
Síntesi catalítica de nanofibres de carboni a baixa temperatura

Alberto Pacheco Belzunces

Directors:

Jordi Llorca i Piqué

Institut de Tècniques Energètiques (INTE)

Centre d'Investigació en Nanoenginyeria (CRnE)

Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Maria Dolors Baró Mariné

Laboratori de Mesures Magnètiques i Tèrmiques (LMT).

Departament de Física.

Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)

Juny 2011



Escola Tècnica Superior d'Enginyeria

El sotasignat, Jordi Llorca Piqué, professor de la Universitat Politècnica de Catalunya, i Maria Dolores Baró Baijón, professora de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de la Universitat Autònoma de Barcelona

CERTIFICA:

Que el treball a què correspon aquesta memòria ha estat realitzat sota la seva direcció per en Albert Pacheco Belzunces.

I per tal que consti firma la present.

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Jordi Llorca Piqué'.

Signat:

Bellaterra, 30 de juny de 2011.

ABSTRACT

La finalitat d'aquest projecte és l'adquisició d'un nou coneixement científic i tecnològic que permeti desenvolupar nous materials a partir de la producció de nanofibres de carboni, que responguin a necessitats de diferents sectors tecnològics i millorin les propietats mecàniques, elèctriques i tèrmiques dels materials existents. En tant això, l'objectiu d'aquest projecte és obtenir una sèrie de mostres de diferents nanofibres de carboni amb propietats controlades. Aquestes estaran generades a partir de diferents paràmetres, com són la temperatura, el temps, el tipus de catalitzador, el tipus de preparació d'aquest i l'aplicació d'un camp magnètic. Un altre dels objectius és realitzar una purificació de les mostres obtingudes. Com també crear diferents compòsits a partir d'una matriu polimèrica termoplàstica d'acrilonitril butadiè estirè (ABS) i nanofibres de carboni, tant purificades com sense purificar, per finalment estudiar les conductivitats elèctriques i tèrmiques dels compòsits elaborats. En aquest estudi s'han emprat materials accessibles comercialment, amb la finalitat d'agilitzar la fase experimental i aconseguir sistemes més fàcilment reproduïbles.

AGRAIMENTS

Durant el procés de preparació i elaboració d'aquest projecte he comptat amb el suport i col·laboració de diverses persones que, amb els seus coneixements i experiència, han ajudat a completar el present estudi.

En primer lloc, agrair a Jordi Llorca Piqué i a Maria Dolors Baró Bajón, per la seva tutorització en el transcurs del present estudi. Agrair també, tant a l'Ignasi Casanova Hormaechea com a la Patricia Pardo Tràfach, per confiar en mi per a la realització d'aquest projecte. Gràcies a Santiago Suriñach per realitzar els assajos de termogravimetria d'aquest projecte.

Donar les gràcies a tots els membres que han format el grup nAUTO, Edu F. Aymerich, Sergi Galindo, Xavier Carod, Andrea Jaime i Alejandro Sandoval; junts em pogut aprendre els uns dels altres. Com no, també agrair la col·laboració dels tècnics Trifon Trifonov i Montserrat Domínguez pel seu suport, i a tot el grup de nanopartícules, en especial a Cristian, Eduardo, Núria, Elena, Raúl, Reinhold, Leonor, Vanessa i César, per la seva ajuda en el laboratori.

Gràcies també a tots els professors que m'han ensenyat tots els coneixements que em serviran a partir d'ara en el meu futur. I gràcies a tots els meus companys de la UAB.

I per últim, donar les gràcies especialment a Ingrid Blanch, que espero tornar-li algun dia el suport que m'ha donat durant aquests anys.

A tots moltíssimes gràcies.

TAULA DE CONTINGUTS

1. Introducció	12
1.1. Plantejament de l'estudi	12
1.2. Rellevància	13
1.3. Objectius	13
1.4. Estructura del projecte	14
2. Estat del coneixement	16
2.1. Introducció	16
2.2. L'al·lotropia del carboni	17
2.2.1. La hibridació del carboni	17
2.2.2. Classificació dels al·lòtrops del carboni	18
2.3. Nanotubs i nanofibres de carboni	19
2.3.1. Diferenciació	20
2.3.1.1. Tipus de nanotubs de carboni	20
2.3.1.2. Tipus de nanofibres de carboni	21
2.4. Propietats de les nanofibres de carboni	22
2.4.1. Propietats elèctriques	22
2.4.2. Propietats mecàniques.....	23
2.4.3. Propietats tèrmiques.....	23
2.4.4. Propietats químiques	23
2.4.5. Altres propietats	24
2.5. Mètodes d'obtenció de les nanofibres de carboni	24
2.5.1. Arc de descàrrega elèctrica.....	24
2.5.2. Ablació làser.....	25
2.5.3. Deposició química en fase vapor.....	25
2.5.4. Altres mètodes.....	26
2.6. Aplicacions de les nanofibres de carboni	26
2.7. Compòsits	27
2.7.1. Tipus de compòsits	28
2.7.2. Compòsits reforçats amb fibres i nanofibres de carboni	28
3. Tècniques experimentals i de caracterització	30
3.1. Deposició química en fase vapor	30
3.1.1. Definició de la deposició química en fase vapor	30
3.1.2. Mecanisme de creixement.....	31

3.1.3. L'etanol com a font de carboni.....	32
3.1.4. Instrumentació científica	34
3.2. Microscopia òptica (MO)	38
3.3. Microscopia electrònica de rastreig (SEM).....	39
3.4. Microscopia electrònica de transmissió (TEM)	41
3.5. Perfilometria	42
3.6. Quantificació dels resultats	42
3.7. Caracterització elèctrica.....	44
3.8.1. Mètode de les quatre puntes en bulks.....	44
3.8.2. Mètode de les quatre puntes en capes primes	45
3.9. Caracterització tèrmica.....	47
3.9.1. Termogravimetria (TGA)	47
3.9.2. Estudi de l'efecte Joule	47
4. Síntesi de nanofibres de carboni a partir de diferents catalitzadors	49
4.1. Síntesi utilitzant ferro com a metall catalitzador	49
4.1.1. Preparació del catalitzador	49
4.1.2. Caracterització i resultats	50
4.2. Síntesi utilitzant níquel com a metall catalitzador	50
4.2.1. Preparació del catalitzador.....	50
4.2.2. Caracterització i resultats	51
4.3. Síntesi utilitzant cobalt com a metall catalitzador	51
4.3.1. Preparació del catalitzador	51
4.3.2. Caracterització i resultats	51
4.4. Interpretació.....	52
5. Síntesi de nanofibres de carboni a partir de diferents catalitzadors de cobalt.....	53
5.1. Urea	53
5.2. Sol-gel.....	54
5.3. Aerogel	54
5.4. Caracterització i resultats	54
5.5. Interpretació	59
6. Síntesi magnètica de nanofibres de carboni	60
6.1. Mètode experimental	60
6.4. Resultat i interpretació	61
7. Purificació de nanofibres de carboni.....	64
7.1. Purificació amb peròxid d'hidrogen.....	64

7.2. Purificació amb àcids	65
7.3. Resultats i interpretació	66
8. Síntesi de compòsits a base d'acrilonitril butadiè estirè (ABS) i nanofibres de carboni ...	69
8.1. Mètode d'elaboració.....	69
8.2. Caracterització i resultats	71
8.2.1. Caracterització per microscopia òptica.....	71
8.2.2. Caracterització elèctrica.....	73
8.2.3. Caracterització tèrmica	78
9. Aspectes medi ambientals.....	82
10. Aspectes econòmics	84
11. Conclusions	86
12. Treball futur i recomanacions.....	88
13. Referències.....	89
ANNEX 1.....	98
ANNEX 2.....	101
ANNEX 3.....	104
ANNEX 4.....	109

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1. Estructura plantejada per aquest projecte; "Síntesi catalítica de nanofibres de carboni a baixa temperatura".	15
Figura 2. Esquemes amb la classificació dels al·lòtrops del carboni.	19
Figura 3. Tipus de nanotubs de carboni segons el número de capes.	20
Figura 4. Diferents Índexs d'Hamada d'un nanotub de carboni.	21
Figura 5. Diferents tipus de nanofibres de carboni segons la disposició dels plans de grafit.	22
Figura 6. Informació general sobre les propietats mecàniques de materials compostos amb continguts de nanofibres de carboni.	23
Figura 7. Arc de descàrrega elèctrica.	25
Figura 8. Ablació làser	25
Figura 9. Propietats i aplicacions de les nanofibres de carboni.	27
Figura 10. Esquema d'un compòsit i representació de les propietats mecàniques de la matriu, el reforç i el compost final.	28
Figura 11. Components de l'ABS.	29
Figura 12. Deposició Química en fase Vapor.	30
Figura 13. Mecanisme de creixement de nanofibres de carboni	32
Figura 14. Esquema de l'obtenció de l'etanol.	33
Figura 15. Instrumentació científica utilitzada en el CVD	34
Figura 16. Forn utilitzat pel CVD.	35
Figura 17. Imatge de los dos tipus de microreactors.	36
Figura 18. Diferents suports catalítics utilitzats en el CVD	36
Figura 19. Bomba utilitzada en el CVD.	37
Figura 20. Cabalímetre i saturador utilitzats en el CVD	38
Figura 21. Representació esquemàtica de les diferents parts que conformen un microscopi òptic	38
Figura 22. Diferents tipus de detectors del Focused Ion Beam Zeiss Neon40.	40
Figura 23. Esquema d'un microscopi electrònic de rastreig i la representació de la interacció del feix d'electrons a una mostra	40
Figura 24. Representació esquemàtica de les diferents parts que conformen un microscopi electrònic de transmissió.	41
Figura 25. Components més important del perfilòmetre Veeco Dektak 150 Stylus Profiler	42
Figura 26. Exemple de càlcul de mesures.	43
Figura 27. Creació de la quadrícula.	43
Figura 28. Representació esquemàtica de la configuració del mètode de les 4 puntes ($s \gg t$).	44
Figura 29. Injecció de corrent en una mostra semi-infinita des d'una única punta.	45
Figura 30. Injecció de corrent en una mostra molt fina des d'una única punta.	46
Figura 31. Instrumentació de la caracterització tèrmica.	48
Figura 32. Imatge SEM de les nanofibres sintetitzades a partir d'un catalitzador de cobalt.	52

Figura 33. Imatges SEM de les mostres 1,2,3, i 4 dels diferents mètodes de creació de catalitzador.	55
Figura 34. Anàlisis amb TEM de la mostra 1.	56
Figura 35. Diàmetres i longituds de les diferents mostres obtingudes.	57
Figura 36. Afaiçonament de cada una de les mostres..	58
Figura 37. Imatge de la síntesi magnètica de nanofibres de carboni.....	61
Figura 38. Imatges SEM de l'estudi de la temperatura de reacció.	61
Figura 39. Imatges SEM de l'estudi del temps de reacció.....	62
Figura 40. Diàmetres i longituds de les mostres obtingudes amb la síntesi magnètica.	63
Figura 41. Imatges SEM del creixement helicoidal de les nanofibres de carboni.	63
.Figura 42. Imatges SEM dels diferents tractaments de purificació realitzats.	66
Figura 43. Imatge SEM de la Purificació amb peròxid d'hidrogen.	66
Figura 44. Anàlisi EDS amb el SEM on es mostra la composició de diferents punts de la mostra purificada amb peròxid d'hidrogen.....	67
Figura 45. Termogrames de diferents mostres sense purificar i purificades.....	68
Figura 46. Agitador magnètic analògic SB-161/3 de la casa Stuart.....	70
Figura 47. Bany d'ultrasons FB15060 de la casa Fisher Scientific.....	70
Figura 48. Conductivitats elèctriques dels compòsits fabricats.....	74
Figura 49. Conductivitats elèctriques de diferents compòsits a base de LDPE i nanofibres de carboni.	77
Figura 50. Conductivitats elèctriques de diferents compòsits a base d'ABS i diferents materials a base de carboni.....	77
Figura 51. Representació gràfica de la potència versus temperatura dels compòsits que han presentat conductivitat tèrmica.	80
Figura 52. Representació gràfica de la voltatge versus temperatura dels compòsits que han presentat conductivitat tèrmica.	80
Figura 53. Imatges tèrmiques de les mostres 1-80 i 2-80.....	81
Figura 54. Diagrama de la distribució de despeses del projecte.	85

ÍNDEX DE TAULES

Taula 1. Resum de les característiques de les estructures híbrides del carboni	18
Taula 2. Diferents tipus de tècniques de deposició química en fase vapor a partir de la font d'activació, juntament amb els equips més freqüentment utilitzats.	31
Taula 3. Recopilació de mostres.....	53
Taula 4. Paràmetres de l'anàlisi morfològic de les diferents nanofibres de carboni sintetitzades.....	56
Taula 5. Paràmetres obtinguts de l'afaiçonament de les diferents mostres.	58
Taula 6. Paràmetres dels assajos de termogravimetria.....	67
Taula 7. Percentatge de les nanofibres de carboni abans i després del tractament de purificació. La última columna quantifica l'augment de puresa aconseguit amb el tractament.	68
Taula 8. Característiques del ABS emprat per la formació dels compòsits.	69
Taula 9. Nomenclatura dels compostes, juntament amb el percentatge en pes de nanofibres de carboni i el pes de cada component	69
Taula 10. Compòsits amb diferents tants per cent en pes de nanofibres de carboni no purificades.....	71
Taula 11. Compòsits amb diferents tants per cent en pes de nanofibres de carboni purificades.	72
Taula 12. Representació de la resposta de la conductivitat elèctrica de cadascun dels compòsits elaborats.	73
Taula 13. Paràmetres que s'han utilitzat en els assaigs de perfilometria.	73
Taula 14. Gruix i paràmetres elèctrics dels compòsits que han presentat conductivitat elèctrica.....	74
Taula 15. Representació de la resposta de la conductivitat tèrmica de cadascun dels compòsits elaborats.	78
Taula 16. Paràmetres elèctrics dels compòsits que han presentat conductivitat tèrmica.	79
Taula 17. Desglossament del pressupost emprat per realitzar aquest projecte.	84
Taula 18. Desglossament del pressupost emprat per realitzar la síntesi de 100mg de nanofibres de carboni.	85

1. Introducció

La història de la humanitat s'ha vist en determinats moments interrompuda per grans revolucions científiques i tecnològiques que han canviat el curs de la història, i en ocasions el comportament i hàbits del ser humà.

La nanotecnologia és un camp de les ciències aplicades que es dedica al control i manipulació de la matèria a una escala nanomètrica. Per a comprendre el potencial d'aquesta tecnologia, és clau saber que les propietats físiques i químiques de la matèria canvien en aquesta escala, és a dir, la conductivitat elèctrica, la resistència o l'elasticitat es comporten de manera diferent que en els mateixos elements a major escala.

Una de les formes en les quals es materialitza la nanotecnologia són les nanofibres de carboni. Aquestes estan constituïdes per fulles de grafit enrotllades en forma cilíndrica en les quals els àtoms de carboni estan disposats de manera hexagonal. Depenent del grau d'enrotllament i la manera com es forma la làmina original, el resultat pot dur a nanofibres de diferents diàmetres i diferent geometria interna. La importància i l'impacte que aquestes van produir, produeixen, i produiran, rau en les seves possibles aplicacions, les quals estan relacionades amb les seves grans propietats mecàniques, elèctriques, tèrmiques i òptiques.

L'estudi de la síntesi de nanofibres de carboni representa una àrea d'investigació interessant en la ciència moderna. La indagació d'aquests materials obre les portes a grans desenvolupaments en diferents branques de la tecnologia. Ens trobem davant una nova generació de materials que presenten unes propietats superiors als materials convencionals. Les seves excel·lents propietats mecàniques, l'alta conductivitat tèrmica i elèctrica, i la seva bona estabilitat a altes temperatures, fan de les nanofibres de carboni un material molt interessant per a ser emprat com a reforç d'altres materials [1].

Es va realitzar un estudi previ al present, dins l'assignatura de Pràctiques en Empresa, el qual consistia en la síntesi de nanofibres de carboni a partir d'un catalitzador de cobalt [2]. Els resultats obtinguts van mostrar la possibilitat de síntesi de nanofibres de carboni a partir d'aquest tipus de catalitzador en concret. Aquest estudi previ ha sigut el detonant que ha dut a la realització d'aquest projecte "*Síntesi catalítica de nanofibres de carboni a baixa temperatura*", ja que en la realització de l'estudi previ es va veure la importància de les nanofibres, les seves múltiples aplicacions i els seus beneficis.

1.1. Plantejament de l'estudi

L'estudi de nanofibres de carboni se situa dins del marc dels projectes nAUTO i nAUTO², els quals és van portar a terme per les empreses i organismes: SEAT, PLASTAL, PEGUFORM, FICOSA, IOAP, RAVAGO, LEITAT, TREBORTEX, GROBER, la Fundació Privada ASCAMM i la

Universitat Politècnica de Catalunya. La finalitat del projecte conjunt és esdevenir generador de coneixement i de noves tecnologies industrials innovadores en l'àmbit de les Nanotecnologies aplicades al sector de l'Automoció [3, 4]. Per tant, el present estudi se centra en la producció de nanofibres de carboni per tal de millorar propietats i prestacions dins del sector de l'automòbil.

L'estudi està enfocat en la l'obtenció de resultats òptims per a la realització de nanofibres de carboni amb les propietats adients, en base als objectius generals del projecte nAUTO. També es pretén, que aquestes nanofibres, juntament amb les matrius polimèriques més emprades en el sector de l'automoció, formin una sèrie de nous materials amb unes propietats millorades.

Per tal de dur a terme aquest propòsit el que es planteja és l'elaboració de diferents mostres de nanofibres de carboni amb diferents paràmetres de síntesi. D'aquesta manera s'obtenen diferents nanofibres, les quals barrejades amb un polímer serà el material d'estudi per observar diferents aspectes, com són la millora de la conductivitat elèctrica per al desenvolupament de sensors i/o electrònica integrada en peces polimèriques, o la millora en la conductivitat tèrmica per efecte de dissipació tèrmica per als *housings* de bateries.

1.2. Rellevància

El descobriment de les diferents propietats de les nanofibres de carboni, i el que les provoca, ens permet crear un tipus de nanofibra òptima en relació al que es necessita. Aquesta nova producció de nanofibres possibilita la seva aplicació en diferents àmbits innovadors.

L'estudi de la síntesi i funcionalització de nanofibres de carboni, juntament amb la seva posterior addició a una matriu polimèrica, representa una àrea d'investigació molt interessant en la ciència moderna. La indagació d'aquests materials obre les portes a grans desenvolupaments en diferents branques de la tecnologia.

Estudiar les propietats que s'obtenen de les nanofibres de carboni amb diferents paràmetres de síntesi, permet crear un tipus de nanofibra òptima en relació al que es necessita. Per tant, és rellevant l'obtenció de materials nanocomposats estructuralment amb nanofibres de carboni amb millors propietats mecàniques, tèrmiques, elèctriques, ignífugues, davant la corrosió i amb major durabilitat i millor reciclatge respecte als materials tradicionals.

1.3. Objectius

La nanotecnologia és un camp de les ciències aplicades dedicat al control i la manipulació de la matèria a una escala menor que el micròmetre, és a dir, a nivell d'àtoms i molècules. Per tant, la nanotecnologia s'ha establert en els darrers anys com un camp de la ciència necessari a estudiar, ja que el poder manejar l'ordenament molecular de qualsevol compost influeix directament en la substància i en les propietats d'aquesta.

L'objectiu general d'aquest estudi és realitzar una innovació tecnològica en aquest àmbit, desenvolupant processos de síntesi de nanofibres de carboni. Més concretament, generar diferents nanofibres amb paràmetres de síntesi i propietats controlades, per tal de generar nanocompòsits, la composició dels quals estarà molt ben definida. Aquests nanocompòsits a més a més seran sotmesos a una caracterització elèctrica i tèrmica, per tal de relacionar la morfologia de les nanofibres de carboni amb les propietats assolides en els compòsits.

La finalitat principal del projecte és per tant, adquirir un coneixement científic i tecnològic que permeti desenvolupar i industrialitzar nous nanomaterials, basats en nanotecnologies escalables a produccions seriades i aplicables al sector de l'automòbil.

1.4. Estructura del projecte

Partint dels resultats obtinguts en la síntesi de nanofibres de carboni a partir del catalitzador de cobalt, en aquest projecte es vol realitzar la síntesi de nanofibres de carboni a partir d'altres catalitzadors, concretament de ferro i de níquel. Posteriorment, i en base als resultats obtinguts a partir dels diferents catalitzadors de ferro, níquel i cobalt, es pretén realitzar diferents tècniques de preparació d'aquests catalitzadors, com es reflexa la figura 1 de l'estructura d'aquest projecte.

Es vol realitzar una purificació de les nanofibres de carboni obtingudes a partir dels diferents catalitzadors i els diferents mètodes de preparació d'aquests. Obtingudes les mostres purificades, es fabricaran compòsits amb acrílonitril butadiè estirè (ABS) i nanofibres, tant purificades com sense purificar. Realitzats els compòsits es realitzarà una caracterització elèctrica i tèrmica d'aquests. A més a més, amb les mostres de nanofibres de carboni tant purificades com sense purificar, es realitzaran assajos de termogravimetria per tal de veure l'efectivitat de la purificació.

Alhora, a partir de les nanofibres de carboni obtingudes dels diferents tipus de catalitzadors i els diferents mètodes de preparació, es pretén estudiar com afecta l'aplicació d'un camp magnètic en la síntesi de nanofibres de carboni. Com es pot observar en la figura 1, un cop realitzat l'estudi del magnetisme, es vol completar la investigació analitzant l'efecte del temps i la temperatura de reacció en la síntesi d'aquestes mostres.

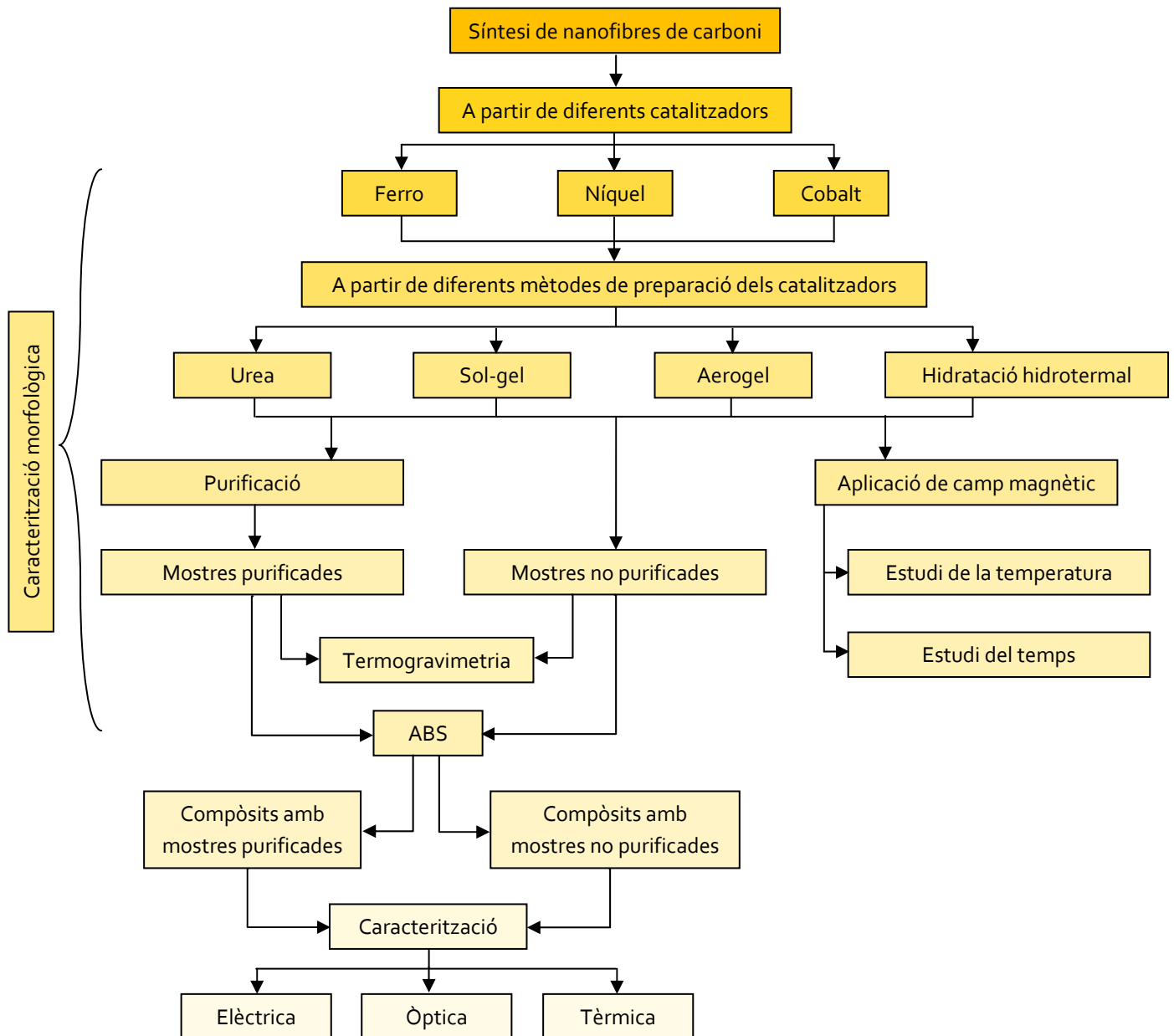


Figura 1. Estructura plantejada per aquest projecte; "Síntesi catalítica de nanofibres de carboni a baixa temperatura".

2. Estat del coneixement

La ciència que es dedica al control i manipulació de la matèria a nivell atòmic i molecular (nanomaterials), és a dir, a una escala nanomètrica, es denomina nanotecnologia. Quan es manipula la matèria a aquesta escala, esdevenen característiques i propietats totalment noves. Per tant, els científics utilitzen la nanotecnologia per crear materials i instruments nous amb propietats úniques. Per aquesta raó, en l'última dècada ha esdevingut la irrupció de la nanotecnologia com una àrea puntera d'investigació que s'ha i s'està desenvolupant tant en els països més avançats com en aquells amb economies emergents. La nanotecnologia té un rang molt ampli de possibles aplicacions científiques. Així doncs, el seu desenvolupament requereix d'equips multidisciplinaris (enginyers, químics, biòlegs, científics dels materials i altres) que treballin junts per tal de assolir un coneixement més específic en aquest camp emergent, que és la nanotecnologia.

2.1. Introducció

Una de les formes en les quals es materialitza la nanotecnologia, i que són el camp d'estudi d'aquest projecte, són les nanofibres de carboni. Les nanofibres de carboni són nanomaterials amb forma lineal que es caracteritzen per la seva flexibilitat i elevada relació longitud-diàmetre. La combinació d'alta superfície específica i elasticitat, converteix a aquest material idoni per moltes aplicacions que van des de peces de roba a reforços d'estructures aeroespacials [5].

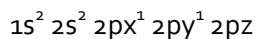
La història sobre les nanofibres de carboni es remunta a més d'un segle. La primera informació que es descriu de la producció de filaments de carboni va ser publicada al 1889 [6]. La producció de nanofibres de carboni en els primers vuitanta anys del segle passat, es considerava un inconvenient quan es pretenia fer una conversió de gasos amb contingut de carboni amb catalitzadors metàl·lics, ja que es perdia l'activitat del catalitzador [7]. Així doncs, els primers estudis sobre el creixement de nanofibres de carboni es van portar a terme amb la finalitat d'evitar la formació d'aquestes [8].

No va ser fins els anys vuitanta que els investigadors es van adonar del potencial de les nanofibres i els nanotubs de carboni en diversos camps de la indústria [9, 10]. D'aquesta forma, el que abans havia estat l'estudi per eludir o impedir el seu creixement, es va transformar en l'estudi de la seva formació. Així doncs, la importància i l'impacte que van produir, produeixen, i produiran, rau en les seves possibles aplicacions, les quals estan relacionades amb les seves grans propietats mecàniques, elèctriques, tèrmiques i òptiques.

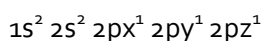
2.2. L'al·lotropia del carboni

2.2.1. La hibridació del carboni

Els àtoms de carboni posseeixen la següent estructura electrònica en estat neutre o basal:



Quan un àtom rep una excitació externa, ja sigui d'un altre àtom de carboni o d'un altre element, un dels electrons de l'orbital $2s$ s'excita a l'orbital $2p_z$, i s'obté un estat excitat de l'àtom de carboni [11], del qual poden ocórrer tres situacions diferents:



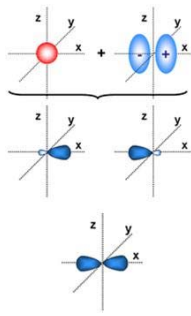
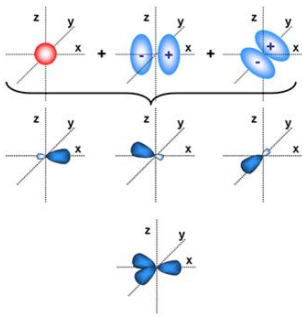
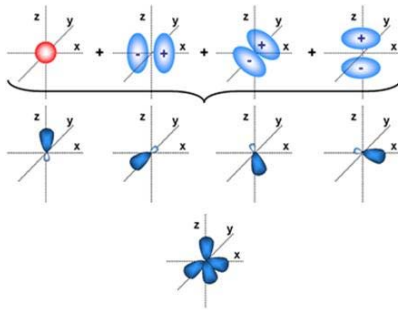
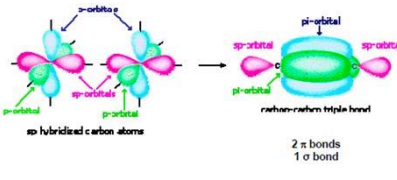
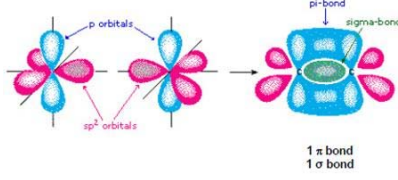
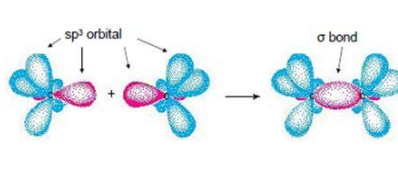



Quan s'hibrida l'orbital $2s$ amb els 3 orbitals $2p$, es formen 4 nous orbitals híbrids que s'orienten en l'espai formant entre ells angles de $109,5^\circ$. Cadascun dels quatre orbitals híbrids sp^3 del carboni pot enllaçar-se a altre àtom tenint un comportament de tetravalència. Per tant, disposa de 4 electrons de valència per formar enllaços covalents senzills (C-C), anomenats enllaços sigma.

Quan els enllaços són dobles, la hibridació succeeix entre l'orbital $2s$ i dos orbitals $2p$, quedant un orbital p sense hibridar. Al formar-se l'enllaç entre dos àtoms, cadascun orienta els seus tres orbitals híbrids amb un angle de 120° . Mentre que l'orbital no hibridat queda perpendicular al pla dels 3 orbitals sp^2 . Aquests tipus d'enllaços (C=C) se'ls anomena enllaços pi. En aquest cas, la separació entre els carbonis és més curta i per tant, l'enllaç és més dèbil i reactiu.

Per últim, quan es forma un enllaç triple (C≡C), el carboni hibrida el seu orbital $2s$ amb un orbital $2p$ i resten dos orbitals p que no s'hibriden. Al formar-se l'enllaç entre dos carbonis, cadascun trasllada un dels seus dos orbitals sp per formar un enllaç sigma entre ells. Els dos orbitals p sense hibridar de cada àtom es traslladen formant els dos enllaços pi restants de la triple lligadura. Per últim, l'orbital sp queda amb el seu electró disponible per formar un altre enllaç. Per tant es forma una estructura amb angles de 180° entre el triple enllaç i l'orbital sp de cada àtom de carboni, adquirint una estructura lineal. Com la distància entre aquests àtoms és més curta encara, l'enllaç és més reactiu.

En la *Taula 1. Resum de les característiques de les estructures híbrides del carboni* es pot observar els diferents tipus d'hibridació del carboni i com són les estructures d'aquestes hibridacions.

Taula 1. Resum de les característiques de les estructures híbrides del carboni [adaptació 11].

Hibridació sp	Hibridació sp^2	Hibridació sp^3
$1s^2 (2sp)^1 (2sp)^1 2p_y^1 2p_z^1$	$1s^2 (2sp^2)^1 (2sp^2)^1 (2sp^2)^1 2p_z^1$	$1s^2 (2sp^3)^1 (2sp^3)^1 (2sp^3)^1 (2sp^3)^1$
		
		
		
Estereoquímica lineal	Estereoquímica trigonal plana	Estereoquímica tetraèdrica
Enllaç triple	Enllaç doble	Enllaç senzill
Angle de 180°	Angle de 120°	Angle de $109^\circ 28'$
Carbins	Grafit hexagonal Grafit romboèdric	Diamant Lonsdaleita

2.2.2. Classificació dels al·lòtrops del carboni

S'ha vist que els àtoms de carboni poden adoptar tres tipus d'hibridació d'orbitals: sp , sp^2 i sp^3 , els quals donen lloc a tres estructures bàsiques del carboni: carbins, grafit i diamant respectivament. No obstant, a més a més d'aquestes estructures es poden trobar altres formes de carboni, les quals es divideixen en dos grups [12].

En el primer grup, els àtoms de carboni de diferents estats d'hibridació estan disposats de forma aleatòria. El carboni amorf, el carboni vítric o el coc són alguns exemples.

El segon grup té diverses formes intermèdies de carboni. En aquest cas els graus d'hibridació s'escriuen com sp^n , on n és un numero decimal que va de 1 a 3 ($1 < n < 3$, $n \neq 2$). Aquests, a la vegada es divideixen en dos subgrups. El primer ($1 < n < 2$) inclou varies estructures monoclíiques de carboni com les ciclo [N], carbonis monoclíics reportats per Diederich [13, 14]. El segon ($2 < n < 3$) són estructures com els ful·lerens [15], les nanofibres i els nanotubs de carboni.

Un cop dit això, una possible classificació dels al·lòtrops del carboni és la proposada per R. B. Heimann [12], la qual es pot observar a la figura 2. Aquesta va acompanyada d'un gràfic

ternari al considerar els diferents tipus de materials de carboni en funció del tipus d'hibridació existent. En ell s'inclouen les formes al·lotròpiques del carboni existents com les previstes (observable a les cantonades del triangle) i les formes intermèdies de carboni col·locades als costats i a l'interior del triangles.

sp^3	sp^2	sp
Diamant	Grafit	Carbins
Cúbic Hexagonal (lonsdailita)	Hexagonal Romboèdric	α -carbins β -carbins caolita Carboni VI Carboni VIII ...
$sp^3 + sp^2 + sp$	sp^n ($1 < n < 3$, $n \neq 2$)	Carboni XIII
Barreja de formes de carboni	Formes intermèdies de carboni	
Carboni amorf Vidre de carboni Carboni negre etc.	$1 < n < 2$	$2 < n < 3$
	Ciclo [N] carbonis ($N=18, 24, 30, \dots$)	Fullerens C_x ($x=..., 60, 70, 84, \dots$) Nanofibres de carboni etc.

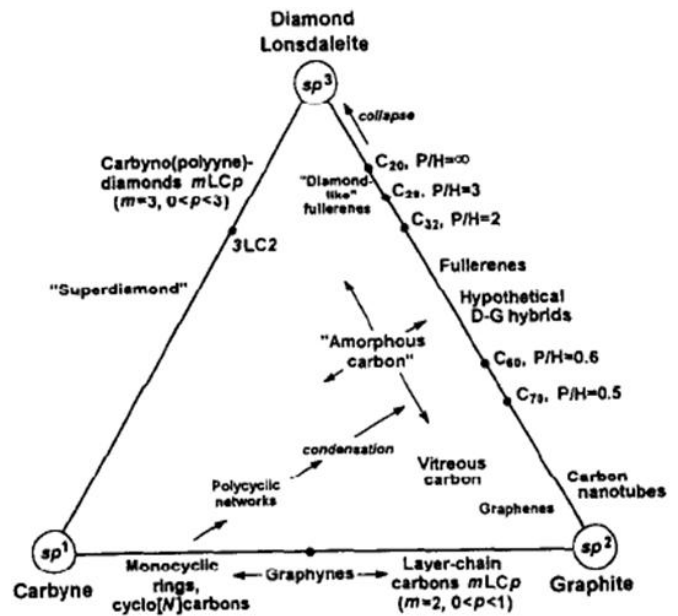


Figura 2. Esquemes amb la classificació dels al·lotrops del carboni [12].

A l'esquerra classificació de les tres hibridacions del carboni (sp , sp^2 i sp^3) juntament amb el material que s'obté. A la dreta un diagrama ternari d'aquesta classificació segons els tipus d'estructura electrònica.

2.3. Nanotubs i nanofibres de carboni

El primer escrit referent a la producció de filaments de carboni daten del 1889, quan Hugues i Chambers van patentar als Estats Units la fabricació de filaments de carboni utilitzant gasos precursors d'hidrogen i metà en un gresol de ferro [6]. Tres anys més tard, Edison va preparar fibres de carboni en la seva cerca d'un filament incandescent. Aquestes es produïen en forma de bobina a partir de la piròlisi de tiges de cotó i bambú, les quals es convertien en filaments de carboni resistius que podien ser escalfats òhmicament [16].

Més endavant, gràcies al desenvolupament de microscopis electrònics, al 1953 es publiquen a la revista *Nature* les primeres fotografies de nanofibres de carboni realitzades per Slawson i Rigby [17]. Aquests van produir filaments d'entre 100 i 200 nm a partir de monòxid de carboni i ferro a 450 °C.

Al 1991, poc després del descobriment dels fullerenes, descoberts per Curl, Kroto i Smalley al 1985, Sumio Iijima va demostrar l'existència dels nanotubs de carboni [18]. Aquests estan constituïts per fulles de grafit enrotllades de forma cilíndrica en les quals els àtoms de carboni estan disposats de manera hexagonal. El tipus de nanotub que es va observar estava format

per múltiples capes i no va ser fins a 1993 que de nou Iijima amb l'ajuda de Ichihashi van demostrar l'existència de nanotubs de paret única [19].

2.3.1. Diferenciació

La principal diferència entre els nanotubs i nanofibres de carboni es troba en la configuració dels plans subjacents que són creats per l'alineació dels àtoms de carboni. Mentre que els nanotubs mostren una alineació axial cilíndrica de plànols concèntrics composta principalment per subestructures hexagonals, les nanofibres es caracteritzen per una alineació paral·lela i homogènia de les capes de grafè nanoscòpic al llarg de l'eix [20].

Aquest projecte s'ha centrat en la síntesi de nanofibres de carboni i no pas en la de nanotubs de carboni, ja que alhora d'assolir els objectius marcats, i en base a la despesa d'energia, temps i altres recursos, era més assequible la síntesi de nanofibres de carboni. Tot i així es vol mostrar els diferents tipus de nanofibres i nanotubs descoberts fins avui dia.

2.3.1.1. Tipus de nanotubs de carboni

Els nanotubs de carboni es poden dividir en diferents tipus segons el número de capes [21]:

- Nanotubs monocapa (*Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNT*), els quals estan formats per una sola capa, com si s'unissin els extrems d'un full.
- Nanotubs multicapa (*Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT*), els quals es caracteritzen per la formació d'una sèrie de tubs concèntrics, inclosos uns dins dels altres amb diàmetres creixents des del centre fins la perifèria.

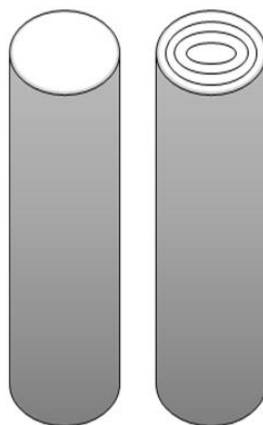


Figura 3. Tipus de nanotubs de carboni segons el número de capes. A l'esquerra, nanotub monocapa. A la dreta, nanotub multicapa.

Els nanotubs de carboni també es poden dividir en diferents tipus depenent de la forma en que estan disposats els hexàgons de la làmina de grafit. Els Índexs d'Hamada (n,m) quantifiquen aquesta qualitat, a partir de la qual es diferencien tres grups [21]:

- Nanotubs zigzag, els quals es caracteritzen per complir $m=0$.
- Nanotubs chiral, els quals es caracteritzen per complir $n \neq m \neq 0$.
- Nanotubs armchair, els quals es caracteritzen per complir $n=m$.

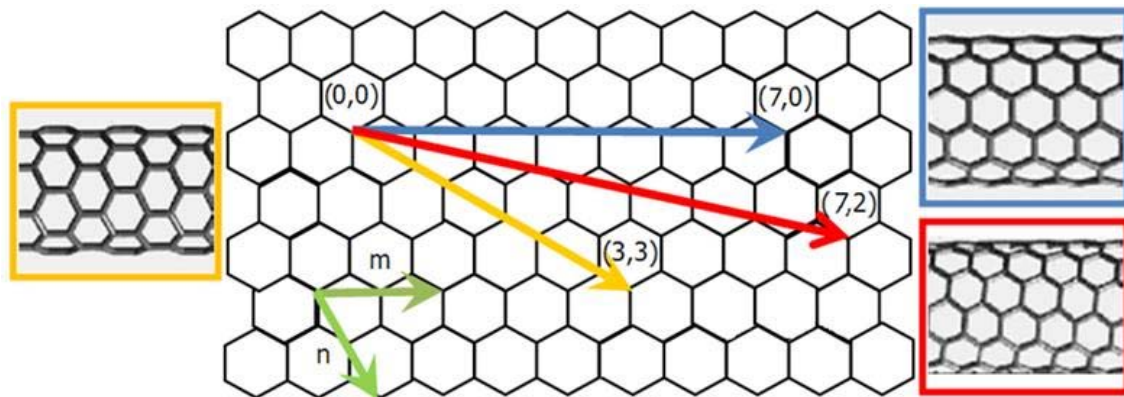


Figura 4. Diferents Índexs d'Hamada d'un nanotub de carboni. De color groc els armchair, de color blau els zigzag i de color vermell els chiral.

2.3.1.2. Tipus de nanofibres de carboni

Aquest tipus de nanoestructures són molt semblants al nanotubs de carboni multicapa, però amb una disposició diferent dels plans de grafit [23]. S'han descobert diferents formes segons la orientació dels plans respecte l'eix de la fibra. Les més conegudes són [24]:

Platelet: Els plànols gràfics són perpendiculars a l'eix, pel que la conducció elèctrica no està afavorida en la direcció de l'eix del nanofilament. Poden ser, pel que fa a l'eix, tant rectes com helicoidals, denominant-se en ocasions *nanocoils* a aquests últims. La partícula metàl·lica sol estar enmig de la fibra, tenint un creixement bidireccional.

Fishbone o Herringbone: Els plànols gràfics estan inclinats respecte a l'eix, sent la seva secció poligonal a causa de la geometria de la partícula catalítica. Poden ser massissos o buits. En el primer cas, la partícula sol estar en el centre (bidireccional), mentre que en el segon sol estar en la punta. Aquestes nanofibres solen obtenir-se amb Ni i Co amb qualsevol font d'hidrocarburs.

Ribbon: És un tipus d'estructura de plànols gràfics paral·lels a l'eix, que pot confondre's fàcilment amb els MWCNT quan és el microscopi de transmissió electrònica (TEM) l'element d'anàlisi.

Stacked cup: Semblant a l'estructura *Fishbone*, excepte que són sempre buides. El canal és sempre molt ample i la secció de la nanofibra és circular.

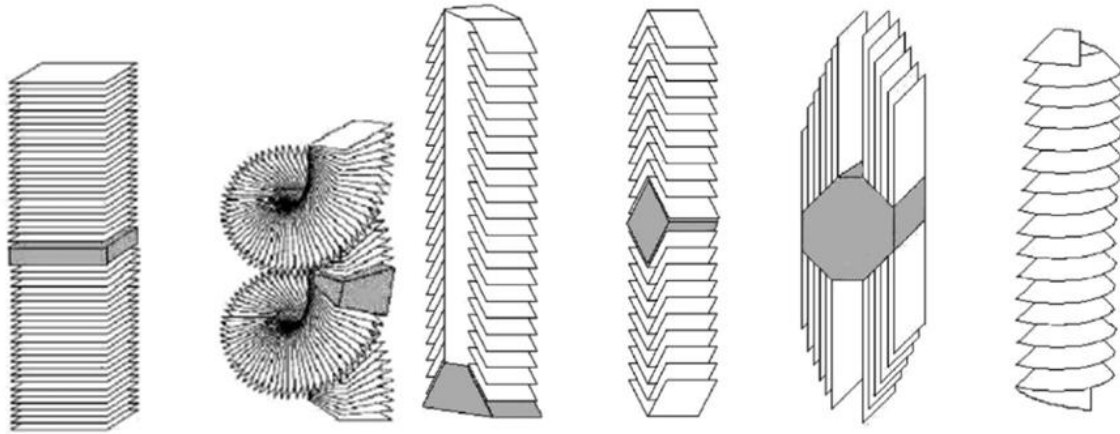


Figura 5. Diferents tipus de nanofibres de carboni segons la disposició dels plans de grafit [24]. De esquerra a dreta, Platelet, Platelet (espiral), Fishbone hollow core, Fishbone core, Ribbon i Stacked Cup.

2.4. Propietats de les nanofibres de carboni

Les nanofibres de carboni constitueixen una classe de materials fascinants, el principal valor de les quals resideix en la possessió d'un conjunt de propietats úniques que confereixen avantatges respecte a qualsevol altre material. Són molt resistents i a la vegada molt flexibles, poden estirar-se sense trencar-se i tenen una elevada conductivitat tèrmica i elèctrica. A continuació s'exposen de forma més detallada aquestes grans propietats.

2.4.1. Propietats elèctriques

Les propietats elèctriques d'un material descriuen el comportament elèctric d'aquest. Les nanofibres de carboni, són bones transportadores del corrent, per tant tenen una gran conductivitat elèctrica. La qual cosa les converteix en un material ideal per a millorar significativament la conductivitat elèctrica d'altre material (compòsit).

Endo et al. va fer la primera publicació sobre la conductivitat intrínseca d'una fibra de carboni crescuda per la tècnica CVD [25]. Aquestes presentaven una conductivitat de 2×10^6 S/m.

Tenint en comte, que alhora de fer un compòsit amb una matriu polimèrica, aquesta presenta conductivitat elèctrica molt baixa, la conductivitat es produeix a través de la xarxa creada per les nanofibres de carboni. Per tant, tenir una bona dispersió d'aquestes i tenir nanofibres el més llargues possibles ajuda a assolir aquesta alta conductivitat elèctrica [26].

Depenent de la quantitat de nanofibres de carboni que s'afegeixi a la matriu polimèrica, es podran aconseguir compòsits amb diferents valors de conductivitat elèctrica. Aquest fet és molt important quan certes aplicacions requereixen d'una conductivitat determinada. La dissipació electrostàtica (ESD) requereix d'unes conductivitats inferiors a 10^{-4} S/m, el pintat

electrostàtic es troba entre 10^{-4} i 10 S/m, i evitar les interferències electromagnètiques (EMI) per sobre de 10 S/m [27].

2.4.2. Propietats mecàniques

Són coneguts els constants progressos que s'han realitzat en l'exploració de les propietats mecàniques en els nanotubs i nanofibres de carboni. Aquestes propietats mecàniques per les quals es caracteritzen motiven a un major estudi de les seves possibles aplicacions com materials lleugers i d'alta resistència. L'estabilitat i la robustesa dels enllaços entre els àtoms de carboni, proporcionen la capacitat de ser la fibra més resistent que es pot fabricar avui dia. Posseeixen excel·lents propietats mecàniques: alta duresa, tenacitat, resistència mecànica, flexibilitat i elasticitat. A més a més, són lleugeres.

Quan són incorporades en compostos polimèrics, les nanofibres de carboni poden augmentar la resistència a tracció i a compressió, el mòdul de Young, la resistència a ruptura i l'amortiguació de vibracions. No obstant això, el grau de millora depèn de molts factors, com poden ser el grau de dispersió, la quantitat de filler aportat a la matriu polimèrica o el polímer utilitzat [28].

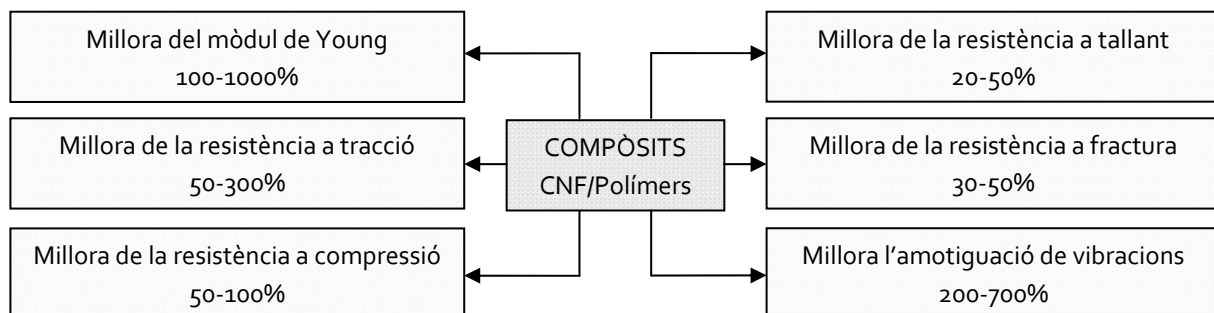


Figura 6. Informació general sobre les propietats mecàniques de materials compostos amb continguts de nanofibres de carboni [adaptació 29]. En la figura s'observen diferents propietats mecàniques que es veuen afectades per l'addició de nanofibres de carboni a una matriu polimèrica. Es pot veure com totes les propietats es milloren com a mínim en un 20%, arribant en algunes a ser millorades en un 1000%.

2.4.3. Propietats tèrmiques

Les nanofibres de carboni presenten una altíssima conductivitat tèrmica en la direcció de l'eix la qual afavoreix la dissipació de la calor de forma més eficient. Aquesta conductivitat depèn principalment de la temperatura, no obstant, és manté estable a altes temperatures [30]. Són ideals per a aplicacions on s'ha de transportar el calor d'un lloc a una altre ràpidament.

2.4.4. Propietats químiques

Les nanofibres de carboni tenen forces de capil·laritat suficients per emmagatzemar gasos o fluids [31]. A més a més, a la seva superfície es poden enllaçar grups funcionals com poden ser hidroxils (OH) o bé enllaçar compostos metàl·lics, servint per exemple, d'absorció de metall pesats [32,33].

2.4.5. Altres propietats

Entre elles, destaquen les propietats òptiques. En resum, es pot dir que les nanofibres de carboni produeixen corrents elèctrics al ser il·luminats amb llum visible i viceversa, presenten fotoluminescència i són absorbents de radiació visible i infraroja.

A més, presenten una gran susceptibilitat pel treball a escala molecular, àtom a àtom, és a dir, són materials de base per a la síntesi de nanoestructures via autoemsemblatge.

Com qualsevol material, les nanofibres de carboni poden tenir defectes en la seva composició que poden variar en major o menor mesura les seves propietats. Per exemple, la inexistència d'àtoms en llocs que havien d'ocupar (buit) pot generar un gran descens en la tenacitat dels nanotubs, i una disminució tant de la conductivitat elèctrica com tèrmica.

La síntesi de nanofibres de carboni i els seus usos industrials actuals i potencials han atret l'atenció de molts científics per a l'estudi dels possibles efectes perjudicials sobre la salut humana i el medi ambient [34]. En general, els estudis realitzats fins a ara, apunten que si les nanofibres de carboni arriben als pulmons serien biopersistentes, i induirien a la inflamació pulmonar i a la formació de fibrosis. Amb aquests estudis inicials, es pot recomanar que, en àrees on es produeixin o manipulin nanotubs, han de fer-se esforços per a controlar i limitar estrictament l'exposició a la seva inhalació [35].

2.5. Mètodes d'obtenció de les nanofibres de carboni

Són molts i cada vegada més, els mètodes de síntesi de nanofibres de carboni. No obstant, aquí s'explicaran els mètodes més emprats. Entre ells destaquen l'arc de descàrrega elèctrica, l'ablació làser i la deposició química en fase vapor. I és concretament aquest últim, el que s'utilitza en aquest projecte.

2.5.1. Arc de descàrrega elèctrica

El procediment d'arc de descàrrega elèctrica es basa en la utilització de dos barres de grafit, les quals, una actua d'ànode i l'altre de càtode. Aquestes s'introdueixen en una càmera omplerta amb un gas no reactiu i s'aplica un corrent elèctric. Es genera una espurna que provoca una vaporització de l'ànode i per tant, una generació de gas de carboni, el qual formarà nanofibres de carboni en el càtode [36]. Un esquema d'aquest mètode és el que es pot observar a la figura 7.

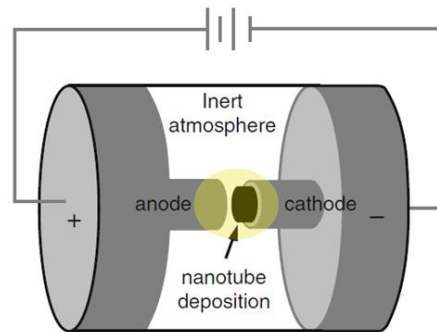


Figura 7. Arc de descàrrega elèctrica. Esquema del mètode de producció de nanofibres de carboni amb el procediment d'arc de descàrrega [37].

2.5.2. Ablació làser

L'ablació làser, també coneguda amb el nom de vaporització làser, es tracta d'una tècnica que consisteix en un tub de quars que es col·loca horitzontalment dins d'un forn a una temperatura molt alta, i es fa circular per ell un flux d'un gas inert a una pressió controlada. Els pulsos d'un làser (típicament làser de YAGA o CO₂) entren al tub i ataquen un blanc que consisteix en una barreja de grafit i un catalitzador de metall, com el Co o el Ni. Les nanofibres es condensen per la vaporització del làser i es dipositen en un col·lector fora de la zona del forn. La reacció succeeix durant un curt temps i a temperatures que poden arribar a ser superior dels 3000 °C [38, 39, 40]. A la figura 8 es pot veure un esquema del mètode d'ablació làser.

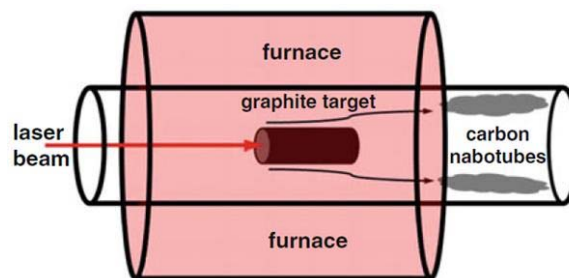


Figura 8. Ablació làser. Esquema del mètode de producció de nanofibres de carboni mitjançant el mètode d'ablació làser [37].

2.5.3. Deposició química en fase vapor

A diferència del mètode anterior, en el cas de la deposició química en fase vapor el material d'inici no és el grafit, sinó un gas que contingui carboni. També es necessita un material que actuï com a catalitzador, que formarà petites partícules que actuaran com a llavors per al creixement de nanofibres de carboni.

Es fa passar un gas ric en carboni a través d'un forn. A l'interior del qual es troba el catalitzador (normalment Fe, Ni i Co). El forn es troba a una temperatura que varia dels 400 als 1.100 °C. L'experiment pot trigar minuts o hores. Un cop l'experiment a finalitzat, es recullen les nanofibres que han crescut sobre les partícules del catalitzador.

Com s'ha dit, aquest serà el mètode emprat en la realització d'aquest projecte, i més endavant, a l'apartat 3.1 se'l dedica més atenció.

2.5.4. Altres mètodes

Altres mètodes emprats per a la síntesi de nanofibres de carboni són la síntesi per flama o el plasma amb radio freqüència, tot i que hi ha d'altres importants com la conversió de monòxid de carboni a alta pressió, el catalitzador flotant o la conversió de monòxid de carboni a alta pressió.

La síntesi per flama és un mètode que utilitza una flama produïda per una barreja d'aire i etilè sobre un substrat, produint microfibrilles i nanofibres de diferents diàmetres [41]. Per realitzar aquesta síntesi, és necessària una alta energia [42]. El plasma amb radio freqüència (RFCVD) és un mètode que utilitza un plasma per aportar energia tèrmica al sistema i descompondre el metà sobre el catalitzador, portant a terme la formació d'un eutèctic com a lloc de nucleació de les nanofibres [43, 44]

2.6. Aplicacions de les nanofibres de carboni

Les nanofibres de carboni posseeixen unes propietats excel·lents com són l'alta conductivitat elèctrica i tèrmica, altes propietats mecàniques i anticorrosives, així com un gran capacitat d'absorció i lubricació. Aquesta gran quantitat de propietats, fan apte a les nanofibres de carboni per a molts usos i aplicacions en diferents camps.

Moltes són les aplicacions que s'han desenvolupat amb nanofibres de carboni. Reforços de compostos, per tal de millorar la conductivitat i propietats mecàniques, aplicacions biomèdiques, sensor d'escala nanomètrica o supercapacitors, són alguns exemples [45]. A la figura 9 s'observen diferents propietats de les nanofibres de carboni i els diferents sectors on s'apliquen o es podrien aplicar.



Figura 9. Propietats i aplicacions de les nanofibres de carboni. En la part superior es pot observar un llistat de diferents propietats de nanofibres de carboni. La part inferior es representen diferents elements on es poden aplicar les nanofibres de carboni en relació a les diferents propietats d'aquestes.

2.7. Compòsits

La gran quantitat de les tecnologies emprades actualment requereixen materials amb combinacions inusuals de propietats que no poden satisfer els materials actuals. L'ús d'aquests materials es realitza en sectors com l'aeroespacial, en aplicacions que tenen lloc en la profunditat del mar, o bé en el transport, entre d'altres.

Cada vegada es busquen materials estructurals que tinguin una densitat més baixa i una alta rigidesa, resistència a l'abradió i a la corrosió, i sobretot, resistents a xocs. Si tenim en compte que la gran majoria dels materials són massa densos per complir aquestes característiques, sense oblidar, que generalment l'augment de la rigidesa provoca una disminució de la resistència a l'impacte, es necessita d'una nova generació de materials [46]. Aquests es coneixen com a compòsits, materials que estan formats per 2 o més elements per tal d'aconseguir unes propietats superiors a la dels seus constituents per separat.

Aquest tipus de materials estan formats per dues fases, una contínua anomenada matriu i una altra dispersa anomenada reforç, tal i com s'observa a la figura 10. El reforç proporciona les propietats mecàniques al material compost i la matriu la resistència tèrmica i ambiental. Aquestes dues fases es troben separades per una interfase.

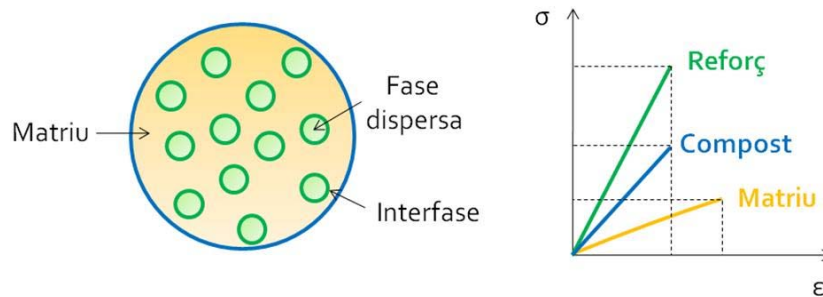


Figura 10. Esquema d'un compost i representació de les propietats mecàniques de la matriu, el reforç i el compost final [47]. A l'esquerra, es representa d'una forma esquemàtica els elements que formen un compost. A la dreta, es mostra un gràfic tensió-deformació amb les diferents corbes d'un material que actua com a matriu, d'un que actua com a reforç i el compost generat pels dos.

No obstant, les propietats dels composts o materials compostos depenen d'una sèrie de factors, i sigui quin sigui el compost, i independentment de la matriu i del dispersant, existeixen moltes altres opcions que afecten a les propietats. La concentració, la mida, la forma, la distribució o l'orientació del reforç, són alguns d'aquests factors

2.7.1. Tipus de composts

Els composts es classifiquen en tres grups: composts reforçats amb partícules, reforçats amb fibres i estructurals. Tecnològicament, els composts més importants són aquells en que la fase dispersa està en forma de fibra. El objectiu de disseny de materials compostos reforçats amb fibres busquen una alta resistència i/o rigidesa en funció del tipus de fibra.

2.7.2. Compostos reforçats amb fibres i nanofibres de carboni

Els polímers són aïllants, fet que provoca una acumulació de càrrega elèctrica que pot danyar al material en cas de descàrregues elèctriques. La necessitat de protegir certs components electrònics sensibles a danys causats per descàrregues electrostàtiques, és un del objectius alhora de fabricar un compost amb un polímer reforçat amb fibres, nanofibres o nanotubs de carboni [48].

La utilització d'aquests materials provoca un augment en el cost de les matèries primeres, i per tant, tractar d'optimitzar la quantitat i el reforç que s'afegeix a la matriu polimèrica és un fet crucial, per tal d'abaratir el procés i induir conductivitat en els polímers convencionals.

En aquest treball s'utilitzarà ABS com a matriu polimèrica, i les nanofibres, obtingudes durant aquest projecte, com a reforç. L'Acronitril Butadiè Estirè, o ABS, és un plàstic molt resistent a

l'impacte, molt utilitzat en automoció i altres usos tant industrials com a domèstics. És tracta d'un polímer termoplàstic amorf.

Com el seu nom indica, està format per tres blocs. L'acrilonitril proporciona rigidesa, duresa, resistència a atacs químics i estabilitat a alta temperatura, propietats molt apreciades en certes aplicacions com són equips pesats o aparells electrònics. El butadiè, que és un elastòmer, proporciona tenacitat a qualsevol temperatura. Això és especialment interessant per a ambients freds, en els quals altres plàstics es tornen trencadissos. Per últims, l'estirè aporta resistència mecànica i rigidesa.

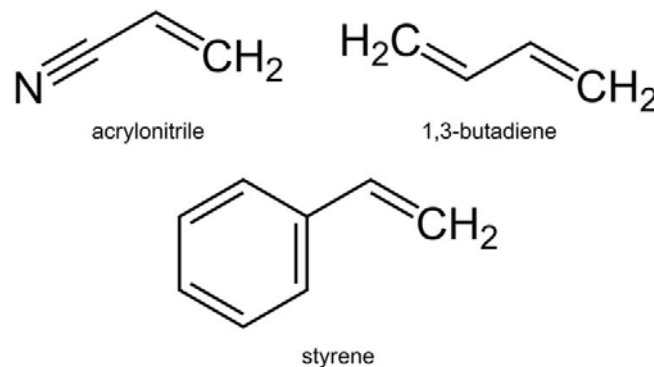


Figura 11. Components de l'ABS. Representació gràfica de cadascun dels polímers que formen l'ABS (acrilonitril, butadiè i estirè).

Compòsits a base d'ABS i fibres de carboni són de gran importància degut al seu excel·lent compostament mecànic, elèctric i resistent a les condicions ambientals de temperatura, pressió i desgast [49-51]. En els últims anys, s'han realitzat un gran nombre de compòsits a partir de fibres de carboni com a reforços conductors [52-54]. Existeixen estudis d'altres compòsits que contenen nanofibres de carboni i esdevenen elèctricament conductius quan el contingut de filler excedeix d'un cert valor crític, anomenat llindar de percolació [55].

En resum, l'addició de fibres i nanofibres de carboni aporta al polímer [56]:

- Un augment de la conductivitat elèctrica o disminució de la resistència elèctrica.
- Una millora de les propietats mecàniques.
- Una millora de la fluïdesa per proporcionar un bon farcit del motlle.
- Un acabat de la superfície llis.
- Un augment de la conductivitat tèrmica.
- Una disminució del coeficient d'expansió tèrmica.
- Una disminució de la velocitat de combustió del polímer.

3. Tècniques experimentals i de caracterització

El sistema de treball específic per aquest estudi és el típic d'un projecte de recerca. En aquest sentit, el primer que es determina és fixar una metodologia experimental, realitzar els assajos necessaris, interpretar els resultats obtinguts, i per últim, extreure unes conclusions congruents.

Després de conèixer la bibliografia existent relacionada amb les nanofibres de carboni, es passa a produir diferents mostres nanotecnològiques experimentals i a caracteritzar-les. A continuació, s'explicarà tota la instrumentació científica que s'ha emprat i la metodologia experimental que s'ha portat a terme.

3.1. Deposició química en fase vapor

La tècnica de síntesi de nanofibres de carboni que s'ha utilitzat en aquest projecte és la deposició química en fase vapor. La deposició de capes primes en un substrat sòlid s'ha convertit en una tècnica de processament de materials molt important, que té un interès especial en moltes aplicacions com poden ser la fabricació de circuits microelectrònics [57].

Aquesta tècnica, anomenada en anglès *Chemical Vapor Deposition* (CVD), ha pres molta importància perquè és una tècnica molt versàtil, i amb la que es poden aconseguir capes molt denses, pures i ben adherides [58]. No obstant, les altes temperatures de treball i el fet que els precursors utilitzats poden ser tòxics, corrosius, inflamables i/o explosius, són alguns dels inconvenients d'aquesta tècnica [59].

3.1.1. Definició de la deposició química en fase vapor

La tècnica CVD es pot definir com la deposició d'un material sobre un substrat a partir de les reaccions químiques homogènies que tenen lloc en la fase gasosa o de les reaccions heterogènies en la intercara gas-sòlid. Per tant, les reaccions del CVD se solen classificar en homogènies i heterogènies, segons si la reacció es produeix en la fase gasosa o en contacte amb la superfície del substrat que es pretén recobrir, respectivament [60].

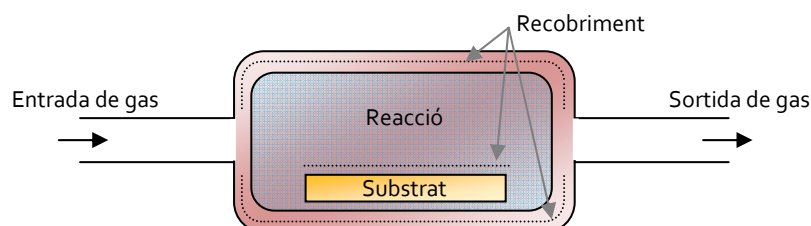


Figura 12. Deposició Química en fase Vapor. Esquema del mètode de producció de nanofibres de carboni mitjançant el mètode de deposició química en fase vapor (CVD).

Les reaccions heterogènies són les que donen lloc a la formació d'una pel·lícula o capa sobre el substrat i les parets del reactor. Tanmateix, les reaccions homogènies donen lloc a la formació de partícules amb diàmetres de l'ordre de centenes de nanòmetres que es dipositen per gravetat sobre el substrat i altres zones del reactor. I és precisament aquesta reacció la que es tindrà en aquest projecte. No obstant, tot i que generalment ocorren els dos tipus de reaccions, si es desitja la formació d'un recobriment sobre un substrat s'ha d'afavorir la reacció heterogènia i inhibir l'homogènia. Així s'evitarà la formació de partícules que poden dipositar-se al substrat i impedir el posterior creixement de la pel·lícula en aquest punt. Per fer-ho se sol disminuir la pressió en el interior per tal de reduir la probabilitat de col·lisió entre molècules en la fase gas [61].

Els paràmetres principals que caracteritzen la tècnica CVD són el flux i el tipus de precursor, i la temperatura, el temps i la pressió que es manté el reactor durant el procés de deposició. Altres paràmetres com són la forma del reactor i del substrat, com la seva posició, ja sigui horitzontal o vertical, també són importants.

A la taula 2 es pot veure els diferents tipus de deposició química en fase vapor més importants segons el tipus d'activació, ja sigui tèrmica, per plasma o per làser [62].

Taula 2. Diferents tipus de tècniques de deposició química en fase vapor a partir de la font d'activació, juntament amb els equips més freqüentment utilitzats.

Tipus d'activació	Nom	Equip utilitzat
Activació dels gasos de reacció per escalfament tèrmic.	Deposició Química en Fase Vapor a Pressió Atmosfèrica (APCVD) Deposició Química en Fase Vapor a Baixa Pressió (LPCVD)	Escalfament per resistència, inducció de RF, radiació IR, etc.
Activació dels gasos de reacció per mitjà d'una descàrrega elèctrica en forma de plasma.	Deposició Química en Fase Vapor assistida per Plasma (PACVD)	Descàrrega elèctrica en CC o CA (RF, microones, etc.)
Activació dels gasos de reacció per mitjà d'iluminació amb làser o làmpada d'UV.	Deposició Química en Fase Vapor assistida per Làser (LCVD)	Làser, làmpada de Hg, etc.

3.1.2. Mecanisme de creixement

La producció de reactius a partir d'una font de carboni és un pas crucial en la síntesi de nanofibres de carboni. Això es pot obtenir mitjançant l'activació de grafit per vaporització amb làser o per l'arc de descàrrega, o bé per la dissociació d'un gas que conté carboni en la superfície d'un metall que actua de catalitzador, tal i com s'ha vist als apartats anteriors.

El mecanisme de creixement catalític ha estat estudiat des de fa molt de temps [63,64]. Són molts els grups d'investigació que han proposat diferents mecanismes que expliquen la formació de filaments de carboni per mitjà de la tècnica de deposició química en fase vapor. Actualment existeixen bàsicament dos teories diferents.

El mecanisme de creixement es basa en una sèrie de passos. Primer es produeix un procés d'adsorció i una descomposició dels gasos que contenen carboni en la superfície del catalitzador. Els àtoms de carboni es dissolen i difonen a través de la major part de la partícula metàl·lica, formant una solució sòlida. Per últim succeeix una precipitació del carboni sòlid en forma de parets de nanofibres de carboni. Com s'ha dit anteriorment, existeixen dos teories diferents. La primera d'elles, anomenada *tip growth* consisteix en la generació del creixement de la nanofibra des de la base, sent el catalitzador desenganxat del substrat. La segona, anomenada *base growth*, consisteix en el creixement de la nanofibra a partir de la base, deixant la partícula metàl·lica unida al substrat [65,66]. A la figura 13 es pot observar una representació dels dos tipus de creixement esmentats.

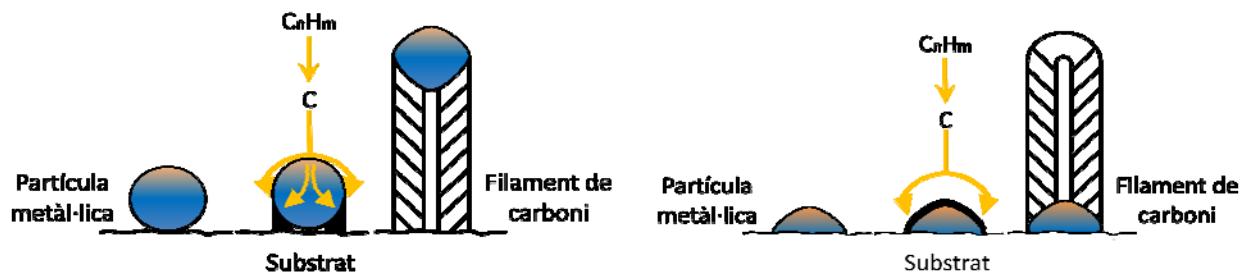


Figura 13. Mecanisme de creixement de nanofibres de carboni [adaptació de 67]. A l'esquerra, s'observa un creixement del tipus *tip growth*. A la dreta s'observa un creixement del tipus *base growth*.

Quan la interacció substrat-catalitzador és forta, les nanofibres de carboni creixen amb la partícula del catalitzador arrelada a la base dels substrat. Quan aquesta interacció és dèbil, la partícula metàl·lica es desprèn del substrat [68]. No obstant, és important tenir present que els paràmetres de difusió de carboni depenen de molts factors. Les dimensions de les partícules, les característiques dels metalls utilitzats com a catalitzador, la temperatura i els gasos involucrats en el procés, són alguns d'aquests factors [69].

3.1.3. L'etanol com a font de carboni

Els gasos que s'utilitzen en processos de CVD es classifiquen en precursors i portadors. Els gasos precursors contenen en la seva molècula els elements que han d'incorporar-se a la capa. Els gasos portadors, habitualment, argó o nitrogen, tenen una doble missió: permetre el control efectiu del procés i facilitar el transport o barreja de gasos precursors fins al substrat.

Per la síntesi de nanofibres de carboni, l'element que ens interessa fer arribar al substrat és el carboni. Normalment, les fonts de carboni més utilitzades en la síntesi de nanofibres de carboni mitjançant la tècnica CVD són: metà, etilè, hexà, naftalè, monòxid de carboni, diòxid de carboni, acetilè i benzè són els més utilitzats [70]. Degut a que la descomposició d'aquests és un procés endotèrmic, és l'energia elèctrica o bé l'energia tèrmica, l'aportació de calor necessària per provocar que les molècules d'aquests hidrocarburs es trenquin formant molècules més petites [71].

En aquest projecte s'ha utilitzat etanol com a font de carboni, un alcohol que s'obté principalment a partir de la fermentació de tres tipus de matèria primera renovable: sacarosa (canya de sucre i remolatxa), midons (cereals i tubercles) i cel·lulosa (fusta i residus agrícoles) [72].

A temperatura ambient, és un líquid incolor i inflamable. Al sobrepassar els 78 °C, arriba al seu punt d'ebullició i passa a estat gasós. L'etanol es pot produir a partir de 3 processos diferents [73]:

- Fermentació de compostos orgànics, acompanyats d'un procés de destil·lació i secat: aquest procés és el que s'utilitza amb matèries primeres com la canya de sucre o remolatxa sucra.
- Segregació molecular: procés en el que es fragmenta la biomassa separant les proteïnes del midó, la fibra, etc. El midó, convertit en sucre fermentable, pot produir alcohol. Mitjançant aquest procés s'obté bioetanol a partir de diferents matèries primeres, com la yuca, el blat i la patata.
- Hidròlisi de la cel·lulosa: aquest procés permet utilitzar qualsevol material que contingui cel·lulosa, per exemple deixalla o residus agrícoles. El procés està en investigació en moltes parts del món i es calcula que serà econòmicament viable molt aviat.

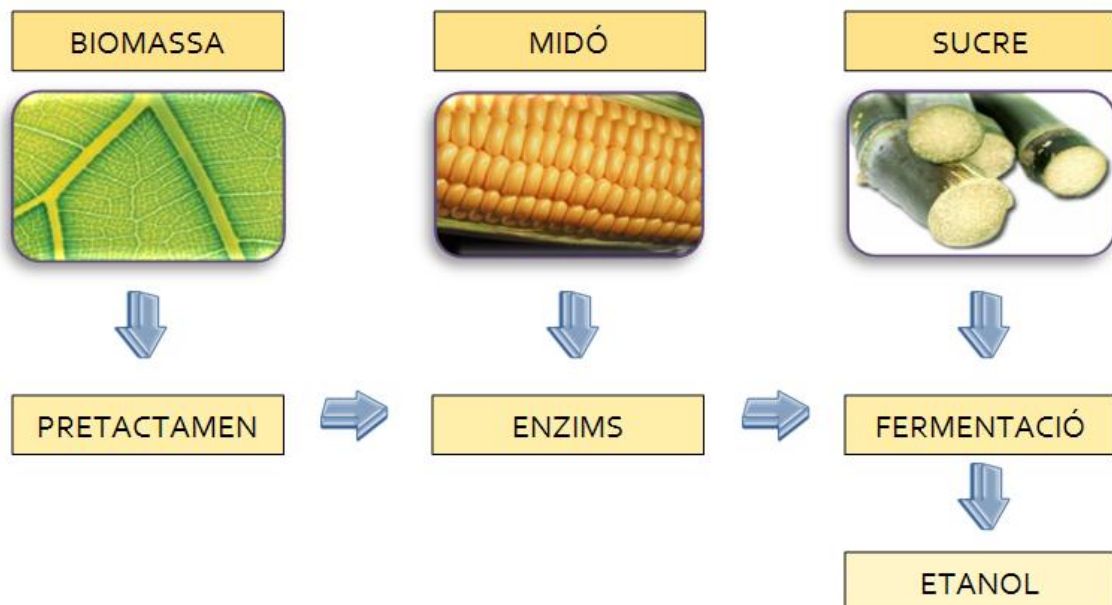
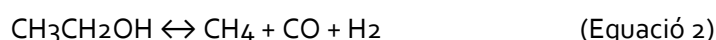
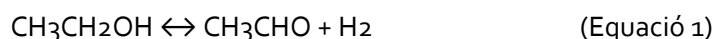


Figura 14. Esquema de l'obtenció de l'etanol. D'esquerra a dreta, esquematització de l'obtenció de l'etanol a partir de la hidròlisi de la cel·lulosa (biomassa), segregació molecular (midó) i fermentació de compostos orgànics (sucre).

L'etanol representa una font de carboni renovable i neutre en CO₂, degut a que el CO₂ que produeix cap a l'atmosfera està destinat a convertir-se de nou en etanol. Té un baix cost, és innoeu i no es perillós. A més a més és fàcil d'emmagatzemar, manipular i transportar de forma segura.

La tècnica d'utilitzar alcohol com a font de carboni es basa en que a altes temperatures, el vapor d'etanol es descompon en diferents molècules més petites. Aquest sistema de reacció resulta molt complex ja que moltes reaccions elementals són possibles.

A 300°C i amb absència d'oxigen, la formació d'acetaldehid resulta de la deshidrogenació de l'etanol (equació 1). A més a més, sobre aquesta temperatura, gran part de l'etanol té un efecte *cracking*, descomponent-se i generant metanol, monòxid de carboni i hidrogen (equació 2). Per sobre els 400°C es forma etilè degut a un procés de deshidratació (equació 3), el qual, juntament amb metanol i monòxid de carboni, aquests últims en menor mesura, es transforma fàcilment en carboni, produint així la formació de nanofibres de carboni (equacions 4, 5 i 6) [74].



3.1.4. Instrumentació científica

Per a la realització del mètode de deposició química en fase vapor, el qual s'utilitzarà per fer la síntesi de nanofibres de carboni, es necessiten una sèrie d'elements que tot seguit es descriuen i es poden veure a la figura 15. Tal i com s'observa, depenent com sigui l'entrada del precursor existeixen dues configuracions del procés diferents; bomba i barreja de vapor amb un gas inert.

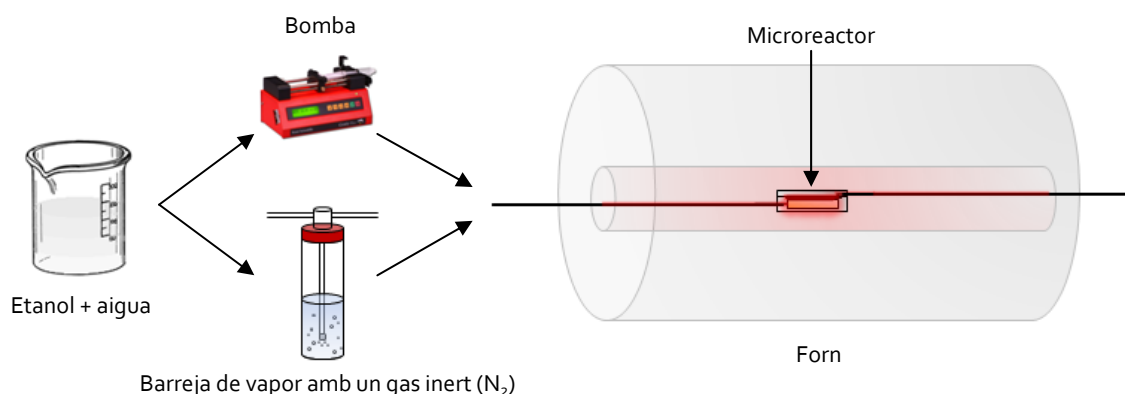


Figura 15. Instrumentació científica utilitzada en el CVD. En el procés del CVD s'utilitza una combinació d'etanol i aigua, la qual entra al microreactor que es troba dins del forn, per mitjà d'una bomba o bé per mitjà d'una barreja de vapor amb un gas inert (N₂).

Forn tubular

Es tracta d'un forn que entre en acció degut a que el assaig es realitza de forma horitzontal. Tot i així, disposa d'elements que poden fer variable tant l'angle d'inclinació, com la l'altura de treball. Existeixen dues obertures que proporcionen una entrada i una sortida als elements que es vulguin afegir dins del forn. Aquests tipus de forns porten instal·lat un controlador de temperatura. Aquest controlador, tal i com indica el seu nom, serveix per proporcionar i comprovar l'estat de la temperatura a la que es troba el forn. Aquest aparell consta d'una sèrie de botons que permeten regular i programar d'una forma senzilla la temperatura que es desitja que existeixi dins del forn. A més, disposa de dos seccions tal i com es pot veure en la figura 16; la part superior és la temperatura a la que es troba el forn, i la part inferior és la que l'usuari programa.



Figura 16. Forn utilitzat pel CVD. A l'esquerra, el forn emprat en la síntesi de nanofibres de carboni per a tècnica CVD. A la dreta, detall del controlador de temperatura del forn.

Microreactors

El microreactor és un instrument que s'utilitza per contenir un suport catalític dins del forn tubular. La utilització d'un microreactor presenta alguns avantatges, com una elevada relació àrea/volum i una gran capacitat de transferència de massa i calor. En la realització d'aquest estudi s'han emprat dos microreactors diferents. Un per contenir suports catalítics cilíndrics i un altre per contenir suports en forma de plaques, tal i com es pot veure a la figura 17.



Figura 17. Imatge de los dos tipus de microreactors. A dalt, dos imatges del microreactor per contenir suports en forma de plaques, obert i tancat. A sota, imatge del microreactor per a suports catalítics cilíndrics.

Tots dos han estat construïts al taller mecànic de la ETSEIB-UPC i estan fets d'acer inoxidable 316 per tal d'afavorir l'intercanvi d'energia tèrmica. Pel que fa als suports, els que van al microreactor cilíndric són monòlits de cordierita (Corning Incorporated, 400 cel·les per polsada quadrada), mentre que les plaques que s'introdueixen a l'altre microreactor són també d'acer inoxidable i fabricades al taller mecànic. La principal diferència entre ells és la quantitat d'àrea superficial present al suport, amb la qual cosa s'obtindrà una quantitat de nanofibres diferent.

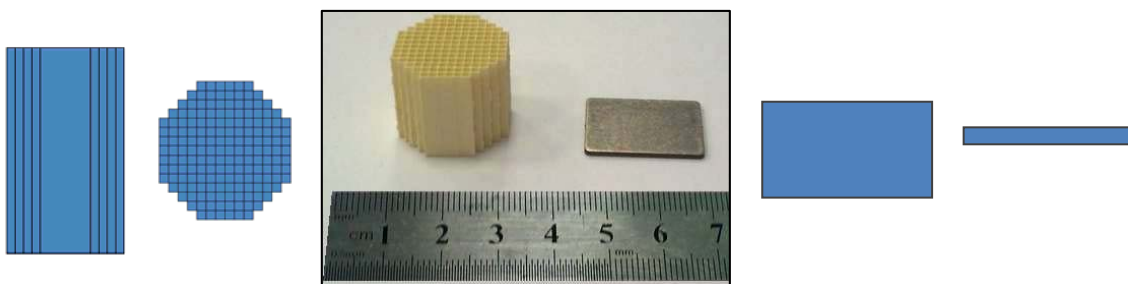


Figura 18. Diferents suports catalítics utilitzats en el CVD. A l'esquerra, representació gràfica del suport catalític de forma cilíndrica (perfil i planta). A la dreta, representació del suport catalític de forma rectangular (planta i perfil). Al mig, imatge real dels dos tipus de suports catalítics. Tots dos utilitzats en la síntesi de nanofibres de carboni.

En els suports cilíndrics, tenint en compte que són quadrats d'1 mm de costat i que el monòlit té una altura de 17,90 mm, amb un total de 156 quadrats, es té una àrea superficial de 121,72 cm². Pel que fa a les plaques rectangulars, aquestes tenen unes dimensions de 15x20x1 mm, formant un àrea superficial dins del reactor de 3 cm². Per tant s'obtindrà més quantitat de

nanofibres de carboni amb el suport cilíndric, tot i així, depenent del tipus d'anàlisi que es realitzi requerirà l'ús d'un tipus de suport catalític o d'un altre.

Bomba

En el cas en que l'entrada del precursor sigui directa, s'utilitzarà una bomba. Es tracta d'una màquina on s'incorpora una xeringa amb el líquid precursor, la qual fa pressió a una determinada velocitat fins aconseguir el buit de la xeringa en un temps marcat per l'usuari. En aquest cas, quan el líquid comença a entrar al microreactor aquest s'evapora i entra en estat gasos.



Figura 19. Bomba utilitzada en el CVD. Omplerta amb aigua i etanol utilitzada en la síntesi de nanofibres de carboni per mitjà de la tècnica CVD.

Cabalímetre i saturador

Per a proveir al microreactor de la barreja de reactius en estat gasós, es necessita un sistema adequat que transformi la barreja líquida en estat gasós. Per fer-ho s'ha emprat un saturador. Aquest consta d'una entrada i una sortida, per on entra un gas inert, en aquest cas, nitrogen. Això provoca que la barreja líquida es vagi saturant poc a poc dels components, fins que arriba al capçal de l'instrument i finalment el flux gasós pot escapar-se fins l'entrada del reactor.

L'entrada del gas portador és controlada per un cabalímetre, el qual s'encarrega de controlar el flux de líquids i gasos, en diferents unitats, com ara mil·lilitres per minut (ml/min). Disposa d'una escala en mil·límetres, la qual indica la posició a la que es troba una bola esfèrica que hi ha dins del tub central. La posició d'aquesta petita bola es controla per mitjà d'un cargol situat en la part inferior de l'aparell. Per tal que els cabals que proporcionen les mesures del cabalímetre siguin els que l'usuari desitja, existeixen una sèrie de taules i gràfics subministrats per la pròpia empresa distribuïdora que correlacionen aquestes lectures amb els fluxos volumètrics reals. Tot això és necessari per a poder-lo utilitzar en diferents condicions de pressió i temperatura.



Figura 20. Cabalímetre i saturador utilitzats en el CVD. A l'esquerra, cabalímetre utilitzat en la síntesi de nanofibres de carboni per mitjà de la tècnica CVD. A la dreta, el saturador emprat en la transformació del precursor d'estat líquid a estat gasós.

3.2. Microscopia òptica (MO)

Qualsevol microscopi que utilitzi la llum visible per observar una imatge ampliada d'una mostra s'anomena microscopi òptic. El microscopi òptic més senzill és una lent convexa doble amb una distància focal curta. Aquestes lents, poden augmentar un objecte fins a 15 vegades. No obstant, generalment s'utilitzen microscopis compostos, els quals disposen de varies lents amb les que s'aconsegueixen augments majors (2.000 vegades) [77].

El microscopi compost té dos sistemes de lents, l'objectiu i l'ocular, col·locats en extrems oposats d'un tub tancat. L'objectiu està compost per varies lents que s'encarreguen de crear una imatge real augmentada. Les lents dels microscopis estan disposades de forma que l'objectiu es trobi en el punt focal de l'ocular. Quan es mira a través d'aquest es veu una imatge virtual augmentada de la imatge real. L'augment total depèn de les longituds focals dels dos sistemes de lents [78].

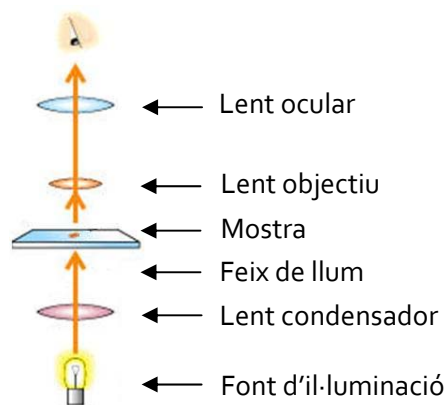


Figura 21. Representació esquemàtica de les diferents parts que conformen un microscopi òptic [80]. Microscopi òptic format per una lent ocular, una lent objectiu, una lent condensador i una font d'il·luminació.

3.3. Microscopia electrònica de rastreig (SEM)

En aquest projecte s'ha utilitzat la microscopia electrònica de rastreig (SEM) per tal d'obtenir imatges amb precisió de les diferents nanofibres de carboni obtingudes. Per fer-ho s'ha fet servir un microscopi de feix d'ions focalitzats (*Focused Ion Beam Zeiss Neon40*) amb doble columna iònica y electrònica per observació, tall selectiu, deposició de capes, tomografia tridimensional, preparació de mostres TEM, microfabricació, anàlisi elemental i quantificació d'orientació cristal·lina.

Aquest instrument és capaç d'oferir diferent informació sobre la natura de la mostra, és a dir, la seva morfologia, composició, estructura electrònica, estructura cristal·lina, etc. El seu funcionament es basa en fer rastrejar un feix d'electrons sobre una àrea mentre que un monitor visualitza la informació que s'hagi seleccionat en funció dels detectors emprats. Els detectors presents en aquest equip són:

Detector d'electrons secundaris (SE): és el que s'empra normalment per obtenir una imatge de la mostra. Un electró secundari és aquell que emergeix de la superfície de la mostra amb una energia inferior a 50 eV. A part, és la senyal més adequada per a l'observació de la mostra, ja que és la que major resolució té. És aquest tipus de detector el que s'ha utilitzat en aquest projecte.

Detector d'electrons retrodispersats (BSE): aquest també ofereix una imatge de la superfície però amb menor resolució. Aquesta senyal està composta per aquells electrons que emergeixen de la mostra amb una energia superior de 50 eV. Aquests electrons procedeixen en la seva majoria del feix incident que rebota en el material després de diferents interaccions. La intensitat de la senyal, per a una energia donada del feix, depèn del nombre atòmic del material (a major nombre atòmic, major intensitat). Aquest fet permet distingir fases d'un material de diferent composició química.

Detector de raigs X (EDS): aquest rep els raigs X procedents de cadascun dels punts de la superfície sobre els que passa l'eix d'electrons. Degut a que l'energia de cada raig X és característica de cada element, podem obtenir informació analítica qualitativa i quantitativa dels diferents elements presents a la mostra. Normalment es representa en forma d'histograma que, mitjançant un software adequat, analitza l'anàlisi qualitatiu i quantitatiu dels diferents elements. Aquest tipus de detector també s'ha utilitzat en aquest projecte per tal d'identificar alguns elements presents a les mostres.

Detector d'electrons difractats (EBSD): En aquest cas només es reben aquells electrons difractats per la superfície de la mostra que compleixen la llei de Bragg en el punt que són generats. D'aquesta forma la senyal ens aporta informació de l'estructura cristal·lina de la mostra. L'orientació de grans, les orientacions relatives entre ells, la identificació de fase i fronteres de gra, o la grandària de gra, són diferents informacions cristal·logràfiques que es poden obtenir amb aquest detector.

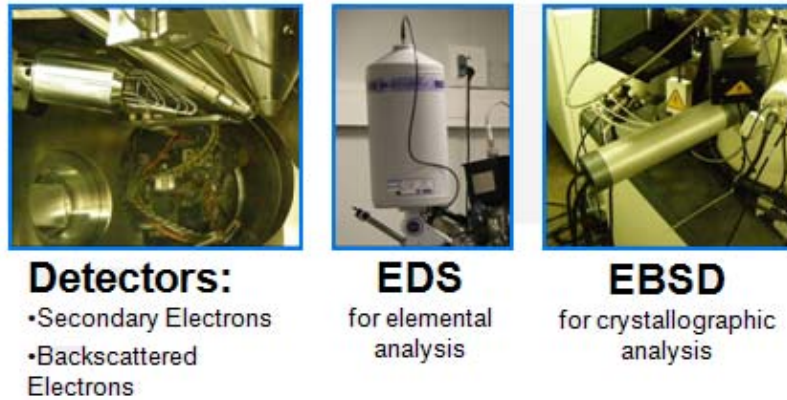


Figura 22. Diferents tipus de detectors del Focused Ion Beam Zeiss Neon40. D'esquerra a dreta, els detectors d'electrons secundaris i retrodispersats, el detector de raigs X i el detector d'electrons difractats.

A la figura 23 es pot observar una representació esquemàtica de les diferents part que conformen un microscopi electrònic de rastreig. També s'observa un detall de la interacció del feix d'electrons a una mostra.

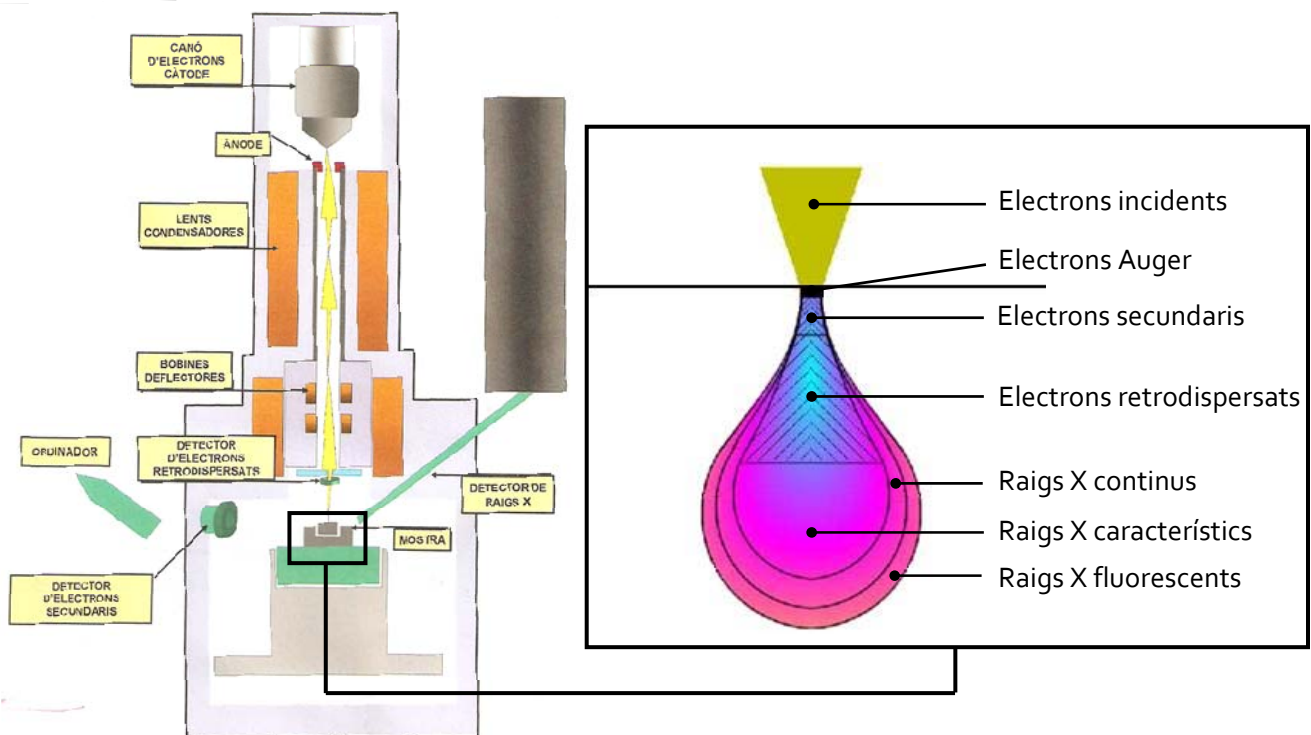


Figura 23. Esquema d'un microscopi electrònic de rastreig i la representació de la interacció del feix d'electrons a una mostra [75, 76]. A l'esquerra el esquema general d'un SEM. A la dreta, representació gràfica de la interacció del feix d'electrons a la mostra. S'observa com es poden generar tot tipus de senyals: electrons Auger, electrons secundaris, electrons retrodispersats i alguns tipus de raigs X.

3.4. Microscopia electrònica de transmissió (TEM)

El microscopi que s'ha emprat en aquest estudi, per tal d'obtenir imatges i informació sobre l'estructura de les nanofibres de carboni, ha estat el JEOL JEM 2100 dels serveis científicotècnics de la Universitat de Barcelona. En aquest microscopi, un feix d'electrons s'accelera a gran velocitat al aplicar-los una elevada diferència de potencial, i travessen una mostra, produint-se la dispersió dels mateixos en diferents trajectòries característiques de la ultraestructura del material observat. Col·locant una barrera física de petita obertura angular per sota del pla de la mostra, els electrons dispersats segons certs angles, seran eliminats del feix, sent la imatge formada menys intensa en aquelles zones corresponent a una major massa de la mateixa. La imatge formada és augmentada i projectada sobre una pantalla fluorescent per a la seva visualització en temps real, podent registrar-se digitalment pel seu estudi posterior.

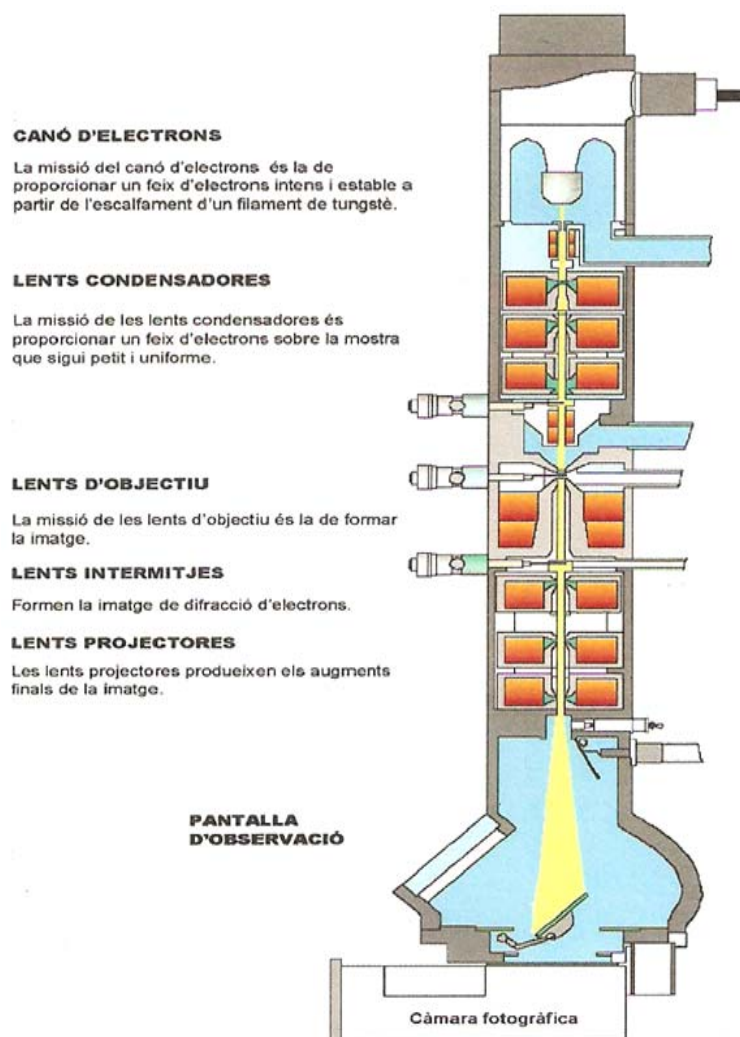


Figura 24. Representació esquemàtica de les diferents parts que conformen un microscopi electrònic de transmissió [76]. Els diferents components que conformen el microscopi electrònic de transmissió són: el canó d'electrons, lents condensadores, lent d'objectiu, lents intermitges, lents projectadores, pantalla d'observació i càmera fotogràfica.

3.5. Perfilometria

Qualsevol material o superfície, per perfecta que sigui, presenta irregularitat o errors de forma que, en la majoria dels casos, no poden ser detectats a ull nu [83]. El perfilòmetre és un dels equips més utilitzats en la indústria en general per tal de mesurar rugositats superficials [84]. El principi d'operació d'aquest equip és simple: una fina punta en contacte amb la superfície a analitzar realitza un rastreig controlat en línia recta i las variacions d'altures es converteixen en senyals elèctriques que són registrades i graficades. Per tant, amb aquest equip és possible mesurar espessors de capes primes, altura de forats, o qualsevol altra característica o detall topogràfic d'interès en la superfície d'una mostra [85]. En aquest projecte s'ha utilitzat per mesurar el gruix dels compòsits elaborats i observar la seva rugositat superficial.

En aquest projecte s'utilitza un perfilòmetre *Veeco Dektak 150 Stylus Profiler* localitzat al Centre de Recerca en NanoEnginyeria de la Universitat Politècnica de Barcelona. A la figura 25 es mostra una imatge del perfilòmetre amb els seus components més importants.

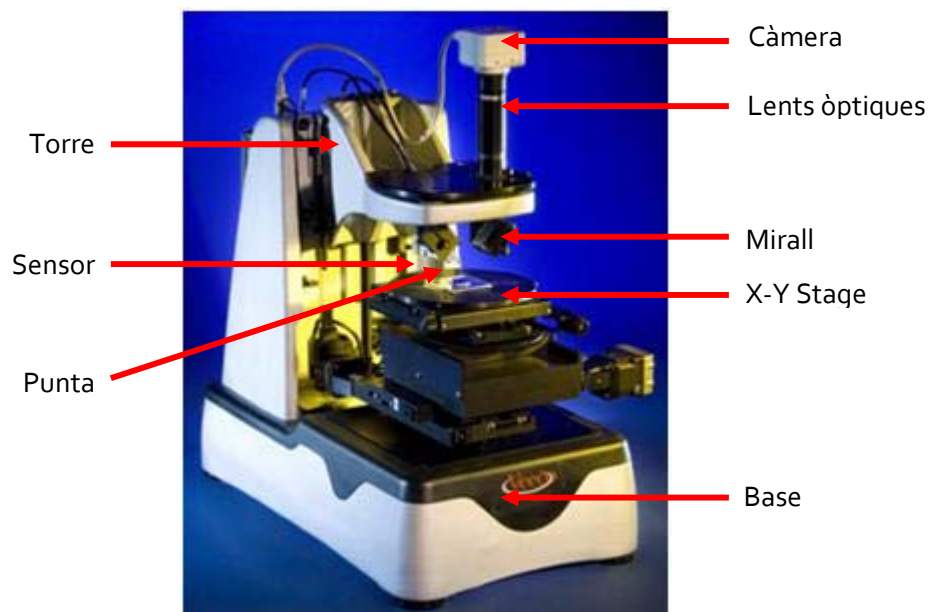


Figura 25. Components més important del perfilòmetre *Veeco Dektak 150 Stylus Profiler*. Imatge on es poden observar els diferents components que formen un perfilòmetre.

3.6. Quantificació dels resultats

La quantificació de resultats es divideix en dues parts. D'una banda s'estudiaran dos paràmetres molt importants de les nanofibres com són el diàmetre i la longitud. Per a realitzar aquest estudi s'utilitzarà una aplicació informàtica (*Adobe Acrobat 9*) que permet calcular distàncies entre dos o més punts. D'altra banda, es farà un càlcul del tant per cent de nanofibres existent en la mostra.

En primer lloc, el càlcul dels diàmetres es realitzarà mitjançant l'eina per mesurar distàncies entre dos punts. Aquesta mesura es farà perpendicularment a l'eix de la nanofibra. Per les longituds en canvi, es procedirà a l'ús de l'eina polilínia i es resseguirà l'eix de la nanofibra el

millor possible. Per a que les dades obtingudes siguin totalment precises, s'introduirà en el programa l'escala de la imatge obtinguda a partir del microscopi de rastreig electrònic (SEM).

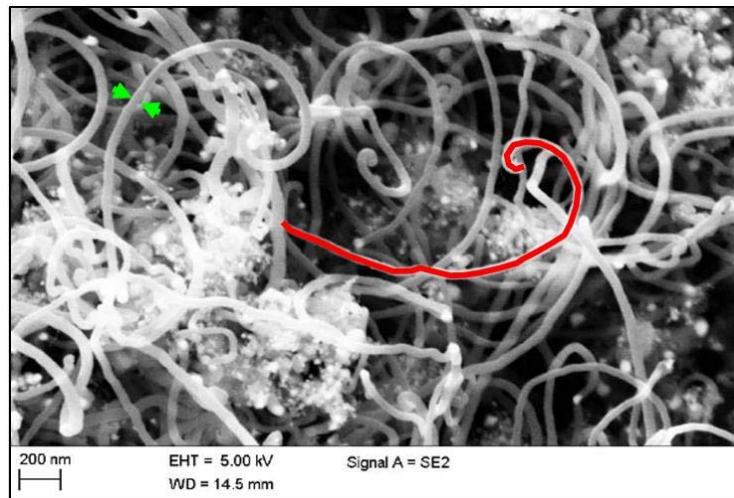


Figura 26. Exemplificació del càlcul de mesures. En verd, senyalització del diàmetre d'una nanofibra de carboni. En vermell, resseguiment d'una longitud d'una nanofibra de carboni.

Un cop es tinguin totes les mesures realitzades (diàmetres: 500 mesures i longituds: 50 mesures), es farà un estudi probabilístic de les dades. En segon lloc, per realitzar el càlcul del tant per cent de nanofibres presents a la mostra s'utilitzarà la tècnica d'afaiçonament. Aquesta consisteix en crear una quadrícula de 50x50 cel·les (2500 en total), les quals es van pintant en funció de la presència o no de nanofibres.

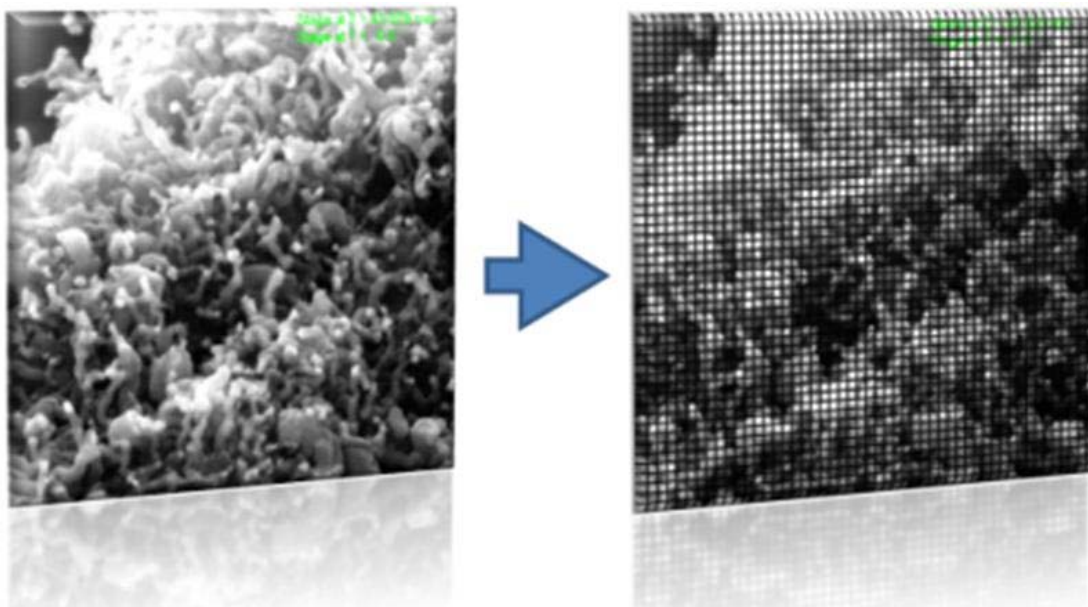


Figura 27. Creació de la quadrícula. Aquesta quadrícula es realitza amb un programa informàtic anomenat es fan un total de 50 files per 50 columnes, és a dir, un total de 2.500 quadres.

Els colors que s'utilitzaran són tres diferents; el blau per nanofibres, el verd per altres nanoformes, i el blanc per aquelles que són nul·les o no s'observa bé què hi ha.

3.7. Caracterització elèctrica

Un cop obtingudes les nanofibres de carboni, i en base als objectius del projecte, es realitzaran diferents compòsits amb ABS i amb les nanofibres sintetitzades amb els processos anteriorment explicats. Ja que es vol estudiar si és possible crear un compòsit conductor que s'adapti a les possibles aplicacions esmentades tant en el plantejament de l'estudi com en els objectius.

Fets els compòsits, es realitzaran diversos assajos amb la finalitat de comprovar si aquest nou material disposa d'aquestes propietats elèctriques. Per a fer-ho s'utilitzarà el mètode de les quatre puntes. Prèviament, però, es faran unes proves amb un multímetre per tal d'esbrinar si aquests compòsits mostren algun tipus de tret elèctric.

El mètode de les quatre puntes és un dels mètodes més comuns i útils per fer la mesura de resistències i resistivitats. La tècnica es pot utilitzar tant en capes primes com en *bulks*, tot i que cadascuna utilitzarà una expressió diferent com es veurà tot seguit [86].

L'aparell a utilitzar consta de quatre puntes equidistants i alineades de tungstè, sostingudes per un braç mòbil que es desplaça cap avall i cap amunt. Cada punta està recolzada per ressorts als extrems posteriors per tal de minimitzar el dany a la mostra durant la prova. Una font de corrent d'alta impedància s'utilitza per subministrar corrent a través de les dues puntes exteriors, i un voltímetre mesura la tensió per mitjà de les puntes interiors (veure figura 28) [87].

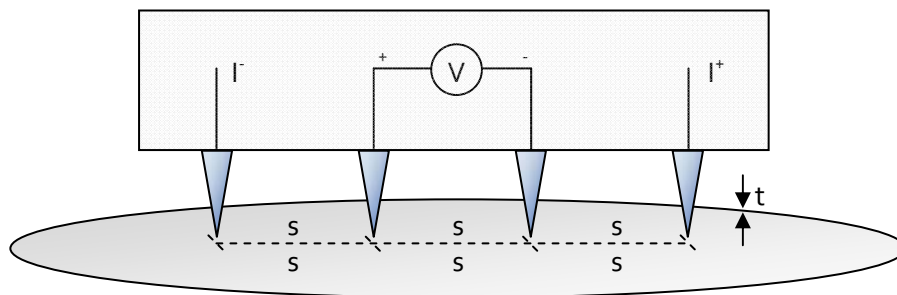


Figura 28. Representació esquemàtica de la configuració del mètode de les 4 puntes ($s \gg t$). En la representació es poden veure les quatre puntes. Per les dos exterior incideix el corrent, i les dos interiors mesuren la caiguda de potencial.

Com s'ha dit, depenent del tipus de mostra s'utilitzen expressions diferents: *bulk* i capes primes.

3.8.1. Mètode de les quatre puntes en bulks

Per aquest tipus de mostres, el gruix és molt més gran que la distància entre puntes ($t > s$). Ignorant qualsevol efecte de la superfície, el corrent elèctric divergeix des de la punta a través d'una sèrie de capes concèntriques semiesfèriques. A la figura 29 es mostra un petit esquema d'aquest fenomen [88].

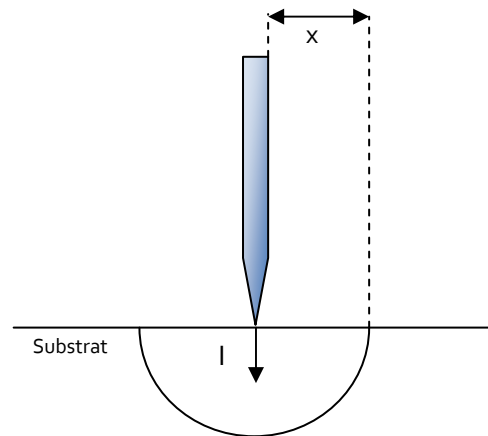


Figura 29. Injecció de corrent en una mostra semi-infinita des d'una única punta. En la imatge es pot observar com al incidir un corrent en una mostra bulk, el corrent divergeix des de la punta a través d'una sèrie de capes concèntriques semiesfèriques.

Sabent que la resistència diferencial és:

$$\Delta R = \rho \left(\frac{dx}{A} \right) \quad (\text{Equació 7})$$

Tenint en comte que l'àrea és la d'una semiesfera, si es realitza la integració es té que el valor de la resistència és:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right) \quad (\text{Equació 8})$$

Per tant, si es porta a terme la integració entre les puntes interiors, tenim que la diferència de potencial és:

$$\Delta V = V_2 - V_3 = IR_2 - IR_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{2s} \right) - \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{2s} - \frac{1}{s} \right) = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{2s} \right) = \frac{\rho I}{2\pi s} \quad (\text{Equació 9})$$

Per tant, la resistivitat de la mostra quedarà expressada amb la següent fórmula:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \quad (\text{Equació 10})$$

3.8.2. Mètode de les quatre puntes en capes primes

Per a capes molt primes, el que succeeix és que el gruix de mostra és molt inferior a la separació entre puntes ($t < s$). De nou, al introduir un corrent elèctric, aquest divergeix per dins de la mostra, però aquesta vegada en forma de capes cilíndriques [88].

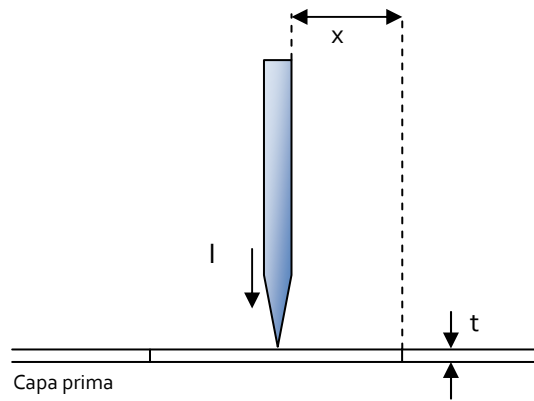


Figura 30. Injecció de corrent en una mostra molt fina des d'una única punta. En la imatge es pot observar com al incidir un corrent en una mostra molt prima, el corrent divergeix des de la punta a través d'una sèrie de capes cilíndriques.

Tenint en compte, que en aquest cas l'àrea és la d'un cilindre, tenim que el valor de la resistència és:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x t} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \quad (\text{Equació 11})$$

Si es realitza de nou, la integració entre les puntes interiors, tenim que la diferència de potencial és:

$$\Delta V = V_2 - V_3 = IR_2 - IR_3 = \frac{\rho I}{2\pi t} \ln\left(\frac{2s}{s}\right) - \frac{\rho I}{2\pi t} \ln\left(\frac{s}{2s}\right) = \frac{\rho I}{\pi t} \ln(2) \quad (\text{Equació 12})$$

Per tant, la resistència queda com:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{\Delta V}{I}\right) \quad (\text{Equació 13})$$

Aquesta resistència és coneguda com la resistència de quadre, i és característica de les capes primes conductores. És expressada comunament com en termes de "ohms per quadre" (*ohms per square*, en anglès) [87].

Per últim, si es desitja trobar la resistivitat, únicament fa falta multiplicar pel gruix de la mostra:

$$\rho = R_s t = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{\Delta V}{I}\right) t \quad (\text{Equació 14})$$

Les mostres analitzades en aquest projecte, al tractar-se de capes primes s'utilitzaran aquestes darreres fórmules.

3.9. Caracterització tèrmica

3.9.1. Termogravimetria (TGA)

La termogravimetria és una tècnica d'anàlisi tèrmic en la que es determina la pèrdua o guany de massa d'una mostra en funció de l'augment de la temperatura. Es poden definir, bàsicament tres tipus d'anàlisi termogravimètrics:

TGA isotèrmic: es manté la temperatura constant mentre es registren els canvis de massa.

TGA quasi isotèrmic: la mostra s'escalfa mentre la massa és constant i s'estabilitza la temperatura mentre es van produint els canvis de massa.

TGA dinàmic: la mostra s'escalfa en una atmosfera controlada amb una rampa de temperatura prèviament fixada. En aquest estudi s'ha utilitzat aquest tipus d'anàlisi, el qual té una rampa de 10°C/min des de temperatura ambient fins a 600°C i en una atmosfera d'aire.

Per a una mostra donada, obtenim un termograma que proporciona informació qualitativa i quantitativa de la variació de la massa en funció de la temperatura. Aquesta dóna informació sobre l'estabilitat tèrmica, la composició de la mateixa i del residu que queda al final, per mitjà d'una successió de graons que corresponen a una pèrdua o guany del pes de la mostra. [81].

Una balança anomenada termobalança és l'instrument principal d'aquesta tècnica. Bàsicament consisteix en una balança de precisió, un forn controlat per un programador de temperatura, i un registre [82].

3.9.2. Estudi de l'efecte Joule

Una altra propietat que es vol analitzar dels compòsits elaborats amb ABS i les nanofibres de carboni és si generen o no calor degut a l'Efecte Joule. Quan un corrent elèctric travessa un material conductor, aquest experimenta un augment de la seva temperatura. Aquest efecte es deu a que el moviment dels electrons en un conductor es descriu com una sèrie de moviments accelerats, cada un dels quals finalitza amb un xoc contra alguna de les partícules fixes del conductor. Els electrons guanyen energia cinètica durant les trajectòries lliures entre xocs, i cedeixen a les partícules fixes, en cada xoc, la mateixa quantitat d'energia que havien guanyat. L'energia adquirida per les partícules fixes augmenta l'amplitud de la seva vibració, i per tant, s'augmenta el calor del material.

Per tant, un cop obtinguts els compòsits, es posaran dos contactes de pintura de plata als extrems de la mostra per tal d'establir un millor lligam entre la mostra i la font del voltatge i la intensitat. Llavors s'aplicarà un voltatge de 0,5 a 25 V alhora que s'anirà mesurant l'amperatge i a quina temperatura s'escalfa la mostra, així com observar la homogeneïtat de l'escalfament.

Aquestes mesures es realitzaran amb una pistola d'infrarojos. En la figura 31 es pot observar el muntatge per a l'anàlisi de la caracterització tèrmica.

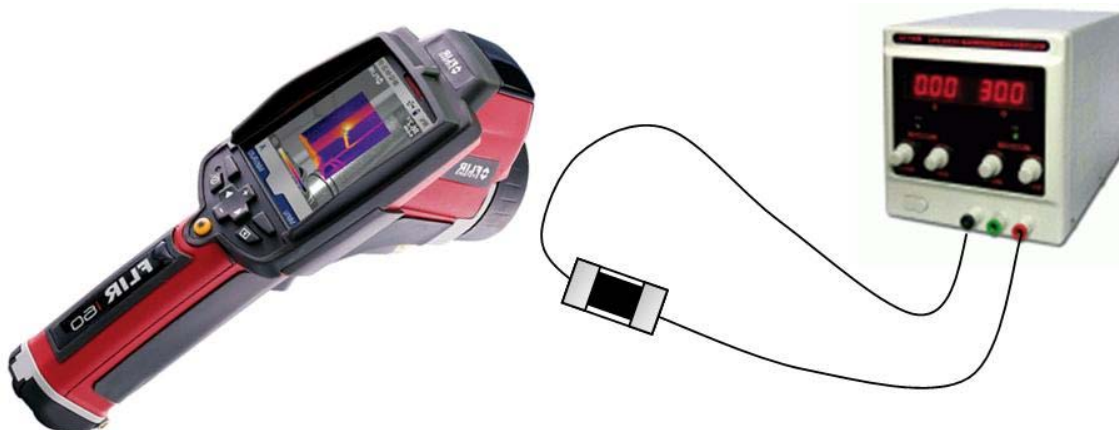


Figura 31. Instrumentació de la caracterització tèrmica. Representació esquemàtica de la mostra amb els contactes de pintura de plata, la font d'alimentació i la pistola infraroja.

4. Síntesi de nanofibres de carboni a partir de diferents catalitzadors

La preparació de les mostres comença amb la creació dels diferents catalitzadors que tindrà cada mostra. La importància d'aquest element és rellevant pel creixement de les nanofibres, ja que actuen com a llavors d'aquestes. El Ni, Rh, Co, Cu, Pd, Pt o Fe són molts dels catalitzadors que s'utilitzen en aquestes tècniques, els qual es depositen en forma de nanopartícules típicament en suports d'alúmina, acer inoxidable o sílice. En aquest projecte, s'han utilitzat tres d'aquests tipus de catalitzadors, el ferro, el níquel i el cobalt.

4.1. Síntesi utilitzant ferro com a metall catalitzador

Per fer el catalitzador de ferro s'ha utilitzat nitrat de ferro (III) nonahidratat o nitrat fèrric, una sal de fórmula $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. El procés es basa en submergir una plaqueta d'acer inoxidable en una solució d'aquesta sal, el més saturada possible, seguit d'un tractament tèrmic.

4.1.1. Preparació del catalitzador

Per tal de que la solució sigui el més concentrada possible, es calcula quina ha de ser la quantitat mínima d'aigua a afegir, amb l'ajut de la solubilitat d'aquesta sal.

$$10\text{ml H}_2\text{O} \times \frac{1340\text{g}}{1} \times \frac{1\text{l}}{1000\text{ml}} = 13,4\text{g Fe}(\text{NO}_3)_3$$

Amb les quantitats calculades, el procediment que s'ha portat a terme ha estat el següent:

- Netejar la placa d'acer inoxidable amb aigua i sabó.
- Introduir la placa d'acer inoxidable en una cubeta d'ultrasons durant 2 minuts.
- Fer la tara d'un vidre de rellotge.
- Afegir 13,4 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
- Afegir 10 ml d'aigua desionitzada.
- Deixar 24 hores reposar.
- Submergir la plaqueta d'acer inoxidable.
- Introduir la plaqueta a l'estufa durant 5 hores a 100°C .
- Calcinar a la mufla a 500°C durant 4 hores, amb una pujada i una baixada de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Preparat el catalitzador de ferro es procedeix a la realització de la síntesi de les nanofibres de carboni per mitjà de la tècnica CVD. Les condicions en les qual s'ha portat a terme han estat:

- Temperatura: 600°C
- Temps: 6 hores
- Saturador
- Flux de N₂: 50ml/min

4.1.2. Caracterització i resultats

Un cop acabada la tècnica del CVD es passa a fer una caracterització de la mostra al microscopi electrònic de rastreig, per tal de veure si utilitzant un catalitzador de ferro i la tècnica CVD és factible la síntesi de nanofibres de carboni amb aquestes condicions. El que es va observar va ser la carència de nanofibres de carboni. Per tant, no és factible la síntesi de nanofibres de carboni utilitzant un catalitzador de ferro i la tècnica CVD en aquestes condicions.

4.2. Síntesi utilitzant níquel com a metall catalitzador

Per fer el catalitzador de níquel s'ha utilitzat clorur de níquel (II) hexahidratat, una sal de fórmula NiCl₂·6H₂O. El procés i les condicions de la tècnica CVD són els mateixos que els emprats en el catalitzador de ferro.

4.2.1. Preparació del catalitzador

Per tal que la solució sigui el més concentrada possible, es calcula quina ha de ser la quantitat mínima d'aigua a afegir, amb l'ajuda de la solubilitat d'aquesta sal.

$$10\text{ml H}_2\text{O} \times \frac{254,0\text{g}}{1} \times \frac{1\text{l}}{1000\text{ml}} = 25,4\text{g NiCl}_2$$

Amb les quantitats calculades, el procediment que s'ha portat a terme ha estat el següent:

- Netejar la placa d'acer inoxidable amb aigua i sabó.
- Introduir la placa d'acer inoxidable en una cubeta d'ultrasons durant 2 minuts.
- Fer la tara d'un vidre de rellotge.
- Afegir 25,4 g de NiCl₂.
- Afegir 10 ml d'aigua desionitzada.
- Deixar 24 hores reposar.
- Submergir la plaqueta d'acer inoxidable.
- Introduir a l'estufa durant 5 hores a 100°C.
- Calcinar a la mufla a 500°C durant 4 hores, amb una pujada i una baixada de 5°C/min.

Finalitzada la preparació del catalitzador de níquel es passa a realitzar la síntesi de nanofibres de carboni amb la tècnica CVD.

4.2.2. Caracterització i resultats

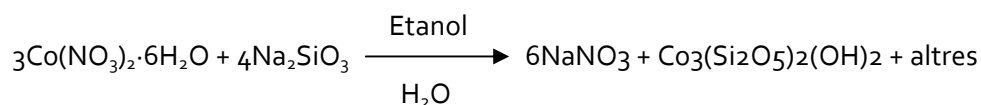
Conclou la tècnica CVD, i per tal de veure si la síntesi de nanofibres de carboni per mitjà d'un catalitzador de níquel ha estat exitosa, es realitza una caracterització de la mostra utilitzant el SEM. Es va observar com les nanofibres de carboni no s'havien sintetitzat. Per tant, es podria dir que utilitzar un catalitzador de níquel per a la síntesi de nanofibres de carboni utilitzant la tècnica CVD i amb les condicions esmentades anteriorment, no és viable.

4.3. Síntesi utilitzant cobalt com a metall catalitzador

Per últim, el darrer mètode que s'ha utilitzat ha estat una síntesi hidrotermal de partícules de silicat de cobalt.

4.3.1. Preparació del catalitzador

La preparació del catalitzador de cobalt comença pesant una quantitat determinada de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i es dissol en una dissolució de H_2O i $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. A continuació s'afegeix gota a gota una dissolució de Na_2SiO_3 . Es tritura el sòlid resultant de la manera més fina possible i s'aboca la suspensió en un reactor d'acer inoxidable que conté un camisa de tefló. Llavors se submergeix la placa i es deixa un temps per a que es produeixi la capa. Més tard, es treu i es renta amb aigua, es posa a dins d'una mufla i es deixa eixugar a 60°C . A continuació es mostra la reacció que té lloc en aquesta síntesi:



4.3.2. Caracterització i resultats

Un cop acabada la tècnica del CVD es passa a fer una caracterització de la mostra al microscopi electrònic de rastreig, per tal de veure si utilitzant un catalitzador de cobalt i la tècnica CVD és factible la síntesi de nanofibres de carboni amb aquestes condicions. Tal i com es pot observar en la imatge 35, la síntesi de nanofibres de carboni per la tècnica CVD i un catalitzador de cobalt ha estat exitosa. En la imatge s'observen tot un seguit de filaments de nanofibres de carboni juntament amb altres nanoformes que són carboni amorf.

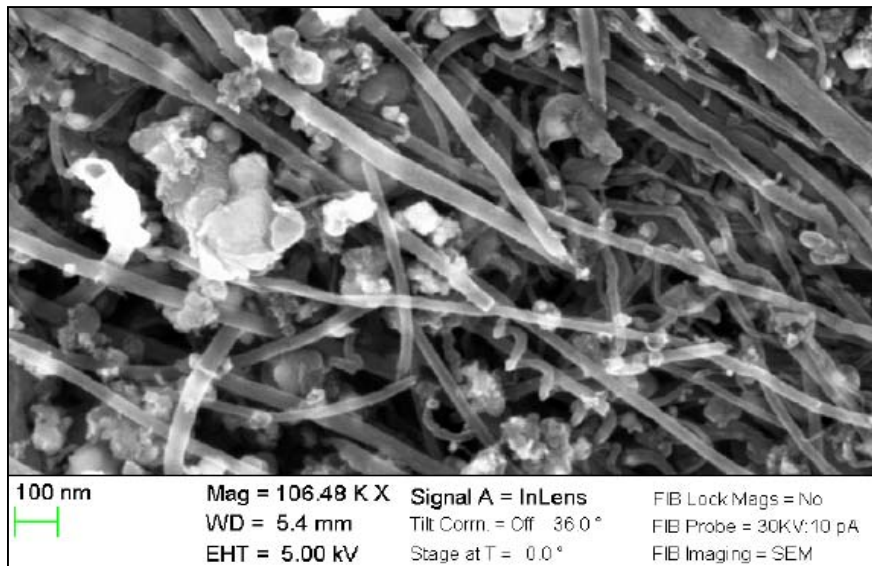


Figura 32. Imatge SEM de les nanofibres sintetitzades a partir d'un catalitzador de cobalt. Obtinguda amb el detector d'electrons secundaris a 106 augments i a 5,4mm. Nanofibres de carboni sintetitzades a partir de la tècnica CVD i un catalitzador de cobalt a 600°C i durant 6 hores.

4.4. Interpretació

Finalitzats els anàlisis de síntesi de nanofibres de carboni a partir dels catalitzador de ferro, níquel i cobalt, es pot constatar que, amb les condicions preestablertes i utilitzant la tècnica CVD, és factible sintetitzar nanofibres de carboni amb un catalitzador de cobalt. En el cas dels catalitzadors de ferro i níquel, en base als resultats obtinguts amb les mostres d'aquest estudi no seria factible sintetitzar nanofibres de carboni. Ara bé, no es pot descartar cent per cent la síntesi de nanofibres de carboni amb aquests dos catalitzadors ja que el número de mostres d'aquest estudi és molt reduït. Pot ser, canviant el tipus de condicions preestablertes els resultat no haguessin sigut els mateixos. Per falta de recursos i de temps, al obtenir un resultat exitós amb un dels catalitzadors (cobalt), la resta d'estudis plantejats en els objectius d'aquest projecte s'han realitzat a partir de la síntesi de nanofibres de carboni amb catalitzadors de cobalt.

5. Síntesi de nanofibres de carboni a partir de diferents catalitzadors de cobalt

Un cop analitzats diferents tipus de catalitzadors (Fe, Ni i Co) també es vol veure com influeixen els diferents tipus de síntesi de catalitzadors en el creixement de nanofibres de carboni, és a dir, diferents tècniques per fer la deposició d'aquestes nanopartícules metàl·liques en els suports.

En un principi l'estudi d'aquest tipus de síntesi de catalitzadors es volia dur a terme tant amb catalitzadors de ferro, níquel com cobalt. No obstant, al obtenir uns resultats negatius en la síntesi de nanofibres de carboni utilitzant catalitzadors de ferro i níquel, s'ha optat per dur a terme aquest estudi de diferents tipus de síntesi de catalitzadors exclusivament amb cobalt.

En aquest projecte, s'han utilitzat quatre tècniques diferents de síntesi de catalitzador de cobalt; la tècnica d'hidratació hidrotermal, la tècnica de la urea, la tècnica sol-gel i la tècnica aerogel. Cal dir que totes amb els mateixos paràmetres de síntesi. El tipus de síntesi que s'ha emprat en l'apartat 4.1.3.1., i per tant, ja s'ha descrit, és el mètode d'hidratació hidrotermal. En tant això, a continuació s'exposen els mètodes restants.

De cara a una sistematització en la nomenclatura de les diferents mostres obtingudes a partir dels diferents mètodes de síntesi de catalitzadors de cobalt, s'exposa una taula (taula 3) on es pot observar la relació mètode-mostra.

Taula 3. Recopilació de mostres.

Mètode de preparació del catalitzador	Mostra
Urea	1
Sol-gel	2
Aerogel	3
Hidratació hidrotermal	4

5.1. Urea

El primer mètode s'anomena precipitació *in situ d'urea*. Aquest consisteix en la coprecipitació dels precursors Co^{2+} i Zn^{2+} sobre la plaqueta metàl·lica mitjançant l'efecte de l'increment de pH per la descomposició de la urea. El procediment comença submergint en una solució que conté sals metàl·liques de nitrat i els precursors abans esmentats ($\text{Co}:\text{ZnO} = 1:10$ en pes, $\text{M}^{2+}:\text{Urea} = 1:1$ en base molar). Seguidament s'escalfen a 343 K durant 12 hores amb el fi de descompondre la urea i augmentar el pH progressivament ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$). A continuació s'eixuguen a 383 K i es calcinen a 673 K.

5.2. Sol-gel

El segon mètode és utilitzant la tècnica sol gel. Aquest procediment consisteix en el recobriments amb cordierita (Co/ZnO). Les plaques es submergeixen en una solució de 2-metoxietanol dels precursors d'acetat (0,75 M) i 2-aminoetanol (M^{2+} :2-aminoetanol = 1:1 en base molar). Seguidament s'escalfa a 333 K durant 30 minuts i s'eixuga a 383 K i es calcina a 823 K durant 2 hores. Aquest procediment es repeteix fins que s'obté un guany similar al mètode anterior.

5.3. Aerogel

Gels de sílice, els quals van ser sintetitzats per primer cop pel mètode sol-gel mitjançant la hidròlisi i la condensació del precursor tetraetilortosilicat (TEOS), es dissolen en etanol i catalitzats amb HNO_3 -HF. Posteriorment, els monòlits de cordierita van ser submergits i es van retirar en el punt de gelificació. La gelificació es va completar per rotació contínua (75 rpm) en etanol líquid cada 30 minuts. El cobalt va ser incorporat per mitjà de la impregnació dels gels amb una solució etanòlica de nitrat de cobalt (0,57M) durant 3 dies. Finalment, els gels es van assecar permetent que el dissolvent s'evaporés a pressió atmosfèrica i calcinant-lo a 673 K durant 2 hores.

5.4. Caracterització i resultats

Un cop realitzada la síntesi de nanofibres de carboni amb els diferents sistemes de catalitzadors de cobalt, es realitza una caracterització amb microscopia electrònica de rastreig (SEM) amb la finalitat d'observar o no el creixement de nanofibres de carboni. Com es pot observar a la figura 33, en les quatre mostres realitzades s'observa la presència del creixement de nanofibres de carboni. Caldria destacar la mostra 3 (mètode aerogel), en la qual s'han distingit dos tipus de nanofibres diferents, en relació a les dimensions de la nanofibra.

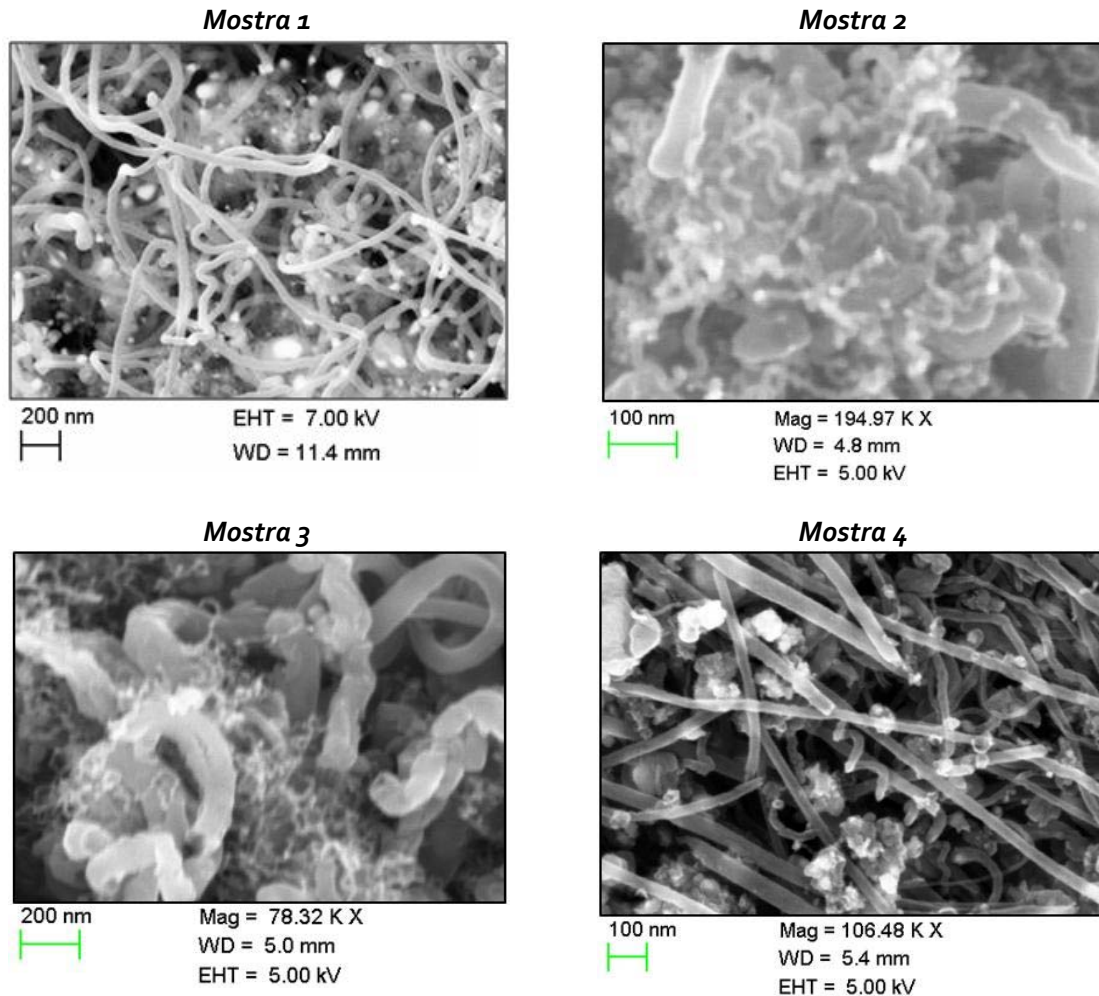


Figura 33. Imatges SEM de les mostres 1,2,3, i 4 dels diferents mètodes de creació de catalitzador. Obtingudes amb el detector d'electrons secundaris. Representació gràfica de les mostres fetes amb els diferents mètodes de catalitzador (urea, sol-gel, aerogel i hidratació hidrotermal) ones pot observar que en tots els casos hi ha presència de nanofibres de carboni.

També s'ha realitzat un estudi de la estructura de les nanofibres per mitjà de microscopia electrònica de transmissió (TEM). Per qüestions de finançament aquest estudi només a pogut realitzar en una de les mostres, concretament la mostra 1. Amb la realització d'aquest estudi el que s'ha pogut observar ha estat l'estructura interna de la nanofibra. Aquesta estructura correspon al tipus *Fishbone* o *Herringbone*, tal i com es pot observar a la figura 34.

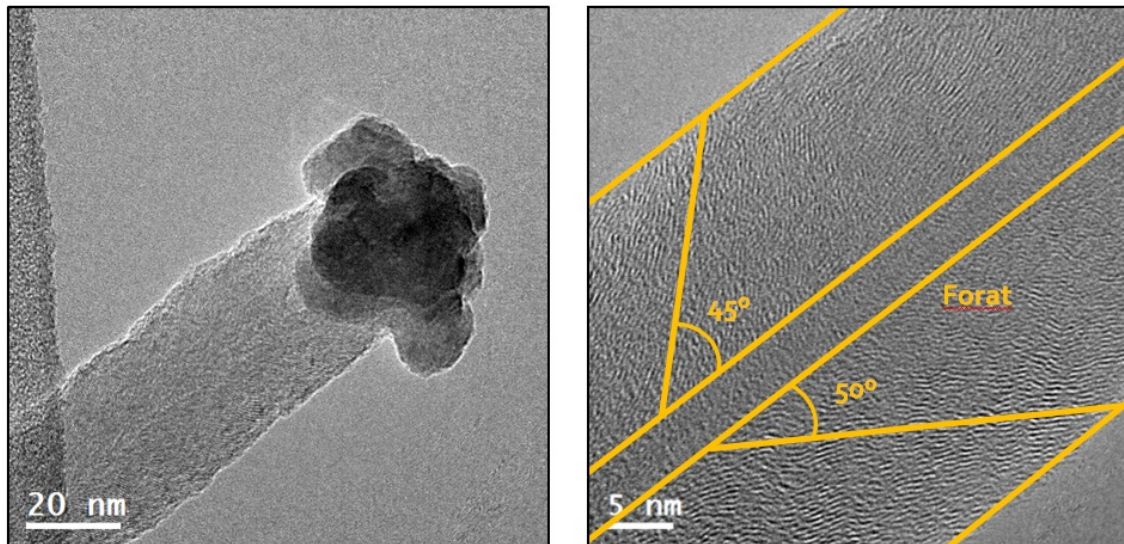


Figura 34. Anàlisi amb TEM de la mostra 1. A l'esquerra, nanofibra de carboni, d'aproximadament 30 nanòmetres de diàmetre, amb una partícula metàl·lica de cobalt a la punta (creixement tip growth). A la dreta, detall de l'estructura de la nanofibra de carboni on es pot observar el forat interior i la disposició de les parets.

A partir de les imatges realitzades de les quatre mostres amb el SEM, s'ha fet un estudi morfològic de les nanofibres de carboni que en elles apareixen. En el cas de la mostra 3, com ja s'ha esmentat, es va observar l'existència de dos tipus de nanofibres morfològicament diferents. És per això, que la mostra tres s'ha subdividit en dos submostres, 3a i 3b, tal i com s'observa a la taula 4. Els paràmetres que s'han volgut mostrar són el valor del diàmetre i de la longitud, juntament amb les seves respectives desviacions i valors màxims i mínims. Per a realitzar aquest estudi s'ha utilitzat el programa informàtic *Adobe Acrobat 9*, ja descrit amb anterioritat.

Taula 4. Paràmetres de l'anàlisi morfològic de les diferents nanofibres de carboni sintetitzades.

Mostra	Valor	Desviació	Dmàx	Dmín	Valor	Desviació	Lmàx	Lmín
1	47,76	6,42	62,29	33,95	2,98	0,99	6,14	1,47
2	14,22	2,71	24,45	6,43	0,17	0,05	0,32	0,08
3a	92,82	22,33	164,79	51,86	1,65	0,65	3,99	0,87
3b	20,79	6,22	43,12	8,82	0,31	0,12	0,73	0,12
4	29,79	12,1	85,06	6,61	2,74	1,02	5,98	1,53

S'ha observat que els valors del diàmetres de les diferents nanofibres van des de 14,22nm, el més petit, fins a 92,82nm, el més gran. Pel que fa a les longituds, el valor més petit és de 0,17µm i el valor més gran gairebé 3µm. Es pot dir que els resultats han estat molt favorables ja que dins d'aquests marges els valors es troben força repartits. Tot i així, remarcar la mostra 3, on es pot observar que la 3a té el diàmetre més gran i la 3b un dels més petits. Fet que ja s'havia constatat amb anterioritat. Es veu per tant, que en una mostra pot haver-hi més d'un tipus de nanofibra, tot i que en el cas d'estudi només s'ha donat en una de les mostres. La resta de mostres, no obstant, presenten una homogeneïtat morfològica de les seves fibres. En el Annex 1, es presenta un anàlisi més acurat de l'estudi estadístic de cada mostra.

Remarcar, però, que a mesura que les dades tenen valors majors, la dispersió dels resultats augmenta. Aquest fet provoca un increment de la desviació estàndard. En el cas de les longituds, les nanofibres s'entrellacen entre elles, dificultant així el seu estudi.

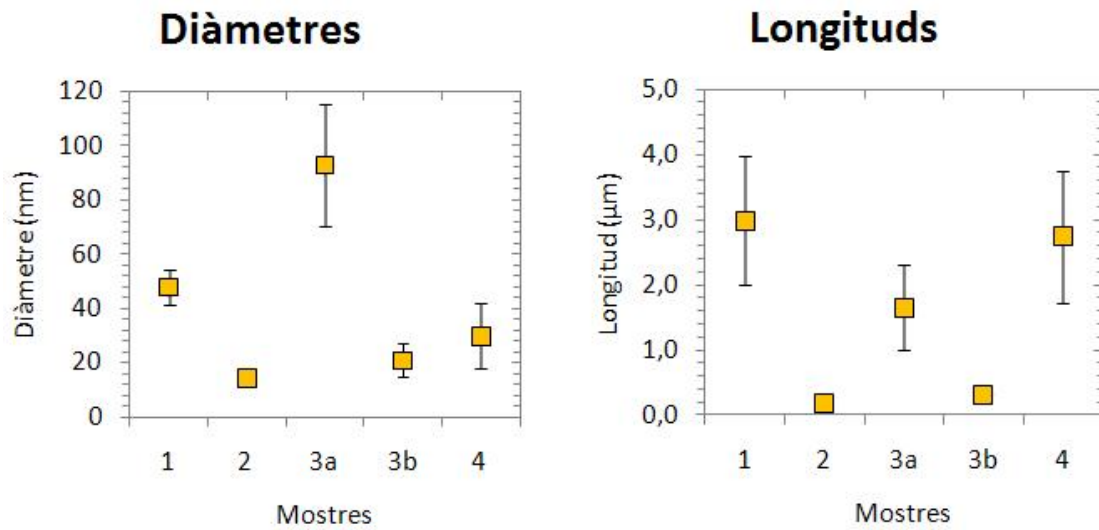


Figura 35. Diàmetres i longituds de les diferents mostres obtingudes. A l'esquerra, els diferents diàmetres de les nanofibres de carboni obtingudes. A la dreta, les diferents longituds d'aquestes. Destacar que la mostra 3 té dos tipus de nanofibres diferents.

Un altre dels estudis que s'ha volgut realitzar és el percentatge de nanofibres presents en les diferents mostres. Per a la realització d'aquest estudi s'ha triat zones de les mostres totalment aleatòries per tal d'obtenir uns resultats més representatius. L'eina que s'ha emprat per a aquest estudi és la tècnica d'afaiçonament, els resultats de la qual s'observen a la figura 36. On es troben representats d'una forma gràfica els percentatges de les nanofibres i altres nanoformes presents en les quatre mostres d'estudi.

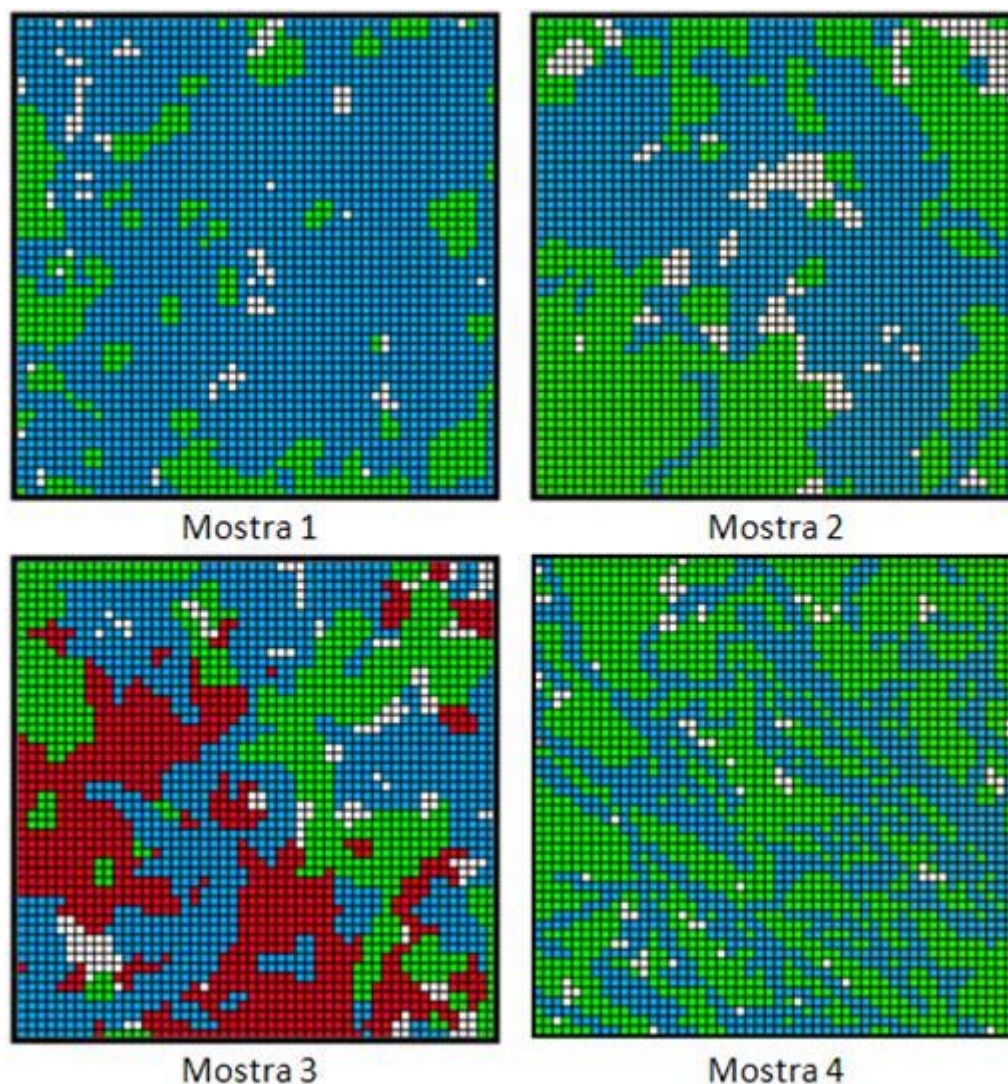


Figura 36. Afaiçonament de cada una de les mostres. D'esquerra a dreta i de dalt a baix, es representen els afaiçonaments de les quatre mostres sintetitzades. En blau, nanofibres. En vermell, un altre tipus de nanofibra. En verd, altres nanoformes. En blanc, no observable.

Pel que fa el recompte d'aquest tant per cent de nanofibres present a les mostres, destacar que totes posseeixen més d'un 40% de nanofibres, tal i com es contempla a la taula 5. Destacar que la mostra 1 és la que té un número més gran de nanofibres, i la mostra 4 és la que presenta un número menor de nanofibres de carboni.

Taula 5. Paràmetres obtinguts de l'afaiçonament de les diferents mostres.

Paràmetres	Mostra 1	Mostra 2	Mostra 3	Mostra 4
Altres nanoformes (verd)	18,55	41,65	25,67	55,05
Nanofibres (blau)	81,45	58,35	40,20 (Ø grans)*	44,95
Nanofibres (vermell)			29,64 (Ø petits)*	

5.5. Interpretació

Pel que fa a la caracterització morfològica de les nanofibres de carboni sintetitzades amb els quatre sistemes de catalitzadors diferents, remarcar que en els quatre casos s'ha obtingut nanofibres. Per tant, es pot dir que les tècniques utilitzades per a la formació de catalitzadors de cobalt donen resultats positius en quant a la formació de nanofibres de carboni.

En relació a les característiques morfològiques d'aquestes nanofibres, tant en el diàmetre com en la longitud, per a la mostra 3 s'observen dos tipus de nanofibres molt diferents. En canvi, per a les altres tres mostres, trobem una morfologia molt més homogènia. Tot i així, en les quatre mostres s'observa tant en el diàmetre com en la longitud, un repartiment dels valors força homogeni dins dels marges màxims i mínims.

En totes les mostres, més del 40% dels elements presents són nanofibres de carboni. No obstant això, també caldria destacar l'elevada presència d'altra tipus de nanoformes. Arran d'això, s'ha realitzat un tractament de purificació de part d'aquestes mostres amb la finalitat de reduir i/o eliminar aquestes nanoformes no desitjades.

Referent al tipus de creixement de les nanofibres s'observa que en general creixen amb un cert desordre i en molts casos entrellaçades entre elles. Per tal d'aconseguir un creixement més lineal i ordenat d'aquestes nanofibres, a més a més d'aconseguir una longitud major, s'ha dut a terme una síntesi de nanofibres de carboni amb l'aplicació d'un camp magnètic que ajudi a assolir aquestes propietats. Ja que el fet que les nanofibres posseeixin una partícula de cobalt al seu extrem, aquesta es veurà atreta pel camp magnètic.

6. Síntesi magnètica de nanofibres de carboni

En el procés de caracterització de les quatre mostres de nanofibres de carboni sintetitzades a partir de diferents catalitzadors de cobalt, el que s'ha observat de forma general, és que aquestes creixen amb cert desordre i entrelaçades entre elles. Es va pensar que podria ser interessant veure si es podia aconseguir que les nanofibres de carboni creixessin de forma alineades, més ordenades i amb una longitud superior. Per fer-ho, el fet novedós que es va implantar en el procés de síntesi va ser la creació d'un dispositiu extern que permetés la creació d'un camp magnètic, el qual provoqués una atracció als extrems magnètics (nanopartícules de cobalt) de les nanofibres. D'aquesta manera, en principi les nanofibres quedarien alineades i serien més llargues, aconseguint així, millors propietats segons el pla d'aplicació.

Per a dur a terme aquest estudi, es va utilitzar el tipus de catalitzador utilitzat en la mostra 4 (hidratació hidrotermal). Es va utilitzar aquest tipus de catalitzador ja que en les imatges SEM obtingudes, era en aquest tipus de nanofibres sintetitzades, on s'observava una certa orientació.

6.1. Mètode experimental

El procés utilitzat per a la síntesi magnètica de nanofibres de carboni és el del CVD (veure apartat 3.1.4.). No obstant això, però, al tractar-se d'una síntesi magnètica i no poder introduir l'element magnètic dins del forn ja que perdria les seves propietats, la font de calor utilitzada en aquest cas es farà a partir del propi microreactor, el qual incorpora un sistema per introduir unes resistències calefactores. Per tal d'aïllar tèrmicament el microreactor, s'introdueix en una capsula d'acer inoxidable, la qual s'omple amb peces refractàries per tal d'aconseguir un manteniment de la temperatura dins del reactor (veure figura 37). Es connecten les resistències al microreactor i es comença a escalfar. Per últim es connecta el microreactor amb la bomba, la qual empeny una xeringa plena d'etanol en estat líquid a una velocitat fixa. Un cop arribat als 600°C, s'encén la bomba i l'etanol comença a entrar al reactor. El procés es realitza durant 6 hores. S'ha de tenir en compte que tot aquest procés es realitza dins d'una vitrina perquè els gasos que es generen en el procediment són perillosos.

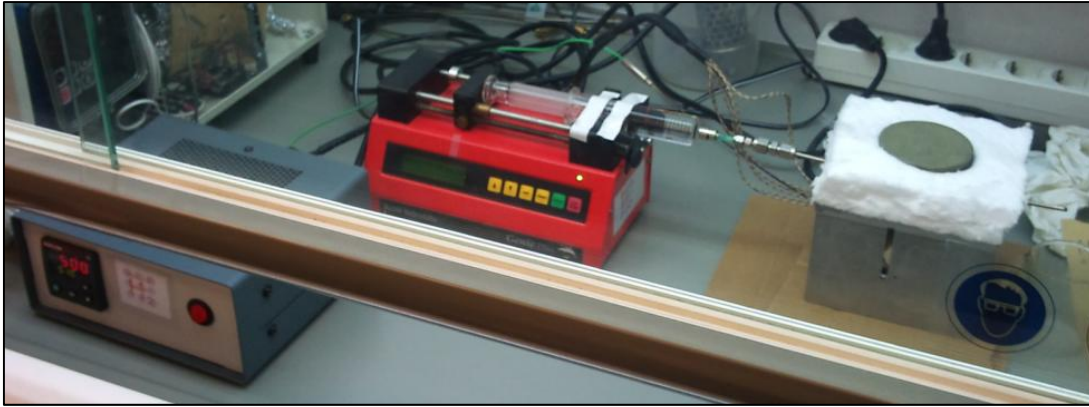


Figura 37. Imatge de la síntesi magnètica de nanofibres de carboni. D'esquerra a dreta, controlador de les resistències calefactores, bomba amb la xeringa d'etanol, caixa d'acer inoxidable amb el microreactor al seu interior, i un iman a la part superior.

Durant la síntesi magnètica de nanofibres de carboni es volia observar com afecten la temperatura i el temps de reacció a la morfologia de les nanofibres. Per tal de dur a terme aquests dos estudis, es van realitzar diferents síntesi de les nanofibres amb unes mateixes característiques variant però, en un cas la temperatura, i en l'altre el temps. En el primer cas, les temperatures utilitzades han estat 500, 600 i 700°C, i en segon cas, els temps de reacció han estat 1, 2, 4 i 6 hores.

6.4. Resultat i interpretació

Finalitzada la síntesi magnètica de nanofibres de carboni es va realitzar una caracterització per microscopia (SEM).

De les diferents proves realitzades a diferents temperatures, s'ha observat que la temperatura òptima estaria aproximadament al voltant dels 600°C. En la imatge 41, s'observa com l'estat de les nanofibres sintetitzades a 600°C presenten unes característiques morfològiques més apropiades, és a dir, amb una presència menor de defectes.

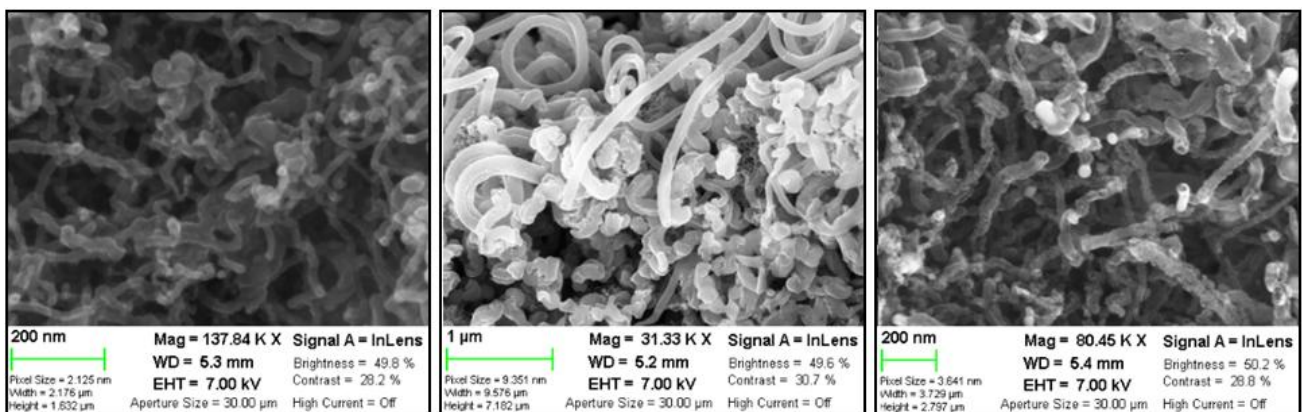


Figura 38. Imatges SEM de l'estudi de la temperatura de reacció. Obtingudes amb el detector d'electrons secundaris. D'esquerra a dreta, síntesi de nanofibres de carboni a 500, 600 i 700 °C.

Pel que fa a l'estudi del temps de reacció, en primer lloc, la mostra que ha estat exposada a una hora de reacció no ha generat nanofibres de carboni. El monòlit està parcialment oxidat i no s'ha arribat a una completa deposició del carboni, degut a la falta de temps. Tot i així, si que hi ha certa quantitat de carboni dipositat. Amb aquest resultat es va decidir deixar la mostra 1 hora més. Després de dues hores de reacció, ja es va poder extreure certa quantitat de nanofibres de carboni, exactament 51 mg (veure figura 39). Es va deixar 2 hores més, sumant ja 4 hores. El que es va poder observar és la producció de nanofibres i amb una quantitat major (96 mg). Per últim, es deixà 2 hores més, amb un total de 6 hores. En aquest cas es van obtenir 376 mg. Com a conclusió s'extreu que no fa falta arribar a les sis hores de reacció per a la síntesi de nanofibres de carboni finalitzi, i que per tant això suposa un estalvi energètic important. Per contra, la quantitat de nanofibres generada augmenta a mesura que augmenta el temps, si més no, fins a les 6 hores estudiades.

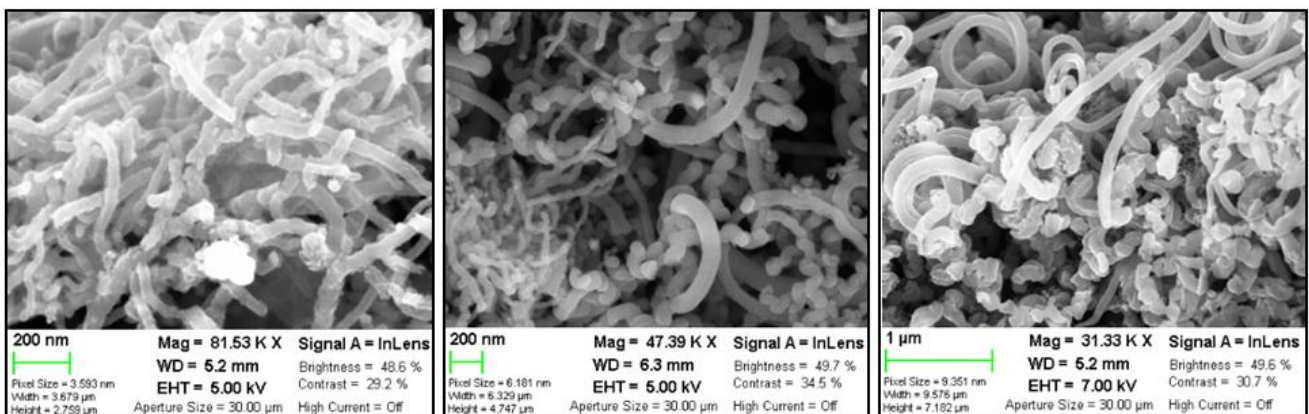


Figura 39. Imatges SEM de l'estudi del temps de reacció. Obtingudes amb el detector d'electrons secundaris. D'esquerra a dreta, síntesi de nanofibres de carboni a 2, 4 i 6 hores.

Per completar la caracterització, es va dur a terme una caracterització morfològica en base a un estudi de diàmetres i longituds de les nanofibres de carboni obtingudes a partir d'aquest síntesi magnètica.

Pel que fa a l'estudi dels diàmetres i les longituds de les nanofibres (veure annex 2), s'obté la conclusió que les nanofibres sintetitzades a 500 i 700°C presenten unes dimensions inferiors a les de 600°C. Sent les sintetitzades a 600°C les que posseeixen diàmetres i longituds més grans. Referent a l'estudi dels diàmetres, aquests es mantenen pràcticament constants amb el temps de reacció. La llargada per contra, veiem un creixement a mesura que el temps de reacció es fa més gran. De forma general, la velocitat de creixement de les nanofibres de carboni és de 0,5μm/h.

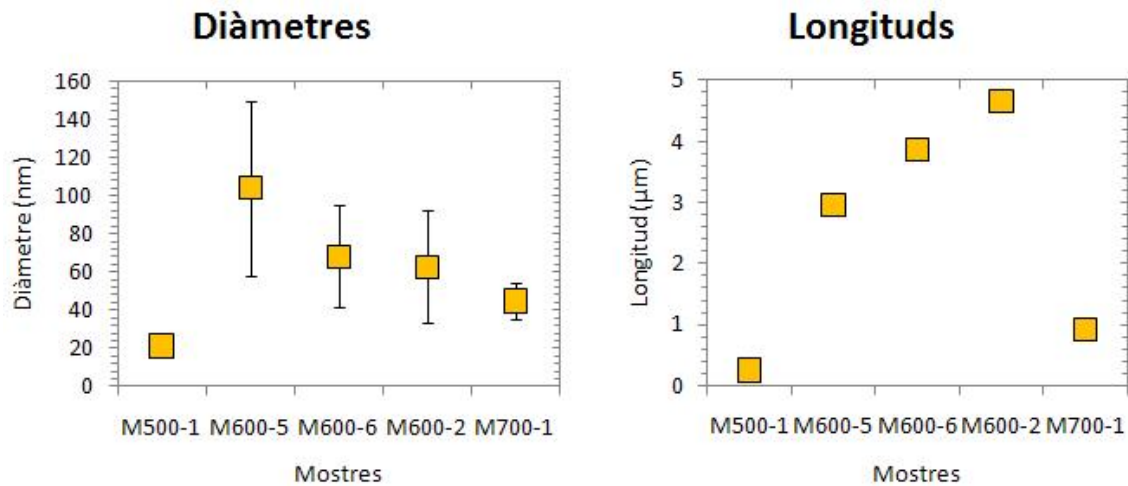


Figura 40. Diàmetres i longituds de les mostres obtingudes amb la síntesi magnètica. A l'esquerra, els diàmetres. A la dreta, les longituds.

Cal dir que en base als objectius marcats per aquest estudi, no s'extreuen resultats congruents, ja que el que es pretenia era aconseguir nanofibres més llargues i orientades. Els resultats obtinguts, no demostren una major longituds ni una orientació més clara. No obstant, el que s'ha pogut apreciar en aquestes mostres, és un creixement en algunes nanofibres de carboni en forma helicoidal, tal i com mostra la figura 41. El motiu d'aquest tipus de creixement, podria venir donat per una reorientació dels plans magnèticament preferencials de les partícules de cobalt a mesura que la nanofibra creix. Esmentar però, que es tracta d'un supòsit inicial.

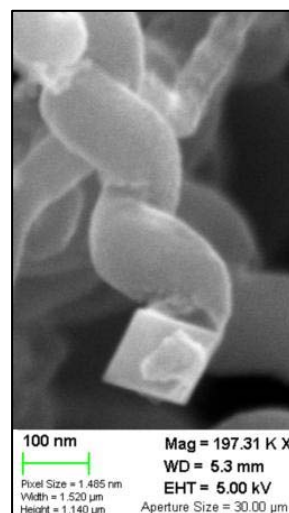


Figura 41. Imatges SEM del creixement helicoidal de les nanofibres de carboni. Detall d'una nanofibra helicoidal i la partícula magnètica de cobalt.

7. Purificació de nanofibres de carboni

Des d'un punt de vista químic, la purificació és la separació d'una substància química de substàncies estranyes o contaminants. En aquest cas es tracta de separar les nanofibres de carboni d'altres elements com són les nanoestructures carbonoses o residus del catalitzador. Si aquests elements no són eliminats pot impedir l'ús d'aquestes mostres en algunes aplicacions tecnològiques, pel que es fa imprescindible l'ús de mètodes de purificació.

Actualment, les principals tècniques de purificació es basen en la utilització d'atacs àcids i l'oxidació tèrmica [89-91], tot i que existeix una gran varietat de mètodes com són el recuit [92-95], la ultrasonicació [96-97] o la microfiltració [98-101]. El procés de purificació constitueix un gran repte donades les mínimes diferències entre el carboni no desitjat i les nanofibres de carboni, tenint en compte els efectes que poden ocasionar a l'estructura de les nanofibres.

En aquest projecte s'ha decidit utilitzar dues tècniques de purificació diferents. Un tractament amb àcids i un tractament amb peròxid d'hidrogen (H_2O_2).

7.1. Purificació amb peròxid d'hidrogen

Mètodes efectius per eliminar les impureses de carboni mitjançant una reducció amb oxigen gas i ozó gas han estat utilitzats. En aquest estudi s'utilitza un mètode de purificació a partir d'una solució líquida de peròxid d'hidrogen, ja emprat per W.K. Choi [102].

El peròxid d'hidrogen (H_2O_2), també conegut com aigua oxigenada, és un compost químic més dens que l'aigua i que presenta unes característiques d'un líquid altament polar i fortament enllaçat amb l'hidrogen. S'utilitza principalment com agent oxidant per a compostos, tan orgànics com inorgànics. No obstant, quan s'utilitza amb oxidants més forts, pot actuar com un agent reductor [103].

Aquest compost és inestable i es descompon lentament en oxigen i aigua mitjançant una reacció exotèrmica. Aquesta velocitat de descomposició pot augmentar a causa de dos factors, la temperatura i la contaminació. Es coneix que la velocitat de descomposició es duplica aproximadament per cada augment de $10^\circ C$. Degut a la calor generada per la descomposició, una reacció auto-accelerada pot evolucionar si la transferència de calor a les immediacions és més lenta que la velocitat de generació de calor. L'altra causa fonamental de la descomposició accelerada és la presència de metalls que actuen com a catalitzadors per a la reacció de descomposició. Aquests metalls poden afectar fins i tot amb concentracions de 0,1 part per milió [104].

Mitjançant aquest mètode, les nanofibres de carboni són totalment immunes i només les impureses de carboni són eliminades mitjançant la reducció d'elements carbonosos. A causa de la bona dispersió de la creació d'òxids de carboni (CO_2 o CO en fase gas) en les nanofibres el resultat és diferent al de les impureses.

S'introdueix 200 ml de peròxid d'hidrogen en un vas de precipitats i s'escalfa fins als 90°C . Tot seguit s'afegeixen 35 mg de nanofibres de carboni, i es manté escalfat i en reflux amb un agitador magnètic durant 40 hores. Després del tractament amb peròxid d'hidrogen, les mostres són filtrades amb un paper de filtre i rentades amb aigua destil·lada. Per últim, es fa un tractament d'assecament en una estufa a 50°C durant 50 hores.

7.2. Purificació amb àcids

Generalment la purificació mitjançant àcids serveix per eliminar el catalitzador metàl·lic i oxidar part del carboni amorf, obtenint únicament els nanotubs i les nanofibres de carboni [105].

Depenent del tipus de nanotub o nanofibra de carboni, s'han de combinar diferents tractaments àcids per eliminar els metalls i les formes no desitjades de carboni. Altres tipus de factors que intervenen en la purificació són:

- El temps de purificació
- La temperatura
- El tipus d'àcid a utilitzar
- La concentració de l'àcid

Per tant, depenent de tots aquests factors, es pot produir la dissolució completa del carboni amorf juntament amb un escurçament de la longitud dels nanotubs i nanofibres per degradació oxidativa dels enllaços C-C.

Normalment el tractament que es porta a terme és un reflux durant un temps determinat i la utilització de diferents àcids, sent els més comuns l'àcid nítric, l'àcid clorhídric i l'àcid sulfúric.

Tot seguit es descriu el mètode amb tres passos que s'ha realitzat. El primer d'ells consisteix en un reflux amb àcid nítric, el segon en un amb àcid clorhídric, i per últim, el tercer en una calcinació a diferents temperatures, tal i com va emprar X.H. Chen [106].

Un cop obtinguda la mostra de l'assaig de deposició química en fase vapor, aquesta és introduïda en un vas de precipitats amb HNO_3 amb una concentració de 3M. S'escalfa fins a una temperatura de 60°C i es fa un reflux amb un agitador magnètic durant 24 hores. El resultat es filtra, s'introdueix en un altre vas de precipitats amb àcid clorhídric amb una concentració de 5M i es torna a fer un reflux però aquesta vegada a 120°C i durant 6 hores. Després del tractament àcid, part de la mostra es calcina a 300°C i una altra a 500°C durant 1 hora.

7.3. Resultats i interpretació

Com ja s'ha esmentat anteriorment, s'han realitzat dos tipus de purificació, una mitjançant àcids i l'altra mitjançant peròxid d'hidrogen. En el cas del tractament amb àcids sense calcinar, el resultat ha estat satisfactori, al aparèixer una gran quantitat de nanofibres de carboni sense la presència d'altres nanoformes. No obstant, quan la purificació es continua amb una calcinació, tant a 300 com a 500°C, la mostra perd gran quantitat de nanofibres i proliferen altre tipus de nanoformes. S'observa que a més temperatura el canvi és més evident. Arribant a l'extrem que a 500°C no s'observa la presència de nanofibres de carboni. En aquest cas, la purificació amb àcids sense calcinació ha estat el mètode que ha donat bons resultats (veure figura 42).

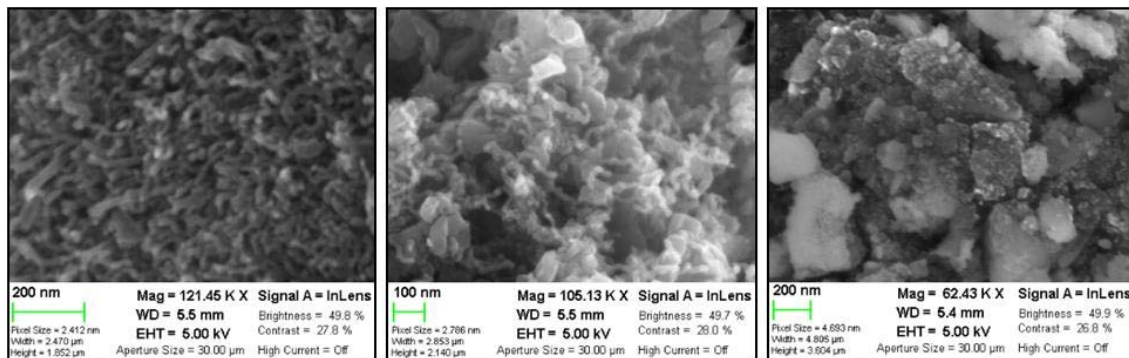


Figura 42. Imatges SEM dels diferents tractaments de purificació realitzats. Obtingudes amb el detector d'electrons secundaris. D'esquerra a dreta, purificació amb àcids: HNO_3+HCl , HNO_3+HCl +calcinació a 300°C, HNO_3+HCl +calcinació 500°C.

En el cas de la purificació amb peròxid d'hidrogen, tal i com es pot veure a la figura 43, apareixen una sèrie de cristalls que es sobreposen a les nanofibres, cosa que fa d'aquest un mètode no apte per a la purificació d'aquest tipus de nanofibres de carboni.

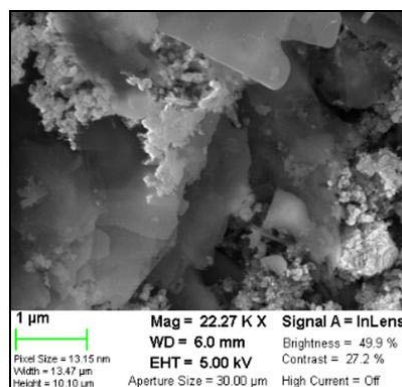


Figura 43. Imatge SEM de la Purificació amb peròxid d'hidrogen. Obtinguda amb el detector d'electrons secundaris.

Per a estudiar què eren aquests cristalls es van realitzar diversos espectres de composició. En la figura 44, es pot observar com l'espectre 1 de la primera imatge es realitza sobre una partícula metàl·lica, la qual correspon a una partícula de cobalt provinent del catalitzador.

D'altra banda, es van realitzar dos espectres en les zones cristallines i es van observar dos pics de magnesi i alumini, cosa que ens fa pensar que possiblement siguin cristalls de cordierita fruit de la reacció del catalitzador amb el peròxid d'hidrogen.

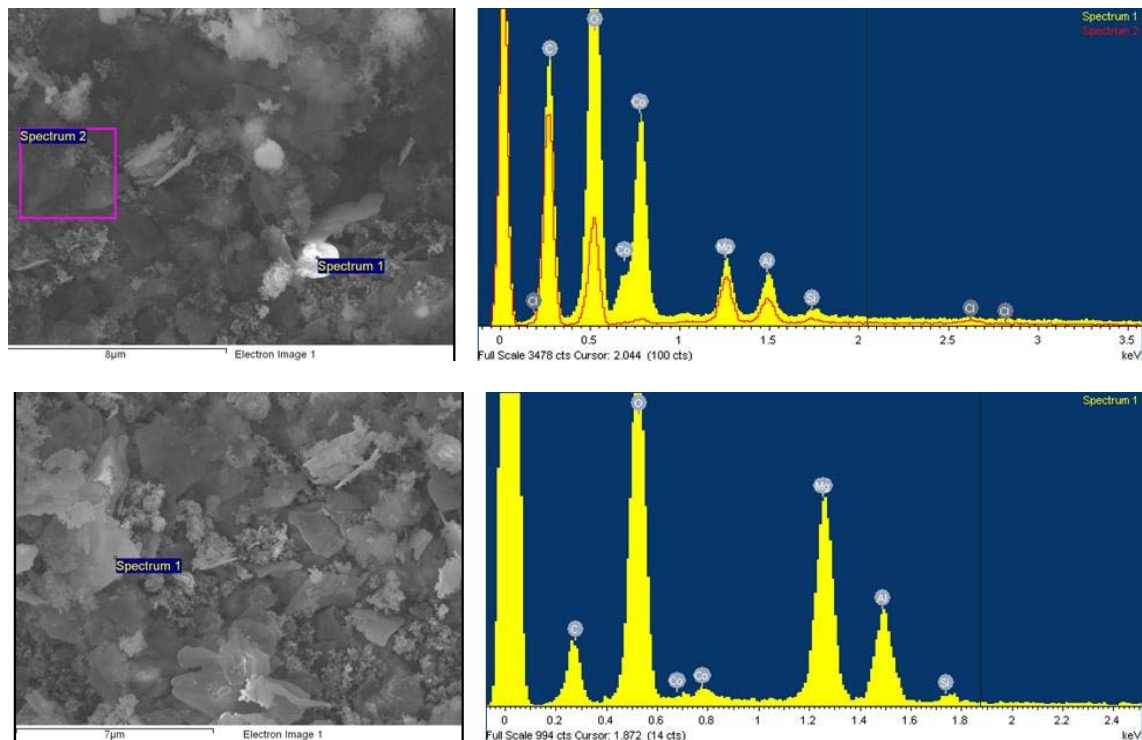


Figura 44. Anàlisi EDS amb el SEM on es mostra la composició de diferents punts de la mostra purificada amb peròxid d'hidrogen

Per una altra banda es van realitzar uns assajos de termogravimetria de les mostres sense purificació i les purificades per tal d'observar, d'una forma quantitativa, si les mostres havien o no augmentat la seva puresa.

Taula 6. Paràmetres dels assajos de termogravimetria.

Rang de temperatura	$T_{\text{ambient}} - 900^{\circ}\text{C}$
Velocitat d'escalfament	$10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Atmosfera	Aire

D'aquest estudi se'n va extreure uns termogrames els quals estan representat a la figura 45. A partir de l'anàlisi dels resultats se n'extreuen les següents observacions:

- En totes les mostres no purificades resta un pes final superior que en les mostres purificades.
- Les mostres no purificades presenten una pèrdua de pes a una temperatura de 400°C .
- Les mostres purificades presenten una pèrdua de pes a una temperatura superior en relació a les no purificades (500°C).
- Algunes mostres (totes a excepció de la 2 i 3 sense purificar) presenten una pèrdua de pes a temperatura ambient.

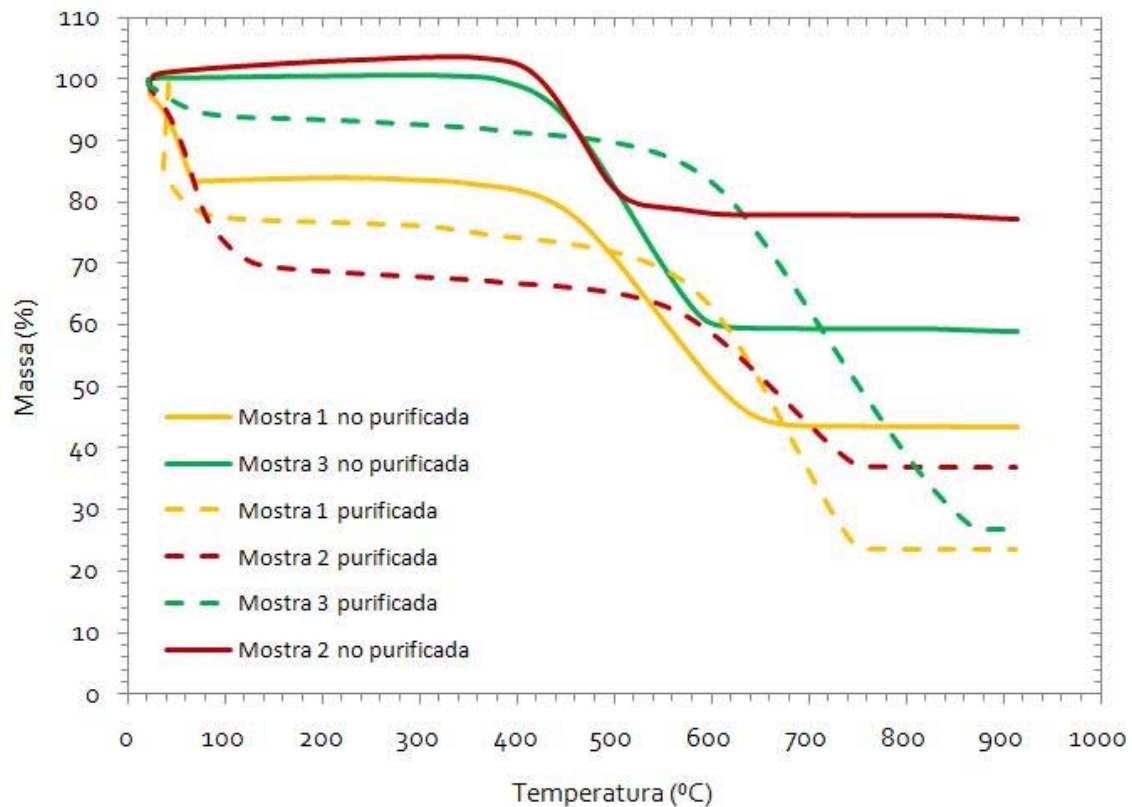


Figura 45. Termogrames de diferents mostres sense purificar i purificades. En groc, la mostra 1. En vermell, la mostra 2. En verd, la mostra 3. En línia contínua, mostres no purificades. En línia discontinua, mostres purificades.

Les nanofibres de carboni s'evaporen al voltant dels 500°C. En base això, i tenint en compte els resultats obtinguts, el fet que les mostres purificades presentin un pes final inferior a les mostres no purificades, indica que s'ha evaporat més quantitat de nanofibres. Per tant, es podria dir que en les mostres purificades, la quantitat de nanofibres és major que en les mostres no purificades. Si s'agafen les dades des dels 200°C fins als 900°C, menyspreant les pèrdues de pes inicial, s'observen a la taula 7 les següents pèrdues de pes importants, les quals quantifiquen la quantitat de nanofibres present a les mostres.

Taula 7. Percentatge de les nanofibres de carboni abans i després del tractament de purificació. La última columna quantifica l'augment de puresa aconseguit amb el tractament.

	No purificada (%)	Purificada (%)	Augment puresa (%)
Mostra 1	48	69	21
Mostra 2	22	47	25
Mostra 3	41	71	30

A més a més, s'observa un lleuger desplaçament de la pèrdua de pes més important cap a una temperatura superior. Això és degut, a que en es mostres no purificades, les partícules de cobalt i part dels òxids anteriorment existents, han estat eliminats amb la purificació, i per tant, no han actuat com a catalitzadors de la reacció de descomposició de les nanofibres de carboni. És per aquesta raó, que les nanofibres de carboni purigicades s'evaporen a una temperatura major.

8. Síntesi de compòsits a base d'acrilonitril butadiè estirè (ABS) i nanofibres de carboni

Per tal d'elaborar aquests compòsits utilitzarem bàsicament tres components diferents. En primer lloc, es farà ús d'un polímer termoplàstic, l'acrilonitril butadiè estirè (ABS) que actuarà com a matriu. En segon lloc s'utilitzaran diferents mostres sintetitzades de nanofibres de carboni, les quals actuaran com a reforç. I per últim, s'emprarà 1,2-dicloroetà, que actuarà com a dissolvent del polímer per aconseguir dissoldre a aquest i poder realitzar bé la barreja entre la matriu i el reforç del compòsit, sense necessitat d'aplicar calor al sistema.

L'ABS que s'utilitzarà està en forma de pelets i han estat proporcionats per l'empresa IQAP MASTERBATCH GROUP S.L. A la taula 8 es poden veure les seves característiques més significatives.

Taula 8. Característiques del ABS emprat per la formació dels compòsits.

Densitat	$1.05 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Modul d'elasticitat	2.45 GPa
Resistivitat elèctrica	108 Ωm

Com a reforç s'utilitzaren les mostres 1, 2 i 3, realitzades a partir de diferents catalitzadors de cobalt, ja que són les úniques que es té prou quantitat per poder realitzar els compòsits. Les nanofibres seran tant purificades com no purificades.

El dissolvent utilitzat ha estat el 1,2-dicloroetà, anomenat també diclorur d'etilè, el qual és una substància química manufacturada transparent que no existeix de forma natural en el medi ambient. L'ús més comú és en la producció de clorur de vinil, substància que s'utilitza per fabricar una varietat de productes plàstics i de vinil, incloent el PVC, tapissos de mobles i automòbils, cobertes per a parets o articles per a la llar [107]. També és utilitzat com a solvent, tal i com s'utilitzarà en aquest estudi.

8.1. Mètode d'elaboració

El mètode d'elaboració comença amb l'elecció dels continguts de nanofibres que s'afegiran als compòsits. Aquests seran 5, 10, 20, 50 i 80% en pes. A continuació es mesuren les quantitats desitjades, tant de polímer com de nanofibres per tal de satisfer aquests percentatges. En la taula 9 es poden veure els diferents compòsits elaborats.

Taula 9. Nomenclatura dels compostites, juntament amb el percentatge en pes de nanofibres de carboni i el pes de cada component

Síntesi catalitzador	Mostra no purificada	CNFs (%)	ABS (mg)	CNFs (mg)	Mostra purificada	CNFs (%)	ABS (mg)	CNFs (mg)
Urea (Mostra 1)	1-5	5	62	3,3	1-5P	5	63	3,3
	1-10	10	66	7,3	1-10P	10	64	7,1
	1-20	20	66	16,5	1-20P	20	70	17,5
	1-50	50	32	32	1-50P	50	33	33
	1-80	80	32	128	1-80P	80	32	128
Sol-gel (Mostra 2)	2-5	5	61	3,2	2-5P	5	64	3,4
	2-10	10	61	6,8	2-10P	10	66	7,3
	2-20	20	65	16,3	2-20P	20	69	17,3
	2-50	50	33	33	2-50P	50	35	35
	2-80	80	32	128	2-80P	80	32	128
Aerogel (Mostra 3)	3-5	5	68	3,6	3-5P	5	90	4,7
	3-10	10	60	6,7	3-10P	10	75	8,3
	3-20	20	62	15,5	3-20P	20	74	18,5
	3-50	50	32	32	3-50P	50	32	32
	3-80	80	31	124	3-80P	80	34	136

Un cop barrejades s'afegeixen 2,50 ml del dissolvent. S'agiten durant 15-30 minuts en un agitador magnètic (veure figura 46) fins que els pelets d'ABS han quedat totalment dissolts. Seguidament es sonifiquen durant 1 hora, vigilat que l'aigua del bany d'ultrasons (veure figura 47) no s'escalfi, afegint gel quan toqui. Finalment es deixa reposar durant tota una nit.

Passat aquest temps, el líquid resultant s'aboca a un motlle (en aquest cas s'han emprat taps d'ampolla) per tal de que adquireixi la seva forma per ser més tard caracteritzats.



Figura 46. Agitador magnètic analògic SB-161/3 de la casa Stuart. Aquí s'agita la barreja de nanofibres de carboni, el dissolvent i els pelets d'ABS, per tal de desfer aquests últims i uniformar la barreja.



Figura 47. Bany d'ultrasons FB15060 de la casa Fisher Scientific. Aquí es sonifiquen la barreja de nanofibres de carboni, el dissolvent i els pelets d'ABS durant 1 hora a temperatura ambient.

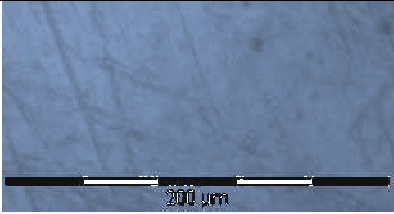
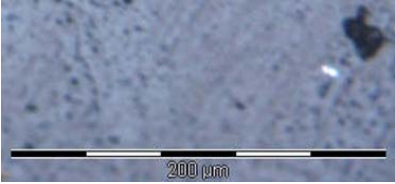
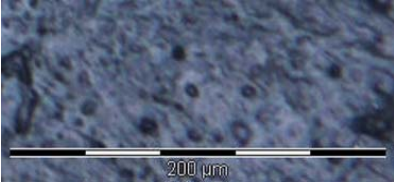
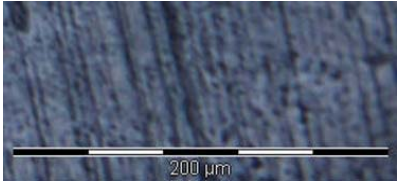
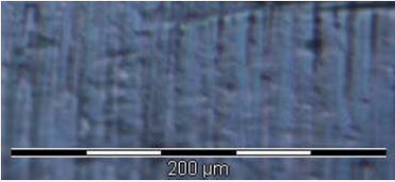

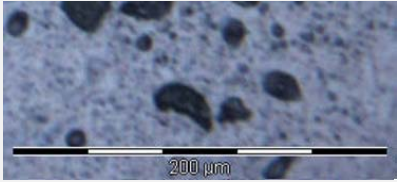
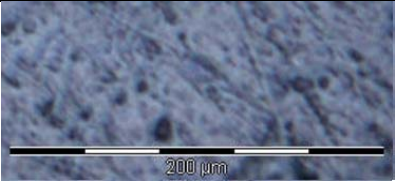

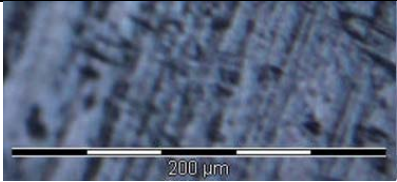


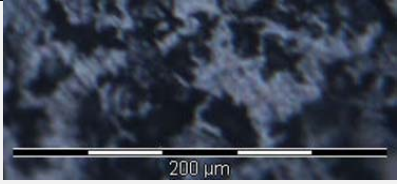
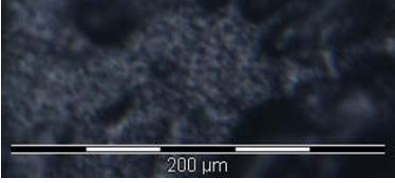


8.2. Caracterització i resultats

Un cop obtinguts els diferents compòsits, s'han caracteritzat de quatre formes diferents: amb microscopia òptica, perfilometria, mesures de conductivitat elèctrica i mesures de conductivitat tèrmica.

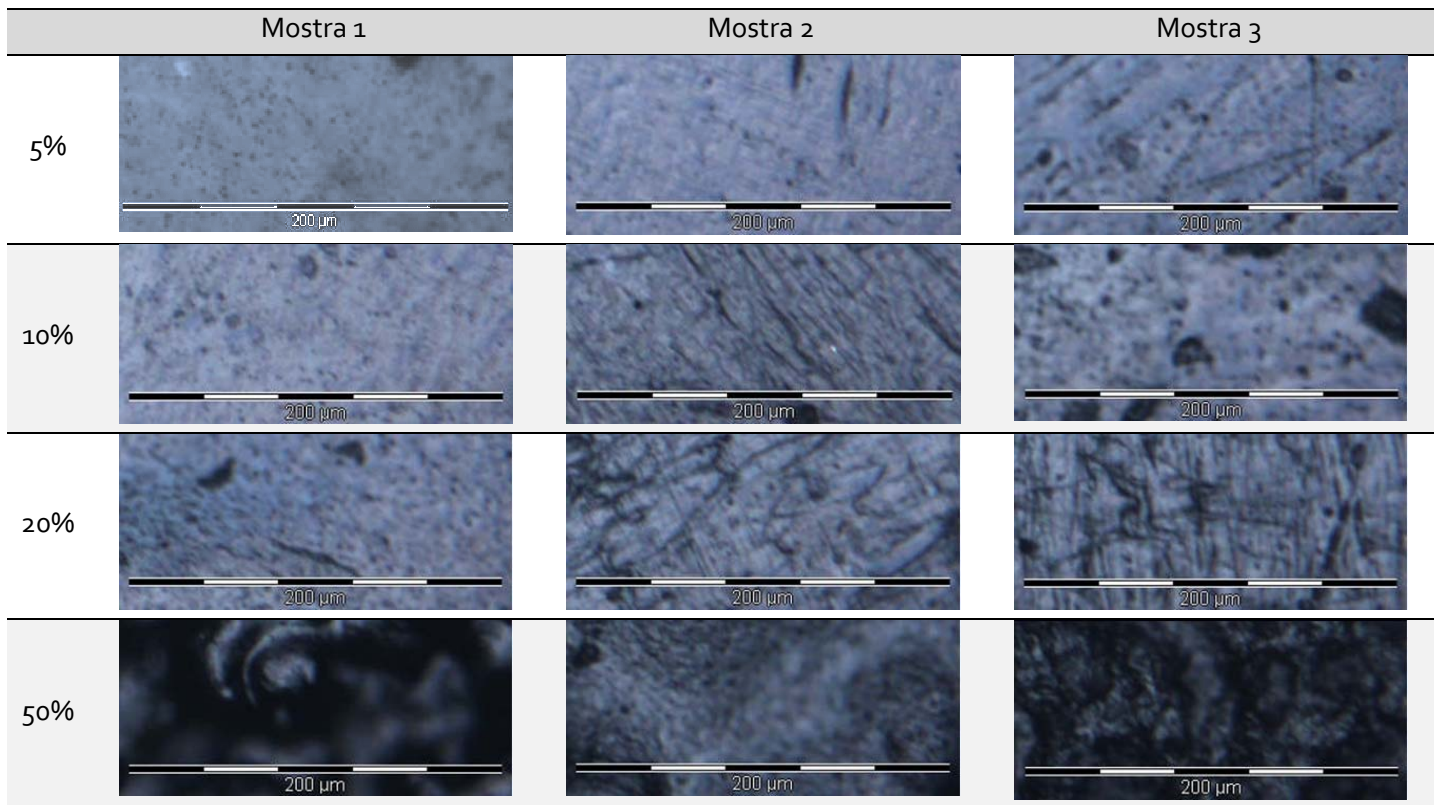
8.2.1. Caracterització per microscopia òptica

Per tal de fer una caracterització de la microestructura i veure si s'ha aconseguit una distribució homogènia, s'ha realitzat un anàlisi per microscopia òptica. A les següents taules (10 i 11), s'observen una sèrie d'imatges a cadascun dels compòsits fabricats.

Taula 10. Compòsits amb diferents tants per cent en pes de nanofibres de carboni no purificades.

	Mostra 1	Mostra 2	Mostra 3
0%			
5%			
10%			
20%			
50%			
80%			

Taula 11. Compòsits amb diferents tants per cent en pes de nanofibres de carboni purificades.



No ha estat possible la realització de les imatges a partir del microscopi òptic dels compòsits amb un 80% de nanofibres purificades, ja que el producte resultant havia quedat en forma de pols i no s'havia arribat a formar un compòsit. Pel que fa a la resta de imatges, s'observa que a mesura que augmenta el percentatge de nanofibres presents en el compòsit aquestes són més fosques. Aquest fet és degut a que les nanofibres són una pols negra i l'ABS és de color blanc. En relació als compòsits formats per nanofibres purificades i sense purificar, no s'observa en les imatges una diferència visual rellevant. Pel que fa a la dispersió de les nanofibres dins de la matriu polimèrica, no s'observa una bona dispersió a excepció dels compòsits amb un 80% de reforç. El que s'observa en la majoria dels casos són aglomeracions de les nanofibres de carboni. En canvi, en els compòsits amb molta càrrega de reforç no s'observen aquestes aglomeracions ja que el percentatge de nanofibres de carboni és molt elevat i es troba present a tota la mostra.

8.2.2. Caracterització elèctrica

Un cop finalitzada la caracterització òptica s'ha realitzat la caracterització elèctrica. A la taula 12 es pot veure quins dels compòsits realitzats han donat resultats favorables. De color vermell, estan representats aquells que no han presentat conductivitat elèctrica. En verd, els que si que han donat valors acceptables de conductivitat elèctrica. I per últim, en color groc aquells compòsits que ha estat impossible realitzar aquesta caracterització. Aquelles mostres que no donen resultats, segurament és perquè la resolució de la màquina de quatre puntes no arriba a valors de conductivitats inferiors.

Taula 12. Representació de la resposta de la conductivitat elèctrica de cadascun dels compòsits elaborats. En vermell els compòsits que no han donat resultats de conductivitat. En verd els compòsits que han donat resultats favorables. I en groc els compòsits que no s'han pogut analitzar.

	Mostra 1		Mostra 2		Mostra 3	
	No purificada	Purificada	No purificada	Purificada	No purificada	Purificada
5%	■	■	■	■	■	■
10%	■	■	■	■	■	■
20%	■	■	■	■	■	■
50%	■	■	■	■	■	■
80%	■	■	■	■	■	■

Amb les mostres que han donat bons resultats elèctrics es fa una perfilometria per tal de saber el gruix d'aquestes, ja que es necessitarà per saber la conductivitat elèctrica (veure annexe 3). La taula 13 mostra els paràmetres emprats en els assajos.

Taula 13. Paràmetres que s'han utilitzat en els assaigs de perfilometria.

Radi punta	12,5µm
Recorregut	1000µm
Força	3mg
Resolució	0,056 µm/mostra
Duració	60s
Rang de mesurament	524µm

Tot seguit es mostren els resultats obtinguts a partir del mètode de les quatre puntes, amb el que s'aconsegueix esbrinar la resistència de quadre, la qual, juntament amb el gruix de les mostres, permet trobar la resistivitat i conductivitat elèctrica d'aquestes (veure annex 4).

Taula 14. Gruix i paràmetres elèctrics dels compòsits que han presentat conductivitat elèctrica.

Mostra	Resistència de quadre (Ω)	Gruix (m)	Resistivitat (Ωm)	Conductivitat (S/m)
1-20	8.810	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-1}$	1,3
1-50	36.795	$5,8 \cdot 10^{-5}$	2,1	$4,7 \cdot 10^{-1}$
1-80	1.275	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	7,3
1-20P	14.029	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,5	$6,8 \cdot 10^{-1}$
1-50P	20.819	$8,5 \cdot 10^{-5}$	1,8	$5,7 \cdot 10^{-1}$
2-20	852	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^1$
2-50	123	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^2$
2-80	3	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^3$
2-50P	49	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^2$
3-5	19.151.352	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
3-10	2.119.353	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^3$
3-20	1.807.815	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^3$
3-50	38.646	$8,8 \cdot 10^{-5}$	3,4	$2,9 \cdot 10^{-1}$
3-80	7.471	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,0	$9,7 \cdot 10^{-1}$
3-5P	119.251	$8,1 \cdot 10^{-5}$	9,7	$1,0 \cdot 10^{-1}$
3-50P	74	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^2$

La figura 48 mostra les conductivitats de tots aquells compòsits que ha donat bons resultats de conductivitat elèctrica.

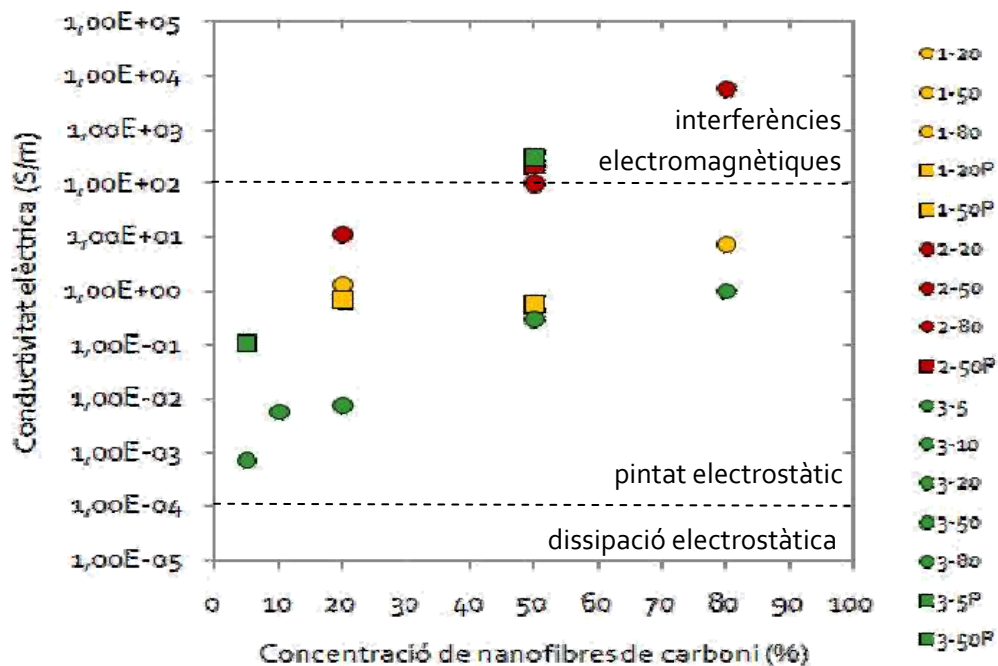


Figura 48. Conductivitats elèctriques dels compòsits fabricats. Les rodones representen els compòsits realitzats a partir de nanofibres de carboni no purificades, i els quadrats amb purificades. En groc, compòsits fabricats amb la mostra 1. En vermell, compòsits fabricats amb la mostra 2. I en verd, compòsits fabricats amb la mostra 3.

A partir de l'estudi de la conductivitat elèctrica dels compòsits realitzats amb les nanofibres de carboni sintetitzades en aquest projecte, s'arriba a diferents deduccions tals com:

- Depenent de la quantitat i el tipus de nanofibres de carboni que s'afegeixi a la matriu polimèrica, es podran aconseguir compòsits amb diferents valors de conductivitat elèctrica.
- Els compòsits amb més conductivitat elèctrica són els formats amb la mostra 2. Tot i que s'observa que la seva purificació no fa augmentar de manera considerable la seva conductivitat.
- Els compòsits que presenten menys conductivitat elèctrica són els formats amb la mostra 3. No obstant, la seva purificació fa augmentar de manera considerable la seva conductivitat (en més de dos ordres de magnitud) molt semblants als de la mostra 2.
- Pel que fa als compòsits formats amb la mostra 1, aquesta es manté més o menys constant, tant amb nanofibres purificades com sense purificar.

Relacionant loestudi de la conductivitat elèctrica dels compòsits amb els estudis realitzats dels diàmetres i longituds de les diferents nanofibres de carboni, se n'extreuen diferents supòsits:

- Els compòsits amb major conductivitat elèctrica són els formats amb la mostra 2, la qual presenta una longitud de nanofibra més baixa. En canvi, els compòsits formats amb la mostra 1, la qual està formada per les nanofibres més llargues, no es caracteritzen per tenir la conductivitat més elevada. Es podria pensar que els compòsits realitzats amb nanofibres amb longituds més grans, tindrien una major conductivitat, ja que la probabilitat de que es toquessin seria major. Ara bé, en el cas d'estudi s'observa el contrari.
- Pel que fa a la relació diàmetre – conductivitat, s'observa que els compòsits creats amb les nanofibres de la mostra 2, les quals tenen el diàmetres més petit, són els que major conductivitat tenen. Per tant, en aquest cas a menor diàmetre major conductivitat.
- Per tant, en base resultats d'aquest projecte, els compòsits creats amb nanofibres de carboni amb diàmetres i longituds més petits, més conductivitat presenten.

Com s'observa a la figura 48, gran part de les mostres es troben a la regió de pintat electrostàtic (2-20, 2-50, 2-80, 2-50P i 3-50P). Aquest es tracta d'un mètode innovador utilitzat com a alternativa del recobriment de peces, amb gran avantatges en comparació amb les alternatives existents. La pintura es troba en forma de pols i és una barreja homogènia de càrregues minerals, pigments i resines en forma sòlida de partícules fines. El resultat és un revestiment uniforme, d'alta qualitat, ben adherit a la superfície, atractiu i durader. Alguns dels avantatges d'utilitzar aquesta tècnica és l'eficiència d'aplicació, que no és inflamable, reducció d'àrea en el dipòsit, reducció dels costos, és menys perillosa per a la salut dels operaris en comparació amb la pintura líquida i té una resistència físico-química molt superior enfront a impactes, ratllades o a diferents agents químics. Per tal d'aplicar la pintura en pols

electroestàtic a una superfície es basa en el principi de funcionament d'un iman, en el qual dues càrregues oposades es veuen atretes. Aquesta operació carrega negativament les partícules de la pintura, i la peça que serà pintada es fa la toma a terra, amb el fi de carregar-se positivament i així, generar l'atracció de la pintura. D'aquesta manera, es pot dir que totes les mostres que han donat bon resultat de conductivitat elèctrica es podrien utilitzar per fer recobriments per pintura electroestàtica. Fet molt innovador ja que certs plàstics, en aquest cas l'ABS, es podrà pintar electroestàticament sense cap problema amb petites addicions de nanofibres de carboni.

A la figura 48, també s'observa que part dels compòsits presenten una conductivitat elèctrica alta, i per tant, poden ser utilitzat com a blindatge electromagnètic (*electromagnetic shielding*). Aquest apantallament estructural és un dels mètodes principals per protegir circuits que són susceptibles als fenòmens d'interferència electromagnètica (EMI). Aquesta estructura, generalment realitzada de diferents metalls, proporciona un camí de baixa impedància pels corrents que es puguin generar per fenòmens d'interferència electromagnètica, i així, minimitzar el risc que aquestes corrents puguin afectar als sistemes i cablejat. Normalment, aquesta superfície conductora completament tancada, s'anomena caixa de Faraday. Per tant, la utilització d'aquests compòsits, es podria estalviar l'aplicació de blindatges electromagnètics a base de capes de metalls. Quan els productes electrònics estan allotjats en caixes de plàstic, el que s'utilitza actualment és un recobriment interior de la caixa amb una tinta metàl·lica, generalment de níquel o coure, en forma de partícules molt petites, produint una capa continua del metall conductor. Aquest es connecta elèctricament a la terra del xassís de l'equip, i proporciona així, una protecció eficaç. Si s'utilitzessin els compòsits fabricats en aquest estudi, no caldria realitzar tot aquest procés, ja que ells mateixos farien d'escut electromagnètic.

Si es comparen els resultats obtinguts amb certa bibliografia, s'observen uns bons resultats. A la figura 49, es mostra un estudi de la conductivitat d'un compòsit elaborat a partir de nanofibres de carboni i una matriu polimèrica de LDPE (polietilè de baixa densitat), realitzat per Ogale, Lee i Kim [113]. S'observa que a mesura que hi ha més quantitat de nanofibres a la matriu més condueix el material. No obstant, no s'aconsegueixen valors de conductivitat tan elevats com els aconseguits en aquest estudi. Cal dir però, que la matriu polimèrica tampoc és la mateixa i que per tant, els resultats no són del tot comparables.

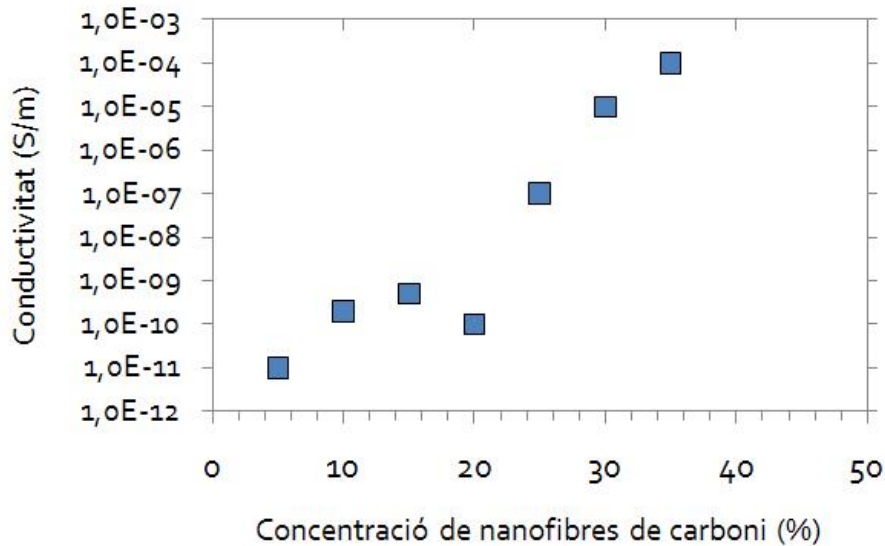


Figura 49. Conductivitats elèctriques de diferents compòsits a base de LDPE i nanofibres de carboni [113].

Si es comparen els resultats obtinguts amb compòsits de la mateixa matriu polimèrica però amb diferents reforços (també a base de carboni) representats a la figura 50, també s'observen valors lleugerament inferior als obtinguts en aquest projecte.

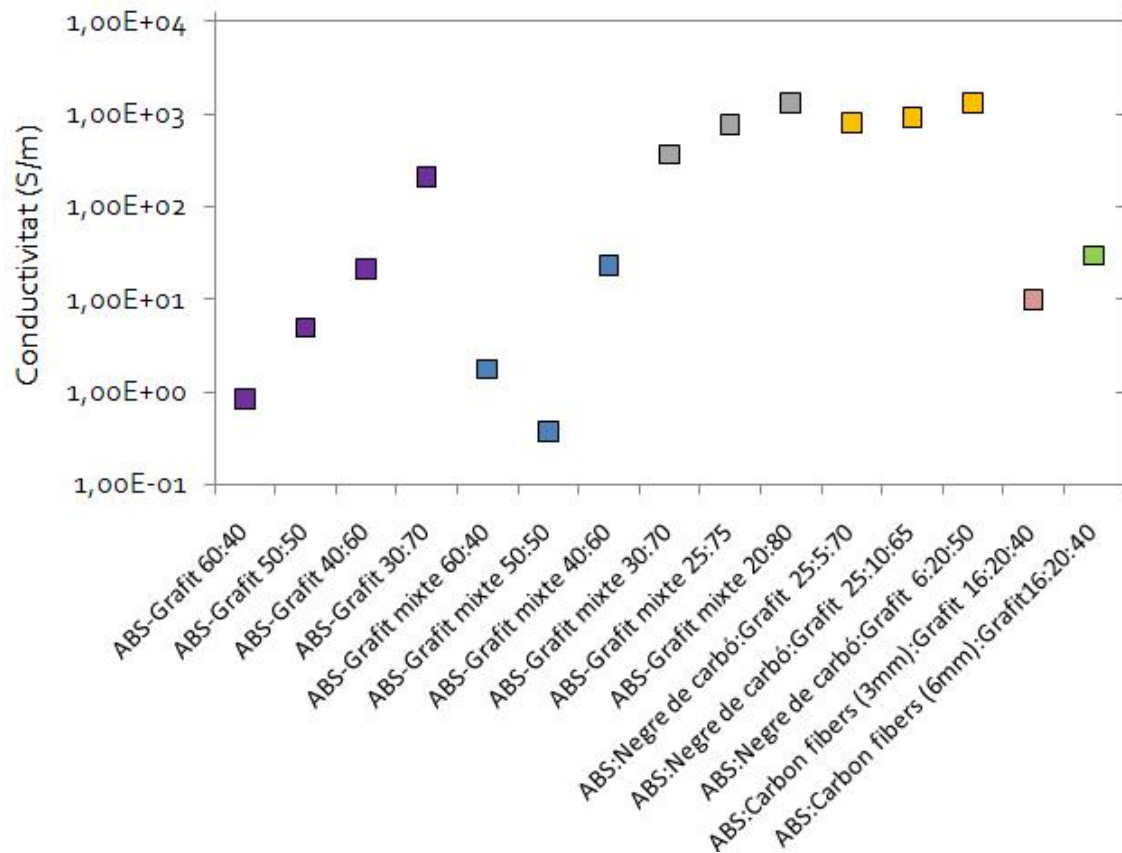


Figura 50. Conductivitats elèctriques de diferents compòsits a base d'ABS i diferents materials a base de carboni [112]

Es pot dir per tant, que la utilització de les nanofibres de carboni sintetitzades a partir de catalitzadors de cobalt, generen, juntament amb una matriu polimèrica d'ABS, compòsits amb valors de conductivitat superiors als aconseguits amb altres matrius polimèriques i altres reforços.

8.2.3. Caracterització tèrmica

Finalitzada la caracterització elèctrica, es comença a estudiar com transporten el calor aquests compòsits fabricats. Després de sotmetre les mostres a un voltatge de 0,5 a 25 V i observar quant s'escalfen, a la taula 15 es mostren els compòsits que han donat bons resultats.

Taula 15. Representació de la resposta de la conductivitat tèrmica de cadascun dels compòsits elaborats. En vermell els compòsits que no han donat resultats de conductivitat. En verd els compòsits que han donat resultats favorables. I en groc els compòsits que no s'han pogut analitzar.

	Mostra 1		Mostra 2		Mostra 3	
	No purificada	Purificada	No purificada	Purificada	No purificada	Purificada
5%	■	■	■	■	■	■
10%	■	■	■	■	■	■
20%	■	■	■	■	■	■
50%	■	■	■	■	■	■
80%	■	■	■	■	■	■

Tal i com s'observa a la taula, només dos de les 30 mostres s'han escalfat al induir-los un potencial. A la taula 16 es mostren els resultats obtinguts. Cal dir que la mostra 1-80 a partir dels 20 volts va començar a treure fum, degut probablement a que el ABS començava a evaporar-se.

Taula 16. Paràmetres elèctrics dels compòsits que han presentat conductivitat tèrmica.

Voltatge (V)	Mostra 1-80			Mostra 2-80		
	Intensitat (I)	Potència (W)	Temperatura (°C) $\pm 2^{\circ}\text{C}$	Intensitat (I)	Potència (W)	Temperatura (°C) $\pm 2^{\circ}\text{C}$
5	0.002	0.010	30.5	-	-	-
6	0.003	0.018	29.0	0.001	0.006	29
7	0.003	0.021	29.3	0.002	0.014	29.5
8	0.004	0.032	29.7	0.002	0.016	30.1
9	0.008	0.072	33	0.002	0.018	30.3
10	0.009	0.090	36	0.003	0.030	31.5
11	0.011	0.121	38	0.003	0.033	32.8
12	0.012	0.144	40.1	0.003	0.036	34.1
13	0.013	0.169	41.5	0.004	0.052	35.2
14	0.015	0.210	42.7	0.004	0.056	36.0
15	0.016	0.240	46.3	0.004	0.060	37.9
16	0.017	0.272	48.6	0.005	0.080	38.8
17	0.018	0.306	51	0.005	0.085	40.0
18	0.018	0.324	53	0.006	0.108	42.3
19	0.018	0.342	59	0.006	0.114	44.2
20	-	-	-	0.006	0.120	45.1
21	-	-	-	0.007	0.147	48.1
22	-	-	-	0.007	0.154	49.5
23	-	-	-	0.007	0.161	52.6
24	-	-	-	0.008	0.192	59.0
25	-	-	-	0.008	0.200	60.3

A les figures 51 i 52 es poden veure dos gràfics dels resultats obtinguts. En el primer, es representa la potència versus la temperatura. S'observa com la mostra 2-80 necessita menys potència per assolir una temperatura major. A la segona, es representa el voltatge versus la temperatura. En aquest cas, a més s'ha representat la temperatura a la que s'arribaria en el cas de tenir un voltatge de 12 V (bateria cotxe). Veiem com la mostra 1-80 arriba a 40°C, mentre que la 2-80 només a 34°C.

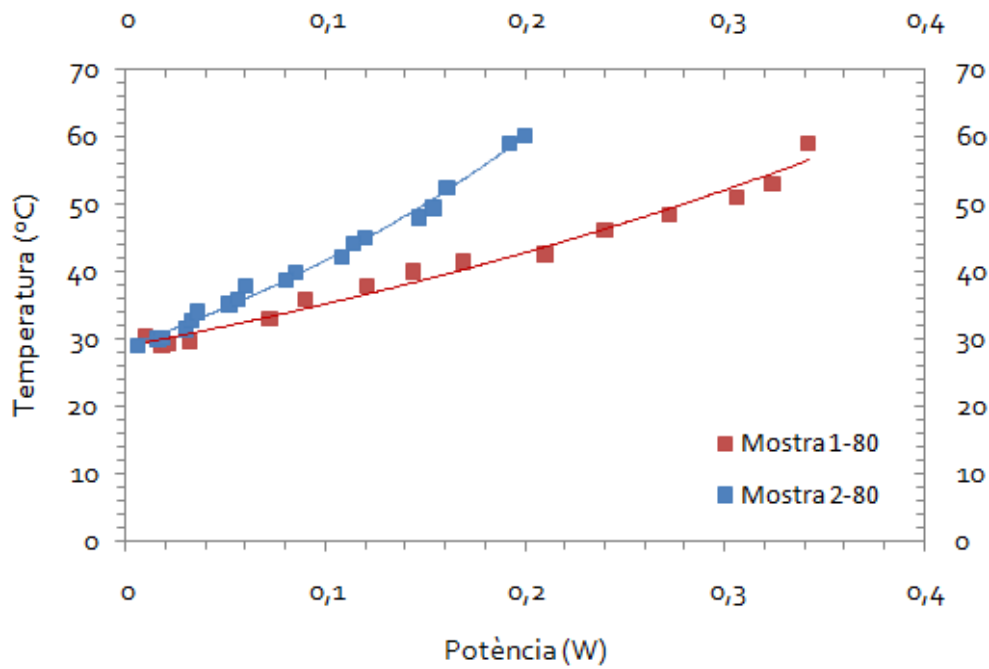


Figura 51. Representació gràfica de la potència versus temperatura dels compòsits que han presentat conductivitat tèrmica.

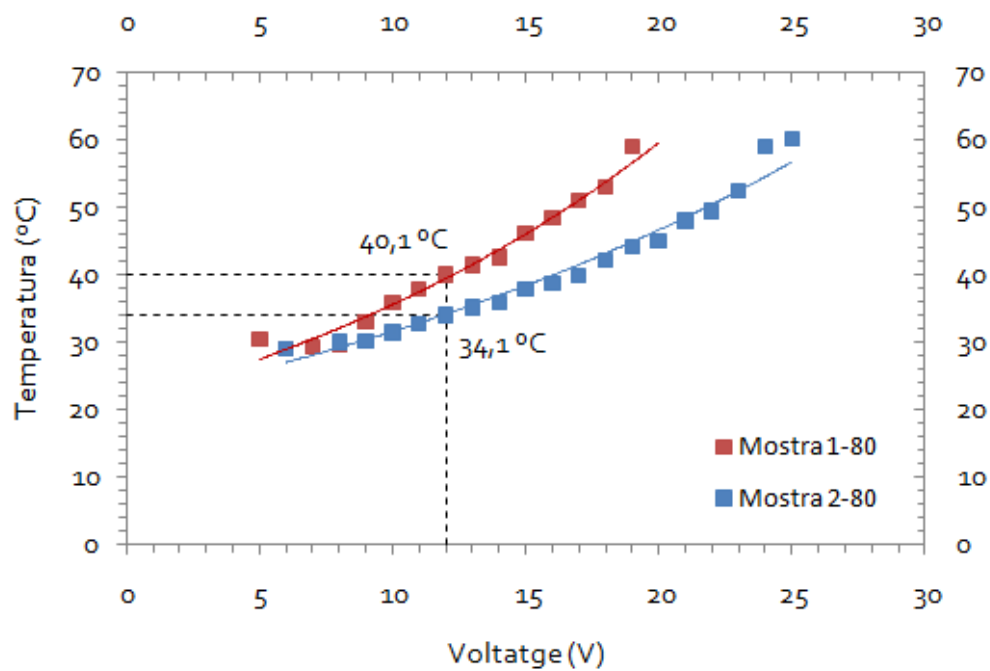


Figura 52. Representació gràfica de la voltatge versus temperatura dels compòsits que han presentat conductivitat tèrmica.

Pel que fa a la homogeneïtat del calor a la mostra, tal i com s'observa a la figura 53, la distribució del calor és molt uniforme. A més a més, aquesta uniformitat no triga més d'un segon en establir-se.

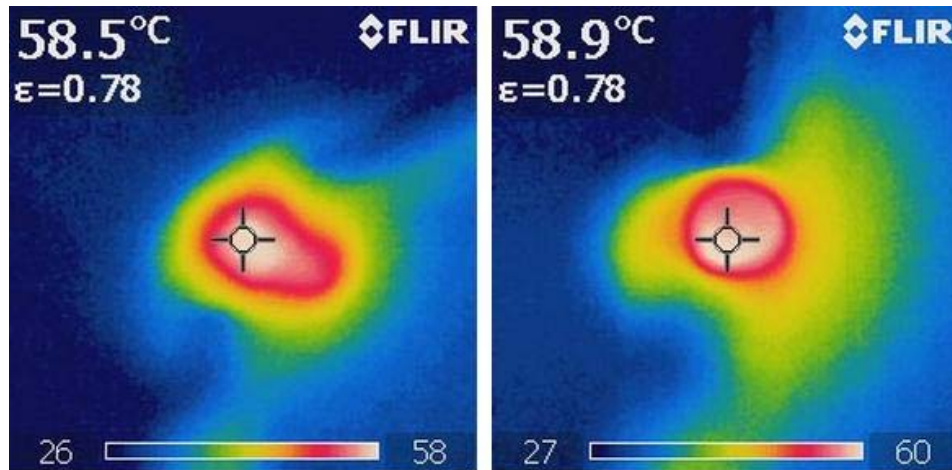


Figura 53. Imatges tèrmiques de les mostres 1-80 i 2-80. A l'esquerra, la mostra 1-80, a una temperatura de 58,5°C a 19 V i 0,018 A. A la dreta, la mostra 2-80, a una temperatura de 58,9°C a 25 V i 0,008 A.

L'efecte Joule pot resultar un efecte desitjable o no desitjable en un material segons la seva aplicació. Quan el seu ús és convertir l'energia elèctrica en calorífica, interessa clarament que hi actuï l'efecte Joule, com pot ser el cas dels assecadors de cabell. En canvi, l'efecte Joule no és desitjable en certes aplicacions degut a que provoca pèrdues que implicaran una reducció del rendiment elèctric, ja que part de l'energia elèctrica es transforma en calor. A més a més, tots els artefactes elèctric com poden ser els motors o els transformadors, quan porten molt de temps funcionant s'escalfen.

Com s'ha pogut observar, únicament dues mostres (1-80 i 2-80) han presentat l'efecte Joule. No obstant, es necessita una alt voltatge per aconseguir temperatures altes. Una possible raó d'aquests resultats pot ser degut a una dolenta dispersió de les nanofibres de carboni dins de la matriu polimèrica. Una altra raó pot ser la forma de les nanofibres. Si aquestes fossin més llargues, es facilitaria construir una bona xarxa d'aquestes.

Tot i així, tal i com s'ha comentat anteriorment, l'efecte Joule pot resultat un efecte desitjable o no, en funció de les necessitats. Per tant, la utilització d'aquests materials obre les portes a un munt d'aplicacions diferents.

g. Aspectes medi ambientals

Actualment quan es parla de la producció de nous materials, o nous productes, un aspecte molt important i que es té molt en compte és l'impacte que aquest té en vers el medi ambient. Ara bé, tant en el cas de les nanofibres, com en d'altres materials a nanoescala, els científics no saben encara com aquest nous materials interactuen com a contaminants tòxics, ni com es comporten i es mouen a través del medi natural. Al tractar-se de nous materials encara no hi ha uns criteris unificats alhora de fer anàlisis per tal de veure l'impacte d'aquests materials sobre el medi ambient. Per tant, fins ara s'han fet diferents estudis els quals no són comparables. Es preveu crear uns criteris unificats per tal de poder fer estudis comparatius de l'impacte medi ambiental d'aquests nous materials, i poder avaluar la seva possible nocivitat.

En el cas de les nanofibres de carboni, arran de la seva gran quantitat d'aplicacions, la seva substancial producció s'espera que sigui a gran escala, sobretot en els sectors industrials. Aquest fet pot ocasionar l'emissió de grans quantitats de nanofibres de carboni en els diferents òrgans medi ambientals, ja sigui a l'aire, a l'aigua (tant subterrània com superficial) i al sòl, afectant per tant també a plantes, animals i persones. Actualment no existeix una tècnica capaç de calcular la quantitat de nanofibres de carboni en el medi ambient, i per tant és difícil preveure la seva interacció fora del laboratori. A més a més cal tenir en compte que hi ha diferents tipus de nanofibres les quals tenen diferents propietats i toxicitat variable. És per tot això que és necessari un protocol unificat alhora d'avaluar el possible impacte medi ambiental de les nanofibres de carboni.

Al no disposar, actualment, d'uns criteris unificats d'avaluació medi ambiental, en aquest treball s'ha volgut incidir en els possibles aspectes nocius, tant per al medi ambient com per a les persones, fruit de la producció de nanofibres de carboni. Els principals materials que s'han utilitzat en aquest projecte han estat; etanol, àcids (nític i clorhídric), dissolvent (1,2-dicloroetano) i ABS.

Pel que fa a l'etanol representa una font de carboni renovable i neutre en CO_2 , degut a que el CO_2 que produeix cap a l'atmosfera està destinat a convertir-se de nou en etanol. Té un baix cost, és inòcua i no es perillós. A més a més és fàcil d'emmagatzemar, manipular i transportar de forma segura. Per tant, l'ús d'etanol en aquest projecte no afectaria directament al medi ambient.

L'ús d'àcid clorhídric, comporta certs aspectes negatius, ja que el clorur d'hidrogen és irritant i corrosiu per a qualsevol teixit amb el qual tingui contacte. L'exposició breu a baixos nivells produeix irritació de la gola. L'exposició a nivells més alts pot produir dificultats en la respiració, estrenyiment dels bronquïols, coloració blava de la pell, acumulació de líquid en els pulmons i fins i tot la mort. Depenent de la concentració, el clorur d'hidrogen pot produir des de lleu irritació fins a cremades greus dels ulls i la pell. Té un efecte danyí important sobre organismes aquàtics o terrestres en funció del pH. Es tracta d'un producte no biodegradable i no és bioacumulable, ja que la seva solubilitat en aigua és relativament alta [109]. En el cas de

l'altre àcid utilitzat, l'àcid nítric, aquest també suposa un producte amb aspectes negatius. En cas d'inhalació pot produir sensació de coïssor, tos, dificultat respiratòria i pèrdua de coneixement. El contacte directe amb àcid nítric, ja sigui líquid o vapor, causa greus cremades químiques. El contacte amb els ulls pot provocar dolor, enrogiment i cremades profundes greus, ja que es tracta d'una substància corrosiva. En cas de infiltració en aigua subterrània, aquesta no pot utilitzar-se com a potable degut al alt contingut en nitrats. La ecotoxicitat es deu a la desviació del pH i als nitrats formats. Es tracta d'un producte no biodegradable i no bioacumulable [110]. Per tant, l'ús d'àcids, tant del clorhídric com del nítric, seria considerat, un aspecte nociu tant per a les persones com pel medi ambient en general.

En relació a l'ús de dissolvents, concretament el 1,2-dicloroetà implica un possible risc. El contacte amb la pell produeix irritació i enrogiment. El líquid s'absorbeix fàcilment a través de la pell, per tant, pot produir efectes sistèmics. Pel que fa al contacte amb els ulls, una exposició al líquid o a altes concentracions de vapor poden causar un immediat malestar amb hipèrmia conjuntival, una lesió lleu a la còrnia, enrogiment, dolor i visió borrosa. El medi no més s'allibera és l'aire. En aquests, es degrada al reaccionar amb altres compostos formats per la llum solar, tot i que pot restar en l'aire més de 5 mesos abans de ser degradat. Es degrada molt lentament en l'aigua i la major part s'evapora a l'aire. Quant aquest s'allibera al sòl, s'evapora o passa a través del terra i entra a l'aigua subterrània [107]. Es tracta per tant d'un producte tòxic en qualsevol medi.

En el cas de l'ABS, al tractar-se d'un polímer termoplàstic, aquest és reciclable. En les últimes dècades s'ha expandit el coneixement de les grans possibilitats que ofereix la reutilització o el reciclat dels materials plàstics. Al utilitzar productes reciclats disminueix la contaminació en general i el consum d'energia. Aquest fet implica la utilització de menys combustibles fòssils, que alhora, generen menys CO₂, que no contribuirà al canvi climàtic [108].

A més a més dels possibles efectes nocius que poden sorgir a partir del procés de síntesi de les nanofibres de carboni, un cop aquestes han estat sintetitzades, es presenten en forma de pols, fet que també ha de ser avaluat de cara a la seva possible nocivitat. Al tractar-se de partícules nanomètriques, aquestes poden fàcilment entrar en els organismes vius a través de la inhalació, la ingesta i l'absorció cutània. Al ser partícules tant petites, fàcilment poden penetrar als pulmons, d'allà distribuir-se ràpidament pel sistema nerviós, creant una ràpida distribució pel cor, la melsa, el ronyó i la medul·la òssia, fet que s'agreuja al tractar-se d'un material biopersistent [111].

Amb tot això i tenint en compte la resta d'aspectes nocius esmentats en la síntesi de les nanofibres de carboni, en aquest projecte, el protocol de seguretat que s'ha fet servir ha estat la utilització de guants, bata i mascareta. Alhora de manipular els àcids i el dissolvent, i en la pròpia síntesi, s'ha utilitzat una campana de gasos per tal d'evitar possibles inhalacions.

Un altre aspecte important a destacar alhora d'avaluar l'impacte medi ambiental de la producció d'un material, és el cost energètic que suposa. En aquest cas el cost no ha estat molt elevat al tractar-se només d'un procés a escala de laboratori. Si s'escalés el procés de síntesi, aquest seria un aspecte a avaluar per tal d'optimitzar recursos.

10. Aspectes econòmics

Pel que fa als aspectes econòmics, els costos d'aquest projecte es poden dividir en tres parts. En primera instància citar les despeses ocasionades arran de la compra dels productes químics per a les diferents proves, després s'hauria de parlar en les despeses sofertes pel cost de tot l'equipament necessari per al funcionament del sistema experimental, i per últim, esmentar les despeses referents als recursos humans. En la taula 17 es pot veure de manera desglossada totes les despeses fruit d'aquest projecte emmarcades dins d'aquestes tres àrees.

Taula 17. Desglossament del pressupost emprat per realitzar aquest projecte.

Tipus de cost	Acció	Quantitat	Preu unitari	Total (€)
Equipament	SEM	20 h	20,00 €/h	400,00
	TEM	2 h	25,00 €/h	50,00
	TGA	10 h	20,00 €/h	20,00
	Microscopia Òptica	3 h	10,00 €/h	30,00
	Permilometria	3 h	20,00 €/h	60,00
	Instrumentació de laboratori	700 h	10,00 €/h	7.000,00
Material	Etanol	1 l	30,00 €/l	30,00
	Aigua desionitzada	3 l	1,00 €/l	3,00
	Nitrat de cobalt	100 g	202,97 €/kg	20,30
	Silicat de sodi	100 g	44,33 €/kg	4,43
	Nitrat de ferro	15 g	53,58 €/kg	0,80
	Clorur de níquel	30 g	103,80 €/kg	3,12
	Àcid clorhídric	200 ml	11,40 €/l	2,28
	Àcid nítric	200 ml	19,20 €/l	3,84
	Peròxid d'hidrogen	300 ml	28,00 €/l	8,40
	1,2-dicloroetà	100 ml	26,10 €/l	0,44
	ABS	10 g	1,00 €/kg	0,01
	Porta objectes	10 u	0,26€/u	2,60
	Cinta adhesiva	1 u	0,25€/u	0,25
	Flascó	30 u	0,10 €/u	3,00
	Filtre de fibra de vidre	8 u	0,50 €/u	4,00
	Pasta selladora	1 u	3,00 €/u	3,00
	R.R.H.H.	Estudi bibliogràfic	50 h	30,00 €/h
Treball experimental		1.000 h	30,00 €/h	30.000,00
Tractament de dades		50 h	30,00 €/h	1.500,00
Redacció de l'informe		70 h	30,00 €/h	2.100,00
			Total	42.728,48

Resumint, el pressupost total d'aquest projecte és de 42.728,48 €, repartit en un 82,15% referent als RRHH, un 0,16% referent al material i un 17,69% referent a l'equipament. Tal i com es pot veure en la figura 54.

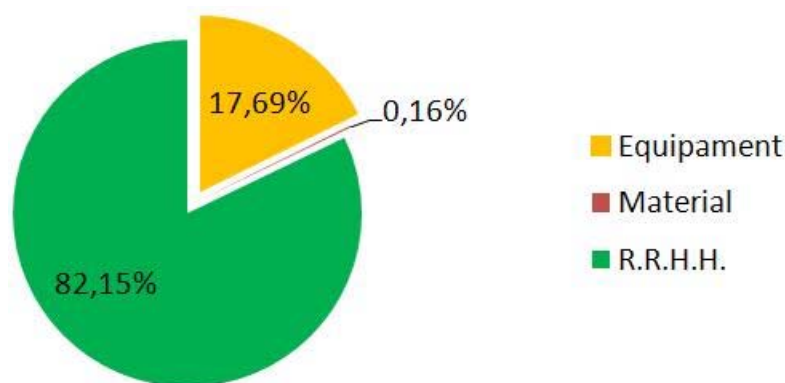


Figura 54. Diagrama de la distribució de despeses del projecte.

Tal i com s'ha vist en la taula 17 i la figura 54, el percentatge més elevat és referent als RRHH. Aquest fet és degut a que es requereix d'un gran nombre d'hores per a que una persona qualificada dugui a terme el procés tant de síntesi, com per la caracterització de les nanofibres de carboni. Al tractar-se d'una persona qualificada, en base al conveni d'enginyers el mínim establert són 30€ per hora. El percentatge referent al equipament també és força elevat en relació al material, ja que els processos de caracterització requereixen de maquinaries molt costoses, i en molt casos, consulta a professionals experts. Ara bé, la síntesi de nanofibres de carboni sense un estudi de caracterització que les recolzi, implicaria unes despeses molt inferiors a les esmentades. Ja que el procés només consistiria en la síntesi en si de les nanofibres i la conseqüent purificació. Al no realitzar una caracterització de les mostres, no es requereix de personal tan especialitzat, alhora que al tractar-se de produccions a gran escala es rendibilitza molt més la producció.

Per tant, per produir aproximadament uns 100 mg de nanofibres de carboni purificades es necessita el material exposat a la taula 18, el qual suposa una despesa de 3,80 €. Tot i que si es realitzen estudis d'escalabilitat, es podria fer una bona optimització de la producció i baixar considerablement el cost del producte.

Taula 18. Desglossament del pressupost emprat per realitzar la síntesi de 100mg de nanofibres de carboni.

Tipus de cost	Acció	Quantitat	Preu unitari	Total (€)
Síntesi de nanofibres de carboni	Etanol	18ml	30,00 €/l	0,54
	Nitrat de cobalt	5 g	202,97 €/kg	1,01
	Silicat de sodi	5 g	44,33 €/kg	0,22
Purificació de nanofibres de carboni	Àcid clorhídric	50 ml	11,40 €/l	0,57
	Àcid nítric	50 ml	19,20 €/l	0,96
	Filtre de fibra de vidre	1 u	0,50 €/u	0,50
Total				3,80 €

11. Conclusions

En els objectius d'aquest treball es plantejaven diferents propòsits, els quals s'englobaven dins la recerca d'una innovació tecnològica de nous materials a partir de nanofibres de carboni. El que es pretenia era sintetitzar diferents tipus de nanofibres de carboni i estudiar les propietats que s'originarien al ser barrejades amb una matriu polimèrica. En base aquests objectius i en relació als diferents resultats exposats, fruit dels estudis realitzats, es poden extreure diferents supòsits.

S'han adquirit uns coneixements més amplis de les nanofibres de carboni, la seva síntesis, les seves propietats, i les seves aplicacions, ja que al tractar-se d'un material d'aplicació força recent, i al tractar-se d'un material manomètric ara encara és força desconegut. Arran dels diferents assajos i estudis realitzats durant aquest projecte s'ha assolit un coneixement més concís d'aquest tipus de material.

La font de carboni per a la síntesi de nanofibres de carboni en aquest projecte ha estat l'etanol. L'ús d'etanol proporciona certs avantatges respecte altres fonts de carboni, ja que es tracta d'una font renovable i neutra en CO₂. A més a més, té un baix cost, és fàcil d'emmagatzemar i no és perillós.

En un estudi anterior s'havia pogut sintetitzar nanofibres de carboni amb la tècnica CVD a partir d'un catalitzador de cobalt. Tal i com s'indica ens els objectius, es pretenia veure si amb catalitzadors de ferro i níquel, la síntesi de nanofibres de carboni també era factible, ja que en base la bibliografia aquest tres catalitzadors són els més comunament utilitzats. En el cas d'estudi però, al utilitzar níquel i ferro com a catalitzadors, les nanofibres de carboni no es van arribar a sintetitzar, tot i que en la bibliografia són catalitzadors idonis. Val a dir, però, que en cap dels estudis consultats utilitzen l'etanol com a font de carboni, i aquest podria ser un dels factors pels quals la síntesi de nanofibres de carboni amb catalitzadors de ferro i níquel no va donar resultats positius.

Al no obtenir nanofibres de carboni amb catalitzadors de ferro i níquel, es va utilitzar el cobalt per a fer quatre catalitzadors diferents. Les nanofibres obtingudes amb aquests quatre catalitzadors han mostrat una varietat morfològica d'aquestes, que ha suposat unes propietats diferents als compòsits elaborats.

També s'ha estudiat l'efecte que produeix en la síntesi l'aplicació d'un camp magnètic. S'ha observat un creixement helicoidal en comptes d'un creixement alineat. A més, no s'aprecia diferència en la longitud de les nanofibres. Pel que fa als estudis del temps i de la temperatura òptims aplicant un camp magnètic, s'arriba a la conclusió que 600°C és la temperatura

òptima, i que les nanofibres es comencen a formar a partir de les 2 hores de reacció. Òbviament, com més temps estiguin en la reacció, més llargues i més quantitat hi haurà.

S'ha aconseguit trobar un mètode per purificar les mostres i elevar per tant, el contingut el percentatge de nanofibres de carboni, d'un 20 a un 30%. Aquesta purificació ha estat molt efectiva, ja que s'ha vist un augment de les propietats elèctriques en els compòsits, quan aquest estaven formats per nanofibres purificades. No obstant, s'ha comprovat que l'addició de nanofibres de carboni a una matriu polimèrica d'ABS, augmenta la conductivitat d'aquest polímer fins a 12 ordres de magnitud.

Pel que fa a la relació entre la morfologia i les propietats obtingudes, destacar que en principi, com més llargues siguin les nanofibres, més probabilitat de contacte entre elles, i per tant, una major conductivitat elèctrica. No obstant, el que s'ha observat en aquest projecte és tot el contrari, com més curtes són, més condueixen. En aquest cas, això pot ser degut a que les nanofibres siguin més petites però hi hagi molta més quantitat que en les que són més llargues, per tant, la probabilitat de contacte és diferent. Pel que fa a la conductivitat tèrmica, s'ha vist com només dos compòsits han conduït. Per aquesta raó, es creu que potser hi ha zones petites on la distribució de les nanofibres de carboni està ben feta, i justament han estat les zones examinades amb la màquina de quatre puntes, per tant, es donen bones conductivitats elèctriques. En canvi, com la mesura de la conductivitat tèrmica ha de ser d'una punta a una altra de la mostra, si les nanofibres no es troben ben disperses al llarg de tota la mostra, es dificulta el transport de la conductivitat tèrmica, i és només en les mostres amb més contingut de nanofibres en les que es té bons resultats.

Per tant, dels diferents estudis realitzats i exposats en aquest treball se n'extreu que ha estat un bon treball, ja que es tracta d'un estudi molt innovador que pot servir per trobar nous materials amb noves propietats, els quals es podran aplicar a diferents sectors.

A nivell personal, penso que l'elaboració d'aquest projecte ha estat molt profitosa, ja que m'ha aportat molts coneixements que no tenia, tant teòrics com personals. Crec que durant aquest període, la realització d'aquest treball hem farà utilitat ja que he après a utilitzar el material de laboratori, diferents equips com són el perfilòmetre o la màquina de quatre puntes, així com extreure informació de diferents papers publicats i aprendre a utilitzar-los. No obstant, m'agradaria haver tingut més temps per poder completar el treball amb altres estudis que a mesura que avançava el projecte, han anat sorgint al meu cap.

12. Treball futur i recomanacions

De cara al futur, i per tal de donar continuació aquest projecte, es creu convenient el desenvolupament dels següents punts:

- Utilitzar diferents catalitzadors de níquel i ferro per aconseguir un creixement de nanofibres de carboni.
- Fer compòsits amb les nanofibres obtingudes amb la síntesi magnètica i estudiar les seves propietats.
- Estudiar les propietats mecàniques de tots els compòsits elaborats i comprovar si també es millora aquesta propietat.
- Trobar un mètode per millorar la dispersió de les nanofibres de carboni dins de la matriu polimèrica.
- Cercar mètodes de purificació més efectius per tal d'intentar millorar el 30% aconseguit.
- Desenvolupar la síntesi magnètica utilitzant un camp magnètic giratori. D'aquesta manera s'espera un entrecruament entre les nanofibres, el qual pot millorar diferents propietats.
- Fer un disseny d'escalabilitat, portar a la pràctica el o els dissenys i fer un estudi comparatiu per tal de veure quin és el més efectiu per a cada cas concret, en funció de les necessitats específiques.

13. Referències

- [1] S. L. Clemens, W. C. Faulkner, E. B. Browning, J. S. Murray, L. M. Alcott, H. B. Stowe, C. A. Sandburg. Nickel-coated carbon nanofibers prepared by electroless deposition. *Electrochemistry Communications*, 6, 1029 (2004).
- [2] A. Pacheco. Disseny d'un reactor per a la síntesi catalítica de nanotubs i nanofibres de carboni. Pràctiques en Empresa. Universitat Autònoma de Barcelona (2011).
- [3] Noves oportunitats funcionals de les nanotecnologies al sector de l'AUTOmoció (nAUTO). Programa d'incentius a projectes empresarials en recerca industrial i desenvolupament experimental (projectes conjunts). CIDEM. Empreses col·laboradores: SEAT, PLASTAL, PEGUFORM, FICOSA, TREBORTEX i GROBER. Centres de recerca col·laboradors: Fundació Privada Ascamm i Universitat Politècnica de Catalunya (2008).
- [4] Noves oportunitats funcionals de les nanotecnologies al sector de l'AUTOmoció 2 (nAUTO2). Programa d'incentius a projectes empresarials en recerca industrial i desenvolupament experimental (projectes conjunts). ACC1Ó. Empreses col·laboradores: SEAT, IQAP, PEGUFORM, FICOSA i RAVAGO. Centres de recerca col·laboradors: LEITAT i Universitat Politècnica de Catalunya (2010).
- [5] S. Guceri, Y.G. Gogotsi, V. Kuznetsov. Towards Fiber-Based Micro- and Nanofluidics, in "Nanoengineered Nanofibrous Materials". *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, 169, 175 (2004).
- [6] T.V. Hughes, C.R. Chambers. Manufacture of Carbon Filaments. US Patent N°. 405480 (1889).
- [7] M.L. Toebes. Carbon nanofibers as catalyst support. Faculteit Scheikunde. Universiteit Utrecht (2004).
- [8] K.P. Jong, J.W. Geus. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catal. Rev.-Sci. Eng*, 42, 481 (2000).
- [9] J.W. Geus, J.W. Linowski. Method for the preparation of carbon filaments. US Patent N° 4855091 (1989).
- [10] H.G. Tennent. Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same. US Patent 4663230 (1987).
- [11] El carbono, formas alotrópicas y estructuras de los carbones. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras.htm>>
- [12] R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, 35, 1654 (1997).

- [13] F. Diederich, Y. Rubin, C. Knobler, R.L. Whetten, K.E. Schriver, K.N. Houk, Y. Li. All-carbon molecules: evidence for the generation of cyclo[18]carbon from a stable organic precursor. *Science*, 245, 1088 (1989).
- [14] Y. Rubin, M. Kahr, C.B. Knobler, F. Diederich, C.L. Wilkins. The higher oxides of carbon $C_{8n}O_{2n}$ ($n = 3-5$): synthesis, characterization, and x-ray crystal structure. Formation of cyclo[n]carbon ions C_n^+ ($n = 18, 24$), C_n^- ($n = 18, 24, 30$), and higher carbon ions including C_{60}^+ in laser desorption Fourier transform mass spectrometric experiments. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 495 (1991).
- [15] H.W. Kroto, R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162 (1985).
- [16] T.A. Edison. Manufacture of Filaments for Incandescent Lamps. US Patent N° 470925 (1892).
- [17] W.R. Davis, R.J. Slawson, and G.R. Rigby. An Unusual Form of Carbon *Nature*, 171, 75 (1953)..
- [18] S. Iijima. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354, 56 (1991).
- [19] S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363, 603 (1993).
- [20] Carbon nanomaterials. Innox. [En línia]. Disponible en Internet: <[http://www.innox.ch/en/128/Carbon-Nanotubes-\(CNT\).htm](http://www.innox.ch/en/128/Carbon-Nanotubes-(CNT).htm)>
- [21] A. Aqel, K.M.M. Abou El-Nour, R.A.A. Ammar, A.Al-Warthan. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof (2010).
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. Science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic Press (1996).
- [24] N.M. Rodriguez. A review of Catalytically grown carbon nanofibres. *J. Mater. Res*, 8, 3233 (1993).
- [25] M. Endo, T. Koyama and Y. Hishiyama. Structural Improvement of Carbon Fibers *J. Appl. Phys.*, 15, 2073 (1976)..
- [26] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, 35, 357 (2010).
- [27] M. Moniruzzaman, K.I. Winey. Review: Polymer Nanocomposite Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, 39, 5194 (2006).
- [28] B. Li, W. Wood, L. Baker, G. Sul, C. Leer, Z. Carla, W.H. Zhong. Effectual dispersion of carbon nanofibers in polyetherimide composites and their mechanical and tribological properties. *Polymer Engineering & Science*, 50, 1914 (2010).

- [29] D. Burton, P. Lake, A. Palmer. Properties and Applications of Carbon Nanofibers (CNFs) Synthesized using Vapor-grown Carbon Fiber (VGCF) Manufacturing Technology. Applied Sciences, Inc., Cedarville, OH (2011).
- [30] N. Hamada, S.I. Sawada, A. Oschiyama. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579 (1992).
- [31] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. *Advanced Materials*, 7, 275 (2004).
- [32] T.W. Ebbesen, H.Hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J.L. Sheeve Keyer, R.C. Haushalter. Decoration of Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, 8, 155 (1996).
- [33] 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 (2005).
- [34] J. Muller, F. Huaux, N. Moreau, P. Misson, J.F. Heilier. Respiratory Toxicity of Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207, 221 (2007).
- [35] J. Muller, F. Huaux, D. Lison. Respiratory Toxicity of Carbon Nanotubes: How Worried should we be?. *Carbon*, 44, 1048 (2006).
- [36] Q. Zeng, L. Zhou. Synthesis and Application of Carbon Nanotubes. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 235 (2006).
- [37] K. Koziol, B.O. Boskovic, N. Yahya. Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. *Carbon and Oxide Nanostructures*, Adv Struct Mater, 5 (2010).
- [38] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, Pi. Petit, J. Robert. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273, 483 (1996).
- [39] A.M. Rao, E. Richter, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon Nanotubes. *Science*, 275, 187 (1997).
- [40] E.G. Rakov, D.A. Grishin, V. Gavrilov, E.V. Rakova, A.G. Nasibulin, K. Dzhian, E.I. Kauppinen. The Morphology of Pyrolytic Carbon Nanotubes with a Small Number of Walls. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 78, 1966 (2004).
- [41] S. Sen, I.K. Puri. Flame synthesis of carbon nanofibres and nanofibre composites containing encapsulated metal particles. *Nanotechnology*, 15, 264 (2004).
- [42] S. Naha, S. Sen, A.K. De, I.K. Puri. A detailed model for the flame synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 1821 (2007).
- [43] B.O. Boskovic, V. Stolojan, R.U.A. Khan, S. Haq, S.R.P. Silva. Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperatura. *Nature: Materials*, 1, 165 (2002).

- [44] V.L. Kuznetsov, A.N. Usoltseva, A.L. Chuvilin, E.D. Obratsova, 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, 235 (2001).
- [45] W. Zhang, L. Spinelle, M. Dubois, K. Guerin, H. Kharbache, F. Masin, A.P. Kharitonov, A. Hamwi, J. Brunet, C. Varenne, A. Pauly, P. Thomas, D. Himmel, J.L. Mansot. New synthesis methods for fluorinated carbon nanofibres and applications. *Journal of Fluorine Chemistry*, 131, 676 (2010).
- [46] W.D. Callister. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales. Editorial Reverté (1998).
- [47] OpenCourseWare (OCW). Universidad del País Vasco. Tema 1: Introducción a los materiales compuestos. [En línea]. Disponible a Internet: <<http://ocw.ehu.es/enseñanzas-tecnicas/materiales-compuestos/tema-1-introduccion-a-los-materiales-compuestos>>
- [48] S.H. Lee, Y.P. Jeon. Effects of Mixing on Electrical Properties of Carbon Nanofiber and Polymer Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 298 (2009).
- [49] P. Hine, V. Broome, I. Ward. The incorporation of carbon nanofibres to enhance the properties of self reinforced, single polymer composites. *Polymer*, 46, 10936 (2005).
- [50] C. Gauthier, L. Chazeau, T. Prasse, J.Y. Cavaille. Reinforcement effects of vapour grown carbon nanofibres as fillers in rubbery matrices. *Composites Science and Technology*, 65, 335 (2005).
- [51] J. Barcena, J. Maudes, J. Coletto, J.L. Baldonado, J.M. Gomez de Salazar. Microstructural study of vapour grown carbon nanofibre/copper composites. *Composites Science and Technology*, 68, 1384 (2008).
- [52] R. J. Foster, P. J. Hine, I.M. Ward. Characterisation and modelling of polypropylene / carbon nanofibre nanocomposites. *Polymer*, 50, 4018 (2009).
- [53] J.M. Ullbrand, J.M. Cordoba, J. Tamayo-Ariztondo, M.R. Elizalde, M. Nygren, J.M. Molina-Aldareguia, M. Oden. Thermomechanical properties of copper-carbon nanofibre composites prepared by spark plasma sintering and hot pressing. *Composites Science and Technology*, 70, 2263 (2010).
- [54] J. Sandler, P. Werner, M.S.P. Shaffer, V. Demchuk, V. Altstadt, A.H. Windle. Carbon-nanofibre-reinforced poly (ether ether ketone) composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33, 1033 (2002).
- [55] M. Moniruzzaman, K.I. Winey. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, 39, 5194 (2006).
- [56] V. Khanna, B.R. Bakshi, L.J. Lee. Life Cycle Energy Analysis and Environmental Impact Assessment of Carbon Nanofibers Production. The Ohio State University.
- [57] H.O. Pierson. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) – Principles, *Technology and Applications*. William Andrew Publishing (1999).

- [58] P. George. Chemical Vapor Deposition. Editorial Vdm Verlag (2008).
- [59] D.M. Dobkin, M.K. Zuraw. Principles of Chemical Vapor Deposition. Kluwer Academic Publishers (2010).
- [60] X.T. Yan, Y. Xu. Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced. Springer (2010).
- [61] J.M. Albella. Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Biblioteca de Ciencias (2003).
- [62] Departamento de Física e Ingenierías de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.icmm.csic.es/fis/documentos/Tema-07.pdf>>
- [63] A. Krüger. Carbon materials and nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010).
- [64] R.T.K. Baker, P.S. Harris. The formation of filamentous carbon. *Chemistry and Physics of Carbon*, 14, 83 (1978).
- [65] K.P. De Jonga, J.W. Geusaa. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 42, 481 (2000).
- [66] G. Gabriel. Purificació i estudi de la funcionalització de nanotubs de carboni (SWNT). Tesis doctoral UAB, CSIC i ICMAB (2004).
- [67] M. Kumar, Y. Ando. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 3739 (2010).
- [68] R.T.K. Baker. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 27, 315 (1989).
- [69] M. Terrones. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 419 (2003).
- [70] I.T. Amr, M.A. Atieh, A. Al-Amer, M. Al-Harhi, K. Mezghani. The Role of Reaction Temperature on the Growth of Carbon Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1 (2010).
- [71] A. Krüger. Carbon materials and nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010).
- [72] Asociación de Combustibles Renovables. Etanol. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://acrguatemala.com/etanol.shtml>>
- [73] Lara CA. Biocombustibles: energías alternas y renovables. [En línia]. Disponible a Internet: <http://probiocombustiblesalcoholes.blogspot.com/2010_04_01_archive.html>

- [74] M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 151, 11 (2005).
- [75] Materials Evaluation and Engineering, Inc. [En línia]. Disponible a Internet: <http://mee-inc.com/hamm/HAMM%202006%20300dpi_img_39.jpg>
- [76] Servei de Microscopia. Universitat Autònoma de Barcelona.
- [77] G.J. Tortora, B.R. Funke, C.L. Case. Introducción a la microbiología. Editorial Médica Panamericana (2007).
- [78] Hiperexpertos del Área de la Biología. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.biologia.edu.ar/microscopiadf/microscopia1.htm>>
- [80] Biolarioja. Capítulo 4: Las células. Introducción. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://biolarioja.com.ar/biolarioja/Biologia/Seccion%201/4-21.jpg>>
- [81] I.S. Alonso, D.P. Quintanilla, S.G. Ruiz, S.M. Zarcero. Análisis instrumental: Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al Espacio Europeo de Educación Superior. NETBIBLIO, S.L. (2010).
- [82] F.M. Martín. Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico. Editorial Complutense (1996).
- [83] Rugosímetros: Herramientas Sencillas para Grandes Resultados. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.metalactual.com/>>
- [84] M. Hinojosa, M.E. Reyes. La rugosidad de las superficies: topometría. *Ingenierías*, 11, 1 (2001).
- [85] Universidad Carlos III de Madrid. Rugosímetro. [En línia]. Disponible a Internet: <http://www.uc3m.es/portal/page/portal/actualidad_cientifica/publi/feria_ciencia08/rugosimetro>
- [86] D.K. Schroder. Semiconductor material and device characterization. Wiley Interscience. John Wiley & Sons, Inc (2006).
- [87] College of Engineering Department of Electrical Engineering and Computer Sciences University of California, Berkeley. Four-Point Probe Manual. Laboratory Reference. [En línia]. Disponible a Internet: <http://microlab.berkeley.edu/ee143/Four-Point_Probe/>
- [88] Lect. 9: Current-Voltage Analysis, Thickness Measurement, Ultra Thin Oxides. Microelectronic Device Fabrication I. Portland State University. . [En línia]. Disponible a Internet: <<http://web.pdx.edu/~davide/Lecture9.pdf>>
- [89] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina. Purifying single-walled nanotubes. *Nature*, 383, 679 (1996).

- [90] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Bou, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T. Randall, D.T. Colbert, R.E. Smalley. Fullerene pipes. *Science*, 280, 1253 (1998).
- [91] A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, A. Parilla, M.J. Heben. A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials. *Advanced Materials*, 11, 1354 (1999).
- [93] M.T. Martínez, A.M. Callejas, A.M. Benito, W.K. Maser, M. Cochet, J.M. Andrés, J. Schreiber, O. Chauvet, J.L.G. Fierro. Microwave Single Walled Carbon Nanotubes Purification. *Chemical Communications*, 9, 1000 (2002).
- [94] R. Andrews, D. Jacques, Q. Dali, E.C. Dickey. Purification and Structural Annealing of Multiwalled Carbon Nanotubes at Graphitization Temperatures. *Carbon*, 39, 1681 (2001).
- [95] M. Monthieux, B.W. Smith, B. Bouteaux, A. Claye, J.E. Fischer, D.E. Luzzi. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon*, 39, 1251 (2001).
- [96] J.M. Bonard, T. Stora, J.P. Salvetat, F. Maier, T. Stoeckli, C. Duschl, L. Forro, W.A. Heer, A. Chatelain. Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 9, 827 (1997).
- [97] E. Vazquez, V. Georgakilas, M. Prato. Microwave-Assisted Purification of HIPCO Carbon Nanotubes. *Chem. Commun.*, 20, 2308 (2002).
- [98] S. Bandow, A. Rao, K. Williams, R. Smalley, P. Eklund. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 8839 (1997).
- [99] T. Abatemarco, J. Stickel. Fractionation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Cascade Membrane Microfiltration. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 3534 (1999).
- [100] K.B. Shelimov, R. Esenaliev, C. Huffman, R. Smalley. Purification of Single Wall Nanotubes by Ultrasonically Assisted Filtration. *Chem. Phys. Lett.*, 282, 429 (1998).
- [101] A.G. Rinzler, L. Liu, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez-Macias, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley. Large scale purification of single wall carbon nanotubes: process, product and characterization. *Applied Physics A*, 429, 29 (1998).
- [102] W.K. Choi, S.G. Park, H. Takahashi, T.H. Cho. Purification of carbon nanofibers with hydrogen peroxide. *Synthetic Metals*, 139, 39 (2003).
- [103] Green Facts: Hechos sobre la salud y el medioambiente. Peróxido de hidrógeno. [En línea]. Disponible a Internet: <<http://www.greenfacts.org/es/glosario/pqrs/peroxido-hidrogeno.htm>>

- [104] Solvay Chemicals: Interlox, Fluorides & Minerals. Peróxido de Hidrógeno. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.solvaychemicals.us/static/wma/pdf/6/6/o/5/HH-2323-sp.pdf>>
- [105] L.A. Montoro, J.M. Rosolen. A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubs. *Carbon*, 44, 3293 (2006).
- [106] X.H. Chen, C.S. Chen, Q. Chen, F.Q. Cheng, G. Zhang, Z.Z. Chen. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubs produced by catalyzed CVD. *Materials Letters*, 57, 734 (2002).
- [107] Región de Murcia. Consejería de Sanidad. Dirección General de Salud Pública. Servicio de Sanidad Ambiental. Riesgo químico – Accidente graves: 1,2-dicloroetano (2007). [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.murciasalud.es/recursos/ficheros/101011-2dicloroetano.pdf>>
- [108] SubsTech (Substances&Technologies). Thermoplastic Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS). [En línia]. Disponible a Internet: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermoplastic_acrylonitrile-butadiene-styrene_abs>
- [109] Región de Murcia. Consejería de Sanidad. Dirección General de Salud Pública. Servicio de Sanidad Ambiental. Riesgo químico – Accidente graves: Cloruro de hidrógeno (2007). [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.murciasalud.es/recursos/ficheros/99965-Clorurodehidrogeno.pdf>>
- [110] Región de Murcia. Consejería de Sanidad. Dirección General de Salud Pública. Servicio de Sanidad Ambiental. Riesgo químico – Accidente graves: Ácido nítrico (2007). [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.murciasalud.es/recursos/ficheros/99959-Acidonitrico.pdf>>
- [111] J. Kayat, V. Gajbhiye, R.K. Tekade, N.K. Jain.. Pulmonary toxicity of carbon nanotubes: a systematic report. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 7, 40 (2011).
- [112] J. Phumchusak, S.Tunma. Preparation of Electrical Conductive ABS Composite for Bipolar Plates in PEM Fuel Cell. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.eppo.go.th/encon/energyresearch/PDF/somruthai.pdf>>
- [113] A. Ogale, S. Lee, M.S. Kim. Influence of carbon nanofiber structure on polyethylene nanocomposites. Society of Plastics Engineers. Plastics Research Online. [En línia]. Disponible a Internet: <<http://www.4spepro.org/pdf/002922/002922.pdf>>

