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente, es decir, se difractan (figura 31).

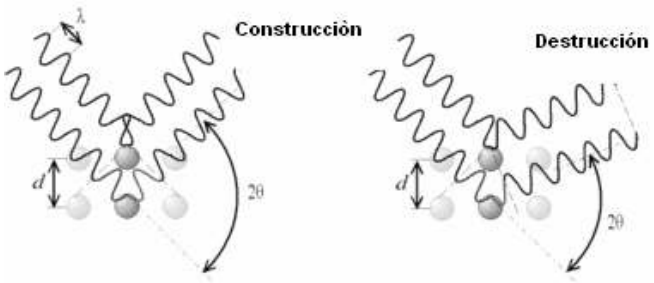


Figura 31. Difracción de Rayos X sobre un material cristalino.

Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella y los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a , esta condición se expresa en la ley de *Bragg*.

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

donde n es un entero, λ la longitud de onda de los rayos *X*, d es el espaciamiento interplanar y θ es el ángulo entre el rayo incidente y el dispersado. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los difractometros constan de un sistema para la producción de rayos X, un mecanismo para girar la muestra, normalmente de 10 a 100° para un ángulo doble, un detector que recibe los haces difractados y un contador que interpreta las intensidades de la radiación (figura 32), las cuales se grafican contra el ángulo para obtener un espectro del material.

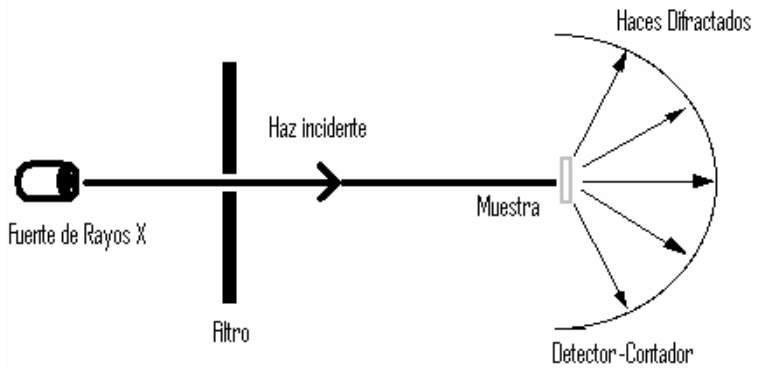


Figura 32. Diagrama de las partes básicas de un de un DRX.

El difractómetro utilizado para esta la caracterización e las nanoestructuras de carbono es marca siemens, modelo D5000 (figura 33). Dispone de una fuente de alto voltaje, un cátodo de cobre y un filtro de níquel para la producción de rayos X. Desde la computadora se controlan las condiciones de medida obteniéndose así el difractograma.



Figura 33. Difractómetro D500 Siemens.

3.8 Preparación de las Muestras para DRX

El producto se pulveriza, se coloca en el portamuestras de vidrio compactándolo y se introduce en el equipo, los parámetros para analizar la muestra están dadas a 40 kV y 30 mA y son: Angulo 2θ: 10° a 100° ; Step drive: 0.04/1s; Step time: 2/s y Range time: 38 min.

3.9 Espectrometría Raman

Otra técnica ampliamente usada en caracterización de nanoestructuras de carbono es la espectroscopia Raman y es quizá la técnica de caracterización más utilizada para estudiar nanoestructuras de carbono [235-238]. La espectroscopia Raman es un proceso resonante asociado con una transición óptica entre puntos en la densidad de estados electrónica *1-d*, el diámetro y la naturaleza metálica (o semiconductora) de las nanoestructuras determinan la energía de transición óptica permitida y, por lo tanto, esta característica es usada para determinar el diámetro y la naturaleza de nanoestructuras de carbono.

La espectroscopia Raman es una técnica usada en física de material condensada y química para estudiar modos vibracionales y rotacionales en un sistema [239]. Un espectrómetro Raman hace uso de la dispersión inelástica, o la dispersión Raman de la luz monocromática, generalmente de un láser en el visible, cerca de infrarrojo, o cerca del ultravioleta. La luz láser interactúa con los fonones y otras excitaciones en el sistema, dando por resultado la energía de los fotones del láser que son cambiados hacia arriba o abajo. El cambio en energía da información sobre los modos del fonón en el sistema. La espectroscopia infrarroja proporciona

información similar, pero complementaria. En esta técnica, una muestra es iluminada con un haz de luz láser, la luz del punto iluminado se recibe con una lente y se envía a un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea del láser (debido a la dispersión *Rayleigh* elástica) se filtran hacia fuera y se dispersan sobre un detector que interpreta la intensidad y la longitud de onda.

Los espectrómetros de Raman utilizan típicamente rejillas de difracción holográficas y etapas múltiples de dispersión para alcanzar un alto grado de protección del láser, los detectores del CCD han hecho la adquisición espectral mucho más rápida. El efecto Raman ocurre cuando la luz que incide en una molécula la afecta e interactúa con la nube electrónica de los enlaces de esa molécula (figura 34). El fotón incidente excita uno de los electrones en un estado virtual. El Espectrómetro empleado en fue el un Thermo Nicolet Almega (figura 35).

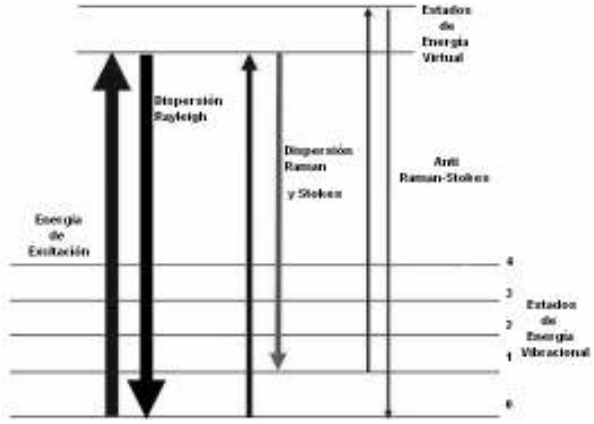


Figura 34. Energías Rayleigh y Raman.



Figura 35. Espectrómetro de dispersión Raman Thermo Nicolet-Almega.

Generalmente se utiliza un láser de potencia de excitación con longitud de onda de 600 nm y 900 nm a potencia de unos cuantos miliWatts para obtener picos característicos de nanoestructuras de carbono, particularmente de nanotubos y nanofibras, como los mostrados en la figura 36 [240].

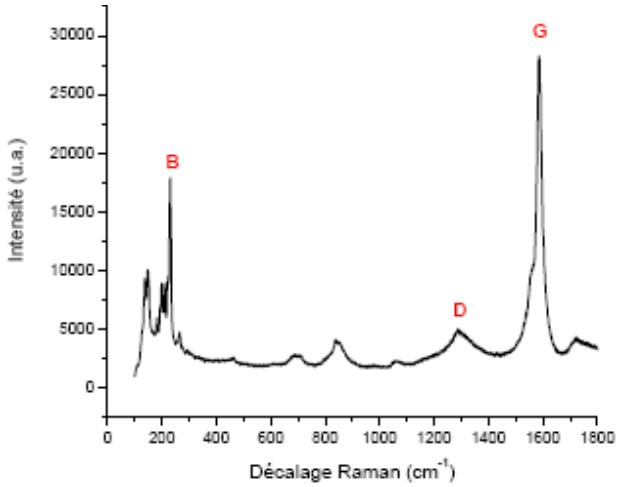


Figura 36. Espectro Raman típico de nanoestructuras de carbono [240].

En la figura 36 el pico G es atribuido la vibración longitudinal C-C de las capas de grafito e indica el grado de grafitización en las nanoestructuras de carbono, este pico se encuentra entre las longitudes de 1500 y 1600 cm-1 y precisamente de ahí deriva su nombre (Graphitic peak). El pico D (Disorder) es el pico relacionado al desorden, está situado entre 1200cm^{-1} y 1400cm^{-1} y esta es relacionado con la existencia de fragmentos de carbón amorfo, es decir, es el pico asociado a la estructura grafítica imperfecta en una nanoestructura de carbono y el pico B (entre 150-250 cm^{-1}) usualmente esta relacionado con el diámetro de la nanoestructura (radial Breathing mode).

En base al espectro Raman anterior, el principal criterio para determinar la calidad de las nanoestructuras de carbono [186,240] está esta dado por la ecuación

$$Q = \frac{D}{G}$$

donde Q es el parámetro de calidad Raman, D es la altura del pico del desorden, medida desde la referencia y G es la altura del grafítico medido desde la referencia. Los valores de Q se encuentran en un intervalo de 0.1 hasta 3.0 aproximadamente para nanotubos y nanofibras.

3.10 Preparación de las Muestras para Espectroscopia Raman

Las muestra optimizada únicamente se trituró hasta volverla un fino polvo con una masa de 200 mg y se depositó directamente en el espectrómetro.

3.11 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, su fracción de componentes volátiles, el comportamiento de la desorción, de moléculas líquidas o gaseosas en un material sólido, para estimar la energía de activación de la deserción (descomposición) vía reacciones químicas durante el proceso de calentamiento en una atmósfera controlada hasta altas temperaturas (típicamente hasta 1000°C). El análisis se lleva a cabo con un alto grado de precisión, Esto se lleva acabo por medio de la medición del cambio en peso de un material en función de la temperatura cuando éste es calentado, se puede calentar a temperatura constante, lineal o variable. Dichas mediciones se llevan acabo en una atmósfera de aire, nitrógeno u otros gases de arrastre inertes como el helio o argón. En algunas ocasiones la prueba se desarrolla en una atmósfera combinada de 1 a 5 % de O_2 en N_2 o He para retrasar la oxidación. El equipo utilizado comúnmente (figura 37) consiste de una balanza de alta precisión con un recipiente cargado con la muestra, la muestra es colocada en un horno pequeño eléctricamente calentado, y tiene conectados termopares para medir la temperatura con precisión. La atmósfera se purga con gases inertes para prevenir la oxidación u otras reacciones no deseadas. La computadora controla el proceso.

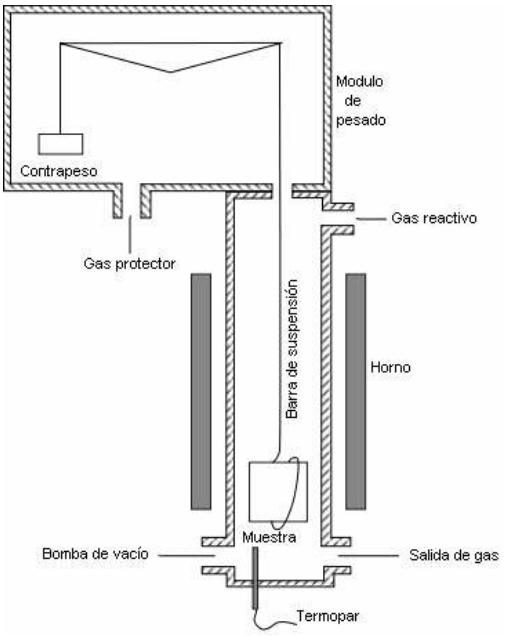


Figura 37. Esquema general de un TGA.

Los equipos de TGA suelen dividirse en dos grupos generales: de balanza horizontal y vertical. Para este trabajo se usó el TGA92 de TA Instruments, con un análisis desarrollado en una atmósfera de nitrógeno a 50 ml/min y una rampa lineal de temperatura de 10°C/min. con una constante de calibración de 1. Los equipos TGA proporcionan parámetros de masa de la muestra inicial, masa final, temperatura inicial, temperatura final y carbón amorfo, grafito, materiales del portamuestras, contaminantes ambientales y, por supuesto, el contaminante tóxico que anexamos (óxido de nitrógeno NO).

Una curva de termogravimétria simple muestra un grafico de temperatura contra pérdida de peso (designada como TGA) y otra de la derivada de la perdida de peso respecto ala temperatura (llamada DTGA) por separado o juntas. Debido a que muchas curvas de cambio de peso contra cambio de temperatura son muy similares, la curva de perdida de peso puede requerir una transformación antes de interpretar sus resultados. Una derivada de la curva de perdida de peso puede ser usada para analizar los puntos críticos de la curva, por ejemplo, el punto en el cual la perdida de peso es más aparente os significativa, aunque también se puede requerir de una deconvolución de los picos traslapados.

Las figuras 39 y 40 muestran los picos a los cuales de velocidad de pérdida de peso es máxima. Además de la masa residual M_{res} (o ceniza), la temperatura de oxidación se define como $T_o = T_m / dT_{máx}$ y representa el punto de perdida de peso es mas evidente. La figura 38 también muestra un grafico de la derivada de pérdida de peso respecto a la temperatura (DTGA).

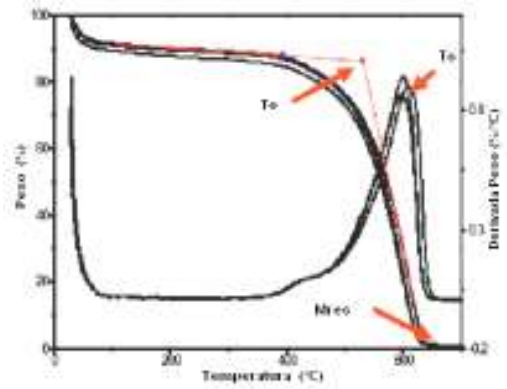


Figura 38. Curva de análisis termogravimétrico para un nanotubo purificado.

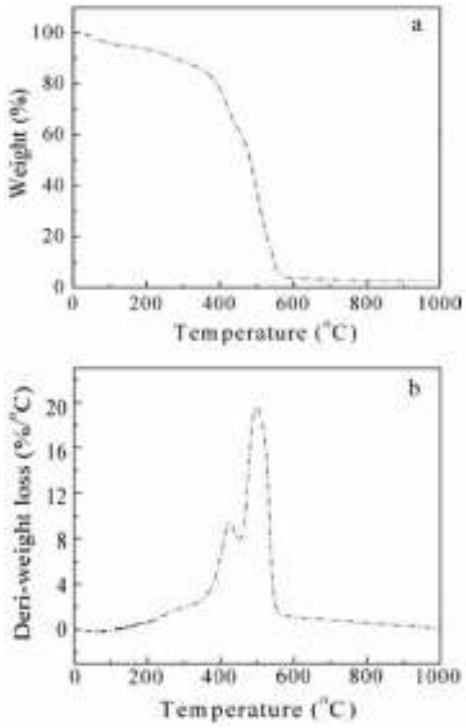


Figura 39. TGA y DTGA para un SWCNT purificado [241]

La figura 39 es la representación típica de un TGA y DTGA de un nanotubo de una sola pared sintetizado por CVD y purificado [241]. Varios autores realizaron análisis TGA y TPD para nanoestructuras de carbono [242-246] observando comportamientos similares.

3.12 Reactor y Sistema de Crecimiento de Nanofibras de Carbono

El crecimiento de las nanofibras usadas en este trabajo se llevó a cabo mediante una descarga de arco Glow a alta frecuencia. El campo eléctrico alternante producido por la corriente de ac a través de los electrodos y la temperatura generada durante el proceso Glow del plasma proveen la energía y la dinámica necesarias para la disociación del carbono proveniente de una fuente de hidrocarburo (gas precursor) que en el experimento fue de metano y que se encuentra en una atmósfera inerte de Helio-Metano (CH_4 + He) las partículas catalizadoras de transición están conformadas por una mezcla de Níquel e Itrio (Ni-Y).

Durante el proceso una aglomeración de partículas toma lugar en el interelectrodo (GAP) este efecto ha sido observado por varios autores [247,248] encontrando que las partículas que fluye a través del GAP dependen del campo eléctrico alternante, la intensidad del campo, la fuerza gravitacional y las fuerzas de fricción actuando en una ecuación *Newtoniana*. La amplitud de oscilación disminuye cuando se incrementa la frecuencia en el vector de campo eléctrico, por esa razón, altas frecuencias son más apropiadas porque bajas amplitudes de partículas oscilantes resultan en baja probabilidad de su precipitación hacia los electrodos, y entonces, poco consumo de potencia es necesario para lograr la sublimación del carbón.

La conversión de nanofibras por la técnica de descarga de arco de dc y láser son muy eficientes, pero, el consumo de energía para vaporizar el carbón, se convierte en su desventaja principal. Para atomizar una mol de grafito se requieren 716.6 kJ de energía mientras que para el metano en una descarga de plasma es de solo 80 kJ/mol. [186].

Las nanofibras utilizadas en este trabajo fueron obtenidas por el método de Síntesis por descarga de arco Glow a alta frecuencia [186], las nanoestructuras se producen en un reactor de acero inoxidable con tubo de cuarzo (figura 40) que contiene dos electrodos de grafito conectados a una fuente de alto voltaje y alta frecuencia (del orden de KHz)

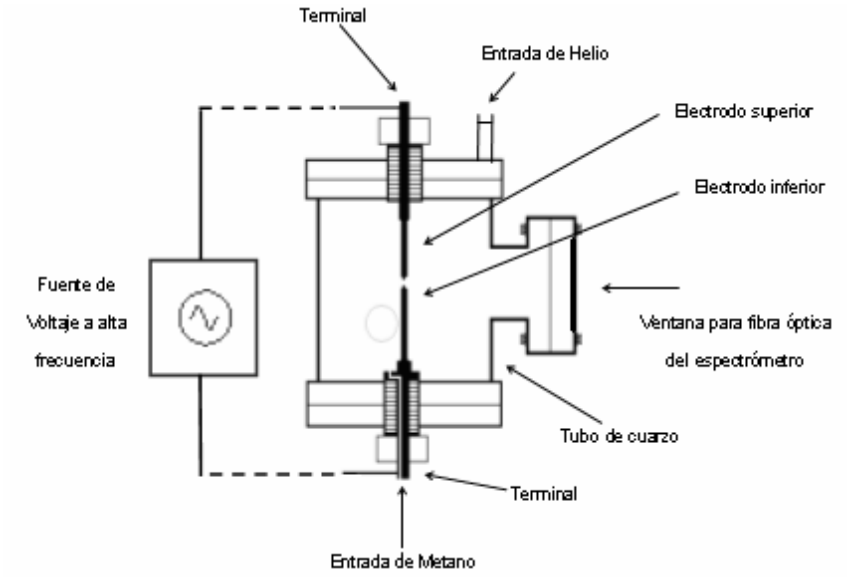


Figura 40. Reactor para producción de nanofibras de carbono por arco Glow a alta frecuencia.

El reactor produce una descarga de arco utilizando corriente alterna a altas frecuencias y fue diseñado y construido en el laboratorio de aplicaciones de plasma (LAP) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) *exprofeso* para producir nanoestructuras de carbono. La descarga del plasma fue generada por un convertidor de alta frecuencia resonante [249] que consiste de una fuente de cd, un oscilador con driver, un inversor resonante y un dispositivo para proporcionar carga capacitiva-inductiva. La corriente de ac puede ser ajustada desde 10 mA hasta más de 1 Amper pico-pico, con un voltaje de hasta 1000 $V_{p\text{-}p}$. La fuente de poder fue construida en el laboratorio y los osciloscopios empleados fueron: Tektronix THS710A y FLUKE 105B.

Antes de comenzar la síntesis, el reactor se somete a presión de vacío mediante una bomba de vacío PFEIFFER modelo D-35614 que es controlada con un intervalo de servicio de -80kPa hasta una presión atmosférica local y la presión se monitorea con un manómetro UNION CARBIDE SG6336. El reactor tiene una ventana especial para poder llevar a cabo espectroscopia por emisión óptica (OES) mediante una fibra óptica acoplada a un sistema mecánico de guía. Cada electrodo tiene una longitud de 5 cm y un diámetro de 8mm. El electrodo inferior contiene un barreno de 3mm de diámetro por 5 de profundidad donde esta contenido una mezcla de catalizadores (Níquel-Ytrio) y grafito en polvo.

Experimentos anteriores realizados por Pacheco y colaboradores [186] mostraron la producción de fibras de carbono de algunos nanometros con una mezcla de 34%at.Ni/10.32%at.Y/55.68%at.C. Las condiciones de operación fueron ajustadas para tener un GAP constante de 5 mm. a 42 kHz de frecuencia y una potencia de 360W. Los plasmas producidos por descargas de corriente alterna de alta frecuencia están caracterizados por la repetición de pulsos cortos de corriente, cada que se tiene un cruce por cero, el plasma no llega a extinguirse ya que la energía consumida por la descarga de arco se toma de un sistema resonante (que en el ciclo anterior almacenó la energía superficial para sostener el plasma) de tal manera que sigue el ciclo pueda inicializar con el plasma encendido. Además, cuando este tipo de plasma es generado por alta corriente es ionizado en mayor magnitud, pues los campos eléctricos generados actúan primordialmente sobre las partículas más ligeras y provocan una temperatura mayor en los electrones que en el resto de las partículas pesadas; este efecto es más importante que en los plasmas de arco de corriente directa (dc), dado que en estos últimos, los campos eléctricos generados son menos intensos dada la elevada conductividad del plasma.

La construcción del reactor se llevó a cabo con materiales propios del laboratorio, el cual esta estructurado en dos partes: la primera de acero inoxidable y una segunda de vidrio o cuarzo y las varillas de soporte de los electrodos son de cobre. El reactor esta conectado a una bomba de vacío, el sistema trabaja a una presión de vacío que se mide con un manómetro desmontable (figura 41).



Figura 41. Reactor utilizado para producción de nanofibras de carbono.

La síntesis y caracterización de NEC en el reactor de ac con altas frecuencias se llevó a cabo siguiendo un proceso determinado. El flujo de helio 1 l/min fue usado para generar el plasma.

El procedimiento experimental detallado para producir las nanofibras de carbono fue el siguiente:

1. Planteamiento de condiciones de composición de catalizador que favorezcan el crecimiento de NFC.
2. Preparación del catalizador y equipos necesarios bajo condiciones adecuadas.
3. Generación de vacío en el reactor.
4. Inicio de inyección de gas inerte (Helio) y gas que contenga carbono (metano).
5. Formación de un plasma estable en régimen Glow y arco con corriente de ac de alta frecuencia.
6. Inicio de inyección de gas que contenga carbono (metano).
7. Registro de condiciones experimentales.
8. Recolección de hollín depositado en los electrodos y en paredes del reactor. Limpieza y recolección del producto recolectado para realizar la caracterización mediante estudios de MET, MEB, EDS, DRX y Raman.
9. Repetición del proceso y discusión de resultados obtenidos hasta establecer las condiciones óptimas de operación.

Cuando el voltaje y la corriente están en resonancia, la potencia se maximiza produciendo una descarga luminiscente y posteriormente una descarga de arco. Durante el proceso de éste último plasma se hace pasar un flujo de metano para producir una atmósfera de carbono. Durante la descarga eléctrica el producto se va acumulando en los extremos de los electrodos, en las paredes y parte superior del reactor. El sistema completo usado se muestra en la figura 42.



Figura 42. Sistema completo utilizado en el LAP para el crecimiento de nanofibras de carbono.

3.13 Putificación de las Nanofibras de Carbono

El producto obtenido esta conformado por nanofibras de carbono que contienen impurezas como las nanopartículas de catalizador (Níquel e Ytrio) y la mayoría se congrega en uno de los electrodos en forma sólida, también contiene carbón amorfo, grafito y otras impurezas propias derivadas de los materiales de construcción del reactor, la producción del plasma y la manipulación, sin olvidar el ambiente. Sin embargo, se deben conocer las condiciones óptimas para obtener las fibras con mejor calidad y cantidad posibles con la menor presencia de carbono amorfo y grafito y con estructuras mayormente simétricas y tubulares. Por tal motivo, las nanofibras deben someterse a una purificación que consiste básicamente en un tratamiento con tolueno. Aunado a ello se les da un tratamiento posterior con calentamiento a alta temperatura, sin embargo, este proceso puede modificar la estructura de las fibras [250] pero en este trabajo no se llevó calentamiento posterior.

Para homogeneizar la muestra optimizada de nanofibras obtenida en el LAP se mezclaron con alcohol isopropilico y se colocó en un equipo de ultrasonido durante 15 minutos a 25ºC, previa introducción de las mismas en tolueno en un lapso de 48 horaspara su purificación.

3.14 Equipo Experimental para la Contaminación

Se utilizó una cámara construida en el laboratorio para contaminar las nanofibras, el dispositivo consiste en una cámara de tubo de cuarzo con diámetro exterior de 60mm y de 5mm de espesor. La cámara esta sellada con tornillos y arosellos para evitar que el aire ambiental ingrese y los gases contaminantes salgan, tiene dos conexiones, una para llevar a cabo el vacío y otra para inyectar el gas contaminante (NO_2).

Asimismo, un manómetro y un flujómetro están conectados al equipo para registrar la presión y la masa de gas contaminante que ingresan a la cámara. Después de obtener el producto y determinar mediante caracterización que es de buena calidad, se procede a almacenarlo en viales sellados, las muestras se colocan dentro de la cámara, se genera vació en la cámara y se introduce el gas contaminante hasta que la cámara llegue a la presión atmosférica, este gas contaminante se mantiene por 48 horas y se llevó al termogravímetro para medir su capacidad de adsorción y calcular su energía de activación de adsorción. La figura 43 muestra una fotografía de la cámara de contaminación.

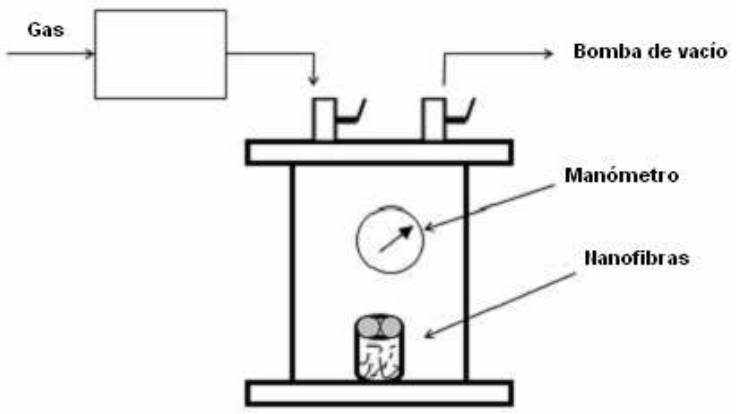


Figura 43. Cámara para contaminación de nanofibras.

C a p í t u l o 4

Síntesis y Caracterización del Producto

4.1 Pruebas de Optimización

Para determinar las mejores condiciones posibles de crecimiento de nanofibras de carbono en el reactor y con ello optimizar la síntesis de nanoestruturas de carbono, se realizaron pruebas variando la concentración de los catalizadores y el tipo de material de los electrodos. Además de la presión de vacío y el flujo de metano, colocando el catalizador Ni/Y/C en las barras de grafito se procede a generar la descarga de plasma efectuando primero una descarga luminiscente (calentamiento de los catalizadores) para después pasar a un arco eléctrico. Como producto se obtienen delgados hilos de carbono presentes al finalizar la prueba que se acumulan en las puntas de los electrodos como se puede ver en las puntas de los electrodos de grafito de la figura 45 que están encerrados dentro de los rectángulos. El depósito en los electrodos se recolecta así como el producto restante en el reactor. También se variaron el flujo de helio y el de metano a diferentes presiones de vacío.

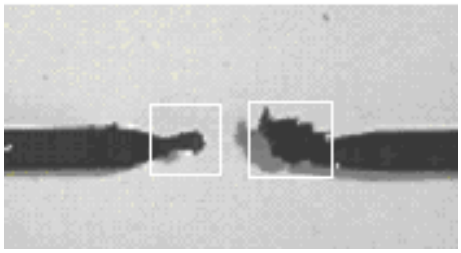


Figura 44. Producto obtenido en la síntesis.

Se llevaron a cabo 28 pruebas con distintas concentraciones, las cuales fueron analizadas en el MEB, MET, DRX, EDS y Raman. Además se hicieron análisis de Termogravimetría para las fibras encontradas con las condiciones óptimas. Las condiciones más óptimas para producir nanofibras de carbono en nuestro sistema se encuentran el la tabla 3 y el criterio utilizado para determinar la optimización fueron las técnicas de caracterización MET, MEB, DRX y espectrometría Raman que se explican enseguida.

Tabla 3. Condiciones experimentales de la prueba que mejor nanofibras produjo (optimizada).

Catalizadores Y Carbono de la Mezcla:	Ni (nickel)→ 34% at. Y (ytrio) → 10.32 % at. C (grafito) → 55.68 % at.	Ni en polvo ~ 3 micrón, 99.7% Y polvo ~99.9 % Grafito en polvo ~ 99%
Presión en el interior del reactor:	560 mmHg	
Cantidad de mezcla catalítica introducida al electrodo:	49 mg	
Gas hidrocarburo precursor:	CH_4 (Metano)	Comprimido (Infra)
Atmósfera inerte:	He	Comprimido (Infra)
Tiempo en plasma Glow y arco:	11 min. / 5 min.	
Frecuencia de la fuente de potencia:	42.30 kHz	
Corriente de la fuente (en Glow):	0.60 A	
Voltaje de la fuente (en Glow):	700 V	
Potencia:	360 W	
Corriente de la fuente (en arco):	1.00 A	
Gas para plasma	He	Comprimido (Infra)
Temperatura del plasma:	-----	Ver Anexo 1

4.2 Resultados de las Muestras para TEM

Comparando las micrografías obtenidas en el reactor se encontró que las más parecidas a las publicadas por otros autores son las de la figura 45a, las cuales esta compuesta mayoritariamente de nanofibras de carbono similares a las obtenidos por *Boskovic et. al*. [251] en la figura 45b y *De Chen et. al* [252] en la figura 45c como lo puede apreciar en la figura 46b y 46c. Algunas nanofibras tienen terminaciones abiertas anulares, mientras que otras están cerradas.

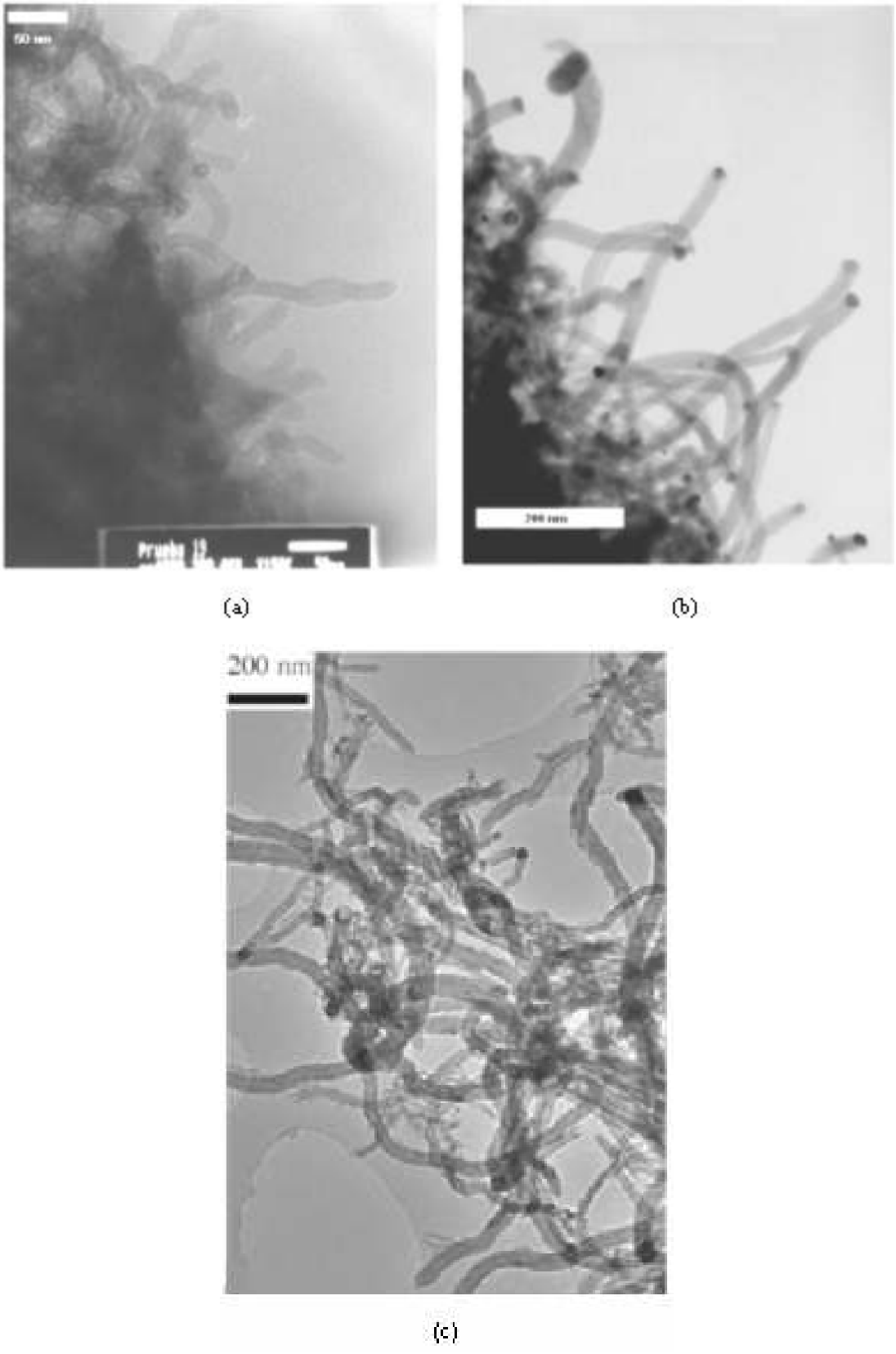


Figura 45. Micrografías MET para nanofibras de carbono (a) obtenidas en el laboratorio, (b) reportadas por *Boskovic et. al*. [251] y *De Chen et. al* [252].

Para conocer las dimensiones de las nanofibras se tomaron los diámetros de tres micrografías de nanofibras optimizadas y se obtuvo un promedio de diámetros entre todas las fibras. De la misma forma, se llevó a cabo una ampliación sobre una de las nanofibras para obtener la micrografía de la figura 46.

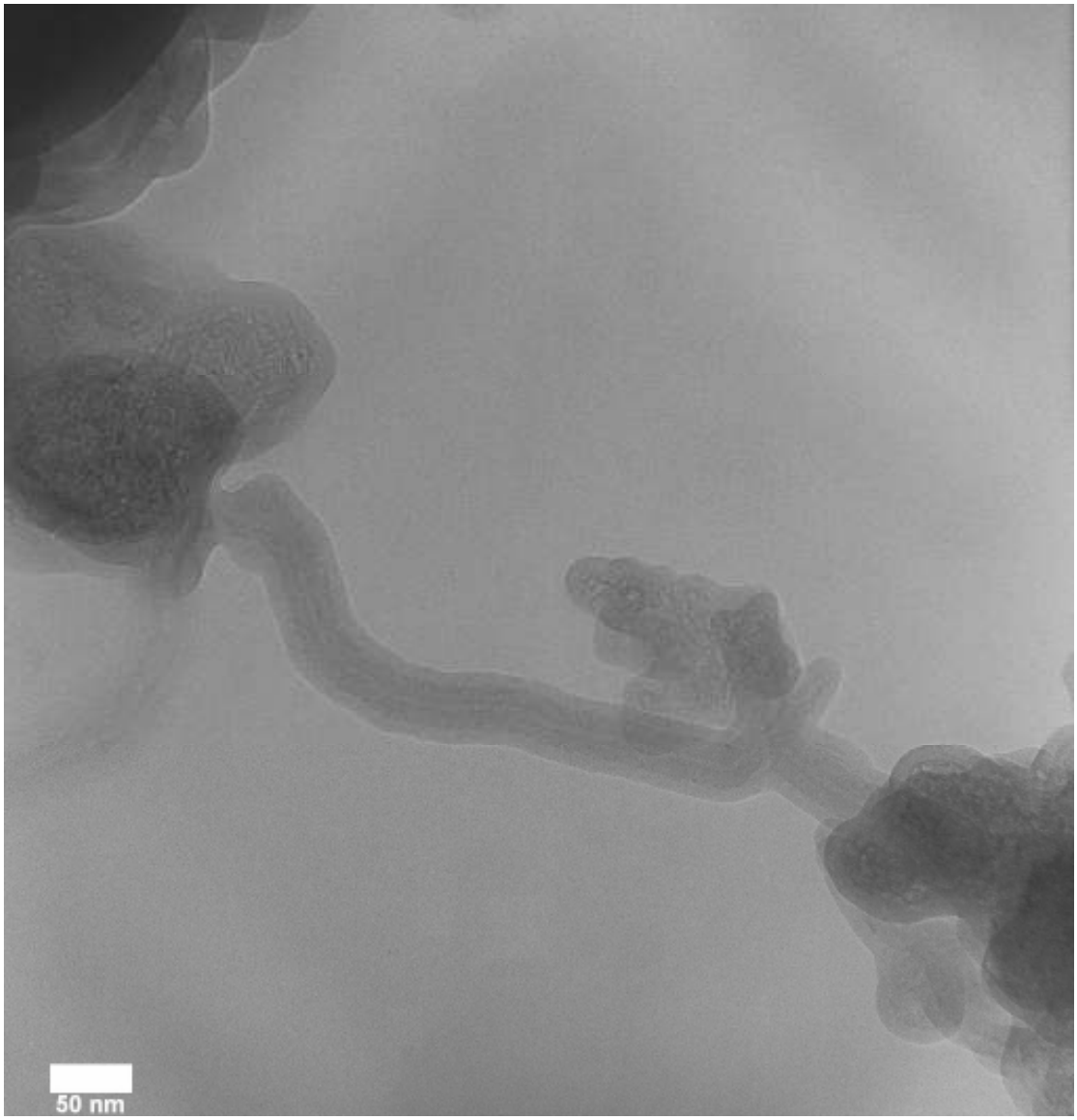


Figura 46. Micrografía MET para una nanofibra optimizada aislada.

El diámetro de la fibra se aprecia en la figura 47. Sin considerar el carbón amorfo es de 45 nm. De igual manera, se tomaron algunas micrografías con alta resolución del producto con una morfología huecas de tipo bambú (figura 48) que consisten de conos apilados y su análisis elemental con un 98.31 % peso de carbono y 1.69 % peso de itrio.

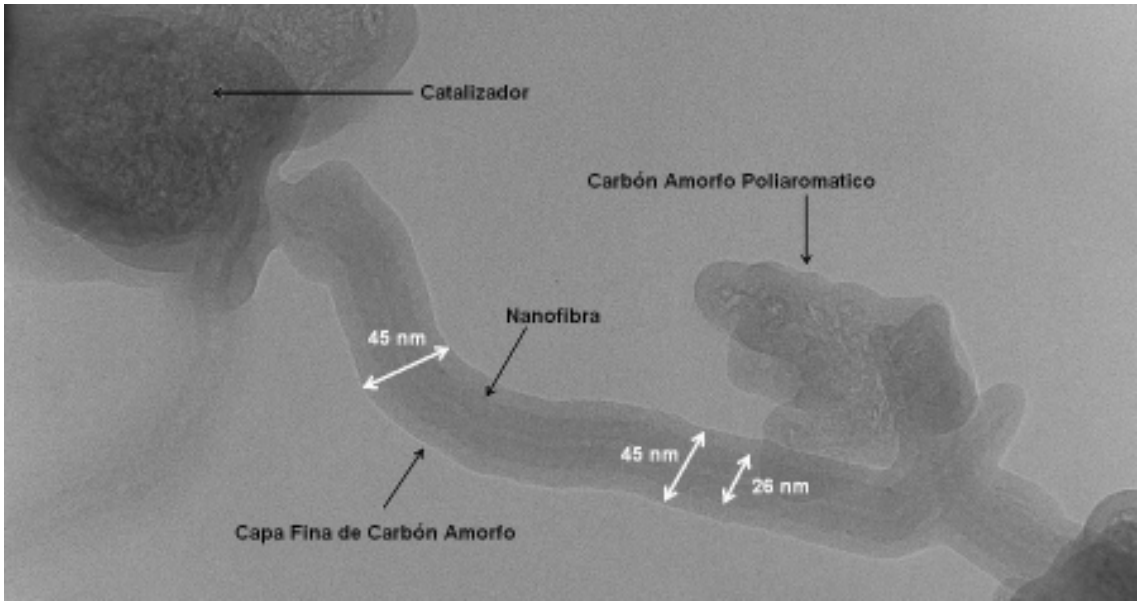


Figura 47. Micrografía TEM de un segmento de nanofibra optimizada.

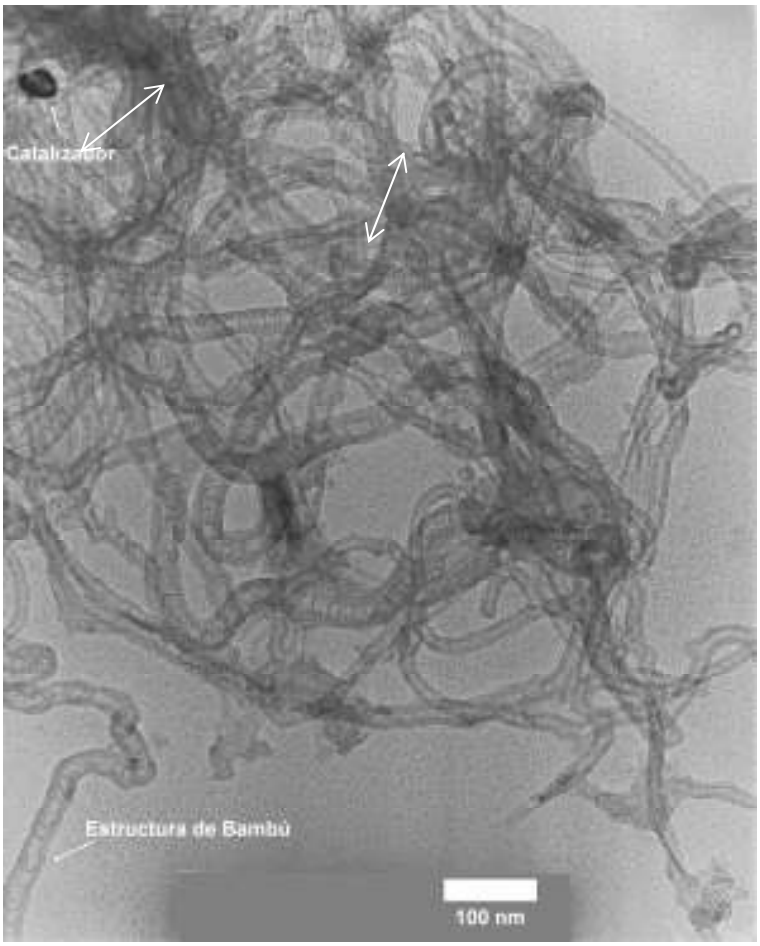


Figura 48. Nanofibra de carbono tipo bambú.

4.3 Resultados de las muestras para MEB

Las nanofibras de carbono antes de ser llevadas al MET se observaron en el MEB para saber si existen o no nanoestructuras de carbono y de qué tipo. En la figura 49 se muestra un parecido entre las nanofibras que aparecen en algunos artículos de investigación como los de *Pham-Huu et. al*. [253] mostrado en la figura 49a. y las producidas en el LAP (figura 49b).

Se midieron los diámetros de las nanofibras mediante este mismo microscopio y se obtuvieron diámetros externos que varían entre 30 y 200 nm.

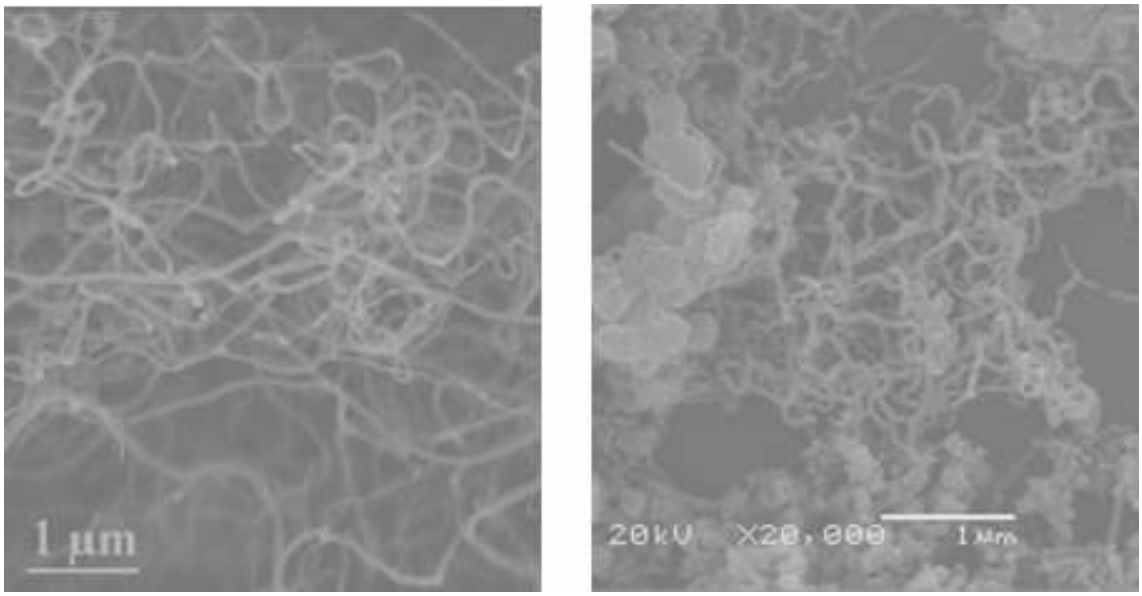
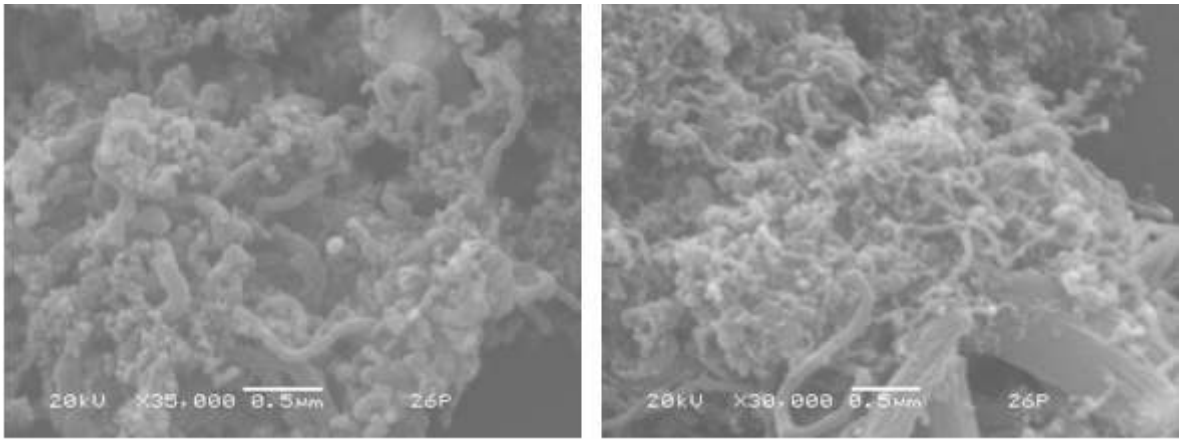


Figura 49. Micrografía MEB (a) publicada por *Pham-Huu et. al* [253] y (b) sintetizadas en el LAP.

Un tratamiento posterior en solución de tolueno durante 24 horas indica que la muestra se purifica, aumentando el número de fibras en una región dada, el producto final tiene menos carbón amorfo y grafito (figura 50a y 50b).



(a) (b)

Figura 50. Imágenes del MEB de fibras de carbono (a) sin tolueno y (b) con tolueno.

El MEB también mostró la morfología de dos tipos de nanofibras: una en forma de trenza y otra lisa con diámetros de alrededor 250 nanómetros (Figura 51).

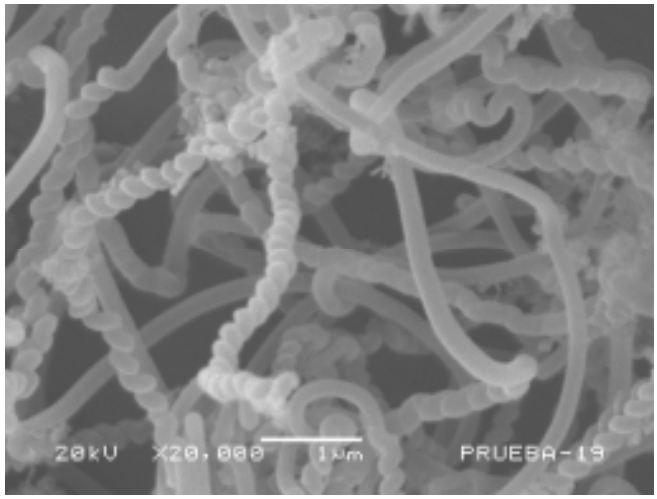


Figura 51. Imagen MEB nanofibras de forma de trenza y nanorod.

4.4 Resultados del EDS

Para las NFC se obtuvo una composición que contiene cobre el cual proviene de la manipulación de la muestra, las terminales que sujetan a los electrodos en tapas del reactor, el portamuestras y la producción del plasma. La tabla 4 proporciona el análisis original del EDS generado en el MEB.

Tabla 4. Composición de la nanofibra realizada con EDS.

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	***97.2293258***	***99.3535474***
Cu	2.7706742	0.6464526

4.5 Resultados de las muestras para DRX

La cantidad de nanofibras de carbón relativamente alta se corrobora con el análisis por difracción de rayos X. Se llevaron a tres pruebas de XRD: una para el catalizador y otras para nanofibras a distintas potencias eléctricas para la obtención del plasma. La figura 52 muestra los patrones de difracción sobrepuestos. Par el catalizador-grafito demuestra una estructura rica en cristales. Las otras dos pruebas La se desarrollaron a 158 W y 360 W.

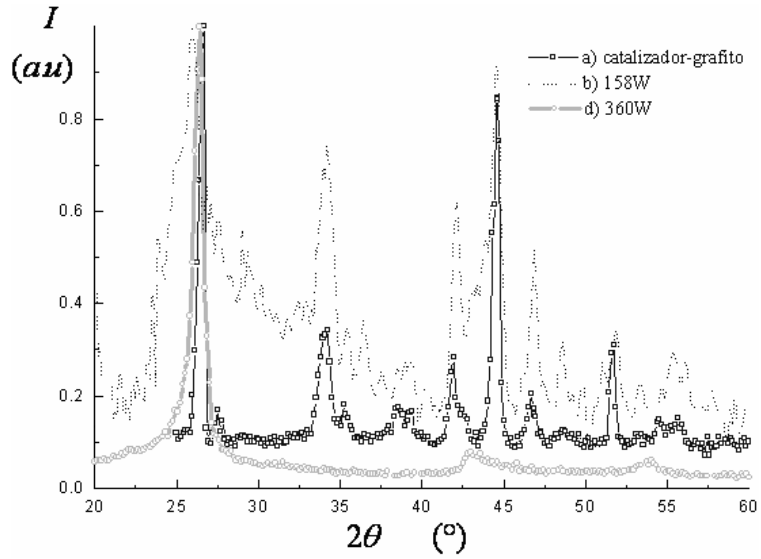


Figura 52. Patrones de difracción para la mezcla catalizador-grafito y nanofibras de carbono a distintas potencias de plasma.

El difractograma de las NFC optimizadas fue el que se observa en la figura 53, en ella se muestran también los planos cristalográficos del nanomaterial.

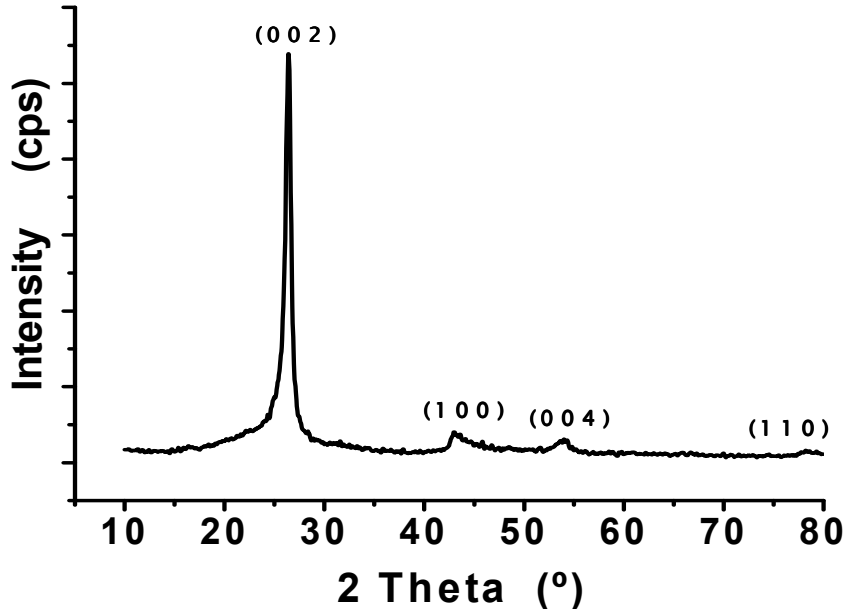


Figura 53. Patrones de difracción para nanofibras obtenidas en el LAP.

El patrón de difracción de rayos X de la figura 53 muestra una estructura con cuatro picos definidos, que representan los planos (002), (100), (004), (110) análogos a los primeros picos del patrón de DRX del grafito planar hexagonal, que lo cual indica que las nanofibras están compuestas de una estructura grafítica de corto alcance [254,255]. Los picos más intensos son el (002) y el (100) respectivamente y están cercanos a 26.37° y 43° en el sistema 2θ, Respecto al ángulo 2θ=26.37°, éste corresponde a un intervalo de diámetros exteriores para nanofibras de 70 a 100 nm. [256] tal como lo indicaban las mediciones del MEB y corresponde a un espaciamiento interplanar d_{002} símil al de otros autores [257] que se basa en la celda unitaria hexagonal del grafito, la distancia interplanar principal calculada desde al pico máximo corresponde a un espaciamiento interplanar de 3.38 Angstroms. El ancho de los picos (100), (004), (110) refleja un mediano desorden de las capas de grafito en las NFC. Los resultados muestran similitud con los de *Wei Xia et. al*. [254] tal como se aprecia en la figura 54 y son cercanos a los de *Ju Yan et. al*. [258], inclusive, son comparables a los de *Danilov et. al*. [259].

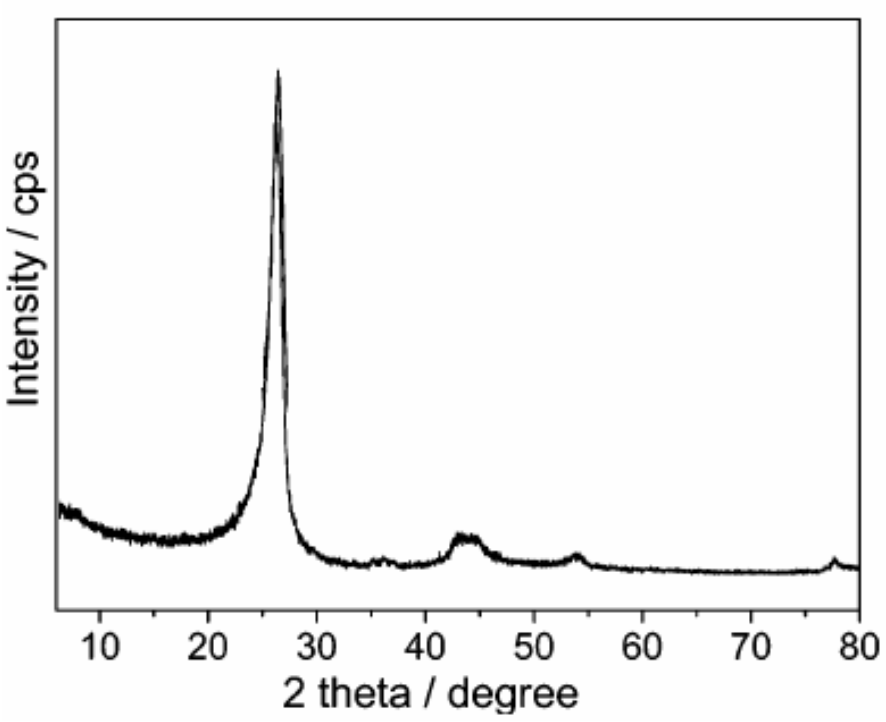


Figura 54. Patrones de difracción para nanofibras reportadas por *W. Xia* [254]

4.6 Resultados de las Muestras para la Espectroscopia Raman

Para soportar los análisis obtenidos por MET, MEB y DRX fue aplicada esta cuarta técnica. La figura 55 es el espectro Raman obtenido para las NFC en el intervalo de 800-1800 cm^{-1}, tiene las tres formas de pico características de las nanoestructuras de carbono con el pico *D* en 1336 cm^{-1} y *G* en 1585 cm^{-1} los cuales son como los calculados para *J. Yu et al* (1349 and 1584 cm^{-1}), Boskovic *et. al*. (1321cm^{-1} 1599cm^{-1}) [261] (figura 256) y *Byung-Hwan Ryu et. al.* (1350 cm^{-1} y 1595 cm^{-1}) entre otros [260-262]. Algunos valores de relación G/D se dan en la tabla 5.

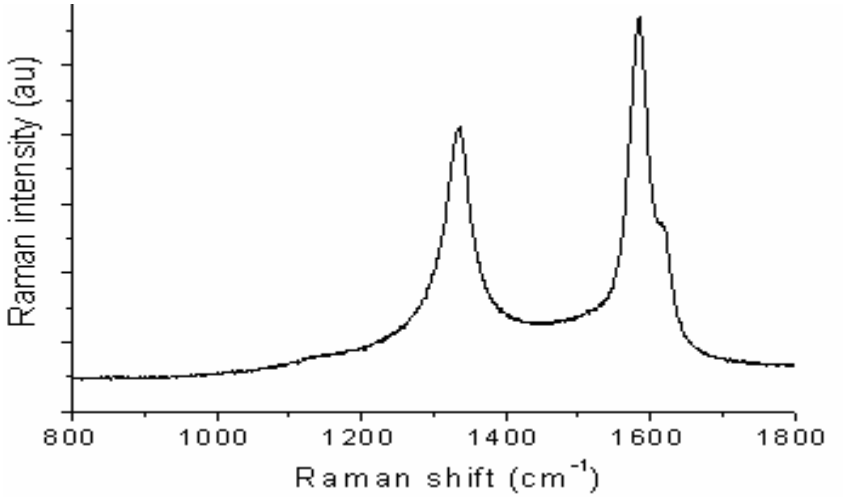


Figura 55. Espectro Raman obtenido en el LAP.

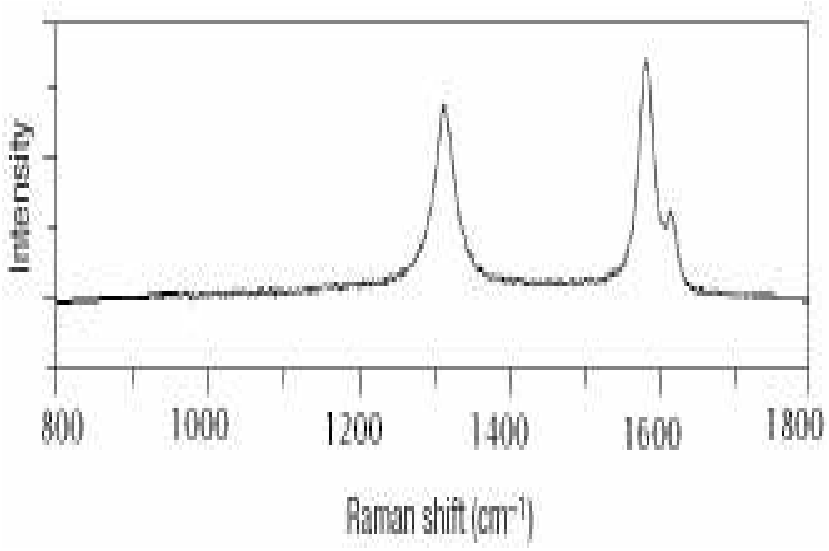


Figura 56. Espectro Raman publicado por *Boskovic et. al*. [261].

Tabla 5. Comparación de intensidades de calidad Q para nanotubos y nanofibras

$Q = \frac{D}{G}$	*T* (ºC)	*P* (Torr)	*Gas* C_nH_m	*Catalizador*	*Fuente de energía*	*Referencia*
1.3	600	760	CH_4	Ni	APG	[271]
1.2	600	760	CH_4	Ni	APG	[271]
1.3	500	760	CH_4	Ni/SiO_2	Térmica	[272]

1.2	700	760	C_2H_4	Ni	Térmica	[273]
1.4	800-900	760	C_2H_4	Co/Ni	Térmica	[274]
1.2-1.4	520	10	CH_4	Ni	Microondas	[275]
1.6	650	10	CH_4	Ni	Microondas	[276]
1.4	***	560	CH_4	Ni/Y	Plasma	En este trabajo

Con la figura 55, se calculó la relación *G/D* es de 1.4 respecto a la referencia y corresponde a valores similares obtenidos por algunos estudiosos del tema, consecuentemente, las nanofibras sintetizadas tienen buena calidad.

4.7 Análisis Termogravimétrico de las Nanofibras Optimizadas y Contaminadas con NO_2

El análisis termogravimétrico ATG (o TGA en ingles) es un tipo de prueba que se lleva a cabo a pequeñas muestras para determinar cambios de peso en relación a los cambios de temperatura, como se explicó en el capitulo 3.

4.8 Preparación de la Muestra para el TGA

La muestra de nanofibras optimizadas se tritura en un mortero hasta obtener polvo fino lo más homogéneo posible y se deposita en la cámara del termogravímetro. En la Tabla 6 se muestran las condiciones de operación.

Tabla 6. Condiciones de prueba para análisis de muestra en el TGA.

Masa inicial de la muestra:	7.7830 mg.
Masa final de la muestra:	7.19693 mg.
Velocidad de calentamiento:	10 °C/min.
Atmósfera:	Nitrogeno @ 50 ml/min.

Temperatura inicial:	17.5464 ºC.
Temperatura final:	852.1140 ºC.

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico simple de una muestra de nanofibras de carbono optimizadas (figura 57) en la curva es posible observar que la muestra empieza a perder peso desde los 32 °C que es atribuida a la presencia de alcohol isopropílico usado en la preparación de las nanofibras y al agua de la humedad ambiental y esta pérdida puede estar presente hasta temperaturas valores cercano a 150 °C.

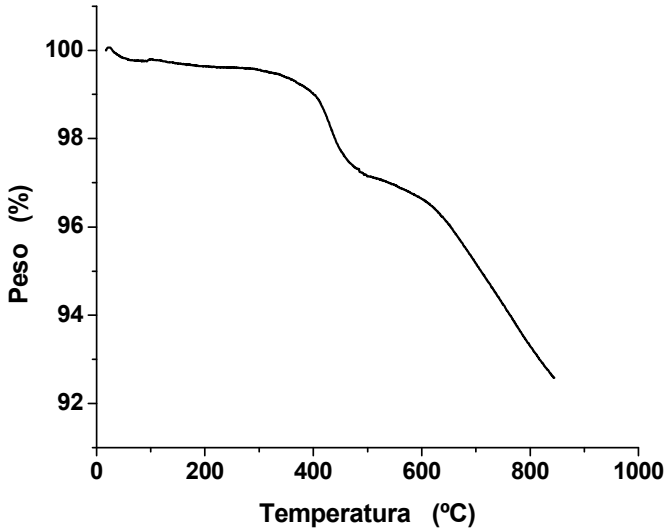


Figura 57. Curva Termogravimétrica de la muestra de nanofibras optimizadas.

También puede existir desorción de H_2 presente desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 150°C hasta los 500 °C. [263-264] debido a que en el proceso de síntesis se descompone el hidrocarburo CH_4 para obtener carbono para la formación de nanofibras y el hidrógeno liberado puede interactuar con la misma nanofibra una vez formada la misma. Resultados generados mediante computadora con la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) sugieren que existe una interacción entre el hidrógeno molecular y el enlace *C-C* independientemente de la morfología de la fibra [265]. La siguiente pérdida de peso significativa inicia en los 300°C ya que el carbón amorfo es oxidado desde 350°C-400°C hasta 500 °C [266-268]. Y finalmente, una pérdida excesiva de peso comienza a aparecer cerca de 500°C lo cual es característico de la oxidación del mismo carbón amorfo y nanopartículas del catalizador.

La pérdida de peso del carbón grafítico (cristalino) ocurre a temperaturas superiores a los 850 °C [269], sin embargo, el equipo no tiene la capacidad de realizar un análisis termogravimétrico para más de 860°C, pese a ello, se puede observar la tendencia de perder peso rápidamente. Las inflexiones en la curva termogravimétrica son debidas a la presencia de otras nanoestructuras de carbono, partículas de catalizador, carbón amorfo y partículas de impurezas.

4.9 Muestra Contaminada con NO_2

Una muestra de nanofibra fue contaminada durante 48 horas la nanofibra dentro de la cámara cerrada a una presión de 4 bar, con un gas compuesto de aire y 49.3 ppm de NO_2 . Después de ello se pulverizo la nueva muestra y se llevo al TGA, los resultados de dicho análisis TGA (representados con la curva punteada de la figura 58 bajo las condiciones mostradas en la tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de prueba para análisis de muestra contaminada en TGA.

Masa inicial de la muestra:	7.5650 mg.
Masa final de la muestra:	7.0738 mg.
Velocidad de calentamiento:	10 °C/min.
Atmósfera:	Nitrógeno @ 50 ml/min.
Temperatura inicial:	15.9726 ºC.
Temperatura final:	803.832 ºC.

La pérdida de masa total para la muestra sin contaminante fue de 7.53013% (0.58607 mg) y la máxima variación absoluta en peso respecto a la temperatura se encuentra a una temperatura de oxidación $T_o = 432.69\ ^{\circ}\mathrm{C}$ y corresponde a $\frac{d\%}{dT} = 0.03278\ \frac{\%}{^{\circ}\mathrm{C}}$. Otra variación máximas se presentó a 774.52ºC.

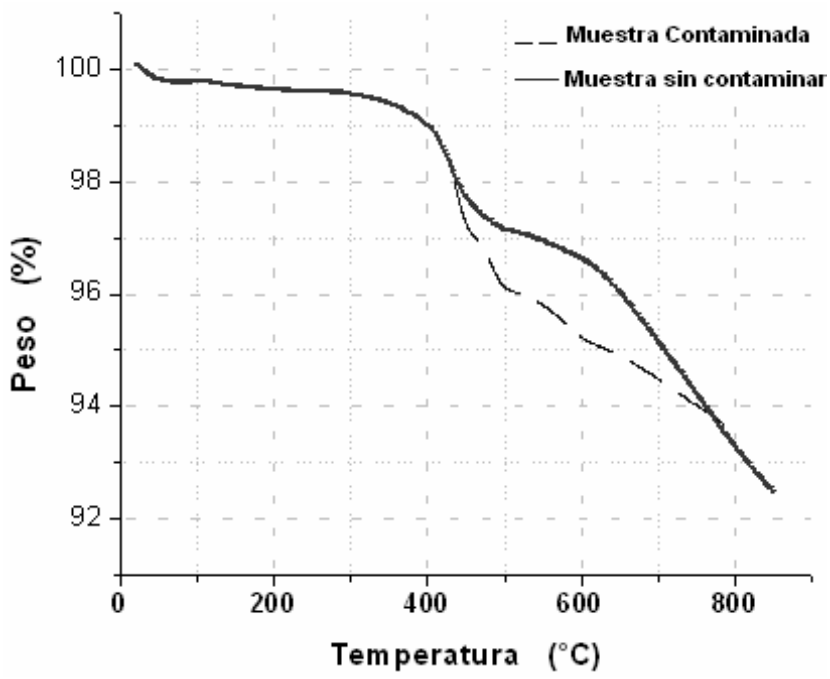


Figura 58. Comparativo de análisis TGA entre nanofibras contaminadas y sin contaminar.

Para la fibra sometida a dióxido de nitrógeno a presión se tienen pérdidas significativas como las que se presentaron antes de contaminar la muestra hasta los 350 °C, sin embargo, una pérdida importante comienza a aparecer a los 450 °C y, finalmente otra a los 500°C como en el caso de la muestra sin gas. La pérdida de peso a los 450 °C es posiblemente debida a la adsorción del NO_2 sobre las nanofibras y las impurezas de carbón amorfo. Estas nanofibras contaminadas experimentaron una pérdida de masa total de 0.4912 mg (6.49306%) y la máxima variación absoluta en peso respecto a la temperatura es casi la misma que en la fibra sin contaminar, presentándose a una temperatura de oxidación $T_o = 435.22\ ^{o}\mathrm{C}$. Otras variaciones máximas se presentaron a 484.25 ºC y 586.42 °C.

4.10 Cálculo de la Energía de Activación para la Muestra Optimizada

Utilizando los datos del TGA y el programa Origin 7.5 se ajustó la parte lineal $y = a + bx$ de la nanofibra sin contaminar. Los resultados se muestran en la tabla 8 y la grafica de la función ajustada se encuentra en la figura 59.

Tabla 8. Resultados de ajuste lineal para fibra optimizada..

Parámetro	Valor	Error
a:	-2.44867	0.0053
b:	-0.11609	9.4351E-4

r	SD	P
-0.99069	0.02144	<0.0001

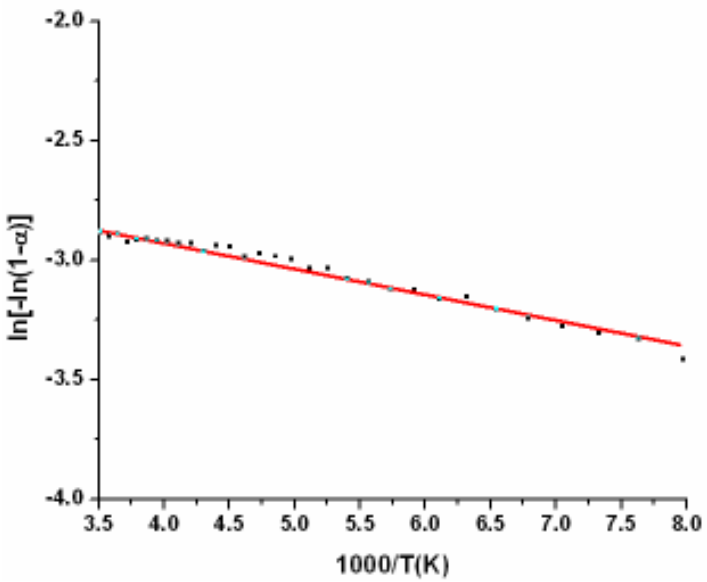


Figura 59. Ajuste lineal de ln[-ln(1-α)] vs 1000/*T* para la fibra optimizada.

La energía de activación de desorción es

$$E_a^{ads} = 9.6517 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

4.11 Cálculo de la Energía de Activación para la Muestra Optimizada Contaminada con NO_2

Para la nanofibra con NO_2 los resultados se muestran en la tabla 8 y la grafica de la función ajustada se encuentra en la figura 60.

Tabla 9. Resultados de ajuste lineal para fibra optimizada contaminada con NO_2.

Parámetro	Valor	Error
a:	-2.44867	0.0053
b:	-0.11609	9.4351E-4
r	SD	P
-0.99069	0.02144	<0.0001

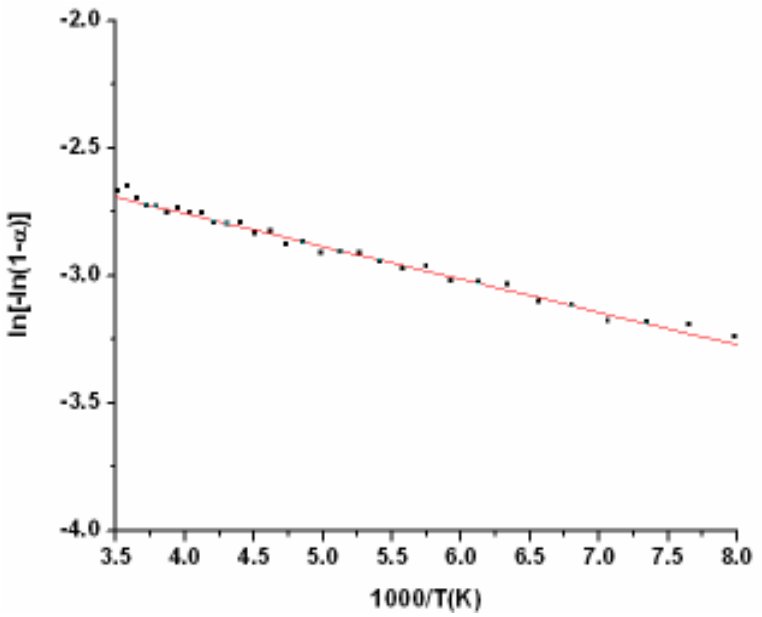


Figura 60. Ajuste lineal de ln[-ln(1-α)] vs 1000/*T* para la fibra optimizada contaminada con NO_2.

La energía de activación de desorción es

$$E_a^{ads} = 10.70 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Las bajas energías de activación sugieren que la adsorción en las nanofibras esta determinada por el mecanismo de Fisisorción. Algunas energías de activación para nanotubos de carbono para adsorción y desorción de hidrógeno y otros gases han sido publicadas en varios artículos, con valores de menos de 100 KJ/mol. y mayores de 10 [270,271], para el hidrógeno se han medido algunas energías de activación de desorción en nanotubos del orden de 18.5 y 16.5 KJ/mol. [272].Se han reportado algunos valores teóricos de la energía de adsorción para algunos gases como el CO_2, CH_4 y N_2 entre otros, sobre hojas de

grafeno [273] los valores encontrados están en la tabla 10, sin embargo, poco se ha publicado acerca del tema para sobre nanofibras aunque se especula que son menores.

Tabla 10. Energías de adsorción para algunos gases sobre nanotubos de carbono

	NO_2	O_2	H_2O	NH_3	CH_4	CO_2	H_2	N_2	Ar
(10, 0) SWNT									
E_a (meV)	797	509	143	149	190	97	113	164	57
(5, 5) SWNT									
E_a (meV)	427	306	128	162	122	109	84	123	82
(17, 0) SWNT									
E_a (meV)	687	487	127	133	72	89	49	157	82

Un análisis posterior con microscopía de barrido no mostró cambios significativos en la morfología de las nanofibras de carbono contaminadas tal y como se tiene en la micrografía d la figura 61.

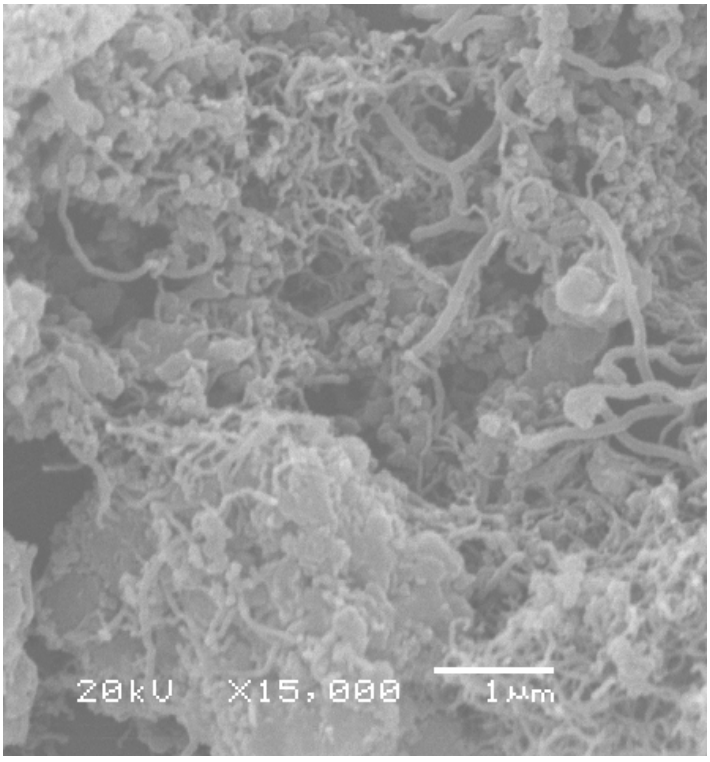


Figura 61. Micrografía MEB tomada después de la contaminación.

C a p í t u l o 5

Conclusiones Generales y Futuras Investigaciones

5.1 Conclusiones Generales

Se logró determinar la composicióin óptima de catalizador Níquel-Itrio-Grafito (*Ni-Y-C*) y las condiciones específicas de experimentación como la presión de vacío, voltaje de los electrodos, corriente, flujo de gas precursosr (metano) y Helio para poder producir nanofibras de carbono de buena calidad en un reactor de síntesis de plasma con descarga de arco-glow con corriente alterna de alta frecuencia.

La calidad fue determinada por espectroscópia Raman con valores del factor de calidad $Q = 1.4$ similares a los publicados para nanotubos y nanofibras de carbono purificados [274]

Las nanofibras de carbono obtenidas fueron caracterizadas por medio de Microscopia Electrónica de barrido, Microscopia Electrónica de Transmisión, Espectroscopía EDS, Espectroscopia Raman y TGA, obteniendose diámetros promedio de 80 nm.

Las nanofibras fueron contaminadas con NO_2 *e*n una cámara a 4 bar de presión durante 48 horas, encontrándose, por medio de análisis termogravimétrico y cálculo de energía de activación de desorción, que adsorben dicho gas, además de humedad ambiental y otras sustancias. Asimismo fue determinada la energía de activación de la desorción. Sin embargo, no se determinó la cantidad de adsorción de las mismas debido a la extensión del trabajo de investigación.

Específicamente, las conclusiones más importantes son:

1. La mezcla de Ni 34%, Y10.32 % y C55.68 % atómico favorece la síntesis de las fibras de carbono.
2. El metano es un buen gas portador de carbono. Cuando no se introducen hidrocarburos no hay formación de NEC, pues la potencia aplicada es insuficiente para que el electrodo de grafito tenga una sublimación adecuada y provea los átomos de carbono necesarios. Los potenciales de ionización

y disociación del metano siendo más bajos que los del grafito contribuirán al aporte de carbono necesario para la formación de NEC.

3. La síntesis de fibras se ven favorecidas con la alta frecuencia, debido a que el tiempo de exposición del catalizador y de los átomos de carbono en el plasma es mayor.

4. La nanoestructura de planos de grafito paralelos, los defectos cristalinos, el área superficial y los bordes favorece la adsorción de gases como el hidrógeno, agua y NO_2.

5. Las energías de activación indican la predomienancia de la fisisorción y sus valores indican que se adsorbe con relativa facilidad.

6. El proceso de producción es menor de 20 minutos.

7. La síntesis no requiere de un soporte como en muchas de las técnicas.

8. La potencia eléctrica es un parámetro crítico para la producción de las nanofibras y debe tener un valor de 360 W y corrientes cercanas a 1 Ampere. Dicha potencia es baja comparada con la que proporcionan los reactores de descarga dc.

9. Todas las características estructurales de estas nanofibras les permiten ser usadas como soportes catalíticos para aplicaciones subsecuentes en materiales compósitos con base polimérica, sensado de gases y purificación de gases contaminantes [275,276].

10. El metano es un buen gas portador de carbono contribuyendo con el aporte de carbono necesario para la formación de NFC.

11. La disminución del tamaño de los catalizadores al pulverizarlos y pasarlos por un tamiz ayuda al proceso de fabricación de NFC.

5.2 Futuras Investigaciones

La presente investigación permite proponer a las nanofibras como candidatos para la adsorción de gases como el nitrógeno, particularmente para aplicaciones energéticas. La adsorción de *H* sobre nanofibras comienza a tener auge, siendo investigado por algunos especialistas en el tema, sin embargo, los trabajos sobre adsorción de los óxidos de nitrógeno (*NO_x's*) o los óxidos de asufre (*SO_x's*) sobre nanofibras de carbono, prácticamente es nula. Como trabajo futuro sería interesante medir la cantidad exacta de NO_2 adsorbido en las nanofibras de carbono.

Los resultados de este trabajo postulan a las nanofibras como posibles adsorbentes de Óxidos de Niotrógeno (*NO_x's*) y Óxidos de Asufre (*SO_x's*) que serían motivo de ulteriores investigaciones y aplicaciones de las nanofibras.

La contaminación atmosférica de gases tóxicos derivados de la actividad industrial y los automóviles como los *NO_x's*, los *SO_x's* y los *COx´s* son un problema grave y en ese sentido, la adsorción o catálisis de los mismos mediante nanofibras de carbono es una alternativa latente para resolver algunos problemas de polución derivados de la combustión incompleta de hidrocarburos o de la producción industrial.

Bibliografía y Referencias

[1] T.V. Hughes and C. R. Chambers, *U.S. Patent* **405480**, June 18, 1889.

[2] T.A. Edison, *U.S. Patent* **470925**, March 15, 1892.

[3] P. Schützenberger and L. Schützenberger, *C. R. Séances Acad. Paris* **111**, 774 (1890).

[4] C.H. Pelabon, *Compt. Rend*. **137**, 706 (1905).

[5] W.R. Davis, R.J. Slawson, and G.R. Rigby, "An Unusual Form of Carbon", *Nature* **171**, 756 (1953).

[6] J.M. Singer and J. Grumer, *Proc. Combust. Inst*. **7**, 559 (1959).

[7] R. Bacon, "Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers" *J. Appl. Phys*, **31**, 2, 283-290 (1960).

[8] T. Koyama and M. Endo, "Structure and Growth Process of Vapor-Grown Carbon Fibers", *Japanese Journal of Applied Physics* **42**, 690-696 (1973).

[9] T. Noda, "Chemistry and Physics of Carbon", *Carbon* **10**, 2, 239-241 (1972).

[10] M. Endo, T. Koyama, Y. Hishiyama, "Structural Improvement of Carbon Fibers Prepared from Benzene" *Jap. J. Appl. Phys*. **15**, 2073–2076 (1976).

[11] G. G. Tibbetts, "Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes", *Appl. Phys. Lett*. **42**, 666-668 (1983).

[12] G. G. Tibbetts, Why are carbon filaments tubular?", *J. Cryst. Growth* **66**, 632 (1984).

[13] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, and H.A. Goldberg, "Graphite Fibers and Filaments", Springer-Verlag, Berlin, vol. 5 of *Springer series in Material Science*, 1988.

[14] A.W. Moore, A.R. Uddelohde, and D.A. Young, "An induction furnace for operations up to 3400° C using well oriented graphite", *Brit. J. Appl. Phys*, **13**, 393-398 (1962).

[15] L.C.F. Blackman and A.R. Uddelohde, "Stress Recrystallization of Graphite" *Proc. Roy. Soc. A* **226**, 20 (1962).

[16] T. Koyama, M. Endo and S. Murayama; "Carbon Fibers Obtained by Thermal Decomposition of Vaporized Hydrocarbon", *The 14th Japan Congress on Materials Research*, 96-98, 1971.

[17] T. Koyama, M. Endo and Y. Onuma; "Carbon Fibers Obtained by Thermal Decomposition of Vaporized Hydrocarbon", *Japanese Journal of Applied Physics* **11**, 445-449 (1972).

[18] M. Endo, *Mecanisme de Croissance en Phase Vapeur de Fibres de Carbone,* "*The Grouth Mechanism of Vapor-Grow Carbon Fibers*", PhD thesis, University of Orleans, Orleans, France, in french, 1975. And PhD thesis, Nagoya University, Japan, in Japanese, 1978.

[19] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, and R.J. Waite, "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene", *Journal of Catalysis* **26**, 51–62 (1972).

[20] A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama "High Resolution Electron Microscope Observations of Graphitized Carbon Fibers", *Carbon* **14**, pp.133-135 (1976).

[21] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *J. Cryst. Growth* **32**, 335–349 (1976).

[22] M. Endo, A. Oberlin and T. Koyama, "High Resolution Electron Microscopy of Graphitizable Carbon Fiber Prepared by Benzene Decomposition", *Jap. J. Appl. Phys*. **16**, 1519-1523 (1977).

[23] H.W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, "C_{60}: Buckminsterfullerene", *Nature* **318**, 162–163 (1985).

[24] Sumio Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon"*, Nature* **354**, 56-58 (1991).

[25] R.L. Vander Wal, L.J. Hall, "Flame synthesis of Fe catalyzed single-walled carbon nanotubes and Ni catalyzed nanofibers: growth mechanisms and consequences", *Chem. Phys. Lett*. **349**, 406, 178-184 (2001).

[26] R.L. Vander Wal, T.M. Ticich, "Flame and Furnace Synthesis of Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers", *J. Phys. Chem. B* **105**, 10249-10256 (2001).

[27] R.L. Vander Wal, "Flame synthesis of Ni-catalyzed nanofibers", *Carbon* 40 (12), 2101-2107 (2002).

[28] R.L. Vander Wal, L.J. Hall, "Ferrocene as a precursor reagent for metal-catalyzed carbon nanotubes: competing effects", *Comb. & Flame* **130** (1), 27-36 (2002).

[29] R.L. Vander Wal and A.J. Tomasek, " Soot nanostructure: dependence upon síntesis conditions", *Comb. & Flame* **136** (1), 129-140 (2004).

[30] R.L. Vander Wal, L.J. Hall, "Carbon nanotube synthesis upon stainless steel meshes", *Carbon* **41** (4), 659-672 (2003).

[31] S. Sen and I.K. Puri, "Flame synthesis of carbon nanofibres and nanofibre composites containing encapsulated metal particles", *Nanotechnology* **15**, 264–268 (2004).

[32] L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi and S. Santucci, "Sensors for sub-ppm NO_2 gas detection based on carbon nanotube thin films", *Appl. Phys Lett*. **82**, 961-963 (2003).

[33] T. Masciangioli and W.X. Zhang, "Environmental Technologies at the nanoscale", *Environmental Science & Technology* **37**, 5 (2003).

[34] A.C. Dilon, K.M. Jones, T.A. Bekkdeahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, and M.J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature* **386**, 377-379 (1997).

[35] K.P. De Jong and J.W. Geus, "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications", *Catal. Rev*. **42** (4), 481-510 (2000).

[36] K.A. Dean, and B.R. Chalamala, "The environmental stability of field emission from single-walled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3017-3019 (1999).

[37] J. Kong, N.R. Franklin, C.W. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K.J. Cho, and H.J. Dai, "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors", S*cience* **287**, 622 (2000).

[38] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes", *Science* **287**, 1801-1804 (2000).

[39] X.P. Tang, A. Kleinhammes, H. Shimoda, L. Fleming, K.Y. Bennoune, S. Sinha, C. Bower, O. Zhou, and Y. Wu, "Electronic Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes Determined by NMR", *Science* **288**, 492-494 (2000).

[40] G.U. Sumanasekera, C.K.W. Adu, S. Fang, and P.C. Eklund, "Effects of Gas Adsorption and Collisions on Electrical Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1096-1099 (2000).

[41] A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, and Y. Achiba, "Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.* **336**, 205-211 (2001).

[42] A. Madhawan, R.E. Stallcup, and J.M. Perez, "Effects of Cs deposition on the field-emission properties of single-walled carbon-nanotube bundles", *Appl. Phys. Lett*. **78**, 108-110 (2001).

[43] J. Zhao, A. Baldum, J. Han, and J.P. Lu, "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles", *Nanotechnology* **13**, 195 (2002).

[44] H.J. Liu, J.P. Zhai, C.T. Chan, and Z.K. Tang, "Adsorption of O_2 on a (4,2) carbon nanotube", *Nanotechnology* **18**, 065704, (2007).

[45] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A* **253**, 337-358 (2003).

[46] Periodico "La Jornada", Lunes en la Ciencia, *Nuevas Observaciones en nanotubos de carbono*, Lunes 22 de Mayo del 2000.

[47] C. Merino, P. Soto, E. Vilaplana-Ortego, J.M. Gomez de Salazar, F. Pico, J.M. Rojo, "Carbon nanofibres and activated carbon nanofibres as electrodes in supercapacitors", *Carbon* **43**, 551-557 (2005).

[48] Tim Burchell, and Mike Rogers, SAE Paper 2000-01-2205, *Pub. Society of Automotive Engineers Inc*., 2000.

[49] Brett A. Cruden and Alan M. Cassell, "Vertically Oriented Carbon Nanofiber Based Nanoelectromechanical Switch", *IEEE Transactions, on Nanotechnology* ***5*** (4), (2006).

[50] Lei Qian, and J.P. Hinestroza, "Application of nanotechnology for High Performance Textiles", *JTATMT* 4 (2004).

[51] C. Park, E. S. Engel, A. Crowe, T. R. Gilbert, and N. M. Rodríguez, "Use of Carbon Nanofibers in the Removal of Organic Solvents from Water", *Langmuir* 16*,* 8050-8056 (2000).

[52] R. Vieira, C. Pham-Huu, C. Keller and N. Ledoux, "New carbon nanofiber/graphite felt composite for use as a catalyst support for hydrazine catalytic decomposition", Chemical Communications- Royal Society of Chemistry, part **9**, 954–955 (2002).

[53] N. Keller, G. Rebmann, E. Barraud, O. Zahraa, and V. Séller, "Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support", *Catalysis Today* **101**, 323–329 (2005).

[54] C. C. Ahn, Y. Ye, B. V. Ratnakumar, C. Witham, R. C. Bowman, J and B. Fultz, "Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphitenanofibers" , *Appl. Phys. Lett*. **73** (1998).

[55] J.M. Blackman, J.W. Patrick, A. Arenillas, W. Shi, and C.E. Snape, "Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage", *Carbon* **44**, 1376–1385 (2006).

[56] M.L. Lake and T.W. Hughes, "Aerospace Applications for Carbon Nanofibers: Results From a User-Evaluator Program*", Applied Sciences Inc*, 2006.

[57] J.L. McKenzie, R. Shi, N.M. Kalkhoran, M.A. Sambito, and T.J. Webster, "Analysis of Carbon Nanofibers and Porous Silicon for Neural Applications", *Biom. Eng*. **417**, 206 (2004).

[58] A. Eder, E. Hammel, T. Schmitt, X.Tang, M. Trampert, K. Mauthner, "Carbon nanofiber composites a Commercial nano-application", *Symposium on Chemical Safety and Nanomaterials*, Basler Democenter, Vienna , June 1, 2006.

[59] Q. Wang and J.K. Jonson, "Computer Simulations of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers", *J. Phys. Chem. B*, **103** (2), 277 -281 (1999).

[60] C.C. Ahn, C.K. Witham, Y. Ye, B. Fultz, R.C. Bowman, B.V. Ratnakumar, "Synthesis, Microstructure, and Hydrogen Absorption Properties of Nanofiber Carbon", American Physical Society, Annual March Meeting, March 16-20, Los Angeles, CA, 1998.

[61] Xue Feng, Ph. Dr. Thesis, *Application of Single Walled Carbon nanotubes in Environmental Engineering: Adsorption and Desorption of Environmentally Relevant Species Studied by Infrared Spectroscopy and Temperature Programmed Desorption*, University of Pittsburgh, Scool of Engineering, November 2005.

[62] N.M. Rodriguez, A. Chambers, and R.T.K. Baker, "Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures", *Langmuir* **11***,* 3862-3866 (1995).

[63] B. Zhou, S. Hermans, and G.A. Somorjai, *Nanotechnology in Catalysis*, Vol. I and II, Nanostructure Science and technology Series, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004.

[64] S.G. Louie, "Electronic properties, junctions and defects of carbon nanotubes", in: *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Eds. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Avouris, P.), 113–171, Springer Verlag, Heidelberg, 2001.

[65] Ros, T. G., *Rhodium Complexes and Particles on Carbon Nanofibers: Surface Chemistry of Carbon Nanofibers and Catalytic Properties of Supported Rhodium Species*, Ph.D. thesis, Universiteit Utrecht, The Netherlands (2002).

[66] A. Loiseau, P. Lanuois, P. Petit, S. Roche, J.P. Salvetat, *Understanding, Carbon Nanotubes – From Basics to Applications*, Lecture Notes in Physics *677*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Netherlands, 2006

[67] Lijie Ci, Yanhui Li, Bingqing Wei, Ji Liang, Cailu Xu, and Dehai Wu, "Preparation of carbon nanofibers by the floating catalyst method", *Carbo*n **38**, 1933–1937 (2000).

[68] E.S. Steigerwalt and C.M. Lukehar, "Preparation of Graphitic Carbon Nanofibers with the Use of Water-Soluble Supports", *J. Nanosci. Nanotech*. **2**, 1 (2002).

[69] Yue-Ying Fan, Feng Li, Hui-Ming Cheng, Ge Su, Ying-Da Yu, and Zu-Hong Shen, "Preparation, morphology, and microstructure of diameter-controllable vapor-grown carbon nanofibers" *J. Mater. Res.*, **13**, 8 (1998).

[70] Wei Xia, Dangsheng Su, Alexander Birkner, Lars Ruppel, Yuemin Wang, Christof Wo¨ll, Jun Qian, Changhai Liang, Gabriela Marginean, Waltraut Brandl, and Martin Muhler, "Chemical Vapor Deposition and Synthesis on Carbon Nanofibers: Sintering of Ferrocene-Derived Supported Iron Nanoparticles and the Catalytic Growth of Secondary Carbon Nanofibers", *Chem. Mater.* **17***,* 5737-5742 (2005).

[71] Krijn P. de Jong, and John W. Geus, "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications", *Catalysis Reviews*, **42**, 481-510 (2004).

[72] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Singapore, 1998.

[73] Tzu-Chi Kuo, Richard L. McCreery, and Greg M. Swain, "Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers", *Electrochemical & Solid State Lett*. **2** (6), 288-290 (1999).

[74] A.J. Downard and M.J. Prince, "Barrier Properties of Organic Monolayers on Glassy Carbon Electrodes", *Langmuir* **17**, 5581-5586 (2001).

[75] B. Ortiz, C. Saby, G.Y. Champagne and D. B´elanger, "Propiedades mecánicas de nanofibras de carbono comerciales", *J. Electroanal. Chem*. **455**, 75 (1998).

[76] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, and I.L. Spain, H.A. Goldberg, "Graphite Fibers and Filaments*"*, *Springer Ser. Mater. Sci.*, Vol. 5, Springer, Berlin, Heidelberg, 1988.

[77] M. Endo, A. Katoh, T. Sugiura, M. Shiraishi, *Extended Abstracts of the 18th, Biennial Conference on Carbon*, Worcester Polytechnic Institute, p. 151, 1987.

[78] M. Endo, T. Momose, H. Touhara, N. Watanabe, "Discharge characteristics of a lithium battery with fibrous carbon fluoride" *Journal of Power Sources* **20** (1), 99-104 (1987).

[79] B. Jaun, J. Scharwz and R. Breslow, "Determination of the basicities of benzyl, allyl, and tert-butylpropargyl anions by anodic oxidation of organolithium compounds", *J. Am. Chem. Soc*. **102**, 5741-5748 (1980).

[80] A.J. Downard and A.D. Roddick, "Protein adsorption at glassy carbon electrodes: The effect of covalently bound surface groups"**,** *Electroanalysis* **7**, 376-378 (1995).

[81] J.C. Charlier, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes,* Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin, 2000.

[82] Roger Bacon, "Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers" , *J. Appl. Phys*. **31**, 283-290 (1960).

[83] Y.Y. Fan, F. Li, H.M. Cheng, G.S. Y.D. Yu, and Z.H. Shen, "Preparation, morphology, and microstructure of diameter-controllable vapor-grown carbon nanofibers", *J. Mater. Res*., **13**, 8, 2342-2346 (1998).

[84] T. Cabioc'h, J.C. Girard, M. Jaouen, M.F. Denanot and G. Hug, "Carbon onions thin film formation and characterization", *Europhys. Lett*., **38** (6), 471-475 (1997).

[86] D.D.L. Cheng, "Comparison of submicron-diameter carbon filaments and conventional carbon fibers as fillers in composite materials", *Carbon* 39, 1119–1125 (2001).

[87] J. Shi, Y. F. Lu, K. F. Tan, and X. W. Wang, "Catalytical growth of carbon nanotubes/fibers from nanocatalysts prepared by laser pulverization of nickel sulfate", *J. Appl. Phys*. **99**, 024312 (2006).

[88] V.V. Vahan, J.K. Johnson, "Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers", *Journal of Alloys and Compounds* 330–332, 659–665 (2002).

[89] T. Koyama and M. Endo; "Electrical Resistivity of Carbon Fiber Prepared from Benzene", *Japanese Journal of Applied Physics*, **13**, 7, 1175-1176 (1974).

[90] T. Koyama, M. Endo and Y. Hishiyama "Structure and Properties of Graphitized Carbon Fiber", *Japanese Journal of Applied Physics*, **13**, 12, 1933-1939, (1974).

[91] C. Wei, and D. Srivastava, Nanomechanics of carbon nanofibers: Structural and elastic properties, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 12, (2004).

[92] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, D. H. Tennet, "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes", *Appl. Phys. Lett*. **70**, 1480-1482 (1997).

[93] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, "Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers ", *J. Phys. Chem. B **102***, 4253-4256 (1998).

[94] Rodriguez, N. M. and R.T.K. Baker, "Storage of hydrogen in layered nanostructures", U.S. Patent **5653951**, August 5, 1997.

[95] S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley, "Hydrogen storage by carbon sorption", *Int. J. Hydrogen Energy* **22** (6), 601 (1997).

[96] Qinyu Wang and J. Karl Jonson, "Computer Simulations of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers", J. Phys. Chem B 103, 2, 277-281, (1999).

[97] M. S. Dresselhaus, K. A. Williams, P. C. Eklund, *MRS Bull*. **24**, (11), 45, (1999).

[98] L.P. Biró, C.A. Bernardo, G.G. Tibbets and Ph. Lambin, *Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?*, Kluwer Academic Publishers, 2001.

[99] R. Bacon, *Chemistry and physics of carbon,* Vol. 9, P.L. Walker, New York, 1973.

[100] J. Delmonte, *Technology of carbon and graphite fiber composites,* Van Nostrand Reinhold, Ney York, 1981.

[101] J.B. Donnet, and R.C. Bansal, *Carbon fibers*, Marcel Dekker, New York, 1984.

[102] W. Watt, and B.V. Perov. *Strong fibers*, *Handbook of composites*, Vol. 1. Series eds. A. Nelly, and Y.N. Rabotnov, Amsterdam, 1985.

[103] S. Otani, *Carbon* **3**, 31 (1965).

[104] D.D. Edie, *Carbon fibers, filaments and composites,* Kluwer Academics Publishers, Netherlands, 1990.

[105] F.E. Anderson, C.D. Tan, A. Crowe and N.M. Rodriguez, Proceedings: Hydrogen-Electrochemistry and Energetics, "How far are we from the Hydrogen Society?", Symposium, Trondheim, Norway, June 16, 1999.

[106] A. Chambers, C.Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodrigues, "Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers", *J. Phys.Chem. B*, **102**, 22, 4253-4256 (1998).

[107] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune and M.J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature* **386**, 377 - 379 (1997).

[108] Chenyu Wei and Deepak Srivastava, "Nanomechanics of carbon nanofibers: Structural and elastic properties", *Appl. Phys. Lett*. **85**, 12, (2004).

[109] C.T. Hsieh, J.M. Chen, R.R. Kuo, and Y. H. Huang, "Formation and field-emission properties of carbon nanofibers by a simplified thermal growth", *Rev. Adv. Mat. Sci*. **5**, 459-463 (2003).

[110] S. Amelinckx , X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, and J.B. Nagy, "A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes", *Science* **265**, 635-639 (1994).

[111] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert J, et al., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science* **273**, 483-487 (1996).

[112] R. Gao, Z.-L.Wang, S. Fan,. "Kinetically controlled growth of helical and zigzag shapes of carbon nanotubes", *J Phys Chem B* **104**, 1227-1234 (2000).

[113] A. Huczko, *Appl. Phys. A - Mat. Sci. Process*. 74, 617–638 (2002).

[114] V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, and D.H. Lowndes, and Michael L. Simpson, "Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition", *Appl. Phys. Lett*. **79**, 2970-2972 (2001).

[115] Y. Wang; I. Ramos, R. Furlan, J.J. Santiago-Aviles, "Electronic transport properties of incipient graphitic domains formation in PAN derived carbon nanofibers", Nanotechnology, *IEEE Transactions* **3**, (1), 80-85, (2004).

[116] C.J. Liu, T.W. Wu, L.S. Hsu, C.J. Su, C.C. Wang, and F.S. Chieu, "Transport properties of spiral carbon nanofiber mats containing Pd metal clusters using Pd2(dba)3 as catalyst", *Carbon* **42**, 2625-2630 (2004).

[117] Chun, Iksoo; Reneker, Darrell H; Fang, Xioayan; Fong, Hao; Deitzel, Joe; Tan, Nora B; Kearns, Kristen, "Carbon nanofibers from polyacrylonitrile and mesophase pitch", Materials and process affordability - Keys to the future; *Proceedings of the 43rd International SAMPE Symposium and Exhibition*, Anaheim, US, 718-729 (1998).

[118] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M.S. Dresselhaus, "Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) - Basic properties and their battery applications", *Carbon* **39**, 1287-1297, (2001).

[119] O. Byl, P. Kondratyuk, and J.T. Yates, "Adsorption and Dimerization of NO Inside Single-Walled Carbon Nanotubess And Infrared Spectroscopic Study", *J. Phys. Chem. B* **107**, 4277-4279 (2003).

[120] K unyang, Lizhongzhu, and Dbaoshanxing, "Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nanomaterials", *Environ. Sci. Technol*. **40**, 1855-1861 (2006).

[121] Lee, Jae-Wook, Kang, Hyun-Chu, Shim, Wang-Geun, Kim, Chan, Yang, Kap-Seung, Moon, and Hee, "Heterogeneous Adsorption of Activated Carbon Nanofibers Synthesized by Electrospinning Polyacrylonitrile Solution", *J. Nanosci. and Nanotech.* **6**, 3577-3582 (2006).

[122] R.T.K Baker, and P.S. Harris, "*Chemistry and Physics of Carbon"* 14, eds Walker, P. L. Jr.and Thrower, P. A., Marcel Dekker,New York, 1978.

[123] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Crystl. Growth* **32**, 335 (1976).

[124] G. G. Tibbetts, *J. Crystl. Growth* **6**, 632 (1984).

[125] Jean-Christophe Charlier, and Sumio Iijima, "Growth Mechanisms of Carbon Nanotubes", M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.): Carbon Nanotubes, Topics Appl. Phys. 80, 55–81, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

[126] R.S. Wagner and W.C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.* **4**, 5, 89-90 (1964).

[127] E.G. Gamaly, and T.W. Ebbesen, "Mechanism of carbon nanotubes formation in the arc discharge", *Phys. Rev. B Condens. Matter*. **52**, 3, 2083-2089, (1995).

[128] Young Joon Yoon and Hong Koo Baik, "Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials* **10***, 1214-1217* (2001).

[129] Sakae Takenaka, Minoru Ishida, Michio Serizawa, Eishi Tanabe, and Kiyoshi Otsuka, "Formation of Carbon Nanofibers and Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Supported Cobalt Catalysts", *J. Phys. Chem. B* **108***,* 11464-11472 (2004)

[130] Stig Helveg, Carlos López-Cartes, Jens Sehested, Poul L. Hansen, Bjerne S. Clausen, Jens R. Rostrup-Nielsen1, Frank Abild-Pedersen, and Jens K. Nørskov, "Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth", *Nature* **427**, 426-429(2004).

[129] T. Itoh and R.L. McCreery: *J. Am. Chem. Soc*. **124**, 10894 (2002).

[130] J.A. Harnisch, A.D. Pritt and M.D. Porter, *J.Am. Chem. Soc*. **123**, 6759 (2001).

[131] C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, A. Thi´ebault, P. Bertrand and N, M´edard, *Polymer 44*, 19 (2003).

[132] Ayumu Yasuda, Noboru Kawase, and Wataru Mizutani, Carbon-Nanotube Formation Mechanism Based on in Situ TEM Observations, *J. Phys. Chem. B* **106***,* 13294-13298 (2002).

[133] R.T.K. Baker, "Electron microscopy studies of the catalytic growth of carbon filaments", *Carbon Fibers Filaments and Composites*, ed. J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, and K.J. H¨uttinger, pp 405–440, Kluwer 1989.

[134] R.T.K. Baker, *Carbon* **27**, 315 (1989)

[135] A.V. Melechko, V.I. Merkolov, D.H. Lowndes, M.A. Guillorn, M.L. Simpson, *Chem. Phys. Lett.* **356**, 527, 86 (2002).

[136] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite, *J. Cata*l. **30**, 86 (1973).

[137] Rostrup-Nielsen, D.L. Trim, *J. Catal*. **48**, 155 (1977).

[138] M. Audier, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon* ***21***, 105 (1983).

[139] M. Audier, M. Coulon, *Carbon* **23**, 317 (1985).

[140] J.-W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles, *J. Catal*. *169*, 240 (1997).

[141] I. Alstrup, *J. Catal*. *109*, 241 (1988).

[142] A. Sacco Jr, F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S. Lee, R.A. Gately, *J. Cata*l. **119**, 322 (1989).

[143] J.P. Pinheiro, P. Gadelle, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 1015 (2001).

[144] J.P. Pinheiro, P. Gadelle, C. Jeandey, J.L. Oddou, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 1023 (2001).

[145] A.V. Krestinin, M.B. Kislov, and A.G. Ryabenko, "Endofullerenes with Metal Atoms Inside as Precursors of Nuclei of Single-Walled Carbon Nanotubes", Journal of Nanoscience and Nanotechnology 4(4),390-397 (2004)

[146] T. W. Ebbesen E. And P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature* **358**, 220- 22 (1992).

[147] C, Park, N. M. Rodriguez, R.T.K. Baker, "Carbon deposition on Iron-Nickel during interaction with carbon monoxide-hydrogen mixtures", *J. Catalysis* **169**, 212-227, (1997).

[148] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chem. Phys. Lett*. **243** (1), 49-54 (1995).

[149] Thess, A. *et al. "*Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science* 273, 483–487 (1996).

[150] Rao, A. M. *et al. "*Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes", *Science* 275, 187–191 (1997).

[151] E. G. Rakov, D. A. Grishin, Yu. V. Gavrilov, E. V. Rakova, A. G. Nasibulin, Kh. Dzhian, and E. I. Kauppinen,"The Morphology of Pyrolytic Carbon Nanotubes with a Small Number of Walls", Russian Journal of Physical Chemistry A **78**, 12, 1966 (2004).

[152] S. Arepalli, "Laser Ablation Process for Single-Walled Carbon Nanotube Production", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4**,(4), 317-325 (2004)

[153] M. Endo, "Grown carbon fibres in the vapour phase", *Chemtech* **18**, 568 (1988).

[154] N.M. Rodríguez, "A review of Catalytically grown carbon nanofibers", *J. Mater. Res*. **8**, 12, 3233-3250 (1993).

[155] C. Park, N.M. Rodríguez, and R.T.K Baker, "Carbon deposition on Iron-Niquel during interaction with carbon monoxide-hydrogen mixtures", *J. Catal*. **169**, 1, 212-227 (1997).

[156] N. Jiang, R. Koie, T. Inaoka, and Y, Shintani, “"Carbon nanofibers synthesized by decomposition of alcohol at atmospheric pressure", *Appl. Physics Lett*. **81**, 3, 526-528 (2002).

[157] E.G. Rakov,S.N. Blinov,I.G. Ivanov, E.V. Rakova, and N.G. Digurov, "Continuous Process for Obtaining Carbon Nanofibers", *Russian Journal of Applied Chemistry* **77**, 2, 187-191 (004)

[158] H. Karzow, and A. Ding, “Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid-metal particles”, *Phys. Rev. B* **60**, 11180-11186 (1999).

[159] J. Escobar, Memorias de residencia profesional: “*Estudios de emisitividad de fibras de carbón para propósitos de iluminación*”, Instituto Tecnológico de Toluca, México, 2005.

[160] P. L. Walker, J. F. Rakszawski, and G. R. Imperial, "Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts.I. Properties of Carbon Formed", *J. Phys. Chem*. **63** (2), 133-140 (1959).

[161] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, and J. G. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure" *Appl. Phys. Lett.* **62**, 657-659 (1993).

[162] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, “Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass”, *Science* **282**, 1105 (1998).

[163] G. Zheng, K. Kouda, H. Sano, Y. Uchiyama, Y. Shi, and H. Quan, “A model for the structure and growth of carbon nanofibers synthesized by the CVD method using nickel as a catalyst”, *Carbon* **42**, 635-640, (2004).

[164] B.B. Wang, S. Lee, H. Yan, B.H. Hou, and S. Choi, “Study on glow discharge effects on catalyst films for growing aligned carbon nanofibers in negative bias-enhanced hot filament chemical vapor deposition system”, *Thin Solid Films* **474**, 103-108, (2005).

[165] S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, and K. Otsuka, “Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts”, *J. Catalysis* **220**, 468-477, (2003).

[166] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, and D.T. Colbert, “Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal Particles”, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 195–202, (1998).

[167] B.O. Boskovic, V. Stolojan, R.U.A. Khan, S. Haq and S.R.P. Silva, “Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature”, *Nature: Materials* **1**, 165–168 (2002).

[168] V.L. Kuznetsov, A.N. Usoltseva, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova, and J.-M Bonard, "Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for growth of carbon nanotubes", *Phys. Rev. B* **64**, 235401 (2001).

[169] Swarnendu Sen, and Ishwar K Puri, "Flame synthesis of carbon nanofibres and nanofibre composites containing encapsulated metal particles", *Nanotechnology* 15, 264–268 (2004).

[170] Yasuda, Ayumu, Kawase, Noboru, and Mizutani, Wataru, *Journal of Physical Chemistry* B **51**, 106 (2002).

[717] Vander Wal, R.L., Ticich, T.M., *Flame Synthesis of Single- And Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers,* Sixth International Microgravity Combustion Workshop, NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH, 301-304, May 22-24, 2001.

[172] D. Harbec, J.L. Meunier, L. Guo, R. Gauvin, N. El Mallah, "Carbon nanotubes from the dissociation of C_2Cl_4 using a dc thermal plasma torch", *J. Appl. Phys*. **37**, 2121–2126 (2004).

[173] H. Takikawa, M. Ikeda, K. Hirahara, Y. Hibi, Y. Tao, and P.A. Ruiz, "Fabrication of singlewalled carbon nanotubes and nanohorns by means of a torch arc in open air", *Phys. Rev. B* **323**, 277–279 (2002).

[174] O. Smiljanic, B.L. Stansfield, J.P. Dodelet, A. Serventi, S. Désilets, "Gas-phase synthesis of SWNT by an atmospheric pressure plasma jet", *Chem. Phys. Lett.* **356**, 189-193 (2002).

[175] Lijie Ci, Yanhui Li, Bingqing Wei, Ji Liang, Cailu Xu, Dehai Wu, "Preparation of carbon nanofibers by the floating catalyst method", *Carbon* **38,** 1933–1937 (2000).

[176] Charanjeet Singh, Tom Quested, Chris B. Boothroyd, Paul Thomas, Ian A. Kinloch, Ahmed I. Abou-Kandil, and Alan H. Windle, "Synthesis and Characterization of Carbon Nanofibers Produced by the Floating Catalyst Method", *J. Phys. Chem. B* **106***,* 10915-10922 (2002).

[177] Lijie Ci, Yanhui Li, Bingqing Wei, Ji Liang, Cailu Xu and Dehai Wu, "Preparation of carbon nanofibers by the floating catalyst method"*, Carbon* **38** *1933–1937 (2000)*.

[178] C. Merino, J.L. González, J. Rubio, C. Palencia, J. Vera, and I. Martin-Gullon, "Structural And Surface Characterization Of Ni-Derived Carbon Nanofibers By Floating Catalyst Method", 3rd NanoSpain Workshop, 20-23 March, Pamplona-Spain, 2005.

[179] Andrzej Huczko, Hubert Lange, and Maciej Sioda, "Hollow Cathode Plasma Synthesis of Carbon Nanofiber Arrays at Low Temperature", *J. Phys. Chem. B* **106***,* 1534-1536 (2002).

[180] Ramakrishna, *Introduction to Electrospinning and Nanofibers,* River Edge, NJ, USA: World Scientific Publishing Company, Incorporated, 2005.

[181] LI Ming-Wei, "Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma reaction at atmospheric pressure", *Journal of Materials Science Letters* **22**, 1223 – 1224 (2003).

[182] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski,R.K. Bradley,F. Rohmund, D.T. Colbert,K.A. Smith,R.E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett*. **313** (1), 91-97 (1999).

[183] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E.Smalley, "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study", *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (4), 1800-1805 (2001).

[184] Marquidia Pacheco "Synthese des nanotubes de carbone par arc électrique" Tesis de Doctorado de la Universidad Paul Sabatier (2003)

[185] Huanjun Li, Lunhui Guan, Zujin Shi, and Zhennan Gu, "Direct Synthesis of High Purity Single-Walled Carbon Nanotube Fibers by Arc Discharge", *J. Phys. Chem B* **108**, 15 (2004).

[186] J.O. Pacheco-Sotelo, M. Pacheco, R. Valdivia, M.L. Jiménez, J.F. Ramos, C.E. Torres, J.L. Luis Tapia, and A. Cruz, "Carbon Nanofibers Synthesized by Glow-Arc High-Frequency Discharge", *IEEE Transactions On Plasma Science* **35**, 2, 460-466 (2007).

[187] S. Takenaka, M. Ishida, M. Serizawa, E. Tanabe, and K. Otsuka, "Formation of Carbon Nanofibers and Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Supported Cobalt Catalysts", *J. Phys. Chem. B* **108**, 11464-11472 (2004).

[188] Eve S. Steigerwalt and C. M. Lukehart, Preparation of Graphitic Carbon Nanofibers with the Use of Water-Soluble Supports, *J. Nanosci. Nanotech*. **2**, 1 (2002).

[189] O.V. Kharissova y C.L. Robledo, "Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante microondas", *Ingenierías*, Vol. **VII**, 23, 6-11 (2004).

[190] E. Thune, Th. Cabioc'h, and M. Jaouen, "Nucleation and growth of carbon onions synthesized by ion implantation at high temperatures", *Physical Review B* **68,** 115434 (2003).

[191] Toshiki Sugai, Hiromichi Yoshida, Takashi Shimada, Toshiya Okazaki, and Hisanori Shinohara,"New Synthesis of High-Quality Double-Walled Carbon Nanotubes by High-Temperature Pulsed Arc Discharge", *Nano Lett.* **3**, 6, 769-773 (2003).

[192] N. Maximova, "Partialdehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an Kohlenstoffmaterialien", Ph.D. thesis, Technische Universität, Berlin, 2002.

[193] T.G. Ros, Rhodium Complexes and Particles on Carbon Nanofibers: Surface Chemistry of Carbon Nanofibers and Catalytic Properties of Supported Rhodium Species, Ph.D. thesis, Universiteit Utrecht, The Netherlands (2002).

[194] R. Zacharia, "Desorption of gases from graphitic and porous carbon surfaces", Ph. Dr. Thesis, Freien Universität Berlin, Berlin, Germany, (2004).

[195] Ledoux, M. J., Vieira, R., Pham-Huu, C. and Keller, N., "New catalytic phenomena on macrostructure (fibers and tubes) catalysts", *Journal of Catalysis*, **216**, 333 (2003).

[196] V.V. Simonyan, and J.K. Johnson, "Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers*", Journal of Alloys and Compounds* **330**, 659-665 (2002).

[197] Zhu, H.W., X.S. Li, L.J. Ci, C.L. Xu, D.H. Wu, and Z.Q. Mao, "Hydrogen storage in heattreated carbon nanofibers prepared by the vertical floating catalyst method", *Mater Chem. Phys*. **78** 670-675 (2003).

[198] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, "High H_2 Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures", *Science* **285** (1999)

[199] H.G. Schimmel, G. Nijkamp, G.J. Kearley, A. Rivera, K.P. de Jong, and F.M. Mulder, "Hydrogen adsorption in carbon nanostructures compared", *Materials Science and Engineering B* **108**, 124–129 (2004).

[200] S. Beyaz Kayiran, F. Darkrim Lamari, and D. Levesque, "Adsorption Properties and Structural Characterization of Activated Carbons and Nanocarbons", *J. Phys. Chem. B* **108***,* 15211-15215 (2004).

[201] E. Poirier, R. Chahine, and T.K. Bose, "Hydrogen adsorption in carbon nanostructures", *International Journal of Hydrogen Energy* **26**, 831–835 (2001).

[202] F. E. Pinkerton, B. G. Wicke, C. H. Olk, G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, M. S. Meyer, and J. F. Herbst, "Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials**",** *J. Phys. Chem. B* **104***,* 9460-9467 (2000)].

[203] A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, and P. Wenger, " Model for the hydrogen adsorption on carbon nanostructures", Applied Physics A: Materials Science & Processing, **78**, 7 (2004)]

[204] C.-M. Yang, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Yudasaka, and S. Iijima, "Adsorption Behaviors of HiPco Single-Walled Carbon Nanotube Aggregates for Alcohol Vapors", *J. Phys. Chem. B* **106**, 8994-8999 (2002).

[205] M.A. Murphy, G.D. Wilcox, R.H. Dahm, and F. Marken, "Adsorption and redox processes at carbon nanofiber electrodes grown onto a ceramic fiber backbone", *Electrochemistry Communications*, **5**, 1, 51-55(5) (2003).

[206] Q.Wang and J.K. Johnson, "Computer Simulations of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers", *J. Phys Chem. B*, **103**, 2 (1999).

[207] F.U. Naab, M. Dhoubhadel, J.R. Gilbert, M.C. Gilbert, L.K. Savage, O.W. Holland, J.L. Duggan, and F.D. McDaniel, "Direct measurement of hydrogen adsorption in carbon nanotubes/nanofibers by elastic recoil detection", *Physics Letters A* **356** 152-155 (2006).

[208] C.C. Ahn, Y. Ye, B. V. Ratnakumar, C. Witham, R. C. Bowman, Jr. and B. Fultz, "Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers", *Applied Physics Letters* **73**, 23 7 (1998).

[209] M.L. Toebes, M.K. van der Lee, L. Tang, M.H. Huis in 't Veld, J.H. Bitter, A.J van Dillen, and K.P. de Jong, "Preparation of Carbon Nanofiber Supported Platinum and Ruthenium Catalysts: Comparison of Ion Adsorption and Homogeneous Deposition Precipitation", *J. Phys. Chem. B* **108**, 11611-11619 (2004).

[210] S. Kubota, H. Nishikiori, N. Tanaka, M. Endo, T. Fujii, "Quantitative characterization of surface adsorption sites of carbon nanofibers by in-situ fluorescence measurement using 1-naphthol, *Chemical Physics Letters* **412**, 223–227 (2005).

[211] Kunyang , lizhongzhu , and Baoshanxing, "Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nanomaterials", *Environ. Sci. Technol*. **40**, 1855-1861 (2006).

[212] C.-T. Hsieh and Y. Wen Chou, "Fabrication and Vapor-Phase Adsorption Characterization of Acetone and n-Hexane onto Carbon Nanofibers", *Journal Separation Science and Technology* **41**, 14, 3155 – 3168 (2006).

[213] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. B´eguin, "Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes", *Carbon **37***, 1, 61-69 (1999).

[214] G.T. Wu, C.S. Wang, X.B. Zhang, H.S. Yang, Z.F. Qi, P.M. He, W.Z. Li, "Structure and Lithium Insertion Properties of Carbon Nanotubes", *J. Electrochem. Soc*. **146,** 1696 (1999).

[215] A.S. Claye, J.E. Fischer, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, "Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System", *J. Electrochem. Soc*. **147**, 2845 (2000).

[216] N.M. Rodriguez, "A review of catalytically grown carbon nanofibers", *Journal of Materials Research* **8**,12, (1993).

[217] C. Liang, Zhonglai Li, J. Qiu, and C. Li, "Graphitic Nanofilaments as Novel Support of Ru–Ba Catalysts for Ammonia Synthesis", *J. Cat.* **211**, 278–282 (2002).

[218] S.M. Lipka, "Carbon nanofibers and their applications for energy storage"**,** Battery Conference on Applications and Advances, The Thirteenth Annual, pp. 373-374, Jan 1998.

[219] O. Byl, P. Kondratyuk, and J. T. Yates, Jr., "Adsorption and Dimerization of NO Inside Single-Walled Carbon Nanotubess: An Infrared Spectroscopic Study", *J. Phys. Chem. B* **107***,* 4277-4279 (2003).

[220] O. Byl, P. Kondratyuk, S.T. Forth, S.A. FitzGerald, L. Chen, J.K. Johnson, and J.T. Yates, Jr., "Adsorption of CF_4 on the Internal and External Surfaces of Opened Single-Walled Carbon Nanotubes: A Vibrational Spectroscopy Study", *J. Am. Chem. Soc*. **125**, 5889-5896 9 5889 (2003).

[221] H J Liu, J.P. Zhai, C.T. Chan, and Z.K. Tang, "Adsorption of O_2 on a (4, 2) carbon nanotube", *Nanotechnology* **18**, 065704 (2007).

[222] F. Mercuri, A. Sgamellotti, L.Valentini, I.Armentano, and J.M. Kenny, "Vacancy-Induced Chemisorption of NO_2 on Carbon Nanotubes: A Combined Theoretical and Experimental Study", *J. Phys. Chem. B* **109***,* 13175-13179 (2005)

[223] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, "Gas Molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles", *Nanotechnology* **13**, 195–200 (2002).

[224] F. Mercuri, A. sgamellotti, L. Valentin, I, Armentano, and J.M Kenny, "Vacancy-Induced Chemisorption of NO_2 on Carbon Nanotubes: A Combined Theoretical and Experimental Study", *J. Phys. Chem. B* **109**, 13175-13179 (2005).

[225] F. Beguin, E. Flahaut, A. Linares-S, J. Pinson, "Surface properties, porosity, chemical and electrochemical applications", *Lecture notes in physics* **677**, 495-549 (2006).

[226] M. Inagaki, *New Carbons; Control of Structure and Functions,* Elsevier, Amsterdam, 2000.

[227] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, l. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure & Appl. Chem*. **57**, 4, 603-619 (1985).

[228] A. N. Rodrigues, R.Furlan, I. Ramos, J. J. Santiago-Avilés, "Electrostatic deposition of nanofibers for sensor application", *Mat. Res.* **8**, 1 (2005)

[229] K.P. de Jong, and J.W. Geus, "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications", *Catalysis Reviews* **42**, 481-510 (2004).

[230] J. Jang and Joonwon Bae, "Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical* **122**, 1, 8, 7-13 (2007).

[231] D.H. Young and A.O. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworth, London, 1962.

[232] E.A. Flood: In The Solid Gas Interface, vol 1, Marcel Dekker, New York, 1967.

[233] Joseph H. Flynn, Leo A. Wall, "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data", *Journal of Polymer Science Part B*: *Polymer Letters* **4**, 5, 323-328 (1966).

[234] J.H. Flynn, "The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates ", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **27**, 1 (1983).

[235] Y. Li,X. Zhang, J. Luo, W. Huang, J. Cheng, Z. Luo, T. Li, Fu Liu, G. Xu, X. Ke, L. Li and H. J Geise, "Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments", *Nanotechnology* **15**, 1645–1649 (2004).

[236] C. Kim, S.-H. Park, J.-I. Cho, D.-Y. Lee, T.-J. Park, W.-J. Lee, K.-S. Yang, "Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning", *Journal of Raman Spectroscopy* **35**, 11 , 928 - 933 (2004).

[237] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus , **"**Structural (*n*, *m*) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1118 - 1121 (2001).

[238] C.V. Nguyen, L. Delziet, K. Matthews, B. Chen,M. Meyyappan, "Purification Process for Vertically Aligned Carbon Nanofibers", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **3**, 1, 121-125 (2003).

[239] D.J. Gardiner, P.R. Graves, H.J. Bowley, *Practical Raman Spectroscopy*, Springer-Verlag, New York, 1989.

[240] Olivier Smiljanic; Frédéric Larouche; Xueliang Sun; Jean-Pol Dodelet; Barry L. Stansfield, Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes (C-SWNTs) with a Plasma Torch: A Parametric Study, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4**, 8, 1005-1013 (2004).

[241] L.S. K. Pang, J.D. Saxby, and S.P. Chatfield", Thermogravimetric Analysis of Carbon Nanotubes and Nanoparticles" *J. Phys. Chem*. **97**, 27, (1993).

[242] M. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio, and S. Iijima, "Thermogravimetric analysis of single-wall carbon nanotubes ultrasonicated in monochlorobenzene", *Chemical Physics Letters* **364**, 420–426 (2002).

[243] Mark D. Ellison, Michael J. Crotty, Dukho Koh, Ryan L. Spray, and Kaitlin E. Tate, "Adsorption of NH_3 and NO_2 on Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B* **108**, 7938-7943 (2004).

[244] V.J. Garcla, J.M. Bricefio-Valero, L. Martinez, "Kinetic parameters from a single thermal desorption spectrum", *Surface Science* **339**, 189-193 (1995).

[245] F.E. Pinkerton, B.G. Wicke, C.H. Olk, G.G. Tibbetts, G.P. Meisner, M.S. Meyer, and J.F. Herbst, "Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials", *J. Phys. Chem. B* **104**, 9460-9467 (2000).

[246] Mark D. Ellison, Michael J. Crotty, Dukho Koh, Ryan L. Spray, and Kaitlin E. Tate, "Adsorption of NH_3 and NO_2 on Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B* **108**, 7938-7943 (2004).

[247] A.A. Howling, C. Hollenstein, and P.-J. Paris, "Direct visual observation of powder dynamics in RF plasma-assisted deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 12, 1409–1411, (1991).

[248] M. Lackowski, A. Jaworek, and A. Krupa, "Current–voltage characteristics of alternating electric field charger," *J. Electrost.*, **58**, 1/2, 77–89, (2003).

[249] J.O. Pacheco-Sotelo, R. Valdivia-Barrientos, M. Pacheco-Pacheco, J. F. Ramos-Flores, M.A. Durán-García, J.S. Benitez-Read, "A universal resonant converter for equilibrium and nonequilibrium plasma discharges," *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32**, 5, 2105–2112, (2004).

[250] G.G. Buguña, Memòria per tìtol de Doctor, Universitat Autònoma de Barcelona, "Purificació i estudi de la funcionalització de nanotubs de carboni (SWCNT)", Bellaterra, Novembre de 2004.

[251] B.O. Boskovic, V. Stolojan, R.U.A. Khan, S. Haq, and S.R.P. Silva, "Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature", *Nature Materials* **1** (2002).

[252] D. Chen, K.O. Christensen, E. Ochoa-Fernández, Z. Yu, B. Tøtdal, N. Latorre, A. Monzón, and A. Holmen, "Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition", *Journal of Catalysis* **229** (2005) 82–96 (2005).

[253] C. Pham-Huu , R. Vieira, B. Louis, A. Carvalho, J. Amadou, T. Dintzer, and M. J. Ledoux, About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst, *Journal of Catalysis* **240**, 194–202 (2006).

[254] W. Xia, D. Su, A. Birkner, L. Ruppel, Y. Wang, C. Wo¨ll, J. Qian, C. Liang, G. Marginean, W. Brandl, and M. Muhler, "Chemical Vapor Deposition and Synthesis on Carbon Nanofibers: Sintering of Ferrocene-Derived Supported Iron Nanoparticles and the Catalytic Growth of Secondary Carbon Nanofibers", Chem. Mater. **17**, 5737-5742 (2005).

[255] C.T. Hsieh, J.M. Chen, R.R. Kuo, and Y.H. Huang, "Formation and field emission properties of carbon nanofibers by a simplified thermal growth," *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5**, 5, 459–463 (2003).

[256] Yue-Ying Fan, Feng Li, Hui-Ming Cheng, Ge Su, Ying-Da Yu, and Zu-Hong Shen, "Preparation, morphology, and microstructure of diameter-controllable vapor-grown carbon nanofibers", *J. Mater. Res*. **13**, 8 (1998).

[257] E.G. Rakov, S.N. Blinov, I.G. Ivanov, E.V. Rakova, and N.G. Digurov, "Continuos process for obtaining carbon nanofibers," *Russ. J. Appl. Chem.* **77**, 2, 187–191 (2004).

[258] Ju Yan, Li Feng Yi And Wei Ren Zhong, "Catalytic growth of carbon nanotubes with large inner diameters", *J. Serb. Chem. Soc.* **70**, (2) 277–282 (2005).

[259] M.O. Danilov and A.V. Melezhik, "Carbon nanostructures as hydrogen sorbent for anode of a chemical power cell", *Russian Journal of Applied Chemistry* **77**, 12 (2004).

[260] J. Yu, Q. Zhang, J. Ahn, S. F. Yoon, R. Y. J. Li, B. Gan, K. Chew, and K. H. Tan, "Synthesis of Carbon nanostructures by microwave plasma chemical vapor deposition and their characterization," *Mat. Sci. Eng. B* 90, 1, 16–19 (2002).

[261] Bojan O. Boskovic, Vlad Stolojan, Rizwan U. A. Khan, Sajad Haq, and S. Ravi P. Silva, "Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature", *Nature Materials* **1**, 165-168, 2002.

[262] Byung-Hwan Ryu, Youngmin Choi, Kijeong Kong, Hyunju Chang, Jeong-O Lee, and Han-Sung Park, "Synthesis of Carbon Nanofiber by Solvothermal Method", *TNT 2004,* September 13-17, Segovia-Spain (2004).

[263] F. E. Pinkerton, B. G. Wicke, C. H. Olk, G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, M. S. Meyer, and J. F. Herbst, "Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials", *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9460-9467 (2000).

[264] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, "High H2 Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures", *Science* **285**, 91-93 (1999)

[265] H.G. Schimmel, G. Nijkamp, G.J. Kearley, A. Rivera, K.P. de Jong, and F.M. Mulder, "Hydrogen adsorption in carbon nanostructures compared", *Materials Science and Engineering B* **108**, 124–129 (2004).

[266] E.S. Steigerwalt and C.M. Lukehart, "Preparation of Graphitic Carbon Nanofibers with the Use of Water-Soluble Supports", *J. Nanosci. Nanotech*. **2**, 1, 25-28 (2002).

[267] M.O. Danilov and A.V. Melezhik, "Carbon Nanostructures as Hydrogen Sorbent for Anode of a Chemical Power Cell", *Russian Journal of Applied Chemistry* **77**, 12, 1958-1961 (2004).

[268] B. Zheng, Y. Li, and J. Liu, "CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst", *Appl. Phys. A* **74**, 345–348 (2002).

[269] P.E. Anderson and N.M. Rodriguez, "Growth of graphite nanofibers from the decomposition of CO/H_2 over silica-supported iron–nickel particles", *J. Mater. Res.* **14**, 7, 2912-2921 (1999).

[270] C.-H. Wu, "Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Journal of Hazardous Materials* **144**, 1, 93-100 (2007).

[271] H. Lee, Y.-S. Kang, S.-H. Kim, and J.-Y. Lee, "Hydrogen desorption properties of multiwall carbon nanotubes with closed and open structures", *Applied Physics Letters* **80**, 4, 577-579 (2002).

[272] J.-Y. Lee, H.L. Lee, and S. Kim, A Study on Hidrogen desorption properties of Multiwall Carbon Nanotubes", *Materials Sciense Forum* **475-479**, 2463-2468 (2005).

[273] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J.P. Lu, "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles", *Nanotechnology* **13**, 195–200 (2002).

[274] M. Endo, K. Nishimura, Y.A. Kim, K. Hakamada, T. Matushita, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Raman spectroscopic characterization of submicron vapor-grown carbon fibers and carbon nanofibers obtained by pyrolyzing hydrocarbons", *Journal of Materials Research* **14**, 4474-4477 (1999).

[275] S. M. Lipka, "Carbon nanofibers and their applications for energy storage", Battery Conference on Applications and Advances, 1998., The Thirteenth Annual, Vol. 13-16, 373-374, 1998.

[276] M.A. Keane, "Interfacial Applications in Environmental Engineering", Marcel Dekker, New York, 2003.

A n e x o

Medición y Determinación de la Temperatura

Para determinar la temperatura del plasma se uso el dispositivo de la figura 64. Se armo una guía alineada con la ventana del reactor que consta de un sistema de lentes para concentrar el haz y una fibra óptica que lo conduce a un espectrómetro de lata resolución HR-4000 Ocean Optics.

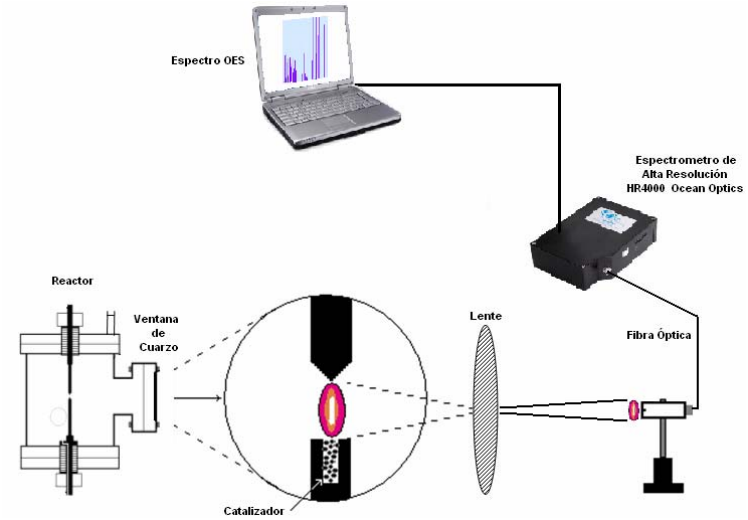


Figura 64. Equipo para determinación de temperatura del plasma.

Con el espectrómetro, el osciloscópio y el manómetro del reactor se pudo determinar la curva de Temperatura de plasma vs. potencias (en Watts) tanto para los electrones como para los iones (figura 65).

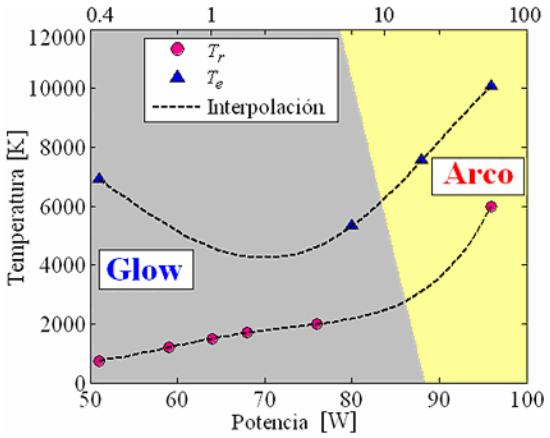
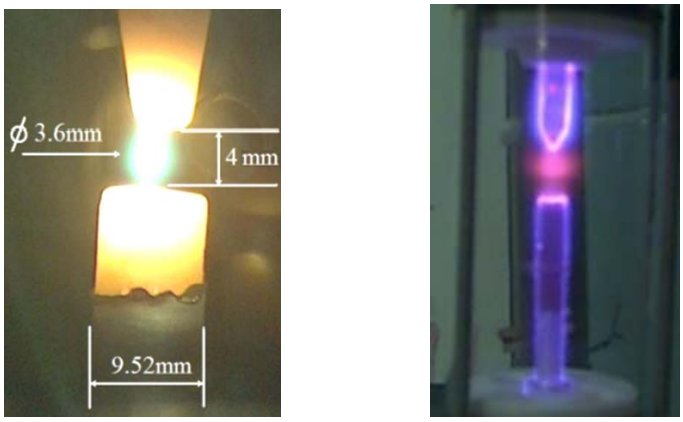


Figura 65. Temperatura de plasma en función de la potencia de los electrodos.

Para ilustrar mejor el fenómeno de arco, la figura 66a es una fotografía del mismo conteniendo las dimensiones de separación, el diámetro de los electrodos y el diámetro aproximado del arco. De igual forma, una foto del fenómeno de descarga Glow se presenta en la figura 66b que muestra el color violeta característico de éste plasma.



(a) (b)

Figura 66. Descargas en el plasma (a) descarga de arco y (b) descarga Glow.

Abreviatura o símbolo (Castellano)	Abreviatura o símbolo (Ingles)	Significado
A	A	Ampere
ac	ac	Corriente Alterna
ATG	TGA	Análisis Termogravimérico
C_{asp}		Cociente (o razón) de Aspecto
C_nH_m	C_nH_m	Compuesto con *n* Carbonos y *m* Hidrógenos
CH_4	CH_4	Metano
	CVD	Deposición Química en Fase Vapor
CO_x´s		Óxidos de Carbono
D	D	Diámetro de la Nanoestructura
D	D	Pico Raman de Desorden
DRX	XRD	Dispersión de Rayos X
DATG	DTGA	Derivada de %peso respecto a la temperatura en un TGA
dc	dc	Corriente Directa
d%/dT	d%/dT	
	EDXA	Analizador de Dispersión de Energía de Rayos x
eV	eV	Electrón-Volt
E_a	E_a	Energía de Activación
E_a^{des}	E_a^{des}	Energía de Activación de Desorción
	EELS	Espectrometría por Pérdida de Energía
	EDS	Espectrometría por Energía de Dispersión
G	G	Pico Raman de Grafitización

K	K	Kelvin
KHz	KHz	Kilo Hertz
l	l	Longitud de la Nanoestructura
MET	TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión
MEB	SEM	Microscopio Electrónico de Transmisión
MFA	AFM	Microscopio de Fuerza Atómica
µm	µm	Micrómetro
MPa	Mpa	MegaPascales
	MWCNT	Nanotubo de carbono multiparedes
mmHg	mmHg	Milímetros de Mercurio
m_o	m_o	Masa inicial de la muestra para TGA
m_T	m_T	Masa i-ésima de la muestra para TGA
m_f	m_f	Masa final de la muestra para TGA
NFC	CNF	Nanofibra de Carbono
NTC	CNT	Nanotubo de Carbono
NEC	CNS	Nanoestructura de Carbono
NO_2	NO_2	Bióxido de Oxígeno
nm	nm	Nanómetro
NO_x´s		Óxidos de Notrógeno
	SWCNT	Nanotubo de Carbono unipared
PAN	PAN	Poliacrilonitrilo
	VGCNG	Nanofibras de Carbono Crecidas en Fase Vapor
Q	Q	Calidad de la Nanoestructura
SO_x´s		Óxidos de Azufre
TPa		TeraPascales
T_o	T_o	Temperatura de Oxidación
ua	au	Unidades Arbitrarias

V_{p-p}	V_{p-p}	Voltaje pico-pico
W	W	Watts
w%	w%	Porcentaje en Peso
1D	1D	1 Dimensional
2D	2D	2 Dimensional
3D	3D	3 Dimensional
≈	≈	Muy Aproximadamente igual
~	~	Aproximadamente igual