



Universidad  
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e  
Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA

# Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono.

Autor: Ángel Pablo García Gutiérrez

Tutora: María Eugenia Rabanal Jiménez

Leganés, julio de 2013



# AGRADECIMIENTOS

---

A María Eugenia Rabanal, por dirigir este proyecto. Su apoyo, ayuda, conocimiento y tiempo me han hecho disfrutar del campo de la química y los materiales como no me imaginaba.

A Juan José Vilatela, por guiarnos en el mundo de los nanotubos de carbono y proporcionarnos material de gran valor sin otro fin que la investigación.

A Cristina, por su enorme ayuda en el manejo de equipos tan complejos como rayos X y SEM.

Por supuesto a mi familia, los cuales no paran de demostrarme los importantes pilares que significan en mi carrera.

Y a todos mis amigos, desde los de siempre hasta la multitud que he ido haciendo en estos años universitarios y que han hecho de esta aventura algo inolvidable.



# TABLA DE CONTENIDOS

---

<b>1. RESUMEN .....</b>	<b>7</b>
<b>2. ABSTRACT .....</b>	<b>8</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>9</b>
<b>4. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>10</b>
<b>4.1. Nanotubos de carbono .....</b>	<b>11</b>
4.1.1. Definición .....	11
4.1.2. Nanotecnología .....	11
4.1.3. Descubrimiento y desarrollo .....	11
4.1.4. Propiedades.....	12
a) <i>Propiedades eléctricas</i> .....	13
b) <i>Propiedades térmicas</i> .....	14
c) <i>Propiedades mecánicas</i> .....	14
d) <i>Propiedades ópticas</i> .....	15
e) <i>Propiedades químicas</i> .....	15
4.1.5. Tipos de nanotubos de carbono.....	15
a) <i>Según el tipo de enrollamiento de la lámina de grafito</i> .....	15
b) <i>Según el tipo de pared</i> .....	16
4.1.6. Aplicaciones.....	17
<b>4.2. Síntesis de nanotubos de carbono.....</b>	<b>18</b>
4.2.1. Métodos de síntesis para el crecimiento de nanotubos de carbono .....	18
a) <i>Síntesis por el método de Arco de Descarga eléctrica</i> .....	18
b) <i>Síntesis por el método de vaporización por láser</i> .....	19
c) <i>Síntesis por el método de Crecimiento de vapor</i> .....	19
d) <i>Método de spray pirolisis</i> .....	20
4.2.2. Mecanismos de crecimiento de nanotubos de carbono .....	21
a) <i>Mecanismo de Baker y Harris (o modelo de punta de crecimiento)</i> .....	22
b) <i>Modelo de referencia de crecimiento</i> .....	22



4.2.3.	Precusores, catalizadores y TEOS .....	23
a)	<i>Precusores</i> .....	23
b)	<i>Catalizadores</i> .....	23
c)	<i>Tetraetil Ortosilicato (TEOS)</i> .....	23
<b>4.3.</b>	<b>Tratamiento superficial. Ataque en medio ácido .....</b>	<b>23</b>
<b>4.4.</b>	<b>Método hidrotérmico .....</b>	<b>26</b>
<b>4.5.</b>	<b>Óxido de zinc .....</b>	<b>27</b>
4.5.1.	Introducción .....	27
4.5.2.	Propiedades.....	28
a)	<i>Estructura cristalina</i> .....	28
b)	<i>Toxicología</i> .....	28
c)	<i>Morfología de las partículas de óxido de zinc</i> .....	28
d)	<i>Propiedades ópticas</i> .....	29
e)	<i>Difracción de rayos x</i> .....	29
4.5.3.	Aplicaciones.....	30
4.5.4.	Propiedades fotocatalíticas del ZnO .....	30
<b>4.6.</b>	<b>Material compuesto de nanotubos de carbono y óxido de zinc.....</b>	<b>31</b>
<b>5.</b>	<b>MÉTODO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>36</b>
<b>5.1.</b>	<b>Procedimiento experimental .....</b>	<b>36</b>
5.1.1.	Síntesis de nanotubos de carbono .....	36
a)	<i>Instalaciones de laboratorio</i> .....	36
b)	<i>Procedimiento experimental</i> .....	40
5.1.2.	– Tratamiento con ácido nítrico .....	42
a)	<i>Instalaciones de laboratorio</i> .....	42
b)	<i>Procedimiento experimental</i> .....	43
5.1.3.	– Método hidrotérmico.....	44
a)	<i>Instalaciones de laboratorio</i> .....	44
b)	<i>Procedimiento experimental</i> .....	45
5.1.4.	– Análisis fotocatalítico .....	46
a)	<i>Instalaciones de laboratorio</i> .....	46
b)	<i>Procedimiento experimental</i> .....	47



<b>5.2. Técnicas de caracterización de resultados .....</b>	<b>48</b>
5.2.1. – Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	48
5.2.2. – Difracción de rayos-x (DRX).....	49
5.2.3. – Espectroscopía ultravioleta-visible .....	51
<b>6. RESULTADOS .....</b>	<b>52</b>
<b>6.1 Síntesis de nanotubos de carbono.....</b>	<b>53</b>
6.1.1 CNTs crecidos sobre tubo de cuarzo (PG_01).....	53
a) Rayos X.....	54
b) Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	55
6.1.2 CNTs crecidos sobre tubo pequeño de cuarzo (PG_02).....	57
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	57
6.1.3 CNTs crecidos sobre zona brillante tubo pequeño de cuarzo (PG_03) .....	58
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	58
6.1.4 CNTs crecidos sobre previos CNTs (PG_04) .....	59
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	59
6.1.5 CNTs crecidos sobre sustrato cerámico (brick).....	61
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	61
6.1.6 CNTs crecidos sobre fibra de carbono .....	63
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	63
<b>6.2 Tratamiento con ácido nítrico de CNTs obtenidos en laboratorio (PG_01).....</b>	<b>64</b>
a) Rayos X.....	64
b) Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	65
<b>6.3 Híbrido de nanotubos de carbono tratados con ácido nítrico + Óxido de Zinc por método Hidrotérmico.....</b>	<b>67</b>
6.3.1 Híbrido CNT_emp+ ZnO, por método hidrotérmico a 12 horas .....	67
a) Tratamiento CNT_emp con ácido nítrico .....	68
b) Obtención del ZnO + CNTs por método hidrotérmico 12 horas .....	68
c) Rayos x.....	68
d) Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	69
e) Análisis fotocatalítico.....	71
6.3.2 Híbrido CNT_PG01+ ZnO, por método hidrotérmico a 12 horas.....	74



a) Tratamiento CNT_PG01 con ácido nítrico.....	74
b) Obtención del ZnO + CNTs por método hidrotérmico 12 horas .....	74
c) Rayos x .....	75
<i>Se analizaron las muestras mediante difracción de rayos x (DRX), obteniendo el siguiente diagrama: .....</i>	
d) Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	76
e) Análisis fotocatalítico.....	78
6.3.3 Híbrido CNT_PG01 + ZnO por método hidrotérmico a 6 horas .....	80
a) Tratamiento CNT_PG01 con ácido nítrico.....	80
b) Obtención del ZnO + CNTs por método hidrotérmico 6 horas .....	80
c) Rayos x .....	80
d) Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	81
6.3.4 Híbrido CNT_PG01 + ZnO por método hidrotérmico a 3 horas .....	83
a) Tratamiento CNT_PG01 con ácido nítrico.....	83
b) Obtención del ZnO + CNTs por método hidrotérmico 3 horas .....	83
c) Rayos x .....	83
d) Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	84
6.3.5 Comparativa de los procesos hidrotérmicos .....	87
a) Rayos x .....	87
b) Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	90
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>91</b>
<b>8. TRABAJOS FUTUROS .....</b>	<b>93</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>94</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>97</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>98</b>



# 1. RESUMEN

---

Los nanotubos de carbono están despertando un gran interés investigativo en los últimos años debido a sus excepcionales propiedades electrónicas, mecánicas, térmicas, químicas y por sus potenciales aplicaciones en nanociencia y nanotecnología.

Por otro lado, el óxido de zinc también genera un gran interés tanto científico como tecnológico debido a sus extraordinarias propiedades ópticas y eléctricas. Se trata de un material semiconductor con demostradas propiedades fotocatalíticas, que le convierten en un material muy atractivo para procesos de tratamiento de contaminantes.

Por ello, numerosas labores investigativas se están centrado en los últimos años en el desarrollo de un nuevo tipo de material: híbrido de nanotubos de carbono con un material inorgánico. Las propiedades del ya mencionado óxido de zinc lo convierten en una opción muy interesante.

En el presente proyecto se ha sintetizado y caracterizado un material híbrido de nanotubos de carbono y óxido de zinc por el método hidrotérmico. Para ello, en primer lugar se llevó a cabo la síntesis y la caracterización de nanotubos de carbono por el método de spray pirolisis utilizando tolueno como precursor y ferroceno como catalizador. A continuación se procedió al tratamiento de los nanotubos de carbono con ácido nítrico. Finalmente se sometió la muestra al método hidrotérmico durante periodos de 3, 6 y 12 h.

Con objeto de perfeccionar el método de crecimiento de nanotubos de carbono, se llevaron a cabo numerosos experimentos sobre sustratos de diferente naturaleza. En algunos de ellos es preciso la utilización de una disolución precursora de tetraetil ortosilicato (TEOS). Todos ellos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además se llevó a cabo un análisis fotocatalítico de determinadas muestras.

Para la síntesis por método hidrotérmico se llevaron a cabo experimentos con diferentes molaridades de la disolución precursora y permanencia en el horno a 180°C, permitiendo así comprobar en qué condiciones la síntesis y eficacia fotocatalítica del híbrido de óxido zinc y nanotubos de carbono es más eficiente. Todas las muestras fueron también caracterizadas por rayos X y microscopía electrónica de barrido.

La síntesis de un material híbrido que combine las excelentes propiedades de los nanotubos de carbono y del óxido de zinc abre un gran campo de posibilidades en la nanotecnología.



## 2. ABSTRACT

---

Carbon nanotubes lately became a high interest research field due to its exceptional electronics, mechanics, thermic and chemicals properties and to its potential applications in nanoscience and nanotechnology.

On the other hand, zinc oxide is also an interesting scientific and technologic field due to its outstanding optics and electric properties. It is a semiconductor material with proven photocatalytic properties, which make it a really attractive material for pollutant treatments processes.

For these reasons, many researches are lately focusing in the development of a new type of material: carbon nanotubes and inorganic material hybrid. The properties of the zinc oxide make them a really interesting option for this goal.

In this project, a hybrid material of carbon nanotubes and zinc oxide has been synthesized and characterized by the hydrothermal method. In first term, the synthesis and characterization of carbon nanotubes by the pyrolysis spray method was held, using toluene as precursor and ferrocene as catalyst. Then we proceeded with a superficial treatment of the carbon nanotubes. Finally the samples were subjected to the hydrothermal method for 3, 6 and 12 h periods.

In order to refine the synthesis and growing method of carbon nanotubes, several experiments were made on substrates of different kind. In some of them the usage of a precursor solution of tetraethyl orthosilicate (TEOS) was needed. All of them were characterized by X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). A photocatalytic analysis was also done in certain samples.

For the synthesis of hydrothermal method we made several experiments with different precursor solution molarity and time in the oven at 180°C; like this we could check in which conditions the synthesis and photocatalytic effectiveness of zinc oxide particles and carbon nanotubes was more efficient. All the samples were also characterized by X ray diffraction and scanning electron microscopy.

The synthesis of a hybrid material that combines the excellent properties of carbon nanotubes and zinc oxides opens a huge field of possibilities in nanotechnology.



## 3. OBJETIVOS

---

### 3.1 Objetivo general

El objetivo general del presente proyecto es conseguir sintetizar un material híbrido utilizando nanotubos de carbono y óxido de zinc mediante el método hidrotérmico, para su posterior caracterización.

### 3.2 Objetivos específicos

- Además del uso de nanotubos comerciales, se pretende sintetizar y crecer nanotubos de carbono en diversos sustratos mediante el método de spray pirolisis.
- Para conseguir el material híbrido, será necesario además un tratamiento superficial de la superficie de los nanotubos de carbono, el cuál se llevará a cabo con ácido nítrico.
- Caracterización completa del método hidrotérmico, modificando condiciones tales como molaridad y tiempo de residencia en horno.
- Caracterización morfológica (estructural y química) de todas las muestras obtenidas mediante microscopía de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).
- Caracterización de la eficacia fotocatalítica del material híbrido obtenido, mediante el análisis de la descomposición de azul de metileno en una disolución acuosa sometida a radiación ultravioleta (UV).



## 4. INTRODUCCIÓN

---

**4.1. Nanotubos de carbono**

**4.2. Síntesis de nanotubos de carbono**

**4.3. Tratamiento con ácido nítrico**

**4.4. Método hidrotérmico**

**4.5. Óxido de zinc**

**4.6. Material compuesto de nanotubos de carbono y óxido de zinc**



## 4. INTRODUCCIÓN

---

### 4.1. Nanotubos de carbono

#### 4.1.1. Definición

La denominación química de un nanotubo es la de una estructura tubular con un diámetro del orden del nanómetro ( $\text{nm}=1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ). Se han desarrollado ya nanotubos de diversos materiales, sin embargo el término nanotubo se aplica generalmente a los llamados nanotubos de carbono o CNTs (CarbonNanotubes).

#### 4.1.2. Nanotecnología

La ciencia encargada del estudio de estas estructuras es la nanotecnología, la cual se define como el estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y aparatos a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. La nanotecnología comenzó a desarrollarse a finales de los 50, cuando Richard Feynman, premio Nobel de Física, investigó en la fabricación de productos basada en reordenamiento atómico y molecular. Feynman predijo además como el campo de la nanotecnología podría revolucionar el mundo de la informática.

Existe un gran consenso científico en que la nanociencia estará entre los grandes avances tecnológicos que cambiarán el mundo en el siglo XXI. Supondrá numerosos avances para multitud de industrias y permitirá el desarrollo de nuevos materiales con propiedades extraordinarias, nuevas aplicaciones informáticas con componentes de gran velocidad o aplicaciones médicas tales como destrucción de células cancerígenas, entre otras muchas aplicaciones. <sup>(1)</sup>

#### 4.1.3. Descubrimiento y desarrollo

El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos de carbono se remonta a 1889, cuando Hughes y Chambers<sup>(2)</sup> patentaron un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono a partir de vapor usando como gases precursores hidrógeno y metano en un sustrato de hierro.

Sin embargo, la primera evidencia clara de su existencia fue en 1952 gracias a las investigaciones de L. V. Radushkevich y V.M. Lukyanovich<sup>(3)</sup>, quienes publicaron

imágenes nítidas de 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico en el diario oficial de química física en la Unión Soviética. Sin embargo, este gran descubrimiento pasó prácticamente inadvertido para los científicos occidentales, ya que el artículo se escribió en ruso en una publicación rusa de difícil acceso durante la Guerra Fría.

El año siguiente, gracias al desarrollo del microscopio de transmisión de electrones o TEM (Transmissionelectronmicroscopy), se pudo visualizar y describir de forma precisa estas estructuras nanométricas.

En 1958 Hillert y Lange llevaron a cabo una exhaustiva caracterización estructural de los filamentos de carbono, obteniendo diámetros de entre 10 y 100 nm con una estructura altamente grafitica.

En la década de los 70 comienza a investigarse exhaustivamente la generación de filamentos de carbono por procesos catalíticos. Sin embargo, gran parte de la comunidad científica atribuye el descubrimiento de tubos huecos de carbono a Sumiolijima, un ingeniero japonés de la empresa NEC, en 1991. Este descubrimiento generó un hito en el campo de los nanotubos de carbono. Los estudios se aceleraron enormemente desde entonces, dado el enorme interés de estas estructuras para numerosas industrias. Desde entonces ha habido grandes avances en los diversos métodos de síntesis así como en la caracterización, purificación y separación de estructuras nanométricas de carbono. <sup>(4)</sup>

#### 4.1.4. Propiedades

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el grafito, el diamante o los fullerenos. En la Figura 1 se muestran las estructuras de las diversas formas alotrópicas del carbono: <sup>(5)</sup>

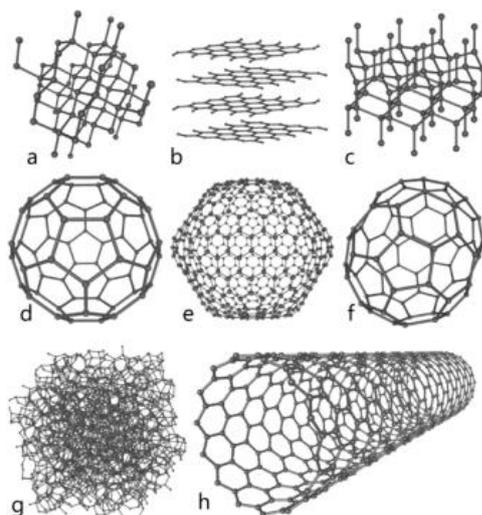


Figura 1: Representación de las estructuras de las diversas formas alotrópicas del carbono. a: diamante, b: grafito, c: diamante hexagonal, d: fullereno C60, e: fullereno C540, f: fullereno C70, g: carbono amorfo, y finalmente, h: nanotubo



La estructura de un nanotubo de carbono puede considerarse como una lámina de grafito (un enmallado hexagonal de carbono) enrollada sobre si misma para formar un cilindro. En la Figura 2 podemos observar una representación de dicha estructura.

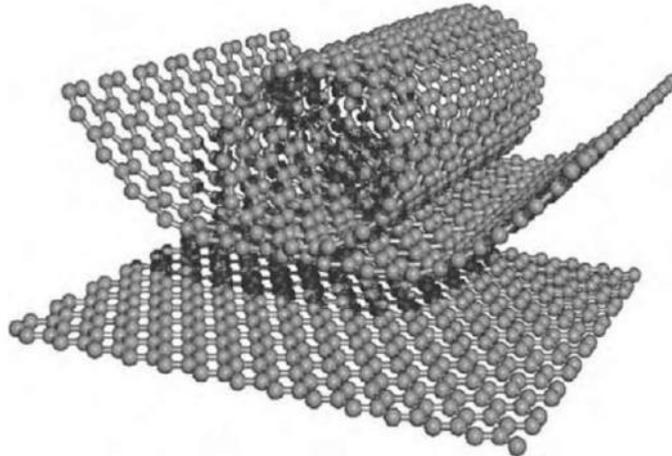


Figura 2: Diagrama esquemático del enrollamiento de una lámina individual de grafito para formar un nanotubo

En función del grado de arrollamiento y la manera de conformado de la lámina original, se obtienen nanotubos de distinto diámetro y geometría interna.

Analizaremos a continuación las **propiedades más características**<sup>(6)</sup> de las estructuras de nanotubos de carbono:

a) Propiedades eléctricas

Los nanotubos de carbono pueden actuar con característica metálica, conductora o semiconductor. Esta capacidad de ser buenos conductores de la electricidad es de gran importancia en el mundo de la electrónica. Para que un nanotubo sea metálico debe cumplirse que la diferencia entre los parámetros Hamada  $n-m$  (los cuales indican la forma de enrollamiento de la lámina de grafito que da lugar al nanotubo) ha de ser múltiplo de 3 (Figura 3). En caso contrario será semiconductor.

Los CNTs resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente, pueden tener comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo, se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electrostáticas y pueden transformar la luz en electricidad o producir luz al inyectarles un exceso de carga.

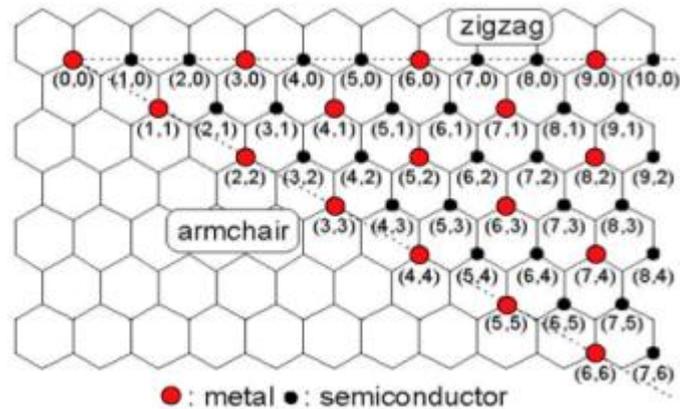


Figura 3: Carácter electrónico de los diferentes tipos de nanotubos en función de lo parámetros Hamada n-m

Los nanotubos de carbono tienen múltiples aplicaciones en el campo de la electricidad y electrónica, tales como nanocircuitos (interconectores, diodos, transistores), pantallas planas, tubos de rayos catódicos, fuentes de rayos x, filtros RF o dispositivos optoelectrónicos.

b) Propiedades térmicas

Los nanotubos de carbono son muy estables a altas temperaturas. Además, presentan una altísima conductividad térmica (6.000 W/mK, frente a los 3.320 W/mK del diamante puro) en la dirección del eje del nanotubo. Sin embargo, si se les aplica calor en la dirección perpendicular al eje, lo reflejan.

Esta propiedad térmica se transfiere a los compuestos elaborados con nanotubos de carbono. Así, es posible desarrollar materiales con altísima conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra.

c) Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono son excelentes; poseen alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad (aunque hay que aplicar grandes fuerzas para deformarlos). Además, son muy ligeros.

Poseen un módulo de Young de hasta 1 TPa (5 veces superior al del acero convencional), una elongación del 10%, una resistencia a la tracción de 50 GPa (10 veces superior a la del acero convencional) y una densidad de 1,35 g/cm<sup>3</sup> (6 veces inferior a la del acero convencional). Estas propiedades son muy superiores a las de cualquier material conocido.



d) Propiedades ópticas

Los nanotubos de carbono producen corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible (y a la inversa), presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja. Estas propiedades se transfieren a los compuestos de los que los nanotubos forman parte, lo que permite conseguir múltiples efectos ópticos en diferentes compuestos.

e) Propiedades químicas

Al estar los nanotubos formados por carbono puro, estos poseen la riqueza química del carbono. Permiten el acoplamiento de estructuras químicas en las paredes y en los extremos de los nanotubos, lo que genera modificaciones de sus propiedades.

Este hecho abre un gran campo de posibilidades tales como favorecer el transporte de electrones si se acoplan estructuras químicas en ambos extremos de un nanotubo metálico o conseguir que un nanotubo sea soluble en un determinado tipo de solvente, lo que facilita su dispersión en una matriz para formar compuestos.

Además, los nanotubos de carbono son hidrófobos, es decir, repelen el agua. Esta propiedad podrá permitir el desarrollo de compuestos hidrófobos.

#### **4.1.5. Tipos de nanotubos de carbono**

Podemos catalogar los nanotubos en función a dos características:<sup>(6)</sup>

- Tipo de enrollamiento
- Tipo de pared

a) Según el tipo de enrollamiento de la lámina de grafito

Las propiedades de los nanotubos dependen de las dimensiones de los mismos (diámetro y longitud), de los defectos presentes (vacantes o impurezas ocupando el lugar de los átomos de carbono) y de la forma en que estén dispuestos los hexágonos de la lámina de grafito, es decir, el método de enrollamiento de la lámina de grafito. De acuerdo a este tipo de enrollamiento, podemos obtener tres tipos de nanotubos de carbono:

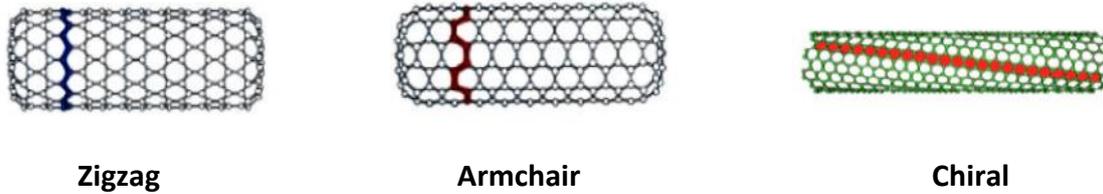


Figura 4: Tipos de nanotubos de carbono en función del método de enrollamiento <sup>(3)</sup>

Una de las principales características de todas estructuras es una relación longitud/diámetro muy elevada: diámetro del orden de nanómetros y longitud que puede variar desde micras hasta milímetros e incluso centímetros.

b) Según el tipo de pared

El modo en el que la lámina original se conforma para dar lugar al nanotubo permite distinguir dos tipos de estructuras: nanotubos de pared sencilla (SWCNT's – Simple Wall Carbon Nano Tubes) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT's – Multi Wall Carbon Nano Tubes).

Los SWCNT's tienen un esqueleto de átomos de carbono en estructura hexagonal, un diámetro del tubo de alrededor de 1nm y una longitud de hasta miles de veces superior al diámetro. Se pueden visualizar como una lámina de grafito enrollada sobre si misma.

Los MWCNT's por su parte están formados por múltiples tubos de carbono arreglados de forma concéntrica. Hay dos modelos que describen las estructuras de los MWCNT's. En el modelo Parchment, una única hoja de grafito es enrollada sobre si misma, asemejándose a un rollo de pergamino o a un periódico enrollado. En el modelo de la Muñeca Rusa diferentes láminas de grafito se disponen en forma de cilindros concéntricos, unos dentro de otros.

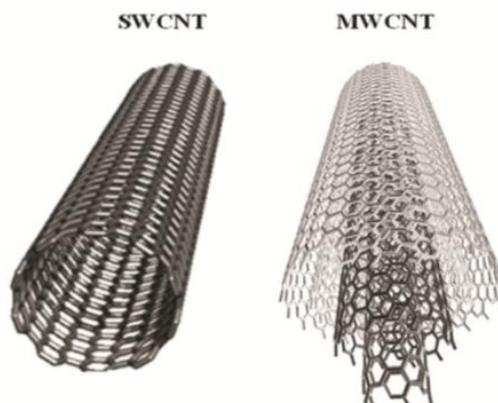


Figura 5: Representación de nanotubos de pared simple (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT)



#### 4.1.6. Aplicaciones

Dadas las excelentes propiedades de los CNTs, sus aplicaciones son muy numerosas en innumerables campos científicos, tecnológicos e ingenieriles. En la Tabla 1 mencionamos las aplicaciones más relevantes de los mismos: <sup>(7)</sup>

Tabla 1: Aplicaciones de los nanotubos de carbono

Campo	Aplicaciones
<b>Electrónica</b>	Nanocircuitos, Emisión de campo, Filtros RF, memorias, Optoelectrónica, Espintrónica
<b>Sensores</b>	Sensores químicos y biológicos, Sensores mecánicos, sensores térmicos, Sensores electromagnéticos, Sensores de emisión de campo
<b>Instrumentación científica</b>	Microscopios de sonda de barrido (SPM), Contadores Coulter
<b>Fotónica</b>	Filtros, Espejos absorbentes, Supresores de ruido, Interruptores
<b>Materiales</b>	Blindajes, Filtros
<b>Biotecnología y Química</b>	Liberación de fármacos, Diagnóstico por imagen, Prótesis, Cirugía
<b>Energía</b>	Almacenamiento, Supercondensadores, Conversión de energía, Pilas de combustible, Baterías de ión Litio, Células solares
<b>Mecánica</b>	Actuadores, Amortiguadores, Dispositivos para el tratamiento de fluidos, Tribología, NEMS (Nano Electro Mechanical Systems)

## 4.2. Síntesis de nanotubos de carbono

### 4.2.1. Métodos de síntesis para el crecimiento de nanotubos de carbono

Existen cuatro técnicas fundamentales<sup>(8)</sup> para la síntesis de estructuras de nanotubos de carbono.

#### a) Síntesis por el método de Arco de Descarga eléctrica

En 1992 Thomas Ebbeser y Pullickel Ajayan publicaron<sup>(9)</sup> el primer método de fabricación de cantidades macroscópicas de nanotubos. Consiste en conectar dos barras de grafito con diámetros de 0,5 a 40 mm a una fuente de alimentación con voltaje de 20-50 V, separarlas unos milímetros y accionar un interruptor. Se produce entonces una chispa de corriente DC de 50-120 A entre las barras y una presión base de 400 torr de helio, el carbono se evapora en un plasma caliente. Parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanotubos.

Tiene un rendimiento de hasta un 30 por ciento en peso y la gran ventaja de que las altas temperaturas y los catalizadores metálicos añadidos a las barras permiten producir nanotubos de pared única y múltiple con pocos defectos estructurales.

Sin embargo, los nanotubos tienden a ser cortos y se depositan en formas y tamaños aleatorios. Durante el proceso se forman también carbono amorfo y fullerenos.

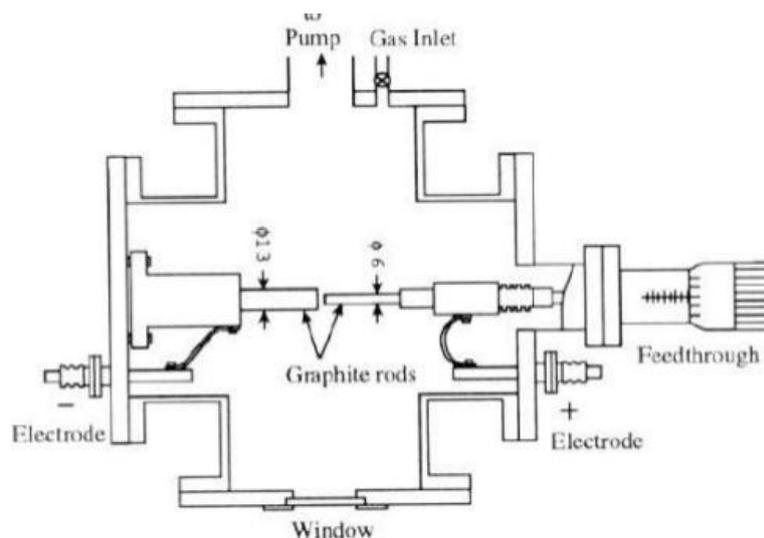


Figura 6: Diagrama del método de síntesis de CNTs por descarga de arco voltaico

b) Síntesis por el método de vaporización por láser

Un grupo de investigación de la Universidad de Rice se encontraban bombardeando un metal con pulsos intensos de láser para producir moléculas metálicas más extravagantes cuando recibieron la noticia del descubrimiento de los nanotubos. Sustituyeron en su dispositivo el metal por barras de grafito, y al poco tiempo empezaron a producir nanotubos de carbono utilizando pulsos de láser en lugar de electricidad para generar el gas caliente (1200°C) de carbono a partir del cual se forman los nanotubos. Tras diversos ensayos con varios catalizadores (Fe, Co, Ni) lograron unas condiciones de producción de enormes cantidades de CNTs de pared única.

Este método tiene un rendimiento en peso de hasta un 70%, produciendo nanotubos de pared única con una amplia gama de diámetros. El mayor problema es el elevado coste de los equipos de láser.

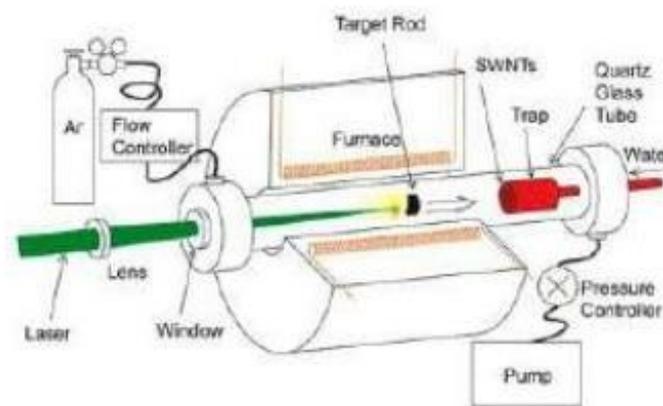


Figura 7: Esquema de montaje del horno y láser

c) Síntesis por el método de Crecimiento de vapor

Un investigador de la Universidad de Shinshu, en Nagano (Japón)<sup>(10)</sup>, introdujo el método de la deposición química en fase vapor (CVD) para la fabricación de nanotubos. Se coloca un sustrato metálico que actúa como catalizador (Fe, Co, Ni) formando una fina lámina de 1 a 50 nm de espesor en un horno de atmósfera inerte de helio a baja presión. Se calienta el horno a 600°C y lentamente se añade gas de metano, acetileno o benceno liberándose átomos de carbono que se pueden recombinar en estas condiciones en forma de nanotubos.



Debido a las altas temperaturas, el metal (catalizador) se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que forman la base de los CNTs, por lo que el tamaño de la partícula define el diámetro del nanotubo que será creado.

Tiene un rendimiento desde 20 hasta casi 100 por ciento, y es el método más sencillo de aplicación a escala industrial, pudiéndose emplear para la para la fabricación de nanotubos largos. Los nanotubos generados con este método suelen ser de pared múltiple y a veces muestran numerosos defectos, presentando una resistencia a la tracción de hasta 10 veces menor que los fabricados por descarga de arco.

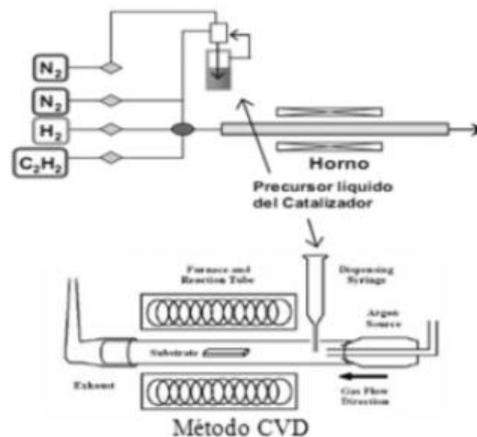


Figura 8: Esquema de montaje del proceso CVD

#### d) Método de spray pirolisis

La pirolisis se define como la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales, a excepción de metales y vidrios, causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno.

En el método de spray pirolisis, la solución precursora atomizada es introducida dentro de un reactor tubular de pared caliente con temperaturas bien definidas. La atomización se consigue con un dispositivo que posee un transductor piezoeléctrico con el que se excita mecánicamente la solución precursora; se genera una nube de diminutas burbujas (cavitación) la cual es transportada, por medio de un flujo de aire controlado, al reactor. Las gotas del aerosol son sometidas a evaporación, concentración del soluto dentro de la gota, secado, termólisis de las partículas precipitadas y, finalmente, sinterización para formar partículas sólidas. Las partículas obtenidas se forman dentro de cada gota a través del mecanismo de precipitación. El método de spray pirolisis ultrasónico se caracteriza por tamaño de gotas muy

pequeños y una suave y lenta velocidad de deposición del precursor sobre el sustrato.<sup>(11)</sup>

Este método es una variante del método de crecimiento de vapor (CVD), que se caracterizaba por su simpleza y bajo coste comparado con otros métodos. La principal diferencia entre ambos métodos es que en el método de spray pirolisis la pirolisis del carbono de alimentación y la deposición de los nanotubos de carbono ocurren en el mismo horno, mientras que en el método CVD se requieren dos hornos con dos zonas de temperaturas diferentes para obtener los CNTs: uno de ellos utilizado para vaporizar el precursor y el otro horno para la propia pirolisis del carbono contenido en el precursor y la deposición de los CNTs.



Figura 9: Esquema de las instalaciones del método de spray pirolisis

#### 4.2.2. Mecanismos de crecimiento de nanotubos de carbono

El procedimiento de crecimiento de nanotubos comienza con una gota de un líquido catalítico y con un precursor gaseoso generado por el método de spray pirolisis. La elección del precursor y el catalizador se realiza de tal modo que las moléculas del precursor gaseoso se disocian en la superficie de la gota del catalizador.

Para la obtención de nanotubos de carbono se utiliza una solución de carbono (tolueno en nuestro caso) en la partícula catalizadora metálica (ferroceno en nuestro caso). Pasado un tiempo, el material disuelto en el catalizador líquido alcanza condiciones de saturación y precipita en la superficie del sustrato en cuestión. Una vez que el proceso comienza, se produce un transporte continuo en el material que precipitó previamente. Es en ese momento cuando los tubos comienzan a aumentar su longitud y, por consiguiente, los nanotubos comienzan a crecer.<sup>(12)</sup>

Existen dos mecanismos posibles de crecimiento de los nanotubos:

a) Mecanismo de Baker y Harris (o modelo de punta de crecimiento)<sup>(13)</sup>

Cuando la interacción entre el sustrato y el catalizador es débil, debido a un ángulo agudo de contacto, el hidrocarburo se descompone en la superficie superior del metal, el carbono se difunde a través del metal y los CNTs precipitan en el mismo (1c). A su vez, en la parte superior del metal, la descomposición sigue produciéndose y los CNTs continúan creciendo, hasta que el metal está totalmente cubierto con un exceso de carbono, cuando se detiene el crecimiento de CNT (1d). Un esquema del mecanismo de Baker y Harris se muestra en la Figura 10.

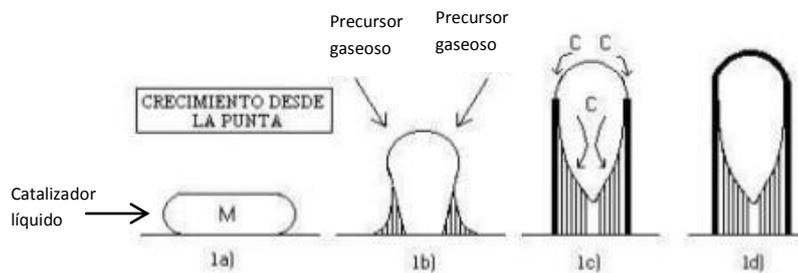


Figura 10: Modelo de Baker para el crecimiento de CNTs sobre partículas de metales de transición

b) Modelo de referencia de crecimiento

Cuando la interacción entre catalizador y sustrato es fuerte, es decir, ángulo obtuso entre ambos. En este modelo las partículas de catalizador “flotan” o se apoyan sobre el sustrato. El carbón se difunde a lo largo del gradiente de concentración y los nanotubos crecen mientras la gota del material catalizador permanece en el sustrato (2c). En esta teoría, a diferencia del anterior, no se encuentra Fe en la punta del CNT, ya que este queda en el sustrato (2d). En la Figura 11 se ilustra un esquema del modelo de referencia de crecimiento.

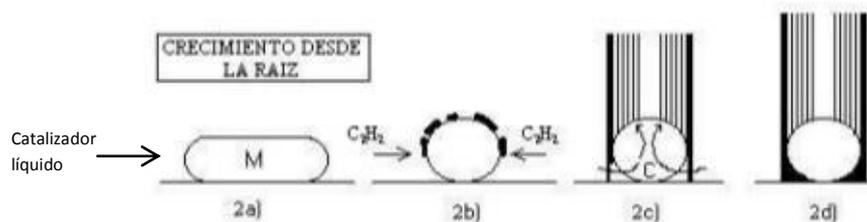


Figura 11: Modelo de referencia de crecimiento para el crecimiento de CNTs



### 4.2.3. Precursores, catalizadores y TEOS

Como se ha comentado anteriormente, para el crecimiento de CNTs son necesarios un precursor y un catalizador. Además, y para garantizar la deposición del catalizador en el sustrato, existen reactivos específicos como el TEOS, cuyos principios serán tratados a continuación.

#### a) Precursores

Los precursores o fuentes de carbono necesarios para el crecimiento de CNTs suelen ser barras de grafito para los métodos de descarga eléctrica y vaporización por láser. En los métodos de crecimiento de vapor y de spray pirolisis el precursor suele ser algún hidrocarburo (metano, acetileno, etileno o tolueno, siendo este último el utilizado en este proyecto).

#### b) Catalizadores

Los catalizadores generalmente utilizados para la síntesis de CNTs suelen ser metales de transición tales como el cobalto, níquel o hierro o metalocenos sólidos como el ferroceno o cobaltoceno. En nuestro caso se decidió utilizar ferroceno como catalizador.

#### c) Tetraetil Ortosilicato (TEOS)

En ocasiones para que el catalizador pueda depositarse en un sustrato es necesario un compuesto capaz de estabilizarlo y permitirle depositarse sobre dicho sustrato. En el caso de usar cuarzo como sustrato y Fe como catalizador, dicho compuesto estabilizador es el tetraetil ortosilicato, con fórmula química  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Un procedimiento controlado del TEOS con el método de spray pirolisis a altas temperaturas permite la precipitación de pequeñas partículas de  $\text{SiO}_2$ .<sup>(14)</sup> Este compuesto estabilizador permite al Fe permanecer inalterable, lo que posibilita la solubilización del Tolueno en la gota del catalizador y por tanto el comienzo del crecimiento de los nanotubos de carbono.

## 4.3. Tratamiento superficial. Ataque en medio ácido

Hay numerosos estudios que corroboran que las propiedades superficiales de los CNTs pueden ser modificadas mediante tratamiento con ácidos. La interacción de los nanotubos con ácidos oxidantes puede romper los tubos en las imperfecciones, dando lugar a tubos más cortos que pueden reducir las limitaciones de transferencia de masa



y controlar la posición del sitio del metal, es decir, dentro del poro o en las capas superficiales de los CNTs.

El tratamiento con ácido puede además introducir grupos funcionales en la superficie de los CNTs. Estos grupos funcionales son considerados puntos de anclaje para partículas de metal en el grafito interno y externo. Además, pueden influenciar en la dispersión metálica. Por tanto, la influencia del tratamiento con ácido en estructuras de CNTs es importante.<sup>(15)</sup>

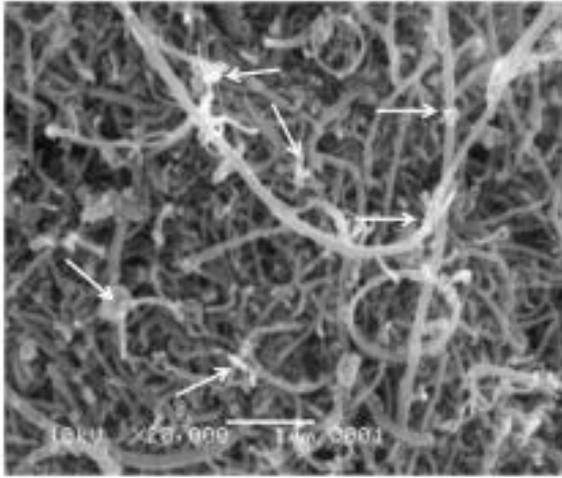


Figura 12: Micrografía SEM de MWCNT de pristine

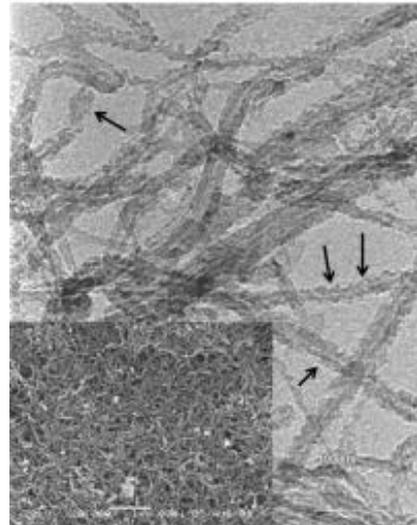


Figura 13: Micrografía TEM de MWCNT funcionalizados

En la Figura 12 las flechas blancas se corresponden con impurezas. En la Figura 13 las flechas negras señalan las zonas donde se han generado defectos.

El tratamiento químico de nanotubos de carbono también es usado para modificar la conductividad térmica de los mismos. El tratamiento superficial con mezcla de ácidos permite la producción de grupos funcionales de oxígeno en las superficies de los CNTs. Además, el área superficial y el volumen de poro de CNTs tratados se vuelven mayores que los de los CNTs sin tratar.<sup>(16)</sup>

Análisis llevados a cabo en el Departamento de Química de la Universidad de Nanchang mediante Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) demuestran que la superficie de los nanotubos tratados con ácido nítrico (CNTs-HNO<sub>3</sub>) o amoníaco (CNTs-NH<sub>3</sub>) se funcionaliza con grupos funcionales de carboxilo y hidroxilo. Además, los grupos funcionales básicos que contienen nitrógeno, como N-H y C-N, fueron introducidos en la superficie de los nanotubos después del tratamiento con amoníaco. Un análisis en un equipo de difracción de rayos x demostró además que el tratamiento es capaz de eliminar parcialmente residuos tales como el níquel.<sup>(17)</sup>



*Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO*  
**4.3 Tratamiento superficial. Ataque con medio ácido**

Estudios llevados a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Saskatchewan (Canadá) llevaron a cabo análisis Raman sobre estructuras pre-tratadas demostrando que el tratamiento incrementa el número de defectos que son considerados como puntos de anclaje para partículas metálicas. Los análisis TEM demostraron que la mayor parte de las partículas de hierro fueron distribuidas homogéneamente en el interior de los CNTs tratados. <sup>(18)</sup>



## 4.4. Método hidrotérmico

La síntesis por método hidrotérmico se define como un método para producir diferentes compuestos químicos y materiales usando un sistema físico cerrado y procesos químicos en un medio acuoso a temperaturas superiores a 100°C y presiones superiores a 1 atm. <sup>(19)</sup>

El método se basa en la habilidad del agua y soluciones acuosas o no acuosas (método solvotérmico) de diluir a altas temperaturas y presiones sustancias prácticamente insolubles bajo condiciones normales. Los principales parámetros del método hidrotérmico, que definen tanto los procesos cinéticos y las propiedades de los productos resultantes, son el pH inicial, la concentración y la naturaleza de la disolución precursora, la duración y temperatura de la síntesis y la presión del sistema. La síntesis se lleva a cabo en autoclaves cilíndricas de acero que se encuentran selladas y que pueden soportar altas temperaturas y presiones durante largos periodos de tiempo.

Los nanopulvos son normalmente producidos bien por medio de reacciones de hidrólisis a bajas temperaturas de varios compuestos directamente en la autoclave o por tratamiento hidrotérmico de los productos de la reacción a temperatura ambiente; este último caso se basa en el fuerte aumento en la tasa de cristalización de varias fases amorfas en condiciones hidrotérmicas. En el primer caso la autoclave es cargada con una solución acuosa de sales precursoras; en el segundo caso con una suspensión de productos derivados de reacciones de soluciones bajo condiciones normales. Normalmente no hay necesidad de usar equipamiento especial y de mantener un gradiente de temperatura.

Las ventajas de la síntesis hidrotérmica incluyen la habilidad de sintetizar cristales de sustancias que son inestables cerca del punto de fusión, y la habilidad de sintetizar cristales largos de alta calidad. Las desventajas son el alto coste el equipamiento y la monitorización de los cristales en el proceso de crecimiento.

La síntesis hidrotérmica puede ser efectuada bien bajo condiciones de temperatura y presión por debajo del punto crítico o bajo condiciones supercríticas. La solubilidad de varios óxidos en soluciones hidrotérmicas de sales es mucho mayor que en agua pura; dichas sales son llamadas mineralizadoras.

Una mejora sustancial del método hidrotérmico facilita el uso de factores externos de control del medio de la reacción durante el proceso de síntesis. Hasta ahora, este procedimiento es usado en métodos de síntesis del tipo hidrotérmico-microondas, hidrotérmico-ultrasónico, hidrotérmico-electromecánico y hidrotérmico-mecanoquímico. <sup>(19)</sup>

En la Figura 14 se muestra un ejemplo de una estructura de  $\text{TiO}_2$  crecida por método hidrotérmico.

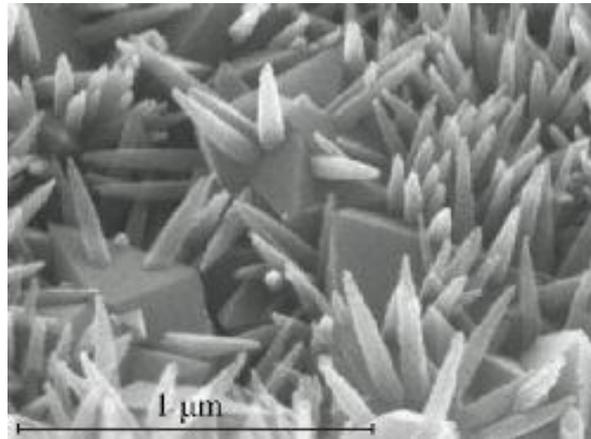


Figura 14: Nanocrystal de  $\text{TiO}_2$  producido por método hidrotérmico<sup>(20)</sup>

## 4.5. Óxido de zinc

### 4.5.1. Introducción

El óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) ha sido usado para diversas aplicaciones durante miles de años y puede ser considerado como un material ingenierilmente maduro con una producción anual de medio millón de toneladas. Sin embargo, en las últimas décadas han sido muy numerosas las publicaciones científicas referidas a este material, lo que demuestra que sigue siendo un material de gran interés.

El óxido de zinc ha sido usado desde el año 2000 a.C. como constituyente de ungüentos médicos. Más tarde, en época de los romanos, el  $\text{ZnO}$  fue explotado como fuente de zinc para fabricar bronce. Este se obtenía fundiendo una mezcla de polvo de mineral de zinc, carbón y gránulos de cobre, pero un subproducto era el  $\text{ZnO}$  que se recogía en las paredes y chimeneas de los hornos de fundición de bronce.<sup>(21)</sup>

Ya en el siglo XVIII, en Alemania, se comenzó a producir polvo de  $\text{ZnO}$  mediante la oxidación del metal de Zn. A partir de él se producía un pigmento blanco que no se oscurecía en presencia de gases sulfurosos. En el siglo XIX se comenzó a producir  $\text{ZnO}$  a gran escala.

Durante la segunda mitad del siglo XIX se comenzó a usar el  $\text{ZnO}$  en caucho para reducir el proceso de vulcanización. El  $\text{ZnO}$  se continuó usando como agente de refuerzo en caucho hasta 1912, cuando fue sustituido por carbón negro. Desde el descubrimiento del primer acelerador orgánico de vulcanización en 1906 por Oenslager, el zinc blanco comenzó a usarse como activador de estos materiales.<sup>(21)</sup>



### 4.5.2. Propiedades

El ZnO tiene unas propiedades ópticas, eléctricas y térmicas específicas que son atractivas para un amplio rango de aplicaciones.<sup>(21)</sup> Por ejemplo, su alto índice de refracción (1,95-2,1) es muy útil en aplicaciones de pigmentación; puede ser conductor eléctrico cuando es tratado convenientemente y es térmicamente estable a extremadamente altas temperaturas (al menos 1800°C). Las propiedades físicas y químicas del polvo de ZnO le hacen muy atractivo como aditivos para cauchos. Además, el elevado área superficial permite usarlo en procesos de desulfurización en plantas químicas. Como semiconductor, el ZnO tiene aplicaciones en opto-electrónica y en películas transparentes conductoras. Un buen conocimiento de sus propiedades es importante tanto para la selección de materiales como para sus aplicaciones específicas.

#### a) Estructura cristalina

Hay tres tipos de estructuras cristalinas del ZnO: hexagonal, cúbica zinc-blende y cúbica roca-sal (raramente observada). Bajo condiciones ambientales, la estructura más termodinámicamente estable es la hexagonal. La de zinc-blende es metaestable y la cúbica roca-sal es solo estable bajo altísimas presiones (2 GPa).<sup>(22)</sup>

#### b) Toxicología

El óxido de zinc es generalmente categorizado como un material no tóxico. ZnO no provoca daño en la piel ni irritación ocular, y no hay evidencias de que sea cancerígeno o tóxico. Sin embargo, el polvo puede ser peligroso por inhalación e ingesta, ya que provoca la llamada fiebre de zinc.

#### c) Morfología de las partículas de óxido de zinc

La morfología de las partículas puede ser controlada variando la técnica de síntesis, condiciones del proceso, precursores, pH del sistema o concentración de los reactantes. Existen un amplio rango de formas posibles; los más comunes son de tiponodular o acicular.<sup>(21)</sup>

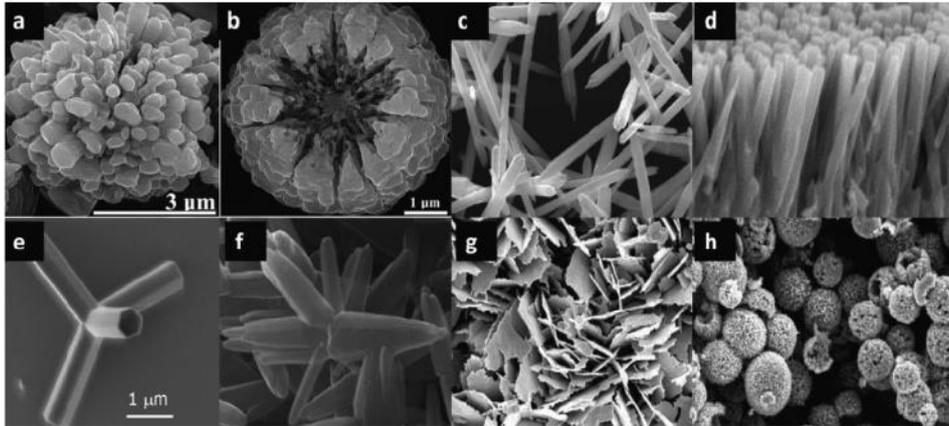


Figura 15: Micrografías SEM de ZnO mostrando diferentes morfologías.

d) Propiedades ópticas

Gran parte del reciente interés en el ZnO ha sido motivado por posibles aplicaciones optoelectrónicas, dado que parece ser posible la sustitución de compuestos basados en GaN. Éstos son utilizados actualmente en sistemas que operan en el espectro azul o ultravioleta (por ejemplo, LEDs, diodos laser o fotodetectores). La utilización de ZnO en su lugar supondría una alternativa más barata y no tóxica.

e) Difracción de rayos x

En la Figura 16 se muestran los datos teóricos obtenidos sobre el ZnO en la base de datos PCPDFWIN. Los datos más relevantes son los que muestran los picos de refracción ( $2\theta$ ) del ZnO. Se observa como el mayor pico se obtiene a  $2\theta=36.207$ . También hay picos de difracción característicos a  $2\theta=31.732$ ,  $34.364$  y  $56.526$ .

80-0074		Wavelength= 1.54060				C
ZnO		$2\theta$	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.732	563	1	0	0
		34.364	414	0	0	2
		36.207	999*	1	0	1
		47.469	216	1	0	2
		56.526	307	1	1	0
		62.754	270	1	0	3
		66.292	41	2	0	0
		67.851	222	1	1	2
		68.995	107	2	0	1
		72.431	17	0	0	4
		76.848	34	2	0	2
		81.235	17	1	0	4
		89.463	69	2	0	3
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/I <sub>cor.</sub> : 5.44				
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)						
Ref: Garcia-Martinez, O et al., Solid State Ionics, 63, 442 (1993)						
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)					
a: 3.2535(3)	b:	c: 5.2151(5)	A:	C: 1.6029		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.653	Dm:	ICSD # : 067848				
Peak height intensity. R-factor: 0.043. S Zn type. PSC: hP4.						
Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.81.						

Figura 16: Datos teóricos obtenidos con PCPDFWIN sobre el ZnO. Ficha 80 - 0074



### **4.5.3. Aplicaciones**

Los usos de ZnO han cambiado de manera significativa a lo largo del tiempo. Algunos usos importantes, como en fotocopias de papel como ingrediente fotoconductor o como pigmento blanco, están prácticamente en desuso. Hoy día sus mayores aplicaciones son en la industria del caucho y algunas otras aplicaciones más específicas como el perforado de fluidos para la industria de gas y petróleo.

Además, tiene diversas aplicaciones potenciales y emergentes en el campo de la electrónica y la optoelectrónica, dada sus características ópticas y eléctricas como semiconductor. Algunos ejemplos son su uso para LEDs, transistores transparentes, células solares y dispositivos de memoria.

### **4.5.4. Propiedades fotocatalíticas del ZnO**

Recientemente, y como una alternativa al tradicional tratamiento de aguas residuales, nuevos materiales óxidos metálicos semiconductores han sido desarrollados, atrayendo una considerable atención debido a su habilidad fotocatalítica de degradación de diversos contaminantes ambientales como detergentes, pesticidas, tintes y compuestos volátiles orgánicos bajo irradiación de luz UV. En contraposición a los tradicionales tratamientos de aguas residuales, esta fotocatalisis puede transformar a los contaminantes en sustancias no dañinas directamente en el propio agua. Cuando son iluminados con cierta fuente de luz, estos semiconductores generan pares electrón-hueco, con electrones transferidos a la banda de conducción y dejando huecos positivos en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco generados inician una serie de complejas reacciones químicas que involucran contaminantes adsorbidos en la superficie de los semiconductores que pueden generar una completa degradación de los adsorbentes.

A lo largo de los años, un gran número de semiconductores han sido utilizados con fines fotocatalíticos. Los más estudiados son  $\text{TiO}_2$  y ZnO. Como óxido semiconductor,  $\text{TiO}_2$  ha sido ampliamente investigado desde la década de 1980 y catalogado como fotocatalítico debido a su gran estabilidad química y abundancia. Sin embargo, el uso de  $\text{TiO}_2$  para el tratamiento de aguas a gran escala no resulta económico. Por ello, se ha convertido en una prioridad encontrar una alternativa fiable. Hay varios estudios que confirman que el ZnO puede ser también usado como un eficiente fotocatalítico. El ZnO es uno de los fotocatalíticos más baratos que ha demostrado ser muy eficiente en la degradación de diversos contaminantes orgánicos, como ciertos tintes, en medios tanto ácidos como básicos. Por tanto, ya se considera al ZnO como una alternativa real al  $\text{TiO}_2$ . Numerosos investigadores han trabajado en mejorar la actividad fotocatalítica de los semiconductores. Las medidas llevadas a cabo para ello incluyen tratamiento, sensibilización a tintes y acoplamiento semiconductor. Ha sido



#### **4.6 Material compuesto de nanotubos de carbono y óxido de zinc**

demostrado que las características estructurales y morfológicas, como la forma cristalina, forma y tamaño de los semiconductores, están ligadas a la actividad fotocatalítica de los mismos. A su vez, la estructura y la morfología del ZnO puede verse significativamente afectada por diferentes métodos. Recientemente, varias metodologías han sido desarrolladas para preparar ZnO fotocatalítico; estas incluyen precipitación química, calentamiento por microondas, oxidación térmica, métodos de templado, hidrólisis en un medio poliol y síntesis hidrotérmica. Diversas morfologías del ZnO, tales como forma de disco, forma de lápiz, forma enrollada, forma piramidal, forma de lámina o forma de flor, entre otras, han sido exitosamente sintetizadas por método hidrotérmico. El área superficial y los defectos superficiales juegan un papel muy importante en la actividad fotocatalítica de los semiconductores. <sup>(23)(24)</sup>

#### **4.6. Material compuesto de nanotubos de carbono y óxido de zinc**

Los nanotubos de carbono reciben mucha atención debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas, mecánicas, térmicas, químicas y por sus potenciales aplicaciones en nanociencia y nanotecnología. En los últimos años, muchas labores investigativas se están centrado en un nuevo tipo de material: híbrido de CNT-material inorgánico. En contraste con los nanocompuestos, los CNTs son coaxialmente recubiertos con el compuesto inorgánico a través del efecto sinérgico y transferencia de la carga en el CNT-híbrido, que dotan a los CNTs de propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas ajustables, derivadas del acoplamiento a nanoescala. <sup>(25)</sup>

El óxido de zinc sigue siendo un material de gran interés científico y tecnológico debido a sus excepcionales propiedades ópticas y eléctricas, tratándose de un material semiconductor. Sus demostradas propiedades fotocatalíticas le dotan además de un material muy interesante en procesos de tratamiento de contaminantes.

Por tanto, el desarrollo de materiales híbridos de nanotubos de carbono y materiales inorgánicos como el óxido de zinc está despertando gran interés científico en los últimos años debido a la combinación de las múltiples y excelentes propiedades de ambos materiales.

Materiales compuestos de CNT-ZnO han sido ya exitosamente crecidos por procedimientos como la síntesis por el método de crecimiento de vapor (CVD) en la NationalYunlinUniversity of Science and Technology y NationalChiaoTungUniversity, ambas en Taiwán. <sup>(26)</sup> En dichas investigaciones, se sintetizaron CNTs de pared múltiple en un rango de temperaturas de 500-700°C. Posteriormente, y tras recubrir con oro las nano partículas de CNTs, nanocables de ZnO fueron sintetizados mediante el método



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 4.6 Material compuesto de nanotubos de carbono y óxido de zinc

de evaporación a 500°C. Los análisis SEM, mostrados en la Figura 17 demostraron que este compuesto CNT-ZnO tenía forma espinosa, mientras que análisis en rayos X mostraron que las espigas de ZnO eran cristalinas.

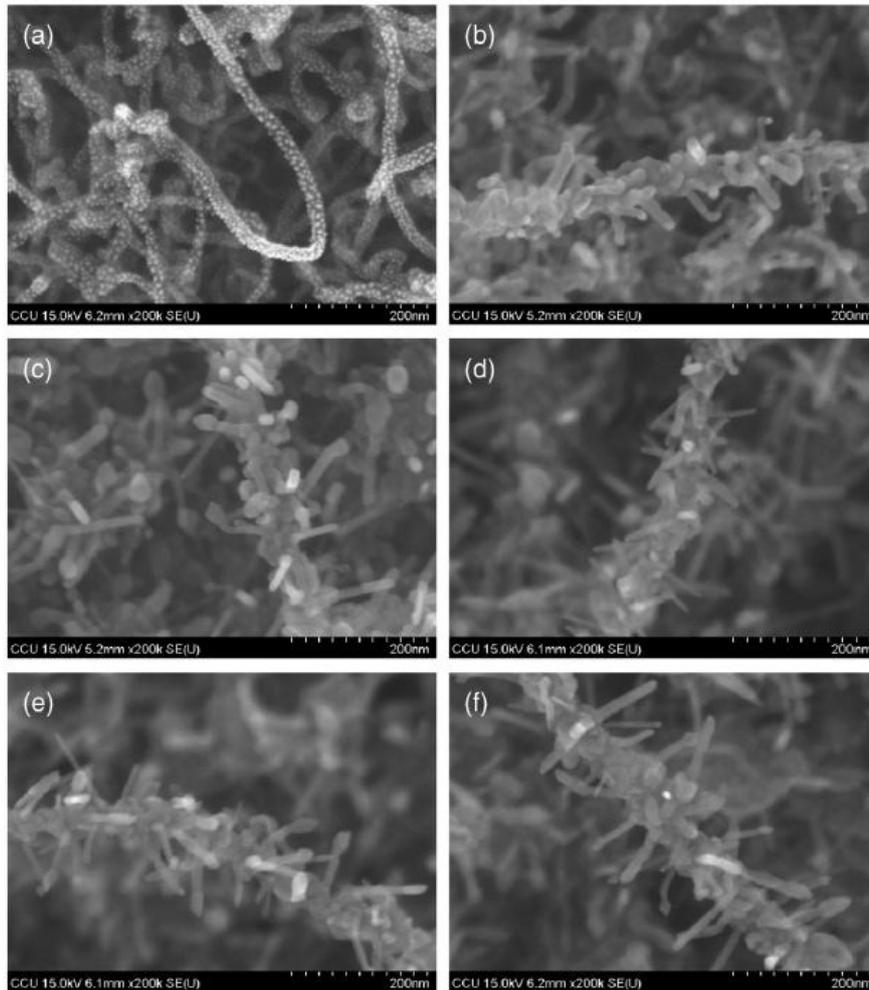


Figura 17: Imágenes SEM de nanopartículas de Au (a) sobre material compuesto CNT-ZnO para diferentes temperaturas de crecimiento (b) 500°C, (c) 550°C, (d) 600°C, (e) 500°C, (f) 650°C, (b) 700°C

Se demostró además que cuanto mayor era la temperatura (<550°C) a los que los CNTs crecían, mejores eran las propiedades de emisión de campo del compuesto CNT-ZnO. La grafítización de los CNTs subyacentes juega un papel muy importante en la emisión de campo del compuesto CNT-ZnO.

Materiales nanoestructurados unidimensionales (solo una dimensión) han atraído un gran interés debido a sus propiedades fundamentales únicas y a su potencial uso en aplicaciones de alta tecnología para la fabricación de dispositivos a nanoescala. Los nanotubos y nanocables son prometedores candidatos como fuente de emisión de



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 4.6 Material compuesto de nanotubos de carbono y óxido de zinc

campo de electrones ideal debido a su elevada relación geométrica y a los pequeños radios de punta de curvatura.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, éstos se han convertido en el material más prometedor, debido a su estructura única y a sus propiedades. El óxido de zinc, como un óxido, presenta numerosas características destacables dado su elevada resistencia mecánica, buena calidad óptica, química, estabilidad y excelentes propiedades piezoeléctricas.

En la Figura 18 se muestra una representación “ball and stick” de la formación de complejos de ZnO con un nanotubo. La región nubosa alrededor del ZnO denota la esfera de van de Waals.<sup>(27)</sup>

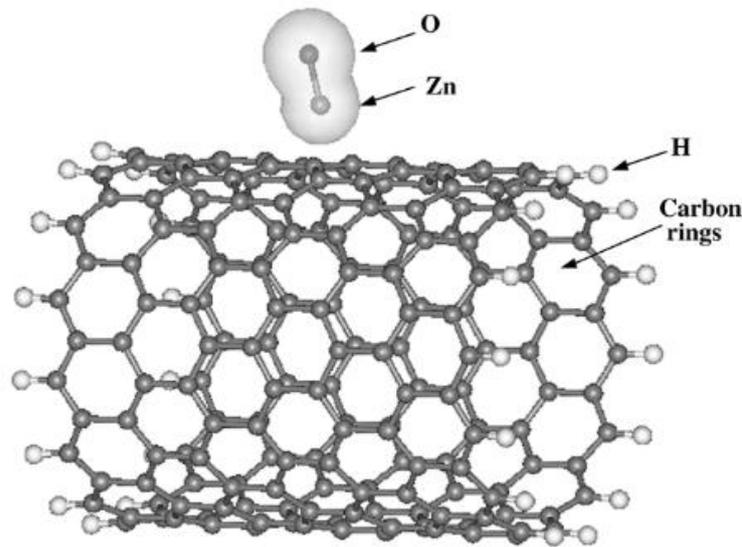


Figura 18: Representación de la formación de complejos de ZnO con un CNT

Otra aplicación para un material compuesto de CNTs y ZnO es su uso como nanoresonadores. El ZnO es, a nanoescala, un material semiconductor con un ancho de banda de 3,37 eV y una larga energía de excitación de los enlaces de 60 meV. Su estructura no-central simétrica de wurtzita le dota de una elevada piezoelectricidad. Estas propiedades le dotan de un amplio rango de aplicaciones en óptica, optoelectrónica, sensores, actuadores y en el nuevo campo de la “nanopiezotronics” como, por ejemplo, nanogeneradores.<sup>(28)</sup>

En contraste con los nanotubos de carbono, los cuales son tóxicos, el ZnO es biocompatible y bio-seguro, lo que abre nuevas puertas para la aplicación del ZnO en biomedicina/bionanotecnología. Por todo ello, la combinación de CNTs y ZnO puede generar compuestos con excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y electromecánicas, que no pueden ser alcanzadas por CNTs o partículas de ZnO



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 4.6 Material compuesto de nanotubos de carbono y óxido de zinc

individualmente. Por ejemplo, los CNTs pueden permitir la transferencia de carga y generar el transporte de carga en materiales compuestos y mejorar sustancialmente su rigidez estructural.

La combinación de ZnO y CNTs también ha permitido la mejora de la electro-emisión secundaria. El diseño de nano-compuestos de ZnO-CNT significa una importante estrategia para desarrollar nanodispositivos con un rendimiento superior y un mayor campo de aplicaciones en nanotecnología, como por ejemplo nanoresonadores electromecánicos de alta frecuencia, biosensores electromecánicos acoplados (actuadores) con alta sensibilidad, fibras reforzadas en materiales compuestos y nanogeneradores piezoeléctricos.

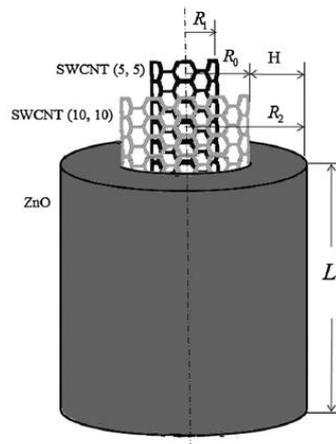


Figura 19: Estructura teórica de un nanotubo compuesto de CNT-ZnO

La síntesis de estos nuevos nanocompuestos ha despertado un gran interés especialmente por sus propiedades físicas y químicas. Trabajos existentes sobre el comportamiento físico están principalmente centrados en las propiedades electrónicas. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los nanotubos de ZnO-CNT no han recibido aún la atención suficiente. Algunos estudios han analizado la vibración de dichos nanocompuestos, ya que su análisis resulta esencial para sus aplicaciones en la nanotecnología. Las estructuras híbridas de nanocompuestos presentan comportamientos ante vibraciones significativamente diferentes del que presentan nanotubos individuales de CNT y ZnO. <sup>(29)</sup>



## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

### 5.1. Procedimiento experimental

- 5.1.1. Síntesis de nanotubos de carbono
- 5.1.2. Tratamiento con ácido nítrico
- 5.1.3. Método hidrotérmico
- 5.1.4. Análisis fotocatalítico

### 5.2. Técnicas de caracterización de resultados

- 5.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- 5.2.2. Difracción de rayos-x (DRX)
- 5.2.3. Espectroscopía ultravioleta-visible

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

### 5.1. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental utilizado para la obtención de muestras puede dividirse en dos instalaciones diferenciadas: los equipos utilizados para la propia síntesis y crecimiento de nanotubos de carbono y aquellos necesarios para el tratamiento de los mismos y su posterior sometimiento al método hidrotérmico por el cuál se han obtenido nanopartículas de ZnO

#### 5.1.1. Síntesis de nanotubos de carbono

El método experimental utilizado para la síntesis y crecimiento de nanotubos de carbono ha sido el método de “spray pirólisis”. Se definen a continuación las instalaciones de laboratorio necesarias y el procedimiento experimental seguido.

##### a) Instalaciones de laboratorio

##### o **Horno tubular**

Se trata de un horno de resistencias capaz de alcanzar y controlar tanto altas como medias temperaturas. En dicho horno se introduce un tubo de cuarzo donde se produce el crecimiento de los nanotubos. El horno ha de ser lo suficientemente potente para alcanzar temperaturas de 780°C y lo suficientemente largo para alojar un tubo que satisfaga las condiciones de tiempo mínimo de residencia del aerosol producido en el spray pirólisis.



Figura 20: Horno tubular



○ **Atomizador ultrasónico**

Para generar la “neblina” o spray necesario, se utiliza un atomizador ultrasónico de tres transductores piezoeléctricos circulares. Dichos transductores vibran al aplicar un campo eléctrico de alta frecuencia. Al estar en contacto con la disolución, la vibración genera un aerosol compuesto por pequeñas gotas estequiométricas de la disolución precursora.

Para asegurar la correcta refrigeración del atomizador, se hace pasar agua a través del circuito de refrigeración incorporado en el aparato. Para el llenado del vaso con la disolución precursora, se utiliza una columna de cristal que permite medir el volumen del líquido contenido.



Figura 21: Atomizador vacío, donde se aprecia el circuito de refrigeración



Figura 22: Columna de cristal para el llenado del vaso

Para el vaciado del vaso, se conectó al conducto de salida del vaso una válvula. Se consigue así vaciar el vaso de manera muy sencilla y accesible, manteniendo los parámetros y atmósfera del experimento necesarios. Es de especial importancia para la sustitución del TEOS por la disolución Ferroceno-Tolueno, ya que no es necesario desmontar el equipo, garantizando así la no entrada de aire u otros componentes al circuito del spray.

○ **Argón**

Con objeto de mantener una atmósfera inerte en el proceso de síntesis, se introduce un flujo de argón a baja presión.



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 5.1. Procedimiento experimental



Figura 23: Detalle del depósito de Argón con la válvula reguladora



Figura 24: Detalle del medidor de caudal de argón

#### ○ Codo, tubo de cuarzo y vaso con silicona

Una vez generado el spray, es necesario hacerlo pasar a lo largo del tubo de cuarzo contenido en el horno. Para ello, se hace pasar el spray a través de un codo conectado a su vez al tubo.



Figura 25: Detalle del codo, en el que se aprecia la nube a su llegada al mismo

Es de vital importancia garantizar la total estanqueidad en todo el proceso, ya que la presencia de oxígeno durante la síntesis puede provocar la oxidación de las muestras y la obtención de otros compuestos indeseados de acuerdo a los objetivos planteados en este proyecto. Para ello, se ajustan dos tapones bien cubiertos de teflón a ambos lados del tubo de cuarzo.



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 5.1. Procedimiento experimental

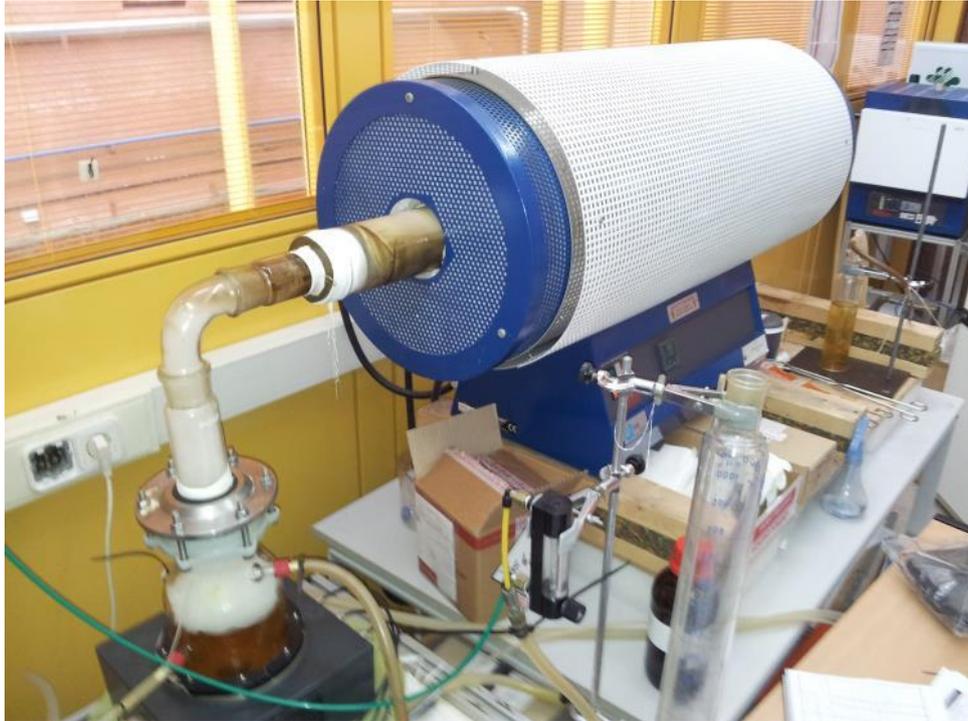


Figura 26: Fotografía general de vaso, codo, tapón, tubo de cuarzo y horno. Se aprecia claramente la niebla blanca generada en el atomizador

Para comprobar que se está produciendo paso de fluido por el tubo, se sitúa un frasco lavador con silicona líquida; si el proceso es correcto, se observa burbujeo en la misma, en función del caudal y presión adoptados.



Figura 27: Detalle del vaso que contiene la silicona, burbujeando debido al paso de fluido



Para comprobar que no se producen pérdidas en los codos, uniones o tapones, se rocían dichas zonas con agua y jabón líquido, ya que en caso de fugas se generan burbujas de jabón que permiten identificar de una manera rápida y eficaz el punto donde se está produciendo la fuga.

b) Procedimiento experimental

En todo momento, y antes de llevar a cabo cualquier otro proceso, se ha de garantizar la estanqueidad del circuito.

En previos experimentos en las mismas instalaciones <sup>(30)</sup>, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- La temperatura idónea para la síntesis de nanotubos de carbono es de 780°C. El horno necesita en torno a 45 minutos para alcanzar dicha temperatura.
- El flujo de argón necesario es de 1,5-2 ml/min.
- La potencia necesaria del atomizador de 2,1MHz ha de ser de 3,4/3,6/3,6. El primer atomizador se ajusta a algo menos de potencia del resto ya que se comprobó que así el funcionamiento global era menos irregular.
- El volumen de disolución más favorable para la generación de la niebla es de al menos 750ml. Cuanto mayor es el volumen de la disolución contenida en el vaso, la niebla se genera más arriba, luego menor es el camino necesario que ésta ha de recorrer hasta la llegada al codo.
- Además, se determinó con exactitud la zona del tubo de cuarzo donde se produce el crecimiento, lo que nos ha permitido situar las muestras de estudio en dicha zona.

○ TEOS

Para todas aquellas síntesis en las que se desee que el catalizador (Fe en nuestro caso) se deposite en un sustrato diferente al cuarzo es necesario un compuesto que lo estabilice y permita el crecimiento de nanotubos de carbono.

Para llevar a cabo este proceso, se procede con el llenado de la columna de cristal con 800 ml de Tetraetil Ortosilicato (TEOS). A continuación se vierte la disolución en el vaso del atomizador. Se conecta el vaso entonces al depósito de Argón y se procede a establecer un flujo de Argón durante 10 minutos para asegurar la eliminación del aire.



Una vez el horno se encuentra a la temperatura de 780°C, un flujo de Argón de 2 ml/min y las muestras están colocadas en el lugar indicado, se procede al encendido del atomizador, ajustando la potencia a 3,4/3,6/3,6. En el caso del TEOS la niebla generada es muy espesa y densa.

El TEOS se dejará durante un periodo de 20 minutos. Una vez pasado el tiempo, se apaga el atomizador y se vacía el vaso de la disolución de TEOS para sustituirla por la disolución de Ferroceno+Tolueno.

○ **Ferroceno+Tolueno**

En primer lugar, ha de prepararse una disolución de 3,5 g de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (Ferroceno) por cada 100ml de Tolueno. Un volumen de 800 ml de dicha disolución se añade al vaso de precipitado a través de la columna de cristal.

Como en el caso anterior, se fija la temperatura del horno a 800°C y un flujo de Argón de 2 ml/min. Por supuesto, las muestras de estudio se encuentran ya situadas en la zona óptima de crecimiento.

A continuación se conecta el atomizador, ajustando la potencia a 3,4/3,6/3,6. Se hace también circular agua por el circuito de refrigeración. Dicho atomizador permanecerá encendido durante un periodo de 1 hora y 30 minutos.

Una vez finalizado este tiempo se pasa a la desconexión del equipo. En primer lugar se desconecta el atomizador, seguidamente el horno y finalmente el argón hasta que la temperatura se reduzca y no exista riesgo de oxidación del carbono formado tras la síntesis.

Una vez enfriado el tubo se procede a la extracción de las muestras y raspado del tubo de cuarzo para la obtención de las muestras, las cuales se almacenan en viales para su posterior caracterización.

En todas las síntesis realizadas, el flujo de la mezcla hidrocarburo/catalizador, la temperatura, la potencia del atomizador y la concentración del catalizador se mantuvieron constantes.



### **5.1.2. – Tratamiento con ácido nítrico**

#### a) Instalaciones de laboratorio

En primer lugar es necesario preparar la disolución de ácido nítrico, en nuestro caso 0,2 molar. Para ello se disuelven 22 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) de 65% de pureza en 78 ml de agua des-ionizada.

##### ○ **Agitador magnético**

Con objeto de asegurar un buen mezclado de una disolución, se empleó un agitador magnético en la que la mezcla de CNTs y ácido nítrico se removían durante periodos largos de tiempo.

En nuestro caso, al agregar los CNTs al ácido nítrico estos permanecían flotando en la superficie debido a su baja densidad y al carácter hidrofóbico de los mismos. Tras someter a la mezcla a un agitado de entre 12 y 24 horas era evidente que el proceso era eficiente, ya que los nanotubos conseguían repartirse de manera más o menos homogénea por toda la disolución.

##### ○ **Ultrasonidos**

El efecto de los aparatos de ultrasonidos se consigue mediante vibraciones de alta frecuencia en el agua. En dicho medio acuoso se coloca un vaso de precipitado con la mezcla de CNTs y ácido nítrico a una frecuencia de 40 kHz. Con ello se consigue una disolución muy eficiente de los CNTs. Al finalizar el proceso, la disolución presenta un aspecto de agua muy oscura, con los CNTs bien repartidos y disueltos.

##### ○ **Centrifugadora**

Para la limpieza y separación de la disolución CNTs + ácido nítrico tras los procesos de agitado y ultrasonidos se utilizó una centrifugadora. En ella se introducen 4 viales rellenos con la disolución deseada. Los viales no deben llenarse más de la mitad de su volumen, para evitar la posible salida de líquido durante el centrifugado. Dicho proceso se realiza a muy altas revoluciones (45000 rpm), lo cual genera que las partículas sólidas presentes en la disolución se depositen en el fondo de los viales por efecto de la fuerza centrífuga. El proceso siguiente consiste en eliminar el líquido sobrante (ácido nítrico en primer lugar) mediante una pipeta Pasteur, teniendo cuidado de asegurar la permanencia de las partículas sólidas en el fondo de los viales. A continuación se rellenan los viales con agua desionizada y se repite el proceso de



centrifugado + limpieza con pipeta Pasteur. Este procedimiento se realizó un total de 5 veces para cada muestra, garantizando así una correcta limpieza del ácido nítrico en los CNTs.

○ **Horno de secado**

Como el proceso de centrifugado no permite la obtención de CNTs totalmente secos, las muestras extraídas de las centrifugadoras tras los 5 ciclos de limpieza se introdujeron en un horno a una temperatura de 60°C durante el tiempo que fuese necesario para la evaporación de toda el agua restante (desde 12 hasta 36 horas, en función del líquido sobrante).

b) Procedimiento experimental

En nuestro caso se decidió utilizar en la mayoría de casos como muestra de CNTs los sintetizados en el laboratorio, ya que en previos análisis se probó su gran calidad (diámetros nanométricos y elevadas longitudes) y densidad. La muestra utilizada se catalogó como PG\_01.

El procedimiento experimental seguido para el tratamiento de los CNTs con ácido nítrico fue el siguiente:

- Disolución de 28 mg de CNTs (PG\_01) en 50 ml de ácido nítrico.
- Agitado durante 18 horas a 900 rpm en agitador magnético.
- Ultrasonidos durante 1 hora.
- 5 ciclos de centrifugado, de 15 minutos cada uno, a 45000 rpm. Entre cada ciclo de centrifugado se procede a la extracción del líquido sobrante como se explicó anteriormente en el apartado 5.1.2.a)
- Secado en horno a 60°C durante altos períodos de tiempo (12-36 horas, dependiendo de la cantidad de líquido sobrante tras la centrifugación).
- Extracción de los CNTs del fondo de los vasos de precipitado y posterior almacenaje y etiquetado de los mismos.

Para el caso en el que se usaron nanotubos proporcionados por IMDEA, el procedimiento fue exactamente el mismo excepto que se utilizaron 23.2 mg de CNTs disueltos en 50ml de ácido nítrico. Dicha muestra fue catalogada como CNTA\_emp



### 5.1.3. – Método hidrotérmico

El método hidrotérmico se define como la síntesis de compuestos químicos usando un sistema físico cerrado y procesos químicos en un medio acuoso a elevadas temperaturas y presiones.

El objetivo de este experimento es la síntesis de un material híbrido de CNTs y óxido de zinc. Para la obtención del óxido de zinc se consultaron previos trabajos llevados a cabo en las propias instalaciones de la universidad y en otros laboratorios en los cuales se sintetizó ZnO mediante una disolución de nitrato de zinc (ZnN), hexamethylenetetramine (HMT)<sup>(31)</sup> y agua por método hidrotérmico.<sup>(32)</sup>

#### a) Instalaciones de laboratorio

Los dos únicos elementos necesarios para llevar a cabo un proceso hidrotérmico son el contenedor de la disolución y un horno.

##### ○ **Contenedor hidrotérmico**

Se trata de un contenedor cilíndrico de acero capaz de ser sellado herméticamente. En su interior se introduce un depósito de teflón en el cual se sitúa la disolución precursora necesaria de agua des-ionizada, CNTs tratados, nitrato de zinc y hexamethylenetetramine.



Figura 28: Contenedor hidrotérmico

A continuación ha de asegurarse el total sellado del contenedor mediante un apretado de la tapa superior y de la tuerca de presión.



○ **Horno**

Es necesario una estufa capaz de alcanzar, controlar y mantener temperaturas de 180°C durante periodos de tiempo de hasta 12 horas. Se utilizó el mismo equipo usado para el secado de las muestras de CNTs tratados con ácido nítrico.

b) Procedimiento experimental

En primer lugar se preparó una disolución 0,05 M de óxido de zinc con nanotubos de pared múltiple cedidos por personal de IMDEA (Instituto Madrileño de Estudios Avanzados). Para dicho experimento se utilizaron las siguientes cantidades:

- 20 ml de H<sub>2</sub>O desionizada
- 0.0105 gr CNTs tratados (CNTA\_emp)
- 0.89749 gr Nitrato de Zinc (ZnN)
- 0.14019 gr Hexamethylenetetramine (HMT)

Sin embargo, tras la caracterización oportuna de las muestras, se observó que el comportamiento de estos CNTs no era el esperado y que 0,05M suponía una muy alta concentración de óxido de zinc, por lo que se decidió utilizar **CNTs sintetizados en el laboratorio** y reducir la molaridad de la disolución de nitrato de zinc a **0,001M**. Por tanto el compuesto utilizado para el resto de experimentos fue el siguiente:

- 20 ml de H<sub>2</sub>O desionizada
- 0.0057 gr CNTs tratados (CNTA\_PG01)
- 0.00595 gr Nitrato de Zinc (ZnN)
- 0.0028 gr Hexamethylenetetramine (HMT)

20 ml agua + 0.00595 g ZnN + 0.0028 g HMT + 0.0057 g CNTA\_PG01 → **CNTA\_PG01 + ZnO**

Dicha disolución fue sometida a 15 minutos de ultrasonidos para asegurar un buen mezclado, depositada a continuación en el contenedor hidrotérmico e introducida en el horno a una temperatura de 180°C durante **periodos de 3, 6 y 12 horas**.

Una vez finalizado el proceso hidrotérmico y con el contenedor ya frío, se procedió a su apertura y extracción de la disolución. Para la obtención del material híbrido de CNTs tratados con ácido nítrico + óxido de zinc, se llevó a cabo un procedimiento de limpieza similar al utilizado en el tratamiento de los CNTs, con diversos centrifugados y secado en horno:



- 3 ciclos de centrifugado de 10 min cada uno con agua destilada como medio acuoso.
- Secado en horno a 60°C durante 12-36 horas en atmósfera de aire.

Una vez secada la disolución, se procedió a la extracción del compuesto y su etiquetado.

#### 5.1.4. - Análisis fotocatalítico

Con el fin de determinar la eficacia fotocatalítica del compuesto híbrido de CNTs y ZnO se sometió el mismo a un análisis fotocatalítico en el que se diluyeron partículas de CNTs+ZnO en agua y en una disolución de azul de metileno (MB). Dicho compuesto se analizó utilizando un espectrómetro.

##### a) Instalaciones de laboratorio

##### ○ Luz ultravioleta

La mezcla de agua desionizada, azul de metileno y partículas de CNTs+ZnO sintetizadas por el método hidrotérmico se sometieron a ciclos de varias horas de una potente luz ultravioleta generada por una lámpara UV de 365nm como la mostrada en la Figura 29.

Además, durante todo el proceso se aseguró la mezcla de la disolución con un agitador magnético.

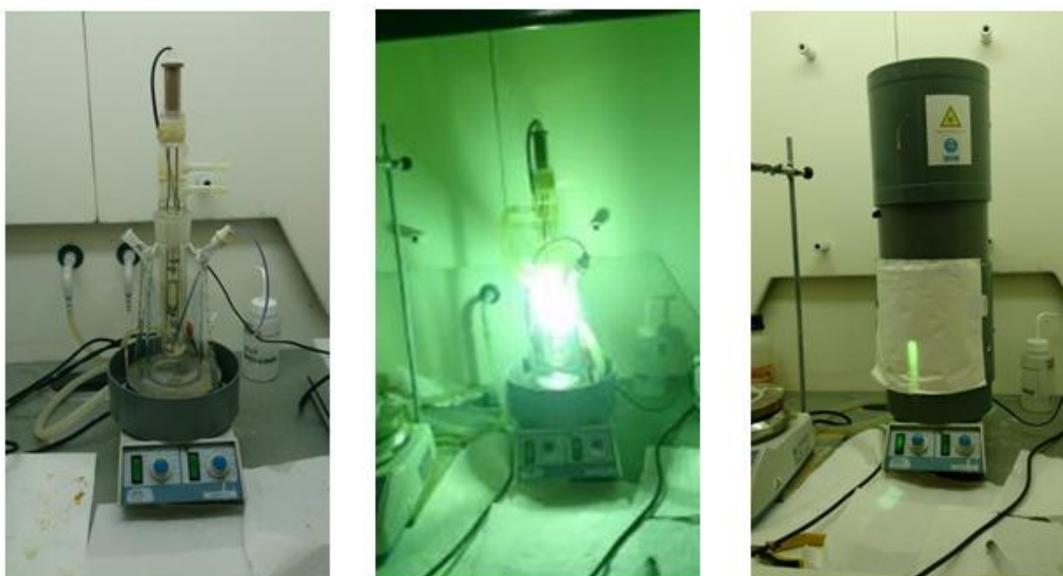


Figura 29: Luz ultravioleta apagada, encendida y tapada con una cámara oscura.



○ **Espectrómetro**

Para el análisis fotocatalítico de las muestras se utilizó un espectrómetro Lambda 14 P de Perkin Elmer. Dicho equipo tiene un rango de longitud de onda de 190-1100 nm con una precisión de 0,2nm. Además está conectado a un equipo informático que permite establecer las condiciones de estudio, visualizar gráficas y extraer datos.

b) Procedimiento experimental

Se llevaron a cabo dos experimentos fotocatalíticos, tanto para el compuesto 0,05M híbrido de CNTs de empresa y óxido de zinc sometidos al método hidrotérmico 12 horas como para el compuesto 0,001M de CNTs sintetizados en laboratorio con ZnO sometidos también a 12 horas de hidrotérmico.

Ambos compuestos se añadieron a 600ml de agua desionizada. En el caso de CNT de empresa se utilizaron 0,005g de CNTs y 5ml de azul de metileno (MB), mientras que en el segundo experimento se usaron 0,001g de CNT del laboratorio y 2,3ml de MB, dado que la cantidad del compuesto híbrido obtenido era relativamente pequeña.

Ambas disoluciones se sometieron a 30 minutos de ultrasonidos y posteriormente al agitador magnético. A continuación, se sometió a las muestras a la luz UV durante periodos de varias horas (5 horas en el primer experimento, 2,5 horas en el segundo), extrayéndose muestras cada periodos fijos de tiempo para su posterior análisis en el espectrómetro.



## 5.2. Técnicas de caracterización de resultados

### 5.2.1. – Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido o SEM (ScanningElectronMicroscope) es aquel que utiliza un haz de electrones para formar una imagen, en lugar de un haz de luz. Permite un enfoque de una gran parte de la muestra, ya que poseen una gran profundidad de campo. Es capaz de generar imágenes de alta resolución, lo que permite examinar características espacialmente cercanas en la muestra con una gran magnificación y grado de detalle.

Una muestra a analizar en un equipo SEM requiere que esta sea conductora eléctrica. En caso de que no lo sea es necesario llevar a cabo un proceso de recubrimiento con un material eléctrico como el oro. Dicho proceso se conoce como “sputtering”. Consiste en una fuente de alimentación en corriente continua regulable de 1 a 3 KV conectada por una parte a una tarjeta de oro y por otra parte al porta-muestras, todo ello conectado a una bomba de vacío. Al introducir un gas como el argón en la campana de vacío, los átomos de argón impactan en la tarjeta de oro y se desprenden átomos de dicha tarjeta que son atraídos hacia la muestra en la cual se deposita, proporcionando un espesor de recubrimiento que depende del tiempo de exposición. Este es el tipo de recubrimiento que se llevó a cabo en las muestras que contenían ZnO, al tratarse de un material no conductor. <sup>(33)</sup>

El método de funcionamiento de un equipo SEM es el siguiente: la superficie es barrida con electrones que son acelerados a través de un cañón. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo varias señales que pueden ser detectadas y que contienen información sobre la topografía y composición de la superficie de la muestra. Así, es posible generar una imagen en tres dimensiones que puede proyectarse en una pantalla de ordenador. La resolución de este tipo de equipos varía entre 1 y 20 nm. Además, las muestras pueden ser observadas en condiciones húmedas. Por todas estas características, el microscopio electrónico de barrido se trata del aparato mejor adaptado para el estudio de la morfología de las superficies.

El SEM dispone de diversos sistemas de detección, con los que es posible diferenciar entre la señal producida por los electrones secundarios (SE) y la generada por los electrones retrodispersados (BSE). Son los electrones secundarios los que se emplean generalmente para obtener una imagen realista de la superficie que estamos analizando y determinar su morfología. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV. Por su parte, aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50eV

constituyen la señal de electrones retrodispersados. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que se refleja en el material tras diversas interacciones. En este caso, diferentes contrastes son debidos a composiciones químicas diferentes.<sup>(34)</sup>

A parte de la imagen en tres dimensiones, las señales eléctricas contienen información sobre la composición de una determinada zona de la muestra. El microscopio posee diversos sistemas que permiten analizar dichas señales eléctricas y generar un gráfico que muestra la composición química de la zona de estudio.

En la Figura 30 y Figura 31 se muestra un esquema del funcionamiento de un equipo SEM.<sup>(34)</sup>

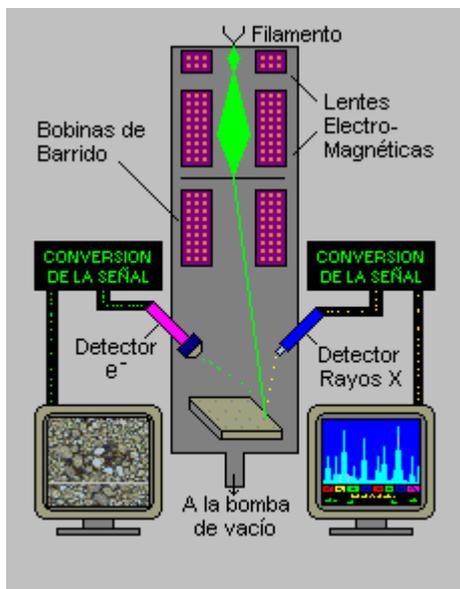


Figura 30: Esquema de un equipo SEM

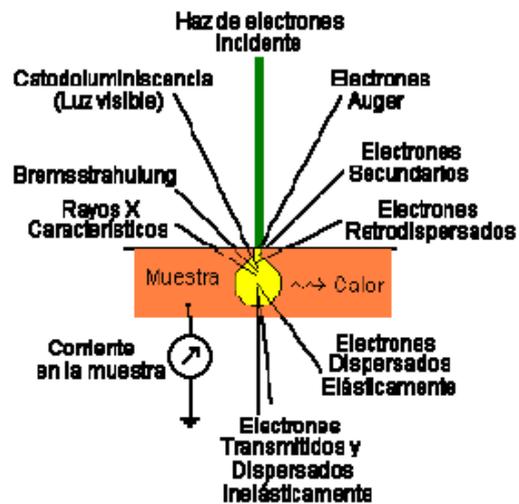


Figura 31: Procesos y electrones de SEM

### 5.2.2. - Difracción de rayos-x (DRX)

El equipo utilizado en el laboratorio fue el X Pert' 30 de Pan Analytical, como el mostrado en la Figura 32.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interactuar un haz de rayos x (de una determinada longitud de onda) con una sustancia cristalina. El fenómeno de difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 5.2. Técnicas de caracterización de resultados



Figura 32: X Pert'30 (Pan Analytical)

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$$

La geometría de medida, conocida como geometría de Bragg o  $\theta - 2\theta$ , cambia el ángulo de incidencia  $\theta$  del haz de rayos x sobre la muestra, y sincronizadamente gira el detector un ángulo  $2\theta$ , de manera que la radiación detectada corresponde a la de la dirección de reflexión.

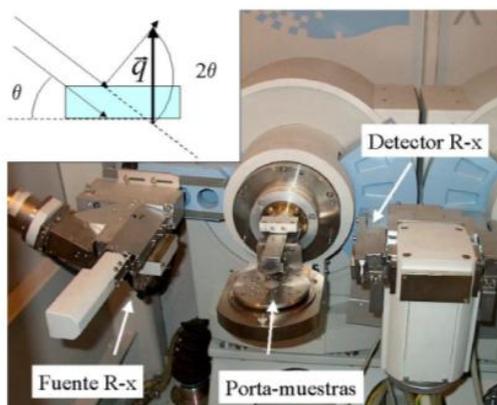


Figura 33: Fotografía del interior del difractómetro, y esquema de la geometría de Bragg

La difracción de rayos X en una muestra policristalina permite la identificación de fases cristalinas, ya que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, medida del tamaño de partícula, transiciones de fase, soluciones sólidas y determinación de diagramas de fase se realizan habitualmente por difracción de rayos X.



En ciertos casos es de interés realizar el estudio de la evolución térmica de los difractogramas (termodiffractometría) para conocer la evolución de la cristalinidad de la muestra, caracterizar los procesos de descomposición térmica o los cambios de fase que se produzcan. <sup>(35)</sup>

### 5.2.3. – Espectroscopía ultravioleta-visible

La espectrometría ultravioleta-visible (UV/VIS) hace referencia a la absorción espectroscópica o reflectancia espectroscópica en la región ultravioleta visible. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas en esta región del espectro genera transiciones electrónicas cuantificables.

Según la Ley de Beer-Lambert, la absorbancia de una disolución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Por tanto, la espectrometría UV/VIS puede usarse para determinar la concentración de una solución. Para ello es necesario saber con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración, lo cual puede obtenerse a partir de referencias o a partir de una curva de calibración.

La espectrometría UV/VIS suele utilizarse en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos del metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies.

Los compuestos orgánicos también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. El disolvente para estas determinaciones suele ser agua para los compuestos solubles en agua.

El equipo utilizado ha sido un espectrómetro Lambda 14 P, de Perkin Elmer como el mostrado en la figura.

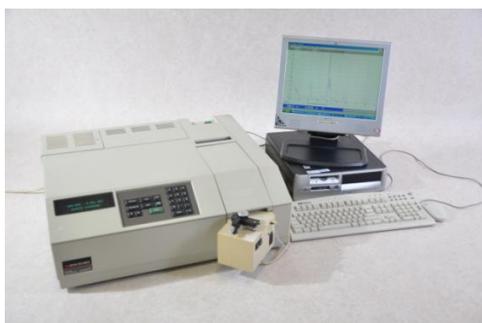


Figura 34: Espectrómetro Lambda 14 P



## 6. RESULTADOS

---

### 6.1. Síntesis de nanotubos de carbono

- 6.1.1. CNTs crecidos sobre tubo de cuarzo (PG\_01)
- 6.1.2. CNTs crecidos sobre tubo pequeño de cuarzo (PG\_02)
- 6.1.3. CNTs crecidos sobre zona brillante tubo pequeño de cuarzo (PG\_03)
- 6.1.4. CNTs crecidos sobre previos CNTs (PG\_04)
- 6.1.5. CNTs crecidos sobre sustrato cerámico (brick)
- 6.1.6. CNTs crecidos sobre fibra de carbono

### 6.2. Tratamiento con ácido nítrico de CNTs obtenidos en laboratorio

### 6.3. Híbrido de nanotubos de carbono tratados con ácido nítrico + Óxido de Zinc por método hidrotérmico

- 6.3.1. Híbrido CNT\_emp+ ZnO, por método hidrotérmico a 12 horas
- 6.3.2. Híbrido CNT\_PG01+ ZnO, por método hidrotérmico a 12 horas
- 6.3.3. Híbrido CNT\_PG01 + ZnO por método hidrotérmico a 6 horas
- 6.3.4. Híbrido CNT\_PG01 + ZnO por método hidrotérmico a 3 horas
- 6.3.5. Comparativa de los procesos hidrotérmicos



## 6. RESULTADOS

### 6.1 Síntesis de nanotubos de carbono

Tras la realización de diversas síntesis de CNTs por el método de spray pirólisis, se analizaron y caracterizaron diversas muestras para conocer la estructura y composición de las mismas. Dicha caracterización se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX) y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las diferentes muestras analizadas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Síntesis y crecimiento de CNTs realizados por spray pirólisis

Tipo de muestra	Condiciones (TEOS/Catalizador /Precursor/T)	Nombre
CNTs crecidos sobre tubo de cuarzo	Ferroceno + Tolueno, 780°C	PG_01
CNTs crecidos sobre tubo pequeño de cuarzo	Ferroceno + Tolueno, 780°C	PG_02
CNTs crecidos sobre zona brillante tubo pequeño de cuarzo	Ferroceno + Tolueno, 780°C	PG_03
CNTs crecidos sobre previos CNTs	Ferroceno + Tolueno, 780°C	PG_04
CNTs crecidos en sustrato cerámico	TEOS – Ferroceno + Tolueno, 780°C	Brick
CNTs crecidos en fibra de carbono	TEOS – Ferroceno + Tolueno, 780°C	Fiber

#### 6.1.1 CNTs crecidos sobre tubo de cuarzo (PG\_01)

La más abundante y representativa de las muestras obtenidas han sido los nanotubos que crecieron sobre el tubo de cuarzo principal que se encuentra introducido en el horno.

Las principales condiciones del método de spray pirólisis fueron las siguientes:

- Disolución: Ferroceno y Tolueno
- Gas portador: Argón
- Temperatura horno: 780 °C, durante 1 hora y 30 minutos



a) Rayos X

En la Figura 35 se muestra el patrón de difracción de la muestra PG\_01. Se pueden apreciar los máximos de difracción bien definidos. A partir de las fichas de muestras cristalinas obtenidas en el programa PCPDFWIN se ha realizado la siguiente indexación tal y como se muestra en la Figura 35.

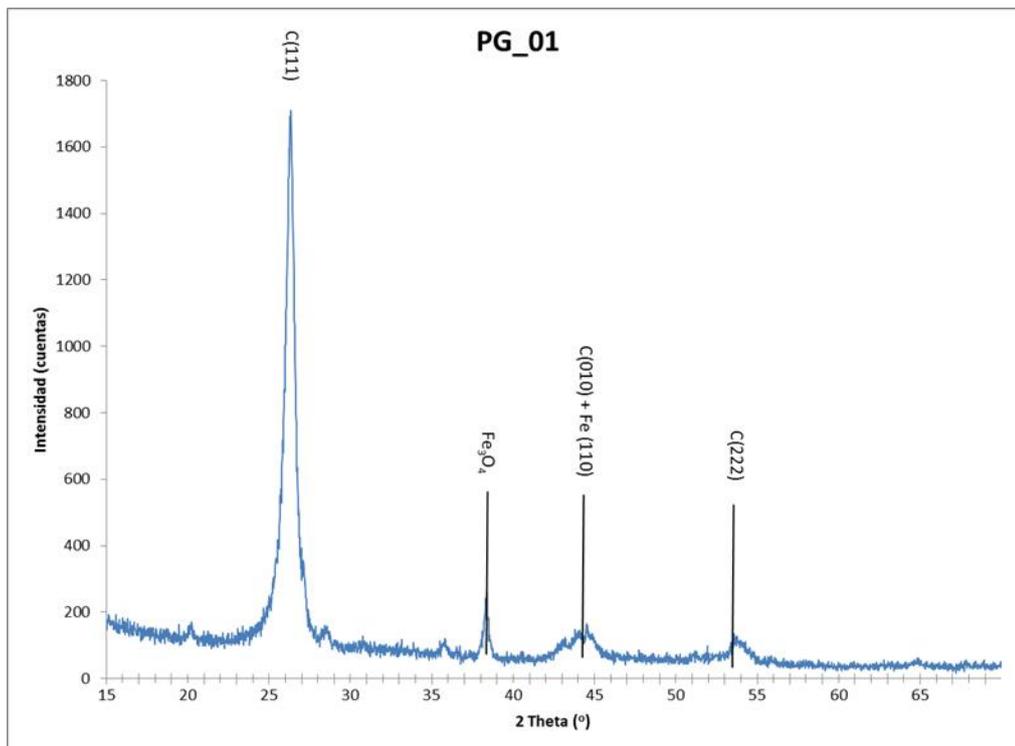


Figura 35: Difracción de rayos x de CNTs crecidos sobre tubos de cuarzo (PG\_01)

Se aprecian claramente los picos de difracción característicos del Carbono con estructura hexagonal a  $2\theta=26.611$ ,  $2\theta=43.455$ ,  $2\theta=46.322$  y  $2\theta=54.812$  que podemos comprobar con los datos extraídos del programa PCPDFWIN:

75-2078		Wavelength= 1.54060				
C		$2\theta$	Int	h	k	l
Graphite		26.611	999*	1	1	1
		43.455	113	0	1	0
		46.322	72	1	1	0
		54.812	50	2	2	2
		56.677	40	1	1	2
		63.677	14	2	2	1
		77.697	32	1	1	0
		80.739	10	2	3	2
		83.849	49	1	2	0
		87.329	7	3	3	3

Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	1/ICor.: 2.32	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)			
Ref: Lipson, H., Stokes, A.R., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 181, 101 (1942)			
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R $\bar{3}m$ (166)		
a: 3.635	b:	c:	A: C: 1.0000
$\alpha$ : 39.490	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2 mp:
Ref: Ibid.			
Dx: 2.281	Dm:	ICSD #: 031829	

Figura 36: Datos teóricos obtenidos con PCPDFWIN sobre el Carbono (Ficha 75-2078)



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.1 Síntesis de nanotubos de carbono

Por otro lado, y basado en experimentos realizados por Reza Abbaslou, Ahmad Tavasoli y Ajay K. Dalai<sup>(36)</sup>, se determina que el pico de difracción presente en torno a 37-38 se corresponde con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

El pequeño pico de difracción presente en  $2\theta=44.673$  se corresponde con el del hierro, como puede comprobarse en la ficha obtenida en el PCPDFWIN mostrada en la Figura 37.

06-0696		Wavelength= 1.54056				
Fe		$2\theta$	Int	h	k	l
Iron		44.673	100	1	1	0
		65.021	20	2	0	0
		82.333	30	2	1	1
Iron, syn		98.945	10	2	2	0
		116.385	12	3	1	0
		137.136	6	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Corr.:				
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3 (1955)						
Sys.: Cubic		S.G.: Im3m (229)				
a: 2.8664	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 7.875	Dm:	SS/POM: F $\phi$ = 225(.0044 . 6)				

Figura 37: Datos teóricos obtenidos con PCPDFWIN sobre el Hierro (Ficha 06-0696)

#### b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 38 y Figura 39 se muestran las micrografías de la muestra PG01 a bajos aumentos.

En primer lugar se muestran unas imágenes con pocos aumentos para visualizar la estructura donde se encuentran los CNTs (Figura 38). Puede ya intuirse una alta densidad de nanotubos por la elevada alineación durante la etapa de crecimiento de los CNTs. Nos centramos además en una zona cercana al borde de la estructura (Figura 39).

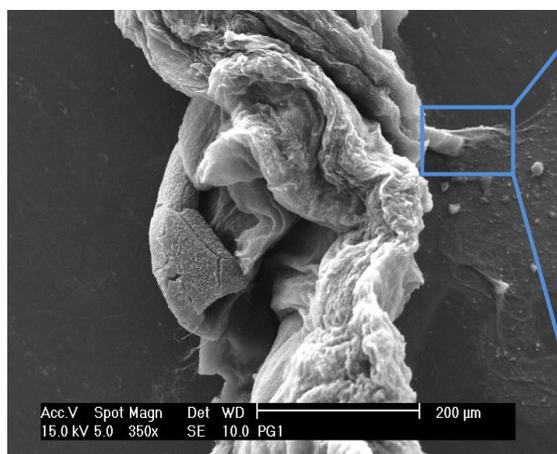


Figura 38: : Micrografía 350x de PG\_01

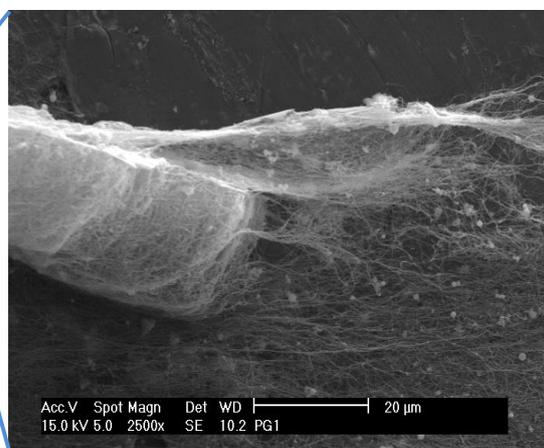


Figura 39: Micrografía 2500x de PG\_01



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.1 Síntesis de nanotubos de carbono

Al incrementar los aumentos, se corrobora la muy elevada densidad de nanotubos de carbono presente. Este hecho garantiza que la síntesis ha sido exitosa en cuanto a la obtención de estructuras de nanotubos. Pero además, estos tienen un diámetro reducido y una longitud muy elevada, como puede observarse en Figura 40 y Figura 41. La elevada relación diámetro/longitud implica que se han conseguido condiciones de síntesis de nanotubos de carbono satisfactorias.

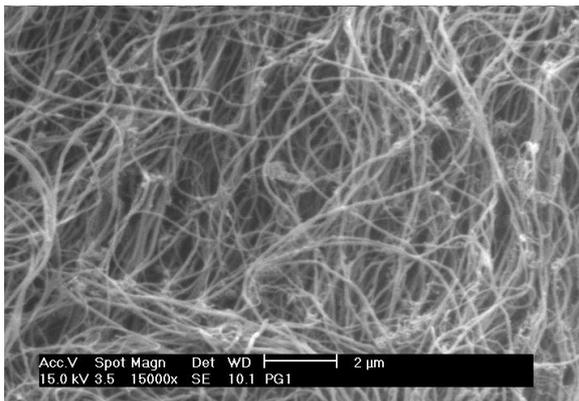


Figura 40: Micrografía 15000x de PG\_01

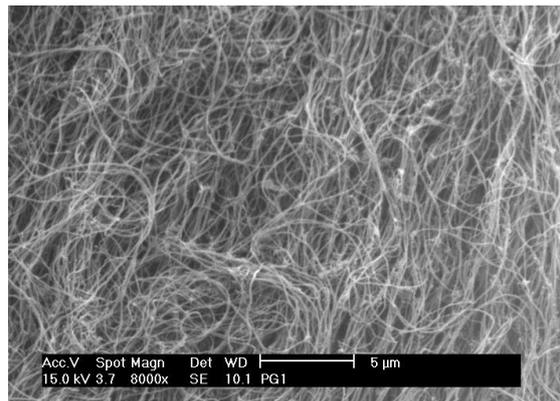


Figura 41: Micrografía 8000x de PG\_01

En la Figura 42 y Figura 43 se observa perfectamente el crecimiento en forma de pared obtenido. Al llevar a cabo un análisis retrodisperso (BSE) se observa como en la zona superior del “muro” de CNTs se encuentra una zona mucho más brillante, la cual podría tratarse del hierro que apoyaría la teoría del modelo de crecimiento según el mecanismo de Baker y Harris.

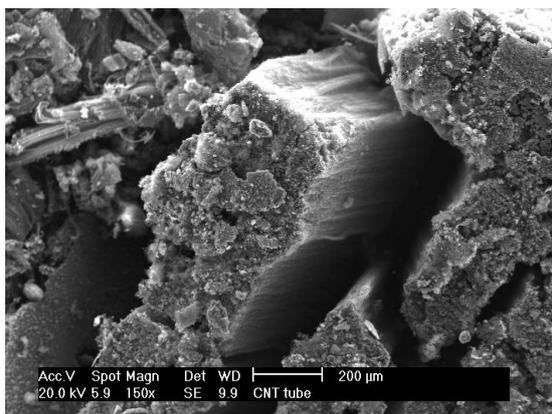


Figura 42: Micrografía 15000x de PG\_01

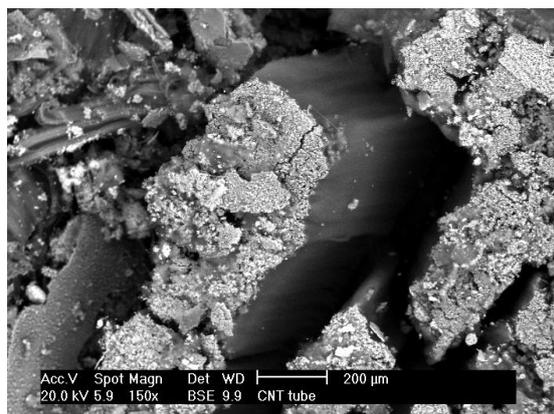


Figura 43: Micrografía 8000x de PG\_01

Dichas partículas brillantes, se analizaron con un análisis semicuantitativo.

Se aprecia la presencia del C,O, Fe y Si (procedente del TEOS).

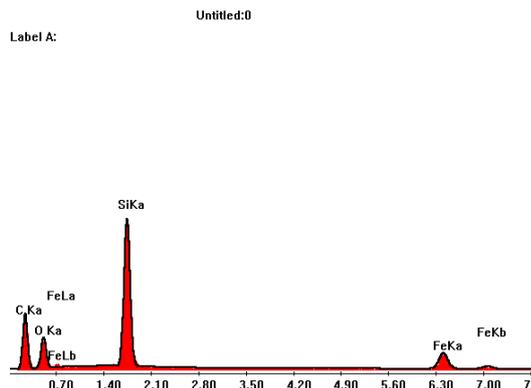


Figura 44: Espectro de análisis semicuantitativo de PG\_01 en zona brillante

### 6.1.2 CNTs crecidos sobre tubo pequeño de cuarzo (PG\_02)

Además del crecimiento de nanotubos en el propio tubo de cuarzo, se introdujeron piezas de cuarzo en el interior del horno para poder caracterizar el crecimiento de nanotubos.

Dado que estas muestras se obtuvieron en el mismo experimento que anteriormente, la composición química obtenida en un análisis por difracción de rayos x es idéntica a la obtenida para PG\_01. Por ello, lo que se llevó a cabo fue una caracterización por SEM.

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se muestran en primer lugar unas micrografías a pocos aumentos (500x) de una misma zona, donde se aprecia claramente el sentido y dirección de crecimiento de los nanotubos, y la alta densidad de los mismos. La Figura 45(BSE) indica diferencias en la composición química entre las zonas brillantes y las oscuras, mientras que en la Figura 46(SE) se aprecia una diferente morfología.

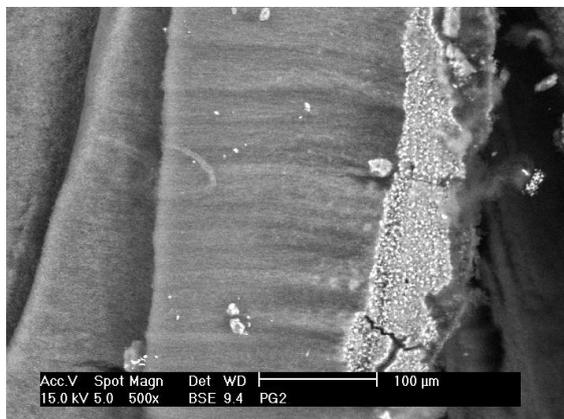


Figura 45: Micrografía BSE a 500x de PG\_02

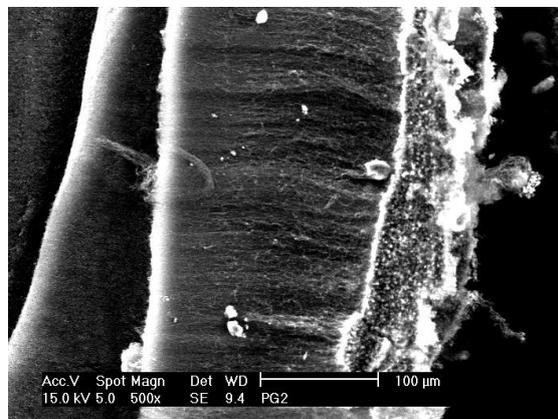


Figura 46: Micrografía SE a 500x de PG\_02



En la Figura 47 y Figura 48 se observa un comportamiento similar, con zonas de composición química muy diferentes en uno de los extremos.

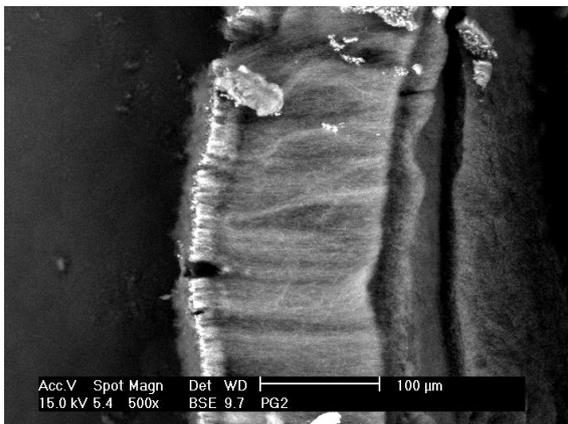


Figura 47: Micrografía a 500x de PG\_02

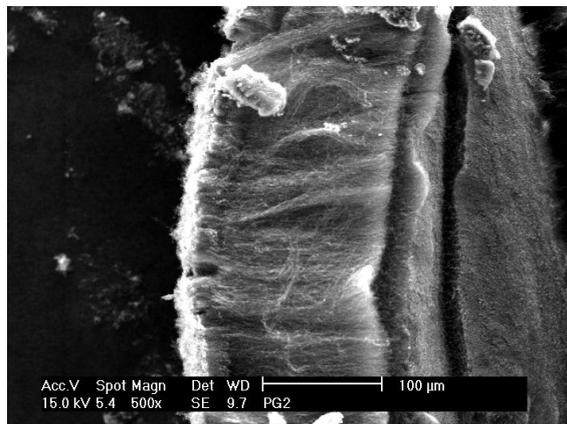


Figura 48: Micrografía a 500x de PG\_02

En la Figura 49 y Figura 50 se muestra una zona determinada donde el crecimiento de nanotubos ha sido satisfactorio.

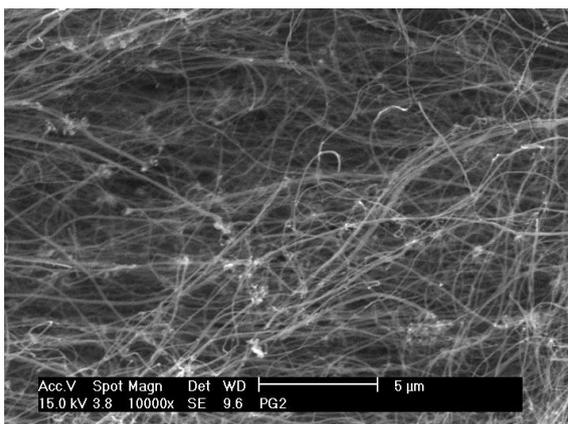


Figura 49: Micrografía a 1000x de PG\_02

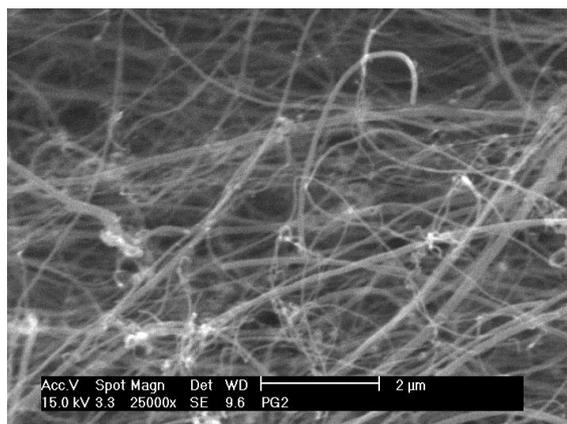


Figura 50: Micrografía a 25000x de PG\_02

### 6.1.3 CNTs crecidos sobre zona brillante tubo pequeño de cuarzo (PG\_03)

En la misma porción de tubo pequeño de cuarzo analizada anteriormente, se descubrió una zona que poseía un característico color brillante, luego se decidió someter el material crecido sobre dicha zona a un análisis SEM.

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Tras el análisis SEM, se comprueba que sigue existiendo una densa red de nanotubos de carbono, de diámetros algo menores que en los estudios anteriores.

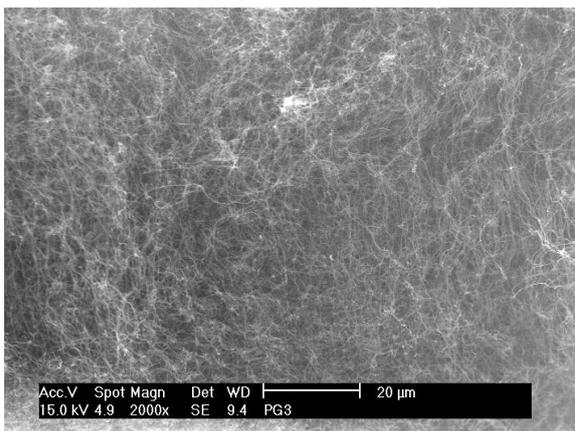


Figura 51: Micrografía a 2000x de PG\_03

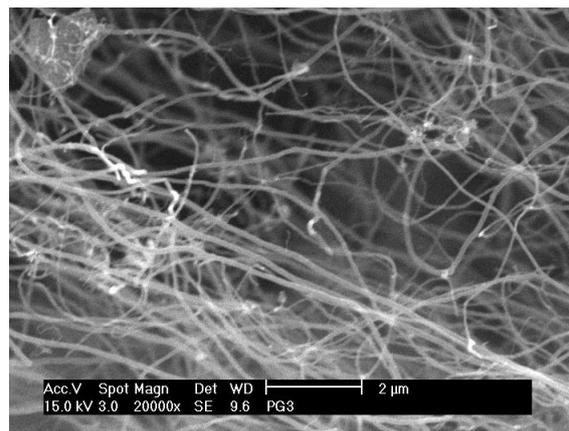


Figura 52: Micrografía a 20000x de PG\_03

### 6.1.4 CNTs crecidos sobre previos CNTs (PG\_04)

Con objeto de ampliar el campo de estudio, se decidió llevar a cabo una síntesis de nanotubos de carbono sobre previos CNTs sintetizados en el laboratorio. El objetivo era estudiar el método y calidad del crecimiento de dichos nanotubos.

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se muestran a continuación las diferentes micrografías obtenidas. En primer lugar, dos muestras a muy pocos aumentos en las que se aprecian claramente la alineación de los nanotubos

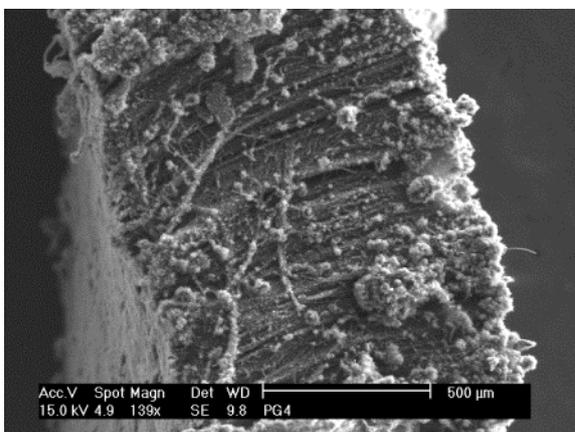


Figura 53: Micrografía a 139x de PG\_04

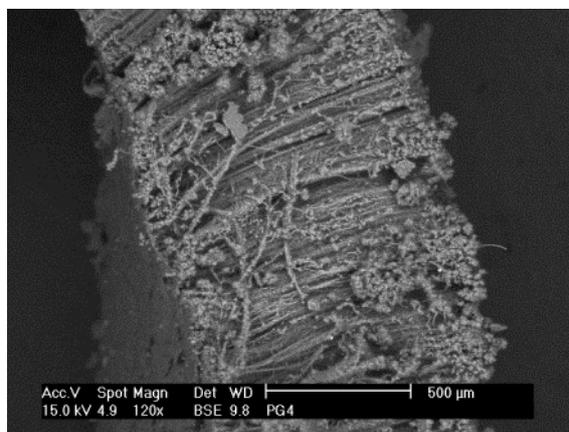


Figura 54: Micrografía a 120x de PG\_04

En la Figura 55 y Figura 56 se aprecian dos zonas muy diferenciadas de crecimiento de nanotubos. No se puede garantizar que el crecimiento de los nuevos nanotubos se haya desarrollado alineado y a continuación de la anterior estructura de CNTs, pero sería un comportamiento deseado y satisfactorio.



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.1 Síntesis de nanotubos de carbono

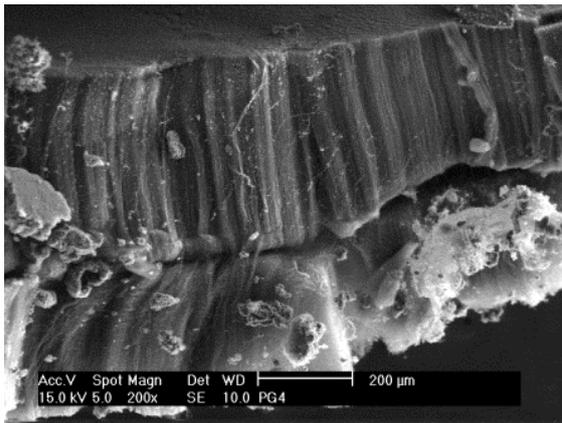


Figura 55: Micrografía a 800x de PG\_04

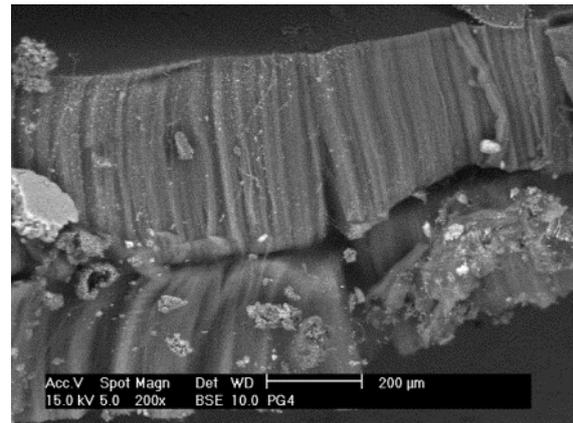


Figura 56: Micrografía a 250x de PG\_04

Se observa un comportamiento similar en la Figura 57 y Figura 58.

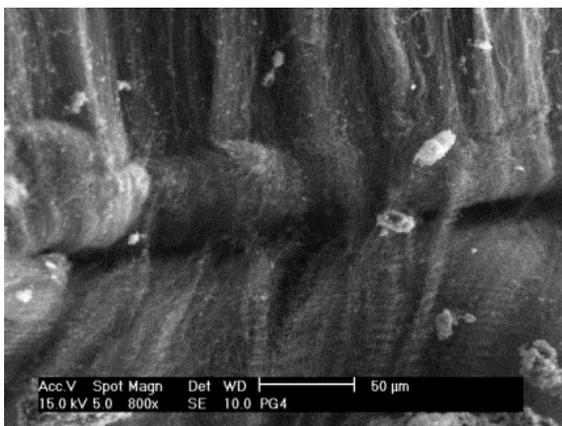


Figura 57: Micrografía a 200x de PG\_04

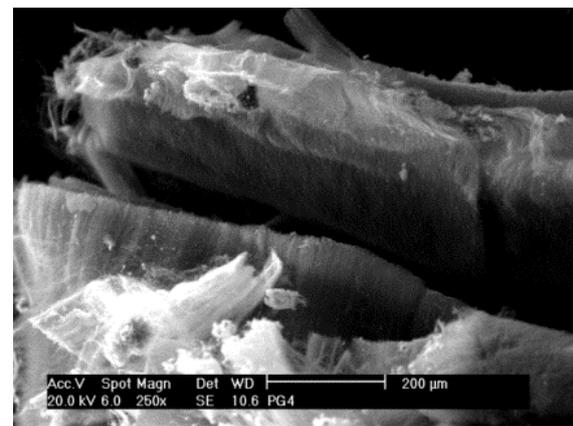


Figura 58: Micrografía a 250x de PG\_04

Se muestra en la Figura 59 una micrografía a altos aumentos de la muestra, en la que se aprecian la red de nanotubos conseguida. Se observa una elevada alineación en la dirección perpendicular al sustrato de crecimiento, además de nanotubos de diámetro homogéneo.

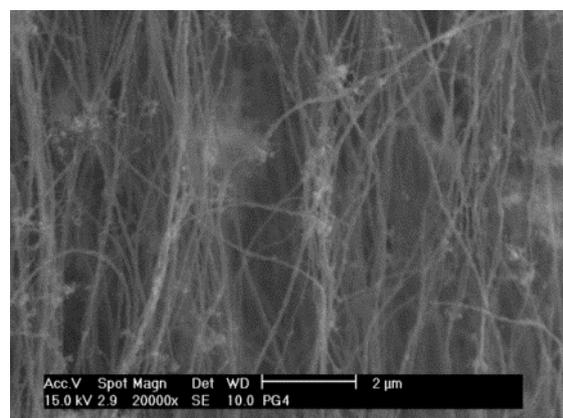


Figura 59: Micrografía a 20000x de PG\_04



### 6.1.5 CNTs crecidos sobre sustrato cerámico (brick)

Las excelentes propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono les convierten en un excelente posible refuerzo para compuestos cerámicos. En este caso se eligió como sustrato cerámico trozos de ladrillo común a los que se sometió en primer lugar al tratamiento superficial con TEOS.

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 60 y Figura 61 se puede observar claramente como los nanotubos comienzan a crecer de manera vertical desde la superficie plana inferior. Un análisis más profundo de las muestras quizá permitiera establecer el tipo de crecimiento que presentan los CNTs (Mecanismo de Baker y Harris o Modelo de referencia de crecimiento).

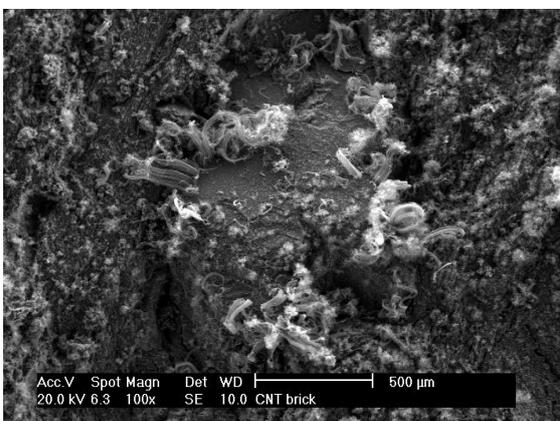


Figura 60: Micrografía a 100x de brick

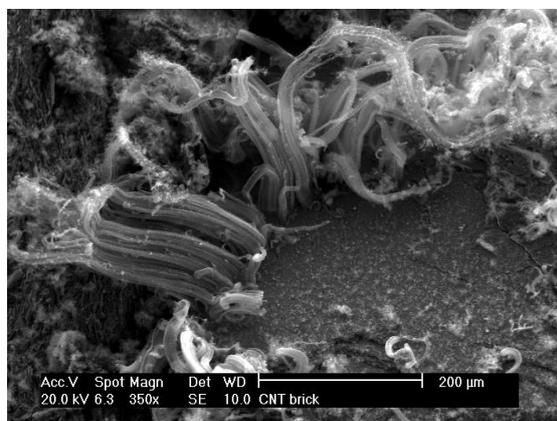


Figura 61: Micrografía a 350x de brick

En la Figura 64 y Figura 65 se muestra un detalle de una región donde se aprecia perfectamente la alineación y dirección del crecimiento de los nanotubos.

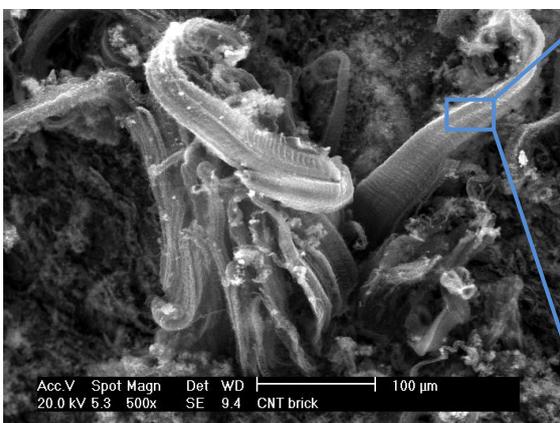


Figura 62: Micrografía a 800x de brick

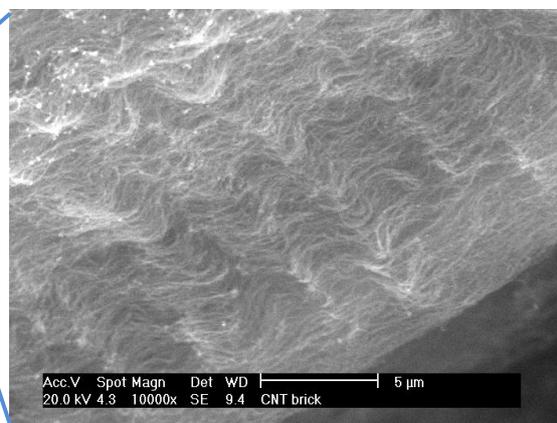


Figura 63: Micrografía a 2500x de brick

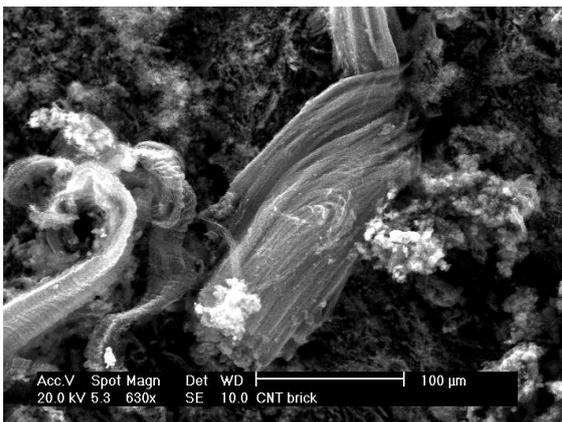


Figura 64: Micrografía a 630x de brick

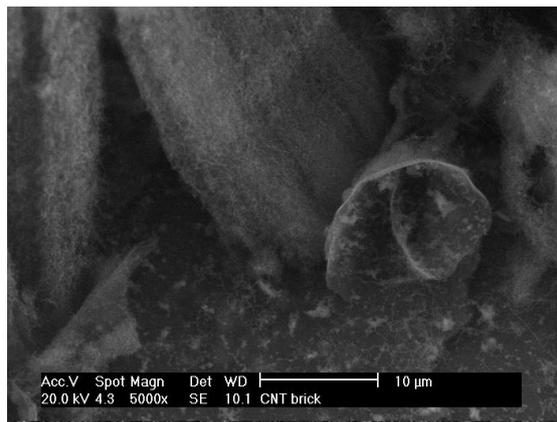


Figura 65: Micrografía a 5000x de brick

En la Figura 64 se aprecian zonas más brillantes que no presentan la típica estructura de los CNTs. Con objeto de una caracterización básica de dichas zonas se realizó un análisis semicuantitativo de dichas zonas blancas, obteniéndose el espectro de análisis semicuantitativo que se muestra en la Figura 66 y Figura 67.

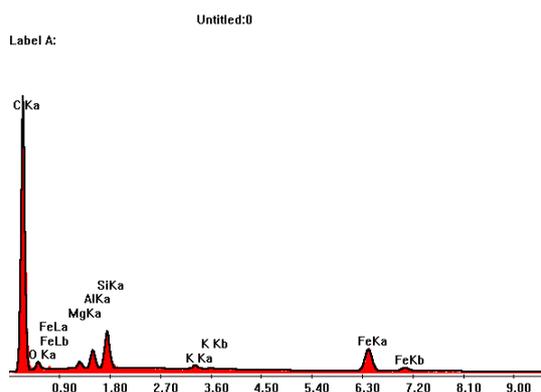


Figura 66: Espectro de análisis semicuantitativo de brick-1

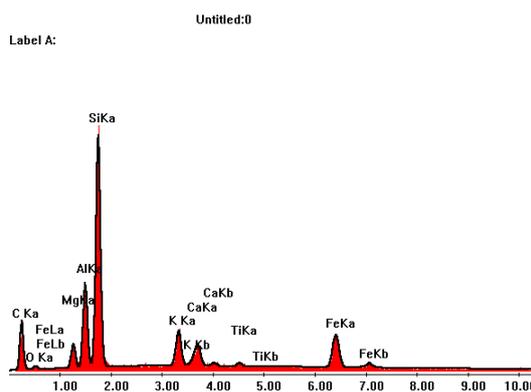


Figura 67: Espectro de análisis semicuantitativo de brick-1

Se observa la presencia obvia de Carbono además de Fe y Si. El resto de componentes (Mg, Al, K, Ti) probablemente sean debidos a la propia composición del ladrillo.

### 6.1.6 CNTs crecidos sobre fibra de carbono

Se introdujeron en el horno varios fragmentos de fibras de carbono para poder así caracterizar el crecimiento de CNTs sobre ellas.

Uno de los problemas que presenta el crecimiento de CNTs sobre fibra de carbono es que el catalizador (Fe en nuestro caso) puede debilitar la fibra de carbono. Por ello el tratamiento con TEOS puede significar una gran ventaja ya que la película de SiO<sub>2</sub> que se forma puede actuar como una capa protectora.

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

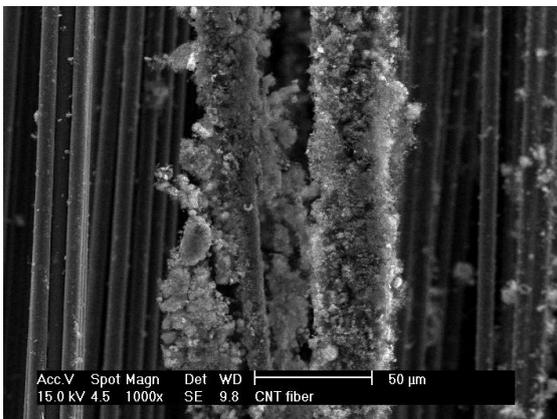


Figura 68: Micrografía a 1000x de fibra de C

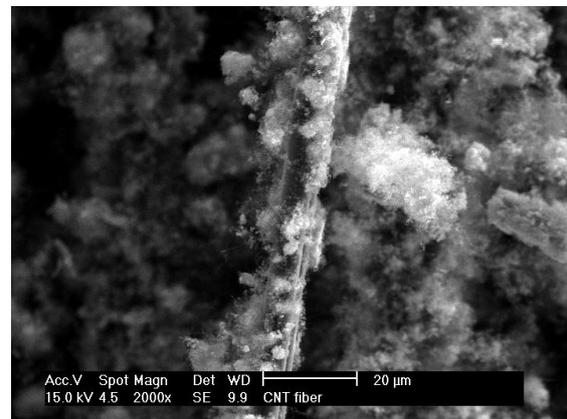


Figura 69: Micrografía a 2000x de fibra de C

Se observa el crecimiento de estructuras nanométricas de nanotubos de carbono alrededor de la fibra de carbono. Sin embargo, como puede observarse en la Figura 68 y Figura 69 éstas no presentan un orden claro de crecimiento (tal y como se corrobora en la Figura 70 y Figura 71, a mayores aumentos).

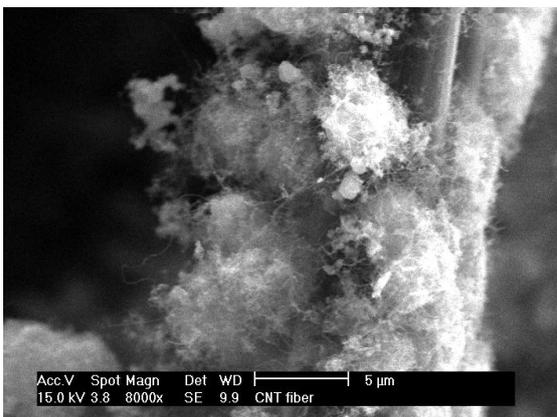


Figura 70: Micrografía a 8000x de fibra de C

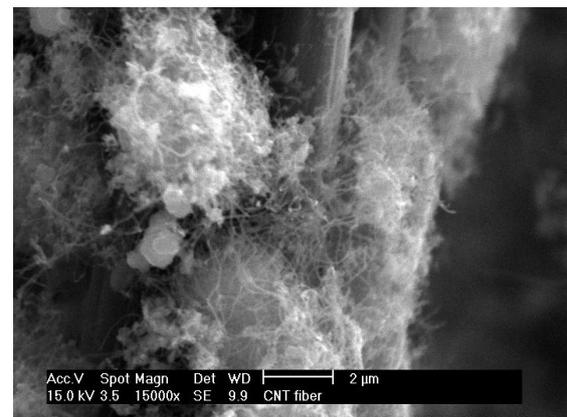


Figura 71: Micrografía a 15000x de fibra de C



## 6.2 Tratamiento con ácido nítrico de CNTs obtenidos en laboratorio (PG\_01)

Las propiedades superficiales de los CNTs pueden ser modificadas mediante diferentes tratamientos con ácido. Este procedimiento puede romper los tubos en las imperfecciones e introducir grupos funcionales en la superficie de los CNTs, los cuales constituyen puntos de anclaje para otras partículas, ZnO en nuestro caso.

El procedimiento seguido fue el tratamiento con ácido nítrico, tal como se detalla en el apartado 5.1.2.

### a) Rayos X

Al someter la muestra al proceso de difracción de rayos x se obtiene el siguiente diagrama:

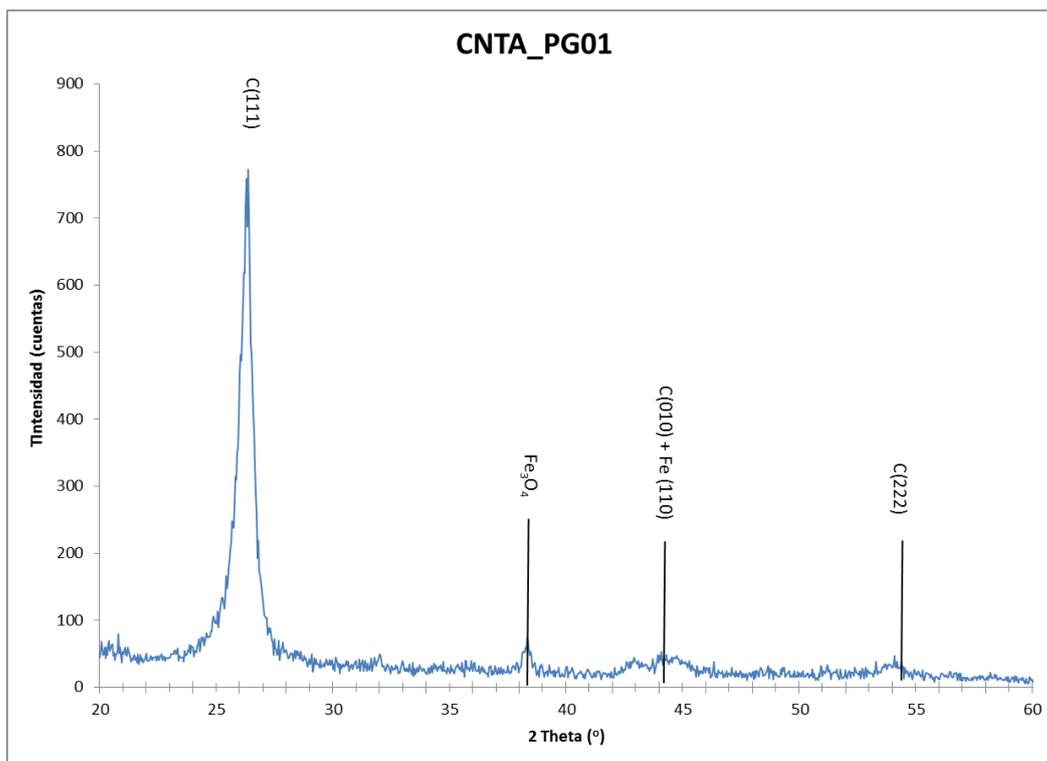


Figura 72: Difracción de rayos x de CNT's tratados con ácido nítrico

Se observa un patrón de difracción muy similar al caso de CNT sin tratamiento superficial, ya que en la estructura u ordenamiento atómico en los CNTs no se ha modificado durante el tratamiento superficial. Podemos observar en la Figura 73 una comparación entre ambos diagramas de difracción



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.2 Tratamiento con ácido nítrico de CNTs obtenidos en laboratorio

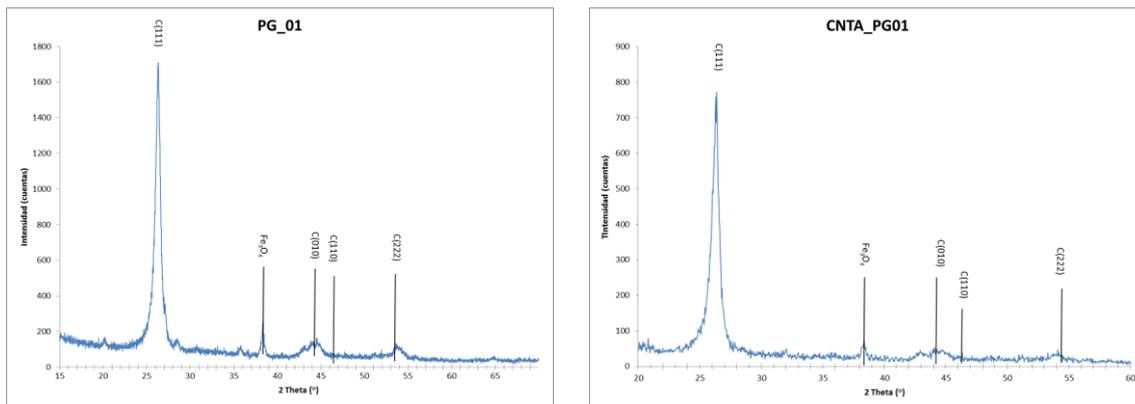


Figura 73: Difracción de rayos x de CNTs (izquierda) y CNTs tratados con ácido nítrico (derecha)

#### b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los resultados obtenidos tras un análisis en SEM de las muestras de nanotubos de carbono se muestran a continuación.

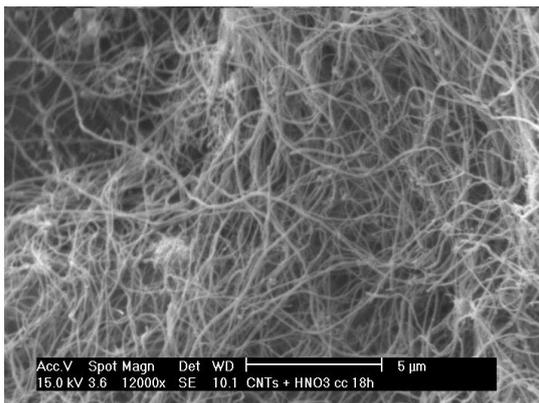


Figura 74: Micrografía 12000x de CNTs tratados

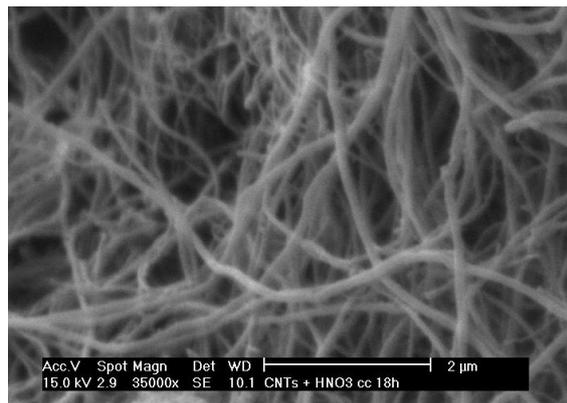


Figura 75: Micrografía 35000x de CNTs tratados

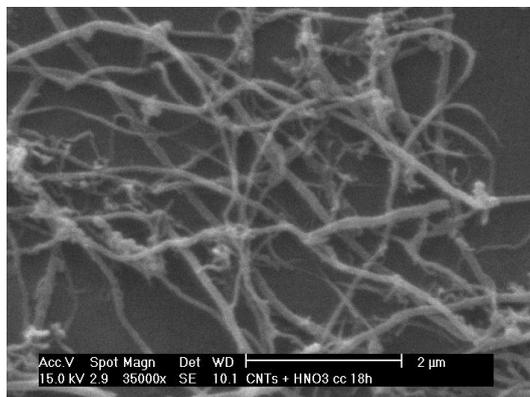


Figura 76: Micrografía 35000x de CNTs tratados



## **6.2 Tratamiento con ácido nítrico de CNTs obtenidos en laboratorio**

Puede observarse como las estructuras de nanotubos de carbono siguen teniendo una gran longitud. Sin embargo, y dado el correcto seguimiento de los pasos necesarios para el tratamiento de nanotubos de carbono, es de esperar una rotura de los tubos en las imperfecciones de los mismos si observáramos exactamente la misma zona antes y después del tratamiento.

La densidad de nanotubos sigue siendo muy elevada, lo cual favoreció la caracterización de los mismos en el proceso hidrotérmico al que fueron sometidos posteriormente.



## 6.3 Híbrido de nanotubos de carbono tratados con ácido nítrico + Óxido de Zinc por método Hidrotérmico

Para una adecuada caracterización del método hidrotérmico en diferentes condiciones, el vaso hidrotérmico fue sometido a 3 experimentos diferentes de 12 horas, 6 horas y 3 horas.

### 6.3.1 Híbrido CNT\_emp+ ZnO, por método hidrotérmico a 12 horas

En primer lugar se decidió experimentar utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple proporcionados por una empresa (IMDEA).

En la Figura 77 se muestra el patrón de difracción de los CNTs.

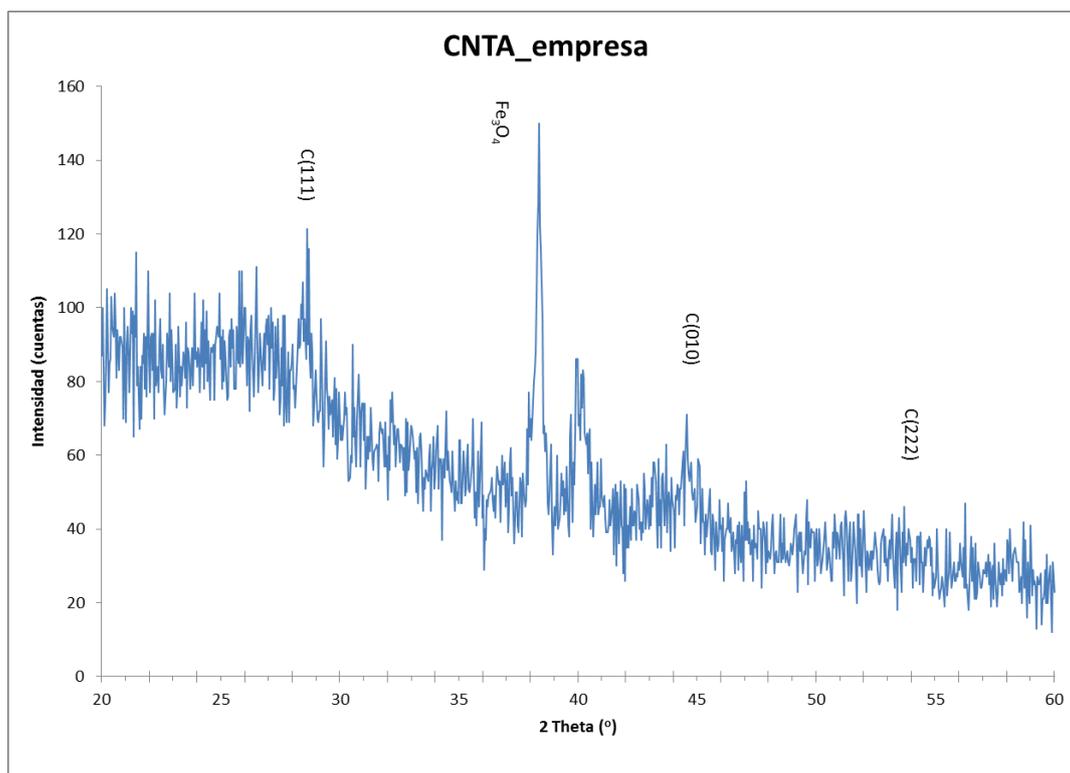


Figura 77: Rayos x de CNT de pared múltiple

Puede observarse un comportamiento muy amorfo consecuencia del tamaño nanométrico de los CNTs de pared múltiple. Sin embargo, la indudable calidad de los nanotubos proporcionados por una empresa puntera en el sector nos impulsó a llevar a cabo un tratamiento con ácido nítrico para su posterior procesamiento hidrotérmico.



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

#### a) Tratamiento CNT emp con ácido nítrico

El procedimiento experimental seguido para el tratamiento de los CNTs proporcionados por IMDEA con ácido nítrico está detallado en el apartado 5.1.2.b.

#### b) Obtención del ZnO + CNTs por método hidrotérmico 12 horas

En primer lugar se preparó una disolución **0,05 M** de óxido de zinc con nanotubos obtenidos de la empresa (CNTA\_emp). Dicha disolución fue introducida en el contenedor hidrotérmico (tras 15 minutos de ultrasonidos) e introducida en el horno a una temperatura de **180°C** durante **12 horas**. El proceso detallado se localiza en el apartado 5.1.3.b.

#### c) Rayos x

Se analizaron las muestras mediante difracción de rayos x (DRX), obteniendo el siguiente patrón de difracción:

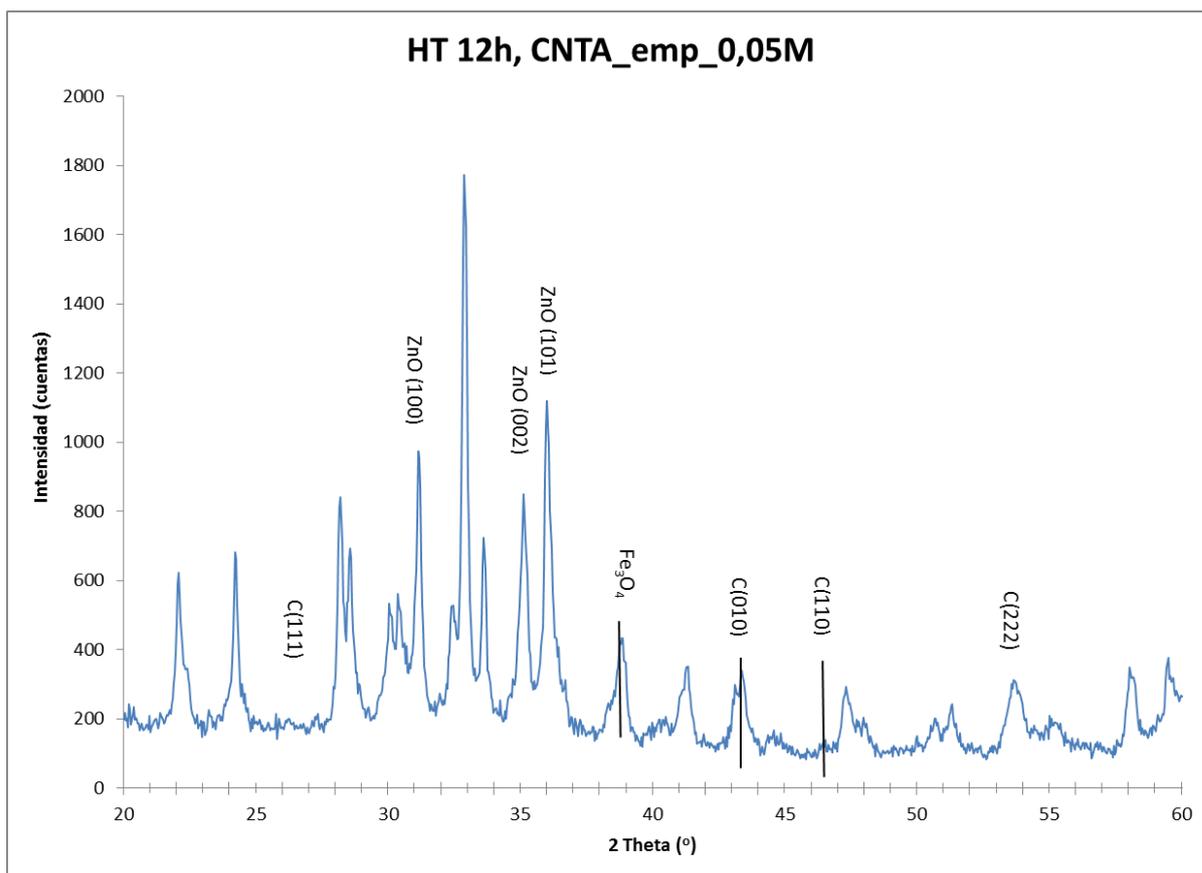


Figura 78: Rayos x Método hidrotérmico 12 horas con CNT multiwall



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

Como ya sucedió en el análisis por difracción de rayos x de las muestras de nanotubos de carbón de la empresa, los resultados obtenidos muestran un comportamiento que no se corresponde con el esperado, con innumerables picos de difracción no asignables. Sin embargo éstos se indexan según las fichas de difracción obtenidas en PCPDFWIN.

#### d) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Pese al comportamiento irregular obtenido en el análisis con rayos X, se sometieron las muestras a una caracterización SEM, obteniendo en este caso conclusiones muy interesantes.

En la Figura 79 y Figura 81 se aprecia claramente cómo aglomerados de ZnO (de color más claro) se han adherido a lo largo de los nanotubos de carbono. Esto demuestra la efectividad del tratamiento con ácido nítrico y el método hidrotérmico, con el cual hemos obtenido el híbrido de CNT + ZnO deseado. La Figura 80 y Figura 82 corresponden a las mismas zonas de antes con un mayores aumentos (35000x).

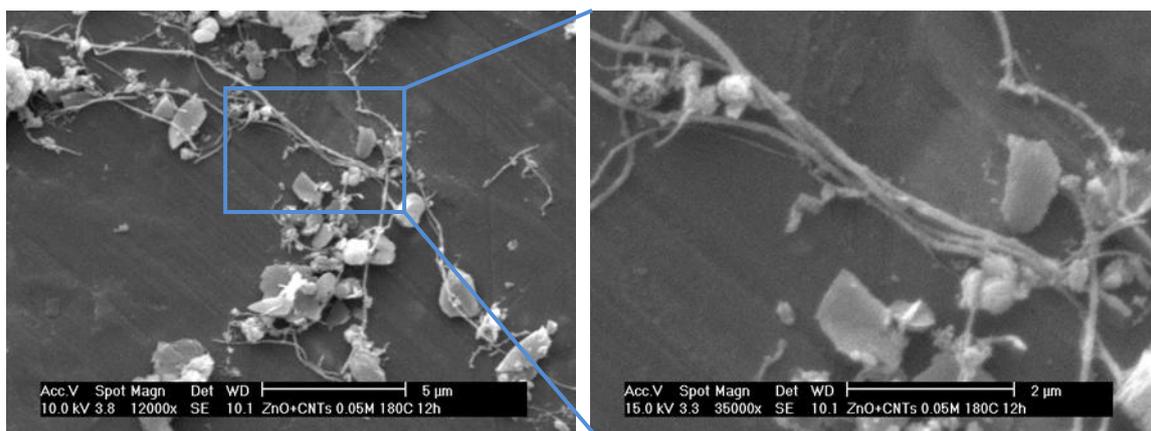


Figura 79: Micrografía 6500x de HT\_12h, CNTA\_emp

Figura 80: Micrografía 35000x de HT\_12h, CNTA\_emp

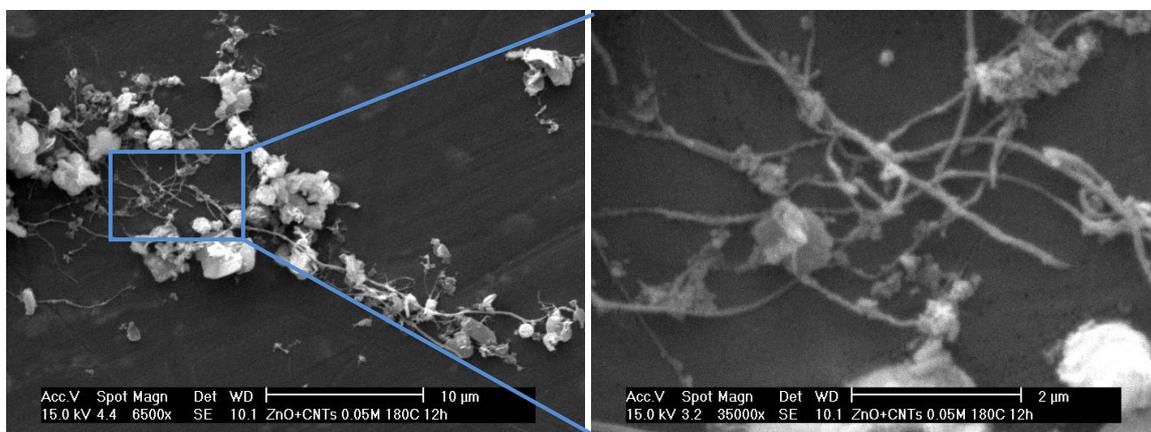


Figura 81: Micrografía 12000x de HT\_12h, CNTA\_emp

Figura 82: Micrografía 35000x de HT\_12h, CNTA\_emp



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

Se muestran a continuación detalles de la morfología obtenida a 35000x.



Figura 83: Micrografía 35000x de HT\_12horas, CNTA\_emp

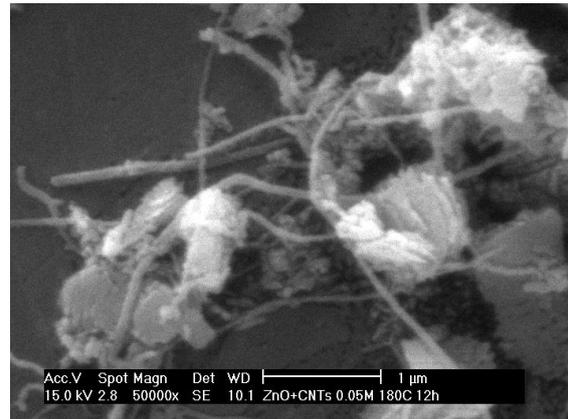


Figura 84: Micrografía 35000x de HT\_12 horas, CNTA\_emp

Al analizar otra zona de la muestra, nos encontramos con la curiosa morfología mostrada en la Figura 85 y Figura 86. En ellas se observa como el ZnO ha formado gran cantidad de plaquetas de un tamaño bastante considerable en comparación con el diámetro de los nanotubos.

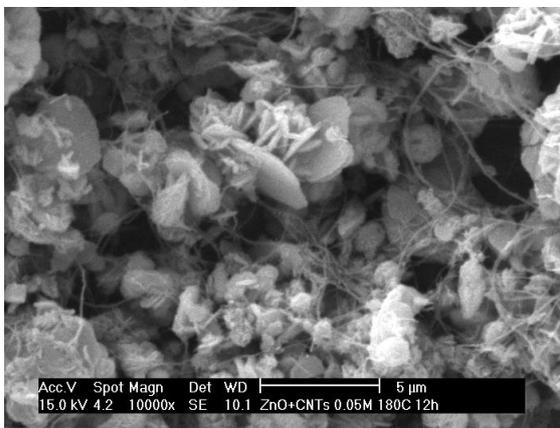


Figura 85: Micrografía 10000x de HT\_12h, CNTA\_emp

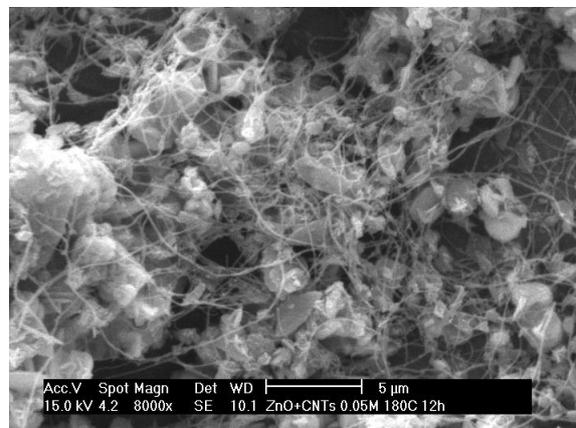


Figura 86: Micrografía 8000x de HT\_12h, CNTA\_emp

Por tanto, las imágenes obtenidas en SEM nos aportaron pruebas de que el procedimiento se estaba realizando correctamente. Lo más importante es que hemos podido corroborar la adherencia de las partículas de ZnO a los nanotubos, lo cual era uno de los principales objetivos que se perseguían. Sin embargo, y basados en las imágenes de SEM, se dedujo que la cantidad de ZnO era demasiado elevada, lo que implicaba el crecimiento de formaciones demasiado grandes (en forma más esférica como en la Figura 82 o en forma de placa como en la Figura 85).



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

Por todos estos motivos, en los siguientes experimentos se decidió utilizar los nanotubos de carbono sintetizados en el laboratorio (PG\_01) y reducir la molaridad de la mezcla CNT-ZnO de 0,05M a 0,001M, para evitar así la aglomeración excesiva de ZnO.

#### e) Análisis fotocatalítico

Para llevar a cabo un análisis fotocatalítico, se añadieron a 600ml de agua destilada 5ml de azul de metileno y 0,005g de CNTs+ZnO sometidos al método hidrotérmico durante 12 horas. Dicha disolución estuvo expuesta durante 5 horas a una lámpara de UV para comprobar si el compuesto obtenido por el método hidrotérmico ejercería como fotocatalizador del azul de metileno (MB) presente en la disolución.

Las muestras obtenidas tras las 5 horas de análisis se muestran en la Figura 87.



Figura 87: Muestras obtenidas tras exposición de 5 horas en lámpara UV

Se aprecia muy claramente como el tono azul del principio (característico de una disolución con MB) va degradándose poco a poco hasta volverse casi transparente. Por tanto podemos deducir, en base a un simple análisis visual de las muestras, que efectivamente el compuesto de CNTs y ZnO obtenido por método hidrotérmico ha ejercido como fotocatalizador de la reacción de descomposición del azul de metileno.



Figura 88: Detalle de la muestra inicial y final (tras 5 horas de UV)



### Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

Para un análisis más preciso de la actividad fotocatalítica de las muestras, se examinaron las mismas con un espectrómetro. Los datos obtenidos por dicho programa se muestran a continuación en forma de gráfico:

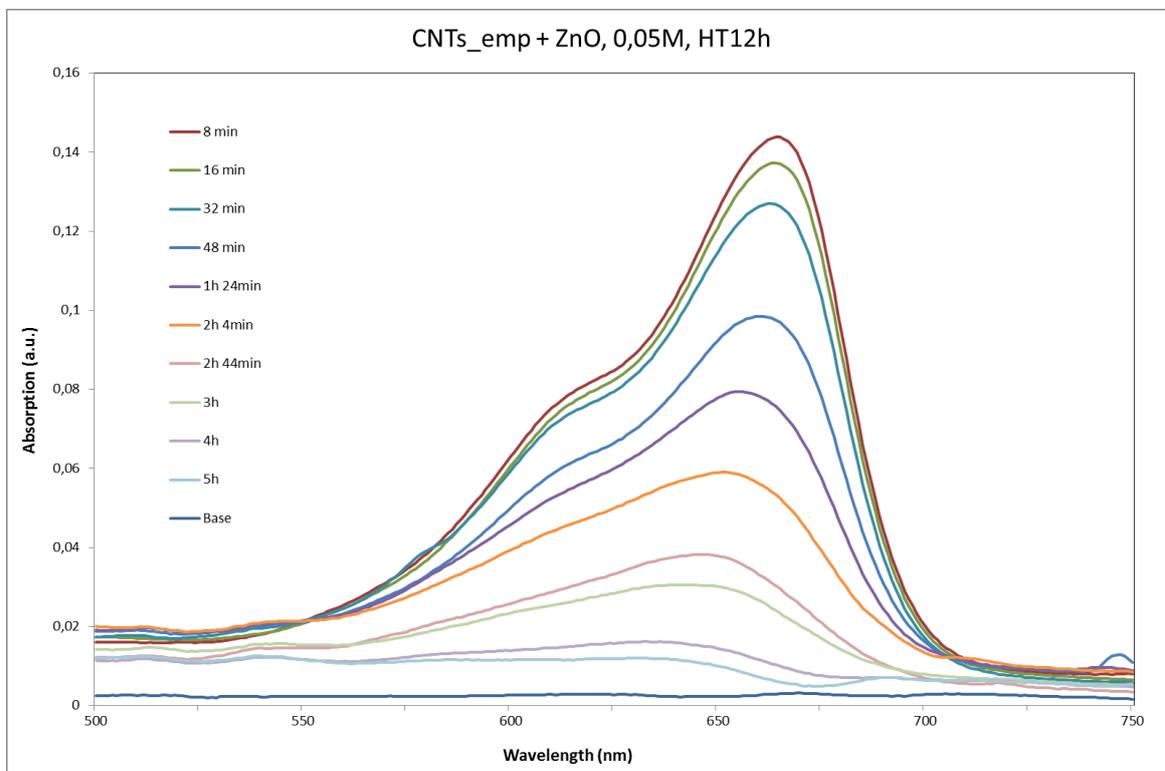


Figura 89: Gráfico de absorción frente a longitud de onda de la muestra CNT\_emp+ZnO, 0,05M, HT12h

Se aprecia claramente como la absorción va reduciéndose a medida que el tiempo de exposición aumenta, lo cual indica que efectivamente el compuesto de CNTs y ZnO sintetizado por método hidrotérmico ejerce como fotocatalizador de la reacción.

En la Figura 90 se ha representado la eficiencia fotocatalítica en % de la muestra para la descomposición del MB. Se puede apreciar como dicha eficiencia sigue un comportamiento relativamente lineal, hasta conseguir la prácticamente total descomposición del MB.



Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO  
**6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico**

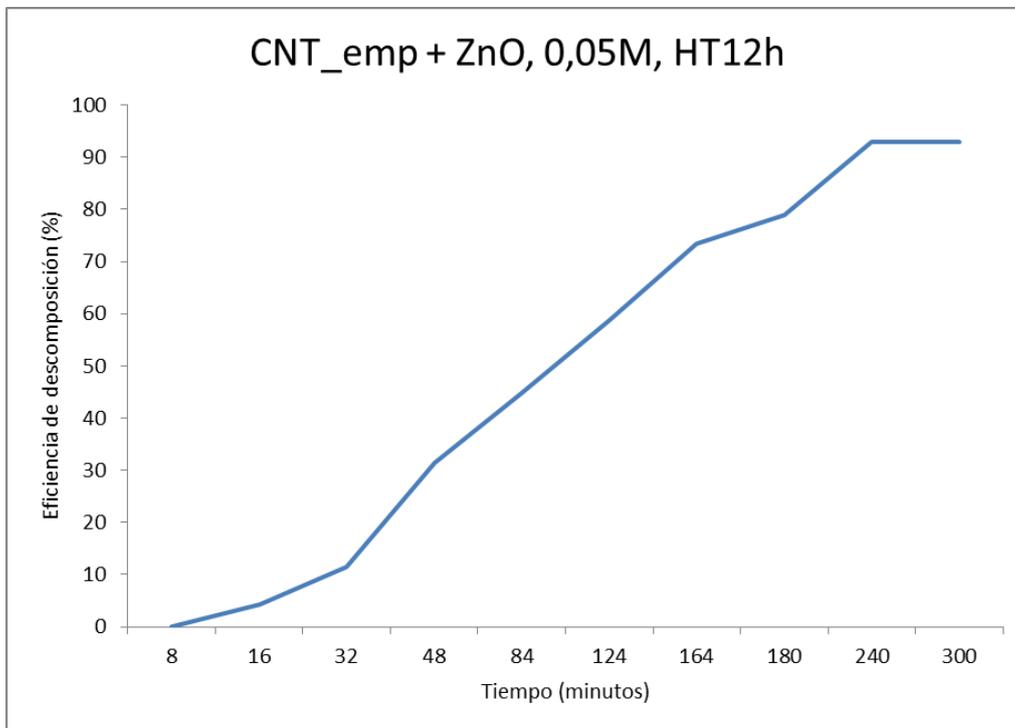


Figura 90: Eficiencia fotocatalítica de la muestra CNT\_emp+ZnO, 0,05M, HT12h por descomposición de MB



### 6.3.2 Híbrido CNT\_PG01+ ZnO, por método hidrotérmico a 12 horas

En este caso se usaron CNTs sintetizados en el laboratorio mediante el método de spray pirólisis (PG\_01), cuyo comportamiento en rayos x se vuelve a mostrar a continuación:

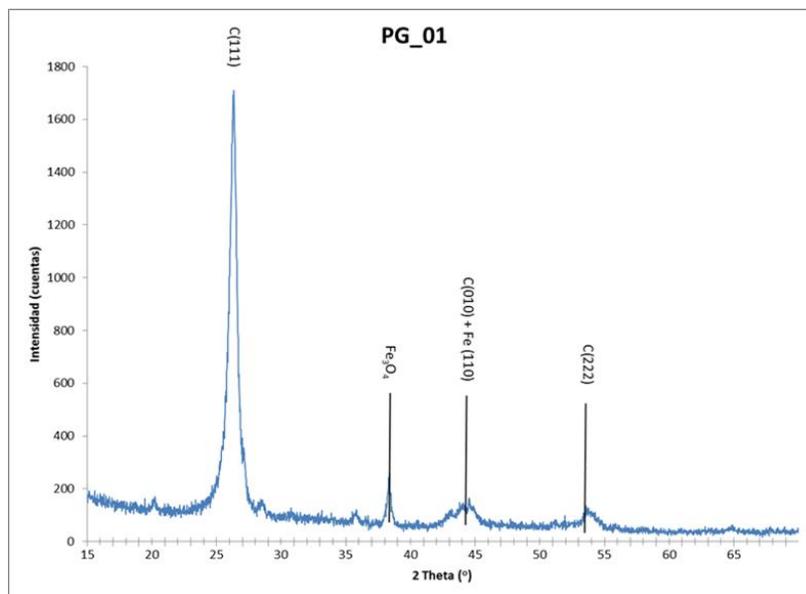


Figura 91: Difracción de rayos x de CNT obtenidos en laboratorio (PG\_01)

Además, se observó en SEM que el porcentaje de Óxido de Zinc era muy elevado en proporción a CNT, luego se redujo la molaridad de 0,05M a 0,001M en la mezcla CNT+ZnO.

#### a) Tratamiento CNT PG01 con ácido nítrico

El procedimiento experimental seguido para el tratamiento de los CNTs PG\_01 sintetizados en el laboratorio con ácido nítrico está detallado en el apartado 5.1.2.b.

#### b) Obtención del ZnO + CNTs por método hidrotérmico 12 horas

Para empezar se preparó una disolución **0,001 M** de óxido de zinc con nanotubos sintetizados en el laboratorio (PG\_01). Dicha disolución fue introducida en el contenedor hidrotérmico (tras 15 minutos de ultrasonidos) e introducida en el horno a una temperatura de **180°C** durante **12 horas**. El proceso detallado se localiza en el apartado 5.1.3.b.



### Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

#### c) Rayos x

Se analizaron las muestras mediante difracción de rayos x (DRX), obteniendo el siguiente diagrama:

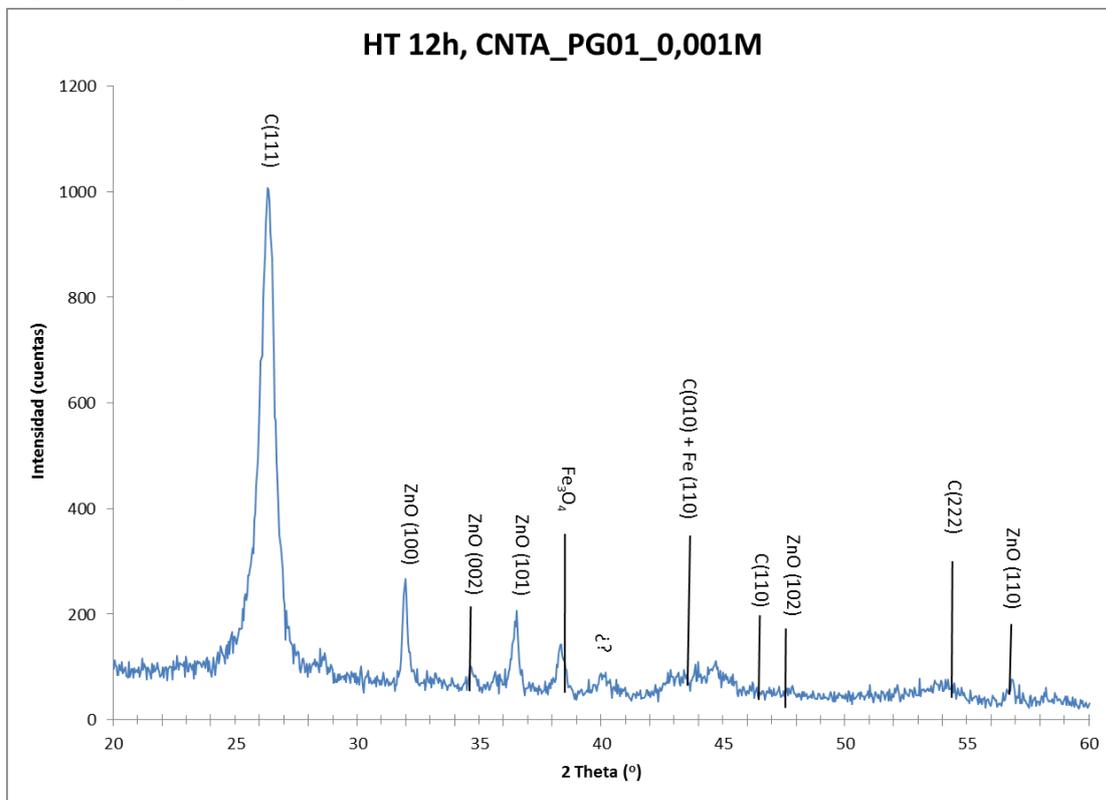


Figura 92: Rayos x Método hidrotérmico 12 horas con CNT\_PG01

Se aprecian de nuevo los picos de difracción característicos de los CNTs y de nuevo del catalizador (Fe). Además, obtenemos los picos característicos del óxido de zinc a  $2\theta=31.732$ ,  $2\theta=36.207$  y  $2\theta=56.526$ , datos que concuerdan totalmente con los teóricos obtenidos a través del programa PCPDFWIN, mostrados en la Figura 93. Además, comienza a intuirse un pico de difracción no identificado en torno a  $2\theta=40$ .

$2\theta$	Int	h	k	l
31.732	563	1	0	0
34.364	414	0	0	2
36.207	999*	1	0	1
47.469	216	1	0	2
56.526	307	1	1	0
62.754	270	1	0	3
66.292	41	2	0	0
67.851	222	1	1	2
68.995	107	2	0	1
72.431	17	0	0	4
76.848	34	2	0	2
81.235	17	1	0	4
89.463	69	2	0	3

Figura 93: Datos teóricos obtenidos con PCPDFWIN sobre el ZnO. Ficha 80 - 0074



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

#### d) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En primer lugar se muestran dos imágenes a 65000x en los que se aprecian perfectamente tanto la red de nanotubos como las estructuras en forma de espinas características del compuesto CNT-ZnO como se ha demostrado en ciertos estudios.<sup>(26)</sup> Además, comienza a observarse un comportamiento muy interesante en el contorno de los nanotubos, los cuales parecen estar recubiertos por partículas nanométricas.

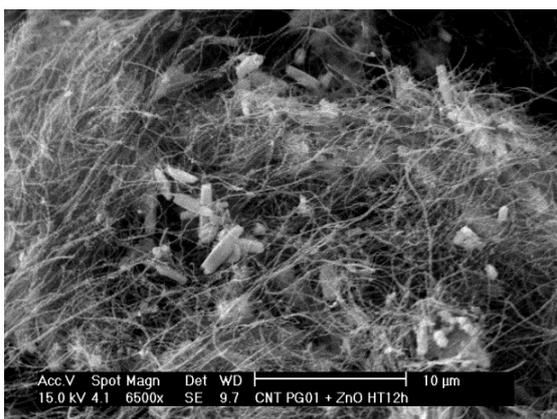


Figura 94: Micrografía 6500x de HT\_12h, CNTA\_PG01

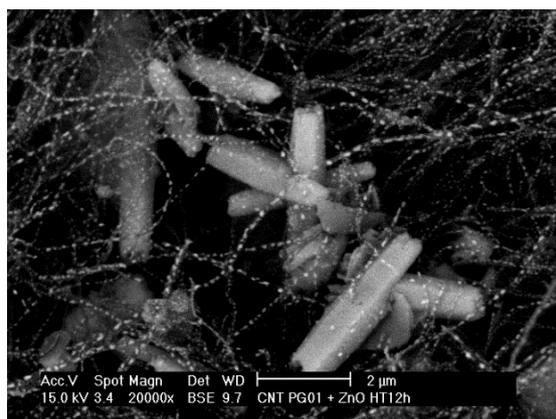


Figura 95: Micrografía 6500x de HT\_12h, CNTA\_PG01

En la Figura 96 y Figura 97 se aprecia con mayor claridad como en todos los nanotubos de carbono se han anclado infinidad de partículas diminutas a lo largo de toda su longitud. Este resultado es de gran importancia, ya que era uno de los objetivos principales de este proyecto. Esto demuestra que tanto el tratamiento con ácido nítrico como el método hidrotérmico han sido realizados correctamente y que se han obtenido los resultados esperados.



Figura 96: Micrografía 20000x de HT\_12h, CNTA\_PG01

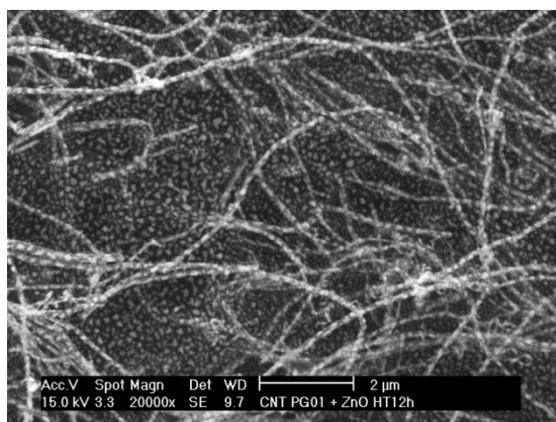


Figura 97: Micrografía 20000x de HT\_12h, CNTA\_PG01



*Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO*  
**6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico**

Para corroborar que las partículas brillantes adheridas a los nanotubos eran efectivamente de ZnO, se realizó en el propio equipo SEM un análisis semicuantitativo de dichas partículas, el cual mostró la presencia de Fe, O, C y Zn como elementos mayoritarios. Sin embargo, la escala nanométrica de dichas partículas nos impidió llevar a cabo un análisis más cuidadoso y detallado de dichas partículas. Por tanto, se nos antoja como muy interesante futuros trabajos de investigación que caractericen de un modo mucho más detallado la composición de estas muestras para así poder corroborar que, efectivamente, las partículas que se han anclado a los nanotubos se corresponden con ZnO.

En las siguientes micrografías se muestran diferentes imágenes de las muestras a elevados aumentos del aspecto de la muestra, en las que seguimos observando agrupaciones de mayor tamaño de ZnO y los CNTs con las partículas brillantes adheridas a los mismos.

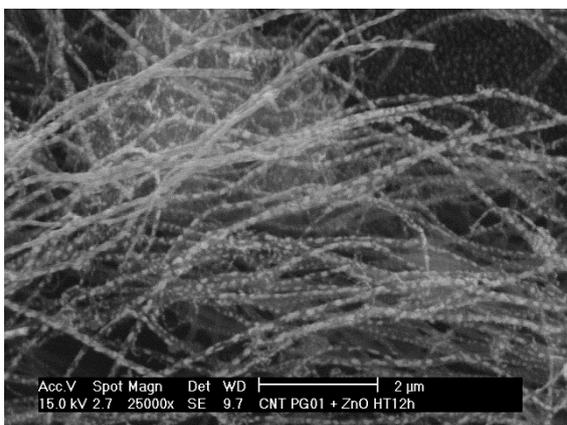


Figura 98: Micrografía 25000x de HT\_12h, CNTA\_PG01

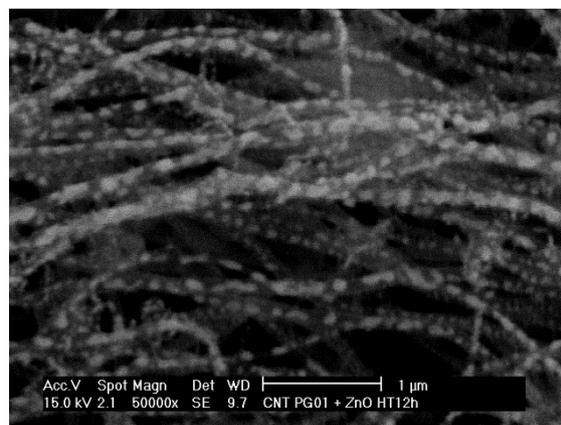


Figura 99: Micrografía 50000x de HT\_12h, CNTAPG01

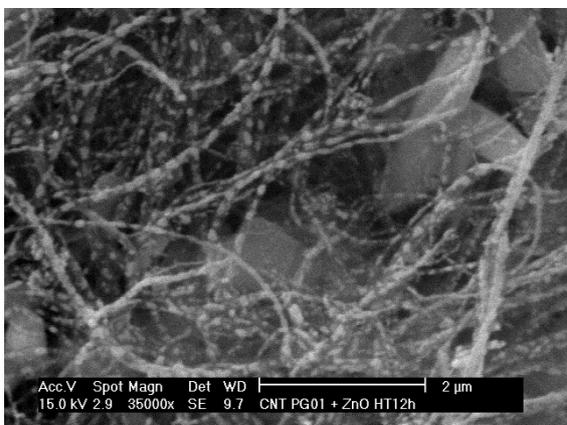


Figura 100: Micrografía 35000x de HT\_12h, CNTAPG01

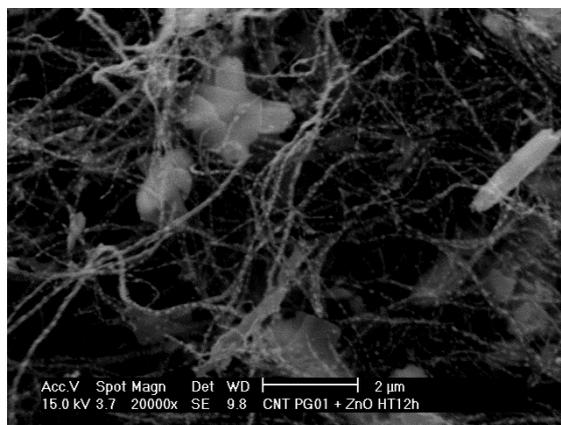


Figura 101: Micrografía 20000x de HT\_12h, CNTAPG01



*Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO*  
**6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico**

e) Análisis fotocatalítico

Como en el compuesto anterior, se llevó a cabo un análisis fotocatalítico para comprobar la eficacia en la descomposición del azul de metileno cuando la disolución es sometida a radiación UV. Sin embargo, la poca cantidad de CNT\_PG01 + ZnO, 0.001M, HT12h disponible nos impidió realizar un análisis más detallado y profundo, por lo que la cantidad de MB utilizado también tuvo que ser reducida.

Se preparó una disolución de 600ml de agua destilada, 0,001g de compuesto híbrido de nanotubos de carbono sintetizados en laboratorio (PG\_01) y óxido de zinc y 2,3ml de azul de metileno. Se sometió el compuesto a 2,5 horas de luz ultravioleta. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:



**Figura 102: Muestras obtenidas tras exposición de 2,5 horas en lámpara UV**

Se aprecia de nuevo como el tono azul presente en la primera muestra (la situada más a la izquierda) va desapareciendo a medida que el compuesto es sometido a luz UV, lo que nos permite asegurar que el material obtenido ha ejercido como fotocatalizador en la descomposición del azul de metileno.

Para cuantificar la actividad fotocatalítica se analizaron las muestras en un espectrómetro. Se muestran en la Figura 103 la absorción frente a la longitud de onda para las 5 primeras muestras.

El comportamiento poco uniforme y con tanto ruido puede ser debido a la pequeña cantidad de compuesto utilizado. Sin embargo si se intuye de nuevo una actividad fotocatalítica en la descomposición del MB.



Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO  
6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

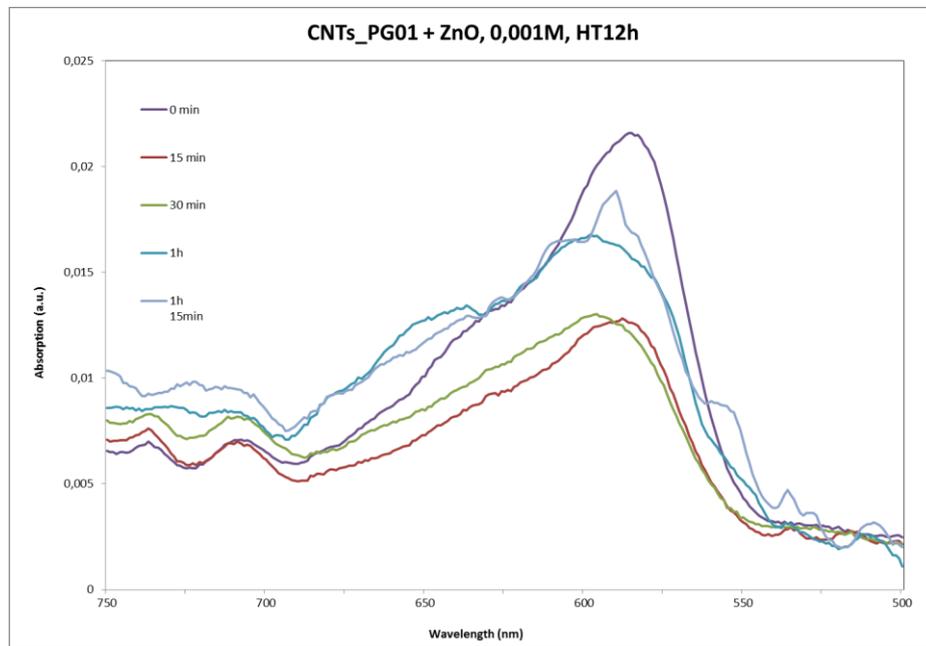


Figura 103: Gráfico de absorción frente a longitud de onda de la muestra CNT\_PG01+ZnO, 0,001M, HT12h



### 6.3.3 Híbrido CNT\_PG01 + ZnO por método hidrotérmico a 6 horas

a) Tratamiento CNT PG01 con ácido nítrico

Como en el caso anterior, se combinaron los CNT obtenidos en el laboratorio (PG01) con el Ácido Nítrico. El procedimiento es el mismo que antes.

b) Obtención del ZnO + CNTs por método hidrotérmico 6 horas

Se preparó una disolución **0,001 M** de óxido de zinc con nanotubos sintetizados en el laboratorio (PG\_01). Dicha disolución fue introducida en el contenedor hidrotérmico (tras 20 minutos de ultrasonidos) e introducida en el horno a una temperatura de **180°C** durante **6 horas**. El proceso detallado se localiza en el apartado 5.1.3.b.

c) Rayos x

En la Figura 104 se muestra un patrón de difracción de la muestra:

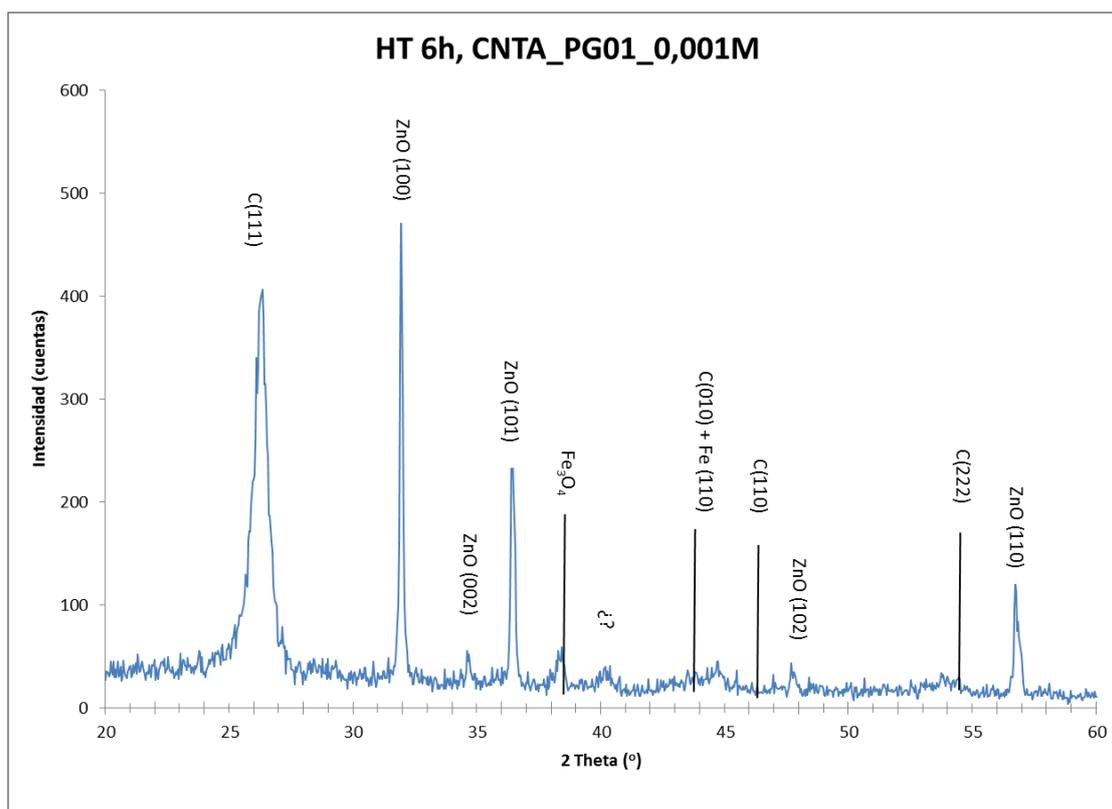


Figura 104: Rayos x Método hidrotérmico 6 horas con PG\_01

Se aprecian los picos de difracción característicos del C hexagonal de los CNTs y del catalizador (Fe). Además, obtenemos los picos característicos del óxido de zinc a  $2\theta=31.732$ ,  $2\theta=36.207$  y  $2\theta=56.526$ . En comparación con el caso anterior, en el que el proceso hidrotérmico duró 12 horas en lugar de 6 horas, los picos de difracción del ZnO son mucho más elevados.



*Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO*  
**6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico**

d) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una conclusión importante tras el análisis de las imágenes SEM obtenidas es la clara morfología de agujas que el ZnO adopta bajo estas condiciones experimentales durante la etapa de síntesis. Dichas agujas se encuentran repartidas de manera más o menos uniforme a lo largo de la red de nanotubos, como puede observarse en la Figura 105 y Figura 106.

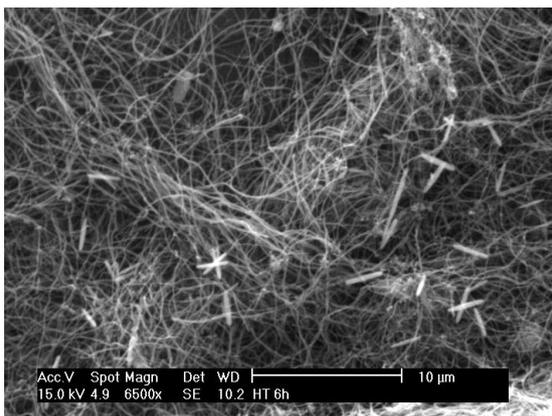


Figura 105: Micrografía 6500x de HT\_6h, CNTA\_PG01

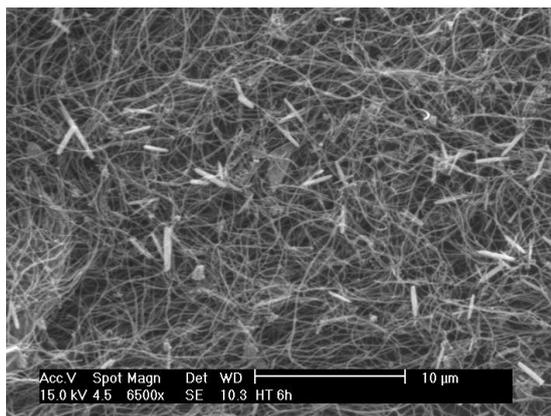


Figura 106: Micrografía 6500x de HT\_6h, CNTA\_PG01

Se muestran a continuación imágenes a mayores aumentos de dichas agujas características.

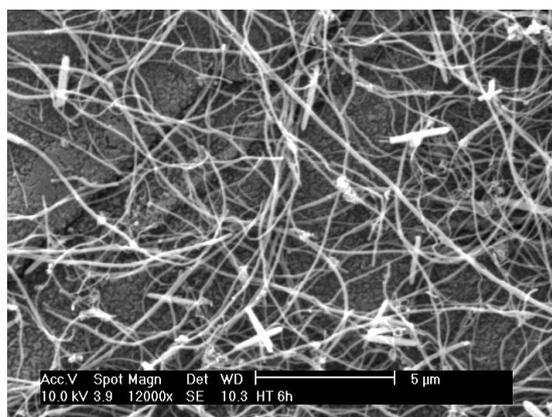


Figura 107: Micrografía 12000x de HT\_6h, CNTA\_PG01

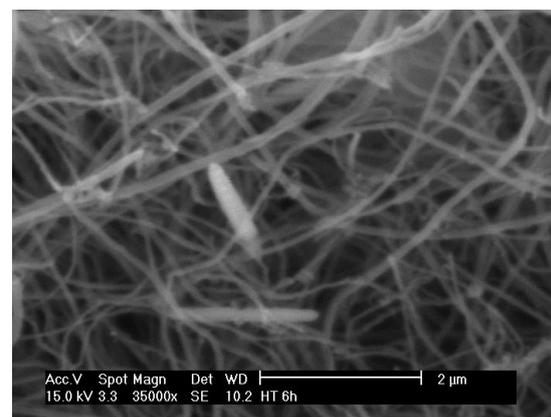
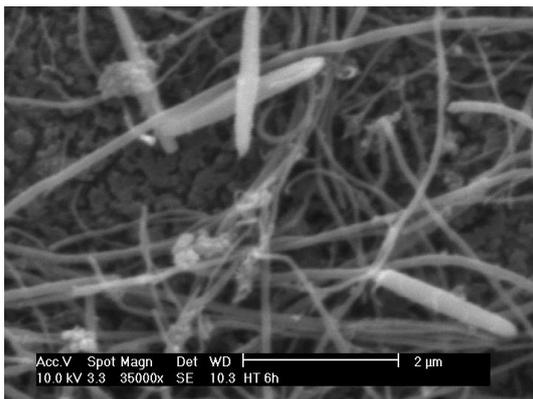


Figura 108: Micrografía 35000x de HT\_6h, CNTA\_PG01

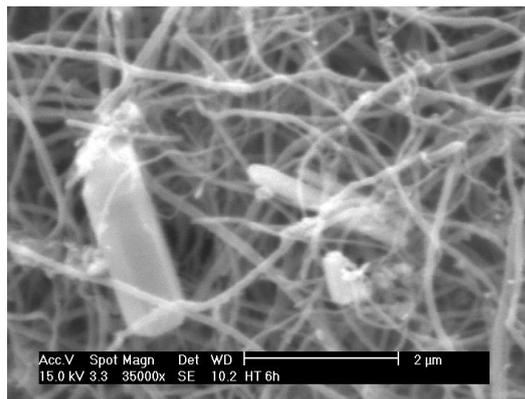
En este caso el comportamiento observado para la muestra de 12h en el que había partículas ancladas en los nanotubos no es tan evidente. En la Figura 110 pueden observarse ciertos núcleos a lo largo de los nanotubos, sin embargo esto no sucede en todos los nanotubos como sucedía en la Figura 98 después de 12 h de tratamiento hidrotérmico.



*Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO*  
**6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico**



**Figura 109: Micrografía 35000x de HT\_6h**



**Figura 110: Micrografía 35000x de HT\_6h**



### 6.3.4 Híbrido CNT\_PG01 + ZnO por método hidrotérmico a 3 horas

#### a) Tratamiento CNT PG01 con ácido nítrico

Como en los dos casos anteriores, se combinan los CNT obtenidos en el laboratorio (PG01) con el Ácido Nítrico. El proceso está detallado en el apartado 5.1.2.b.

#### b) Obtención del ZnO + CNTs por método hidrotérmico 3 horas

Se preparó una disolución **0,001 M** de óxido de zinc con nanotubos sintetizados en el laboratorio (PG\_01). Dicha disolución fue introducida en el contenedor hidrotérmico (tras 20 minutos de ultrasonidos) e introducida en el horno a una temperatura de **180°C** durante **3 horas**. El proceso detallado se localiza en el apartado 5.1.3.b.

#### c) Rayos x

En la Figura 111 se muestra el patrón de difracción de la muestra:

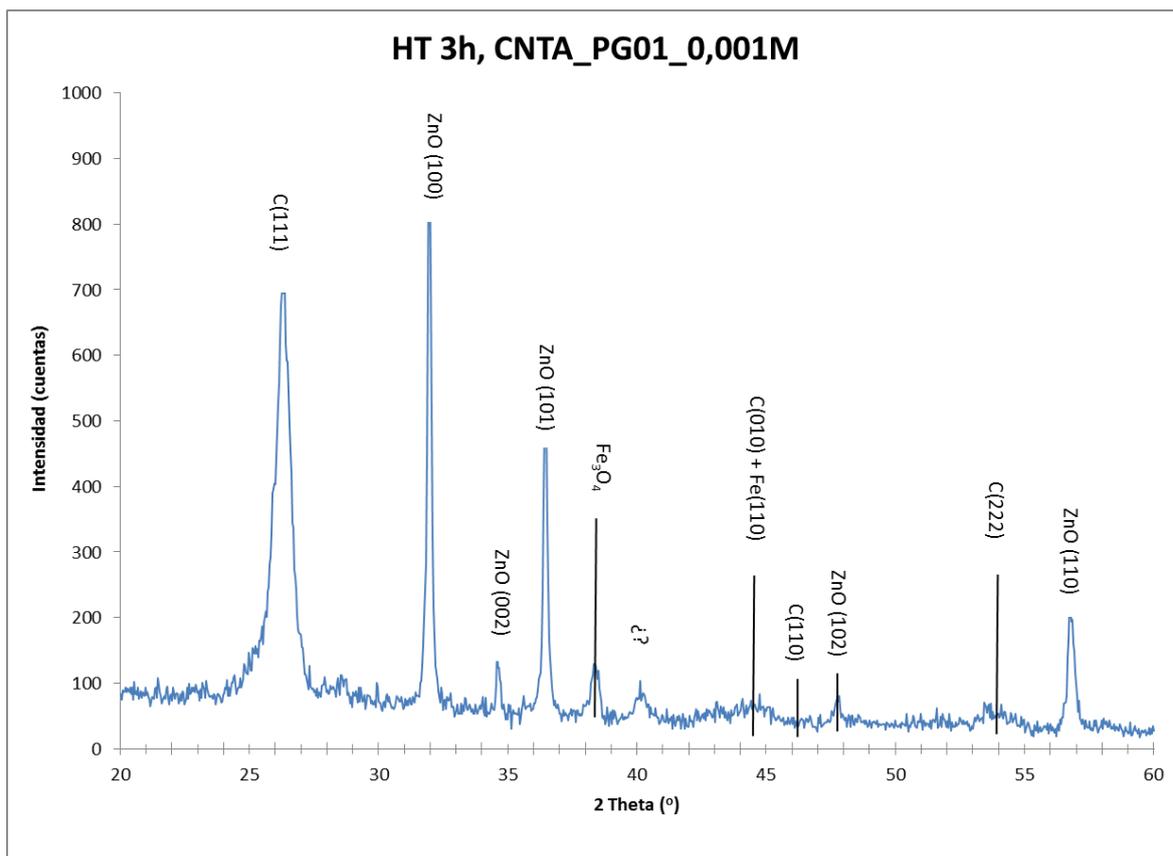


Figura 111: Rayos x Método hidrotérmico 3 horas con PG\_01

Apreciamos de los picos de difracción característicos del C,  $Fe_3O_4$  y del ZnO, nuevamente de gran intensidad. El pico de difracción a 40 se ha hecho más intenso. Se dará una explicación posible de este fenómeno en el apartado 6.3.5.a.



Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO  
6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

d) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mostramos a continuación diferentes micrografías obtenidas mediante SEM.

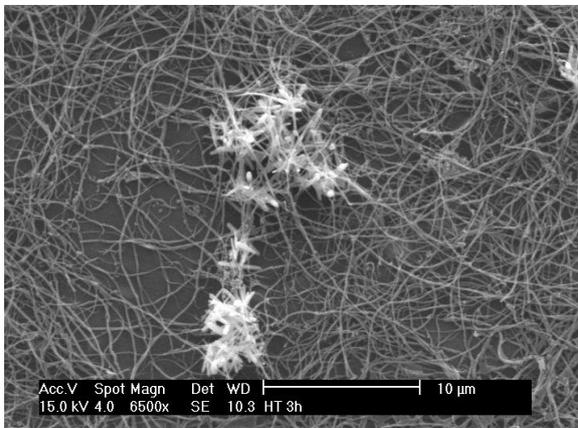


Figura 112: Micrografía 6500x de HT\_3h de CNTA\_PG01

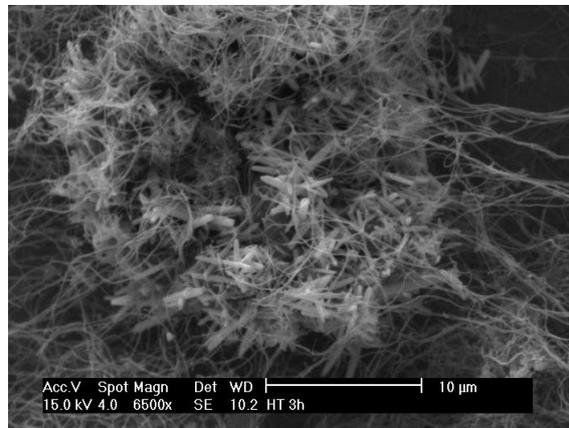


Figura 113: Micrografía 6500x de HT\_3h de CNTA\_PG01

Se puede observar en la Figura 112 y Figura 113 una nueva morfología del óxido de zinc. Se pueden ver grandes estructuras de agujas orientadas en diferentes direcciones. Sin embargo, el ZnO parece no estar bien repartido a lo largo de la red de CNTs.

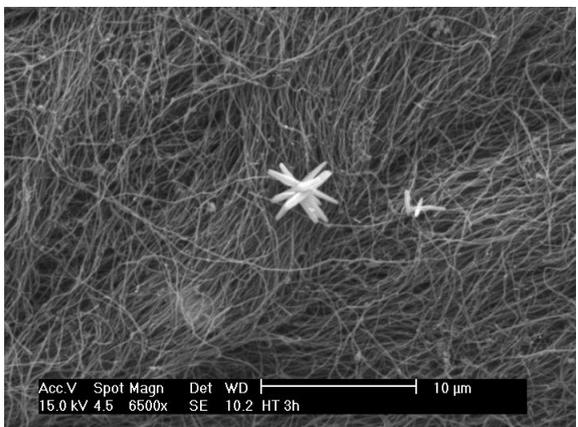


Figura 114: Micrografía 6500x de HT\_3h de CNTA\_PG01

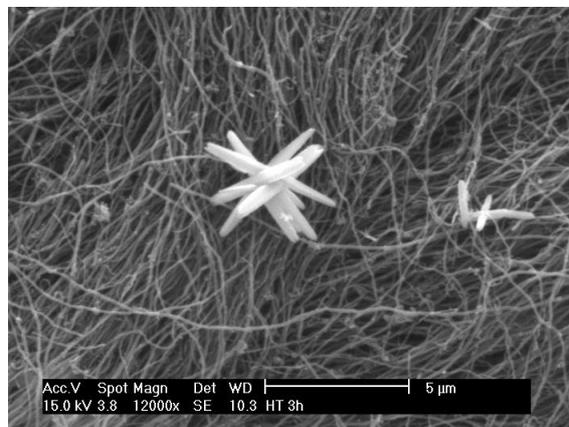


Figura 115: Micrografía 12000x de HT\_3h de CNTA\_PG01

En la Figura 114 y Figura 115 se aprecia claramente la estructura en forma de flor que el ZnO presenta bajo ciertas condiciones. En estudios realizados en la Qingdao University of Science and Technology (China)<sup>(37)</sup> realizaron una caracterización sobre estas estructuras en forma de flor del ZnO, obteniendo datos como los mostrados en la Figura 116.



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

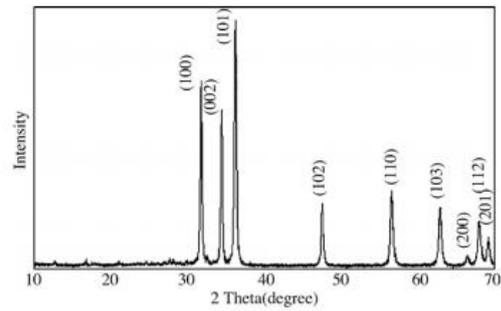
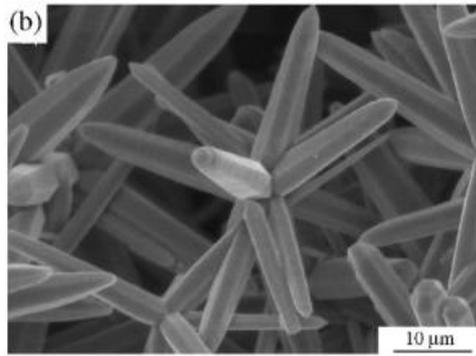


Fig. 1. XRD pattern of ZnO flower-like nanostructures synthesized at 180 °C for 6 h.

Figura 116: SEM y rayos x de estructura en forma de flor de ZnO obtenidos en la Qingdao University of Science and Technology(37)

Se aprecia la clara similitud entre las estructura de ZnO en forma de flor y en el diagrama de difracción de Rayos X entre los experimentos realizados en la Universidad de Qingdao y los llevados a cabo en este proyecto.

Se muestran a continuación detalles a mayores aumentos de las estructuras observadas.

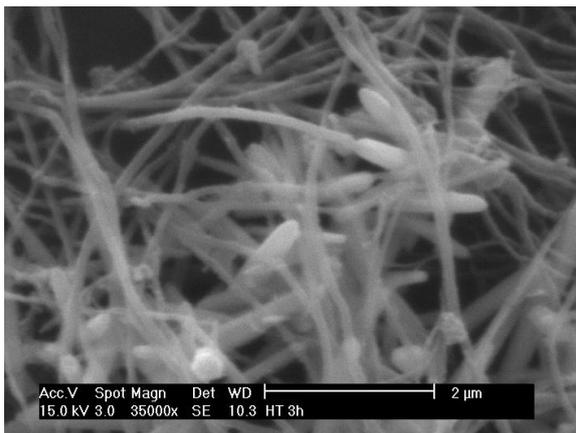


Figura 117: Micrografía 35000x de HT\_3h CNTA\_PG01

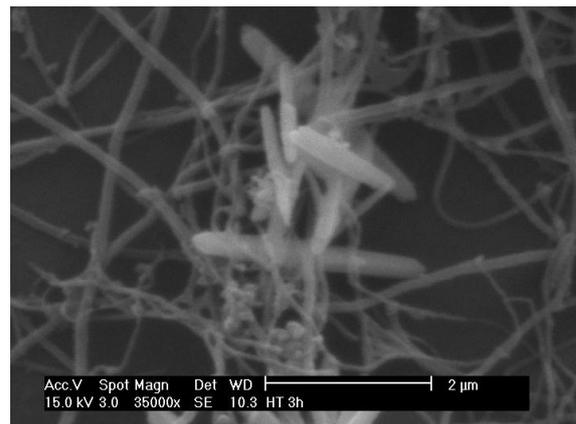


Figura 118: Micrografía 35000x de HT\_3h dCNTA\_PG01

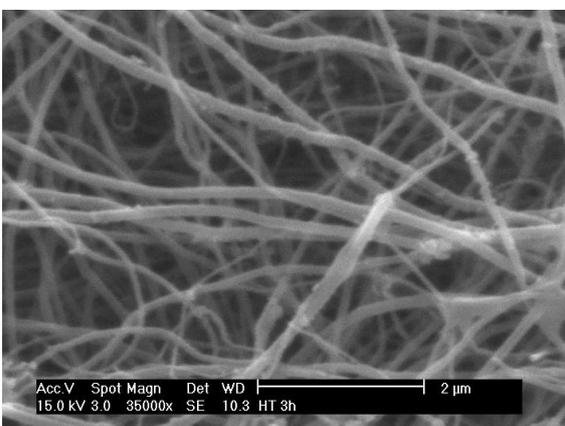


Figura 119: Micrografía 35000x de HT\_3h CNTA\_PG01



Figura 120: Micrografía 35000x de HT\_3h CNTA\_PG01



## Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO

### 6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

Se observan en las micrografías mostradas en la Figura 117, Figura 118, Figura 119 y Figura 120 como las estructuras con forma de aguja se encuentran repartidas a lo largo de la red de nanotubos.

En último lugar, en la Figura 121 y Figura 122 se vuelve a observar una cierta adhesión de partículas en los nanotubos de carbono.

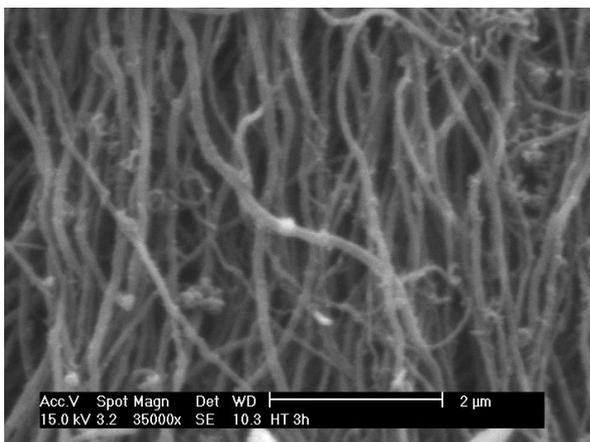


Figura 121: Micrografía 35000x de HT\_3h de CNTA\_PG01

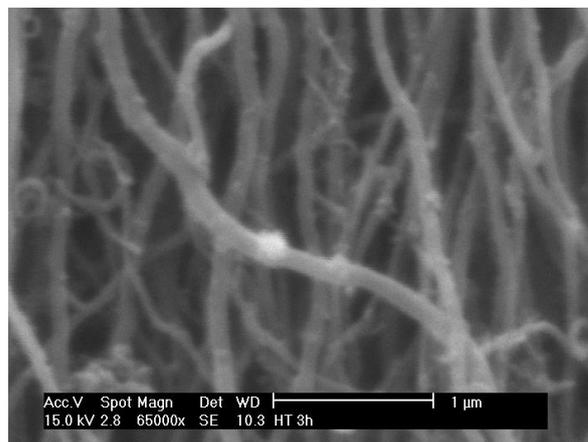


Figura 122: Micrografía 65000x de HT\_3h de CNTA\_PG01

### 6.3.5 Comparativa de los procesos hidrotérmicos

Con objeto de caracterizar el método hidrotérmico, se lleva a cabo una comparación entre los diferentes procesos llevados a cabo.

a) Rayos x

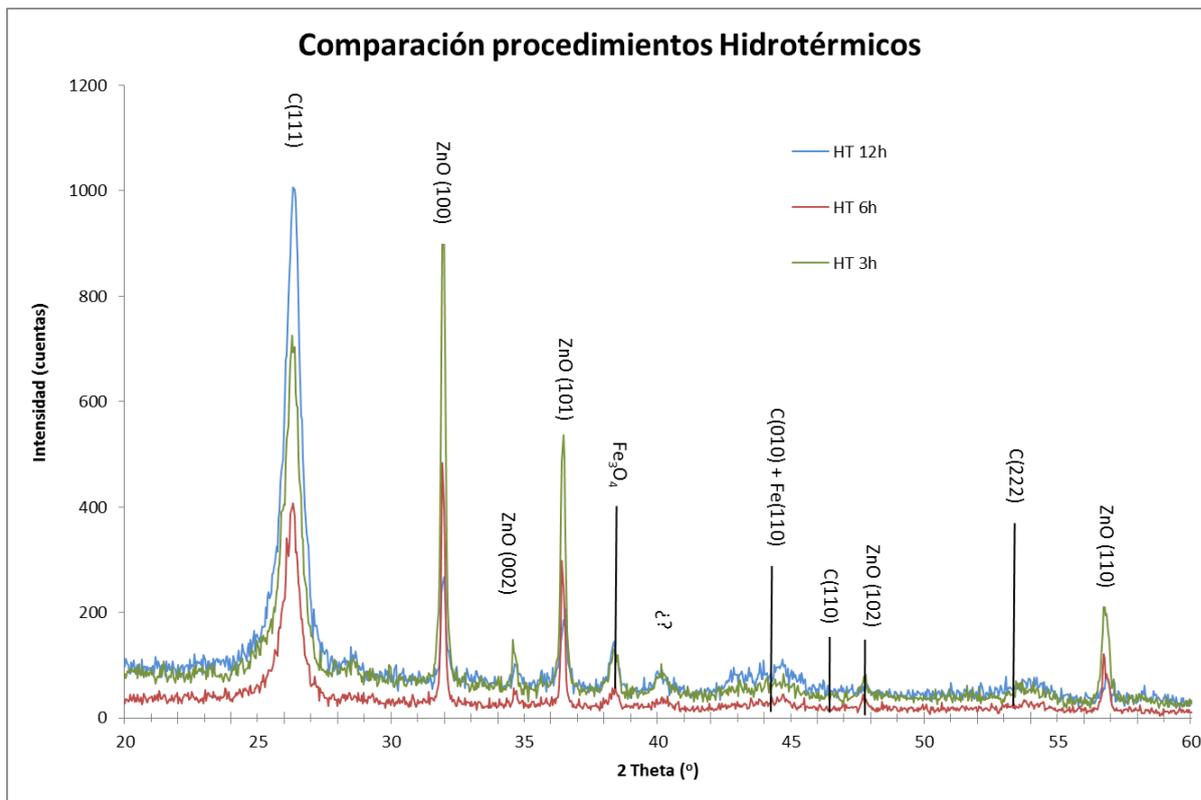


Figura 123: Diagrama de difracción de rayos x de los 3 procesos hidrotérmicos realizados

Se observa la similitud en cuanto a los diagramas de difracción de los 3 procesos analizados (sin considerar el caso de los nanotubos de la empresa). Como se ha comentado anteriormente, los picos más significativos son los correspondientes a:

#### ○ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Basándonos en experimentos realizados por Reza Abbaslou, Ahmad Tavasoli y Ajay K. Dalai<sup>(36)</sup>, se determina que el pico de difracción presente en torno a  $2\theta = 37-38$  se corresponde con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.





○ **Carbono (C)**

Se identifican en los 3 casos 4 picos de difracción correspondientes al Carbono, que ser corresponden con los teóricos obtenidos en PCPDFWIN(Ficha 75-2078):

Tabla 3: Tabla comparativa de los picos de difracción del C para los 3 métodos hidrotérmicos realizados

2θ	Int	h	k	l	
26.611	999*	1	1	1	
43.455	113	0	1	0	
46.322	72	1	1	0	
54.812	50	2	2	2	
56.677	40	1	1	2	
63.677	14	2	2	1	
77.697	32	1	1	0	
80.739	10	2	3	2	
83.849	49	1	2	0	
87.329	7	3	3	3	
					<p>2θ=26.611</p> <p>2θ=43.455 y 2θ=46.322</p> <p>2θ=54.812</p>

○ **Óxido de Zinc (ZnO)**

Se analizan del mismo modo los datos teóricos obtenidos en PCPDFWIN (Ficha 80 – 0074) con los obtenidos en las 3 gráficas. Los picos correspondientes al ZnO son de muy alta intensidad en todos los casos.

Tabla 4: Tabla comparativa de los picos de difracción del ZnO para los 3 métodos hidrotérmicos realizados

2θ	Int	h	k	l	
31.732	563	1	0	0	
34.364	414	0	0	2	
36.207	999*	1	0	1	
47.469	216	1	0	2	
56.526	307	1	1	0	
62.754	270	1	0	3	
66.292	41	2	0	0	
67.851	222	1	1	2	
68.995	107	2	0	1	
72.431	17	0	0	4	
76.848	34	2	0	2	
81.235	17	1	0	4	
89.463	69	2	0	3	
					<p>2θ=31.732</p> <p>2θ=34.364 y 2θ=36.207</p> <p>2θ=47.469</p> <p>2θ=56.526</p>



Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO  
**6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico**

○ **Fe**

El Fe necesario para la síntesis y crecimiento de los CNTs genera un pico de difracción a  $2\theta=44.673$ , que concuerda con el de la ficha del Fe del PCPDFWIN mostrada en la Tabla 5. Al encontrarse tan cercana a la del C(010) se han ilustrado juntas para facilitar su visualización.

Tabla 5: Picos de difracción del Fe para los 3 métodos hidrotérmicos realizados

$2\theta$	Int	h	k	l
44.673	100	1	1	0
65.021	20	2	0	0
82.333	30	2	1	1
98.945	10	2	2	0
116.385	12	3	1	0
137.136	6	2	2	2



○ **Óxidos de hierro y carburos de hierro**

En el difractograma aparece un máximo de difracción (identificado como ¿?) que no puede ser asignado ni a la fase hexagonal de los CNTs, ni al ZnO ni a la fase  $Fe_3O_4$ . Según bibliografía consultada <sup>(36)</sup> puede ser que en estas condiciones el Fe necesario para el crecimiento de los CNTs pueda sufrir diferentes reacciones y generar óxidos de hierro ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ) o carburos de hierro ( $Fe_xC_y$  con  $x=5$  e  $y=2$ ).

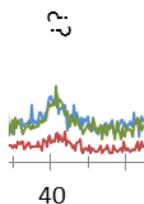


Figura 124: Pico de difracción no asignado



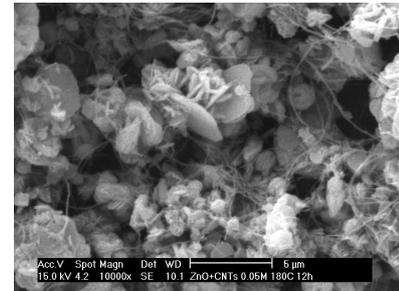
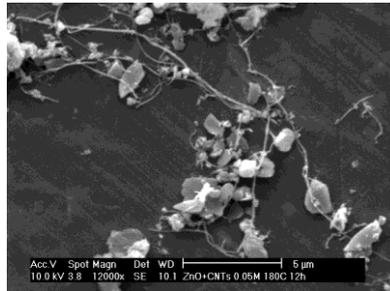
Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO  
6.3 Híbrido de CNTs tratados + ZnO por método hidrotérmico

b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

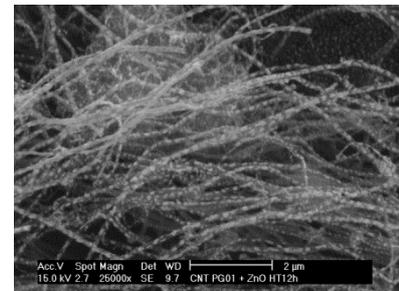
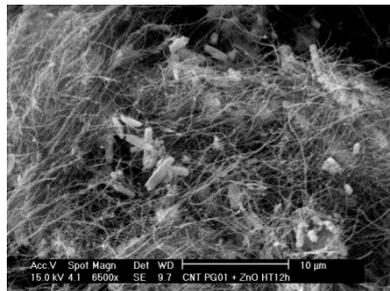
Se presenta a continuación una tabla con las micrografías más características de cada experimento realizado.

Tabla 6: Imágenes SEM más características de los métodos hidrotérmicos realizados.

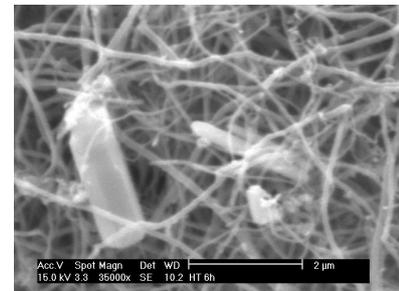
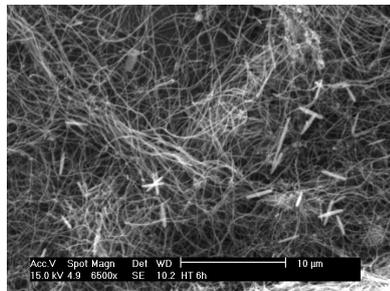
**CNT (empresa) + ZnO  
0.05M  
Método hidrotérmico  
12 horas, 180°C**



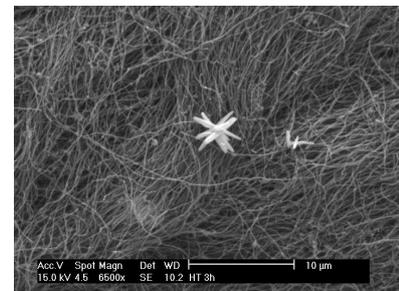
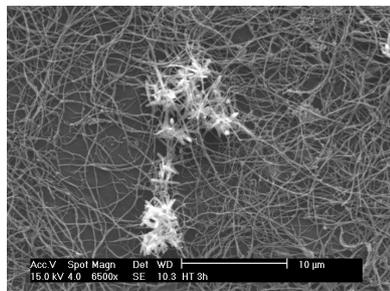
**CNT(síntesis) + ZnO  
0.001M  
Método hidrotérmico  
12 horas, 180°C**



**CNT(síntesis) + ZnO  
0.001M  
Método hidrotérmico  
6 horas, 180°C**



**CNT(síntesis) + ZnO  
0.001M  
Método hidrotérmico  
3 horas, 180°C**





## 7. CONCLUSIONES

---

El principal objetivo del proyecto ha sido alcanzado, ya que se han obtenido partículas híbridas basadas en nanotubos de carbono y óxido de zinc con diferentes morfologías mediante el método hidrotérmico.

Se ha conseguido por un lado perfeccionar la técnica de síntesis y crecimiento de nanotubos de carbono en diferentes sustratos (tubo de cuarzo, piezas de cuarzo, CNTs sobre previos CNTs, sustrato cerámico y fibra de carbono). A continuación se ha ejecutado con éxito el tratamiento superficial de los CNTs mediante ácido nítrico. Finalmente, se ha experimentado y analizado en detalle la síntesis de un material híbrido de CNTs+ZnO mediante el método hidrotérmico, cuyas muestras han sido exhaustivamente caracterizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis fotocatalítico.

El **análisis por rayos X** ha permitido identificar de manera muy satisfactoria los picos de difracción característicos del carbono y del óxido de zinc. Además, se han podido identificar fases secundarias del Fe como óxidos de hierro y carburos de hierro que son debidas a las condiciones utilizadas para la síntesis de ZnO.

Gracias al **análisis SEM** se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros de la etapa de síntesis:

- Concentración
  - Disoluciones precursoras con una concentración mayor a 0,05M dan lugar a nanoestructuras 2D, es decir, con forma de placas.
  
  - Disoluciones precursoras con una concentración menor a 0,001M dan lugar a estructuras 1D, es decir, estructuras tipo aguja con diferentes orientaciones espaciales.
  
- Duración del método hidrotérmico

Cuanto menor es la duración del método hidrotérmico, los aglomerados de óxido de zinc formados son de tamaños mayores, con estructuras en forma de flor típicas del óxido de zinc. A medida que aumenta el tiempo en la que la muestra se somete al método hidrotérmico, dichas estructuras se hacen cada vez más pequeñas, repartiéndose por la red de nanotubos de carbono en forma de agujas y llegando incluso a anclarse a la superficie tratada de los CNTs.



El **análisis fotocatalítico** ha permitido confirmar la acción fotocatalítica del compuesto híbrido ante exposiciones de luz UV, con una eficacia casi del 100% para tiempos de más de 4 horas de exposición.

Por otro lado, se ha optimizado el procedimiento experimental para el ataque superficial de los CNTs para favorecer el crecimiento de ZnO en la superficie modificada de los CNTs.



## 8. TRABAJOS FUTUROS

---

En los últimos años la síntesis de materiales compuestos de nanotubos de carbono y materiales inorgánicos está despertando gran interés. En nuestro caso se decidió utilizar ZnO como componente inorgánico debido a sus interesantes propiedades ópticas y eléctricas. Sin embargo las posibilidades en la síntesis de materiales compuestos son enormes, pudiendo combinar múltiples materiales. Por ello, posibles trabajos futuros de investigación podrían consistir en la utilización de diferentes compuestos inorgánicos, en función de las características deseadas en el material compuesto.

Centrándonos en el compuesto sintetizado en nuestro caso de nanotubos de carbono y óxido de zinc se antoja muy interesante una caracterización más profunda del mismo. Un análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitiría identificar con alto grado de detalle y precisión la composición exacta de las diferentes estructuras observadas en los compuestos.

En cuanto a la síntesis, ampliar el campo de estudio permitiría una caracterización más profunda del compuesto. Modificando parámetros como la molaridad o el tiempo de exposición al método hidrotérmico se podría caracterizar y analizar de manera más detallada el proceso de síntesis de un material compuesto de nanotubos de carbono y óxido de zinc.

Otras posibles líneas futuras de investigación podrían ser el estudio del método hidrotérmico en un medio no acuoso, al ser los nanotubos de carbono compuestos hidrófobos, o el análisis del método hidrotérmico con la sola presencia de CNTs, para hacer así una caracterización por XRD y SEM de muestras sin presencia de ZnO.

Una de las líneas de trabajo futuro más interesantes sería llevar a cabo la síntesis del material híbrido de inicio a fin; es decir, conseguir sintetizar y crecer CNTs sobre el sustrato deseado (en base a las propiedades buscadas), someter esos CNTs a un tratamiento superficial y a continuación conseguir el anclaje de las partículas de material inorgánico a lo largo de los CNTs tratados sobre el sustrato inicial. Esto nos proporcionaría nanoestructuras híbridas con propiedades “a la carta”.



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representación de las estructuras de las diversas formas alotrópicas del carbono.	12
Figura 2: Diagrama esquemático del enrollamiento de una lámina individual de grafito	13
Figura 3: Carácter electrónico de los diferentes tipos de nanotubos	14
Figura 4: Tipos de nanotubos de carbono en función del método de enrollamiento	16
Figura 5: Representación de nanotubos de pared simple (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple	16
Figura 6: Diagrama del método de síntesis de CNTs por descarga de arco voltaico	18
Figura 7: Esquema de montaje del horno y láser	19
Figura 8: Esquema de montaje del proceso CVD	20
Figura 9: Esquema de las instalaciones del método de spray pirolisis	21
Figura 10: Modelo de Baker para el crecimiento de CNTs sobre partículas de metales de transición	22
Figura 11: Modelo de referencia de crecimiento para el crecimiento de CNTs	22
Figura 12: Micrografía SEM de MWCNT de pristina	24
Figura 13: Micrografía TEM de MWCNT funcionalizados	24
Figura 14: Nanocristal de TiO <sub>2</sub> producido por método hidrotérmico <sup>(20)</sup>	27
Figura 15: Micrografías SEM de ZnO mostrando diferentes morfologías.	29
Figura 16: Datos teóricos obtenidos con PCPDFWIN sobre el ZnO. Ficha 80 - 0074	29
Figura 17: Imágenes SEM de nanopartículas de Au	32
Figura 18: Representación de la formación de complejos de ZnO con un CNT	33
Figura 19: Estructura teórica de un nanotubo compuesto de CNT-ZnO	34
Figura 20: Horno tubular	36
Figura 21: Atomizador vacío, donde se aprecia el circuito de refrigeración	37
Figura 22: Columna de cristal para el llenado del vaso	37
Figura 23: Detalle del depósito de Argón con la válvula reguladora	38
Figura 24: Detalle del medidor de caudal de argón	38
Figura 25: Detalle del codo, en el que se aprecia la nube a su llegada al mismo	38
Figura 26: Fotografía general de vaso, codo, tapón, tubo de cuarzo y horno.	39
Figura 27: Detalle del vaso que contiene la silicona, burbujeando debido al paso de fluido	39
Figura 28: Contenedor hidrotérmico	44
Figura 29: Luz ultravioleta apagada, encendida y tapada con una cámara oscura.	46
Figura 30: Esquema de un equipo SEM	49
Figura 31: Procesos y electrones de SEM	49
Figura 32: X Pert'30 (Pan Analytical)	50
Figura 33: Fotografía del interior del difractor, y esquema de la geometría de Bragg	50
Figura 34: Espectrómetro Lambda 14 P	51
Figura 35: Difracción de rayos x de CNT's crecidos sobre tubos de cuarzo (PG_01)	54
Figura 36: Datos teóricos obtenidos con PCPDFWIN sobre el Carbono (Ficha 75-2078)	54
Figura 37: Datos teóricos obtenidos con PCPDFWIN sobre el Hierro (Ficha 06-0696)	55
Figura 38: : Micrografía 350x de PG_01	55
Figura 39: Micrografía 2500x de PG_01	55
Figura 40: Micrografía 15000x de PG_01	56
Figura 41: Micrografía 8000x de PG_01	56
Figura 42: Micrografía 15000x de PG_01	56
Figura 43: Micrografía 8000x de PG_01	56
Figura 44: Espectro de análisis semicuantitativo de PG_01 en zona brillante	57



Figura 45: Micrografía BSE a 500x de PG_02	57
Figura 46: Micrografía SE a 500x de PG_02	57
Figura 47: Micrografía a 500x de PG_02	58
Figura 48: Micrografía a 500x de PG_02	58
Figura 49: Micrografía a 1000x de PG_02	58
Figura 50: Micrografía a 25000x de PG_02	58
Figura 51: Micrografía a 2000x de PG_03	59
Figura 52: Micrografía a 20000x de PG_03	59
Figura 53: Micrografía a 139x de PG_04	59
Figura 54: Micrografía a 120x de PG_04	59
Figura 55: Micrografía a 800x de PG_04	60
Figura 56: Micrografía a 250x de PG_04	60
Figura 57: Micrografía a 200x de PG_04	60
Figura 58: Micrografía a 200x de PG_04	60
Figura 59: Micrografía a 20000x de PG_04	60
Figura 60: Micrografía a 100x de brick	61
Figura 61: Micrografía a 350x de brick	61
Figura 62: Micrografía a 800x de brick	61
Figura 63: Micrografía a 250x de brick	61
Figura 64: Micrografía a 630x de brick	62
Figura 65: Micrografía a 5000x de brick	62
Figura 66: Espectro de análisis semicuantitativo de brick-1	62
Figura 67: Espectro de análisis semicuantitativo de brick-1	62
Figura 68: Micrografía a 1000x de fibra de C	63
Figura 69: Micrografía a 2000x de fibra de C	63
Figura 70: Micrografía a 8000x de fibra de C	63
Figura 71: Micrografía a 15000x de fibra de C	63
Figura 72: Difracción de rayos x de CNT's tratados con ácido nítrico	64
Figura 73: Difracción de rayos x de CNTs (izquierda) y CNTs tratados con ácido nítrico (derecha)	65
Figura 74: Micrografía 12000x de CNTs tratados	65
Figura 75: Micrografía 35000x de CNTs tratados	65
Figura 76: Micrografía 35000x de CNTs tratados	65
Figura 77: Rayos x de CNT de pared múltiple	67
Figura 78: Rayos x Método hidrotérmico 12 horas con CNT multiwall	68
Figura 79: Micrografía 6500x de HT_12h, CNTA_emp	69
Figura 80: Micrografía 35000x de HT_12h, CNTA_emp	69
Figura 81: Micrografía 12000x de HT_12h, CNTA_emp	69
Figura 82: Micrografía 35000x de HT_12h, CNTA_emp	69
Figura 83: Micrografía 35000x de HT_12horas, CNTA_emp	70
Figura 84: Micrografía 35000x de HT_12 horas, CNTA_emp	70
Figura 85: Micrografía 10000x de HT_12h, CNTA_emp	70
Figura 86: Micrografía 8000x de HT_12h, CNTA_emp	70
Figura 87: Muestras obtenidas tras exposición de 5 horas en lámpara UV	71
Figura 88: Detalle de la muestra inicial y final (tras 5 horas de UV)	71
Figura 89: Gráfico de absorción frente a longitud de onda de CNT_emp+ZnO, 0,05M, HT12h	72
Figura 90: Eficiencia fotocatalítica de CNT_emp+ZnO, 0,05M, HT12h por descomposición de MB	73
Figura 91: Difracción de rayos x de CNT obtenidos en laboratorio (PG_01)	74
Figura 92: Rayos x Método hidrotérmico 12 horas con CNT_PG01	75
Figura 93: Datos teóricos obtenidos con PCPDFWIN sobre el ZnO. Ficha 80 - 0074	75



Síntesis y caracterización de material compuesto CNTs-ZnO  
Índice de Figuras

Figura 94: Micrografía 6500x de HT_12h, CNTA_PG01	76
Figura 95: Micrografía 6500x de HT_12h, CNTA_PG01	76
Figura 96: Micrografía 20000x de HT_12h, CNTA_PG01	76
Figura 97: Micrografía 20000x de HT_12h, CNTA_PG01	76
Figura 98: Micrografía 25000x de HT_12h, CNTA_PG01	77
Figura 99: Micrografía 50000x de HT_12h, CNTAPG01	77
Figura 100: Micrografía 35000x de HT_12h, CNTAPG01	77
Figura 101: Micrografía 20000x de HT_12h, CNTAPG01	77
Figura 102: Muestras obtenidas tras exposición de 2,5 horas en lámpara UV	78
Figura 103: Gráfico de absorción frente a longitud de onda de CNT_PG01+ZnO, 0,001M, HT12h	79
Figura 104: Rayos x Método hidrotérmico 6 horas con PG_01	80
Figura 105: Micrografía 6500x de HT_6h, CNTA_PG01	81
Figura 106: Micrografía 6500x de HT_6h, CNTA_PG01	81
Figura 107: Micrografía 12000x de HT_6h, CNTA_PG01	81
Figura 108: Micrografía 35000x de HT_6h, CNTA_PG01	81
Figura 109: Micrografía 35000x de HT_6h	82
Figura 110: Micrografía 35000x de HT_6h	82
Figura 111: Rayos x Método hidrotérmico 3 horas con PG_01	83
Figura 112: Micrografía 6500x de HT_3h de CNTA_PG01	84
Figura 113: Micrografía 6500x de HT_3h de CNTA_PG01	84
Figura 114: Micrografía 6500x de HT_3h de CNTA_PG01	84
Figura 115: Micrografía 12000x de HT_3h de CNTA_PG01	84
Figura 116: SEM y rayos x de estructura en forma de flor de ZnO	85
Figura 117: Micrografía 35000x de HT_3h CNTA_PG01	85
Figura 118: Micrografía 35000x de HT_3h dCNTA_PG01	85
Figura 119: Micrografía 35000x de HT_3h CNTA_PG01	85
Figura 120: Micrografía 35000x de HT_3h CNTA_PG01	85
Figura 121: Micrografía 35000x de HT_3h de CNTA_PG01	86
Figura 122: Micrografía 65000x de HT_3h de CNTA_PG01	86
Figura 123: Diagrama de difracción de rayos x de los 3 procesos hidrotérmicos realizados	87
Figura 124: Pico de difracción no asignado	89



# ÍNDICE DE TABLAS

---

<i>Tabla 1: Aplicaciones de los nanotubos de carbono.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 2: Síntesis y crecimiento de CNTs realizados por spray pirólisis .....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 3: Tabla comparativa de los picos de difracción del C para los 3 métodos hidrotérmicos .....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 4: Tabla comparativa de los picos de difracción del ZnO para los 3 métodos hidrotérmicos.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 5: Picos de difracción del Fe para los 3 métodos hidrotérmicos realizados.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 6: Imágenes SEM más características de los métodos hidrotérmicos realizados. ....</i>	<i>90</i>



# BIBLIOGRAFÍA

---

1. Nanotecnología: ¿Qué es la nanotecnología? [En línea] Mayo de 2013. [http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia\\_que\\_es.htm](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm).
2. **Chambers, T. V. Hughes and C. R.** *Manufacture of Carbon Filaments*. s.l. : US Patent No. 405, 480.
3. **Lukyanovich, L. V. Radushkevich and V. M.** s.l. : Zh. Fiz. Khim. 26, 1952.
4. **Sánchez, Rodolfo R.** *Nanotubos de carbono*. Politécnico nacional de química Mártires De Girón (Cuba) : s.n.
5. <http://commons.wikimedia.org>. [En línea] 2013.
6. **Fernando, Alcca Quispe.** *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. Tesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos : s.n., 2005.
7. **María Jesús Rivas Martínez, José Román Ganzer, María Luisa Cosme Huertas.** *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono, Informe*. s.l. : Colección de Informes de Vigilancia Tecnológica madri+d.
8. **Vanegas, Nefer Darío Yáñez.** *Síntesis de nanotubos de carbono por el método de arco de descarga*. Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias Básicas e Ingenierías : s.n., 2009.
9. **Ajayan, W. Ebbesen and P.M.** *Large scale synthesis of carbon nanotubes*. s.l. : Nature 358, 220 , 1992.
10. **Endo, Morinobu y Dresselhaus.** *Carbon Fibers and Carbon Nanotubes* . Universidad de Shinshu, Nagano : s.n., 2002.
11. **Afre, Rakes A.** *Vertically aligned carbon nanotubes at different temperatures by spray pyrolysis techniques*. s.l. : International Journal of Modern Physics B, Volume 20, Issue 29, 2006.
12. **Kharissova, Oxana Vasilievna.** *Estudio estructural y mecanismo de crecimiento de los nanotubos alineados de carbono porcesados mediante calentamiento por irradiación de microondas*. Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL : s.n.
13. **Harris, R. T. Baker and P.** *Chemistry and physics of carbon*. s.l. : New York, Marcel Dekker, 1978.
14. **Ki Do Kim, Hee Taik Kim.** *Formation of Silica Nanoparticles by Hydrolysis of TEOS*. Department of Chemical Engineering, Hanyang University : s.n., 2002.
15. **Reza M. Malek Abbaslou, Ahmad Tavasoli, Ajay K. Dalai.** *Effect of pre-treatment on physico-chemical properties and stability of carbon nanotubes supported iron Fischer–Tropsch catalysts*. s.l. : Applied Catalysis A: General 355 33–41, 2009.



16. **Dong Cheul Hanab, Sunyoung Sona, Young Cheol Choia, Han Jae Shina, Man Tae Kima, Giseop Kwakb & Do Kyung Leea.** *Chemical Surface Pre-Treatment of Carbon Nanotube for Improving the Thermal Conductivity of Carbon Nanotube-Epoxy Composite*. s.l. : Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2011.
17. **Chang Yuan Hu, Feng Yi, Li Hua, Rong Bin Zhang.** *A study concerning the pretreatment of CNTs and its influence*. s.l. : J. Serb. Chem. Soc. 71 (11) 1153–1160, 2006.
18. **MALEK ABBASLOU Reza M., TAVASOLI Ahmad, DALAI Ajay K.** *Effect of pre-treatment on physico-chemical properties and stability of carbon nanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalysts*. s.l. : Catalysis & Chemical Reaction Engineering Laboratories, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK S7N 5A9, CANADA.
19. <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article729>. *Glossary of nanotechnology and related terms*. [En línea] 2013.
20. **Shlyakhtin Oleg A., Zaitsev Dmitry D., Churagulov Bulat R.** *Glossary of Nanotechnology and related terms*. [En línea] [www.rusnano.com](http://www.rusnano.com).
21. **Amir Moezzi, Andrew M. McDonagh, Michael B. Cortie.** *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. s.l. : Chemical Engineering Journal 185– 186, 1–22, 2012.
22. **U.Ozgun, I.A.Ya, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc.** *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. s.l. : Applied Phys. 98 , 2005.
23. **Kalriess, Masaru Kobayashi and William.** *Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Zinc Oxide*. s.l. : US Cosmetics Corp., Dayville, CT, USA.
24. **N. Daneshvar, S. Aber, M. S. Seyed Dorraji, A. R. Khataee, and M. H. Rasoulifard.** *Preparation and Investigation of Photocatalytic Properties of ZnO Nanocrystals: Effect of Operational Parameters and Kinetic Study*. s.l. : International Journal of Chemical and Biological Engineering , 2008.
25. **Yingqing Zhan, Rui Zhao, Yajie Lei, Fanbin Meng, Jiachun Zhong, Xiaobo Liu.** *Preparation, characterization and electromagnetic properties of carbon nanotubes/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inorganic hybrid material*. 2011. págs. 4524–4528.
26. **Chien-Sheng Huang a, <sup>ⓧ</sup>, Chun-Yu Yeh, Yung-Huang Chang, Yi-Min Hsieh, Chien-Yeh Ku, Quan-Ting Lai.** *Field emission properties of CNT–ZnO composite materials*. 2009. págs. 452–456.
27. **Chrissanthopoulos, S. Baskoutas, N. Bouropoulos , V. Dracopoulos.** *Novel ZnO nanostructures grown on carbon nanotubes by thermal evaporation*. s.l. : Thin Solid Films 515 8524–8528, 2007.



28. **Cheng-Yuan Wang, Sonipon Adhikari.** *ZnO-CNT composite nanotubes as nanoresonators*. s.l. : College of Engineering, Swansea University, Singleton Park, Swansea, Wales SA2 8PP, UK.
29. —. *ZnO-CNT composite nanotubes as nanoresonators*. 2011. págs. 2171–2175.
30. **Ruiz, Máximo García.** *Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono para compuestos estructurales*. 2012.
31. **Lin-Jer Chen, Yu-Ju Chuang.** *Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal zinc oxide nanorods with a hexamethylenetetramine (HMTA) template-assisted at a low temperature*. s.l. : Materials Letters 68 460–462, 2012.
32. **Flores, Gregorio.** *Trabajo actualmente en desarrollo realizado en la Universidad Carlos III de Madrid por Gregorio Flores, de la Universidad Autónoma de la Benemérita (México)*.
33. **Padilla, David Peralta.** *Preparación de muestras para SEM*. Universidad Nacional de Ingeniería : s.n.
34. *Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)*. Sistema Tecnológico de Monterrey (México) : s.n.
35. <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>. *Difracción de rayos x en muestra policristalina*. [En línea] 2013.
36. *Effect of pre-treatment on physico-chemical properties and stability of carbon*. **Reza M. Malek Abbaslou, Ahmad Tavasoli, Ajay K. Dalai**. 2008, Applied Catalysis A: General.
37. *Morphological control of flower-like ZnO nanostructures*. **Li Jiang a, Guicun Li a, Qianmao Ji b, Hongrui Peng**. 2007, Materials Letters 61 , págs. 1964–1967.