



FABRICACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE NANOESTRUCTURES DE CARBONI

PROJECTE FINAL DE CARRERA

ENGINYERIA DE MATERIALS

Autor: Joan Riu Canudas

Directora: **Veronique Langlais**

Bellaterra, 15 de setembre de 2008

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	1
2. FONAMENT TEÒRIC	2
2.1 El polimorfisme del carboni	2
2.2 Grafit i diamant	2
2.3 Nanoestructures de carboni: ful·lerens, nanotubs i altres nanoestructures.....	3
2.4 Mètodes d'obtenció de nanoestructures de carboni.....	9
3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	11
3.1 Material inicial	11
3.2 Tècniques experimentals	11
3.2.1 Mòlta mecànica d'alta energia.....	11
3.2.2 Tractament tèrmic a elevada temperatura.....	16
3.3 Tècniques de caracterització.....	17
3.3.1 Microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució.....	17
3.3.2 Difracció de raigs X.....	20
3.4 Disseny experimental.....	22
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	25
4.1 Estudi en funció del BPR.....	25
4.2 Estudi en funció del temps de mòlta.....	29
4.3 Estudi en funció del tractament tèrmic.....	41
4.4 Estudi en funció de la composició de la mòlta.....	46
4.4.1 Estudi en funció del percentatge de ferro.....	46
4.4.2 Estudi en funció del níquel i cobalt.....	52
4.4.3 Estudi en funció del ferrocene.....	56
5. CONCLUSIONS	60
6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	62
ANNEX Càlcul de la dosi específica	63

1.INTRODUCCIÓ

Des del descobriment el 1985 dels fullerenes, l'estudi per trobar noves formes al·lotròpiques del carboni va despertar un gran interès, fins a la descoberta dels nanotubs de carboni el 1991. A part d'aquestes nanoestructures més conegudes, també van aconseguir sintetitzar-ne d'altres, com els nanoarcs de carboni, les nanoestructures corbades o les *carbon onions*. Per tant el fet d'investigar sobre aquestes nanoestructures de carboni és una de les motivacions per a la realització del projecte.

Degut a la alta demanda actual d'aquests nanomaterials un dels aspectes importants és aconseguir millorar les tècniques d'obtenció per obtenir-ne un rendiment elevat amb baix cost. Existeixen diferents mètodes de sintetització de nanoestructures, com serien l'arc elèctric, l'ablació làser, la deposició química en fase vapor i també la mòlta mecànica. Aquesta darrera tècnica té un gran potencial, ja que pot permetre obtenir una gran quantitat de nanoestructures amb baix cost; per tant la importància de comprendre el mecanisme de formació de les nanoestructures obtingudes amb mòlta mecànica és una motivació més.

Els objectius inicials del present treball són els següents:

1. Fabricació per molta mecànica d'alta energia (HEBM) combinat amb tractament tèrmic de nanoestructures de carboni. Aquesta fase inclou el disseny i l'optimització dels paràmetres utilitzats en la tècnica de mòlta mecànica i del tractament tèrmic.
2. Caracterització estructural de les nanoestructures obtingudes amb les tècniques de microscòpia electrònica de transmissió (TEM), anàlisi per dispersió de raigs X (EDX) i difracció de raigs X (XRD).

2. FONAMENT TEÒRIC

2.1. EL POLIMORFISME DEL CARBONI

El carboni presenta polimorfisme, és a dir, presenta més d'una estructura cristal·lina. Les formes al·lotròpiques més conegudes del carboni són:

- ✓ grafit
- ✓ diamant
- ✓ fullerenes
- ✓ nanotubs de carboni

2.2. GRAFIT I DIAMANT

El **grafit** [1] està format per capes disposades en forma laminar. En aquestes capes els àtoms de carboni formen una xarxa hexagonal (veure Figura 1). Els enllaços interplanars són dèbils, fet que li origina excel·lents propietats lubricants. També destaca per ser tou, bona conductivitat tèrmica, anisòtrop, químicament estable a altes temperatures, bon conductor elèctric en les direccions paral·leles als plans i baixa en la direcció perpendicular (z), etc. Una de les utilitzacions del grafit és com a mina de llapis, però també com a element calefactor de forns, en motlles, refractari, aïllant tèrmic, filtres, reactors químics, etc.

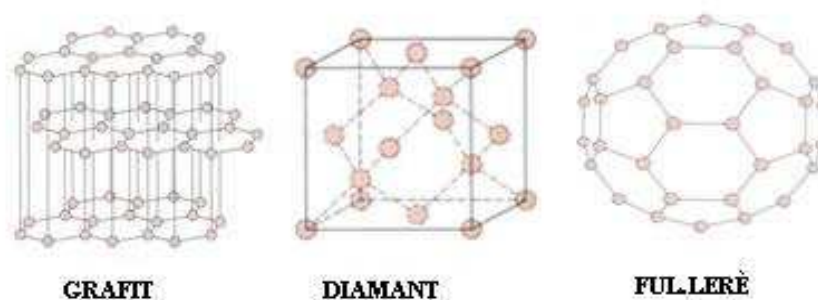


Figura 1. Estructura del grafit, diamant i fulleren C_{60} .

El **diamant** [1] té una estructura cúbica on cada àtom de carboni està unit a altres quatre àtoms amb enllaços covalents (veure Figura 1). Aquesta

estructura més compactada i als seus enllaços forts li proporcionen al diamant unes propietats diferents a les del grafit: és el material natural més dur, isòtrop i de baixa conductivitat elèctrica. La utilitat més coneguda és en joieria, però també com a eines de tall, entre d'altres.

2.3. NANOESTRUCTURES DE CARBONI: FUL·LERENS, NANOTUBS I ALTRES NANOESTRUCTURES

Els **ful·lerens** [1,2] tenen una estructura buida i tancada formada per àtoms de carboni enllaçats tot formant pentàgons o hexàgons. El nombre d'àtoms de carboni és sempre parell i pot arribar fins a 600. El 1985 es va descobrir el primer ful·lerè, el C_{60} , es tracta de 60 àtoms de carboni units formant hexàgons i pentàgons (veure Figura 1). Les aplicacions es basen en utilitzar-los com a semiconductors dopant-los (amb elements metàl·lics o ions), com a cel·les de combustible o una futura utilitat en medicina.

Els **nanotubs de carboni** (*carbon nanotubes*) [2,3,4,5] tenen una estructura tubular formada per xarxes hexagonals d'àtoms de carboni, es poden entendre com una capa de grafit (*grafè*) enrotllada sobre si mateixa. L'amplada dels nanotubs de carboni (CNT) és de l'ordre de nanòmetres, en canvi la llargada és de micròmetres. Els CNTs van ser descoberts per Iijima el 1991 quan investigava sobre els ful·lerens. A la Figura 2 es mostra l'estructura dels CNT juntament amb el seu descobridor.



Figura 2. Estructura d'un nanotub de carboni (SWNT) i foto de Iijima.

La descoberta d'aquesta nanoestructura centra moltes de les investigacions que es realitzen actualment en nanotecnologia, degut a les seves prometedores aplicacions, tot això gràcies a les excel·lents propietats que presenten aquestes estructures que es comenten més endavant.

Es distingeixen dos tipus de CNT en funció del nombre de capes de grafit que continguin:

- ✓ Els **SWCNT** (*single walled carbon nanotubes*) son nanotubs on la paret està composta únicament per una capa de grafit. El seu diàmetre és de l'ordre de 1-2 nm i la llargada de poques micres (100 μm). En la Figura 2 se'n mostra l'estructura.
- ✓ Els **MWCNT** (*multi walled carbon nanotubes*) en canvi estan formats per diferents capes de grafit concèntriques, és a dir, són SWCNT de diferents diàmetres concèntrics. El seu diàmetre interior sol ser de 1-5 nm i l'exterior pot arribar fins els 25 nm. La separació entre capes sol ser inferior a 1 nm. A la Figura 3 s'observa la seva estructura.

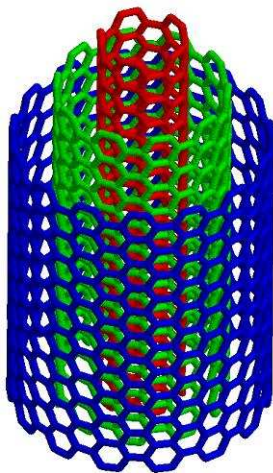


Figura 3. Estructura d'un MCWNT. S'observa com es tracta de SWCNTs concèntrics de diferents diàmetres.

Segons com s'enrotlli la capa de grafit poden presentar-se tres tipus de nanotubs en funció de l'estructura, que són:

1. nanotubs **zig-zag**
2. nanotubs **armchair**
3. nanotubs **quirals**

En la Figura 4 es mostren els tres tipus, aquesta forma d'enrotllament determina el que es coneix com helicitat o quiralitat del nanotub i alhora provoca canvis en les propietats elèctriques dels CNTs.

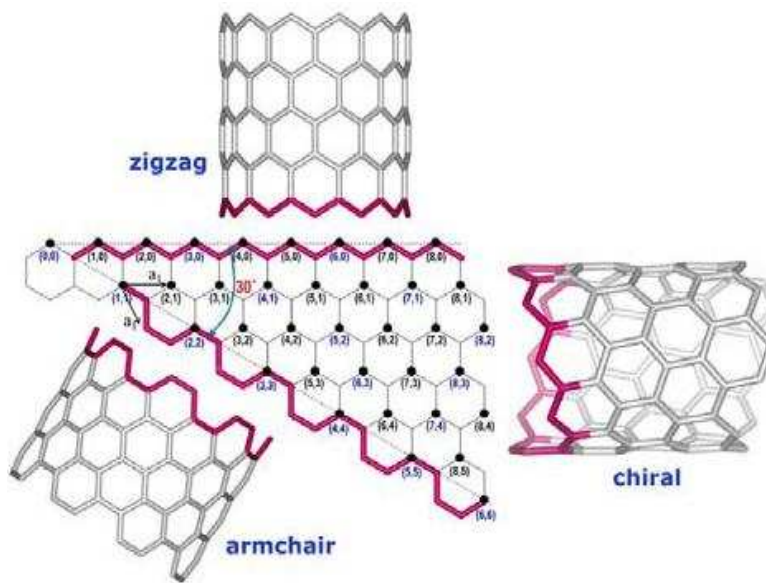


Figura 4. Els diferents tipus de CNT en funció de l'estructura depenen de com quedin connectades les cel·les hexagonals del grafè al enrotllar-se.

Els CNTs també poden presentar defectes estructurals, com podria ser la deformació del tub degut a la substitució d'un hexàgon per un pentàgon o heptàgon. Un altre defecte pot ser la presència d'impureses provinents dels catalitzadors utilitzats per la síntesi. Aquests aporten noves estructures i modificacions interessants de les propietats dels CNT.

Les propietats més destacades dels nanotubs són:

- ✓ excel·lents propietats mecàniques (lleugers, alta resistència mecànica, gran àrea superficial i elàstic)
- ✓ propietats electròniques versàtils ja que pot presentar comportament aïllant, semiconductor o conductor, fins i tot ser superconductor
- ✓ elevada conductivitat elèctrica

- ✓ alta conductivitat tèrmica i estables tèrmicament
- ✓ baixa reactivitat química, fet que permet la possibilitat de situar-hi algun component o combustible en el seu interior

Les excel·lents propietats dels CNTs produeixen que les aplicacions, o futures utilitzacions, augmentin dia rere dia. A continuació se'n detalla algunes de les actuals i de les esperades:

- ✓ per reforçar materials
- ✓ per puntes de microscopis
- ✓ sensors químics
- ✓ per construir monitors de pantalla plana, anomenades FED (*Field Emission Displays*) degut a l'emissió d'electrons que es produeix a l'extrem del CNT
- ✓ fabricació de sistemes electrònics, per exemple transistors d'efecte camp FET (*Field Effect Transistor*)
- ✓ cel·les de combustible (hidrogen o ions)
- ✓ prometedores aplicacions com a unitats de gravació de dades situant-hi material magnètic en l'interior
- ✓ futures aplicacions en medicina ja que poden introduir-se entre els teixits i ser utilitzats, per exemple, per eliminar cèl·lules malignes (tumors) o situar-hi fàrmacs en el seu interior

A part dels fullerenes i dels nanotubs, existeixen **altres nanoestructures de carboni**:

- carbon onions
- nanoestructures de carboni corbades (HCCN, *highly curved carbon nanostructures*)
- nanoarcs de carboni

Les **carbon onions** [6] són plans de grafit que formen una estructura semblant a la d'una ceba. En el seu interior o exterior s'hi pot situar alguna nanopartícula. En la Figura 5 es mostra una carbon onion.

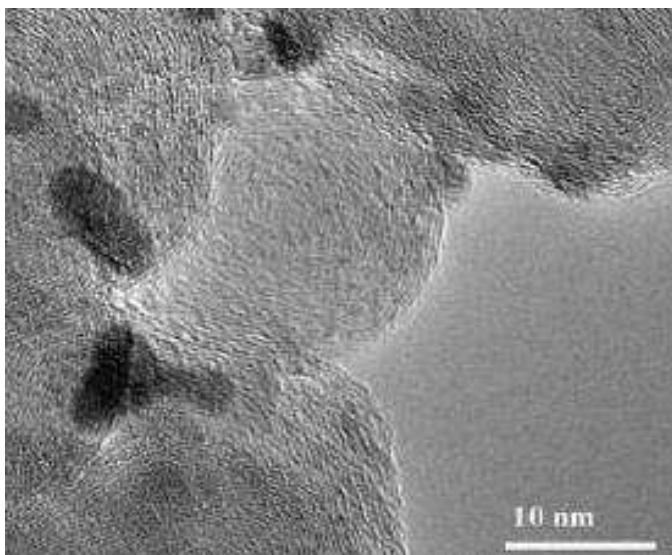


Figura 5. Carbon onions amb nanopartícules de Pt [6]. En la imatge s'observa l'estructura de les *carbon onions* i les partícules més fosques corresponen al platí, que es poden situar en l'interior o als voltants.

Alguns autors, com Chen [7], han obtingut unes nanoestructures molt semblants a les carbon onions però amb un forat a l'interior, que les anomenen **closed-shell carbon nanostructures**.

Les **nanoestructures de carboni corbades** [6,8] (HCCN, *highly curved carbon nanostructures*) són conjunt de plans de grafit paral·lels que s'han deformat i s'han inclinat. En la Figura 6 es mostra una HCCN.

Els **nanoarcs de carboni** [8,9] són nanoestructures que es formen quan un conjunt de plans de grafit o un únic pla s'ha deformat i ha agafat una forma arcada. En la Figura 7 es mostren aquests arcs de carboni.

Segons el grup de Chen [4] aquests nanoarcs, que anomenen **halfnanotubes**, són possibles embrions de nanotubs de carboni.

Habitualment, quan es formen aquestes nanoestructures, també solen aparèixer unes altres nanoestructures que les envolten que tenen forma de **cintes**, Li [9] les anomena **ribbons**. Són monocapes de grafit que s'han deformat i gràcies a la seva elevada elasticitat presenten aquesta forma de cinta. En la Figura 7 es pot observar com tota la imatge està plena de cintes.



Figura 6. HCCN [6]. En la imatge s'observa com un conjunt de plans de grafit paral·lels (color més fosc) s'han inclinat i formen una HCCN.

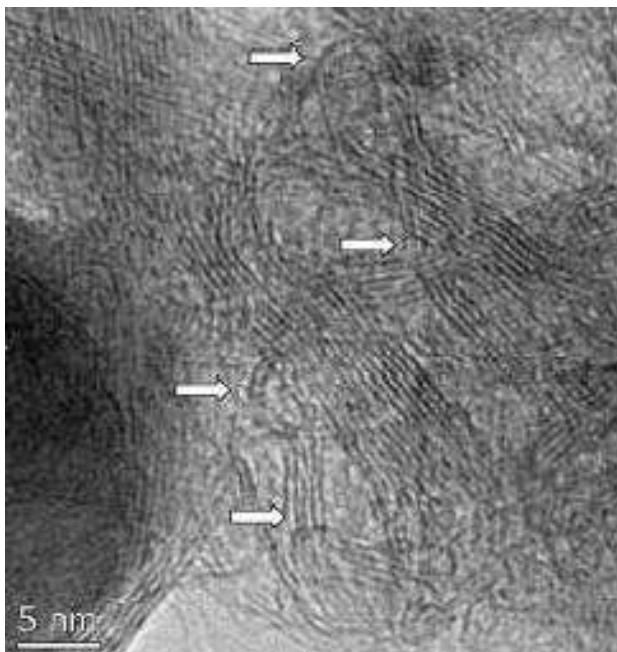


Figura 7. Nanoarcs de carboni [9]
S'indiquen amb fletxes el que serien els nanoarcs. En la imatge també s'aprecien les cintes o *ribbons*.

Finalment indicar que únicament s'han comentat aquestes nanoestructures de carboni, però també recordar que se'n poden formar d'altres, com els nanofils (nanowires).

2.4. MÈTODES D'OBTENCIÓ DE NANOESTRUCTURES DE CARBONI

Les tècniques més utilitzades per a sintetitzar nanoestructures de carboni són [2,3,11,10,12]:

- ✓ la deposició química en fase vapor (CVD)
- ✓ l'arc elèctric
- ✓ l'ablació làser
- ✓ la mòlta mecànica

La **deposició química en fase vapor (CVD)** consisteix en dipositar un material carbonós en fase vapor sobre un substrat i fer-hi créixer nanoestructures gràcies a un catalitzador metàl·lic (Fe, Ni, Co...).

En una primera zona es produeix l'evaporació del material carbonós, a continuació, un flux de gas s'emporta el vapor a una segona zona, que es troba a major temperatura que la primera; i és allà on es troba el catalitzador dispersat sobre el substrat i el lloc on es produeix el creixement de les nanoestructures.

El precursor carbonós utilitzat sol ser un hidrocarbur (acetilè, metà o benzè), CO o un polímer.

Aquest mètode es molt utilitzat per a l'obtenció de nanotubs de carboni ja que el mètode de síntesis és senzill, es controla el diàmetre dels CNT i s'obtenen nanotubs llargs (fins a 240 nm aproximadament). L'únic inconvenient és que les nanoestructures obtingudes solen presentar forces defectes estructurals.

En l'**arc elèctric** es produeix l'evaporació del carboni en un plasma generat per la descàrrega elèctrica entre elèctrodes de material carbonós, col·locats molt a prop un de l'altre en atmosfera inert. Al posar quasi en contacte els dos elèctrodes, tot aplicant una diferència de potencial i corrent elèctrica, es genera un plasma que evapora el material de l'ànode.

Si l'ànode és de grafit pur, en el càtode creixen MWCNT i nanopartícules i en les parets apareixen ful·lerens. En canvi, si en l'ànode es barregen grafit i metalls (Fe, Co, Ni..) es pot obtenir SWCNT.

Es tracta d'una tècnica en que es poden obtenir gran quantitat de nanoestructures, però alhora amb elevades impureses i de poca llargada, en cas dels CNT.

L'**ablació làser** s'obté l'evaporació del carboni per bombardeig amb un làser sobre un precursor gràfític. L'ablació es produeix amb un làser de Nd:YAG i en un forn amb ambient controlat. Amb aquest tècnica s'obtenen bàsicament SWCNT o fullerenes, però es tracta d'un mètode car.

La **mòlta mecànica** consisteix en moldre una pols precursora de carboni amb molins d'alta energia i així obtenir diferents nanoestructures. Es pot combinar amb un tractament tèrmic per a millorar-ne el resultat. Aquesta tècnica no presenta cap tipus de fase vapor i pot produir grans quantitats de nanoestructures amb baix cost, però alhora és difícil controlar les dimensions de les nanoestructures obtingudes i la puresa de les mateixes.

Existeixen altre tècniques de fabricació, com per exemple, per piròlisi d'un hidrocarbur en una flama, però s'han detallat les més importants i utilitzades.

3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL INICIAL

Com que la intenció és aconseguir nanoestructures per mòlta mecànica, es necessita com a matèria primera per la mòlta pols de grafit i pols de materials que poden actuar com a catalitzadors. Es seleccionen els següents materials:

- Grafit (>99%, 40-100 μm)
- Ferro (99.99%, 75 μm)
- Níquel (99.99%, 150 μm)
- Cobalt (99.9%, 75 μm)

3.2. TÈCNIQUES EXPERIMENTALS

3.2.1. Mòlta mecànica d'alta energia

La mòlta mecànica [13,14] és una tècnica de processat que consisteix en introduir pols del material, juntament amb unes boles, en l'interior d'un recipient o vial i es fa girar o vibrar tot el sistema amb gran intensitat. Així s'aconsegueix una gran energia que permet aconseguir aliatges, material amorf, estructures amb una grandària de cristal·lits a l'escala nanomètrica, solucions sòlides, entre moltes d'altres aplicacions. L'avantatge principal d'aquesta tècnica és la gran quantitat de material que es pot produir amb un baix cost.

Existeixen diferents tipus de molins amb boles (*ball milling*) d'alta energia, en destaquem:

- molí vibratori: on el material i les boles són agitats en 3 direccions perpendiculars (rotació-translació) amb una freqüència de vibració de l'ordre de 900 vibracions per minut.
- molí de rotació convencional: en aquest cas el material i les boles es disposen dins d'un vial que rota sobre el seu propi eix a velocitats de

l'ordre de 300 rpm. En la Figura 8 en tenim un esquema. Per augmentar l'energia aconseguida pot col·locar-se un imant a la part externa del cilindre.

- molí planetari: en aquest cas el vial gira sobre un disc o plat, a velocitats de rotació de l'ordre de 500 rpm, respecte un eix central i alhora gira sobre si mateix, imitant el moviment dels planetes al voltant del Sol. En la Figura 9 en mostrem un esquema.

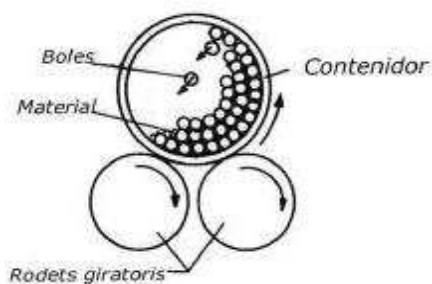


Figura 8. Esquema d'un molí de rotació convencional (*rotating ball mill*).

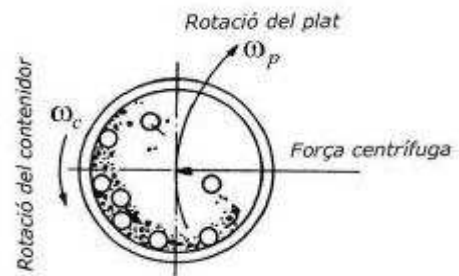


Figura 9. Esquema d'un molí planetari (*planetary ball mill*).

Ahora de realitzar la mòlta mecànica d'alta energia (HEBM) és fonamental controlar els diferents paràmetres que afecten el producte final. Els paràmetres més importants a controlar són :

- ✓ tipus de molí
- ✓ tipus de vials i boles
- ✓ velocitat
- ✓ relació massa de les boles –massa de la mostra (BPR)
- ✓ atmosfera
- ✓ temps
- ✓ temperatura

Aquests paràmetres alguns són dependents, com per exemple, l'òptim temps de mòlta depèn del tipus de molí, de l'atmosfera, del BPR, etc.

1. Tipus de molí: en funció del tipus i quantitat de mostra a moldre, del producte final que es vol obtenir, combinat amb que cada tipus de molí disposa d'un rang de velocitats, energies, capacitats o mode de funcionament diferent. Tot això fa que l'elecció del tipus de molí sigui tant important. Per exemple, si es vol produir gran quantitat de pols mòlta és millor utilitzar els molins planetaris que els vibratoris.
2. Un altre factor a controlar és el tipus de material amb que estan fets tant els vials com les boles en funció del producte a moldre ja que en HEBM, al tractar-se d'una mòlta altament energètica aquest fet ens indueix a que en la mostra aparegui contaminació provinent de les boles i vials o que la potència de xoc de les boles contra la mostra variï en funció de les propietats mecàniques del material amb que estan fets. Un altre factor és la forma interna del vial, que sol ser arrodonida per la part de baix. En molins energètics el més habitual és l'utilització de vials i boles d'acer inoxidable.
3. La velocitat de mòlta és un paràmetre que cal tenir molt present ja que si s'augmenta la velocitat de rotació o vibració del molí, l'energia que s'aconsegueix és major, però també augmenta la temperatura. Per tant és necessari trobar una velocitat òptima per a poder aconseguir el producte final.
4. La relació massa de les boles –massa de la mostra (BPR – ball to powder weight ratio) indica el ràtio que existeix entre la massa total de les boles respecte la massa total de la pols a moldre. Per exemple, un BPR de 10:1 significa que la massa de totes les boles juntes de la mòlta és 10 vegades la massa de la mostra. El rang de BPR va de 1:1 a valors fins 200:1, valors més alts de BPR només s'usen en casos en que es vol obtenir ràpidament un efecte, és dir accelera el procés tot i que pot provocar una major contaminació per part de les boles-vials. Un ràtio de 10:1 és el més utilitzat quan es vol fer una mòlta en un vial de poca capacitat, en vials de major capacitat és sol utilitzar BPR majors. Per modificar el BPR es pot fer, o bé variant la quantitat de massa de pols a moldre, o bé modificant la

massa de totes les boles (variar el nombre de boles i/o diàmetre). Cal tenir present que si es modifica la massa de material o boles s'ha de deixar suficient espai per què les boles es puguin moure dins el vial, per norma general, un 50% del vial ha d'estar lliure de pols i boles.

5. L'atmosfera de la mòlta també és important controlar-la ja que pot contaminar la mostra i induir canvis estructurals i reaccions químiques . En general, es sol utilitzar una atmosfera inerta (argó o hel·li) o al buit per minimitzar l'oxidació o la contaminació, en cas que es desitgi algun efecte com per exemple, la creació de nitrurs, es pot fer mòlta reactiva amb atmosfera de nitrogen. Per exemple, autors com Francke et al. [12] han estudiat com es veuen modificades les nanoestructures obtingudes amb HEBM de grafit en funció de l'atmosfera en què es realitza la mòlta. Observen que al passar d'utilitzar una atmosfera d'argó a hidrogen, la generació de nanoestructures de carboni disminueix.
6. El temps que dura la mòlta també és un dels factors més importants ja que provoca canvis estructurals al producte. El temps de mòlta depèn alhora del molí utilitzat, dels paràmetres de mòlta, de la velocitat, del BPR i de la temperatura, per tant és necessari ajustar el temps en funció del que es vol aconseguir combinant aquests factors. En HEBM sol ser necessari un temps llarg de mòlta per activar canvis estructurals i químics en el material.
7. Un últim paràmetre que pren importància és el control de la temperatura de la mòlta. Degut a les nombroses col·lisions, el material localment s'escalfa i aquest augment de la temperatura pot induir reaccions químiques i canvis estructurals al producte final.

Finalment, s'ha de tenir en compte la pròpia naturalesa i composició del material a moldre.

La HEBM, al tractar-se d'una molta d'alta energia, interessa quantificar l'energia total que s'ha aplicat a la mostra durant tot el temps de mòlta, per a conèixer aquesta energia s'han publicat estudis per tractar matemàticament i modelitzar el procés de mòlta en molins planetaris [16, 17] i en molins vibratoris [18].

Per a fer-ho combinen els factors comentats anteriorment per a trobar la dosis específica (D_M). Parlant d'una forma simplificada, és la intensitat transmesa durant el temps total de la mòlta en funció de la massa del producte.

En aquests estudis sobre molins planetaris [16, 17] s'ha modelitzat el càlcul de la dosis específica. S'ha trobat que la D_M és proporcional a la intensitat total transmesa (I_{TOT}) i al temps de mòlta (t) i inversament proporcional a la quantitat de massa del producte a moldre (m_p). L'Equació 1 correspon a la fórmula de la dosis específica.

$$D_M = \frac{I_{TOT} \cdot t}{m_p} \quad (1)$$

D_M:	Dosis específica (kJ/g)
I_{TOT}:	Intensitat total (W)
t:	Temps de mòlta (s)
m_p:	Massa del producte a moldre (g)

Segons Chen [3] les diferències de la mòlta d'alta energia (HEBM) respecte la mòlta tradicional (BM), per tal d'aconseguir nanoestructures, són que:

- amb la HEBM l'energia és 1000 vegades major.
- són necessaris uns temps de molta superiors als convencionals per induir canvis físico-químics a la mostra.
- la HEBM requereix d'un major control de la temperatura i de l'atmosfera de la mòlta per evitar reaccions no desitjades.

Per tant, el fet de que a partir de la HEBM s'obtinguin nanoestructures, fa que aquesta tècnica pugui ser emprada també per la fabricació de nanoestructures de carboni.

3.2.2. Tractament tèrmic a elevada temperatura

Els tractaments tèrmics (TT) [13], com els recuits, solen utilitzar-se, entre d'altres usos, per recuperar les propietats que tenia la mostra abans de ser sotmesa a un processat en fred, també per eliminar-ne tensions superficials o simplement per millorar-ne les propietats.

En l'inici d'un recuit en metalls es produeix una recuperació inicial del material, s'eliminen possibles defectes i es recuperen propietats. En una segona fase es produeix una recristal·lització i finalment un creixement de gra.

En ceràmiques es realitza una cocció posterior al processat de la peça per millorar-ne la resistència mecànica, disminuir-ne la porositat i augmentar-ne la densitat

Alhora de realitzar un tractament tèrmic és important controlar els següents paràmetres:

1. La temperatura del tractament tèrmic per evitar arribar a zones de temperatures crítiques per la mostra, com podria ser la temperatura de fusió o de recristal·lització.
2. El temps de tractament ja que una durada no òptima pot provocar canvis estructurals i reaccions.
3. L'atmosfera és important per evitar oxidacions és necessari realitzar-lo amb atmosfera controlada o al buit.

Estudis de Chen [4] demostren com un procés tèrmic, un cop finalitzada la mòlta de grafit, activa el creixement de les nanoestructures formades en la mòlta.

3.3. TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ

3.3.1. Microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució

La microscòpia electrònica [19,20] utilitza electrons per proporcionar imatges magnificades que permeten observar microestructures que amb la microscòpia òptica no es veuen. Amb els electrons s'obté una major resolució perquè els feixos d'electrons es poden considerar, degut al seu comportament onapartícula, com a ones amb una longitud d'ona 10^5 menor que la llum visible, i la resolució ve limitada per la longitud d'ona.

Quan el feix d'electrons incideix sobre una mostra es produeixen certes interaccions entre els electrons i els àtoms de la mostra que donen com a resultat, entre d'altres:

- emissió d'electrons secundaris, d'Auger i retrodispersats (en sentit oposat a la superfície de la mostra)
- electrons transmesos que travessen el material
- emissió de raigs X característics i d'espectre continu
- càtode –luminiscència

Es distingeixen dos tipus de microscòpia electrònica:

1. la *microscòpia electrònica de rastreig (SEM)* on es realitza un escanament de tota la mostra amb els electrons incidents i la imatge es forma gràcies als electrons secundaris i retrodispersats.
2. la *microscòpia electrònica de transmissió (TEM)* forma la imatge de la mostra gràcies a l'observació directa dels electrons transmesos.

En la Figura 10 es mostra l'esquema d'un microscopi electrònic de transmissió. En la zona inicial s'obtenen els electrons primaris, amb un rang d'energia de 100 a 200 keV, per efecte termoiònic (filament que actua com a càtode), aquests electrons s'acceleren cap a l'ànode, el qual disposa d'una ranura per què els electrons el travessin. A continuació, mitjançant un conjunt de lents condensadores es controla la intensitat dels electrons abans d'incidir

sobre la mostra. Un cop els electrons travessen la mostra i l'objectiu, a partir de lents electromagnètiques es controla la direcció dels mateixos per reconstruir la imatge final en una pantalla o sistema fluorescent.

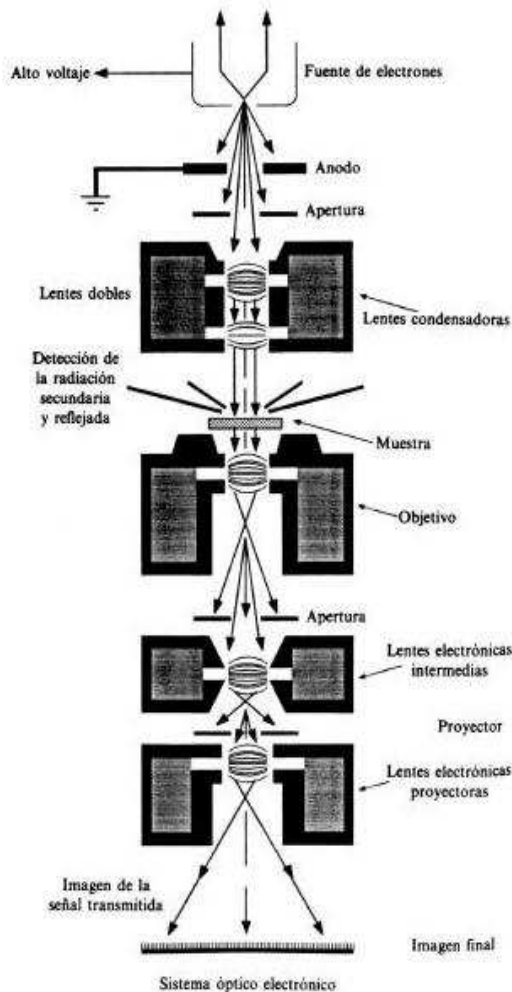


Figura 10. Esquema d'un

TEM. Des de la part superior cap a la inferior es distingeix: la font d'electrons (càtode), les lents condensadores, la mostra, les lents electròniques i la part de visualització de la imatge final reconstruïda. Tot aquest sistema es troba situat al llarg d'una columna on s'hi ha fet el buit. Per a poder observar bé la mostra és necessari que aquesta tingui poc gruix, ja que si no els electrons no la podrien travessar. El gruix màxim recomanable és de 100 nm, tot depenent del tipus de mostra.

La formació de la imatge en un TEM es basa en el fet de que els electrons, entesos com a ones, al travessar una mostra es poden apreciar variacions de l'amplitud i fase de l'ona, que donen com a resultat un contrast en la imatge. Per tant, el TEM distingeix entre el contrast de fase i el d'amplitud per a la formació de la imatge.

Amb el TEM es pot observar i caracteritzar microestructures gràcies a la pròpia visualització in situ de la mostra, però també realitzar:

- ✓ anàlisis d'energia de dispersió de raigs X (EDX) a partir dels raigs X característics produïts al interaccionar els electrons amb la superfície de

la mostra. Aquesta tècnica permet determinar la composició de la mostra.

- ✓ Anàlisis per difracció d'electrons que dóna informació de l'estructura cristal·lina de la mostra.

Existeix una variant del TEM on s'obté una major resolució, és la *microscòpia electrònica d'alta resolució* (HRTEM). Aquesta major resolució es degut a que es pot seleccionar més d'un feix d'electrons que li permet augmentar el contrast de fase.

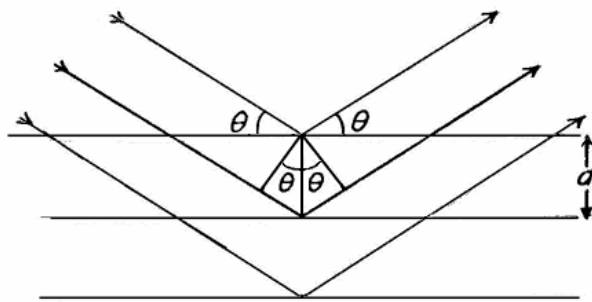
La Figura 11 mostra una fotografia del HRTEM que disposen en el Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona, que és el que s'ha emprat per la caracterització estructural.



Figura 11. Fotografia HRTEM. Es tracta d'un equip de HRTEM de la marca JEOL, model JEM-2011 que disposa d'un sistema d'anàlisis d'energia de dispersió EDX-INCA.

3.3.2. Difracció de raigs X

La difracció de raigs X (XRD) [1,21] permet conèixer l'estructura cristal·lina d'una mostra, es basa en la interacció entre els àtoms i els raigs X que donen lloc a interferències constructives. La condició d'interferència constructiva ve donada per la llei de Bragg. La Figura 12 és una representació esquemàtica de l'angle de difracció (θ) i la fórmula de la llei de Bragg.



$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

d_{hkl} : distància entre plans
 λ : longitud d'ona dels raigs X
 θ : l'angle de difracció

Figura 12. Difracció de raigs X i la fórmula de Bragg.

Un difractòmetre és l'equip que s'utilitza per a la determinació dels angles que compleixen la llei de Bragg (θ), per a fer-ho exposa una mostra en pols o policristal·lina a un feix de raig X monocromàtic. L'esquema d'un difractòmetre dels més utilitzats es veu en la Figura 13.

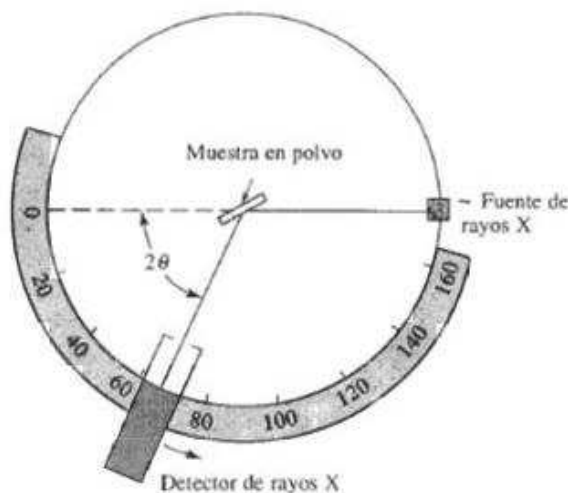


Figura 13. Esquema difractòmetre. Es fa incidir un feix de raigs X sobre la mostra i es mesura la intensitat del feix difractat en funció de l'angle de difracció (2θ).

En els difractograms es representa la intensitat de raigs x en funció de l'angle de difracció (2θ). Un exemple de difractograma es presenta en la Figura 14.

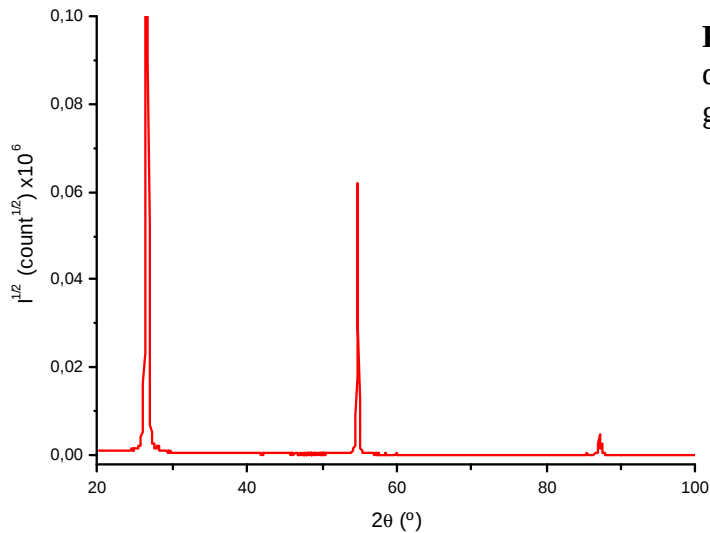


Figura 14. Difractograma d'una mostra de pols de grafit cristal·lina.

Per tant coneixent l'angle de difracció (2θ) i la longitud d'ona (λ) del feix de raigs utilitzat, aplicant la llei de Bragg es pot determinar la distància interplanar (d_{hkl}), obtenir els plans (hkl) que donen lloc a difracció i calcular els paràmetres de xarxa (a, b, c).

A part d'estudiar l'estructura cristal·lina, la difracció de raigs X també es pot usar per:

- ✓ *determinació de la grandària de gra* a partir de l'amplada del pic de difracció a mitja alçada. Si el pic de difracció és més ample, el gra és més petit
- ✓ *mesura de tensions residuals*
- ✓ *anàlisi de la textura*

3.4. DISSENY EXPERIMENTAL

En aquest es planteja el disseny inicial de la mòlta mecànica i del tractament tèrmic basant-se en els estudis ja existents.

Resum dels treballs publicats

Existeixen diferents estudis publicats per altres grups on sintetitzen nanoestructures de carboni a partir de mòlta mecànica combinada amb tractament tèrmic:

- Chen Y. et al. [3] utilitzen un molí planetari amb 4 vials amb 10 boles amb una velocitat de rotació de 300 rpm durant 150 hores. A continuació escalfen la mostra a 1400 °C durant 6 hores amb flux de nitrogen. Obtenen MWCNT de 20 nm de diàmetre exterior.
- Chen Y [4] també, en un altre treball, utilitza un molí planetari amb vials d'acer amb 4 boles de 25 mm durant 150 hores en atmosfera d'argó. El tractament tèrmic el realitzen a 1400 °C durant 3 h amb flux de nitrogen. Sintetitzen MWCNT de 10-20 nm de diàmetre exterior i de 1-4 nm de diàmetre interior.
- Chen X.H. et al. [7] amb un molí planetari hi posen vials d'acer amb un BPR de 40:1, amb una velocitat de rotació de 270 rpm i atmosfera d'argó molen la mostra unes 150 h. No fan tractament tèrmic. Fabriquen nanoestructures de grafit corbades (*curved carbon nanostructures*) i nanoarcs de carboni (*nanoarches*).
- Huang et al. [8] també fan servir un molí planetari amb un vial amb 20 boles de 5 mm de diàmetre. Amb un BPR de 10:1 i atmosfera de nitrogen. Tampoc fan cap tipus de tractament tèrmic posterior. Obtenen nanoestructures de grafit altament corbades (*highly curved carbon nanostructures*).

Degut a la combinació de la mòlta mecànica d'alta energia (HEBM) amb un posterior tractament tèrmic (TT), es divideix la fase experimental en una primera part que serà la mòlta mecànica i una segona que es el disseny del tractament tèrmic:

Disseny inicial de la mòlta mecànica d'alta energia (HEBM)

Es disposa de 2 molins planetaris de la marca *Fritsch*, concretament el Pulverisette 5 (**P5**) i el Pulverisette 7 (**P7**). El P5 és un molí més gran, amb un disc més gran que el P7, en canvi amb el P7 aconseguim una major velocitat de rotació del vial. En la Figura 15 es mostra un molí P5.



Figura 15. Molí Fritsch Pulverisette 5. S'observa com disposa de 4 zones en el disc per a col·locar-hi quatre vials. En canvi el model P7 només s'hi poden situar dos vials per la mòlta.

Per a fer les mòltes es disposa de vials d'acer de 20 ml de capacitat i boles, també d'acer, de 10 mm de diàmetre. Aquests vials i boles es fan servir per ambdós molins.

Els molins funcionen en un règim de descans de 10 minuts cada 30 minuts de treball, és a dir que cada 24 hores el molí en treballa 18 d'efectives sota atmosfera d'argó. Els temps de mòlta que s'indiquen a partir d'ara corresponen al temps efectiu i sempre serà en argó, en cas que no s'indiqui el contrari.

Per a totes les moltes es quantifica la dosi específica (D_M), basant-se en els estudis ja publicats sobre molins planetaris [16,17] on s'ha indicat com calcular-la. En l'Annex es detalla el càlcul de la D_M .

Es realitzen diferents moltes per analitzar les nanoestructures de carboni obtingudes en funció dels diferents paràmetres de la HEBM.

Disseny inicial del tractament tèrmic (TT)

En treballs més antics [7,8] de mòlta mecànica de grafit no realitzen cap tractament tèrmic posterior i obtenen nanoestructures corbades de carboni (*highly curved carbon nanostructures*) i nanorcs de carboni (*nanoarches*). En estudis recents [3,4] es realitza un tractament tèrmic a 1400 °C i observen la presència de nanotubs de carboni després de l'escalfament. Per tant, basant-se amb els aquests darrers treballs [3,4], és necessari fer l'escalfament de la pols un cop acabada la mòlta si es desitja aconseguir nanotubs de carboni, a una temperatura als voltants del 1400 °C i amb una durada de entre 3 h a 6 hores.

El principal problema tècnic per escalfar és trobar un sistema on poder situar la pols mòlta tot mantenint l'atmosfera controlada d'argó, és a dir mantenir l'hermeticitat i suportar els 1400 °C. Inicialment es realitza amb un **tub de quartz** amb un tap esmerilat del mateix material per a aconseguir la màxima hermeticitat possible. S'opta per aquest material ja que la temperatura de fusió és superior als 1400 °C [23].

Per a fer el tractament es disposa d'un forn tubular d'alúmina, que permet arribar a un màxim de 1500°C.

Un cop obtingudes les mostres, es caracteritzen amb:

- ✓ microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HRTEM). Amb anterioritat, per a dispersar la mostra per una correcta observació s'utilitza toluè amb ultrasons
- ✓ difracció de raigs X (XRD)

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Es presenten els resultats obtinguts en funció de diferents paràmetres, concretament de:

- ✓ la relació massa de les boles –massa de la mostra (BPR)
- ✓ del temps de mòlta
- ✓ del tractament tèrmic
- ✓ la composició de la mòlta

4.1. ESTUDI EN FUNCIO DEL BPR

En aquest primer apartat s'analitza què succeeix quan es modifica el BPR (*ball to powder weight ratio*), deixant fixats la resta de paràmetres. Les condicions de la mòlta s'indiquen en la Taula 1.

Taula 1. Paràmetres de la mòlta estudi BPR	
Molí planetari	P7
Velocitat rotació plat (rpm)	460
Nombre de boles	4
Temps de mòlta	58 h
Mostra Vial	Grafit

Es realitza una primera amb un BPR de **20:1** ($D_M=551$ kJ/g), una segona amb un BPR de **10:1** ($D_M=276$ kJ/g) i una darrera amb un BPR de **5:1** ($D_M=138$ kJ/g). En l'Annex s'indiquen els càlculs per les dosis específiques (D_M).

Per variar el BPR es modifica la quantitat de pols a moldre, ja que el nombre i tipus de boles es deixa fixa. Un cop obtingudes les mostres s'analitzen a partir del HRTEM.

En la d'un BPR de **20:1** s'observa per HRTEM que tota la mostra està força compactada i forma uns agregats tota ella (veure Figura 16).

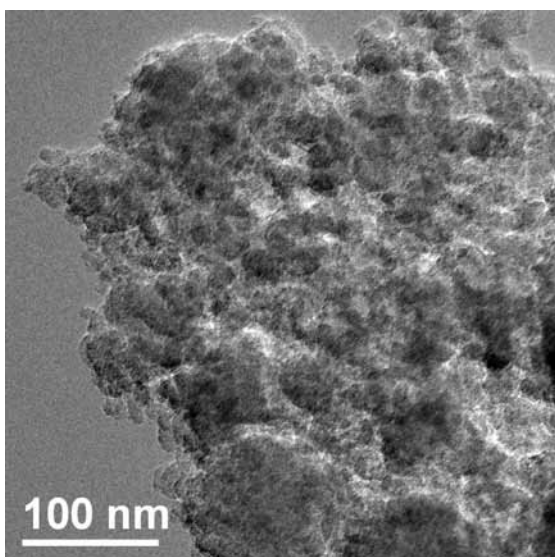


Figura 16. Imatge HRTEM de la mostra amb BPR 20:1. Es mostra l'elevat grau de compactació de la mostra.

Al apropar-se a les vores de la mostra apareixen nanoestructures, concretament cintes (ribbons) de menys de 10 nm de llargada, s'observen en la Figura 17.

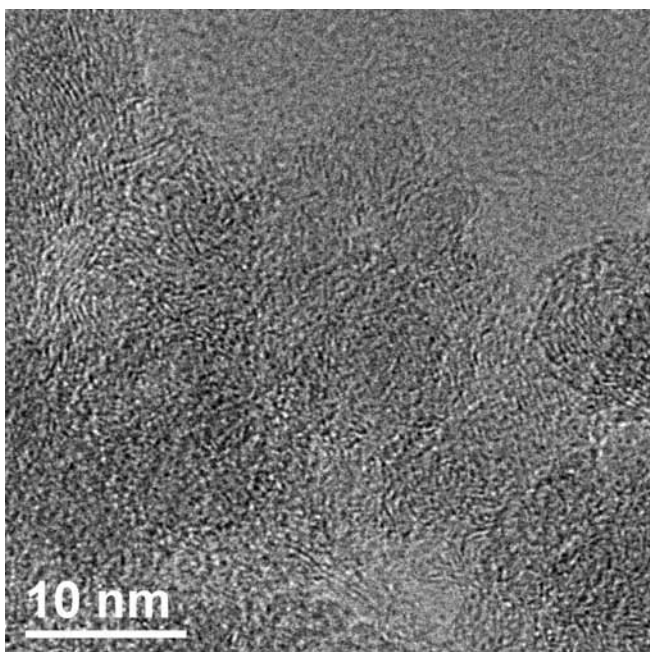


Figura 17. Cintes de carboni de la mostra amb BPR 20:1. Es tracta de cintes curtes que com a màxim arriben els 10 nm.

Un BPR de 20:1 implica que la quantitat de pols a moldre és menor, si es manté constant el número de boles, per tant que les cintes que apareguin

siguin curtes pot ser degut al fet que hi ha poca mostra en el vial i les nanoestructures que es formen es trenquen en major facilitat i són més curtes.

En canvi en la mostra amb un BPR de **10:1** ja s'observen més cintes de longituds superiors a les anteriors i nanoarcs de carboni de 2-3 nm de gruix. En la Figura 18 se'n mostren uns exemples.

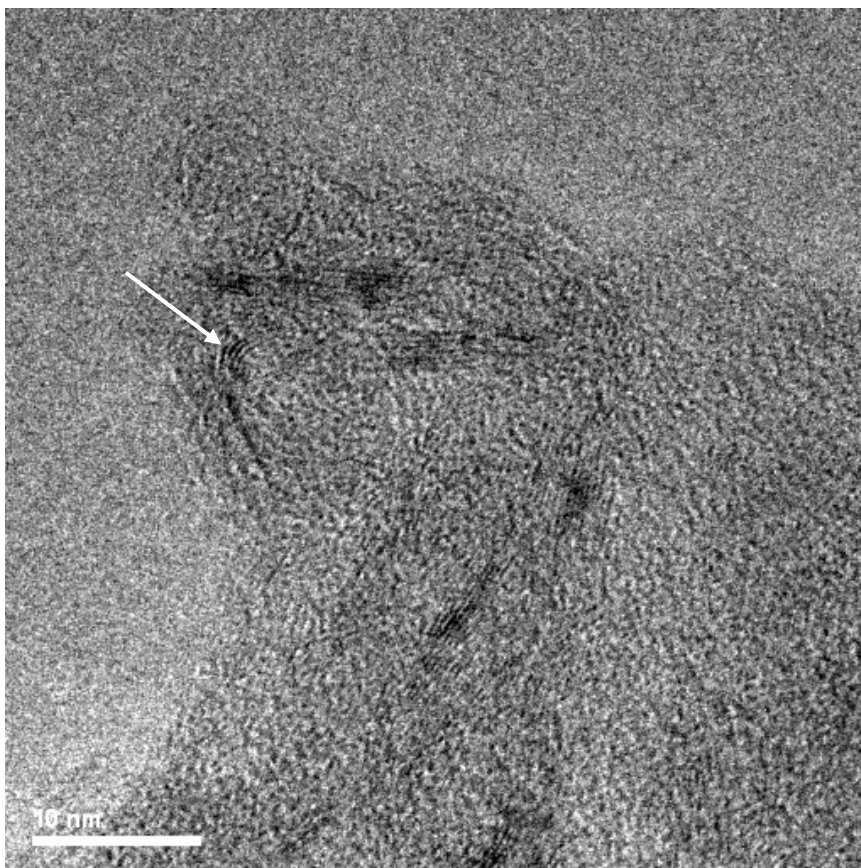


Figura 18. Nanoestructures de carboni en la mostra amb **BPR 10:1**. S'observen les cintes i algun nanoarc, que s'indica amb una fletxa.

Finalment en la mostra amb un BPR de **5:1** s'observa en la Figura 19 com la mostra és molt compacta i no s'hi aprecien pràcticament nanoestructures de carboni. És a dir, al haver-hi major quantitat de pols a moldre, el nombre d'impactes disminueix i és més difícil aconseguir la formació de nanoestructures.

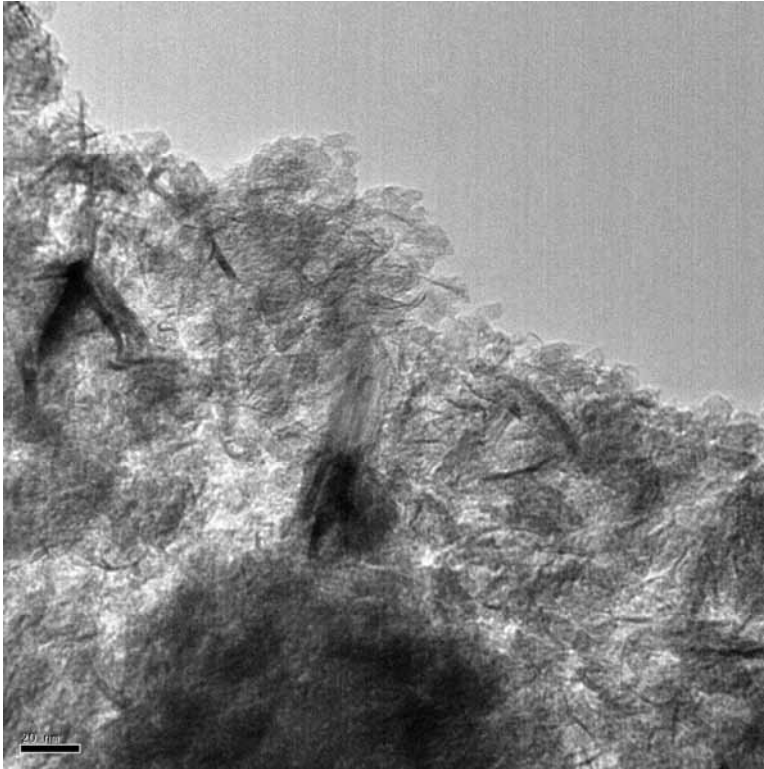


Figura 19. Imatge HRTEM de la mostra amb BPR 5:1. No s'observen nanoestructures al augmentar la quantitat de pols a moldre.

Resum dels resultats obtinguts en funció del BPR:

1. Amb un BPR de 10:1 es quan apareixen major quantitat de nanoestructures de carboni.
2. Amb un BPR de 20:1 s'observen nanoestructures de longitud inferior a les que s'obtenen amb un BPR de 10:1, degut a que hi ha poca mostra al vial i les nanoestructures que es formen es trenquen en major facilitat i són més curtes.
3. Amb un BPR de 5:1 no s'hi aprecien pràcticament nanoestructures degut a l'excés de pols a moldre en el vial.

Per tant, sota les condicions de molta utilitzades, un BPR de 10:1 és el més òptim per a la formació de nanoestructures de carboni i és el que s'empra en la resta de moltes.

4.2. ESTUDI EN FUNCIÓ DEL TEMPS DE MÒLTA

Un cop trobat que la millor relació de BPR és la de 10:1, a continuació s'analitza quin és l'efecte de modificar la durada de la mòlta. Les condicions de la mòlta s'indiquen en la Taula 2.

Taula 2. Paràmetres de la mòlta “temps de mòlta”	
Molí planetari	P5
Velocitat rotació plat (rpm)	300
Nombre de boles	4
BPR	10:1
Mostra Vial	Grafit

Les mostres es van moldre **17 h**, **34 h**, **53h** i **86 h**. Les dosis específiques per cada mòlta són 234 kJ/g, 466 kJ/g, 730 kJ/g i 1184 kJ/g, respectivament. Es realitza un tractament tèrmic posterior a 1400 °C amb un tub de quartz durant 4 hores. Es caracteritzen les mostres per HRTEM i XRD.

Inicialment s'analitza la **pols inicial**. Per HRTEM s'observa en la Figura 20 que es tracta d'una estructura compactada i cristal·lina. Aquest fet era d'esperar ja que no se li ha realitzat cap processat.

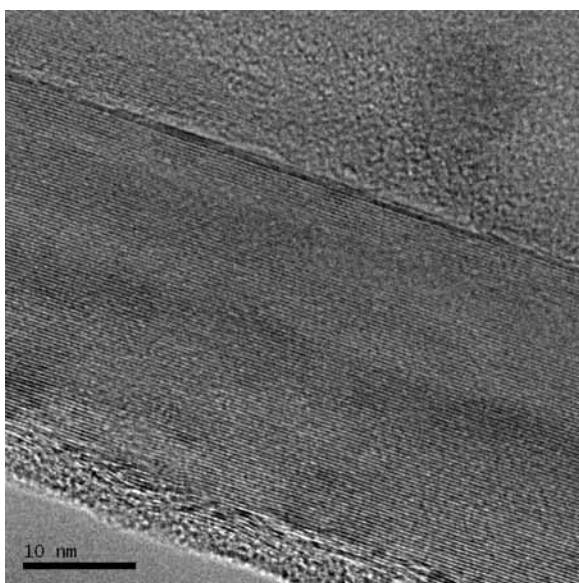


Figura 20. Imatge de la pols inicial de grafit . S’observa un conjunt de plans de grafit de un gruix de 40 nm, la mostra és totalment cristal·lina.

En la Figura 21 es presenta el difractograma per la pols inicial de grafit, ja es confirma per XRD com la pols és totalment cristal·lina, presenta 3 pics de difracció a 26.5° , 54.7° i 87.1° i textura en la direcció (002).

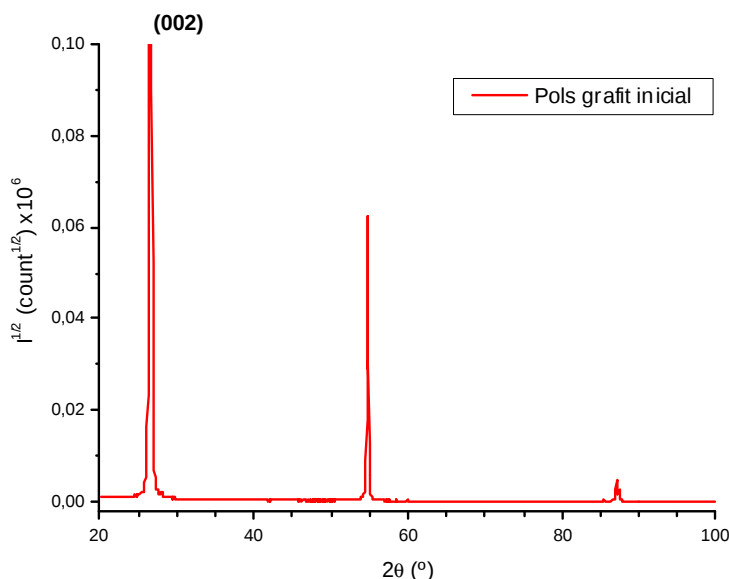


Figura 21. XRD de la pols inicial de grafit

En la mostra mòlta **17 h** ja s'observen la presència de les nanoestructures. En la Figura 22 s'observa que es formen les **nanoestructures corbades de carboni (HCCN)** de conjunts de plans paral·lels de 5 nm de gruix i **nanoarcs** de dos plans de grafit de 1-2 nm de gruix.

Aquest fet que confirma que la mòlta produeix un efecte sobre la pols de grafit. Autors com Chen X.H. [7] i Huang [8] també observaren les mateixes nanoestructures de carboni corbades (*highly curved carbon nanostructures*) i els nanoarcs de carboni (*nanorches*).

Recordar que les **nanoestructures corbades de carboni (HCCN)** són un conjunt de plans de grafit paral·lels que s'han inclinat i els **nanoarcs de carboni** un conjunt de plans de grafit que ha adoptat una forma arcada.

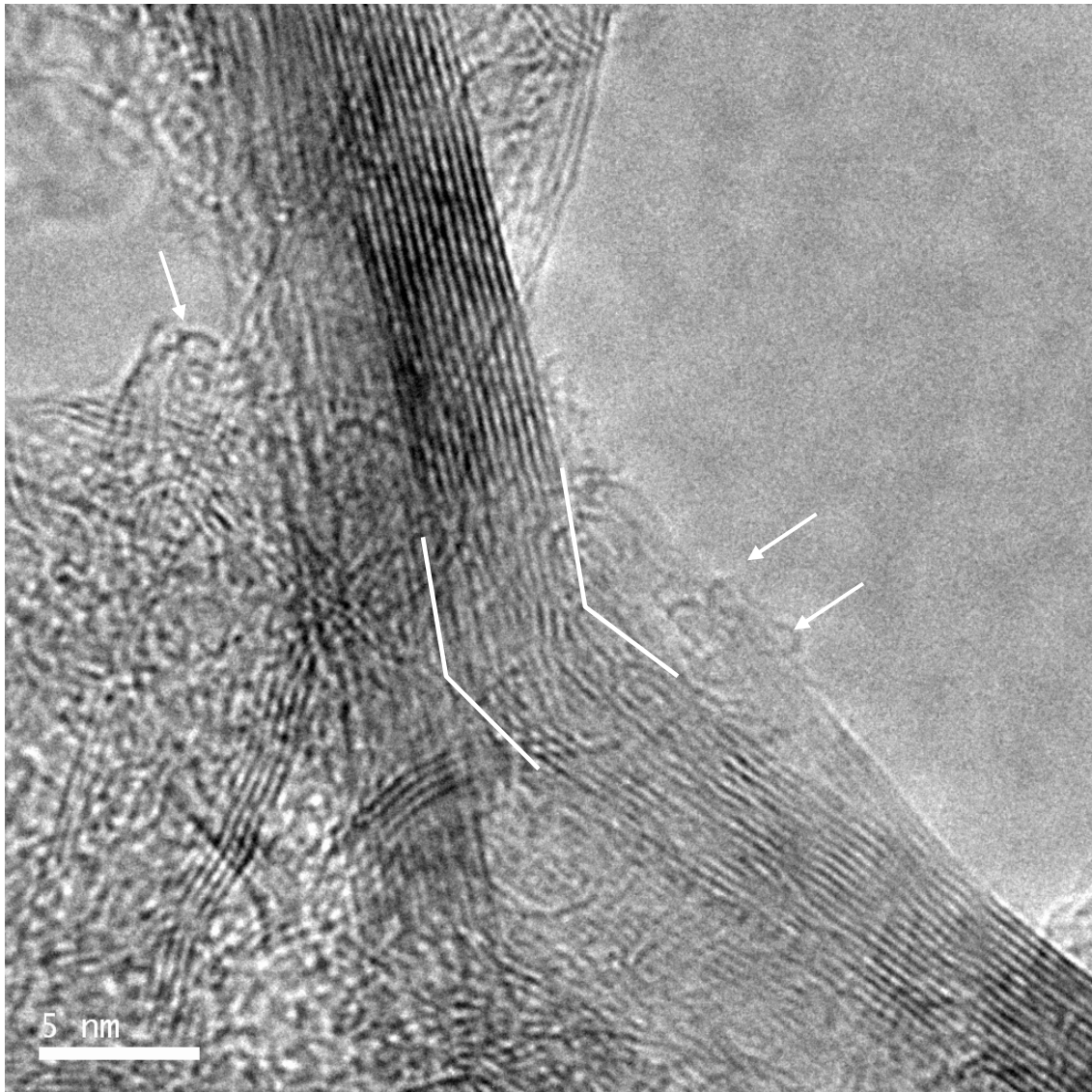


Figura 22. Mostra mòlta 17 h. S'indica amb fletxes nanoarcs de només 2 plans de grafit de 1-2 nm i amb línies la zona on es produeix la curvatura dels plans de grafit per formar la HCCN.

En estudis posteriors de Chen [4], sobre la nucleació i creixement de nanotubs de carboni, també observen aquests nanoarcs, els anomena monocapes de grafit torçades o *halfnanotubes*. Segons aquest estudi, aquestes monocapes són un embrió per al creixement de SWCNT durant el tractament tèrmic.

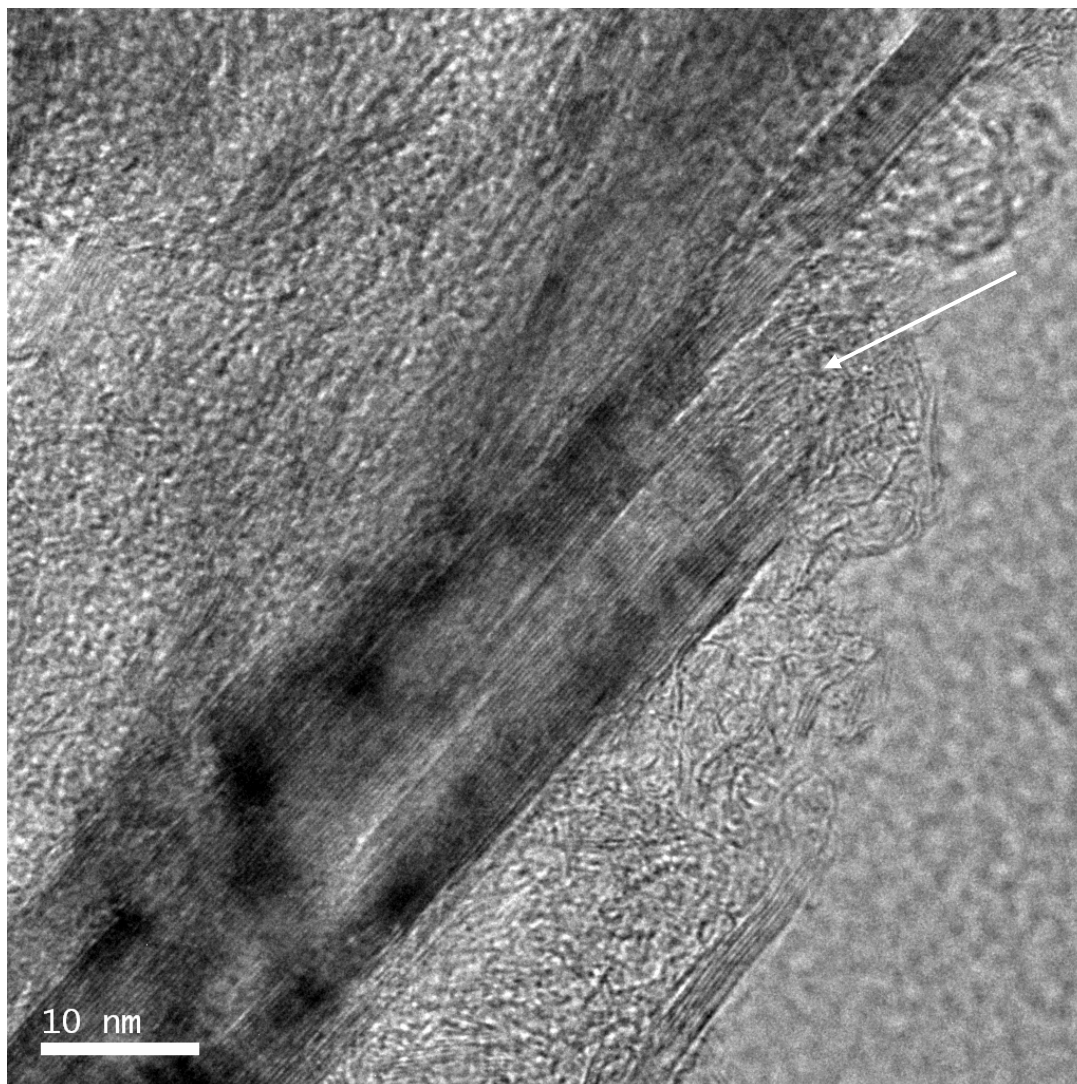


Figura 23. Fractura i exfoliació de les capes de grafit amb 17h

Amb només 17 hores de molta la HEBM ja ha produït un efecte de fractura, s'observa en la Figura 23 com, degut a la elevada energia que s'obté, es produeix l'exfoliació i fractura dels plans de grafit.

Amb la mostra mòlta **34 h** s'observa l'augment de les nanoestructures, en la Figura 24 es mostren nanoarcs de 1-2 nm de gruix. També apareixen moltes **cintes** (*ribbons*), aquestes cintes solen aparèixer sempre als voltants d'altres nanoestructures.

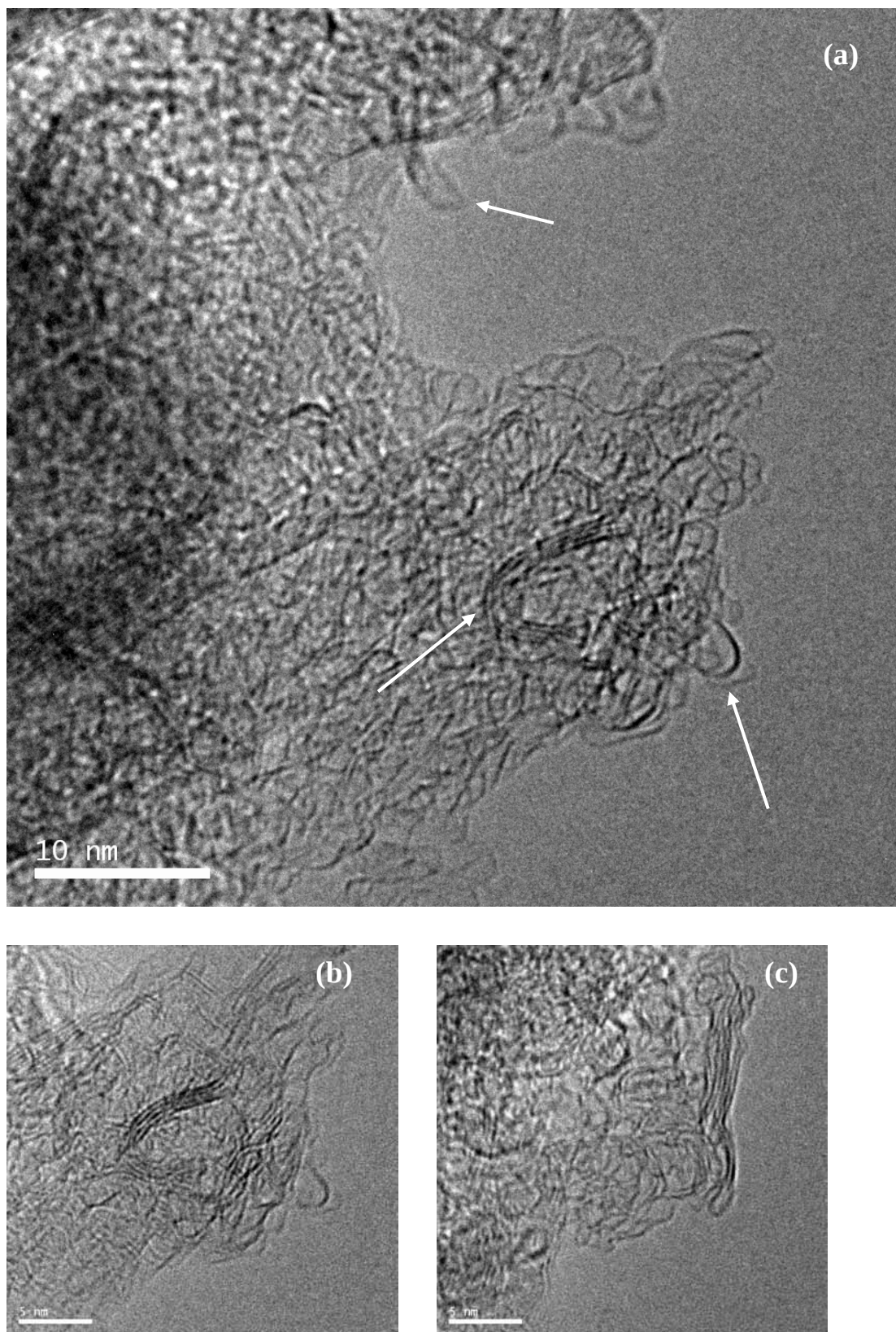


Figura 24. Imatges HRTEM de la mòlta de 34 h. (a) les fletxes indiquen els nanoarcs i tota la resta de mostra està plena de cintes. En (b) i (c) també es visualitzen.

En una zona més extensa de la mostra (Figura 25) es realitza un EDX, apareix que la majoria es tracta de C, però també SiO_2 . Aquest òxid de silici prové dels tubs de quartz que s'han fet servir pel tractament tèrmic.

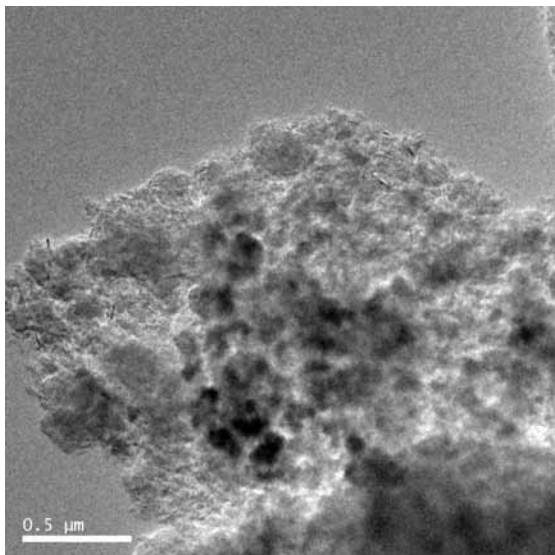


Figura 25. Imatge de la mostra de 34 h de mòlta. Els agregats de color més fosc situats en el centre de la mostra corresponen al SiO_2 provinent dels tubs de quartz del tractament tèrmic.

Per evitar la contaminació, a partir d'ara els tractaments tèrmics es realitzaran amb una ceràmica de **nitrur de bor** equipada amb una rosca o amb ceràmiques de **grafit**.

Al seguir augmentant el temps de mòlta fins a les **53 h** es segueixen observant les mateixes nanoestructures que les anteriors amb una quantitat semblant a la mostra de 34h. En la Figura 26 es mostra una imatge molt representativa del que és tota la mostra, s'hi observen cintes de 1-2 nm de gruix, que a vegades formen una estructura de nanoarc.

La mostra que s'ha mòlt més temps és la de **86 h**. En aquesta segueixen formant-se nanoestructures (Figura 27), però en no en major quantitat que les anteriors, segurament degut a que el temps de mòlta ja ha arribat a un punt en què es formen tantes nanoestructures com se'n destrueixen (equilibri). Per tant el temps de mòlta òptim es troba al voltant de les 50-60 hores.

Per EDX es troba en aquesta darrera mostra, que a part de l'òxid de silici del tub de quartz, també apareix ferro (0.5% en pes), provinent de les boles i vials.

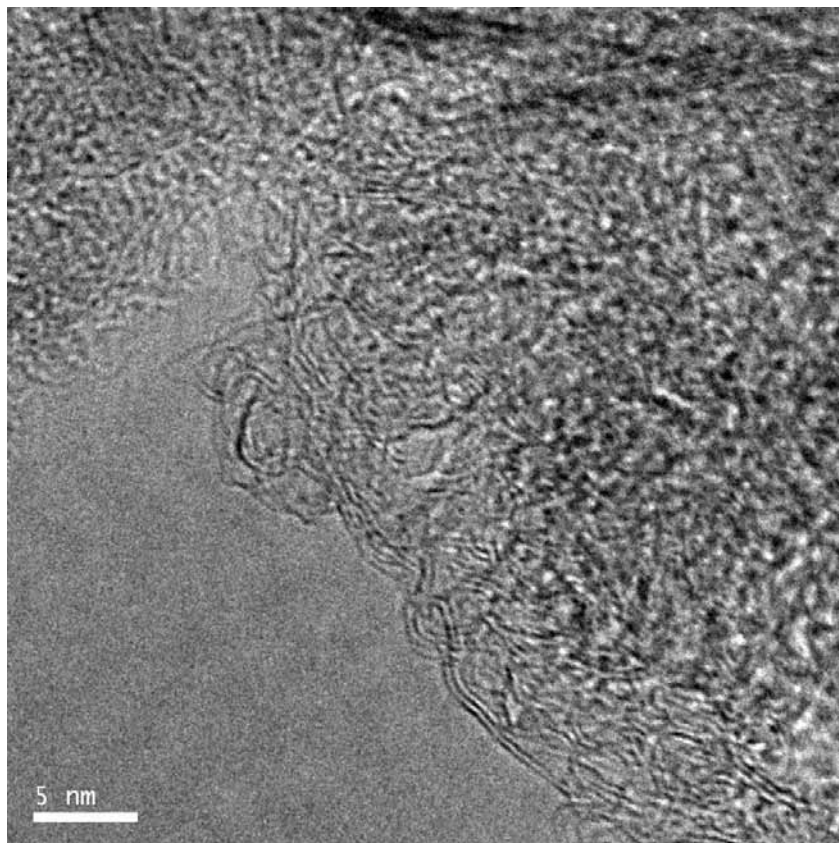


Figura 26 . Mostra mòlta 53 h. Zona de la mostra plena de cintes de 1-2 nm de gruix i també nanoarcs.

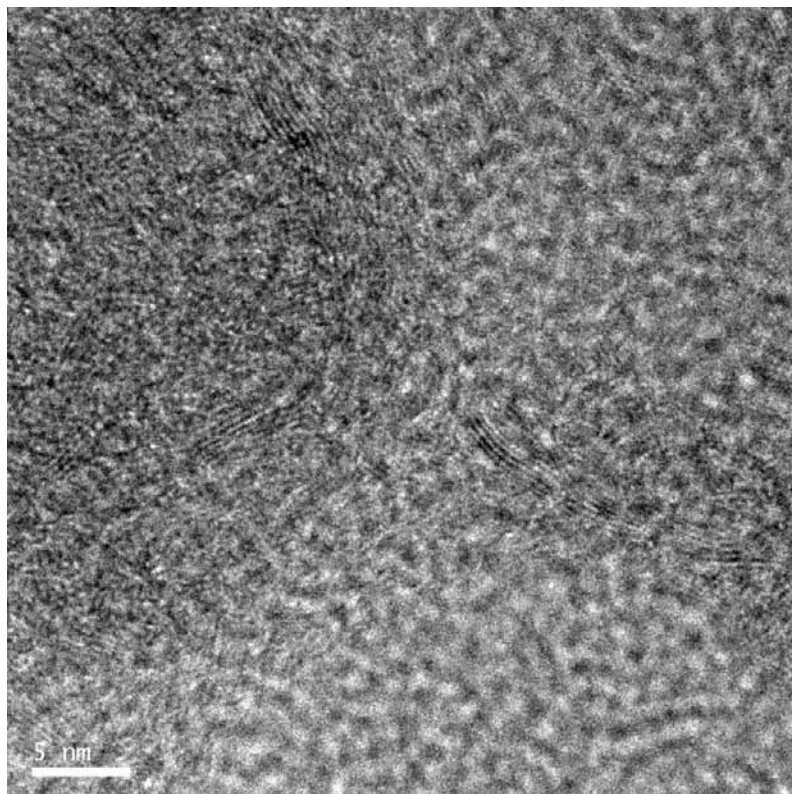


Figura 27. Mostra mòlta 86 h. Es segueixen observant nanoestructures però no en major quantitat.

Per les mostres de **34h**, **53 h** i **86 h** s'ha realitzat difracció de raigs X (XRD). Observant la Figura 28 dels difractogrames per les mostres amb diferents hores de molta apareixen uns pics molt estrets a 36° , 60° i 72° corresponents al SiO_2 .

Deixant de banda els pics del SiO_2 , els pics situats aproximadament a 26° i 44° , corresponents al grafit, a mesura que s'augmenta el temps de molta es van fent més amples. Aquest resultat és d'esperar, ja que al allargar la molta la mostra es va tornant cada cop més amorfa, a part cada vegada la grandària de gra és menor i aquest fet també produeix que el pic es torni més ample. Autors com Francke [12] o Milev [24] han observat el mateix efecte d'amorfització del grafit al augmentar el temps de molta.

En la mostra de 86 h apareix un pic molt estret als 28° aproximadament, que podria ser degut al ferro de les boles i vial, però que no s'ha pogut identificar correctament.

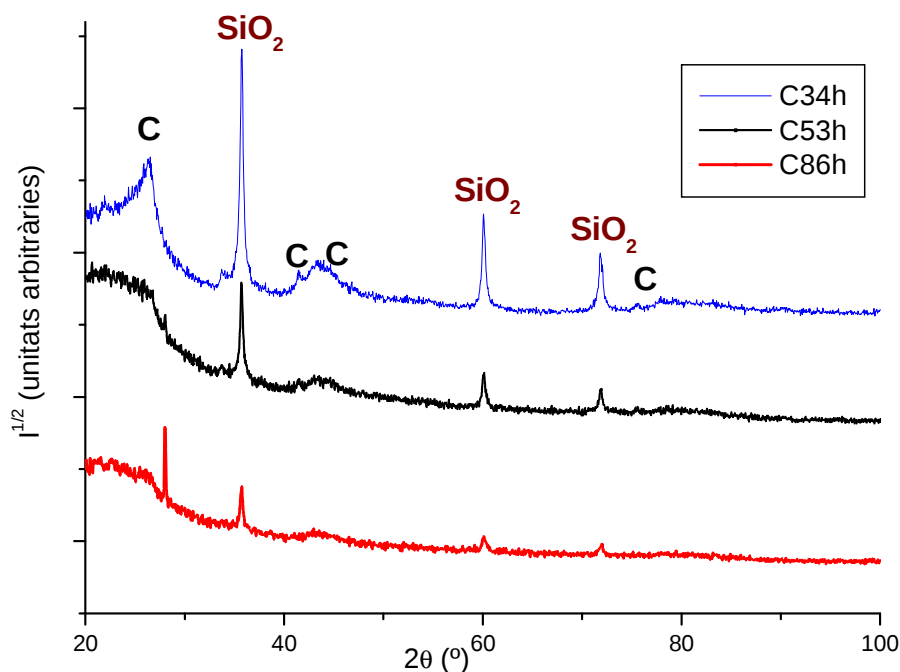


Figura 28. XRD de les mostres de 34h, 53h i 86 h. A mesura que augmenta el temps de molta la grandària de gra disminueix i la mostra es torna més amorfa.

En posteriors XRD s'analitza quin és l'efecte del tractament tèrmic, ja que en totes aquestes mostres se'ls hi havia practicat el mateix tractament, per aquest motiu apareixen els pics cristal·lins del contaminant provinent del tub de quartz.

Resum dels resultats obtinguts en funció del temps de mòlta

1. Amb unes 17 hores de mòlta ja s'observen les primeres nanoestructures, concretament nanoestructures de carboni corbades (*curved carbon nanostructures*), cintes (*ribbons*) i nanoarcs (*nanoarches* o *halfnanotubes*) de 1-2 nm de gruix.
2. Al augmentar la durada de la mòlta cada cop apareixen més nanoestructures. Fins que per 86 h de mòlta ja no s'observa una major quantitat. Per tant el temps de mòlta òptim es troba entre 50 i 60 hores.
3. Aquests *halfnanotubes* observats, segons Chen [3,4] són uns possibles embrions pel creixement, durant el tractament tèrmic (TT), de nanotubs de carboni. Per tant la presència d'aquestes monocapes després del tractament tèrmic, indica que s'ha d'optimitzar el TT, per a iniciar el creixement dels CNTs.
4. Apareix Fe (0.5% en pes) provinent de les boles i vial en la mostres.
5. Les mostres presenten contaminació d'òxid de silici degut als tubs de quartz que s'han degradat a mesura que s'han anat fent els tractaments. Es canvia el sistema d'escalfament per unes ceràmiques.
6. Al allargar el temps de mòlta la mostra es va tornant cada cop més amorfa i la grandària de gra disminueix.

Destacar que autors com Chen X.H. [7] i Huang [8] també observaren les mateixes nanoestructures de carboni corbades (HCCN-highly *curved carbon nanostructures*) i els nanoarcs de carboni (*nanoarches*). A continuació es

comenten els mecanismes de formació proposats per aquestes nanoestructures:

Mecanisme de formació proposats

El grup de Huang [8] va observar la formació de nanoarcs (*nanoarches*) o nanoestructures corbades de carboni (*highly curved carbon nanostructures*) durant la HEBM de grafit. Segons els seus estudis, el mecanisme de formació d'aquestes nanoestructures es degut al doblament directa dels plans sp^2 del grafit causat per l'elevada deformació mecànica produïda per la mòlta. En la Figura 29 es mostra la configuració del grafit per entendre-ho millor.

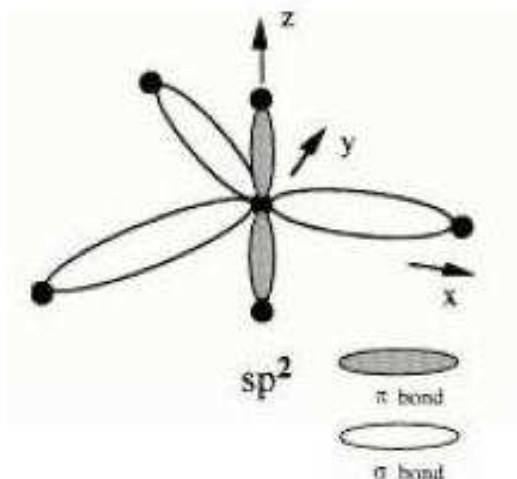


Figura 29. Configuració del grafit. La xarxa hexagonal d'àtoms de C del grafit presenta uns enllaços d'una elevada resistència localitzada en el pla σ (sp^2) híbrids i una baixa resistència en els orbitals π (P_z) deslocalitzats fora del pla

Altres autors, com Chen X.H. [7] presenten dos possibles mecanismes de formació, un d'ells seria el mateix que Huang i que l'utilitza per explicar el doblament que pateix una sèrie de plans paral·lels que s'inclinen, com per exemple els de la Figura 22, però l'altre varia lleugerament.

Chen indica que la formació d'un petit nanoarc, similars als que s'observen en la Figura 24, format per dos plans de grafit molt propers, pot ser degut al següent: la HEBM produeix una gran densitat de defectes, ja que si aquesta energia es suficientment elevada pot trencar els enllaços covalents i crear "vacants". Si es trenca els enllaços entre dos plans de grafit adjacents, aquestes làmines es poden tornar a interconnectar, eliminar la vacant i formar

un nanoarc. Chen li dona el nom de “*regraphization of local broken graphite sheets*”.

Resumint, que per explicar la formació de nanoestructures corbades o nanoarcs degut, exclusivament a la mòlta, es proposa la combinació de:

1. Doblament directa dels plans sp^2 del grafit que gràcies a la seva flexibilitat i tenacitat formen les nanoestructures corbades. En la Figura 30 es mostra un esquema.

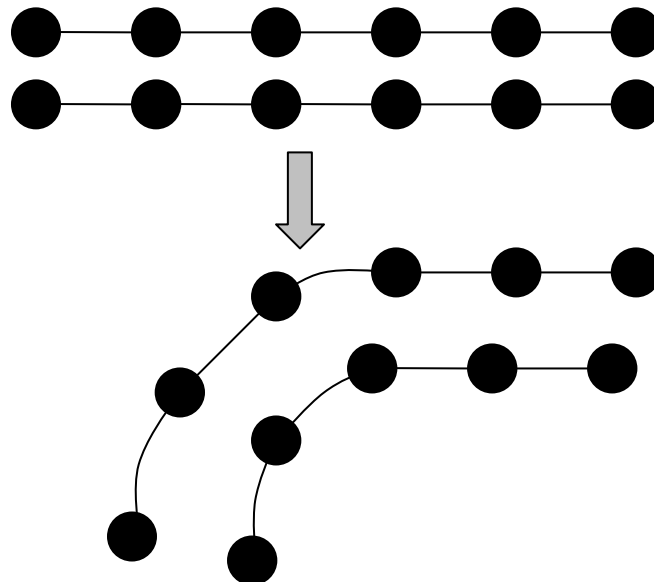


Figura 30. Doblament directa plans de grafit.

2. Presència de defectes “vacants” en capes de grafit paral·leles i posterior unió de les dues capes per formar un nanoarc. Se’n mostra un diagrama del que passaria en la Figura 31.

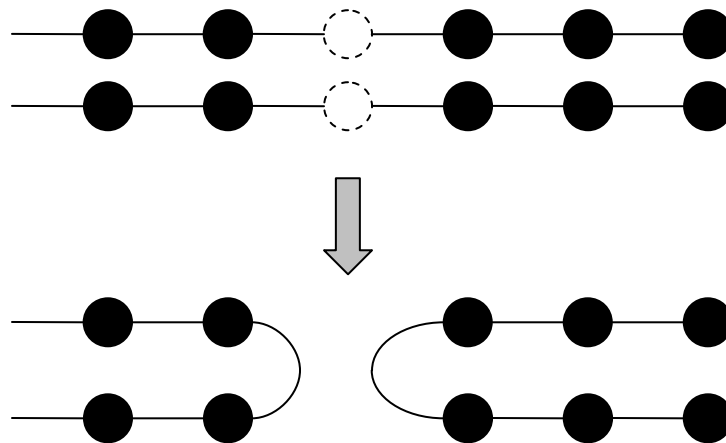


Figura 31. Vacants en plans paral·lels i posterior unió

Per tant, la formació de les nanoestructures es poden explicar gràcies a aquests dos models.

En l'estudi que es presenta es combinen aquestes dues propostes, ja que s'obtenen: tant nanoarcs de dos únics plans de grafit que s'explicarien millor amb el segon model, com nanoestructures corbades que s'expliquen amb el primer model.

4.3. ESTUDI EN FUNCIO DEL TRACTAMENT TÈRMIC

En funció de la durada del tractament tèrmic s'analitza com es veuen afectades les nanoestructures, ja que aquest tractament pot modificar les nanoestructures existents i formar-ne de noves.

Es realitza una única mòlta de grafit (dosis específica de 276 kJ/g) amb les condicions de la Taula 3, fixant un BPR de 10:1 i un temps de mòlta de 58h.

Taula 3. Paràmetres de la mòlta “tractament tèrmic”	
Molí planetari	P7
Velocitat rotació plat (rpm)	460
Nombre de boles	4
BPR	10:1
Temps de mòlta	58 h
Mostra Vial	Grafit

Les mostres es sotmeten a un tractament tèrmic a 1400 °C, un d'una durada de **4 hores** i un altre de **8 hores**. Juntament amb aquestes mostres s'analitza una mostra sense tractament tèrmic.

En la mostra que no se li ha realitzat tractament tèrmic s'observa la presència de les nanoestructures. En la Figura 32 s'observa una nanoestructura lleugerament corbada de 10 nm de gruix i en la Figura 33 es detalla un nanoarc i s'observa alguna cinta (*ribbon*); tot i que la mostra no està molt dispersa i no és fàcil l'observació per microscòpia electrònica.

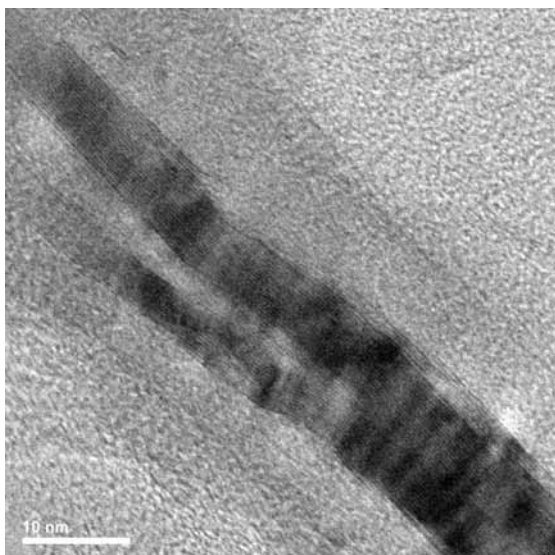


Figura 32. Nanoestructura de grafit corbada de la mostra sense TT. S'observa un conjunt de plans de grafit de 10 nm de gruix que degut a la deformació produïda durant la HEBM s'han separat i corbat lleugerament.

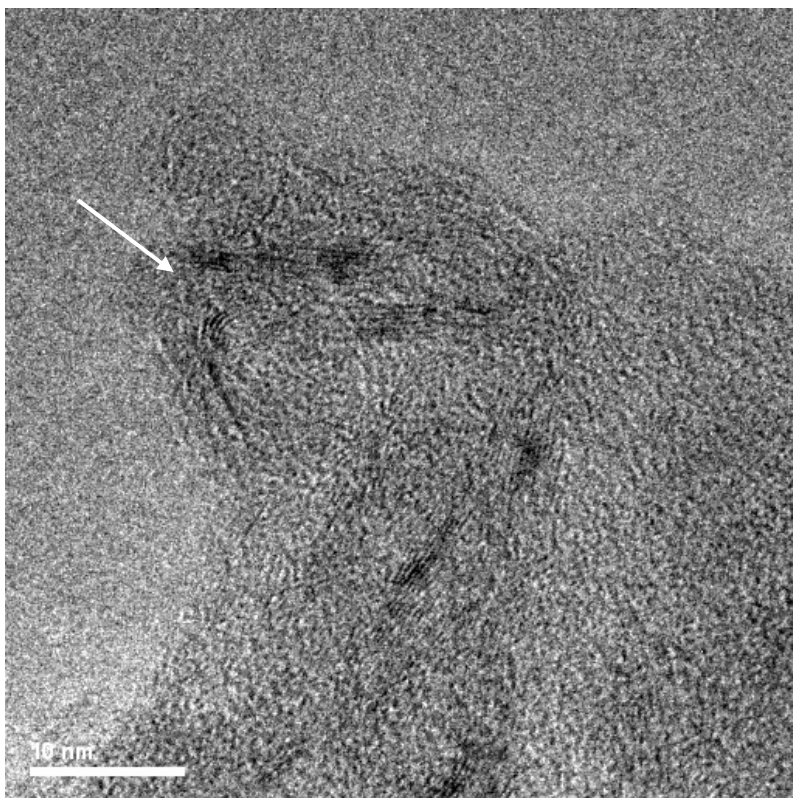


Figura 33. Nanoestructura de grafit corbada de la mostra sense TT. S'observen les cintes i algun nanoarc, que s'indica amb una fletxa.

Un cop realitzat un tractament de **4 hores**, segueixen apareixen les nanoestructures, però no en major quantitat que la mostra anterior. Per tant no s'observa que el TT hagi modificat les nanoestructures existents o se n'hagin format de noves, com els nanotubs (CNT), tal com havien obtingut el grup de Chen [3,4]. En la Figura 34 es mostren les nanoestructures obtingudes.

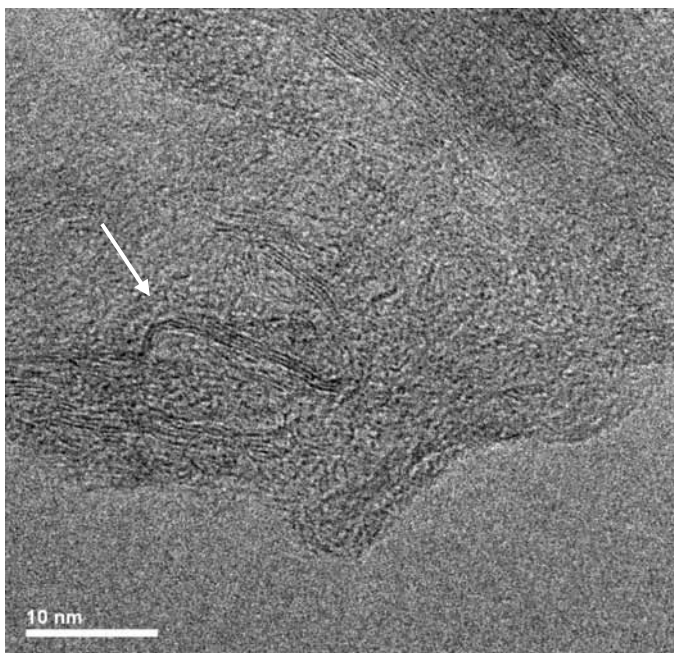


Figura 34. Mostra sotmesa a un tractament tèrmic de 4h. Al costat de la mostra és on es visualitzen millor les cintes, cap a l'interior es detecta algun nanoarc de 2-3 nm (indicat amb una fletxa).

Per últim, amb la mostra que se li ha fet un tractament més llarg, **de 8 hores**, no s'observa molta diferència amb les anteriors mostres. Per tant sembla que el tractament tèrmic segueix sense produir l'efecte desitjat. En la Figura 35 es mostra les nanoestructures de la mòlta amb 8 h de TT.

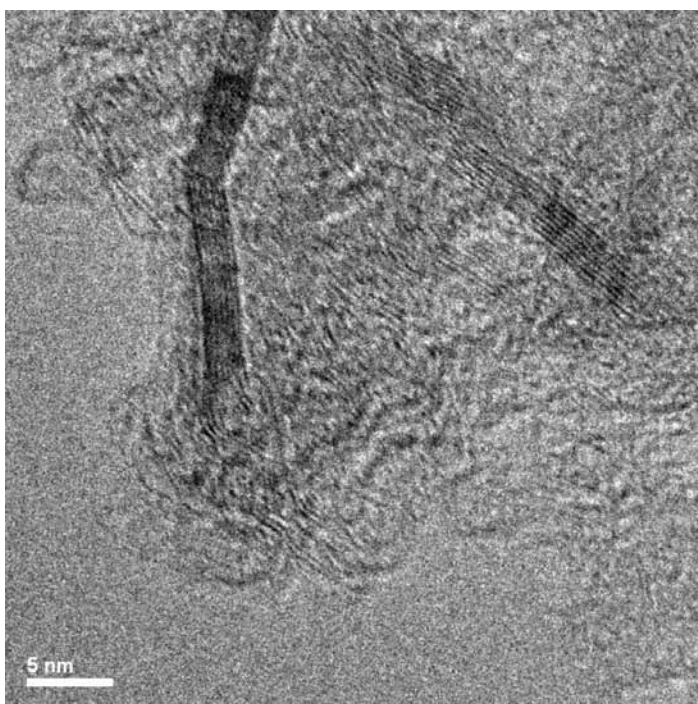


Figura 35. Mostra sotmesa a un tractament tèrmic de 8h. S'observa un conjunt de plans de grafit d'uns 4 nm que s'han inclinat (HCNN), nanoarcs i cintes en un nombre semblant a la resta de mostres.

Degut a que el sistema utilitzat per escalfar (ceràmiques de grafit) no és hermètic, es realitza un EDX per conèixer la presència d'oxidació i s'obté que la mostra conté un 3% d'oxigen.

En la Figura 36 es presenten els difractogrames per les tres mostres, es troben pics a 26° , 43° i 78° corresponents al grafit. S'observa com el tractament tèrmic no induïx canvis molt significatius, ja que els tres difractogrames són semblants.

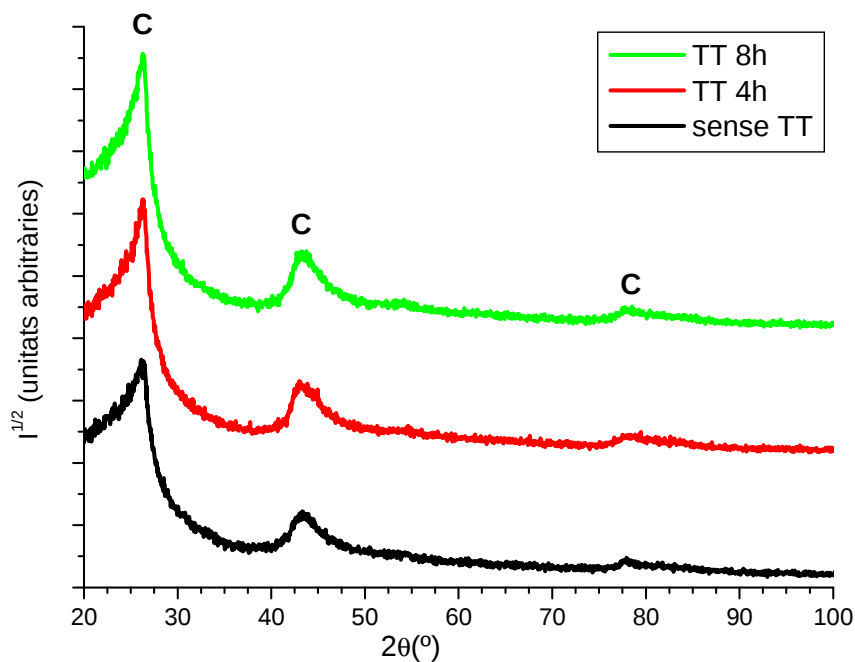


Figura 36. XRD de les mostres del tractament tèrmic. A mesura que augmenta el temps del tractament tèrmic els pics es van tornant lleugerament més estrets.

Si que s'aprecia lleugerament que a mesura que s'augmenta el temps del TT els pics es van fent més intensos, per tant la mostra recristalitza parcialment. Aquest fet s'hauria d'observar d'una forma més accentuada. Chen [4] observa aquesta recristal·lització un cop finalitzat un tractament tèrmic a 1400°C durant 3 hores a una mostra de grafit, prèviament mòlta.

Resum dels resultats obtinguts en funció del tractament tèrmic

- 1) No s'observa pràcticament diferència entre no haver fet tractament tèrmic i haver-lo fet durant 4 hores, s'obtenen el mateix nombre de nanoestructures.
- 2) Al passar de 4h a 8h de TT tampoc s'observa diferència entre les mostres.
- 3) L'estudi per XRD confirma que el tractament tèrmic no provoca canvis en les mostres, ja que els difractogrames són semblants abans i després del TT. Únicament s'aprecia una lleugera recristal·lització al allargar el temps del tractament tèrmic.
- 4) Es segueixen obtenint les nanoestructures corbades (4 nm i 10 nm de gruix), cintes i nanoarcs de 2-3 nm de gruix en totes les mostres.
- 5) Què el tractament tèrmic s'hagi fet sense utilitzar un sistema hermètic no afecta a les nanoestructures obtingudes, ja que el percentatge d'oxigen en la mostra escalfada 8 hores és del 3%.
- 6) És necessari seguir optimitzant el tractament tèrmic ja que la diferència entre mostres és mínima. Possiblement el problema sigui que no s'arriba a la temperatura mínima en l'interior de les ceràmques (on es troba la mostra) per a produir canvis en les nanoestructures, com per exemple l'obtenció de nanotubs a partir dels nanoarcs [3,4].

4.4. ESTUDI EN FUNCIO DE LA COMPOSICIO DE LA MOLTÀ

S'analitza què succeeix quan en la composició de la molla, a part de la pols de grafit, s'hi barreja pols d'elements metàl·lics (Fe, Ni i Co) o un compost organometàl·lic (Ferrocene). Aquests compostos poden actuar com a catalitzadors o situar-se en el interior o al voltant de la nanoestructura.

4.4.1. Estudi en funció del percentatge de ferro

En aquest primer apartat s'estudia com afecta a les nanoestructures el fet de moldre pols de ferro barrejada amb la de grafit. Concretament un 10%, un 20% i un 30 % en pes de pols de ferro en la mostra.

Les condicions de la molla s'indiquen en la Taula 4, en aquest cas es fixen tots els paràmetres, excepte el percentatge de Fe i de grafit de la molla. La dosi específica és de 276 kJ/g.

Taula 4. Paràmetres de la molla "Percentatge de Fe"	
Molí planetari	P7
Velocitat rotació plat (rpm)	460
Nombre de boles	4
BPR	10:1
Temps de molla	58 h
Mostra Vial	Grafit-Ferro

Es realitzen tres moltes, una amb un **10%** en pes de Fe, una segona amb un **20%** en pes de Fe i la darrera amb un **30%** en pes de Fe. El Ferro s'havia molt prèviament, mateixes condicions de la Taula 4, ja que en unes primeres observacions es va comprovar que no es barrejava amb el grafit.

En les mostres obtingudes no se'ls ha realitzat tractament tèrmic, ja que només es vol comprovar com li afecta el percentatge de ferro a les nanoestructures.

Al barrejar-hi un **10% de Fe** ja s'observen la presència de les nanoestructures. En les Figures 37 i 38 es mostren les nanoestructures corbades (*HCCN*) de plans paral·lels de grafit de 5 nm de gruix.

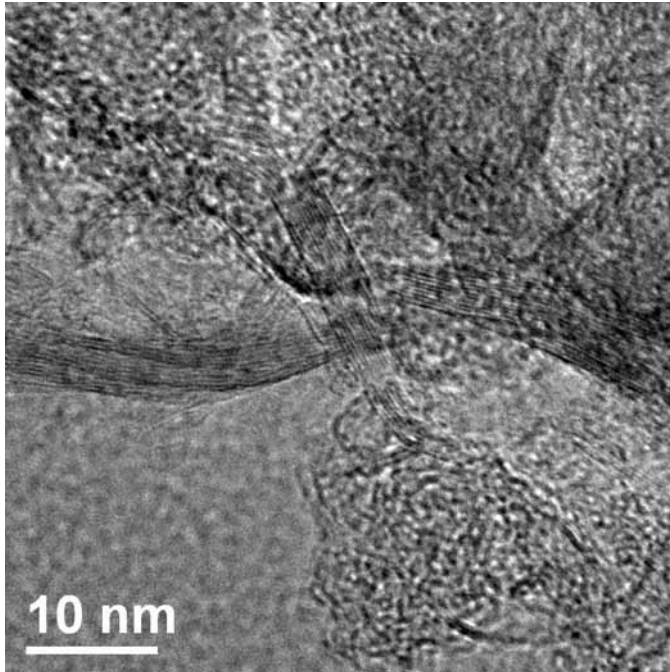


Figura 37. Mostra amb un 10%Fe. Es detecten cintes i nanoestructures corbades de C d'uns 5 nm de gruix per tota la mostra.

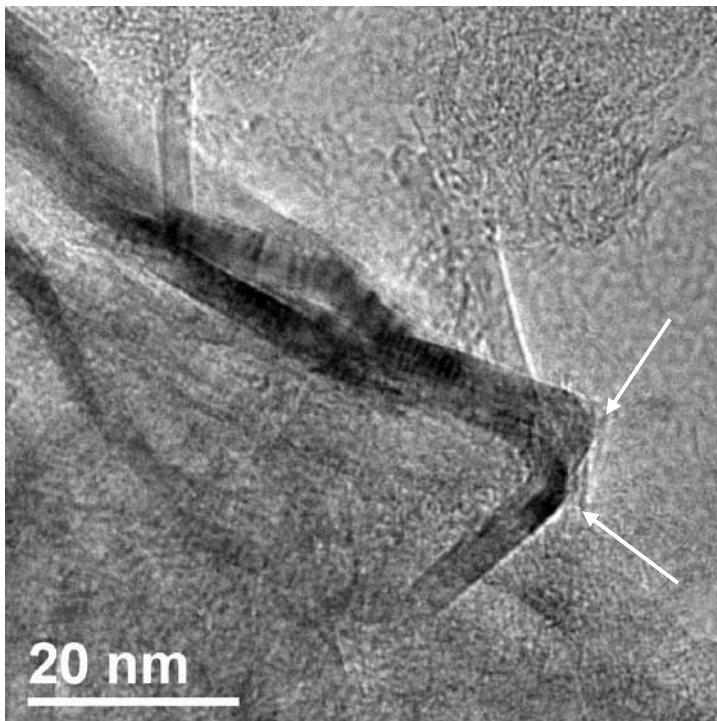


Figura 38. HCCN en una mostra amb un 10%Fe. La fletxa indica un conjunt de plans de grafit (HCCN) que s'han torçat 90° aproximadament.

El ferro, tot i haver estat prèviament molt, no apareix entre les nanoestructures, ja que per EDX s'ha comprovat que únicament estan compostes de carboni.

El ferro forma uns agregats i no es barreja en les nanoestructures, aquest fet es segueix observant al augmentar el percentatge de Fe fins a un **20%**. En la Figura 39 es mostra una visió general de la mostra, on en la part central, les taques de color més fosc són els agregats de Fe.

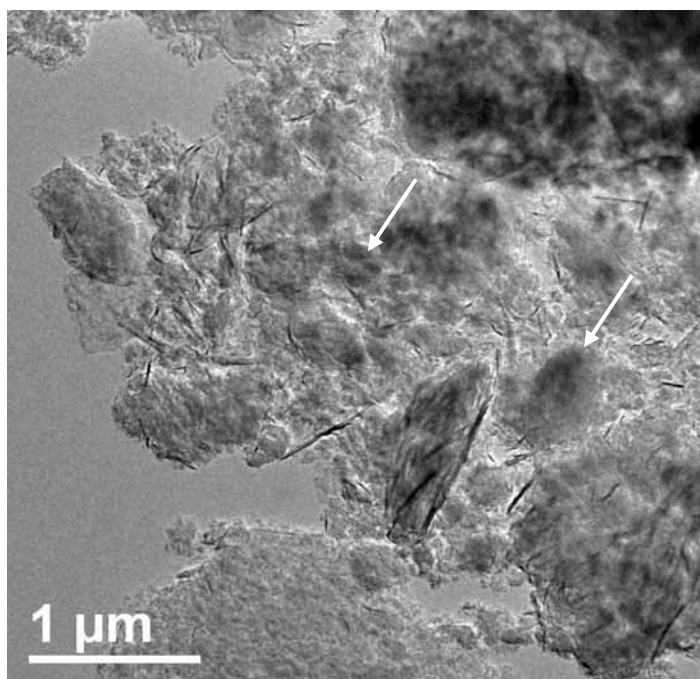


Figura 39. Agregats de Fe en una mostra amb un 20% de Fe. Les taques centrals indicades són els agregats de Fe.

Amb un 20% de Fe segueixen apareixent nanoestructures, en la Figura 40 es presenta una imatge per HRTEM on apareixen les nanoestructures corbades (HCCN) d'uns 5 nm de gruix.

En la mostra que té una major quantitat de Fe, un **30%** s'observa el mateix que les anteriors, és a dir, el Fe segueix formant agregats independents i apareixen les mateixes nanoestructures. Tot i això, aquesta mostra sembla com si apareguessin més nanoestructures que la resta.

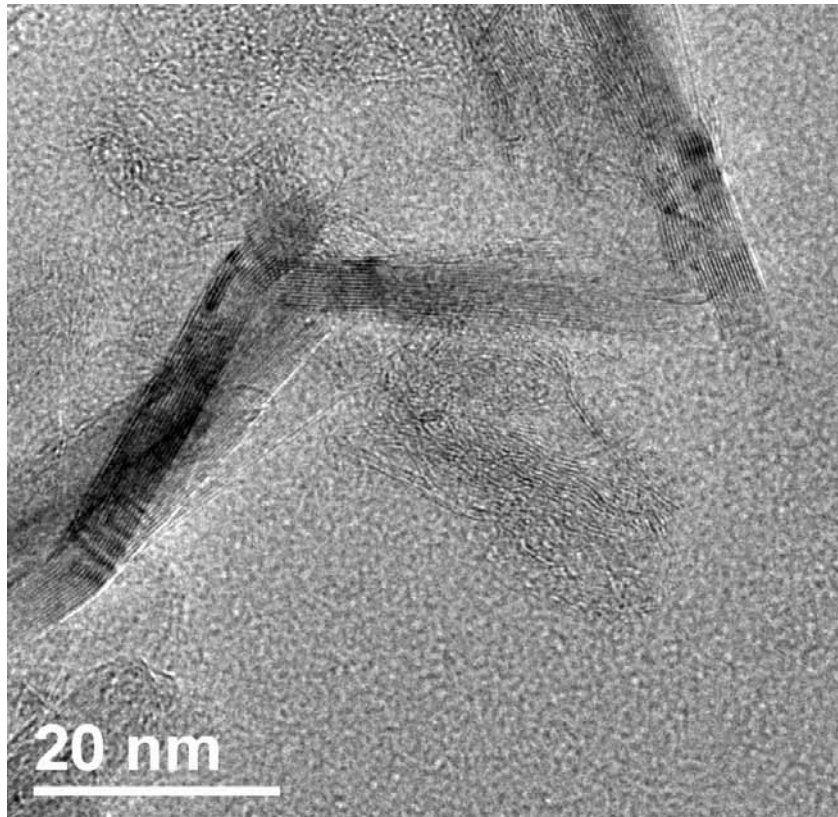


Figura 40. HCCN en una mostra amb 20%Fe . Conjunt de plans de grafit que s'han torçat formant nanoestructures corbades de 5nm de gruix.

En la Figura 41, corresponent a la mostra amb un 30% de Fe, s'observa un conjunt de plans (HCCN) que s'han torçat uns 60° aproximadament per deformació directa dels plans de grafit gràcies a la seva flexibilitat, el seu gruix és de 5 nm.

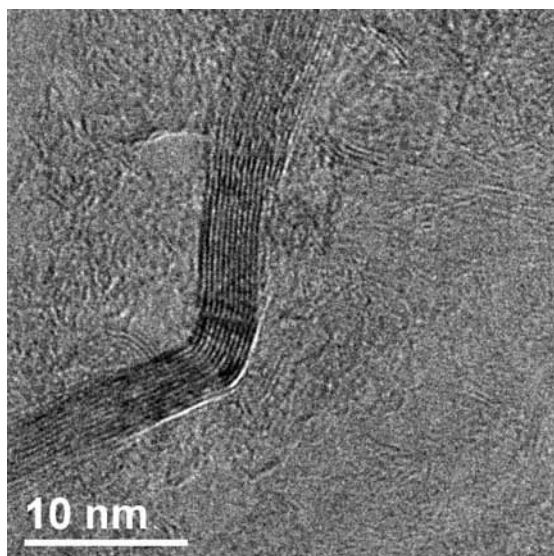


Figura 41. HCCN en la mostra amb un 30%Fe . Conjunt de plans de grafit paral·lels de 5 nm de gruix que s'han torçat uns 60° aproximadament per formar la HCCN.

També s'observen nanoarcs de dos làmines de grafit (*halfnanotubes*) que s'han format per deformació directa dels plans de grafit o per el mecanisme de defecte (vacant) més posterior unió. Aquests halfnanotubes, de només 1 o 2 nm de gruix, es mostren en la Figura 42.

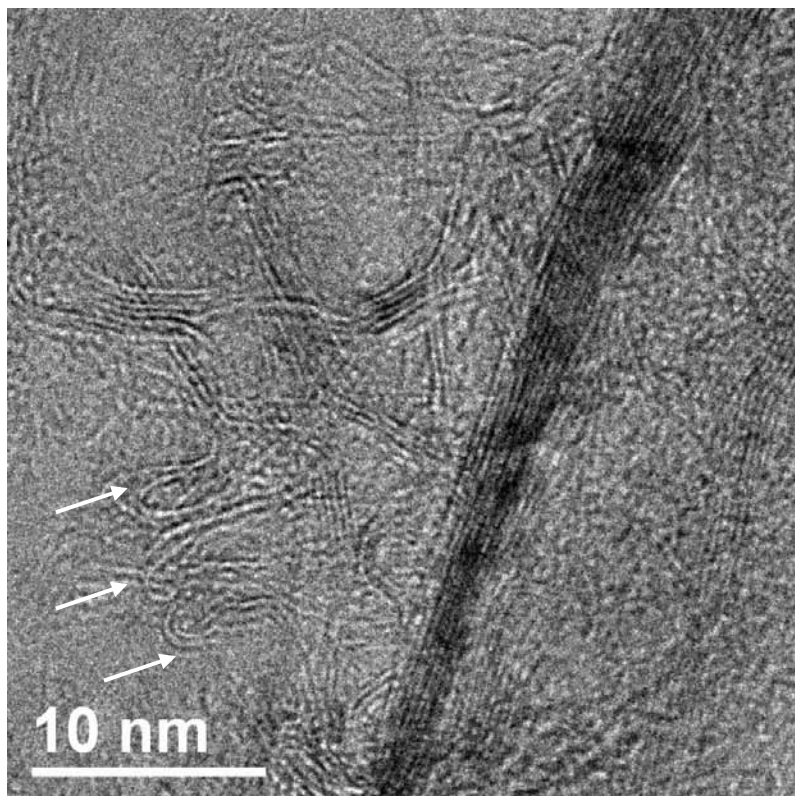


Figura 42. Imatge de nanoarcs (*halfnanotubes*) en la mostra amb 30% de Fe .S'indiquen amb fletxes.

Es realitza difracció de raigs X de les mostres, els difractogrames que s'obtenen per les tres mostres són pràcticament iguals. En la Figura 43 es presenta un dels XRD, concretament el de la mostra amb **30 %** de Fe. S'observen els pics de difracció tant del α -ferro (45° , 65° i 82°) com del grafit (26° , 44° , 55° i 78°).

Els pics del grafit, tot i haver realitzat una mòlta, segueixen sent molt estrets i no hauria de ser així, ja que al realitzar la mòlta es redueix la grandària de gra i el carboni cada cop es torna més amorf. Tal com succeeix en la Figura 36. Per tant, és un fet curiós.

Els pics del ferro segueixen sent estrets ja que el ferro conserva la seva cristal·linitat. Per tant, és com si tota la mostra fos força cristal·lina, tot i observar la formació de nanoestructures per HRTEM.

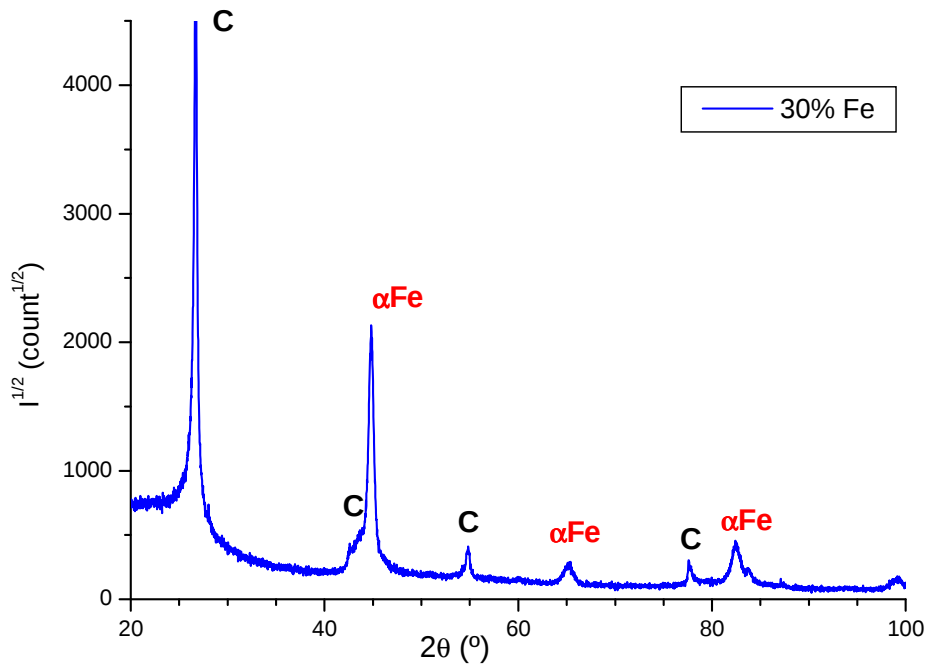


Figura 43. XRD de la mostra amb un 30% en pes de Fe

Resum dels resultats obtinguts en funció del percentatge de Fe

1. El ferro, tot i haver estat molt prèviament, forma agregats i no es detecta entre les nanoestructures. Per tant, no es pot utilitzar aquesta pols de Fe, cal buscar una altra forma per intentar que el ferro es trobi entre les nanoestructures.
2. Es segueixen obtenint les nanoestructures corbades (*curved carbon nanoestructures*) de 5 nm d'amplada i nanoarcs de 1-2 nm de gruix (*nanorches* o *halfnanotubes*) independentment del percentatge de Fe.
3. El ferro actua com a catalitzador per a la formació de nanoestructures.

4. Amb la difracció de raigs X s'observa com tota la mostra és bastant cristal·lina i no hauria de ser així ja que s'ha realitzat una mòlta.
5. Que apareguin les mateixes nanoestructures en aquestes mostres que en les que se'ls hi havia realitzat un tractament tèrmic; confirma que el tractament tèrmic que es realitza no produeix cap efecte en les nanoestructures. Tal com s'indicava en l'apartat de l'estudi en funció del tractament tèrmic.

4.4.2. Estudi en funció del níquel i cobalt

Es realitzen moltes amb les altres pols que teníem de partida, concretament de níquel i cobalt. Les condicions de la mòlta són les indicades en la Taula 5 i amb una dosi específica de 276 kJ/g.

Taula 5. Paràmetres de la mòlta “estudi en funció del Co i Ni”	
Molí planetari	P7
Velocitat rotació plat (rpm)	460
Nombre de boles	4
BPR	10:1
Temps de mòlta	58 h
Mostra Vial	90% de grafit i 10% de pols de Ni o Co

Prèviament s'han mòlt les pols de Ni i Co, tal com s'havia fet amb el ferro, amb les condicions de la Taula 5.

A les mostres obtingudes de Ni i Co amb grafit, se'ls realitza un tractament tèrmic a 1400 °C durant 4h per a veure si apareixen noves nanoestructures.

En la mostra de un **10% de Co** apareix alguna nanoestructura, com cintes de poca llargada, però no s'observa la presència de nanoestructures corbades. Per tant sembla que el fet de introduir cobalt a la pols de grafit no actuï de catalitzador, com feia, en principi, el ferro. No augmenta el nombre de

nanoestructures obtingudes, més aviat se n'observen menor quantitat. En la Figura 44 es mostra alguna de les cintes observades.

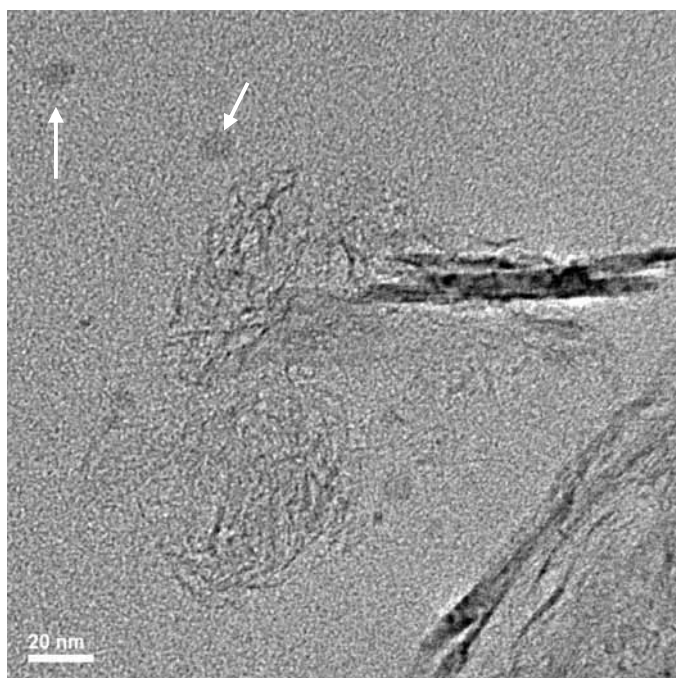


Figura 44. Cintes en la mostra amb un 10% de Co. S'observa com apareixen cintes al final de l'estructura tubular. També s'indica amb fletxes les partícules de Co obtingudes de 10 nm de diàmetre.

El cobalt, a diferència del que passava amb el ferro, no forma els agregats i s'observen nanopartícules de Co en tota la mostra de diàmetre entre 10 nm (Figura 44) i 50 nm (Figura 45).

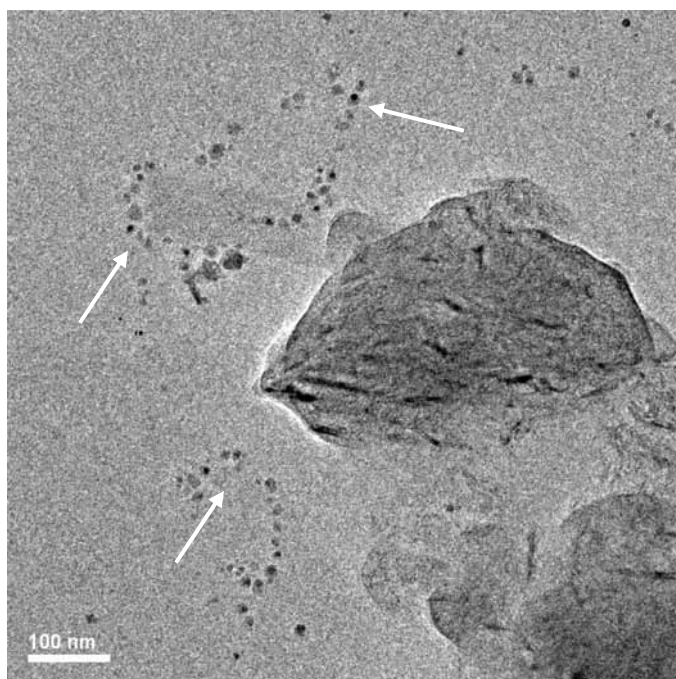


Figura 45. Partícules de Co. S'indiquen amb fletxes i s'observen per tota la mostra. El Co no forma els agregats gegants, tal com feia el Fe.

En estudis del grup de Marshall [25] sobre l'efecte de la presència de Co al realitzar molta de grafit van trobar també com es formaven aquestes nanopartícules de Co. Marshall realitzava un posterior tractament tèrmic i observava com les nanopartícules s'encapsulaven dins les estructures del grafit. Per tant, si s'optimitza el tractament tèrmic es podrien obtenir resultats molt semblants.

Per comprovar l'efecte del tractament tèrmic, la mostra de Co s'analitza per XRD abans i després de fer el tractament tèrmic (Figura 46).

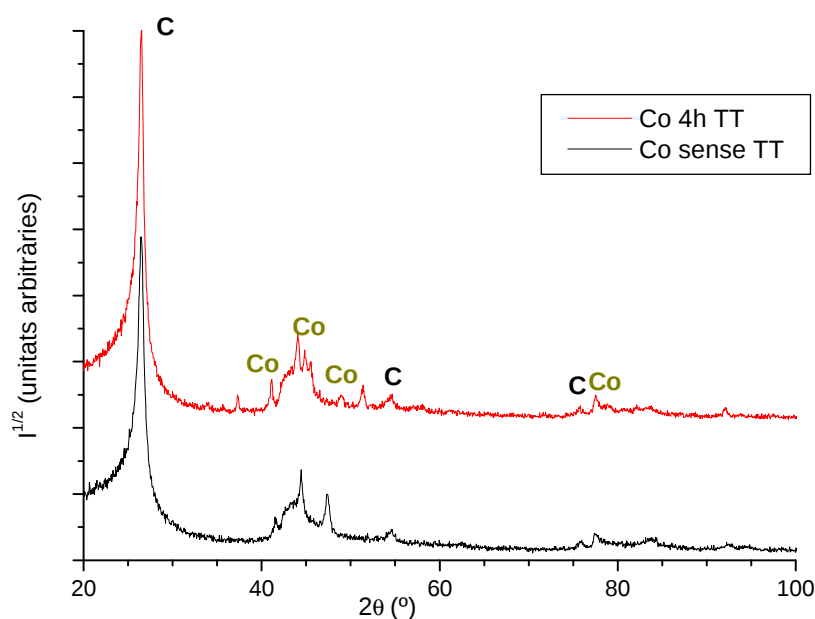


Figura 46. XRD de la mostres amb un 10% en pes de Co amb i sense tractament tèrmic

Igual com passava amb les mostres de l'estudi del tractament tèrmic (Figura 36) els difractogrames d'abans i de després del TT són molt semblants. Per tant, aquest resultat torna a confirmar que s'ha d'optimitzar la part del tractament per obtenir o modificar les nanoestructures de grafit.

En la mostra amb un **10%** de **níquel** s'obtenen unes imatges molt semblants al Co, és a dir, s'observen menys nanoestructures que amb el ferro.

El Ni també forma partícules poc uniformes d'uns 200 nm. En la Figura 47 es mostra un aspecte general de la mostra.

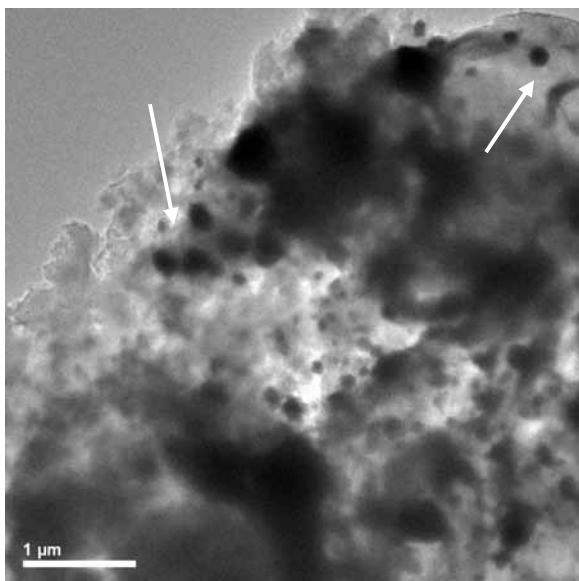


Figura 47. Imatge general de la mostra de Ni. Les taques més fosques (indicades amb una fletxa) corresponen a les partícules que forma el níquel. Són poc uniformes amb la grandària i majors que les de Co.

En la Figura 48 es presenta alguna de les poques nanoestructures obtingudes, concretament una nanoestructura corbada (HCCN) de 6-7 nm de gruix.

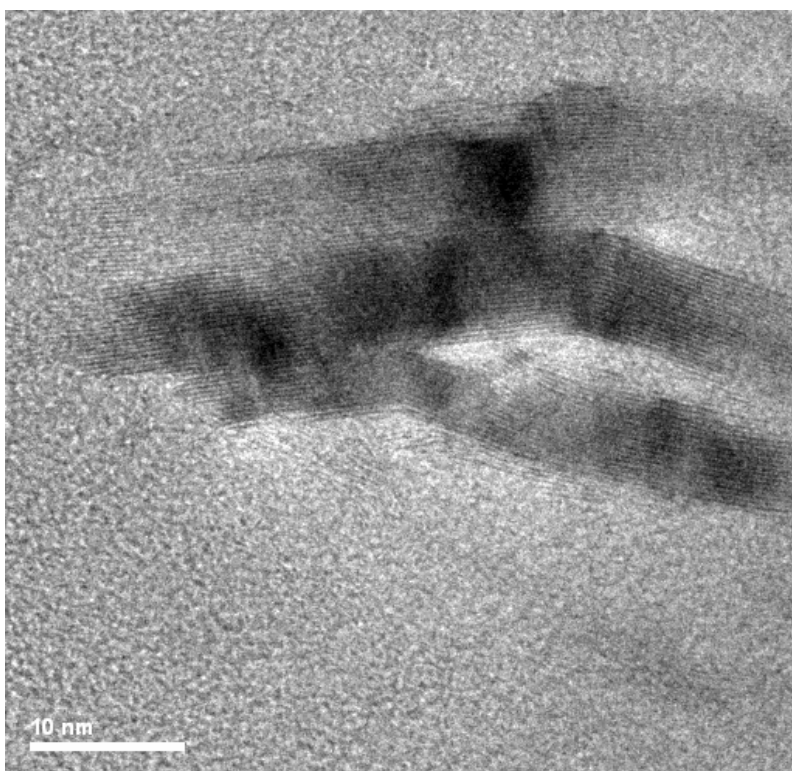


Figura 48. HCCN en una mostra amb un 10% de Ni.

Abans i després del tractament tèrmic es realitza difracció de raigs X per la mostra de níquel i, igual com passava amb el Co, els difractogrames són molt

semblants. No es mostren aquests DRX ja que no aporten molta més informació.

Ambdues mostres, tant la de Ni com la de Co, són molt compactes i es formen menys nanoestructures que amb el Fe.

Resum dels resultats obtinguts de l'estudi del cobalt i níquel

1. S'obtenen les nanoestructures corbades (*curved carbon nanostructures*) i cintes, però en menor quantitat respecte al ferro, tant en la mostra amb níquel com amb la de cobalt.
2. El cobalt forma nanopartícules de diàmetres entre 10 nm i 50 nm que es troben per tota la mostra. És a dir no forma els agregats, tal com feia el ferro. Tot i formar partícules, aquestes no es troben dins les nanoestructures.
3. El níquel també forma nanopartícules poc uniformes, però de major grandària que el cobalt.
4. En aquestes mostres se'ls havia realitzat un tractament tèrmic, que s'ha comprovat que segueix sense produir un efecte en les nanoestructures, per tant s'ha d'optimitzar el tractament tèrmic.

4.4.3. Estudi en funció del ferrocene

En els estudis del Fe, Ni i Co s'ha observat com aquestes pols metàl·liques, tot i haver estat moltes prèviament, no es detecten dins les nanoestructures. Per tant s'ha de buscar una altra forma per intentar que algun compost es trobi en les nanoestructures de carboni.

Per a fer-ho es decideix optar per utilitzar una altre pols ferrosa, en concret el compost organometàl·lic **ferrocene** ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) amb un 98% de puresa.

Les condicions de la mòlta i tractament tèrmic són les mateixes que l'estudi pel cobalt i níquel, substituint el Ni o Co per Ferrocene. S'obté una mostra amb un 10% en pes de Ferrocene (mòlt prèviament amb les mateixes condicions que el cobalt i níquel) i la resta de grafit.

Inicialment, es pren una mostra de la **pols inicial** de ferrocene i s'observa per HRTEM. S'observa en la Figura 49 l'estructura de la mol.lècula de ferrocene, aquesta presenta una forma entrecreuada amb un gruix d'uns 5 nm aproximadament.

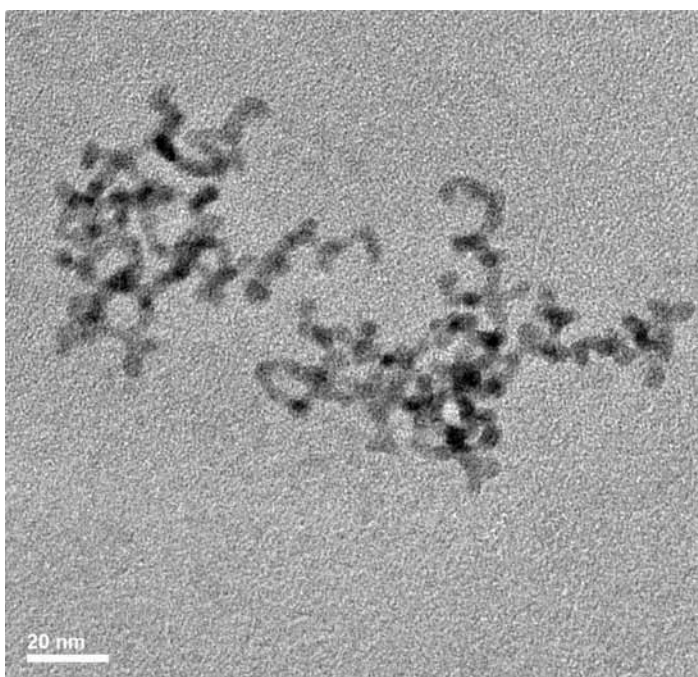


Figura 49. Imatge de la pols de ferrocene inicial.
Les zones negres corresponen al ferro i les més clares al carboni.

En la mostra ja mòlta amb ferrocene barrejat amb grafit ja s'observen de nou les nanoestructures, concretament les HCCN i els nanoarcs. En la Figura 50 es mostra un nanoarc de 2-3 nm de gruix.

El nombre de nanoestructures tampoc ha augmentat amb l'addició del ferrocene.

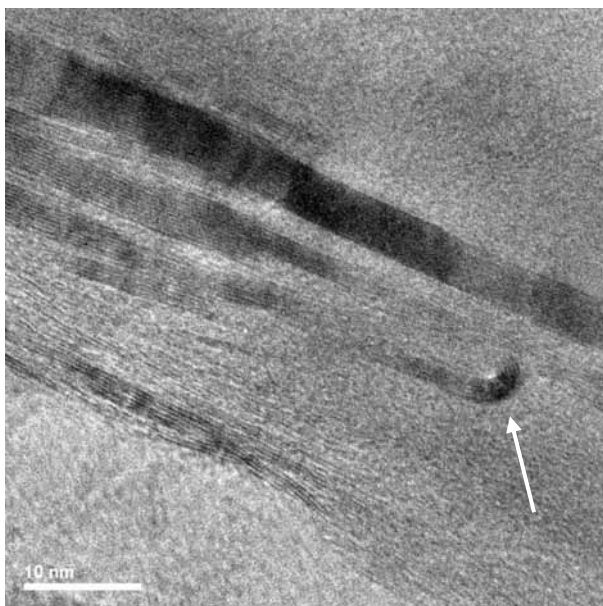


Figura 50. Nanoarc de carboni en la mostra amb un 10% de Ferrocene. El nanoarc, indicat amb una fletxa, té un gruix de 2-3 nm.

També s'observa la formació de nanopartícules, més uniformes que les del níquel i de grandària màxima 150 nm. En la Figura 51 es mostren aquestes partícules. Igual com passava amb els altres compostos metàl·lics, aquestes nanopartícules no es troben dins les nanoestructures de carboni.

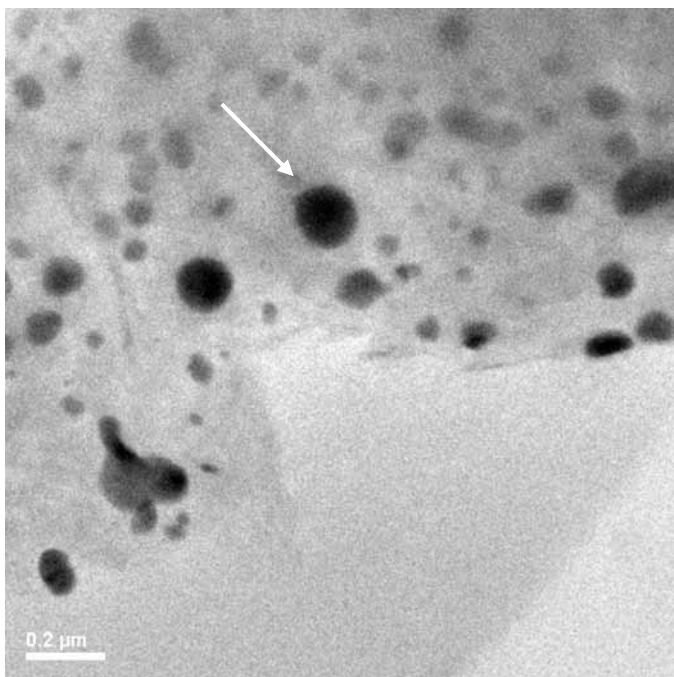


Figura 51. Nanopartícules en la mostra amb ferrocene. S'indica amb una fletxa una de les de major grandària.

Per difracció de raigs X de les mostres de ferrocene, abans i després del tractament tèrmic, s'ha confirmat de nou que el tractament no produeix l'efecte desitjat d'aparició de noves nanoestructures o modificar les existents.

Resum dels resultats obtinguts del ferrocene

1. S'obtenen nanoestructures però no en major quantitat que les mostres amb ferro.
2. El ferrocene forma nanopartícules d'uns 150 nm, però no es troben dins les nanoestructures de carboni obtingudes. S'ha de buscar una altra forma per intentar que algun compost ferrós es trobi en les nanoestructures de carboni.
3. El tractament tèrmic segueix sense produir un efecte en les nanoestructures, per tant, es confirma de nou que s'ha d'optimitzar el tractament tèrmic.

5. CONCLUSIONS

A partir de mòlta mecànica d'alta energia (HEBM) s'han obtingut nanoestructures de carboni, concretament: **nanoestructures corbades de carboni** (HCCN-highly curved carbon nanostructures) de 5 nm a 10 nm d'amplada, **nanoarcs de carboni** (*nanoarches o halfnanotubes*) de 1 nm a 3nm de gruix i **cintes de carboni** (ribbons) també de 1 nm a 3 nm de gruix.

Coincidint amb altres autors, com Chen X.H. [7] o Huang [8], es proposa la combinació de dos possibles mecanismes de formació de les nanoestructures a partir de HEBM:

1. degut a la elevada deformació mecànica que produeix la HEBM, els plans sp^2 del grafit es torcen i, gràcies a la seva flexibilitat, formen les HCCN, nanoarcs o cintes.
2. els defectes produïts per la HEBM, com serien les vacants en plans de grafit paral·lels, pot provocar la unió dels dos plans per a formar un nanoarc.

S'ha determinat que el BPR òptim de la mòlta per aconseguir nanoestructures és de 10:1. Per valors inferiors o superiors el nombre nanoestructures formades era menor.

Al augmentar el temps de mòlta augmenta la quantitat de nanoestructures formades, la mostra es torna més amorfa i la grandària de gra disminueix. S'han realitzat moltes amb diferents durades (17h, 34h, 53h i 86h) i s'ha comprovat com a partir de 53 h el nombre de nanoestructures ja no augmenta. Per tant es determina que el temps òptim de mòlta es troba entre 50 i 60 hores.

Al modificar la composició de la mòlta de grafit barrejant-hi un 10% en pes de pols de ferro, cobalt, níquel o ferrocene; aquests compostos no es troben dins les nanoestructures de carboni formades. Concretament, el ferro forma uns

agregats, el cobalt unes nanopartícules de 10 nm a 50 nm de diàmetre, el níquel unes nanopartícules d'uns 200 nm i el ferrocene unes nanopartícules de 150 nm. Es podria optimitzar la mòlta i tractament tèrmic amb el cobalt, ja que les nanopartícules formades són d'una grandària que els hi podria permetre's situar-se a l'interior, per exemple, dels nanoarcs o les HCCN.

Si s'augmenta el percentatge de ferro fins a un 30% en pes s'observen les mateixes nanoestructures. Si es canvia el ferro per cobalt, níquel o ferrocene, el nombre de nanoestructures obtingudes disminueix respecte la mòlta amb ferro. Per tant el ferro actua com a catalitzador, encara que no es situï entre les nanoestructures de carboni.

Combinant la HEBM amb un tractament tèrmic s'ha obtingut la mateixa quantitat i tipus de nanoestructures i la mostra només ha recristal·litzat lleugerament, per tant el tractament tèrmic no ha realitzat cap canvi significatiu en les mostres moltes. Autors com Chen [3,4] van trobar que si es combina la HEBM amb un tractament tèrmic es poden obtenir noves nanoestructures, com **els nanotubs de carboni** (CNT). Chen indica que els nanoarcs o halfnanotubes formats en la mòlta són uns possibles embrions pel posterior creixement de CNT durant el tractament tèrmic.

Per tant, és necessari una optimització del tractament tèrmic si es desitja aconseguir nanotubs de carboni ja que els nanoarcs ja s'han obtingut en la mòlta realitzada. Amb el tractament tèrmic inicial, amb tubs de quartz es van contaminar les mostres, amb una posterior utilització de recipients ceràmics (de nitrur de bor i de grafit) es va solucionar. El problema rau segurament en que no s'arriba a aconseguir la temperatura desitjada per a què es produeixi aquest creixement, que és de 1400 °C. Que no s'aconsegueixi la temperatura de 1400 °C pot ser un problema del forn tubular o que les pròpies ceràmiques utilitzades, com a bons aïllants tèrmics que són, no permetin arribar als 1400 °C en l'interior, on es troba situada la mostra.

Futurs treballs amb mòlta mecànica i tractament tèrmic es podrien centrar en l'optimització del tractament tèrmic per poder aconseguir la síntesis de nanotubs de carboni.

6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- [1] Callister WD. Introducció a la Ciència e Ingenieria de los Materiales. Reverté 1995
- [2] Gabriel G. Purificació i estudi de la funcionalització de nanotubs de carboni. Universitat Autònoma de Barcelona 1994
- [3] Chen Y, Chi Pui L, Chen H, Chen Y. One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process. *Science and Technology of Advanced Materials* 7 (2006); 839-846
- [4] Chen Y, Conway MJ, Fitz Gerald JD, Williams JS, Chadderton LT. The nucleation and growth of carbon nanotubes in a mechano-thermal process. *Carbon* 42 (2004); 1543-1548
- [5] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature* 354 (1991);8-56
- [6] Guo J, Wang X, Xu B. One-step synthesis of carbon-onion-supported platinum nanoparticles by arc discharge in an aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics* (2008)
- [7] Chen XH, Yang HS, Wu GT, Wang M, Deng FM et al. Generation of curved or closed-shell carbon nanostructures by ball-milling of graphite. *Journal of Crystal Growth* 218 (2000); 27-61
- [8] Huang JY, Yasuda H, Mori H. Highly curved carbon nanostructures produced by ball-milling. *Chemical Physics Letters* 303 (1999); 130-134
- [9] Li JL, Wang LJ, Bai GZ, Jiang W. Carbon tubes produced during high-energy ball milling process. *Scripta Materialia* 54 (2006); 93-97
- [10] Hongjie D. Carbon nanotubes: synthesis, integration and properties. *Acc. Chem. Res* 35 (2002); 1035-1004
- [11] Tanaka K, Yamabe T, Fukui K. The Science and technology of carbon nanotubes. Elsevier 1999
- [12] Francke M, Hermann H, Wenzel R, Seifert G, Wetzig K. Modification of carbon nanostructures by high energy ball-milling under argon and hydrogen atmosphere. *Carbon* 43 (2005); 1204-1212
- [13] Apunts assignatura Tècniques de Processat. Enginyeria de Materials (curs 2005-2006)
- [14] Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. Marcel Dekker 2004.
- [15] Welham NJ, Berbenni V, Chapman, PG. Effect of extended ball milling on graphite. *Journal of Alloys and Compounds* 349 (2003); 255-263
- [16] Abdellaoui M, Gaffet E. The Physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematic treatment. *Acta Metall. Mater* 43 (1995); 1087-1098
- [17] Doppiu S, Langlais V, Sort J. Controlled reduction of NiO using reactive ball milling under hydrogen atmosphere leading to Ni-NiO nanocomposites. *Chem. Mater.* 16 (2004);5664-5669
- [18] Concas A, Lai N, Pisu M, Cao G. Modelling of comminution processes in Spex Mixer/Mill. *Chemical Engineering Science* 61 (2006); 3746-3760
- [19] Apunts assignatura Complements de Caracterització de Materials. Enginyeria de Materials (curs 2005-2006)
- [20] www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia
- [21] www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html
- [22] Li JL, Peng QS, Bai GZ, Jiang W. Carbon scrolls produced by high-energy ball milling of graphite. *Carbon* 43 (2005); 2830-2833
- [23] www.webelements.com
- [24] Milev A, Wilson M, Kannangara GSK, Tran N. X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite. *Materials Chemistry and Physics* (2008)
- [25] Marshall GP, Wilson MA. Ball milling and annealing graphite in the presence of cobalt. *Carbon* 42 (2004); 2179-2186

ANNEX. Càlcul de la dosi específica

En la HEBM cal quantificar l'energia total que s'ha aplicat a la mostra durant tot el temps de mòlta, per a conèixer aquesta energia s'han publicat estudis per tractar matemàticament i modelitzar el procés de mòlta en molins planetaris [16, 17] i en molins vibratoris [18]. Basant-se amb aquests treballs, es calcula la dosi específica (D_M) per a cada mòlta amb els molins planetaris.

En la Taula 1 es mostren els paràmetres de la mòlta i en la Figura 1 es mostra la geometria del disc i un vial en un molí planetari.

Taula 1. Paràmetres de la mòlta molí planetari			
Material	Bola	Vial	Disc
Massa (m_p)	Massa (m)	Radi (r)	Radi (R)
	Radi (r_b)	Velocitat de rotació (ω)	Velocitat de rotació (Ω)
	Nombre (n_b)		
BPR			

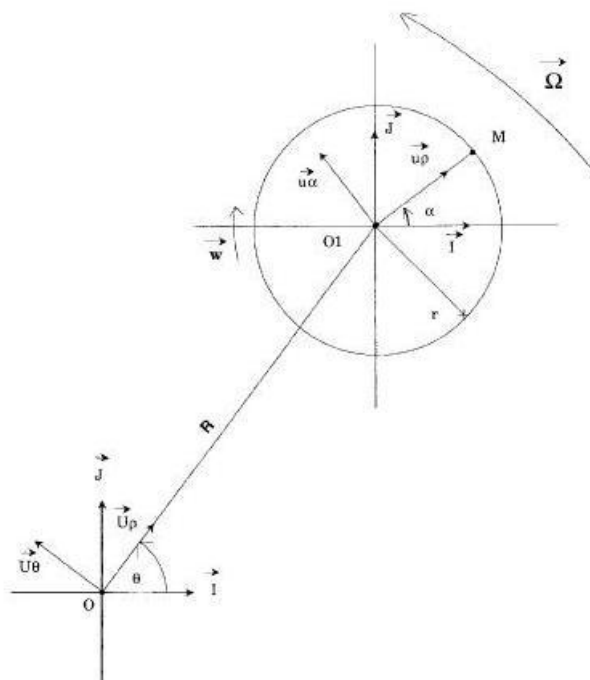


Figura 1. Geometria del disc i d'un vial en un molí planetari [16].

Es defineix l'energia transmesa (E_K) per cada col·lisió de la bola com l'energia cinètica de la bola (J/cop).

$$E_K = \frac{1}{2} m \cdot v_c^2 \quad (1) \quad \text{on } m \text{ és la massa de la bola i } v_c \text{ la velocitat de col·lisió}$$

La velocitat de col·lisió (v_c) depèn alhora dels paràmetres propis del molí, vial i boles [16].

$$v_c^2 = (R\Omega)^2 + (r - r_b)^2 \omega^2 \left(1 + 2 \frac{\omega}{\Omega} \right) \quad (2)$$

Es defineix la intensitat o potència transmesa en l'impacte (I_{TOT}) en W, com el producte de l'energia transmesa (E_K), per la freqüència de xoc (f) i per el nombre total de boles utilitzades (n_b)

$$I_{TOT} = E \cdot f \cdot n_b \quad (3)$$

La freqüència de xoc, expressada en (Hz), correspon al nombre de col·lisions que es produeixen en un segon [16, 17].

Finalment, la dosis específica (D_M) és el producte de la intensitat total per el temps que dura la mòlta (t) dividit per la massa del producte (m_p). S'expressa habitualment en (kJ/g).

$$D_M = \frac{I_{TOT} \cdot t}{m_p} \quad (4)$$

Combinant les Equacions 1, 2, 3 i 4 s'obté que la dosis específica també es pot expressar com:

$$D = \frac{1}{2} \cdot BPR \cdot v_c^2 \cdot f \cdot t \quad (5)$$

Valors de dosis específica en (kJ/g) per a cada mòlta

En la Taula 2 es mostren els valors que s'obtenen de les dosis específiques per les diferents mòltes.

Taula 2. Dosis específiques de la mòltes							
Molí	Ω (rpm)	n_b	BPR	t (h)	E_K (J/cop)	I_{TOT} (W)	D_M (kJ/g)
P7	460	4	10:1	58	0.038	3.67	276
			20:1	58	0.038	3.67	551
			5:1	58	0.038	3.67	138
P5	300	4	10:1	17	0.108	10.6	234
				34	0.108	10.6	466
				53	0.108	10.6	730
				86	0.108	10.6	1184

RESUM MEMÒRIA

En aquest treball s'han sintetitzat nanoestructures de carboni per mòlta mecànica d'alta energia (HEBM) a partir de pols de grafit. La caracterització s'ha realitzat per microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució i difracció de raigs X.

S'han obtingut nanoestructures corbades de carboni (*highly curved carbon nanostructures*), nanoarcs de carboni (*nanoarches o halfnanotubes*) i cintes de carboni (*ribbons*).

Al modificar la composició de la mòlta de grafit barrejant-hi pols de ferro, cobalt, níquel o ferrocene; s'ha observat que aquests compostos no es troben dins les nanoestructures de carboni formades. Concretament, el ferro forma uns agregats, en canvi el cobalt, el níquel i el ferrocene formen nanopartícules.

Combinant la HEBM amb un posterior tractament tèrmic s'han obtingut la mateixa quantitat i tipus de nanoestructures, sense observar la formació de noves nanoestructures (nanotubs de carboni) o la modificació de les ja obtingudes durant la mòlta mecànica.

Futurs treballs amb mòlta mecànica i tractament tèrmic es podrien centrar en l'optimització del tractament tèrmic per poder aconseguir la síntesis de nanotubs de carboni.