

Síntesis de nanotubos de carbono multicapa sobre sustratos metálicos por el método de depósito químico de vapores: no todos los nanotubos son iguales*

José Alfredo Jiménez-Rodríguez,^{1,2} Vanesa Arana-Sosa,² Alfredo Franco²

RESUMEN: En este trabajo se reporta una nueva forma de crecimiento de nanotubos de carbono sobre microcristales. Los microcristales son depositados en sustratos metálicos sujetos a tratamientos termoquímicos y usados como depósito para el crecimiento de nanotubos de carbono, creando nuevas formas estructurales: ensamblados en manojos de doble espiral y nanotubos de carbono ensamblados en forma de flor. Son nuevos diseños morfológicos en nanotubos de carbono multicapa (MWCNT's, por sus siglas en inglés), sintetizados mediante el método de depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés); los cuales resultan sumamente atractivos para el empleo potencial de los MWCNT's en diversas aplicaciones tecnológicas. En este artículo se describe de manera clara qué son los nanotubos de carbono, sus métodos de síntesis y los nuevos tipos de MWCNT's que se crean en el Laboratorio de Nanotecnología de Grupo Jumex en colaboración con investigadores de distintas instituciones.

PALABRAS CLAVE: Nanotubos de carbono multicapa, depósito químico de vapor, microscopía electrónica, morfología.

ABSTRACT: In this work, we report a new way to grow carbon nanotubes on micro-crystals. The micro-crystals are deposited on thermo-chemically treated metallic substrates, they are used as a substrate for the growth of carbon nanotubes with novel structural shapes. These new nanotubes shapes are: double spiral assembled bundles and flower-shaped assembled carbon nanotubes. These are new multiwalled carbon nanotubes (MWCNT's) morphological shapes, which are synthesized by means of the chemical vapor deposition (CVD) technique. These new shapes are very attractive for the potential use of MWCNT's in several technological applications. This paper describes, in a clear way, what are carbon nanotubes, which are the most common methods used to synthesize them and which are the new kinds of MWCNT's synthesized in the Jumex. Nanotechnology Lab, in collaboration with researchers from other institutions.

KEYWORDS: Multiwalled carbon nanotubes, chemical vapor deposition, electron microscopy, morphology.

Recibido: 6 de agosto de 2016. Aceptado: 22 de agosto de 2016.

* J. A. Jiménez Rodríguez agradece a los Sres. Eugenio López y Jose Luis Bush por su apoyo al laboratorio de Grupo Jumex, a Salvador Mondragón, Gerd Reiband, Felipe Cervantes y Lucio G. Reyes, por sus discusiones fructíferas en los trabajos.

1. Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología, Grupo Jumex, Km. 12.5 Ant. Carretera México Pachuca, Xalostoc, Ecatepec de Morelos, Estado de México 55340, México. Correspondencia: (jjimenezr@jumex.com.mx).

2. División Académica de Tecnología Ambiental y Nanotecnología, Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, El Tráfico, Nicolás Romero, Estado de México 54400, México.

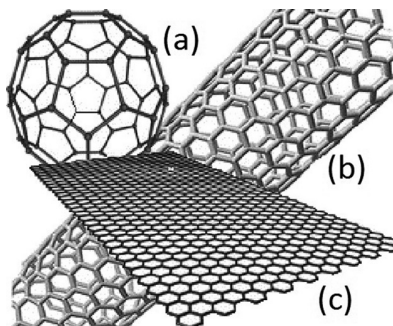
Introducción

El carbono es un elemento sorprendente, gracias a su estructura molecular puede enlazarse con otros átomos y unirse entre sí en diversas formas alotrópicas. El número atómico del carbono es seis, esto es, tiene seis protones y seis electrones distribuidos de tal manera que cuatro electrones pueden aparearse con otros átomos formando enlaces covalentes. Entre las distintas formas alotrópicas del carbono, las más conocidas son: el grafito, el diamante y el carbono amorfo, pero en las últimas décadas se ha encontrado la manera de generar en el laboratorio, de forma controlada, nuevas formas de carbono con dimensiones nanométricas. A estas formas alotrópicas se les denomina generalmente nanoestructuras de carbono, y suelen clasificarse de acuerdo con sus dimensiones características: fullereno (cero-dimensional o 0D), nanotubo (unidimensional o 1D) y grafeno (bidimensional o 2D) (ver figura 1).

Las nanoestructuras de carbono han sido objeto de numerosas investigaciones debido a sus sorprendentes propiedades físicas y químicas. Cronológicamente los fullerenos fueron las primeras nanoestructuras de carbono en ser descubiertas, posteriormente los nanotubos de carbono, y, más recientemente, el grafeno. En 1985 Harold Kroto y un equipo de investigadores de las universidades de Sussex y de Rice descubrieron los fullerenos conocidos como C_{60} debido a sus 60 átomos de carbono [1] organizados en 12 pentágonos y 20 hexágonos [2]. La forma de las moléculas C_{60} es similar a la del diseño tradicional de un balón de fútbol soccer y tienen un diámetro entre los 0.7 y 1.5 nanómetros.

En 1991 Sumio Iijima, trabajando con un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín, formadas a partir de descargas de arco eléctrico en grafito. Estas moléculas tubulares son conocidas como nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés). Los CNT's pueden pensarse como capas monoatómicas de carbono enrolladas en forma de cilindros. Estas capas pueden estar aisladas, formando CNT's monocapa

FIGURA 1. Esquema de las nanoestructuras de carbono: (a) fullereno; (b) nanotubo de carbono, y (c) grafeno.



(SWNT, por sus siglas en inglés), o en arreglos concéntricos, formando CNT's multicapa (MWNT's, por sus siglas en inglés) con diámetros de dimensiones nanométricas.

Por su parte, en 2004 Andre Geim y Konstantin Novoselov, profesor y alumno de la Universidad de Manchester, aislaron las primeras muestras de grafeno a partir de la exfoliación mecánica de un trozo de grafito, como el que se encuentra en cualquier mina de lápiz. Para ello utilizaron una cinta adhesiva, que tras múltiples procesos de adhesión, les permitió extraer capas monoatómicas de carbono, es decir, grafeno. En el laboratorio de nanotecnología de grupo Jumex sintetizamos y estudiamos los nanotubos de carbono multicapa con diversas geometrías. A continuación describimos los posibles métodos para su obtención, incluido el método de depósito químico de vapores que utilizamos principalmente.

Métodos para la obtención de nanotubos de carbono

La gran variedad de CNT's que existe ofrece oportunidades de desarrollo tecnológico en diversas áreas, debido a la variedad de sus formas geométricas, número de capas, pureza y relación diámetro-longitud. Estas características de los CNT's determinan sus propiedades elásticas, térmicas, electrónicas y mecánicas [3, 4].

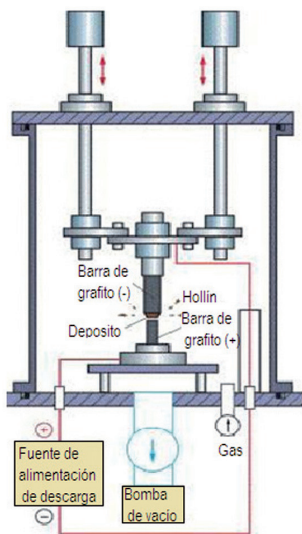
Existen diferentes métodos que permiten obtener CNT's, cada uno de los métodos presenta ventajas y desventajas asociadas. Entre los métodos más comunes se encuentran los siguientes.

Descarga por arco eléctrico: consiste en generar una descarga eléctrica continua entre dos electrodos, produciendo luz y calor intensos, dentro de una atmósfera de gas inerte. Sujetas a una diferencia de potencial y presión aproximados de 50 V y 400 Torr, respectivamente. Bajo estas condiciones, a través del electrodo de grafito se hace pasar una corriente intensa, lo cual evapora los átomos de carbono, generando un plasma alrededor de los electrodos; el electrodo positivo alcanza altas temperaturas, formando nanotubos de carbono, cuya longitud suele ser corta. En la figura 2 se muestra un ejemplo del dispositivo que suele utilizarse para la obtención de CNT's mediante el método de descarga por arco eléctrico.

Ablación láser: se basa en iluminar barras de grafito con pulsos intensos de luz láser, utilizando distintos tipos de catalizadores (Ni, Co, Fe) que permiten obtener nanotubos monocapa. En la figura 3 tenemos un dispositivo típico para la obtención de los nanotubos de carbono mediante ablación láser, también las barras de grafito por luz proveniente de un láser ND:YAG mientras se encuentran en una atmósfera de argón a una presión de 500 Torr a 1200 °C; los CNT's son recolectados en la superficie de una lámina de cobre.

Radiación por microondas: consiste en la evaporación de carbono mediante exposición a radiación de microondas para la obtención de nanotubos alineados y de longitudes superiores a las de otros métodos; en la figura 4 se

FIGURA 2. Esquema del aparato para formar CNT's por el método de descarga por arco eléctrico [5].



puede ver un dispositivo utilizado para la obtención de CNT's mediante radiación por microondas, en dicha figura se observa que el sustrato que colecta los CNT's y la barra de grafito se encuentran con gas inerte.

Depósito químico de vapores: consiste en la evaporación de una mezcla de químicos y depositarla en un reactor de alta temperatura, en este método se obtienen nanotubos de carbono de alta pureza. En la figura 5 se observa el evaporador (*sprayer*) con la mezcla de químicos como son: hidrocarburos y

FIGURA 3. Esquema del equipo de ablación láser empleado por el grupo de Smalley [5].

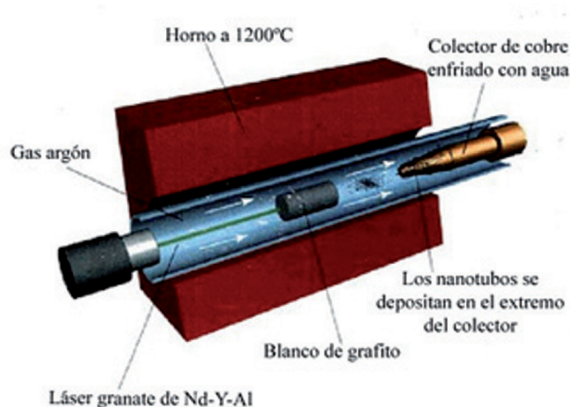
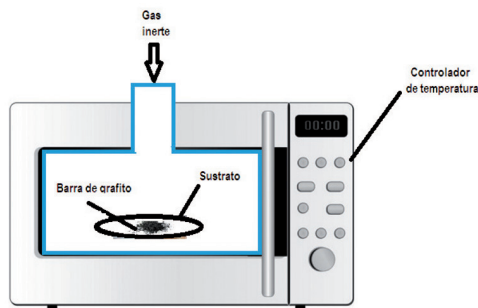


FIGURA 4. Montaje simplificado para síntesis de nanotubos con microondas.



organometálicos. Un reactor, que es un horno de alta temperatura, y todo ensamblado con un tubo de cuarzo y una trampa de gases con gas inerte, como el argón.

Sección experimental

En el Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología de Grupo Jumex se diseñan, procesan y analizan una gran variedad de MWNT's mediante el proceso de CVD. Hoy en día este proceso de síntesis es muy popular para la obtención de nanotubos de carbono pues permite obtener nanotubos de alta pureza y en gran cantidad. Básicamente, se induce la descomposición térmica de un vapor de hidrocarburos (por ejemplo, tolueno, benceno o acetileno), en presencia de un catalizador metálico, que se deposita en sustratos de silicio, grafito o sílice. La obtención de nanotubos de carbono mediante este proceso demora típicamente entre 10 y 60 minutos, a temperaturas que se encuentran entre los 600 y los 900 °C, bajo una atmósfera de gas inerte, que usualmente es de argón o nitrógeno. En la figura 6 mostramos el mecanismo del creci-

FIGURA 5. Típico reactor CVD [8].

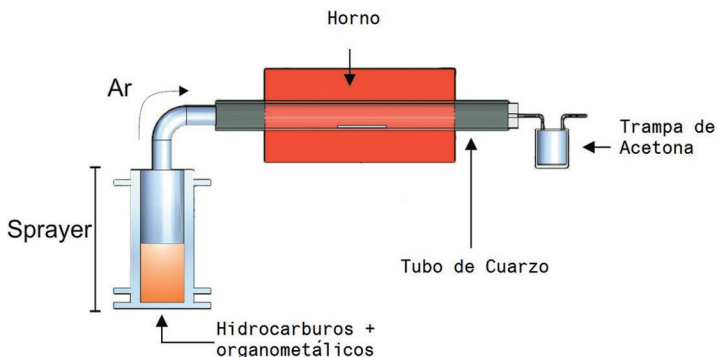
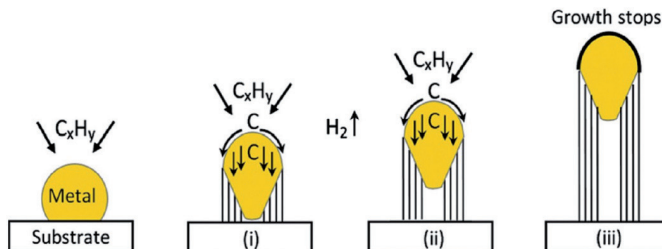


FIGURA 6. Modelo de crecimiento de los nanotubos de carbono multicapa [6].



miento de los MWNT's, éste se puede describir de la siguiente forma: el vapor de hidrocarburos entra en contacto con la partícula metálica caliente, primero se descompone en hidrógeno y carbono, el hidrógeno se evapora y el carbono se impregna al metal formando cilindros de carbono [6]. Este modelo de crecimiento es evidente en las imágenes de los MWNT's que se obtienen mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En dichas imágenes se observa la partícula metálica al inicio de un nanotubo de carbono, como se indica en la figura 7.

De los cuatro métodos mencionados, el CVD es el más atractivo para la fabricación de CNT's a escala industrial. En particular, porque permite la fabricación de nanotubos de gran longitud, ideales para la elaboración de fibras compuestas. Por otra parte, esta técnica también presenta limitaciones asociadas con la dificultad para obtener nanotubos de carbono monocapa libres de defectos estructurales.

Los MWNT's que obtenemos en el laboratorio por el proceso de CVD tienen un diámetro cuyo valor suele encontrarse entre los 40 y los 80 nanómetros (figura 8a). La estabilidad de la configuración multicapa de estos na-

FIGURA 7. Imagen de TEM, donde se observa la partícula metálica catalizadora al inicio del nanotubo de carbono, los MWNT's fueron obtenidos en el laboratorio.

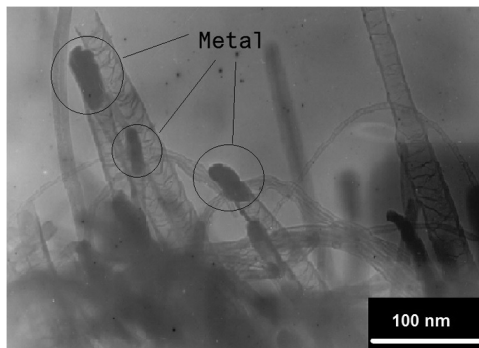
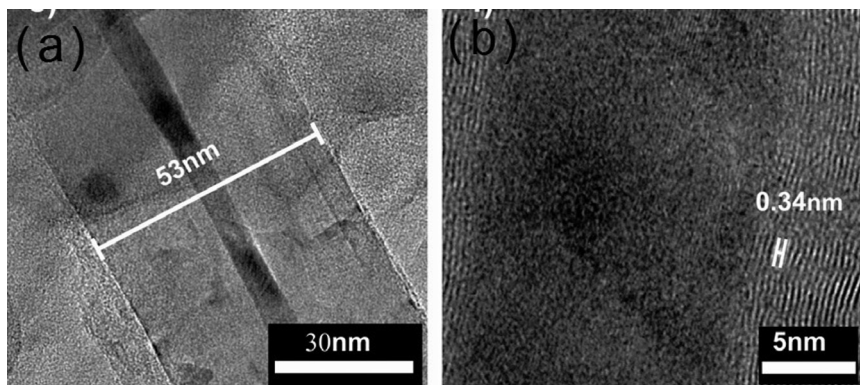


FIGURA 8. Imágenes TEM típicas de los MWNT's. (a) Nanotubo de carbono con 53 nanómetros de diámetro. (b) Múltiples capas de carbono separadas por una distancia de 0.34 nanómetros, formando las capas de un nanotubo de carbono [8].

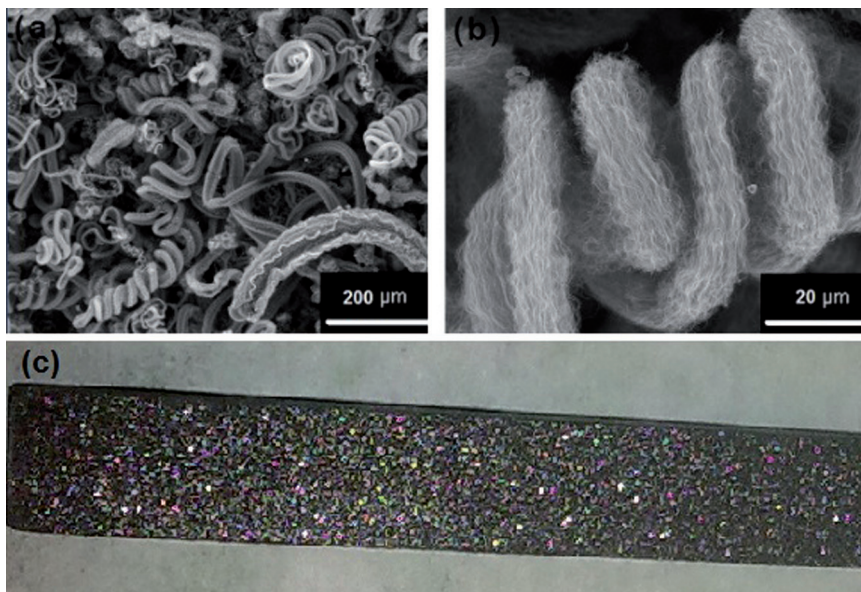


notubos de carbono se debe a interacciones tipo Van der Waals entre las moléculas [7], dando lugar a una separación de equilibrio entre las capas con un valor cercano a los 0.34 nanómetros (figura 8b).

Nanotubos de carbono ensamblados en manojos de doble espiral

Nosotros mostramos un nuevo diseño y síntesis estructural de MWNT's, obtenidos mediante diversos cambios operativos y la manipulación controlada de los sustratos de depósito. El crecimiento exitoso de los MWNT's con nuevos diseños morfológicos es debido al uso de diferentes microcristales depositados en los sustratos metálicos con un tratamiento termoquímico. Primero presentamos los “nanotubos de carbono ensamblados en manojos de doble espiral” [9], éstos están constituidos por dos manojos paralelos de cientos de nanotubos de carbono multicapa, que se asemejan a un resorte a escala micrométrica, sintetizados por depósito de vapores químicos (CVD) de microgotas de ferroceno/tolueno en los microcristales depositados en los sustratos metálicos previamente tratados termoquímicamente. Mostramos la caracterización hecha con microscopio electrónico de barrido (SEM) (figura 9a, b). Estas estructuras crecen durante el proceso de CVD. Los vapores generados en el proceso contienen Fe/C y depositan cientos de nanopartículas de Fe en la capa de SiO_x depositada sobre los sustratos metálicos con el tratamiento termoquímico (figura 9c). Las nanopartículas de Fe catalizan el crecimiento de los nanotubos, proceso que a su vez altera la capa de SiO_x , quebrándola y generando los microcristales de SiO_x con nanotubos en crecimiento. Una vez que los extremos de los nanotubos opuestos se encuentran en el sustrato, se anclan a éste y ocasionan un desprendimiento de las micro-

FIGURA 9. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondientes a arreglos de MWNT's. (a) Distintos tipos de arreglos en forma de espiral [8]. (b) Acercamiento en el que se distingue que la espiral está compuesta de MWNT's [8]. (c) Fotografía de la barra de acero con tratamiento termoquímico.

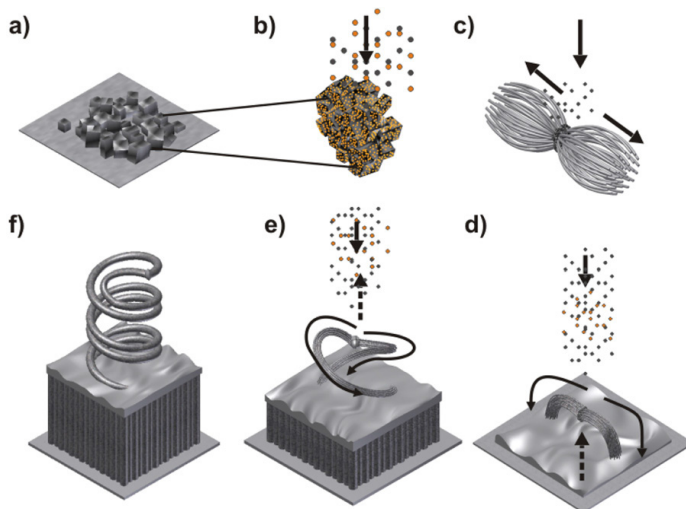


partículas de SiOx. En la figura 10 se puede observar el modelo de crecimiento de los nanotubos de carbono ensamblados en manojos de doble espiral. La forma espiral se produce debido a inestabilidades mecánicas, pues cualquier desequilibrio ocasiona fuerzas laterales en la base, proporcionando un torque [8].

Procedimiento experimental para la obtención de los microcristales en los sustratos metálicos que dan lugar a microestructuras de doble espiral

Para la síntesis de nanotubos de carbono ensamblados en doble espiral es necesario preparar el sustrato metálico, que consiste en un acero al carbono. El sustrato es introducido en un reactor de acero tubular y gas inerte en su interior, a una temperatura de 900 °C, con una mezcla de 8g de alúmina (Al_2O_3) y 1g de fluoruro de amonio (NH_4F) mezclado con 1g de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2). En la figura 9c se muestra el sustrato metálico con el tratamiento termoquímico; los sustratos metálicos son sometidos al crecimiento de MWNT's por el método de depósito de vapores químicos. Sus aplicaciones están actualmente en investigación, aunque ya existen reportes de su uso como biosensores, biocatalizadores, dispositivos mecánicos, dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica y fotodetectores [10- 12].

FIGURA 10. Modelo de crecimiento de los nanotubos de carbono ensamblados en manojos de doble espiral [8]. (a) Se deposita una capa delgada de SiO_x en el sustrato de acero. (b) Se deposita la partícula de Fe sobre la capa de SiO_x . (c) Se desprende la capa de SiO_x (así se forman los microcristales) con el crecimiento de los nanotubos de carbono. (d) Siguen creciendo los nanotubos de carbono. (e) Por la inestabilidad mecánica genera fuerzas laterales. (f) Se forman los manojos de nanotubos de carbono en espiral.



Nanotubos de carbono ensamblados en forma de flor

Otro diseño peculiar son los “nanotubos de carbono con forma de flor” (figura 11). El crecimiento exitoso de estos MWNT's tiene origen en los microcristales hexagonales de aluminio que se depositan en los sustratos metálicos mediante tratamientos termoquímicos. Los nanotubos de carbono con forma de flor están constituidos por 6 o más manojos de cientos de MWNT's, formando una estructura con apariencia de flor a escala micrométrica. Los manojos crecen sobre cada una de las diferentes caras de los microcristales de

FIGURA 11. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de MWNT's en forma de flor. (a) Diferentes arreglos en forma de flor. (b) Acercamiento donde se observan los manojos de MWNT's.

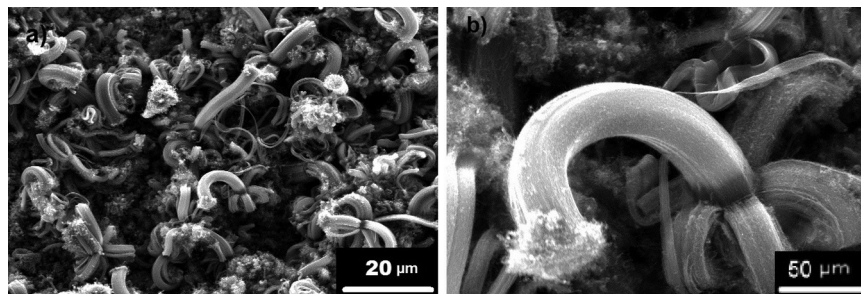
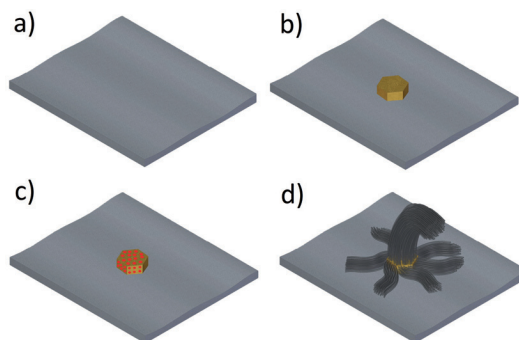


FIGURA 12. Modelo de crecimiento de los MWNT's en forma de flor. (a) Se coloca un sustrato metálico. (b) Con el tratamiento termoquímico se colocan los microcristales de óxido de aluminio. (c) Durante la CVD se deposita la partícula de Fe en cada una de sus caras del cristal. (d) Crecen los manojos de nanotubos sobre cada cara del cristal y dan origen a la apariencia de flor.



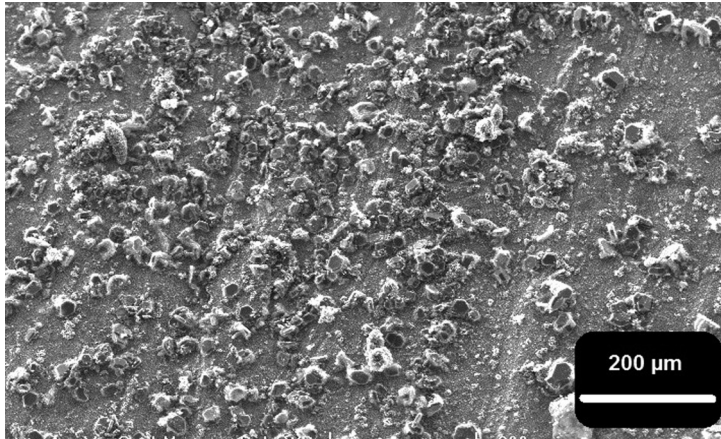
óxido de aluminio que se encuentran depositados en los sustratos metálicos. Estos cristales son usados como soporte para el crecimiento de los MWCNT's. El depósito de los microcristales en los sustratos metálicos se controla a partir del tiempo que los sustratos se someten a tratamiento termoquímico: un tratamiento termoquímico de más de 8 horas permite que los microcristales queden bien adheridos al sustrato. En la figura 12 mostramos el modelo de crecimiento de los manojos de MWNT's en forma de flor. Al igual que los otros, éstos son sintetizados por depósito de vapores químicos (CVD), a partir de microgotas de ferroceno/tolueno. En este caso, el tiempo del tratamiento es esencial para la formación de microcristales de óxido de aluminio y la formación de los distintos tipos de morfologías de los MWNT's.

Procedimiento experimental para la obtención de los microcristales de óxido de aluminio en los sustratos metálicos, que dan lugar a microestructuras con forma de flor

Para la obtención de estos arreglos de MWCNT's también se usan sustratos metálicos tratados termoquímicamente. Al igual que el tratamiento anterior, el sustrato es acero al carbono [8, 9], pero con una mezcla diferente: viruta de aluminio en vez de dióxido de silicio (SiO_2). Este tratamiento termoquímico genera microcristales de óxido de aluminio (figura 13). Después del tratamiento, los sustratos metálicos son sometidos al crecimiento de MWCNT's por medio del depósito químico de vapor (CVD). Mostramos la diferencia de los microcristales de óxido de aluminio con y sin crecimiento de MWCNT's (figura 14).

De manera paralela a los resultados obtenidos en el Laboratorio de Nanotecnología de Grupo Jumex, existen reportes de crecimientos de diferentes tipos de nanotubos de carbono sobre diversos sustratos metálicos.

FIGURA 13. Imagen con los cristales de óxido de aluminio depositados en los sustratos metálicos.



Por ejemplo, Mohamed N. M. *et al.*, de Malasia, reportan el crecimiento de nanotubos de carbono sobre cables de níquel [13]; en la figura 15 tenemos una imagen que muestra el sustrato de níquel sobre el que crecen nanotubos de carbono. Röthlisberger A. *et al.*, de Suiza, dan cuenta de un mecanismo de crecimiento bidireccional de nanofibras de carbono en sustratos metálicos [14]; en la figura 16 se puede observar que, en este caso, las nanofibras se encuentran alineadas y en diferentes niveles de crecimiento. Emmenegger C. *et al.*, también de Suiza, dan a conocer el uso de sustratos de aluminio y silicio [15]; Wei B. Q. *et al.*, de Estados Unidos, nos indican la utilización de sustratos de óxido de magnesio [16]; y, Lu F.-L. *et al.*, de Taiwán, escriben sobre el uso de sustratos de níquel y cobre [17]. Las imágenes a, b y c de la figura 17 muestran los nanotubos crecidos sobre cada uno de los sustratos, respectivamente.

Los resultados obtenidos en el Laboratorio de Nanotecnología de Grupo Jumex están de acuerdo con los artículos de investigaciones que indican la fuerte influencia de la morfología del sustrato en el crecimiento de los nano-

FIGURA 14. Imágenes obtenidas por microscopías de barrido mostrando los microcristales. (a) Sin crecimiento de nanotubos de carbono. (b) Con crecimiento de nanotubos de carbono.

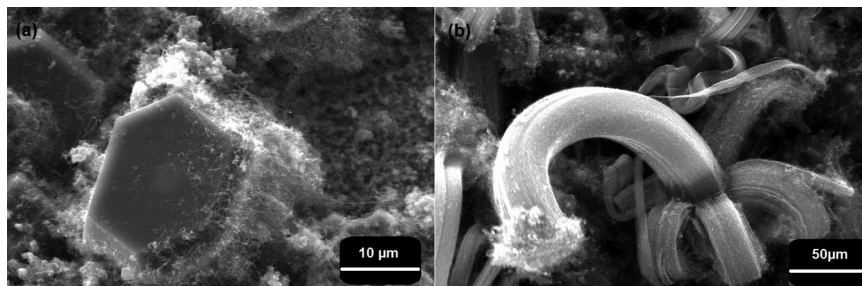


FIGURA 15. Imagen de nanotubos crecidos en sustratos de níquel [13].

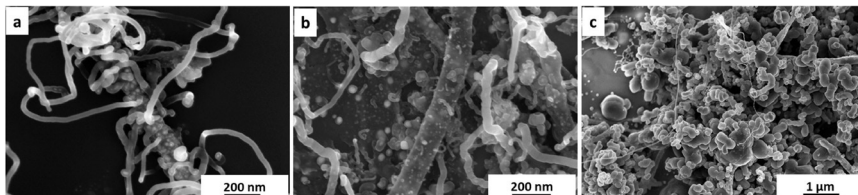


FIGURA 16. Imagen de nanofibras de carbono alineadas [14].

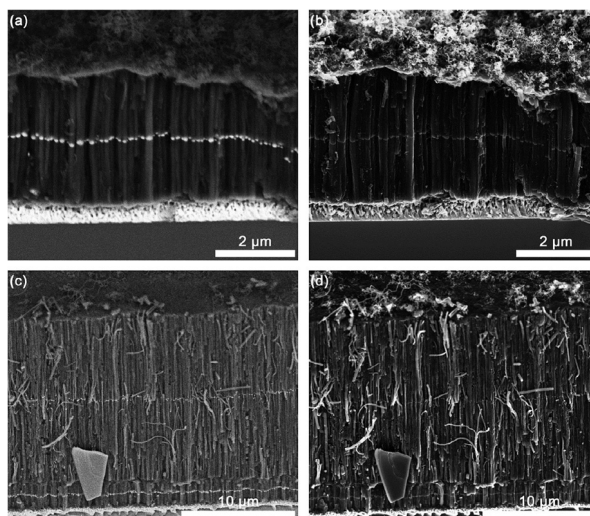
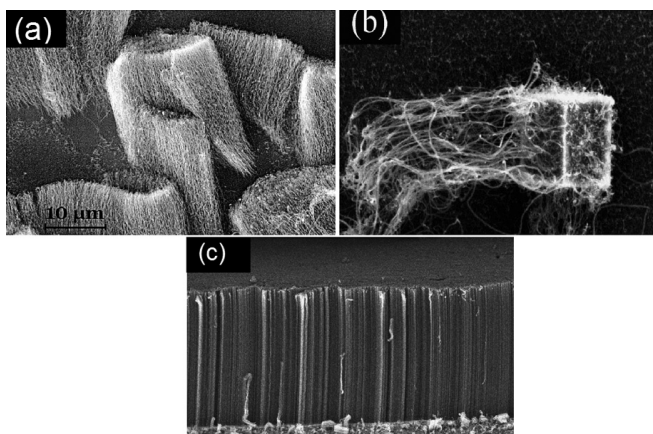


FIGURA 17. Nanotubos de carbono alineados crecidos en diferentes sustratos metálicos: (a) aluminio y silicio [15], (b) óxido de magnesio [16] y, (c) níquel y cobre [17].



tubos de carbono [18]. Sin embargo, para tales casos se reportan los típicos nanotubos de carbono alineados. En cambio, nosotros reportamos la elaboración controlada de nanotubos formando otros arreglos con geometría peculiar.

Conclusiones

La formación de las distintas morfologías de los MWNT's se debe al tipo de cristal formado sobre los sustratos metálicos en los que crecen los MWNT's. Por lo tanto, el tamaño y forma del sustrato determina el crecimiento y la forma de los CNT's. Los diferentes efectos de la superficie de los sustratos metálicos, donde crecen los CNT's son los responsables de las diferentes morfologías. El aspecto más importante y novedoso que damos a conocer aquí es la obtención de arreglos de MWCNT's con diferentes morfologías, a partir de los tratamientos termoquímicos proporcionados a los sustratos metálicos. Los distintos tratamientos termoquímicos permiten la formación de diversos tipos de microcristales en la superficie de los sustratos. Después del tratamiento termoquímico, los metales son sometidos al proceso de CVD. Las nuevas morfologías son obtenidas en un solo paso.

La investigación relacionada con las nuevas morfologías en los CNT's se encuentra en constante crecimiento, debido a lo atractivo que resultan sus propiedades en aplicaciones como biosensores, biocatalizadores, purificadores de agua, reforzadores mecánicos y agentes bactericidas. La investigación de la síntesis de estas nanoestructuras, en particular con nuevas morfologías, y la amplia variedad de sus posibles aplicaciones, abre un campo fructífero para la vinculación entre instituciones que realizan investigación. Los resultados presentados en este trabajo son un ejemplo de vinculación entre los laboratorios de nanotecnología de Grupo Jumex, de la Universidad Iberoamericana campus Ciudad de México y la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez.

Glosario

0D. Dimensión cero. Se trata de una estructura que semeja un punto.

1D. Dimensión uno. Se trata de una estructura que semeja una línea.

2D. Dimensión dos. Se trata de una estructura que semeja un plano.

Ablación láser. Método que consiste en separar pequeñas cantidades de material a partir de la iluminación del material con luz láser.

Agente bactericida. Material capaz de eliminar bacterias.

Análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDS). Análisis hecho con un microscopio electrónico para determinar los elementos que componen un material. El análisis elemental suele reportarse en función de la energía de los electrones, en unidades de kiloelectronvolts (keV).

Biocatalizador. Agente capaz de facilitar la ocurrencia de reacciones químicas de interés biológico.

Biosensor. Dispositivo capaz de detectar agentes de interés biológico.

Capas monoatómicas. Capas cuyo grosor es de tan sólo un átomo.

Decorado. Inclusión minoritaria de un material sobre otro que sirve de soporte.

Descarga por arco eléctrico. Método que consiste en la descarga eléctrica que se forma entre dos electrodos sometidos a una diferencia de potencial y colocados en el seno de una atmósfera inerte.

Enlace covalente. Unión entre átomos, debida a que éstos comparten electrones, cuya ubicación se encuentra restringida a regiones específicas.

Exfoliación mecánica. Proceso que consiste en separar capas de un material mediante algún método mecánico.

Formas alotrópicas. Compuestos distintos que se forman con los mismos átomos pero distribuidos de manera distinta.

Microondas. Ondas electromagnéticas cuya longitud de onda se encuentra entre 1 mm y 1 m.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Técnica de microscopía que utiliza electrones en lugar de fotones (luz). Los electrones dispersados y reflejados por los átomos de la superficie del material a observar, lo cual permite obtener imágenes detalladas de la superficie del material.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Técnica de microscopía que utiliza electrones en lugar de fotones (luz). Los electrones atraviesan el material a observar y permiten aumentar la resolución de las observaciones.

Nanocompositos. Material compuesto, hecho de más de un tipo de material, entre los que por lo menos hay uno de dimensiones nanométricas.

Nanómetro. Unidad de medida que representa una millonésima parte de un milímetro.

Referencias

- [1] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318: 162-163.
- [2] Von Helden, G., Hsu, M.-T., Kemper, P.R., Bowers, M.T. (1991). Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms: Linears to rings to fullerenes. *J. Chem. Phys.* 95: 3835-3837. doi: 10.1063/1.460783 (<http://dx.doi.org/10.1063/1.460783>).
- [3] Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. (eds.) (2008). *Carbon nanotubes. advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Berlín: Springer.
- [4] Terrones, M. (2004). Carbon nanotubes: Synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *Int. Mater. Rev.* 49: 325-377. doi: 10.1179/174328004X5655 (<http://dx.doi.org/10.1179/174328004X5655>).

- [5] Cristii, junio de 2012 (<http://flipaperfapeno.blogspot.mx/2012/06/nanotubos-de-carbono.html>).
- [6] Kumar, M., Ando, Y. (2010). Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *J. Nanosci. Nanotechno.*, 10: 3739–3758. doi:10.1166/jnn.2010.2939 (<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>).
- [7] Chunyu Li, Tsu-Wei Chou (2003). Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of Van der Waals forces. *Compos. Sci. Technol.*, 63:1517–1524. doi:10.1016/S0266-3538(03)00072-1.
- [8] Cervantes-Sodi, F., Vilatela, J.J., Jiménez-Rodríguez, J.A., Reyes-Gutiérrez, L.G., Rosas-Meléndez, S., Íñiguez-Rábago, A., Ballesteros-Villarreal, M., Palacios, E., Reiband, G., Terrones, M. (2012). Carbon nanotube bundles self-assembled in double helix microstructures. *Carbon*, 50:3688-3693. doi:10.1016/j.carbon.2012.03.042 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.042>).
- [9] Cervantes-Sodi, F., Íñiguez-Rábago, A., Rosas-Meléndez, S., Ballesteros-Villarreal, M., Vilatela, J.J., Reyes-Gutiérrez, L.G., Palacios, E., Terrones, M., Jiménez-Rodríguez, J.A. (2012). Selective synthesis of double helices of carbon nanotube bundles grown on treated metallic substrates. *Phys. Status Solidi B*, 249: 2382-2385. doi:10.1002/pssb.201200116 (<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201200116>)
- [10] Cui, R., Han, Z. and Zhu, J.-J. (2011). Helical carbon nanotubes: intrinsic peroxidase catalytic activity and its application for biocatalysis and biosensing. *Chem. Eur. J.*, 17: 9377–9384. doi:10.1002/chem.201100478 (<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201100478>).
- [11] Zhao, M.-Q., Zhang, Q., Tian, G.-L., Wei, F. (2014). Emerging double helical nanostructures. *Nanoscale*, 6:9339-9354. doi:10.1039/C4NR00271G.
- [12] Zhao, M.-Q., Zhang, Q., Tian, G.-L., Huang, J.-Q., Wei, F. (2012). Space confinement and rotation stress induced self-organization of double-helix nanostructure: A nanotube twist with a moving catalyst head. *ACS Nano*, 6:4520–4529. doi:10.1021/nn301421x
- [13] Mohamed, N. M., Irshad, M. I., Abdullah, M. Z., Shuaib, M., Saheed, M. (2015). Novel growth of carbon nanotubes on nickel nanowires. *Diam. Relat. Mater.*, 65:59-64. doi:10.1016/j.diamond.2016.01.026 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2016.01.026>).
- [14] Röthlisberger, A., Seita, M., Reiser, A., Shawat, E., Spolenak, R., Nessim, G. D. (2013). Investigating the mechanism of collective bidirectional growth of carbon nanofiber carpets on metallic substrates. *Carbon*, 63:498–507. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.025.
- [15] Emmenegger, C., Mauron, P., Züttel, A., Nützena, del C., Schneuwly, A., Gally, R., Schlapbach, L. (2000). Carbon nanotube synthesized on metallic substrates. *Appl. Surf. Sci.*, 162-163:452–456. doi: 10.1016/S0169-4332(00)00232-4.
- [16] Wei, B. Q., Vajtai, R., Zhang, Z. J., Ramanath, G., Ajayan, P. M. (2001). Carbon nanotube-magnesium oxide cube networks. *J. Nanosci. Nanotechno.*, 1: 35–38. doi:10.1166/jnn.2001.011.

- [17] Lu, F.-L., Ting, J.-M. (2013). Very rapid growth of aligned carbon nanotubes on metallic substrates. *Acta Mater.*, 61:2148–2153. doi:10.1016/j.actamat.2012.12.035.
- [18] Pilatos, G., Samouhos, M., Angelopoulos, P., Taxiarchou, M., Veziri, Ch., Hutcheon, R., Tsakiridis, P., Kontos, A. G. (2016). Carbon nanotubes growth on expanded perlite particles via CVD method: The influence of the substrate morphology. *Chem. Eng. J.*, 291:106–114. doi:10.1016/j.cej.2016.01.112.