

**TIP Revista Especializada en
Ciencias Químico-Biológicas**

TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas

ISSN: 1405-888X

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de
Estudios Superiores Zaragoza

Ruiz Hernández, Ali Roberto; Gutiérrez Cruz, Adrián; Luna, Daniela; Vega, José Fernando; Patiño Guillén, Gerardo; Lozano, Alan; Campos-Delgado, Jessica

Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante la Técnica
de Deposición Química de Vapores: una revisión general

TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas, vol. 24, e323, 2021
Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

DOI: <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2021.323>

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43271644019>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

PUBLICACIÓN CONTINUA

ARTÍCULO DE REVISIÓN

© 2021 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.
Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).
TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 24: 1-10, 2021.
<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2021.323>

Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante la Técnica de Deposición Química de Vapores: Una revisión general

Ali Roberto Ruiz Hernández, Adrián Gutiérrez Cruz,
Daniela Luna, José Fernando Vega, Gerardo Patiño Guillén,
Alan Arceta Lozano y Jessica Campos-Delgado*

Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Universidad de las Américas Puebla,
Ex Hacienda Sta. Catarina Mártir S/N, San Andrés Cholula, Puebla, 78210, México.

E-mail: *jessica.campos@udlap.mx

RESUMEN

Es innegable el auge que ha tenido la nanotecnología en las últimas tres décadas. Responsables de este interés en los nanomateriales son principalmente las formas nanoestructuradas del carbono, ya que históricamente fueron las que inauguraron el estudio de los nanomateriales con el descubrimiento de los fullerenos en 1985 y los nanotubos de carbono en 1991. Aunque existen diversas técnicas para producir estos materiales, la deposición química de vapores (CVD, por sus siglas en inglés) es particularmente valiosa, ya que permite la producción de una gran variedad de nanoestructuras de carbono, es versátil, escalable, de fácil implementación y de relativamente bajo costo. En este artículo de revisión se destaca la importancia de CVD y se detallan sus principios, condiciones y parámetros de operación, así como sus principales variantes. Se realiza una descripción de la técnica utilizada para producir fullerenos, nano-cebollas, nanotubos de carbono, nanoesferas, grafeno y otras, recalando los parámetros específicos para cada síntesis.

Palabras clave: deposición química de vapores, nanoestructuras de carbono, síntesis.

Synthesis of Carbon Nanostructures through the Chemical Vapor Deposition Technique: An Overview

ABSTRACT

The boom that nanotechnology has had over the last 3 decades is undeniable. Carbon nanostructured forms are mainly responsible for this interest in nanomaterials, since historically they paved the way to the study of nanomaterials with the discovery of fullerenes in 1985 and carbon nanotubes in 1991. Although there are various techniques to produce nanomaterials, chemical vapor deposition (CVD) is particularly valuable as it allows the production of a great variety of carbon nanostructures, it is versatile, scalable, easy to implement and of a relatively low-cost. This review article highlights the importance of CVD and details its principles, conditions and operation parameters, as well as the main variations of this technique. Detailed conditions are described for the production of fullerenes, nano-onions, carbon nanotubes, nanospheres, graphene, and others, emphasizing the specific parameters for each synthesis.

Keywords: chemical vapor deposition, carbon nanostructures, synthesis.

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento del C₆₀ (buckminsterfullereno) en 1985 (Kroto, Heath, O'Brien, Curl & Smalley, 1985), motivó una oleada de investigaciones sobre las formas alotrópicas nanodimensionadas del carbono. Este suceso desencadenó el descubrimiento de otras formas nanoestructuradas del carbono como: nanotubos de pared sencilla y múltiple (Iijima, 1991; Iijima & Ichihashi, 1993), nano-cebollas (Ugarte, 1992), nanolistones (Campos-Delgado *et al.*, 2008), *nano-horns*, nano diamante, *dots* de carbono (Georgakilas, Perman, Tucek & Zboril, 2015), nanoesferas (Serp *et al.*, 2001) y recientemente el grafeno (Novoselov *et al.*, 2004). En la síntesis de estas nanoestructuras están involucrados diversos métodos de nanofabricación como: ablación láser, descarga de arco, deposición química de vapores y más recientemente métodos hidrotermales o de química húmeda como sol-gel.

De particular importancia es el método de deposición química de vapores (CVD por sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*) debido a su versatilidad, facilidad de implementación, bajo costo, escalabilidad, entre otras ventajas. La Figura 1 ilustra modelos de nanoestructuras de carbono que se pueden producir mediante la técnica de CVD, la mayoría de estos materiales están constituidos de átomos de carbono con hibridación sp². Los fullerenos son una familia de moléculas esféricas que pueden contener 60 átomos o más (números pares), logrando estructuras de fullerenos gigantes de hasta cientos de átomos. El fullereno o C₆₀ estructuralmente es una jaula esférica (similar a una pelota de futbol) conformada por exactamente 60 átomos de carbono, en esta estructura se encuentran los carbonos con hibridación sp², unidos cada uno a 3 átomos vecinos, la introducción de pentágonos es esencial para conformar la curvatura que necesita para cerrarse (Kroto *et al.*, 1985). Relacionadas con los fullerenos se encuentran las nano-cebollas (*nano-onions*) que consisten en fullerenos concéntricos uno dentro de otro, generando una estructura similar a una cebolla. El grafeno es una lámina de átomos de carbono con hibridación sp² configurados en un arreglo hexagonal, es un nanomaterial bidimensional, el grafito se forma al apilar hojas

de grafeno una sobre otra. Partiendo de una hoja de grafeno, al enrollarla, se pueden obtener nanotubos de carbono (Iijima, 1991; Iijima & Ichihashi, 1993).

Estas nanoestructuras motivaron a realizar más investigación en los años 90 y la primera década del 2000, sus sorprendentes propiedades mecánicas y eléctricas les valen aplicaciones tecnológicas en el mercado y en desarrollo. Sin duda, la nanoestructura que más atención recibe es el grafeno, por su aislamiento se le otorgó el Premio Nobel de Física a K. Novoselov y A. Geim en 2010 (The Nobel Prize, 2010); aumentando el número de investigaciones y proyectos de innovación tecnológica con el fin de potenciar las propiedades sorprendentes de este material. Las nanoestructuras antes mencionadas, y otras, son producidas por el método CVD. Este artículo de revisión pretende introducir al lector a los principios, parámetros y variantes de CVD para la síntesis de nanoestructuras de carbono, además de enlistar los nanomateriales de carbono más comunes que son producidos mediante esta técnica y sus condiciones de síntesis.

TÉCNICA DE CVD

Generalidades

La técnica de deposición química de vapores consiste en promover reacciones químicas en el estado gaseoso a partir de precursores, que desencadenan la formación de nanomateriales de nuestro interés. Estas reacciones químicas generalmente suceden dentro de una cámara de reacción y son activadas por altas temperaturas. Los precursores de la reacción pueden estar en estado líquido, sólido o gaseoso y son llevados a la cámara de reacción donde su descomposición es promovida por las altas temperaturas involucradas en el proceso, generalmente las temperaturas para la síntesis de nanomateriales de carbono oscilan entre los 800°C y 1,000°C. La cámara de reacción debe tener una ruta de evacuación de los gases que no participaron en la reacción o los vapores que contienen los productos que no se han depositado.

Normalmente a la salida de la cámara de reacción se ubica un sistema de lavado de gases o de evacuación mediante sistemas

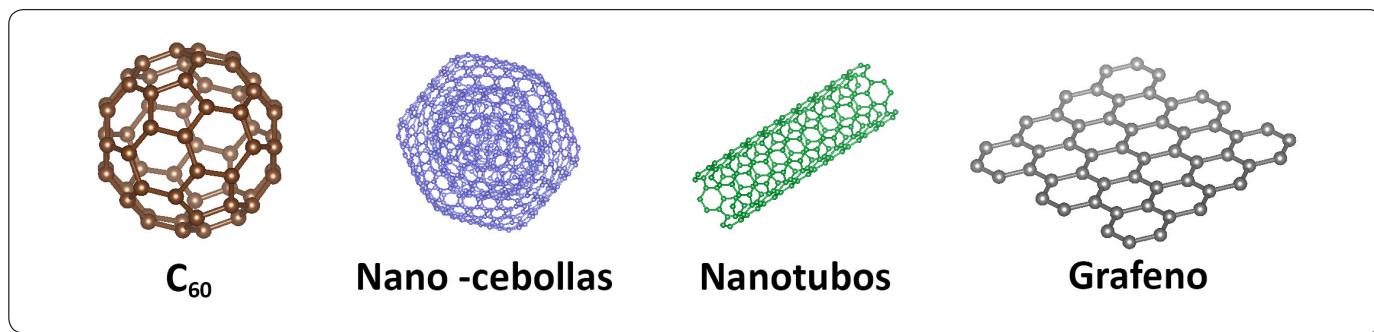


Figura 1 Modelos de las nanoestructuras de carbono más representativas (Frederick, 2019; Hashmi & Lein, 2018; Manini, 2020; Veiga, Tomanek & Frederick, 2020; VESTA, 2006-2020).

mecánicos (bombas de vacío) (Avouris & Dimitrakopoulos, 2012; Dong *et al.*, 2020). Un montaje de CVD puede presentarse en configuración horizontal o vertical, siendo la configuración más común la horizontal a nivel de laboratorios de investigación, sin embargo, en la escala industrial existen equipos en formato vertical. Para la cámara de reacción se requiere un material que resista la exposición a altas temperaturas, que a la vez sea inerte y no participe en las reacciones del proceso; lo más común es utilizar cuarzo o alúmina.

Aunque existen diversas configuraciones, la más utilizada es la de situar un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular eléctrico, como se ejemplifica en la Figura 2. La región del tubo de cuarzo situada en el interior del horno es considerada la cámara de reacción, en los extremos del tubo, a la entrada y salida se colocan juntas de vidrio borosilicato que permiten el acoplamiento de las tuberías para la entrega de los precursores mediante el flujo de un gas acarreador (Teo, Singh, Chhowalla & Milne, 2003). La elección obvia de gas acarreador es gas argón,

por ser inerte y de fácil acceso, aunque algunos grupos eligen nitrógeno (N_2) como gas en el sistema; en algunos procesos también se utiliza hidrógeno (H_2), que es importante en la descomposición de los precursores. Sustratos con propiedades específicas se pueden introducir en la cámara de reacción y propiciar el depósito de los nanomateriales en su superficie, aunque generalmente, las mismas paredes del tubo de cuarzo sirven como sustratos para la deposición de los productos de la reacción, salvo en casos donde la síntesis requiere de un catalizador y éste no está presente entre los precursores, como se detallará más adelante (Choi & Rhee, 2001).

Los precursores más comunes para la síntesis de nanoestructuras de carbono son los hidrocarburos, aunque se ha comprobado que la descomposición térmica de cualquier fuente de carbono puede resultar exitosa en la producción de nanoestructuras de carbono. Específicamente para el grafeno se ha demostrado su síntesis utilizando CVD a partir de insectos o galletas (Ruan, Sun, Peng & Tour, 2011).

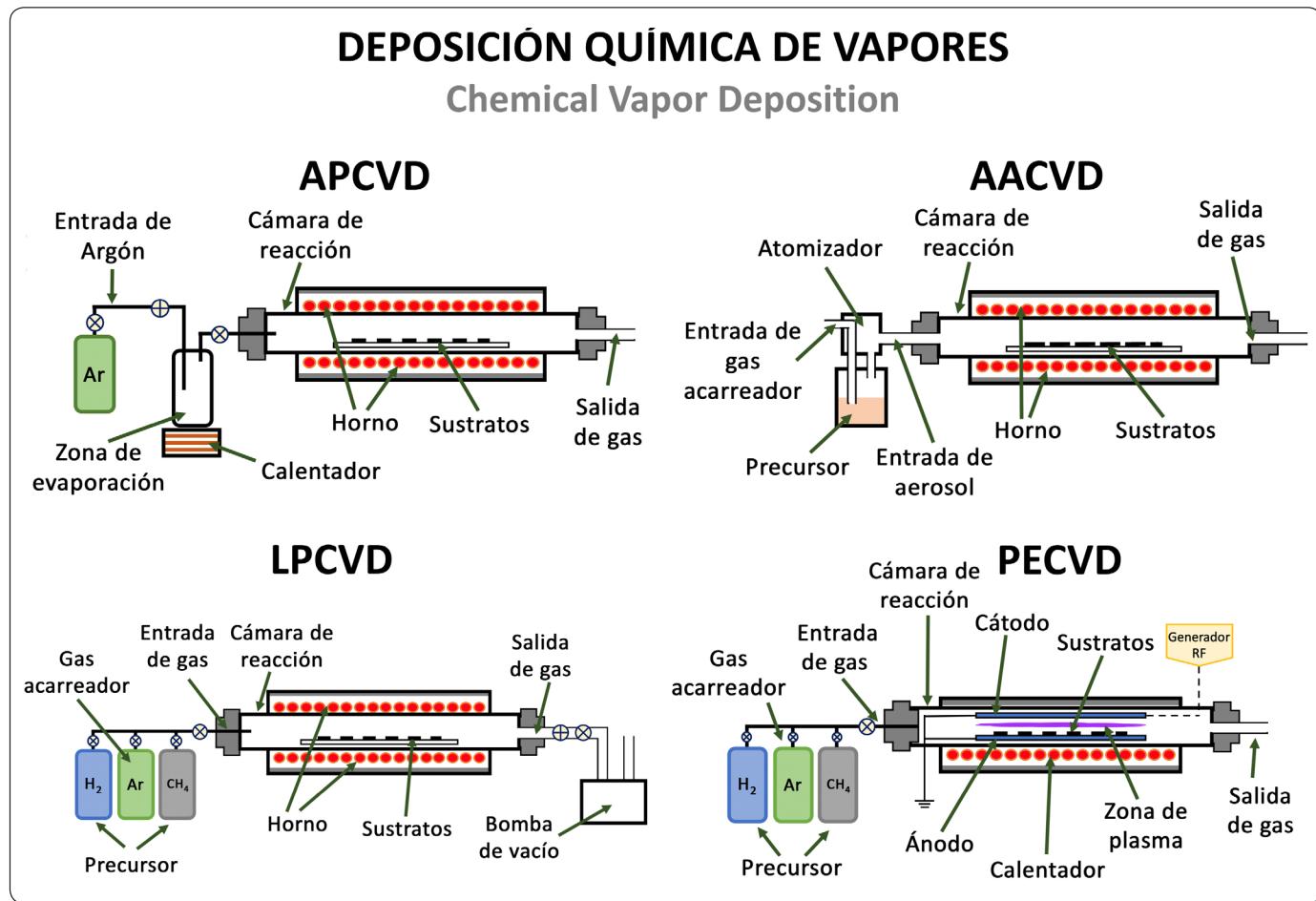


Figura 2. Diagramas a detalle de las diferentes variantes de CVD. APCVD: *atmospheric pressure CVD* (Al-Sarraf, Khodair, Manssor, Al Khadar & Shaban, 2018), AACVD: *aerosol assisted CVD* (Noor *et al.*, 2015), LPCVD: *low pressure CVD* (Alarcón-Salazar *et al.*, 2016) y PECVD: *plasma enhanced CVD* (Nozaki, Ohnishi, Okasaki & Kortshagen, 2007; Barankin, Gonzalez, Ladwig & Hicks, 2007).

La síntesis de algunas nanoestructuras de carbono, como los nanotubos, requiere la presencia de catalizadores. Los catalizadores que normalmente se utilizan son metales como hierro, cobalto o níquel. Una forma exitosa de proveer dichos elementos al sistema es mediante moléculas organometálicas (ferroceno, cobaltoceno, niqueloceno) que se mezclan con el precursor de carbono.

Existen dos formas de proveer los catalizadores al sistema, la primera es llamada “catalizador flotante” y la segunda “catalizador sembrado” (*floating catalyst* y *seeded catalyst* en inglés, respectivamente), ilustrados en la Figura 3.

El proceso de catalizador flotante se caracteriza por el uso de catalizadores gaseosos o en solución mezclados con el precursor de carbono, que entran “flotando” en la cámara de reacción. Estos catalizadores son utilizados para favorecer las reacciones de descomposición del precursor, disminuyendo la temperatura necesaria para el proceso. En esta técnica en especial, al estar flotando el catalizador, interactúa favorablemente con el gas precursor, propiciando una descomposición más fácil y rápida (Hussain *et al.*, 2018).

En la modalidad de catalizador sembrado, se utilizan catalizadores sólidos “sembrados” o adheridos al sustrato donde se van a depositar los nanomateriales, sirven como puntos de nucleación y se ubica al sustrato dentro de la cámara de reacción. Al descomponerse el precursor en partículas o átomos individuales, se colocarán alrededor o sobre los catalizadores para ir formando la nanoestructura de carbono final. Este procedimiento es muy utilizado en la síntesis de nanotubos de carbono ya que a partir de esta “semilla” se pueden elongar los tubos verticalmente (Kumar & Ando, 2011); además permite

el crecimiento de nanotubos en los sustratos, obedeciendo a patrones específicos, ya que en las áreas sin catalizador sembrado no se propicia el crecimiento.

Variantes

Existen variantes en el proceso CVD, algunas de ellas son: deposición química de vapor a presión ambiental (APCVD, *atmospheric pressure CVD*), deposición química de vapor a baja presión (LPCVD, *low pressure CVD*), deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD, *aerosol assisted CVD*), deposición química de vapor activada por plasma (PECVD, *plasma enhanced CVD*) y deposición química de vapor asistida por microondas y activación por plasma (MW-PECVD, *microwave, plasma enhanced CVD*), descritas en las siguientes líneas e ilustradas en la Figura 2.

Deposición Química de Vapor a Presión Ambiental(APCVD)

Es la forma más común, descrita anteriormente, y se trabaja a una presión de 1 atm (presión ambiente). No se utiliza una bomba de vacío para regular la presión. El precursor suele ser un líquido o un sólido disuelto, por lo que se calienta a temperaturas suficientemente altas para que empiece a evaporarse y se genere una nube de vapor. El gas acarreador se encarga de empujar el vapor del precursor dentro del tubo y pasar por el horno (cámara de reacción) hasta la salida (Pottathara, Grohens, Kokol, Kalarikkal & Thomas, 2019).

Deposición Química de Vapor a Baja Presión (LPCVD)

Consiste en un proceso CVD utilizando una bomba de vacío conectada a la salida del tubo que se encarga de regular la presión interna del equipo a presiones cercanas al vacío (aproximadamente 10^{-1} a 10^{-2} torr). Para este proceso se utiliza un precursor completamente gaseoso que viaja por el tubo

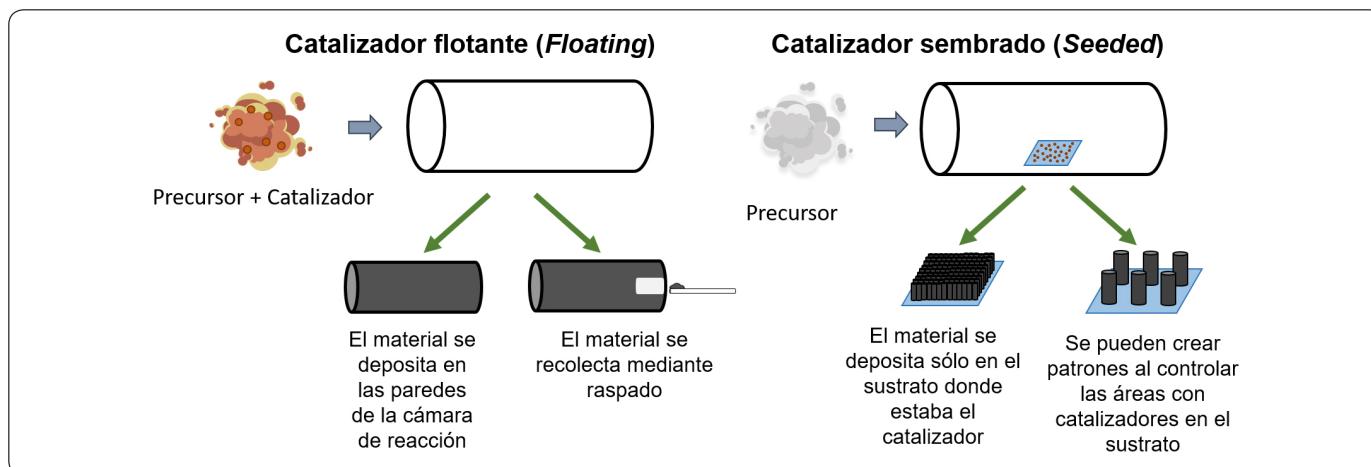


Figura 3. Representación esquemática de los tipos de catalizadores utilizados en un proceso de CVD para la síntesis de nanotubos de carbono. A la izquierda catalizador flotante, que se introduce a la cámara de reacción a la par del precursor; a la derecha catalizador sembrado, que se encuentra depositado en un sustrato al interior de la cámara de reacción y se activa al momento de dejar entrar el precursor. Elaboración personal.

hasta la salida junto con el gas acarreador. Gracias a las bajas presiones, los átomos descompuestos se dispersan de mejor manera en el sustrato (Pottathara *et al.*, 2019).

Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (AACVD)

En este método se utiliza un precursor líquido para la síntesis, el cual es transportado a la cámara de reacción en forma de aerosol. Usualmente se utiliza un baño ultrasónico, que genera ultrasonido que se propaga por todo el precursor para agitar sus partículas, hasta la aparición de unas gotitas de aerosol. El gas acarreador transporta al aerosol por el sistema para que reaccione y se deposite en el sustrato (Benelmekki & Erbe, 2019).

Deposición Química de Vapor Activada por Plasma (PECVD)

Este método se clasifica como una variante de la LPCVD, se utilizan muy bajas presiones para la descomposición del precursor, sin embargo, en este método se utilizan temperaturas mucho menores por el uso de un plasma, que “activa” al precursor, facilitando su descomposición. El plasma es un estado gaseoso donde coexisten radicales reactivos en forma de electrones, iones, átomos neutros y otras partículas altamente energéticas. Este plasma es producido a través de la aceleración de electrones en un campo eléctrico, generado por medio de dos electrodos conectados a una fuente de voltaje (Mattox, 2018). En este método se utilizan precursores gaseosos que con ayuda de un gas acarreador atraviesan la zona del plasma, donde se lleva a cabo la reacción de descomposición y deposición en el sustrato.

Deposición Química de Vapor Asistida por Microondas y Activación por Plasma (MW-PECVD)

Esta metodología es una sub-variante de PECVD, también se produce un plasma para la descomposición del precursor, pero éste se produce por acción de microondas, que es una radiación electromagnética de baja energía. Se introduce una fuente de aproximadamente 2.45 GHz a través de una ventana dieléctrica, que excitará a los gases produciendo el característico plasma luminiscente que llevará a cabo la reacción de descomposición. Se caracteriza por poder operar a presiones más altas que las de PECVD (Sengupta, 2018).

NANOESTRUCTURAS DE CARBONO PRODUCIDAS POR CVD

Fullerenos

Como se mencionó, en 1985, se reportó por primera vez la síntesis del fullereno C_{60} por el método de ablación laser, técnica empleada hasta la fecha para la obtención del nanomaterial, donde se lleva a cabo la vaporización de grafito mediante irradiación con láser (Kroto *et al.*, 1985). Desde entonces, se han empleado otros métodos como la deposición química de vapores, rutas pirolíticas (Scott *et al.*, 2002), descarga de arco, y procesos de combustión, en búsqueda de mejores rendimientos. Los procesos de combustión se perfilan como los más favorables para la producción industrial de fullerenos debido a las altas

eficiencias reportadas (Takehara, Fujiwara, Arikawa, Diener & Alford, 2005).

En cuanto a la deposición química de vapores para la síntesis de C_{60} y C_{70} , cabe destacar que la técnica ha tenido menor protagonismo debido a los bajos rendimientos que se obtienen; no obstante, se ha reportado la formación de estos fullerenos como subproductos de la síntesis de diamante por el método de deposición química de vapores de filamento caliente y deposición química de vapores asistida por microondas (Liu, Vander Wal & Khabashesku, 2007).

La deposición química de vapor asistida por microondas empleada para la síntesis de diamante y fullerenos consta de un tubo de cuarzo como cámara de reacción, dentro del cual se incide una fuente de excitación proveniente de un generador (100 W, 2.45 GHz) (Kleckley *et al.*, 1998), responsable de la generación del plasma precursor de la nanoestructura. Los gases empleados en este método son argón, hidrógeno y acetileno, siendo el último la fuente de carbono. El proceso es sometido a presiones de entre 1 y 10 torr, pero también se registran experimentos con presiones superiores a 25 torr e inferiores a 10 torr (Kleckley *et al.*, 1998).

Referente a la deposición química de vapor de filamento caliente (Kleckley *et al.*, 1998), está constituida por una cámara de acero inoxidable, dentro de la que se encuentra un filamento de tungsteno, colgado verticalmente, con una de sus terminales fija y la otra conectada a un cable de cobre trenzado para evitar tensión en el filamento. Generalmente, el filamento tiene un diámetro de 0.75 mm y una longitud de 8 cm. Los gases empleados para la síntesis son metano como fuente de carbono (0.4 sccm) e hidrógeno (99.6 sccm). Así mismo, se utiliza un soporte de sustrato de acero inoxidable para la deposición de la película de diamante y, por consiguiente, para la obtención de fullerenos C_{60} y C_{70} . Generalmente, las corrientes de filamento están entre 50 y 60 A, y las temperaturas de filamento son de 2,000 a 2,200°C. Las temperaturas típicas del sustrato están entre 950 y 1,000°C.

Nano-cebollas

Otras nanoestructuras pertenecientes a la familia de los fullerenos son las conocidas como nano-cebollas. Las nano-cebollas fueron descubiertas en 1992 y son múltiples capas de carbono que forman estructuras encapsuladas (Gao *et al.*, 2012). Su primer método de síntesis fue por la irradiación de un haz de electrones a una muestra de nanotubos de carbono, sin embargo, otros métodos como tratamiento térmico de nanodiamantes, descarga de arco, deposición química de vapor o implantación de iones de carbono en partículas metálicas (Liu *et al.*, 2007).

Con respecto a la deposición química de vapores, algunas rutas de síntesis se basan en la utilización de catalizadores o en el manejo de plasma como método de mejoramiento. Los catalizadores

empleados generalmente son aleaciones o compuestos que contienen hierro y las nanoestructuras resultantes poseen un núcleo de este catalizador (Santiago *et al.*, 2012). Un ejemplo es utilizando metano como fuente de carbono y acero inoxidable como sustrato a 800°C (Zhang *et al.*, 2015) o el empleo de una aleación de níquel y hierro como catalizador a 850°C (Zhang *et al.*, 2011).

La deposición química de vapor asistida por plasma es un proceso que generalmente se lleva a cabo a presiones que van desde los miliottor a pocos torr. Dentro de la cámara hay dos electrodos sometidos a una pequeña descarga, que genera un plasma de los gases que se encuentran entre ellos, el plasma generalmente se produce por radiofrecuencia o por corriente directa. Cuando este proceso se lleva a cabo por radiofrecuencia los gases manipulados con mayor frecuencia son el metano, como fuente de carbono y el hidrógeno. Este método de síntesis es muy favorable debido a la formación de anillos de carbono en forma pentagonal, indispensables para la formación de las esferas concéntricas (Chen *et al.*, 2001).

A diferencia de otros métodos, las nano-cebollas producidas por deposición química de vapor asistida por plasma de radiofrecuencia no generan otro tipo de productos, como nanotubos de carbono (Chen *et al.*, 2001). Se han reportado estructuras de hasta 50 nm de diámetro con un comportamiento ondulatorio en las capas debido a la formación de anillos de carbono en forma pentagonal, hexagonal y heptagonal (Chen *et al.*, 2001). Además de no obtener nanotubos de carbono por esta síntesis, las nano-cebollas presentan un comportamiento singular debido a que durante el mecanismo de crecimiento no encapsulan al catalizador utilizado como había sido reportado en otros métodos de síntesis (Chen *et al.*, 2001) y el resultado es un producto con menos impurezas.

Nanotubos

El campo de investigación sobre los nanotubos de carbono inició en 1991, al ser observados experimentalmente por microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*), y el informe posterior de las condiciones para la síntesis de grandes cantidades de nanotubos, los primeros trabajos se realizaron en nanotubos de carbono de pared múltiple (*multi-wall carbon nanotube*, MWCNT), que más tarde dieron lugar al descubrimiento de nanotubos de carbono de pared simple (*single-wall carbon nanotube*, SWCNT), de menor diámetro, en 1993 (Dresselhaus, Dresselhaus, Eklund & Rao, 2000).

La síntesis de nanotubos se puede llevar a cabo mediante distintos métodos que han sido reportados en los últimos años, sin embargo, el más importante es la deposición química de vapor (CVD), con la cual se pueden obtener MWCNT, con la presencia de un catalizador flotante, llevando a cabo una descomposición pirolítica de una solución de alimentación

(benceno-ferroceno, por ejemplo) en un horno, haciendo fluir argón a través de una cámara de reacción, con temperaturas de aproximadamente 750°C en la zona de crecimiento y 120°C en el punto de inyección de la materia prima (McKee, Deck & Vecchio, 2009). Ésta se coloca en un crisol de alúmina y se vaporiza para que el flujo de argón transporte el vapor a la zona de crecimiento y los nanotubos de carbono se depositen en el sustrato. La variante AACVD también ha sido utilizada para la síntesis de nanotubos de carbono.

Esa misma técnica se puede llevar a cabo a presión atmosférica empleando nanopartículas (NPs) metálicas sobre un sustrato como catalizador sembrado, obteniendo SWCNT. Al calentar el catalizador a temperaturas elevadas, las NPs se vuelven líquidas o semilíquidas y la descomposición de hidrocarburos ocurre en la superficie de estas gotas de metal, produciendo carbono. El carbono se precipita en la capa externa de los catalizadores al alcanzar su nivel de saturación necesario, comenzando a precipitarse en su capa externa, formando sólidos tubulares de carbono con estructura sp², dando como resultado el crecimiento de nanotubos de carbono (Yuan, 2008).

Grafeno

El grafeno es un material bidimensional (2D) compuesto por una capa de átomos de carbono densamente empaquetados en un arreglo hexagonal de carbonos sp² enlazados en una estructura de anillos de benceno (Jacobberger *et al.*, 2015; Novoselov *et al.*, 2012). El término “grafeno”, utilizado por primera vez en 1987 por Sylvie Mouras, se refiere a una capa de un solo átomo de espesor de carbono (Mouras, Hamwi, Djurado & Cousseins, 1987).

Las películas de grafeno se aislaron por primera vez mediante el método de exfoliación mecánica de una pieza de grafito pirolítico altamente orientado (Novoselov *et al.*, 2004). En este método, las hojas de grafeno apiladas en el grafito, débilmente unidas por fuerzas de van der Waals, se separan utilizando cinta adhesiva, obteniendo pequeñas películas de un espesor variable (Jacobberger *et al.*, 2015). Lamentablemente, aparte de las variaciones en el espesor, tienen formas irregulares y no se tiene control en su orientación (Avouris & Dimitrakopoulos, 2012). Debido a esto, el método de síntesis más utilizado en la actualidad es la deposición química de vapor, que consiste en la descomposición de un hidrocarburo frecuentemente gaseoso (también es posible utilizar precursores sólidos y líquidos), generalmente por medio de altas temperaturas (~1,000°C), y su deposición en una superficie de cobre (Avouris & Dimitrakopoulos, 2012). Los átomos de carbono son provistos por el hidrocarburo precursor, se depositan en los sitios de nucleación del sustrato metálico y se dispersan sobre su superficie auxiliados por bajas presiones (~10⁻³ - 10⁻⁴ atm) formando capas de grafeno. Esta técnica permite producir películas continuas de grafeno de alta pureza sobre grandes áreas (Novoselov *et al.*, 2004).

En los últimos años este material se ha estudiado exhaustivamente, debido a la creencia de que el grafeno podría remplazar muchos de los materiales existentes en el mercado, ya que posee propiedades únicas como: alta resistencia mecánica y elasticidad, alta conductividad eléctrica y térmica, transparencia e impermeabilidad. Para el lector que deseé adentrarse en el estudio del grafeno se recomienda consultar la revisión realizada por Soldano y colaboradores sobre su producción y propiedades (Soldano, Mahmood & Dujardin, 2010).

Nanoesferas

Para la síntesis de nanoesferas de carbono mediante el método de deposición química de vapor a presión ambiente (APCVD), se usan precursores de carbono tanto sólidos, líquidos, y gaseosos.

Para el caso de precursores líquidos, se aplican diversos sistemas de entrega como el uso de burbujeadores (O'Brien, Pickett & Otway, 2002), bombas de inyección o jeringas (*Direct Liquid Injection*) (O'Brien et al., 2002), tubos capilares, así como mecanismos de pirólisis asistida por aerosoles (Ionescu et al., 2011) a partir de la solución precursora (tolueno, naftaleno, etc.). Para los precursores gaseosos generalmente se usan diferentes tipos de inyectores de gas (Hawkins & Robinson, 1993) para regular la cantidad de precursor que entrará al sistema. Por último, para los precursores sólidos, se aplican métodos de sublimación (Vahlas et al., 2007) o burbujeadores (Maury, Duminica & Senocq, 2007). Estos sistemas transportan los precursores a un horno previamente calentado en donde el rango de temperatura varía entre 800°C y 1,100°C (Díaz-Chacón, Arévalo-Festerb, Plaza-Pirelab, Atencio-Fuenmayora & Zulia-Venezuela, 2011), el tiempo de síntesis es variable, al cabo de la reacción se programa el horno para volver a temperatura ambiente. Posteriormente, se recupera el producto para ser analizado. Cabe destacar que la temperatura de la síntesis juega un papel importante en el tamaño de partícula obtenido, a mayor temperatura menor es el diámetro (Díaz-Chacón et al., 2011), y según el tamaño, estas estructuras pueden tener una mayor o menor área superficial. Debido a esta propiedad, también se cree que pueden ser usadas como adsorbentes (Li, Wang, O'Connell & Chan, 2015), o aditivos para diferentes nanocompositos (Nieto-Márquez, Romero, Romero & Valverde, 2011) con un amplio rango de aplicaciones. Por ser la nanoestructura de naturaleza de carbono, es probable que evite daños en el ambiente y el cuerpo humano; además, por su baja toxicidad se considera su uso en el área biomédica (Ruan et al., 2014; Wang, Hu, Xu & Zhao, 2014).

Nanolistones

Otra nanoestructura de carbono que ha sido producida mediante CVD es el nanolistón grafítico. Los nanolistones son estructuras uni-dimensionales que cuentan con longitudes en el rango de milímetros, su ancho es de 100-200 nm y sus espesores son de ~20 nm (Campos-Delgado et al., 2008). La síntesis se lleva a cabo en un sistema AACVD, pirolizando a 950°C una solución

preursora que contiene etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), ferroceno (FeCp_2) y una pequeña concentración de tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). Estos nanolistones están conformados por capas de grafeno apiladas a lo largo del eje del listón. La estructura ha sido confirmada por difracción de rayos X y TEM. La morfología de los nanolistones garantiza una gran área superficial y las orillas de las hojas de grafeno representan sitios potenciales para enlazar moléculas que les permitirán tener aplicaciones variadas. Se ha estudiado que al estar sometidos a altas temperaturas, las capas contiguas de grafeno en los nanolistones tienden a unirse, formando lazos, para reducir la acción de las orillas altamente reactivas. (Campos-Delgado et al., 2009).

Otras nanoestructuras

Por otra parte, la técnica CVD no está limitada a la síntesis individual de nanomateriales, sino que también puede emplearse como medio para la obtención de estructuras complejas. Utilizando un procedimiento de dos pasos, se ha sintetizado por esta técnica una nanoestructura de carbono híbrida constituida por nanotubos de carbono de capa doble (DWCNTs) con nanohojas de grafeno. El primer paso consta de la síntesis de los DWCNTs por CVD con un catalizador flotante. El proceso inicia con el flujo de argón en el sistema (500 sccm) hasta alcanzar 1,300°C, momento en el que se inicia el flujo de H_2 como gas acarreador (1,000 sccm) y se bombea una solución de ferroceno y tiofeno disueltos en etanol (0.04 mL/min por 20 minutos) a presión ambiente. Después de ser purificados, los DWCNTs obtenidos se introducen en la zona de reacción para producir las nanohojas de grafeno por medio de CVD. Se inicia un flujo de argón (500 sccm) hasta alcanzar 1,300°C y efectuar la inyección de etanol (0.04 mL/min) como fuente de carbono, empleando H_2 como gas acarreador (1,000 sccm). El resultado del proceso es el crecimiento de estructuras con bordes puntaagudos, semejando pétalos, a lo largo de las paredes de los DWCNTs pero manteniendo la estructura unidimensional del nanotubo (Muangrat, Wongwiriyan, Morimoto & Hashimoto, 2019).

Otro tipo de nanoestructuras que se sintetizan por el método de deposición química son las nanoparedes (NW's), en donde se usa el método asistido por plasma (PECVD). Éstas son ancladas a la superficie de un sustrato como obleas de silicio elemental, sin la necesidad de catalizadores metálicos, las estructuras crecen mediante el uso de un cubo de cobre o tantalio ubicado en el centro del sujetador del sustrato y se aplica una potencia de 500 W al sistema, se hacen dos tratamientos con plasma: uno de hidrógeno y otro de una combinación de amoníaco-acetileno. El grado de grafitización y la velocidad de crecimiento dependen principalmente de la cantidad de amoníaco utilizado y el grosor de la pared depende del anclaje al sustrato (Chuang, Boskovic & Robertson, 2006). La utilidad de esta nanoestructura sería en aplicaciones electroquímicas como baterías y celdas de combustible, también se han realizado investigaciones para su uso como material de retroiluminación de pantallas de cristal líquido (Hiraki, Jiang, Wang & Hiraki, 2006).

Finalmente, otra nanoestructura obtenida mediante CVD es el punto cuántico de grafeno (*graphene quantum dots*, GQD's). Estas estructuras se obtienen cuando la tasa de crecimiento de grafeno en la etapa inicial se suprime muy por debajo de la tasa de nucleación (Fan *et al.*, 2013). Estas condiciones se obtienen con un flujo bajo de precursor (2 mL/min) y a una temperatura relativamente baja (1000°C), el producto se deposita en sustratos de cobre (Fan *et al.*, 2013). Estas estructuras poseen un gran número de ventajas como la biocompatibilidad, baja toxicidad, buena solubilidad y una gran área superficial (Zhang, Zhang, Chen & Qu, 2012), por lo que pueden tener un amplio rango de aplicaciones.

CONCLUSIONES

La técnica de deposición química de vapor es un método de nano-fabricación *bottom-up* (de abajo hacia arriba) altamente usado para la síntesis de nanomateriales. Su versatilidad y fácil implementación, la convierten en una técnica altamente popular para la producción de nanoestructuras de carbono. El ajuste de parámetros como temperatura, flujo, naturaleza de precursores, presión y tiempo de síntesis permite sintetizar nanoestructuras cero-dimensionales (fullerenos, nano-cebollas, nanoesferas), uni-dimensionales (nanotubos, nanolistones), bi-dimensionales (grafeno) y tri-dimensionales (nanomateriales híbridos). Con esta revisión se pretende dar a conocer la utilidad de la técnica CVD e introducir algunos alótropos nanoestructurados del carbono.

AGRADECIMIENTOS

Ali Roberto Ruiz Hernández y Adrián Gutiérrez Cruz por su contribución en igual medida a este trabajo. Jessica Campos Delgado agradece a Omar Fernando Ortiz Aguilera por el apoyo logístico.

REFERENCIAS

- Al-Sarraf, A., Khodair, Z., Manssor, M., Al Khader, R. & Shaban, A. (2018). Preparation and characterization of ZnO nanotriods and nanoflowers by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) technique. *AIP Conference Proceedings*, **1968**(1), 030005. DOI: 10.1063/1.5039192.
- Alarcón-Salazar, J., López-Estopier, R., Quiroga-González, E., Morales-Sánchez, A., Pedraza-Chávez, J., Zaldívar-Huerta, I. E. & Aceves-Mijares, M. (2016). Silicon-rich oxide obtained by low-pressure chemical vapor deposition to develop silicon light sources. En Neralla, S. (Ed.). *Chemical Vapor Deposition—Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*. (pp. 159-181) Croacia: InTech. DOI: 10.5772/63012.
- Avouris, P. & Dimitrakopoulos, C. (2012). Graphene: Synthesis and Applications. *Materials Today*, **15**(3), 86–97. DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70044-5.
- Barankin, M. D., Gonzalez, E., Ladwig, A. M. & Hicks, R. F. (2007). Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**(10), 924–930. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.02.009.
- Benelmekki, M. & Erbe, A. (2019). Nanostructured Thin Films—Background, Preparation and Relation to the Technological Revolution of the 21st Century. En Benelmekki, M. & Erbe, A. (Eds.). *Frontiers of Nanoscience*. (pp. 1–34) New York: Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5.
- Campos-Delgado, J., Romo-Herrera, J., Jia, X., Cullen, D. A., Muramatsu, H., Kim, Y. A., Hayashi, T., Ren, Z., Smith, D. J., Okuno, Y., Ohba, T., Kanoh, H., Kaneko, K., Endo, M., Terrones, H., Dresselhaus, M. S. & Terrones, M. (2008). Bulk production of a new form of sp² carbon: crystalline graphene nanoribbons. *Nanoletters*, **8**(9), 2773–2778. DOI: 10.1021/nl801316d.
- Campos-Delgado, J., Farhat, H., Kim, Y.A., Reina, A., Kong, J., Endo, M., Muramatsu, H., Hayashi, T., Terrones, H., Terrones, M. & Dresselhaus, M. S. (2009). Resonant Raman study on bulk and isolated graphitic nanoribbons. *Small*, **5**(23), 2698–2702. DOI: 10.1002/smll.200901059.
- Chen, X.H., Deng, F.M., Wang, J.X., Yang, H.S., Wu, G.T., Zhang, X.B., Peng, J.C. & Li, W.Z. (2001). New method of carbon onion growth by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, **336**(3-4), 201–204. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00085-9.
- Choi, K. & Rhee, S. (2001). Effect of Carrier Gas on Chemical Vapor Deposition of Copper with (Hexafluoroacetylacetone)Cu (I)(3,3-Dimethyl-1-butene). *Journal of The Electrochemical Society*, **148**(7), C473–C478. DOI: 10.1149/1.1375168.
- Chuang, A. T., Boskovic, B. O. & Robertson, J. (2006). Freestanding carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, **15** (4-8), 1103–1106. DOI: 10.1016/j.diamond.2005.11.004.
- Díaz-Chacón, L. C., Arévalo-Festerb, J. E., Plaza-Pirelab, E. V., Atencio-Fuenmayora, R. & Zulia-Venezuela, E. (2011). Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de Micro y Nanoesferas de Carbono Obtenidas a Partir de Naftaleno Empleando la Técnica de Deposición Química en Fase de Vapor. *Acta Microscópica*, **20**(1), 54–59. Disponible en: <https://www.acta-microscopica.org/acta/article/view/419/364>.
- Dong, Y., Guo, S., Mao, H., Xu, C., Xie, Y., Deng, J., Wang, L., Du, Z., Xiong, F. & Sun, J. (2020). In Situ Growth of CVD Graphene Directly on Dielectric Surface toward Application. *ACS Applied Electronic Materials*, **2**(1), 238–246. DOI: 10.1021/acsaelm.9b00719.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C. & Rao, A. M. (2000). Carbon nanotubes. En Andreoni, W. (Ed.). *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials* (pp. 331–379). Dordrecht: Springer. DOI: 10.1007/978-94-011-4038-6_9.
- Fan, L., Zhu, M., Lee, X., Zhang, R., Wang, K., Wei, J., Zhong, M., Wu, D. & Zhu, H. (2013). Direct synthesis of graphene

- quantum dots by chemical vapor deposition. *Particle and Particle Systems Characterization*, **30(9)**, 764-769. DOI: 10.1002/ppsc.201300125.
- Frederick N. (2019). Cn Fullerenes. Recuperado de: <https://nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html>
- Gao, Y., Zhou, Y. S., Qian, M., He, X. N., Redepenning, J., Goodman, P., Li, H. M., Jiang, L. & Lu, Y. F. (2012). Chemical activations of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes. *Carbon*, **51(1)**, 52-58. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.08.009.
- Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J. & Zboril, R. (2015). Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical Reviews*, **115(11)**, 4744-4822. DOI: 10.1021/cr500304f.
- Hashmi, M. A. & Lein, M. (2018). Carbon Nano-onions as Photosensitizers: Stacking-Induced Red-Shift. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122(4)**, 2422–2431. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11421.
- Hawkins, M. R. & Robinson, M. (1993). U.S. Patent No. 5,221,556. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Hiraki, H., Jiang, N., Wang, H. X. & Hiraki, A. (2006). Electron emission from nano-structured carbon composite materials—An important role of the interface for enhancing the emission. *Journal De Physique IV (Proceedings)*, **132(1)**, 111-115. DOI: 10.1051/jp4:2006132022.
- Hussain, A., Liao, Y., Zhang, Q., Ding, E. X., Laiho, P., Ahmad, S., Wei, N., Tian, Y., Jiang, H. & Kauppinen, E. I. (2018). Floating catalyst CVD synthesis of single walled carbon nanotubes from ethylene for high performance transparent electrodes. *Nanoscale*, **10(20)**, 9752–9759. DOI: 10.1039/c8nr00716k.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354(6348)**, 56-58. DOI: 10.1038/354056a0.
- Iijima, S. & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, **363(6430)**, 603-605. DOI: 10.1038/363603a0.
- Ionescu, M. I., Zhang, Y., Li, R., Sun, X., Abou-Rachid, H. & Lussier, L. S. (2011). Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: parametric studies. *Applied Surface Science*, **257(15)**, 6843-6849. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.03.011.
- Jacobberger, R. M., Machhi, R., Wroblewski, J., Taylor, B., Gillian-Daniel, A. L. & Arnold, M. S. (2015). Simple Graphene Synthesis via Chemical Vapor Deposition. *Journal of Chemical Education*, **92(11)**, 1903–1907. DOI: 10.1021/acs.jchemed.5b00126.
- Kleckley, S., Wang, H., Oladeji, I., Chow, L., Daly, T. K., Buseck, P. R., Solouki, T. & Marshall, A. (1998). Fullerenes and Polymers Produced by the Chemical Vapor Deposition Method. *ACS Symposium Series*, **681(1)**, 51–60. DOI: 10.1021/bk-1998-0681.ch006.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. (1985). C₆₀: buckminsterfullerene. *Nature*, **318(6042)**, 162-163. DOI: 10.1038/318162a0.
- Kumar M. & Ando Y. (2011). Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. *Nanotechnology Perceptions*, **6(1)**, 147-170. DOI: 10.4024/N02KU10A.ntp.06.01.
- Li, M., Wang, C., O'Connell, M. J. & Chan, C. K. (2015). Carbon nanosphere adsorbents for removal of arsenate and selenate from water. *Environmental Science: Nano*, **2(3)**, 245-250. DOI: 10.1039/c4en00204k.
- Liu, Y., Vander Wal, R. L. & Khabashesku, V. N. (2007). Functionalization of Carbon Nano-onions by Direct Fluorination. *Chemistry of Materials*, **19(4)**, 778-786. DOI: 10.1021/cm062177j.
- Manini N. (2020). 3D Structures. Recuperado de: <http://materia.fisica.unimi.it/manini/dida/structures.html>
- Mattox, D. M. (2018). Plasmas and Plasma Enhanced CVD. En Mattox, D. M. (Ed.). *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. (pp. 61–86) New York: Elsevier. DOI: 10.1016/b978-0-12-813084-1.00003-0.
- Maury, F., Duminica, F. D. & Senocq, F. (2007). Optimization of the vaporization of liquid and solid CVD precursors: Experimental and modeling approaches. *Chemical Vapor Deposition*, **13(11)**, 638-643. DOI: 10.1002/cvde.200706600.
- McKee, G. S., Deck, C. P. & Vecchio, K. S. (2009). Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis. *Carbon*, **47(8)**, 2085-2094. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.060.
- Mouras, S., Hamwi, A., Djurado, D. & Couscins, J. (1987). New synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*, **35(1)**, 151. DOI: 10.1016/0022-1139(87)95120-7.
- Muangrat, W., Wongwiriyapan, W., Morimoto, S. & Hashimoto, Y. (2019). Graphene nanosheet-grafted double-walled carbon nanotube hybrid nanostructures by two-step chemical vapor deposition and their application for ethanol detection. *Scientific Reports*, **9(1)**, 1–9. DOI: 10.1038/s41598-019-44315-y.
- Nieto-Márquez, A., Romero, R., Romero, A. & Valverde, J. L. (2011). Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, **21(6)**, 1664-1672. DOI: 10.1039/c0jm01350a.
- Noor, N., Chew, C., Bhachu, C., Waugh, M., Carmalt, C. & Parkin, I. (2015). Influencing FTO thin film growth with thin seeding layers: a route to microstructural modification. *Journal of Materials Chemistry C*, **3(36)**, 9359-9368. DOI: 10.1039/C5TC02144H.
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G. & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, **490(7419)**, 192-200. DOI: 10.1038/nature11458.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. (2004).

- Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306(5696)**, 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
- Nozaki, T., Ohnishi, K., Okazaki, K. & Kortshagen, U. (2007). Fabrication of vertically aligned single-walled carbon nanotubes in atmospheric pressure non-thermal plasma CVD. *Carbon*, **45(2)**, 364–374. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.09.009.
- O'Brien, P., Pickett, N. L. & Otway, D. J. (2002). Developments in CVD delivery systems: A chemist's perspective on the chemical and physical interactions between precursors. *Chemical Vapor Deposition*, **8(6)**, 237-249. DOI: 10.1002/1521-3862(20021203)8:6<237::AID-CVDE237>3.0.CO;2-O.
- Pottathara, Y. B., Grohens, Y., Kokol, V., Kalarikkal, N. & Thomas, S. (2019). Synthesis and Processing of Emerging Two-Dimensional Nanomaterials. En Pottathara, Y., Thomas, S., Kalarikkal, N., Grohens, Y. & Kokol, V. (Eds.). *Nanomaterials Synthesis*. (pp. 1–25) New York: Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-12-815751-0.00001-8.
- Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z. & Tour, J. M. (2011). Growth of graphene from food, insects and waste. *ACS Nano*, **5(9)**, 7601-7607. DOI: 10.1021/nn202625c.
- Ruan, S., Zhu, B., Zhang, H., Chen, J., Shen, S., Qian, J., He, Q. & Gao, H. (2014). A simple one-step method for preparation of fluorescent carbon nanospheres and the potential application in cell organelles imaging. *Journal of Colloid and Interface Science*, **422(1)**, 25-29. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.02.006.
- Santiago, D., Rodríguez, G. G., Palkar, A., Barraza, D., Galvan, D. H., Casillas, G., Mayoral, A., Yacamán, M. J., Echegoyen, L. & Cabrera C. R. (2012). Platinum Electrodeposition on Unsupported Carbon Nano-Onions. *Langmuir*, **28(49)**, 17202-17210. DOI: 10.1021/la3031396.
- Scott, L. T., Boorum, M. H., McMahon, B. J., Hagen, S., Mack, J., Blank, J., Wegner, H. & De Meijere, A. (2002). A rational chemical synthesis of C₆₀. *Science*, **295(5559)**, 1500–1503. DOI: 10.1126/science.1068427.
- Sengupta, J. (2018). Carbon Nanotube Fabrication at Industrial Scale. En Hussain, C. M. (Ed.). *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. (pp. 172–194) New York: Elsevier. DOI: 10.1016/b978-0-12-813351-4.00010-9.
- Serp, P., Feurer, R., Kalck, P., Kihn, Y., Faria, J. L. & Figueiredo, J. L. (2001). A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres. *Carbon*, **39(4)**, 615-628. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00324-9.
- Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, **48(8)**, 2127-2150. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.058.
- Takehara, H., Fujiwara, M., Arikawa, M., Diener, M. D. & Alford, J. M. (2005). Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis. *Carbon*, **43(2)**, 311-319. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.09.017.
- Teo, K., Singh, C., Chhowalla, M. & Milne, W. (2003). Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers. En Nalwa, H. (Eds.). *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 1, (pp. 665–686) California: American Scientific Publishers. Disponible en: <http://nanotubes.rutgers.edu/PDFs/Catalytic%20Synthesis%20of%20Carbon%20Nanotubes%20and%20Nanofibers.pdf>.
- The Nobel Prize. (2010). The Nobel Prize in Physics 2010. Recuperado de <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>
- Ugarte, D. (1992). Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, **359(6397)**, 707-709. DOI: 10.1038/359707a0.
- Vahlas, C., Caussat, B., Senocq, F., Gladfelter, W. L., Aloui, L. & Moersch, T. (2007). A delivery system for precursor vapors based on sublimation in a fluidized bed. *Chemical Vapor Deposition*, **13(2-3)**, 123-129. DOI: 10.1002/1521-3862(20021203)8:6<237::AID-CVDE237>3.0.CO;2-O.
- Veiga, R. G. A., Tomanek, D. & Frederick, N. (2020). Tube ASP: Carbon nanotube generation applet. Michigan State University. Obtenido de: <https://nanotube.msu.edu/tubeASP/>.
- VESTA. (2006-2020). Momma K., Izumi F. (Versión 3.5.5) [Aplicación de ordenador] Descargado de: <https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>.
- Wang, J., Hu, Z., Xu, J. & Zhao, Y. (2014). Therapeutic applications of low-toxicity spherical nanocarbon materials. *NPG Asia Materials*, **6(2)**, 1-11. DOI: 10.1038/am.2013.79.
- Yuan, D. (2008). *Property control of single walled carbon nanotubes and their devices* (Tesis doctoral). Duke University, Durham, NC.
- Zhang, C., Li, J., Shi, C., Liu, E., Du, X., Feng, W. & Zhao, N. (2011). The efficient synthesis of carbon nano-onions using chemical vapor deposition on an unsupported Ni–Fe alloy catalyst. *Carbon*, **49(4)**, 1151-1158. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.11.030.
- Zhang, W., Fu, J., Chang, J., Zhang, M., Yang, Y. & Gao, L. (2015). Fabrication and purification of carbon nano onions. *Carbon*, **82(1)**, 610. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.056.
- Zhang, Z. P., Zhang, J., Chen, N. & Qu, L. T. (2012). Tailored graphene systems for unconventional applications in energy conversion and storage devices. *Energy and Environmental Science*, **8(1)**, 31-54. DOI: 10.1039/c4ee02594f.