

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
06/09/2010



Diseño de catalizadores laminares para la síntesis de nanotubos de carbono con altos rendimientos

Trabajo final en opción al título académico de Máster Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente

Autor: Ing. J. David Núñez García

Director: Dr. Wolfgang K. Maser.

**A mi Madre, por su
abnegado sacrificio y su
eterna confianza en mí.**

Quisiera extender mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que han contribuido de una forma u otra a la realización de este trabajo final de Máster. En especial a mis tutores que me han orientado a lo largo de todo el camino prestándome una ayuda invaluable en el aspecto profesional y personal. A mis compañeros del grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnologías, al todo el personal de dirección, análisis y administrativo del Instituto de Carboquímica, de los cuales he recibido una ayuda desinteresada y un trato afectivo. A mis compañeros del Máster que me han aportado un apoyo vital. Al claustro de profesores del Máster por sus enseñanzas, paciencia y consideración. A la dirección del Centro de Estudios Avanzados de Cuba por la confianza depositada en mi. A Yanelis, a mi familia y mis amigos, presentes en cada una de mis metas.

Finalmente quisiera destacar la ayuda recibida de la Beca Predoctoral JAE-predoc del CSIC, por aportar el financiamiento necesario para cumplir este sueño.

Muchas Gracias a todos.

Diseño de catalizadores laminares para la síntesis de nanotubos de carbono con altos rendimientos.

RESUMEN

Nombre y Apellidos: Jesús David Núñez García.

Tutor: Wolfgang K. Maser.

Máster: Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

La obtención de nanotubos de carbono CNT por el método de deposición catalítica en forma de vapor CCVD, está limitada por la falta de un modelo de crecimiento de CNT que pueda explicar satisfactoriamente los diversos resultados que se encuentran en la literatura. Las más recientes investigaciones en la síntesis de CNT se enfocan en la optimización de las condiciones de operación y el diseño del catalizador. Este trabajo enfatiza la importancia de la temperatura de calcinación para el diseño de catalizadores con una mayor actividad catalítica en la producción de nanotubos de carbono multicapa MWCNT. El proceso CCVD se realiza mediante la descomposición de metano a 1000°C durante 30 min en una atmósfera CH_4/H_2 (97:3 v/v) en contacto con 50 mg de catalizador depositado sobre una navecilla de cerámica. Se emplearon 2 catalizadores compuestos Mx-Mg-Mo (Mx=Co,Ni) sintetizados por el método sol-gel.

Se estableció una relación directa entre la temperatura de calcinación, las fases cristalográficas predominantes y los rendimientos de MWCNT obtenidos, empleando técnicas de DSC, XRD y Raman. Se obtuvieron rendimientos superiores a 3000 wt.% en presencia de las fases $(\text{Co/Ni})_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$, las cuales se asocian con una buena dispersión del metal activo en la matriz soporte, lo que evita la desactivación del catalizador por sinterización masiva durante el proceso de nucleación. Se propuso un mecanismo de crecimiento de MWCNT empleando catalizadores laminares no porosos, que explica satisfactoriamente los altos rendimientos obtenidos en correspondencia con la morfología de los catalizadores y de los MWCNT observados por microscopía SEM y TEM.

	Pag
Capítulo I. Introducción.....	1
1.1 Marco teórico–metodológico: Problema científico, objetivos generales y tareas de investigación.....	3
Capítulo II. Materiales y Métodos.....	7
2.1 Protocolo de síntesis de los catalizadores Co-Mo y Ni-Mo por el método Sol-Gel.....	7
2.2 Procedimiento para la producción de nanotubos de carbono de capa múltiple mediante la descomposición catalítica de metano.....	9
2.3 Estrategia experimental.....	10
2.4 Técnicas de caracterización.....	12
Capítulo III. Resultados y Discusión.....	15
3.1 Evolución físico-química del catalizador durante el proceso de calcinación.....	16
3.2 Transformaciones de fases cristalográficas de los catalizadores.....	19
3.3 Producción y caracterización de los nanotubos de carbono obtenidos.....	26
3.4 Principales características de la estructura laminar de los catalizadores.....	29
3.5 Mecanismo propuesto para el crecimiento de nanotubos de carbono de capa múltiple en catalizadores no porosos.....	31
Conclusiones.....	37
Referencias.	39

Los nanotubos de carbono (CNT, del inglés Carbon Nanotubes) han despertado gran interés en el campo de las nanotecnologías por sus excepcionales propiedades y multitud de potenciales aplicaciones. Las más importantes se ubican en el campo de la electrónica, donde ya existen prototipos comerciales como: las pantallas planas de Samsung y Toshiba, OLEDs de Motorola, Memorias RAM de Nantero, puntas de AFM de Nanoscience Instruments y de Xintek, fuentes de electrones para microscopía electrónica de Philips entre otros.

Los CNT, por sus originales propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y su elevada relación de aspecto, presentan un alto potencial para mejorar las propiedades de polímeros y cerámicas para así desarrollar un nuevo campo de materiales compuestos multifuncionales. En el futuro próximo se espera un incremento del uso de los nanotubos en aplicaciones de la vida diaria como: piezas de vehículos, tejidos inteligentes, implementos deportivos. Actualmente existen varias empresas que tienen a la venta productos con nanotubos de carbono como: *Grafalloy Inc*, palos de golf, *Easton Sports Inc*, bates de béisbol y componentes de bicicletas, *Babolat*, raquetas de tenis, *Montreal Sports Oy*, palos de jockey.

Existen numerosas publicaciones de materiales compuestos con CNT para mejorar propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas, en este sentido el panorama es prometedor. Sin embargo es notable la diferencia entre las propiedades calculadas a nivel macroscópico y las obtenidas en laboratorio a nivel nanométrico. Esto está relacionado con el método empleado en su producción y el post-tratamiento aplicado a los nanotubos de carbono utilizados, singularidades que determinan su imperfección estructural, su reactividad superficial, la relación de aspecto y sus propiedades físicas y químicas. [1,2]

Los nanotubos de carbono pueden ser producidos por 3 métodos principales: mediante descomposición catalítica de hidrocarburos u otros precursores de carbono (CCVD, del inglés Catalytical Chemical Vapor Deposition), empleando un horno de arco eléctrico y utilizando la ablación laser de grafito. Los nanotubos de carbono se producen en diferentes morfologías y con disímiles grados de defectos y purezas. A menudo están organizados en haces unidos por fuerzas cohesivas, que debido a su tamaño nanométrico son elevadas, lo cual dificulta la obtención de nanotubos individuales y en general su buena dispersión. A todo esto hay que añadir su fuerte carácter hidrófobo que los hace prácticamente intratables tal cual son producidos. Estas propiedades, obligan a intensificar los estudios relacionados en la química de la funcionalización y el desarrollo de mejores métodos de procesado que permitan transferir sus propiedades en la escala nanométrica a nuevos materiales macroscópicos. [3,4]

El método CVD es flexible pero a la vez complejo, pues mediante el control de la temperatura y las presiones parciales de alimentación, es posible orientar el proceso hacia la producción de nanotubos de carbono de capa única (SWCNT, del inglés Single-Walled Carbon Nanotubes), nanotubos multicapas (MWCNT, del inglés Multi-Walled Carbon Nanotubes) u otras morfologías nano-carbonosas. [5-8]

1.1 Marco teórico–metodológico: Contexto, problema científico, objetivos generales y tareas de investigación.

Contexto:

Los nanotubos de carbono poseen un alto costo de producción y su disponibilidad aún es escasa, aunque esta crece gradualmente, lo cual determina su elevado precio en el mercado, limita la extensión de su investigación y su aplicación industrial. [9,10]

Entre los principales métodos de producción de MWCNT, el método CCVD, resulta el más interesante por la mayor viabilidad económica de su escalado. La optimización del proceso es limitada porque actualmente no existe un modelo cinético robusto que explique con precisión el mecanismo de crecimiento de los CNT. En consecuencia, el diseño del catalizador constituye la variable clave para obtener altos rendimientos y mayores selectividades en la síntesis de MWCNT. [11,12]

El desarrollo de catalizadores que permitan producir nanotubos de carbono con elevados rendimientos y selectividades bien definidas, puede abaratar los costes de producción y acelerar la transferencia de los resultados de investigación hacia productos comerciales con precios más competitivos. [13]

Investigaciones precedentes indican que mediante el método CCVD, es posible obtener elevados rendimientos de nanotubos de capa múltiple (MWCNT) empleando catalizadores con diferentes composiciones de cobalto, níquel y molibdeno. El diseño de estos catalizadores pueden ser una alternativa para un proceso de escalado. Sin embargo su comportamiento catalítico y el mecanismo de crecimiento de los MWCNT obtenidos deben ser examinados exhaustivamente. [10,14-16]

Problema científico:

Diseñar catalizadores que alcancen altos rendimientos manteniendo una selectividad elevada hacia MWCNT en conjunto con el desarrollo un modelo de crecimiento de MWCNT, que permita explicar satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos y que posteriormente pueda ser utilizado en la optimización del proceso durante su escalado.

Objetivos generales:

1. Diseñar catalizadores compuestos por Co-Mo y Ni-Y-Mo que produzcan MWCNT con altos rendimientos.
2. Desarrollar un modelo de crecimiento acorde con los resultados experimentales obtenidos.

Tareas de investigación:

- 1.1 Sintetizar catalizadores Co-Mo y Ni-Mo por el método sol-gel.
- 1.2 Evaluar el efecto de la temperatura de calcinación en la estructura cristalina del catalizador mediante técnicas de Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopia (Raman), Calorimetría Diferencial de Barrido acoplada con Termogravimetría (DSC-TG), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Transmisión (TEM).
- 1.3 Realizar la síntesis de MWCNT por el método CCVD empleando metano como precursor de carbono.
- 1.4 Caracterizar los MWCNT obtenidos respecto a su estructura, morfología y grado de grafitización, mediante SEM, TEM y Raman.

2.1 Correlacionar los resultados de la caracterización con los rendimientos alcanzados durante la síntesis de MWCNT.

2.2 Elaborar un modelo consecuente con los resultados obtenidos y los datos encontrados en la literatura.

2.1 Protocolo de síntesis de los catalizadores Co-Mo y Ni-Mo por el método sol-gel.

En este trabajo se sintetizaron dos tipos de catalizadores metálicos por el método Sol-Gel: Co-Mo y Ni-Y-Mo. La preparación de los catalizadores se basa en el protocolo propuesto por Ning et al , el cual se describe a continuación:[17]

Una porción de ácido cítrico monohidratado $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, que actúa como agente espumante, se mezcla con nitrato de magnesio hexahidratado $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y los nitratos de los metales catalíticamente activos correspondientes $Mx(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($Mx=Co$, $Ni-Y$) en unos pocos mililitros de agua destilada que se mantienen en agitación hasta alcanzar una solución clara. La solución obtenida es un hidrogel que posteriormente se seca a $120^\circ C$ hasta obtener el sol-gel que se mezcla con molibdeno metálico en las proporciones nominales que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Fracciones molares nominales de los metales añadidos en la preparación de los catalizadores. *Se añadió Y en un proporción 1:4 respecto al Ni. ($Mx=Co, Ni$)

Catalyst	Mo	Mg	Mx	Mo/Co	Mo/Mg	Co/Mg	(Mx+Mo)/Mg
Co-Mo	71.1	26.6	2.3	30.32	2.67	0.09	2.760
Ni-Mo*	70.6	26.4	2.3	30.30	2.67	0.09	2.782

Se seleccionó un bajo contenido de los elementos activos (Co, Ni), en relación con los elementos estructurales y promotores (Mg, Mo), para garantizar una buena dispersión de los centros de nucleación en la matriz sólida una vez activados los catalizadores. El ytrio se añadió en una proporción inferior a la del níquel en correspondencia con los buenos resultados reportados en investigaciones precedentes. [16]

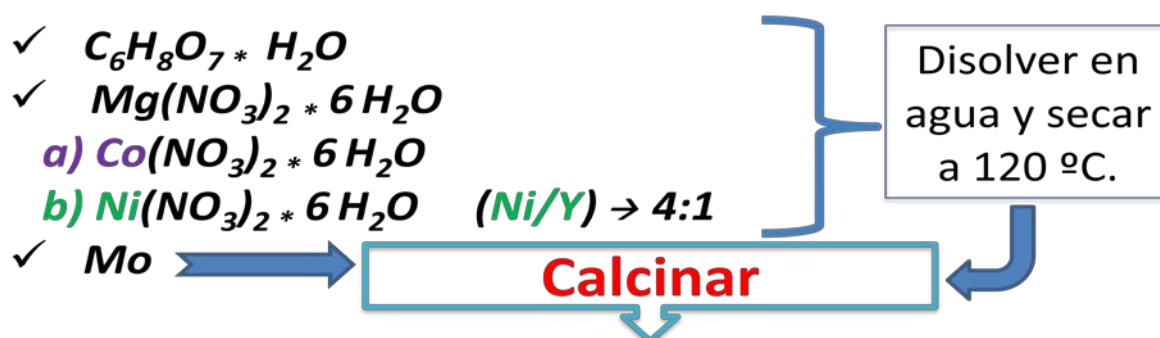


Figura 1: Esquema resumido del protocolo de síntesis de los catalizadores Co-Mo (a) y Ni-Y-Mo (b) por el método Sol-Gel.

En la figura 1 se resume el proceso de la síntesis de los catalizadores estudiados. El paso final de la síntesis del catalizador es la calcinación, que constituye el proceso de activación del catalizador. La calcinación tiene como objetivos, eliminar los compuestos orgánicos que subyacen en la matriz del catalizador y crear un soporte en forma de óxido metálico que disperse y estabilice los elementos activos del catalizador expuesto en su superficie, evitando su sinterización y posterior desactivación. Ambos catalizadores, Co-Mo y Ni-Y-Mo, fueron calcinados a 700°C, 750°C y 800°C durante 5 horas, obteniendo un total de 6 muestras.

2.2 Procedimiento para la producción de nanotubos de carbono de capa múltiple mediante la descomposición catalítica de metano.

El proceso de descomposición catalítica en forma de vapor CCVD tiene lugar en un reactor de cuarzo donde previamente se introduce una navetilla cerámica con 50 mg de catalizador. El reactor de lecho fijo se calienta en una rampa térmica de 10°C/min hasta 1000 °C en atmosfera inerte de argón con un flujo constante de 500ml/min. Cuando alcanza la temperatura de reacción se sustituye el argón por un flujo de hidrógeno de 30 ml/min para reducir la fase activa del catalizador y posteriormente se añade una presión parcial del 1000 ml/min de metano durante los 30 min en que transcurre la reacción de descomposición catalítica del hidrocarburo. Al concluir el tiempo de reacción, se restituye el caudal de argón en sustitución de la mezcla metano-hidrógeno y se deja enfriar el reactor hasta temperatura ambiente. La figura 2 muestra un esquema simplificado del sistema CCVD.

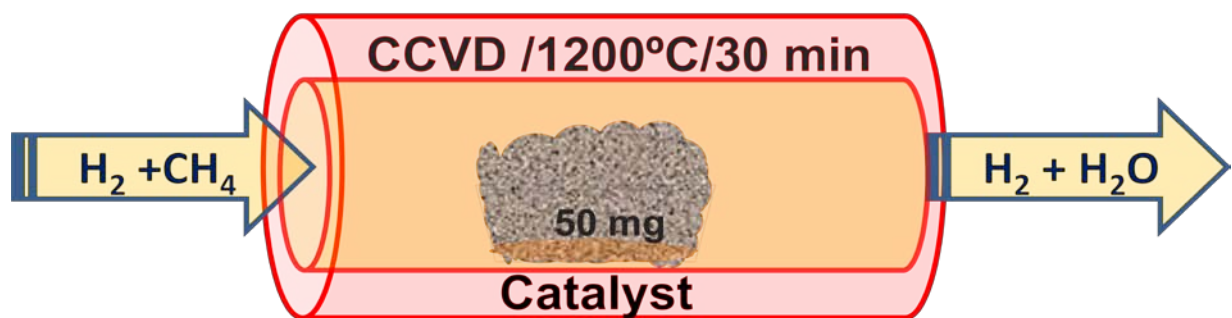


Figura 2: Esquema simplificado del sistema CCVD.

2.3 Estrategia experimental.

Para realizar el diseño experimental se utilizó el software Design-Expert 7.0.0.

Objetivo:

Diseñar catalizadores con altos rendimientos de MWCNT.

Hipótesis Nula:

Ho: Al menos uno de los catalizadores proporciona un rendimiento superior al 3000%.

Hipótesis Alternativa:

H1: Ninguno de los catalizadores proporciona un rendimiento superior al 3000%.

Variable respuesta:

Rendimiento = Masa de nanotubo de carbono por masa de catalizador obtenida al término de la reacción CCVD (**R**).

Factores. (2)

1 factor cualitativo.

- Composición del catalizador.

1 factor cuantitativo.

- Temperatura de calcinación.

Niveles. (2)

- Catalizador de Co y de Ni.
- Temperatura de calcinación (700 °C y 800°C)

Réplicas. (3)

Réplicas del punto central. (3)

Total de experimentos. (18)

Std	Run	Block	Factor 1 A: Composición	Factor 2 B: T. Calcinación °C
10	1	Block 1	Ni	800.00
5	2	Block 1	Ni	700.00
15	3	Block 1	Co	750.00
17	4	Block 1	Co	750.00
11	5	Block 1	Ni	800.00
13	6	Block 1	Co	750.00
2	7	Block 1	Co	700.00
7	8	Block 1	Co	800.00
8	9	Block 1	Co	800.00
6	10	Block 1	Ni	700.00
16	11	Block 1	Ni	750.00
1	12	Block 1	Co	700.00
12	13	Block 1	Ni	800.00
9	14	Block 1	Co	800.00
3	15	Block 1	Co	700.00
14	16	Block 1	Ni	750.00
4	17	Block 1	Ni	700.00
18	18	Block 1	Ni	750.00

2.4 Técnicas de caracterización.

La caracterización estructural y morfológica de los catalizadores y de los MWCNT obtenidos se realizó empleando equipos de microscopía electrónica de transmisión (TEM)_JEOL JEM-2000FX II y de microscopía electrónica de barrido (SEM)_HITACHI S3400N. Las muestras destinadas al TEM fueron previamente dispersadas en etanol aplicando ultrasonificación y depositadas sobre una rejilla de cobre. En el caso del SEM, las muestras fueron recubiertas con una nanométrica película de oro.

La técnica de calorimetría diferencial de barrido acoplada con una termobalanza (DSC-TGA)_SDT Q600 V20.5 Build 15 fue utilizada para estudiar las transformaciones físico-químicas que sufren los catalizadores durante el proceso de calcinación. Las muestras fueron sometidas a una rampa de calentamiento constante de 20°C/min hasta 900°C en una atmósfera simulada de aire con una mezcla de flujos de 40 mL/min de argón y 50 mL/min de oxígeno.

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores fueron caracterizadas por análisis de difracción de rayos X (XRD)_Bruker D8 Advance Diffractometer. Los difractogramas fueron obtenidos usando una fuente Cu K α , $\lambda=0.154$ nm, comenzado desde $2\theta = 3^\circ$ hasta 80° , con un paso de 0.05° y 3 segundos de adquisición.

Se empleó un espectrómetro Raman_Horiba Jobin Yvon HR800 UV, para identificar las especies cristalográficas de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas. Para ello se utilizó un laser verde $\lambda=532$ nm, 45 segundo de adquisición y 5 periodos de acumulación de la señal.

El cálculo del área superficial de los catalizadores fue obtenido mediante el equipo de adsorción de gases Micromeritics ASAP 2020, aplicando el modelo concebido por

Brunauer-Emmet-Teller (BET) a la isoterma de absorción de nitrógeno. Los catalizadores fueron previamente deshumidificados a 120°C y las isothermas fueron obtenidas a temperatura de nitrógeno líquido 77K.

3. Resultados y Discusión

En la revisión bibliográfica realizada en el primer capítulo, se evidenció la importancia de un diseño apropiado del catalizador para alcanzar mayores valores de rendimiento, calidad y selectividad de los nanotubos de carbono producidos por el método CCVD. También se puso de manifiesto la necesidad de llegar a un compromiso entre estas tres características, puesto que generalmente se encuentran enfrentadas entre sí. En la investigación propuesta el objetivo principal es la producción de MWCNT con altos rendimientos y por tanto los catalizadores estudiados fueron diseñados con ese propósito.

Investigaciones anteriores concluyeron que la fase cristalográfica MgMoO_4 constituye la fase catalítica activa en la producción de MWCNT. Sin embargo en todos los casos referidos en la literatura, el dimolibdato MgMo_2O_7 fue identificado como una fase acompañante cuya actividad catalítica independiente o su interacción sinérgica no fue dilucidada. [15,18-20]

Para esclarecer el efecto catalítico de ambas fases de manera independiente se sintetizaron catalizadores de fase simple modificando la temperatura de calcinación. Posteriormente se corroboraron las fases cristalográficas presentes en cada catalizador mediante difracción de rayos X y empleando espectroscopía Raman. Finalmente se determinó la actividad catalítica de cada catalizador hacia la producción de MWCNT empleando las mismas condiciones de reacción.

Siguiendo esta estrategia experimental se realizaron varios análisis de calorimetría diferencial con termo-gravimetría acoplada DSC-TGA, para monitorear la evolución químico-física de los catalizadores en atmósferas simuladas de calcinación.

3.1 Evolución físico-química del catalizador durante el proceso de calcinación.

La técnica DSC-TGA fue empleada para realizar una simulación de la etapa de calcinación de los catalizadores. El análisis de la calcinación de los precursores por separado arrojó los siguientes resultados: El molibdeno metálico se oxida en dos pasos 500°C-600°C y luego forma un compuesto que sublima a 750°C. El ácido cítrico monohidratado sufre varias etapas de descomposición entre 100-200°C, que dan lugar a un residuo carbonoso, que pasa por un proceso de combustión entorno a los 400°C. Los nitratos hexahidratados de magnesio, cobalto y níquel transitan por procesos de deshidratación y descomposición hasta formar los óxidos metálicos correspondientes a temperaturas cercanas a 400°C.

Al realizar la simulación de la calcinación de la mezcla catalítica se observó una superposición de varios de los procesos químico-físicos que sufren los precursores por separado, donde habría que considerar la posible catálisis o inhibición de algunos de estos procesos debido a la interacción de varios compuestos. En términos generales se puede describir la primera etapa de calcinación de la siguiente manera:

A temperaturas inferiores a 200°C el ácido cítrico se descompone formando CO_x y H₂O mientras los nitratos metálicos se descomponen liberando NO_x hasta formar sus respectivos óxidos a 400°C, temperatura a la cual arde el residuo carbonoso producto de la descomposición del ácido cítrico. A 500°C comienza a oxidarse el molibdeno metálico dando lugar a la formación de óxidos no-estequiométricos MoO_{3-x}. En el intervalo de temperatura de calcinación de 500-750°C los óxidos metálicos de níquel y cobalto reaccionan con el óxido de molibdeno para formar

molibdatos; mientras una fracción de MoO_{3-x} coexiste, debido a que el molibdeno se encuentra en exceso en una proporción de 30:1 (Tabla 1). Las transformaciones de las especies de molibdatos ocurren a temperaturas superiores a 700°C y por tanto se enfoca la discusión en el rango de temperatura $650\text{-}950^{\circ}\text{C}$. [20-22].

La figura 1 muestra los termogramas (DSC-TGA) donde se destacan los agudos picos endotérmicos a 758°C y 849°C en el catalizador de Cobalto; a su vez el catalizador de níquel presenta picos endotérmicos a 750°C , 813°C y 840°C . De forma simultánea se determinó la pérdida relativa de masa en ambos catalizadores. A partir de 750°C sendos catalizadores comienzan a perder masa, registrándose un 50% de pérdida de masa hasta alcanzar los 900°C . Como producto final se obtiene un 40% de la masa de la mezcla catalítica previa a la calcinación.

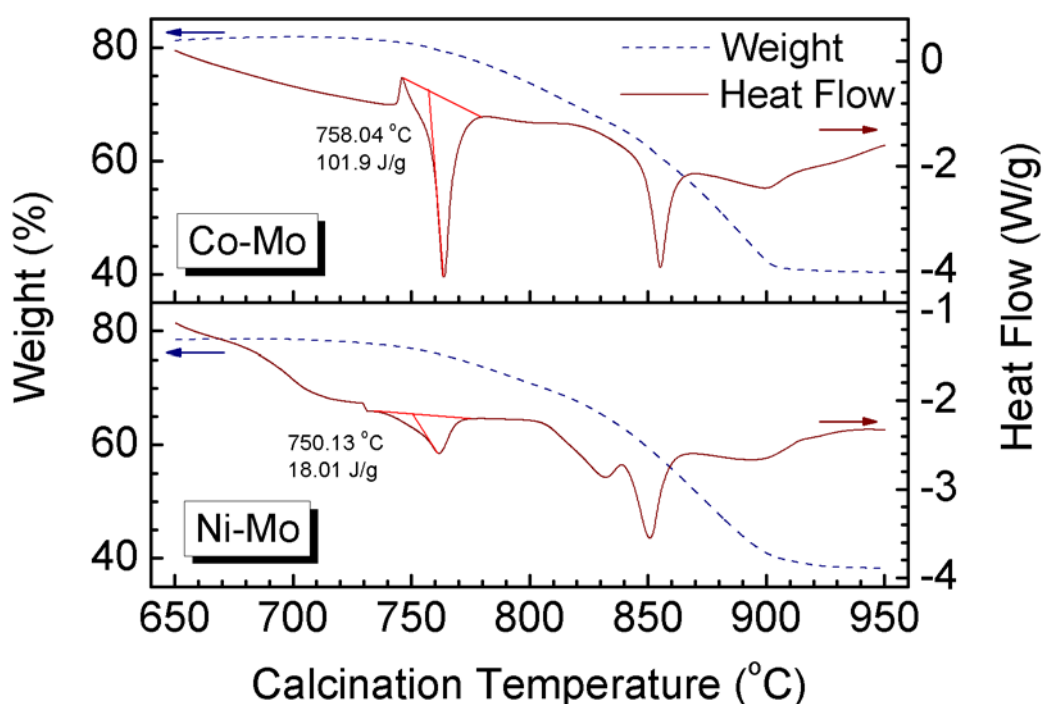


Figura 1. Termogramas DSC-TGA, simulación del proceso de calcinación calcination de los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo desde 600°C hasta 1000°C . DSC(-),TGA (--).

El inicio del proceso de pérdida de masa a 750°C se atribuye a la sublimación del MoO_{3-x} que se encuentra en exceso y no reacciona con los óxidos de cobalto y níquel para formar molibdatos. Los valores similares de la disminución másica y el residuo final experimentado en ambos catalizadores constituyen una evidencia adicional que soporta esta afirmación. Los picos endotérmicos registrados en los termogramas pueden ser representativos de puntos de formación de eutécticos en soluciones sólidas de molibdatos metálicos. Considerando que, en la vecindad de los picos endotérmicos a 758°C y 750°C en los catalizadores de cobalto y níquel respectivamente, pueden producirse transformaciones de fase, se determinó la selección de tres niveles (700°C, 750°C, 800°C) para estudiar la relación de la temperatura de calcinación y la estructura cristalina de los catalizadores, a partir del empleo de técnicas difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Los picos endotérmicos a temperaturas superiores pueden ser característicos de otras transformaciones de fases pero estos análisis serán objeto de interés en investigaciones posteriores.

3.2 Transformaciones de fases cristalográficas de los catalizadores.

La figura 2 muestra los difractogramas obtenidos mediante los XRD realizados a los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo calcinados a 700°C, 750°C, 800°C. A continuación se realiza un análisis comparativo de los resultados para cada temperatura de calcinación

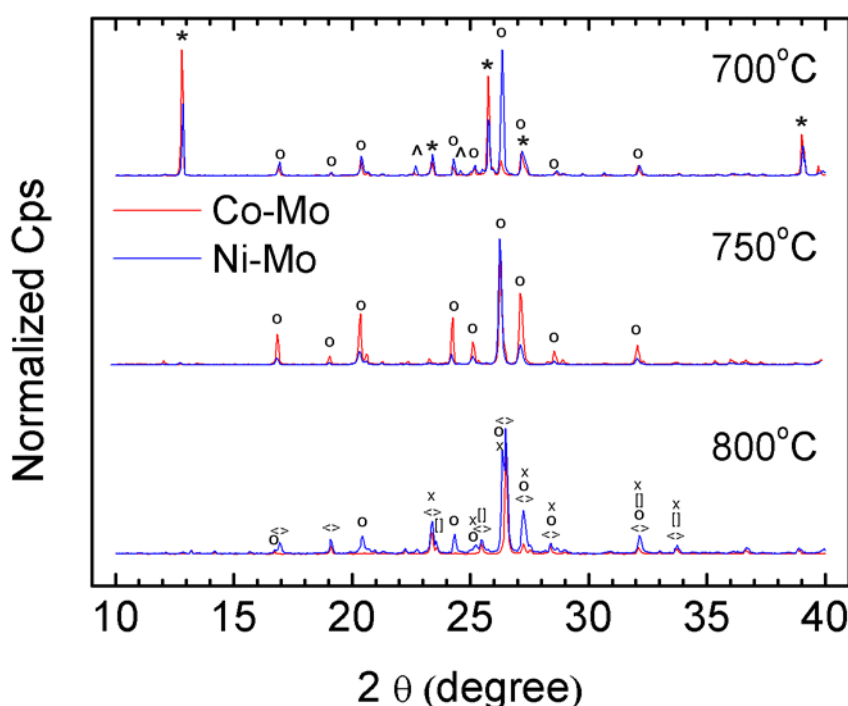
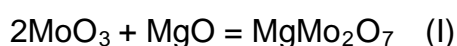


Figura 2. Difractogramas correspondientes a los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo calcinados a 700°C, 750°C y 800°C. MoO_3 (*), Mo_4O_{11} (^), MgMo_2O_7 (o), MgMoO_4 (<>), CoMoO_4 ([]), NiMoO_4 (x).

Los difractogramas de los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo calcinados a 700°C muestran un patrón de difracción correspondiente con la presencia del óxido de molibdeno MoO_3 como fase mayoritaria. La correlación de los picos de mayor intensidad con los planos 0k0 del MoO_3 muestra evidencias de un crecimiento del cristal en esa dirección preferencial, dando lugar a una estructura laminar. Esta estructura puede atribuirse a la aparición de “crystallographic shears” en el cristal de

MoO₃ producto de la temperatura de calcinación empleada. De forma adicional fueron identificados picos correspondientes con las especies Mo₄O₁₁ y MgMo₂O₇ con menores intensidades relativas. [22,23]

La coexistencia de especies MoO₃ y Mo₄O₁₁ implica la presencia de óxidos no estequiométricos MoO_{3-x}. La formación del dimolibdato de magnesio MgMo₂O₇ puede ser explicada como el producto de la reacción (I) a consecuencia de la relación Mo/Mg > 2, como fue señalado en la Tabla 1.



Los difractogramas correspondientes a la calcinación de los catalizadores a 750°C indican que el compuesto MoO_{3-x} no puede ser identificado mientras que la especie MgMo₂O₇ es la única reconocible en ambos catalizadores. La ausencia del compuesto MoO_{3-x} es comprensible debido a que este comienza a sublimar como fue demostrado en los experimentos de DSC-TGA y, por tanto, la especie MgMo₂O₇ emerge como fase mayoritaria.

Al calcinar los catalizadores a 800°C los picos característicos del molibdato de magnesio MgMoO₄ pueden ser claramente identificados en los difractogramas. En el caso del catalizador de níquel, se identificó el patrón de difracción del dimolibdato MgMo₂O₇ mientras que en el catalizador de cobalto los picos del dimolibdato no fueron identificados. Los picos característicos de los molibdatos NiMoO₄ y CoMoO₄ también fueron detectados en los catalizadores de níquel y cobalto respectivamente. La aparición de los molibdatos de níquel y cobalto indican que se llevó a cabo una reorganización cristalográfica después que los catalizadores alcanzaron el punto de formación del eutéctico observado en los análisis de DSC-TGA.

Los difractogramas del catalizador de cobalto muestran una transición de fase completa al molibdato MgMoO_4 a partir del dimolibdato intermedio MgMo_2O_7 . La formación de la especie CoMoO_4 se atribuye a sustituciones intercristalinas de átomos de magnesio por átomos de cobalto en los dominios cristalográficos de la especie mayoritaria MgMoO_4 . Las bajas intensidades de los picos asignados al CoMoO_4 pueden interpretarse como una evidencia de la poca cristalinidad de esta fase. Lo cual está en correspondencia con la hipótesis de que los átomos catalíticamente activos de cobalto se encuentran dispersos en una solución sólida.

Por otro lado, los difractogramas del catalizador de níquel muestran una transición de fase incompleta al molibdato MgMoO_4 a partir del dimolibdato intermedio MgMo_2O_7 . La formación del NiMoO_4 también se atribuye a sustituciones intercristalina, en este caso del níquel en la matriz del MgMoO_4 ; pero con la particularidad de que las intensidades de los picos asignados a las especies NiMoO_4 y MgMoO_4 son similares. Por tanto puede esperarse que los átomos de níquel se encuentren localizados en dominios cristalinos definidos formando un molibdato mixto por zonas.

Es importante señalar, que en correspondencia con las interpretaciones anteriores, los molibdatos de níquel y cobalto no fueron detectados a menores temperaturas de calcinación debido a que aún no se ha alcanzado el punto de formación del eutéctico y por tanto el reordenamiento cristalino para formar óxido mixtos por sustitución aún no se ha producido.

Como técnica de caracterización complementaria al XRD se empleó la espectroscopía Raman. El análisis de los modos resonantes de vibración Raman de las muestras permitió distinguir el número de coordinación de los átomos de

molibdeno en la estructura cristalina de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas. De esta forma se pudo identificar con mayor precisión los diferentes molibdatos presentes en la estructura cristalina del catalizador y monitorear su evolución al aumentar la temperatura de calcinación.

Los átomos de molibdeno que conforman el cristal de MoO_3 poseen una coordinación octaédrica no regular o distorsionada, mientras que en el molibdato $\alpha\text{-MgMoO}_4$ la coordinación es de tipo tetraédrico. Por otro lado, el dimolibdato MgMo_2O_7 es considerado un sólido polimérico con cadenas combinadas de coordinaciones octaédricas y tetraédricas.

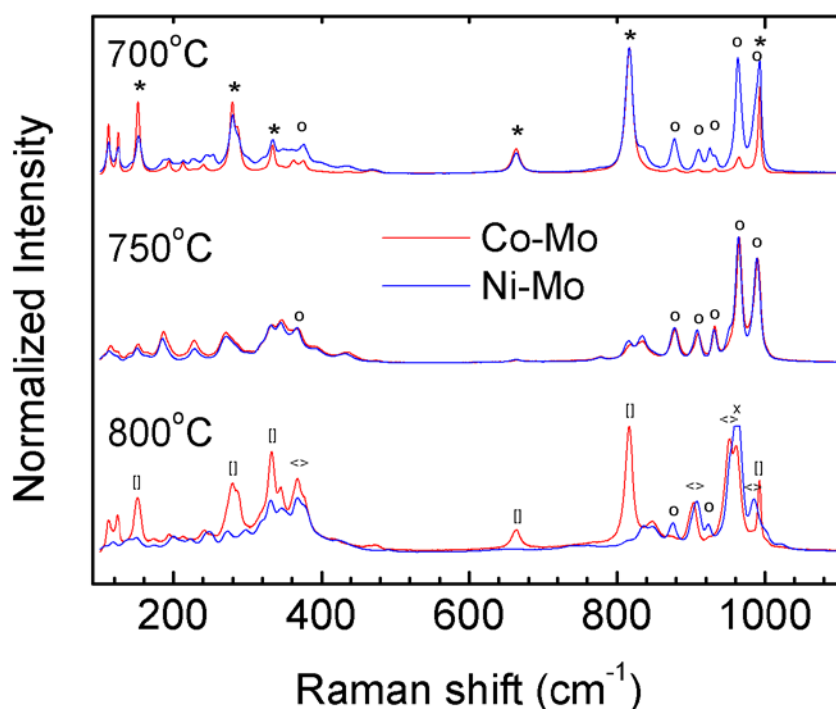


Figura 3. Espectros Raman de los cartalizadores de Co-Mo y Ni-Mo calcinados a 700°C, 750°C y 800°C. MoO_3 (*), MgMo_2O_7 (o), MgMoO_4 (<>), CoMoO_4 (□), NiMoO_4 (x).

Las fases de los molibdatos estables a altas temperaturas $\beta\text{-MxMoO}_4$ ($\text{Mx} = \text{Ni, Co}$) son isotópicas al molibdato $\alpha\text{-MgMoO}_4$ con una coordinación de tipo tetraédrica,

mientras que las fases generalmente estables a bajas temperaturas α - $MxMoO_4$, poseen una coordinación de tipo octahédrica. [19,20].

Estas diferencias de coordinación y de las distancias de enlace en cada una de las especies alteran su polarizabilidad y por tanto los modos de vibración resonantes del efecto Raman; lo cual permite discriminar una especie de otra mediante el análisis del espectro Raman de la muestra. La figura 3 muestra el espectro Raman de los catalizadores de níquel y cobalto calcinados a 700°C, 750°C y 800°C.

El espectro Raman del catalizador Co-Mo calcinado a 700°C exhibe picos agudos a (993 cm^{-1} , 816 cm^{-1} , 663 cm^{-1} , 334 cm^{-1} , 280 cm^{-1}) mientras que el catalizador de Ni-Mo posee picos a frecuencias muy similares. Los picos mencionados fueron atribuidos a los modos de vibración típicos del MoO_3 con algunos desplazamientos no significativos, debido a las distorsiones cristalinas que produce la presencia de otras especies minoritarias. [24].

El espectro de ambos catalizadores calcinados a 750°C es muy similar con picos definidos en las frecuencias 987 cm^{-1} , 963 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 907 cm^{-1} , 877 cm^{-1} , 344 cm^{-1} . Los picos de mayor intensidad registrados en los catalizadores calcinados a 700°C fueron reducidos significativamente y por tanto la especie MoO_3 no pudo ser identificada a 750°C; en su lugar otros picos, antes minoritarios, comienzan a ser predominantes en ambos catalizadores. Esta observación confirma la presencia de la misma composición química de los catalizadores, la cual se atribuye a la fase $MgMo_2O_7$ en correspondencia con la interpretación de los difractogramas en el análisis de XRD.

El espectro Raman de los catalizadores calcinados a 800°C presenta picos ensanchados con contribuciones en forma de hombros. Los principales picos de la

señal Raman del catalizador de Co-Mo calcinado a 800°C se registraron a 992 cm^{-1} , 963 cm^{-1} , 952 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 844 cm^{-1} , 816 cm^{-1} , 663 cm^{-1} , 367 cm^{-1} , 332 cm^{-1} , 279 cm^{-1} . Por otro lado el catalizador de Ni-Mo calcinado a la misma temperatura posee picos a frecuencias diferentes 989 cm^{-1} , 964 cm^{-1} , 956 cm^{-1} , 908 cm^{-1} , 838 cm^{-1} , 368 cm^{-1} , 346 cm^{-1} , 333 cm^{-1} .

Tomando en cuenta la evolución de los modos de vibración Raman al aumentar la temperatura de calcinación, se evidencia que existe una relación directamente proporcional entre la temperatura de calcinación y la intensidad de los picos a 963 cm^{-1} y 909 cm^{-1} , los cuales son característicos de geometría de coordinación tetraédrica. Es posible asociar el predominio de la fase MgMoO_4 de coordinación tetraédrica a medida que la temperatura de calcinación aumenta.

Esta transición se muestra claramente al analizar el espectro Raman del catalizador de Ni-Mo calcinado a 800°C, el cual puede ser interpretado como una contribución de los modos de vibración de las especies MgMo_2O_7 and $\beta\text{-NiMoO}_4$, lo cual se evidencia en el incremento de la intensidades de los picos 963 cm^{-1} y 909 cm^{-1} . El caso del espectro Raman del catalizador de Co-Mo calcinado a 800°C puede interpretarse como la combinación de modos de vibración octaédricos y tetraédricos asociados a las especies $\alpha\text{-CoMoO}_4$ and $\beta\text{-MgMoO}_4$ respectivamente. Esta interpretación se basa en la coexistencia de picos característicos de coordinaciones tetraédricas 963 cm^{-1} , 909 cm^{-1} y octaédricas 993 cm^{-1} , 816 cm^{-1} , 663 cm^{-1} , 280 cm^{-1} en el mismo espectro. De esta forma pueden explicarse la aparición de contribuciones de hombros debido a las interacciones de múltiples fases y las distorsiones en la geometría del cristal en ambos catalizadores. [20, 21, 23, 25-29].

Todos los análisis derivados del empleo de las técnicas Raman y XRD son consistentes con los resultados de la simulación de la calcinación realizada mediante la técnica de DSC-TGA. Estas observaciones soportan la hipótesis de que las transiciones cristalográficas ocurren producto del aumento de la temperatura de calcinación, dando lugar a la formación de una solución sólida formada por molibdatos de composición compleja $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$, $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$, donde los átomos de níquel y cobalto se encuentran dispersos en la matriz del sólido cristalino.

3.3 Producción y caracterización de los nanotubos de carbono obtenidos.

Una vez caracterizados los catalizadores calcinados se procedió a determinar la influencia de las transformaciones de fase en la producción de los MWCNT por el método de CCVD.

La Tabla 2 muestra los rendimientos promedio de MWCNT obtenidos después de realizar tres réplicas experimentales a partir de los catalizadores calcinados, así como un resumen de las fases cristalográficas identificadas previamente por análisis XRD y Raman para cada temperatura de calcinación. El rendimiento del catalizador fue definido como la masa total del material carbonoso producido por masa de catalizador depositado antes de iniciar la reacción de CCVD.

Tabla 2. Correlación entre el rendimiento de la producción de MWCNT y las fases cristalográficas de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas.

Tipo de Catalizador	Temperatura de Calcinación (°C)	Fases cristalográficas	Rendimiento promedio (%)
Co-Mo	700	MoO ₃ , MgMo ₂ O ₇ , Mo ₄ O ₁₁	1834
Ni-Mo	700	MoO ₃ , MgMo ₂ O ₇ , Mo ₄ O ₁₁	1190
Co-Mo	750	MgMo ₂ O ₇	2686
Ni-Mo	750	MgMo ₂ O ₇	2106
Co-Mo	800	MgMoO ₄ , CoMoO ₄	3064
Ni-Mo	800	MgMo ₂ O ₇ , MgMoO ₄ , NiMoO ₄	3002

El análisis de los datos de la Tabla 2 demuestra que el catalizador de Co-Mo posee

un mejor desempeño catalítico comparado con el catalizador de Ni-Mo para temperaturas de calcinación de 700°C y 750°C. Sin embargo al calcinar los catalizadores a 800°C se obtienen rendimientos similares. Es notable que ambos catalizadores muestren una correlación entre su desempeño catalítico, su temperatura de calcinación y la presencia simultánea de las fases MgMoO_4 y MxMoO_4 . Este hecho demuestra la importancia de la dispersión de los átomos de níquel y cobalto como metales activos, estabilizados dentro de las fases $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ y $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$, para obtener altos rendimientos de MWCNT.

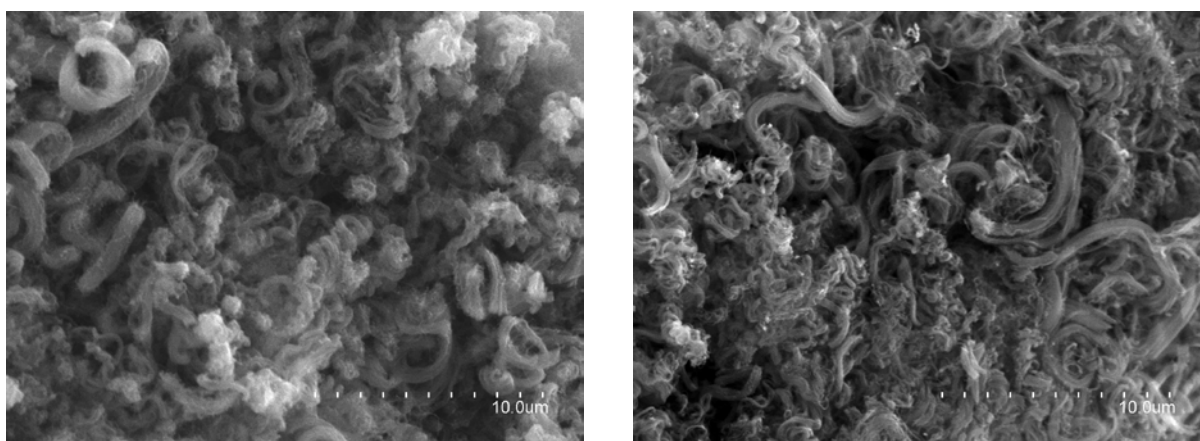


Figura 4. Micrografías SEM de los MWCNT obtenidos a partir de los catalizadores de Co-Mo (A), Ni-Mo (B) calcinados a 800°C.

En la figura 4 se observa la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido SEM de la morfología de los MWCNT obtenidos. No se observaron diferencias significativas en la morfología de los MWCNT obtenidos a partir de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas. Estas micrografías revelan la síntesis de un material nanocarbonoso homogéneo y fibroso, formado por largos haces curvados de MWCNT de varios micrómetros de longitud donde no se aprecian partículas metálicas catalíticas. Todas estas observaciones indican una producción masiva de MWCNT en correspondencia con los rendimientos calculados, tabla 2.

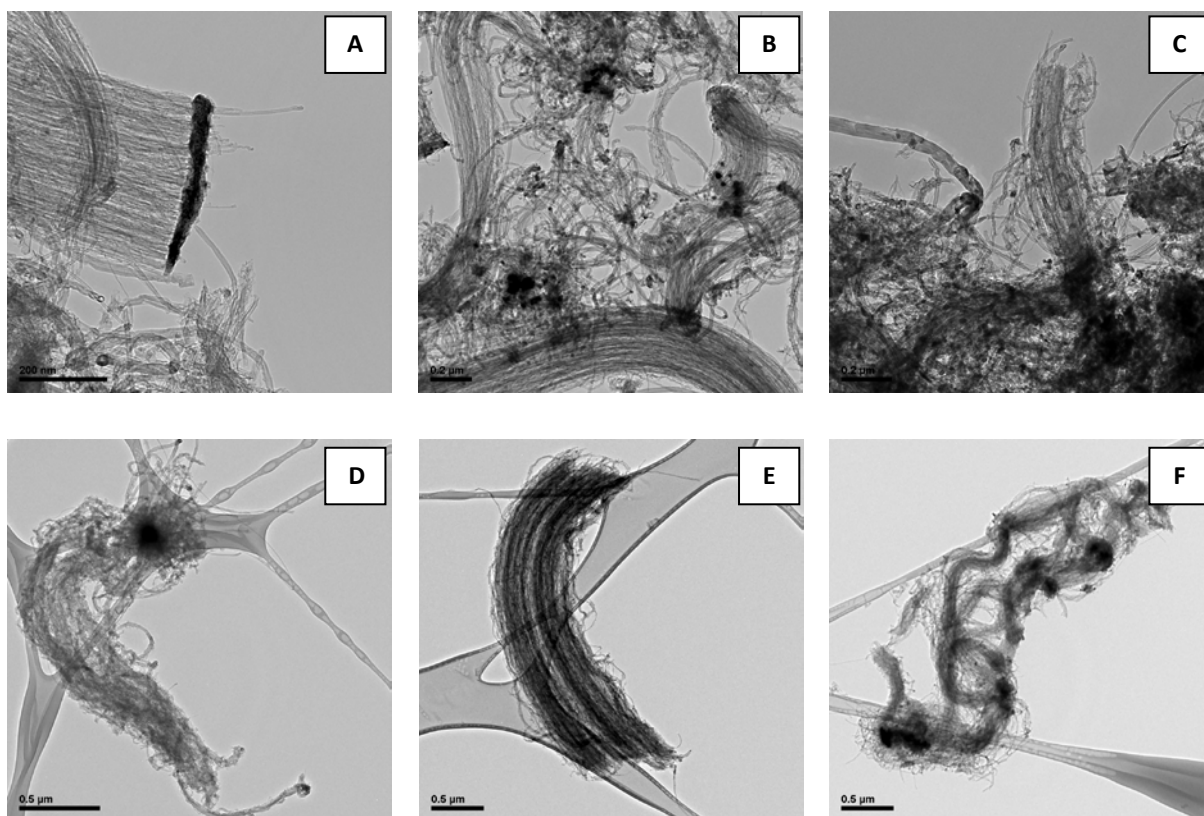


Figura 5. Micrografías TEM de los MWCNT obtenidos a partir de los catalizadores de Co-Mo (A-C) y Ni-Mo (D-F) calcinados a 700°C, 750°C y 800°C respectivamente.

La figura 5 muestra la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión TEM de la estructura nanométrica de los MWCNT obtenidos. Los MWCNT sintetizados a partir de los catalizadores de Ni-Mo tienen la característica de formar gruesos haces de nanotubos con un espesor entre los 400 y los 1000 nm; mientras que los obtenidos a partir de catalizadores de Co-Mo tienden a formar haces con espesores que no sobrepasan los 300 nm (Anexos). En la mayor parte de micrografías se aprecian fragmentos de partículas catalíticas adheridas en los extremos de los haces de MWCNT, lo cual puede estar relacionado con la presencia de planos a partir de los cuales se inicia el crecimiento de los MWCNT. Esta interesante hipótesis enfoca nuestro estudio hacia la estructura del catalizador previo a la reacción de CCVD.

3.4 Principales características de la estructura laminar de los catalizadores.

Un crecimiento preferencial en los planos 0k0 fue identificado en los difractogramas realizados a los catalizadores calcinados a 700°C, lo que infiere la presencia de una estructura laminar. No obstante esta característica no fue observada por XRD al analizar muestras calcinadas a temperaturas superiores.

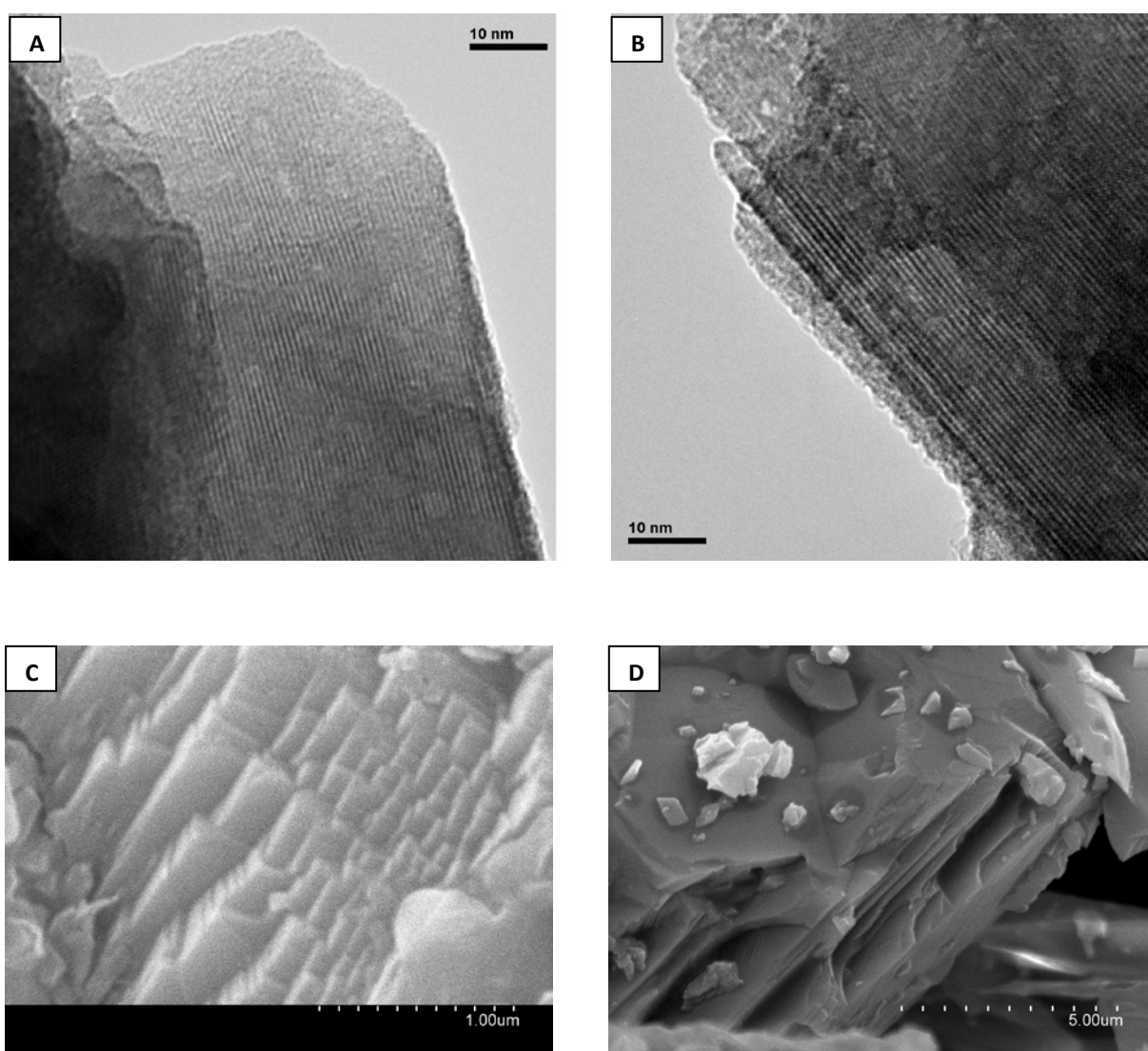


Figura 6. Micrografías TEM (A,B) y SEM (C,D) de la estructura de los cristales de los catalizadores calcinados a 800°C. Co-Mo (A,C) y Ni-Mo (B,D).

En las micrografías TEM de la figura 6 (A-B) se observa la estructura laminar de los

catalizadores calcinados a 800°C, cuyos planos cristalográficos están dispuestos paralelamente. La estructura en forma de capas puede ser apreciada con mayor nitidez en la frontera exterior de las partículas. Estas micrografías evidencian que la estructura laminar de los catalizadores se preserva a pesar de las transformaciones de las fases cristalográficas que experimentan los catalizadores al aumentar la temperatura de calcinación.

La figura 6 (C-D) corresponde a micrografías SEM, en ellas se observan partículas de catalizador con superficies lisas que constituyen un entramado de “terrazas” superpuestas sin porosidad aparente, lo cual concuerda con mediciones de área superficial BET inferiores a 2 m²/g.

Si consideramos que la mayoría de los mecanismos catalíticos, por los cuales se explican los altos rendimientos obtenidos en la síntesis de los MWCNT, se basan fundamentalmente en propiedades de alta porosidad y elevadas áreas superficiales de los catalizadores, el hecho de que estos catalizadores no porosos presenten un excelente desempeño catalítico parece estar en contradicción con los resultados esperados según los modelos encontrados en la literatura. [18, 30-37]. ¿Desde esa perspectiva, cómo puede explicarse que las nanopartículas catalíticamente activas puedan resistir la sinterización masiva durante el proceso de nucleación en un catalizador de estructura laminar no porosa? ¿Cómo pueden obtenerse rendimientos tan elevados con un área superficial tan reducida?

Para dar respuesta a esta aparente contradicción se propone un nuevo mecanismo catalítico que se basa en el crecimiento de MWCNT a partir de un proceso de exfoliación de capas cristalográficas. A continuación se analizan en detalles las características de este modelo.

3.5 Mecanismo propuesto para el crecimiento de nanotubos de carbono de capa múltiple en catalizadores no porosos.

La figura 7 representa un esquema resumido en cuatro etapas del mecanismo propuesto para el crecimiento de MWCNT. En lo adelante se describe cada una de las etapas de este modelo.

Los catalizadores antes de alcanzar la temperatura de reacción dentro del reactor de CCVD son capaces de mantener la estructura laminar y la composición cristalográfica obtenida al finalizar el proceso de calcinación. Esto garantiza la dispersión de los átomos de cobalto y de níquel dentro de una solución sólida estable conformada por los molibdatos $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ y $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ respectivamente.

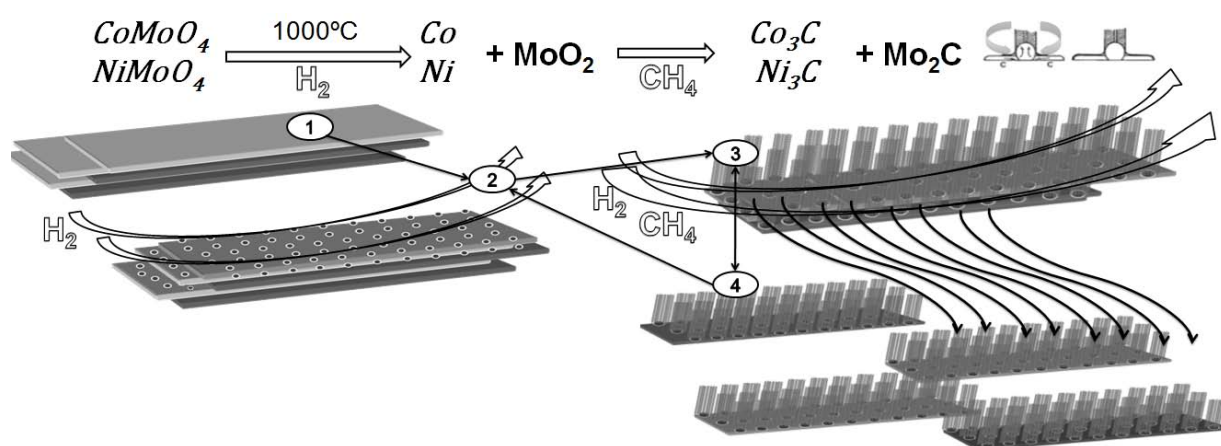


Figura 7. Mecanismo de crecimiento de MWCNT en 4 etapas: 1) Reducción de los catalizadores para formar "clusters" metálicos catalíticamente activos. 2) Estabilización y nucleación de las nanopartículas de carburos metálicos. 3) Crecimiento de los MWCNT. 4) Exfoliación de planos cristalográficos en la estructura laminar de los catalizadores.

Etapas 1: Una vez alcanzada la temperatura de reacción (1000°C) se introduce en el reactor un flujo de H_2 que reduce los átomos de cobalto y níquel. Inmediatamente se forman centros metálicos catalíticamente activos que están constituidos por un

aglomerado de pocos átomos conocidos en la literatura como “clusters”. Durante este proceso de reducción también se obtiene la forma reducida del óxido de molibdeno MoO_2 el cual juega un papel fundamental en la estabilización de los clusters metálicos evitando su crecimiento desproporcionado.

Etapa 2: A continuación se introduce una presión parcial de metano que se descompone en presencia de los centros catalíticos dando lugar a un proceso de carburización del óxido de molibdeno y de los clusters. El carburo de molibdeno es estable termodinámicamente y actúa como sumidero de carbono durante el proceso de nucleación, regulando la difusión de los átomos de carbono hacia las nanopartículas de los carburos termodinámicamente inestables de cobalto o níquel, según el catalizador.

Etapa 3: El proceso de nucleación termina una vez que el carburo metálico inestable alcanza su punto de saturación y comienza la deposición de átomos de carbono. Esta deposición permite el crecimiento de MWCNT desde la superficie del catalizador manteniéndose fuertemente anclado por la fuerte interacción entre la partícula catalítica y el soporte. El éxito en la selectividad de este proceso radica en el control del tamaño de los puntos nucleación, constituidos por las nanopartículas del carburo metálico, una vez que han alcanzado su punto de saturación.

Etapa 4: Durante el crecimiento de los MWCNT se establecen gradientes de difusión de átomos de carbono a través de los puntos de nucleación. Este proceso continuo de crecimiento provoca tensiones que actúan de forma simultánea sobre determinadas regiones cristalográficas en la superficie del catalizador, las cuales debilitan las interacciones entre las capas del catalizador laminado. En consecuencia estas tensiones pueden superar las fuerzas de atracción entre capas y permitir la

exfoliación de la capa o región tensionada de la superficie del catalizador.

El proceso de exfoliación contribuye a la exposición de una superficie de catalizador no explotada catalíticamente, la cual puede transitar por los cuatro pasos descritos anteriormente. Este mecanismo permite obtener el mayor potencial catalítico de la partícula de catalizador capa a capa.

El mecanismo de crecimiento de MWCNT propuesto concuerda con las observaciones de microscopia TEM (figura 5) donde se observan anchos haces de nanotubos con fragmentos de catalizador anclados en sus extremos. La formación de los haces de MWCNT (figura 4 y 5) puede deberse a la combinación de dos factores: por un lado a las fuerzas de atracción de Van der Waal que actúan entre los nanotubos, y por otro, a la proximidad de los centros de nucleación en determinada región de la superficie expuesta del catalizador.

En el caso del catalizador de níquel se observó un mayor grosor de los haces de MWCNT respecto a los catalizadores de cobalto. Efecto que puede relacionarse con la presencia de una mayor región o dominio donde exista una alta densidad de centros nucleación, lo cual puede ser consecuencia de una mejor cristalización de los molibdatos NiMoO_4 respecto a los molibdatos de CoMoO_4 , como fue observado en los difractogramas de la figura 2.

Una vez exfoliado un fragmento de catalizador sobre el cual han crecido MWCNT, no necesariamente se desactivan sus centros catalíticos, por lo que continúa su contribución al rendimiento general de la partícula catalítica de la cual se desprendió. Este fenómeno explica por qué se observaron, en la micrografía de las figuras 4 y 5, MWCNT con una alta relación de aspecto y longitudes de varias micras, efecto que se debe a su crecimiento ininterrumpido durante la reacción CCVD.

Tomando en cuenta las características del modelo propuesto y el diseño del catalizador podemos explicar por qué existen rendimientos menores al calcinar los catalizadores a 700°C y 750°C.

Los rendimientos obtenidos al calcinar los catalizadores a 700°C son bajos debido a que aún no se han formado las fases $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ y $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$, que determinan una buena dispersión de los elementos catalíticamente activos, lo cual fue confirmado por resultados de las técnicas de DSC-TGA, XRD y Raman. En este caso la desactivación de los clústeres metálicos por sinterización durante la reducción y nucleación de los centros catalíticos se torna un fenómeno dominante, debido a que no es posible controlar la dispersión de los elementos activos en la superficie expuesta del catalizador. Como consecuencia disminuye la abundancia de centros de nucleación selectivos para el crecimiento de MWCNT, lo cual repercute en la efectividad del ciclo de exfoliación de capas pues existe un menor gradiente de tensiones.

Los catalizadores calcinados a 750°C sufren un destino similar a los calcinados a 700°C pero con la ventaja de que no contienen un exceso de óxido de molibdeno que en nada contribuye al rendimiento de la síntesis de MWCNT y es por ello que exhiben un rendimiento superior en términos de masa de material carbonoso producido respecto a masa del catalizador inicial.

Podemos apreciar que el mecanismo propuesto justifica satisfactoriamente los altos rendimientos obtenidos para estos catalizadores laminares no porosos. Este modelo también explica la resistencia a la desactivación por sinterización basándose en el diseño del catalizador sintetizado por el método sol-gel y calcinado hasta lograr una buena dispersión de los elementos catalíticos dentro de una matriz sólida. En este

sentido es preciso puntualizar que los altos rendimientos obtenidos se deben fundamentalmente a un adecuado diseño del catalizador tanto de su estructura como en su composición cristalográfica.

Este mecanismo de crecimiento de MWCNT es novedoso puesto que otros consideran que los centros catalíticos se encuentran confinados en la superficie porosa del soporte del catalizador, lo cual no es válido en catalizadores no porosos.

La temperatura de calcinación tiene una enorme influencia en el diseño de los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre MgO, los cuales alcanzan mayores rendimientos en la síntesis de MWCNT al aumentar la temperatura de calcinación. Esta influencia se debe a la formación de las fases catalíticamente activas $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ y $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ como resultado de calcinar los catalizadores hasta la temperatura de 800°C.

La formación de las fases cristalográficas $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ y $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ permite una buena dispersión de los elementos catalíticamente activos. En este sentido la presencia del molibdeno como promotor tiene un papel determinante en la estabilización de los centros de nucleación y en la regulación de la difusión de átomos de carbono hacia la partícula catalítica. De esta manera se evita la desactivación del catalizador por sinterización masiva de sus centros activos y se mantiene su selectividad hacia la producción de MWCNT.

Se propone un mecanismo de crecimiento de MWCNT basado en la estructura laminar no porosa de los catalizadores, el cual explica satisfactoriamente los altos rendimientos alcanzados. Este mecanismo puede ser generalizado para explicar los resultados obtenidos en la síntesis de MWCNT empleando catalizadores con características similares.

Los rendimientos superiores a los 3000 % en peso, obtenidos al calcinar los catalizadores a 800°C, y las simples condiciones de operación hacen que este sistema CCVD pueda ser una alternativa interesante con vistas al escalado de la síntesis de MWCNT en reactores de lecho fluidizado.

- [1] Benito A.M, Maser W.K, Martinez M.T, Carbon nanotubes: from production to functional composites. *Int. J. Nanotechnology* 2005; 2:
- [2] Wei Lu and Charles M. Lieber, Nanoelectronics from the bottom up. *Nature Materials* 2007; 6: 841-850.
- [3] Terranova M.L, Sessa V, Rossi M, The World of Carbon Nanotubes: An Overview of CVD Growth Methodologies. *Chem. Vap. Deposition* 2006; 12: 315-325.
- [4] Kumar M, Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2010; 10: 3739–3758.
- [5] Resasco DE, Alvarez WE, Pompeo F, Balzano L, Herrera JE, Kitiyanan B, et al. A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. *Journal of Nanoparticle Research* 2002; 4: 131–136.
- [6] Deck CP, Vecchio K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams. *Carbon* 2006; 44: 267–275.
- [7] Nerushev O.A, Morjan R.-E, Ostrovskii D.I, Sveningsson M, Jonsson M, Rohmund F, Campbell E.E.B, The temperature dependence of Fe-catalyzed growth of carbon nanotubes on silicon substrates, *Physica B* 2002; 323: 51–59.
- [8] Vallés C, Pérez-Mendoza M, Maser WK, Martínez MT, Alvarez L, Sauvajol JL, et al. Effects of partial and total methane flows on the yield and structural characteristics of MWCNTs produced by CVD. *Carbon* 2009; 47: 998-1004.
- [9] Zhang Q, Zhao MQ, Huang JQ, Nie JQ, Wei F. Mass production of aligned carbon nanotube arrays by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition. *Carbon* 2010; 48: 1196 –1209.
- [10] Li Y, Zhang XB, Tao XY, Xu JM, Huang WZ, Luo JH, et al. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst. *Carbon* 2005; 43: 295–301.
- [11] Esconjaureguia S, Whelana CM, Maexb K. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. *Carbon* 2009; 47: 659–669.

-
- [12] Balbuena PB, Zhao J, Huang S, Wang Y, Sakulchaicharoen N, Resasco DE. Role of the Catalyst in the Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2006; 6:1–12.
- [13] Dupuis AC. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review. *Progress in Materials Science* 2005; 50: 929–961.
- [14] Noda S, Sugime H, Osawa T, Tsuji Y, Chiashi S, Murakami Y, et al. A simple combinatorial method to discover Co–Mo binary catalysts that grow vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2006; 44: 1414–1419.
- [15] Pérez-Mendoza M, Vallés C, Maser WK, Martínez MT, Benito AM. Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes. *Nanotechnology* 2005; 16: S224–S229.
- [16] Pérez-Mendoza M, Vallés C, Maser WK, Martínez MT, Langlois S, Sauvajol JL, et al. Ni–Y/Mo catalyst for the large-scale CVD production of multi-wall carbon nanotubes. *Carbon* 2005; 43: 3002–3039.
- [17] Ning Y, Zhang X, Wang Y, Sun Y, Shen L, Yang X, et al. Bulk production of multi-wall carbon nanotube bundles on sol–gel prepared catalyst. *Chemical Physics letters* 2002; 366: 555-560.
- [18] Jia Y, Heb L, Kong L, Liub J, Guob Z, Meng F, et al. Synthesis of close-packed multi-walled carbon nanotube bundles using Mo as catalyst. *Carbon* 2009; 47: 1652 –1658.
- [19] Maione A, Devillers M. Solid solutions of Ni and Co molybdates in silica-dispersed and bulk catalysts prepared by sol–gel and citrate methods. *Journal of Solid State Chemistry* 2004; 177: 2339–2349.
- [20] Tsuzuki A, Kani K, Watari K, Torii Y. Phase relations in the $\text{MoO}_3\text{-MgMoO}_4$ system. *Journal of materials science letters* 1992; 11: 334-335.
- [21] Oganowski W, Hanuza J, Jezowska-trzebiatowska B, Wrzyszc J. Physicochemical properties and structure of $\text{MgMoO}_4\text{-MoO}_3$ catalysts. *Journal of catalysis* 1975, 39: 161 -172.
- [22] Van Landuyt J. Shear structures and crystallographic shear propagation. *Journal de physique* 1974; 12, 35: page C7-53.
- [23] Pereira LG, Soledade LEB, Ferreira JM, Limab SJG, Fernandes VJ Jr, Araújo AS, et al. Influence of doping on the preferential growth of $\alpha\text{-MoO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds* 2008; 459: 377–385.

- [24] Chang SC, Leugers MA, Bare SR. Surface chemistry of magnesium oxide-supported molybdenum oxide: an in situ Raman spectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry* 1992; 96:10358-10365.
- [25] Abdel-Dayem HM. Dynamic Phenomena during Reduction of α -NiMoO₄ in Different Atmospheres: In-Situ Thermo-Raman Spectroscopy Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46: 2466-2472.
- [26] Kaddouria A, Tempestib E, Mazzocchia C. Comparative study of β -nickel molybdate phase obtained by conventional precipitation and the sol-gel method. *Materials Research Bulletin* 2004; 39: 695–706.
- [27] Cheng CP, Schrader GL. Characterization of Supported Molybdate Catalysts during Preparation Using Laser Raman Spectroscopy. *Journal of catalysis* 1979; 60:276-294.
- [28] Rodriguez JA, Chaturvedi S, Hanson JC, Albornoz A, Brito JL. Electronic Properties and Phase Transformations in CoMoO₄ and NiMoO₄: XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies. *Journal of Physical Chemistry B* 1998; 102: 1347-1355.
- [29] Xiao TC, York APE, Al-Megren H, Williams CV, Wang HT, Green MLH. Preparation and Characterization of Bimetallic Cobalt and Molybdenum Carbides. *Journal of Catalysis* 2001; 202: 100–109.
- [30] Xu Y, Li Z, Dervishi E, Saini V, Cui J, Biris AR, et al. Surface area and thermal stability effect of the MgO supported catalysts for the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Material Chemistry* 2008; 18: 5738–5745.
- [31] Yajun Tian, Huaixin Yang, Yanbin Cui, Shuanglin Zhana and Yunfa Chen. A multi-stage growth model leading to high-yield production of carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, 2008, 3299–3301.
- [32] Li Y, Zhang X, Tao X, Xu J, Chen F, Huang W, et al. Growth mechanism of multi-walled carbon nanotubes with or without bundles by catalytic deposition of methane on Mo/MgO. *Chemical Physics Letters* 2004; 386: 105–110
- [33] Philippe R, Caussat B, Falqui A, Kihn K, Kalck P, Bordere S, et al. An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalysts. *Journal of Catalysis* 2009; 263: 345–358.
- [34] Landois P, Peigney A, Laurent Ch, Frin L, Datas L, Flahaut E. CCVD synthesis of carbon nanotubes with W/Co–MgO catalysts. *Carbon* 2009; 47: 789–794.

- [35] Tang S, Zhong Z, Xiong Z, Sun L, Liu L, Lin J, et al. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts. *Chemical Physics letters* 2001; 350:19-26.
- [36] Alvarez WE, Kitiyanan B, Borgna A, Resasco DE. Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon* 2001; 39: 547–558.
- [37] Lolli G, Zhang L, Balzano L, Sakulchaicharoen N, Tan Y, Resasco DE. Tailoring (n,m) Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes by Modifying Reaction Conditions and the Nature of the Support of CoMo Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B* 2006; 110: 2108-2115.