



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Análisis de la interacción de Nanotubos de
Carbono y moléculas orgánicas sometidos a
radiación de microondas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:
ALEJANDRA MARTÍNEZ RUIZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. EDGAR ALVAREZ ZAUCO



2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Este trabajo va dirigido a
Mi Chuchet sin ella no estaría en este punto...

"There's a light that never goes out"
The Smiths.

Agradecimientos:

Deseo agradecer a mis sinodales: Dra. Pilar Carreón Castro, Dra. Bertha Molina Brito, Dr. Víctor Hugo Meza Laguna, y al Dr. Flavio Contreras Torres, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, cuyos comentarios y observaciones mejoraron tangiblemente este texto.

De igual manera deseo extender un agradecimiento especial al Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko del Instituto de Ciencias Nucleares por la beca de ayudante de investigador SNI III otorgada como apoyo para la realización de este trabajo de investigación; a la Dra. Elena Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) del CCADET por permitirme el acceso a los equipos de espectroscopía, a material de su laboratorio y al uso del mismo; al Ing. Quim. Iván Puente Lee de la Facultad de Química por los análisis de microscopía de las muestras; al Dr. José Ocotlán Flores Flores, por su apoyo y orientación durante el uso de los equipos de IR y RAMAN en CCADET.

También deseo agradecer a los proyectos **DGAPA: IC-100211, IN-100112** y **CONACyT 127299**, por el financiamiento para la realización de este trabajo de investigación.

Finalmente quiero agradecer al Dr. Edgar Álvarez Zauco, por proponer y dirigir este proyecto de investigación, por el financiamiento, el tiempo y la paciencia dedicada a este.

RESUMEN

En este trabajo de se estudiaron las interacciones entre Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (NTCPM) con moléculas orgánicas, al encontrarse dentro de una atmósfera en fase de gas y siendo sometidos a radiación de microondas. En estas circunstancias de radiación se pueden establecer las condiciones para que los nanotubos sean funcionalizados mediante la técnica de “*Fase de Gas*”. Dicha técnica nos permite tener el control de los reactantes además de no generar solventes residuales que contaminen al medio ambiente. Por esta razón la funcionalización en fase de gas es considerada una técnica de “*Química Verde*”.

Uno de los resultados principales de este trabajo es la funcionalización de los nanotubos. Este proceso requiere de una atmósfera de vapor del material activo (moléculas de funcionalización) y una temperatura de reacción adecuada. Las condiciones antes citadas se logran llevando a cabo la reacción en ampollas de borosilicato (reactores) con un volumen interior de 5 ml. El control de la atmósfera de material activo se obtiene sellando los reactores a un vacío de 2.0×10^{-3} Torr; los nanotubos son calentados al ser irradiados por las microondas, lo cual nos proporciona la temperatura requerida para la reacción.

La preparación de las muestras requiere de la eliminación de la mayor cantidad de elementos que pueden considerarse contaminantes. Inicialmente se disminuye el tamaño de los aglomerados que conforman el polvo de nanotubos en un mortero de Agatha, con el fin de tener agregados pequeños que incrementen el área efectiva de reacción. La muestra molida se somete a un proceso de deshumidificación en condiciones de vacío dinámico de 2×10^{-3} Torr a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por una hora, con el fin de disminuir la humedad absorbida al interior de los aglomerados, y tener un mayor control sobre la atmósfera dentro de las ampollas.

El proceso de radiación se llevó a cabo utilizando 30 mg de nanotubos con 30 y 50 μl de reactante (Agua, Benceno y Heptano). Se utilizaron tiempos de irradiación de 50, 100, 150 y 200 s, considerando el rango reportado en la literatura: entre 150 y 200s, en donde los nanotubos de carbono sellados en vacío (sin atmósfera) pierden sus tapas.

Las muestras irradiadas se someten nuevamente a un proceso de deshumidificación. Se utiliza una temperatura de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el fin de eliminar los residuos de material activo que se encuentre desorbido en los nanotubos y que no reaccionó. Se determinó esta temperatura tomando en cuenta la temperatura de evaporación de los reactivos prístinos.

Todas las muestras funcionalizadas presentan un cambio en su solubilidad en propanol, esto debido a que los NTCPM prístinos no son solubles en agua o propanol, lo cual es un indicador de algún tipo de funcionalización o modificación estructural. Esta prueba es un ejercicio visual para el cual se depositan 0.5 μg de material reaccionado en un vial con 2 ml de propanol; la solución se somete a un baño de ultrasonido por 20 min; al obtener una solución homogénea se coloca el vial en un lugar en donde no sea movido; la primer evidencia radica en que los nanotubos prístinos tardan unos minutos (menos de 10) en sedimentarse completamente. En esta primera prueba se observa que el material reaccionado se mantiene disperso por al menos un día.

Los análisis por espectroscopía IR y RAMAN, revelaron cambios substanciales en los espectros, donde se presentan corrimientos de al menos 6cm^{-1} de las bandas características de los nanotubos, además de un incremento mayor al 20% de la intensidad relativa de la banda G con respecto de la banda D. En general podemos apreciar que los nanotubos irradiados presentan funcionalización ya sea covalente o no covalente vía interacciones de traslapes de orbitales π . Estas técnicas proveen información acerca de las modificaciones estructurales que sufren las moléculas, ya sea por un cambio de su geometría o por la adición mediante enlaces químicos de nuevas moléculas.

Con la información descrita por espectroscopía se infiere que el proceso de funcionalización se ha llevado a cabo, indicando que se reaccionaron con las moléculas del material activo a las paredes de los nanotubos. Para complementar esta información se realizó un estudio de microscopía de barrido electrónico y de transmisión electrónica. Obteniendo que el tratamiento provoca cambios en los aglomerados de nanotubos; en el caso de la reacción con agua se observó una disminución en el tamaño de los aglomerados; para heptano se distingue una superficie lisa y, para benceno no se apreciaron cambios topológicos. En cuanto al estudio por Microscopía de Transmisión Electrónica se tiene que: las imágenes muestran material residual en la superficie de los nanotubos. Para el caso de agua la mayoría de este material se concentra en las puntas del nanotubo, así como en algunas regiones de la superficie - posiblemente relacionadas con defectos de la misma-, sugiriendo una oxidación del material en enlaces abiertos debidos al proceso de radiación. La reacción de heptano, por el contrario, muestra un recubrimiento general de los nanotubos, indicando que, no sólo se conserva el material enlazado al nanotubo, sino que también es posible la generación unión del reactante. En el caso de benceno, el comportamiento es similar al del heptano: se aprecia un recubrimiento uniforme del nanotubo con sitios de mayor densidad sin que este forme un patrón definido; una observación peculiar se hace sobre las puntas de los nanotubos en donde éstas tienen un proceso en el cual se cierran de forma ordenada.

Con la información arriba descrita, se concluye que la radiación de microondas puede generar condiciones de funcionalización para los nanotubos de carbono. El proceso de funcionalización es esencialmente libre de solventes y residuos contaminantes, lo cual permite incluir este proceso dentro de las técnicas de "*Química Verde*". La uniformidad de la funcionalización y el elevado aumento en la dispersibilidad nos permiten vislumbrar un amplio espectro de aplicaciones futuras.

Una de las aplicaciones inmediatas se puede definir para los nanotubos oxidados (i.e. reaccionados con agua) con fines de biocompatibilidad en sistemas vivos; debido al control de la pureza de la reacción y a que los productos obtenidos no entraron en contacto con materiales dañinos.

ÍNDICE

RESUMEN	I
ÍNDICE	III
1. Antecedentes	1
1.1 Marco Teórico	1
1.2 Procesos físicos de producción	4
1.2.1 Métodos no catalíticos	4
1.2.2 Métodos pirolíticos	7
1.2.3 Métodos catalíticos para la producción de nanotubos de carbón	8
1.2.4 Purificación de nanotubos de carbono multipared	9
1.3 Propiedades físicas de Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple	10
1.3.1 Estructura Cristalográfica	10
1.3.2 Propiedades electrónicas de Nanotubos de Carbón de pared múltiple	12
1.3.3 Emisión de Luz	12
1.4 Funcionalización	13
1.4.1 Unión de grupos óxidos	13
1.4.2 Reacciones de los grupos carboxílicos presentes en nanotubos oxidados	14
1.4.3 Fluoración	15
1.4.4 Amidación	15
1.4.5 Funcionalización no covalente	15
1.4.6 Radiación de microondas	16
1.4.7 Funcionalización de nanotubos de carbono utilizando Radiación de Microondas	17
1.4.8 Funcionalización en fase de gas	18
1.5 Técnicas de caracterización.	20
1.5.1 Espectroscopía IR	20
1.5.2 Espectroscopía RAMAN	21
1.5.3 Microscopía de barrido electrónico (SEM)	24
1.5.4 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)	25
2. Objetivo	28
3. Desarrollo Experimental	29
3.1 Diseño e instrumentación de equipo de funcionalización (ampolletas), condiciones y variables controladas	31
3.1.1 Elaboración de ampolletas	32
3.1.2 Radiación de muestras	33
3.2 Descripción del fenómeno durante la radiación de microondas	34

3.3	Productos obtenidos y preparación de muestras para los diferentes análisis	34
3.3.1	Método de elaboración de pastillas	34
3.3.2	Muestras para TEM y SEM	35
4.	Análisis y discusión de resultados	36
4.1	Espectroscopía IR	36
4.2	Espectroscopía RAMAN	45
4.3	Pruebas de solubilidad	50
4.4	Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)	52
4.5	Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)	55
4.6	Discusión	62
5.	Conclusiones	64
	Referencias	65

Capítulo I. Antecedentes

1.1 MARCO TEÓRICO

Introducción Histórica

La capacidad del carbono para enlazarse consigo mismo y con otros átomos en una gran variedad de combinaciones las cuales incluyen cadenas y anillos, es la base de la química orgánica moderna, una disciplina científica en expansión.

Desde principios de la década de los 60's, Kroto se enfocó en el estudio de los procesos que ocurren en las superficies de las estrellas, y creía que los experimentos en la vaporización de grafito podrían proporcionar conocimientos clave. En las décadas de los 70's y 80's fueron preparados filamentos de carbono de diámetro muy pequeño mediante la síntesis de fibras de carbono por crecimiento en fase de vapor, a través de la descomposición de hidrocarburos a altas temperaturas en presencia de partículas catalizadoras de metales de transición de diámetro menor < 10 nm. “En agosto de 1985, los científicos Kroto, Smalley y su equipo se reunieron en la Universidad de Rice, con un grupo de colegas y estudiantes, para comenzar la ahora famosa serie de experimentos sobre la vaporización del grafito”[1].

Estos experimentos mostraron que las “fibras de carbono moleculares” consisten en pequeños cilindros de grafito, cerrados en ambos extremos con tapas que contienen exactamente seis anillos pentagonales. Estas tapas fueron comparadas con fullerenos, a partir del descubrimiento de estos por Kroto, Smalley, Curl. A partir de lo cual se pudo especular que un nanotubo de carbono de pared simple podría ser un caso límite de una molécula de fullereno. Es notable que el diámetro más pequeño reportado para un nanotubo de carbono es el mismo que el diámetro de una molécula de C_{60} . La conexión entre nanotubos de carbono y fullerenos fue promovida por la observación de que, las terminaciones de los nanotubos de carbono eran como capas o hemisferios de los fullerenos (Figura 1.1).

El descubrimiento de los fullerenos relacionado con los nanotubos de carbono

Ijima mostró un gran interés por el artículo “*Solid C_{60} : a new form of carbon*” de la revista *Nature* de Krätschmer-Huffman, y decidió emprender un estudio detallado por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM, por sus siglas en inglés) del hollín producido por su técnica, la cual consistía en utilizar una simple descarga de arco entre dos electrodos de carbono, para vaporizar el grafito, en una atmósfera de helio, recogiendo el hollín que quedaba asentado en las paredes del recipiente.

Los estudios iniciales de Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) fueron decepcionantes; el hollín colectado de las paredes por el proceso de evaporación de arco, apareció completamente amorfo con estructura poco obvia de largo alcance. Ijima renunció al cernido del hollín a través de la pared del recipiente de evaporación de

arco y centró su atención en el depósito que se formaba en el cátodo de grafito después de la evaporación de arco (Figura 1.2).

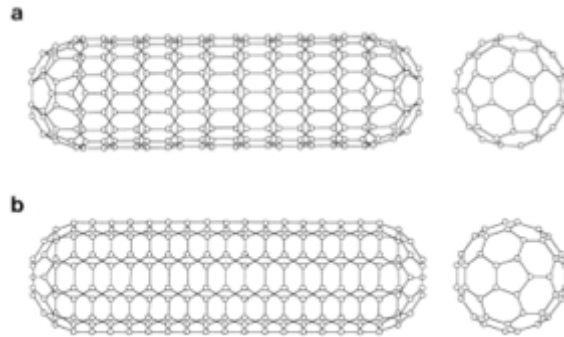


Figura 1.1 Dibujos de dos nanotubos que pueden tener tapas de la mitad de una molécula de C_{60} .

En lugar de observarse un material amorfo, el hollín catódico contenía toda una serie de nuevas estructuras de grafito, de las cuales las más llamativas eran unas fibras largas, huecas, más finas y perfectas que cualquier otra vista anteriormente. Fue la observación de Ijima de los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM, por sus siglas en español) (Figura. 1.3) en 1991, lo cual anunció la entrada de muchos científicos en el campo de los nanotubos de carbono.

Estos descubrimientos fueron especialmente importantes debido a que los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS, por sus siglas en español) son los más fundamentales, y han sido la base para una gran cantidad de predicciones y estudios teóricos que precedieron su observación experimental.

Lo más resaltante de estos descubrimientos teóricos fue la predicción de que los NTCPS podrían ser semiconductores o metales, lo cual depende de sus características geométricas, es decir, su diámetro y la orientación de sus hexágonos con respecto al eje del nanotubo (ángulo quiral).

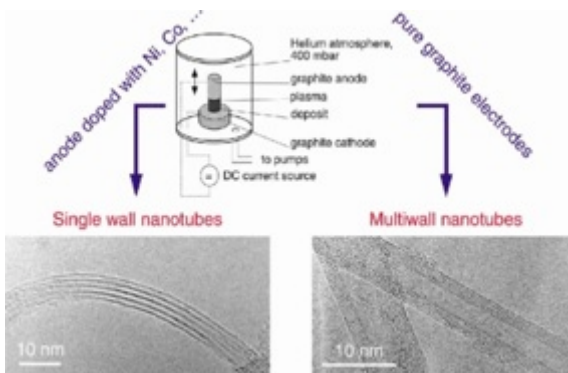


Figura. 1.2. Imagen de proceso de técnica de evaporación de arco [25].

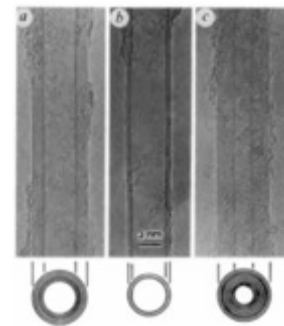


Figura. 1.3 Imagen TEM de nanotubos multipared coaxiales con varios diámetros interiores y exteriores, d_i y d_o , y números de las capas cilíndricas N reportadas por Ijima en 1991: (a) $N = 5$, $d_o = 67\text{Å}$; (b) $N = 2$, $d_o = 55\text{Å}$; and (c) $N = 7$, $d_i = 23\text{Å}$, $d_o = 65\text{Å}$.

Pruebas realizadas a los nanotubos de carbono antes de 1991.

Un artículo de la revista Nature en octubre de 1992 instó que los nanotubos se habían observado ya desde 1953 [1]. El autor describe que las estructuras de carbono se lograron obtener de la reacción entre CO y Fe_3O_4 a 450°C . Lo que significa, que estructuras tubulares finas de carbono llamadas “hebras de grafito” fueron producidas por métodos catalíticos que se conocen desde hace ya muchos años. No obstante tienen una estructura mucho menos perfecta que los citados anteriormente tubos de carbono. Estos tubos no están cerrados con terminales en forma de fullereno y por lo general tienen una partícula de metal catalítico unida a un extremo del tubo.

Varios autores han señalado las similitudes entre los nanotubos de carbono y las hebras de grafito, una forma muy perfecta de las fibras de carbono que se prepararon por primera vez por Roger Bacon en 1960 [2]. Es cierto que la técnica utilizada para producir las hebras, la cual consiste en un arco de carbono DC, parece muy cercana al método de evaporación de arco en la síntesis de nanotubos. Sin embargo, existen diferencias importantes entre las hebras de grafito y los nanotubos de carbono.

Las hebras de grafito se encontraron en el interior de un aglomerado de carbono que se observó crecer como una estalagmita en el electrodo negativo más bajo (los electrodos tienen un arreglo de configuración vertical). La estructura que aparece luego de ser vistas por TEM parece ser la de un desplazamiento constituido por una estructura de grafito esencialmente continua.

Por otro lado se encontró que las hebras tienen propiedades excepcionales mecánicas: Bacon reportó una resistencia a la tracción de hasta 20GPa y módulos de Young de aproximadamente 800GPa, estos valores superan los de la mayoría de las fibras de carbono orgánicas, suelen tener diámetros de $5\mu\text{m}$ de diámetro hasta 3cm de longitud además, las hebras de grafito tienen estructuras no cerradas. La micrografía electrónica ha mostrado que las terminaciones son irregulares y deshilachadas en vez de tapas. Otra diferencia que cabe resaltar es que las hebras de grafito tienen un desplazamiento, en lugar de una estructura anidada coaxial. Sin embargo, el alto costo y el bajo rendimiento del proceso de síntesis han derivado en que las hebras de grafito no sean convertidas en un producto comercial.

Investigación de nanotubos

Un avance significativo en la investigación sobre nanotubos de carbono se produjo en Julio de 1992, cuando Ebbesen y Ajayan describen un método para la fabricación de cantidades de nanotubos en gramos [3]. Ellos habían estado tratando de hacer derivados de fullereno cuando se dieron cuenta que el aumento de presión de helio en la cámara de arco de evaporación había mejorado considerablemente el rendimiento de los nanotubos formados en el hollín catódico. La disponibilidad de obtener nanotubos en grandes cantidades le dió un enorme impulso a la investigación.

El grupo de Noriaki et al. del Instituto Tecnológico de Massachussets, llevaron a cabo los cálculos de la estrechez de las estructuras de banda en los tubos utilizando un modelo de unión, en el cual demostraron las propiedades electrónicas en función de la estructura del tubo y su diámetro.

Esto llevó posteriormente a especulaciones de que los nanotubos podrían convertirse en componentes de futuros dispositivos electrónicos.

Posteriormente se han desarrollado métodos para mejorar el control de la apertura y llenado de los nanotubos, lo que permite una amplia gama de nuevos composites, incluyendo los materiales híbridos (moléculas biológicas), que se pueden introducir dentro de estos. El hecho que los nanotubos puedan abrirse o cerrarse originan propiedades con posibles aplicaciones en la catálisis, o como sensores biológicos. El llenado de nanopartículas de carbono también puede tener importantes aplicaciones en áreas tan diversas como la grabación magnética y la medicina nuclear.

1.2 PROCESOS FÍSICOS DE PRODUCCIÓN.

La primer teoría acerca de la formación de fullerenos es el modelo de la “regla del pentágono” (1987), la cual se deseó aplicar a la formación de los nanotubos de carbono en el cátodo durante el proceso de evaporación de arco. Sin embargo, en paralelo se plantean diversos cuestionamientos como los siguientes: ¿Por qué solo se ven los nanotubos que se forman en el cátodo y no los que se forman en el hollín depositado en las paredes del recipiente? ¿Cuál es el papel, que desempeña el campo eléctrico en la formación de nanotubos? ¿Porque el rendimiento de los nanotubos es tan sensible a los cambios de presión del helio? Aunque muchas teorías se han propuesto, la mayoría de estas sigue sin respuesta, y la incertidumbre en torno a los mecanismos de crecimiento de los nanotubos ha impedido el progreso hacia el desarrollo de técnicas de producción controlada.

Un buen número de otros métodos para elaborar tanto NTCPM como NTCPS se han descrito desde 1991. Tal vez el más exitoso de ellos ha sido el método de vaporización con láser para la síntesis de NTCPS, la cual fue presentada por el grupo de Smalley en 1996. [4].

Para empezar daremos una descripción del método de evaporación de arco para la producción de nanotubos. Este es el método “clásico” de preparación de NTCPM, y produce muestras de mejor calidad. Otra alternativa como ya hemos mencionado son los métodos no catalíticos. También vamos a dar una breve discusión de experimentos a temperaturas altas para el hollín de fullerenos.

1.2.1. Métodos no catalíticos.

Técnica de evaporación de arco.

El método original utilizado por Ijima para preparar nanotubos [5] difiere ligeramente de la técnica de Kratschmer-Hauffman para la producción de C_{60} , en donde los electrodos de grafito se mantuvieron a una distancia corta durante el proceso de arco en lugar de mantenerse en contacto. Bajo estas condiciones parte del carbono vaporizado se re-condensa en un depósito cilíndrico en la parte catódica.

Las modificaciones posteriores que introdujeron Ebbesen y Ajayan [3] a este procedimiento, permitieron la mejora de los rendimientos. Una variedad de diferentes reactores de evaporación de arco se han utilizado para la producción de nanotubos, uno de los mejores prototipos ha sido una cámara de vacío de acero inoxidable con un puerto de visión. Una ilustración de esto se puede ver en la Figura. 1.4.

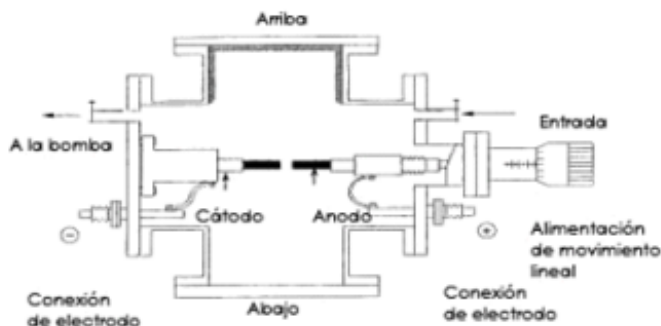


Figura. 1.4. Esquema del equipo de evaporación de arco para la producción de fullerenos y nanotubos [6].

La cámara debe estar conectada a una línea de vacío con una bomba de difusión a un suministro de helio. Para estos experimentos suele ser preferible un flujo continuo del helio a una presión dada para un ambiente estático del gas. Los electrodos son dos barras de grafito, por lo general de alta pureza, aunque no hay pruebas de que el grafito puro sea excepcionalmente necesario. Por lo general, el ánodo es una barra larga (ca. 6mm de diámetro) y el cátodo una varilla más corta (ca. 9mm de diámetro). La posición del ánodo debe ser ajustable desde el exterior de la cámara de modo que una diferencia constante se pueda mantener durante el proceso de evaporación del arco.

Normalmente se utiliza una fuente de alimentación de voltaje CC estabilizado, y la descarga es usualmente se lleva a cabo a una tensión de 20V. La corriente depende de varias variables, entre ellas, la separación del diámetro de las barras y la presión del gas por nombrar algunas de estas, generalmente se utiliza una corriente entre 50 a 100A. La descarga de arco se logra al acercar el ánodo móvil y cuando el arco se estabiliza, la distancia entre las varillas debe mantenerse aproximadamente a 1mm o menos; la varilla se consume normalmente a una velocidad de unos pocos milímetros por minuto. Cuando esta se consume, la fuente de poder debe estar apagada y la cámara se debe dejar enfriar antes de que se abra el reactor.

Tal vez lo más importante en la cámara de evaporación es la presión del helio, como lo demuestra Ebbesen y Ajayan en su artículo de 1992 [3]. Esto se ilustra en la Figura. 1.5, la cual es tomada de este trabajo. En esta figura se observa que las muestras de nanotubos deben ser preparadas a una presión de helio de 500Torr. En las imágenes se puede apreciar un aumento notable en el número de tubos conforme la presión se incrementa. A presiones por encima de 500Torr no hay un cambio evidente en la calidad de la muestra, pero sí es evidente una caída en el rendimiento total. Por lo tanto, 500Torr parece ser la presión ideal del helio para la producción de nanotubos. Otro factor importante en el método de evaporación de arco es la corriente, como se ha demostrado en varios estudios [7, 8]. Un exceso de corriente se traducirá en un material duro

sinterizado, con pocos nanotubos libres. Esto quiere decir que lo óptimo es que se mantenga la corriente lo más baja posible.

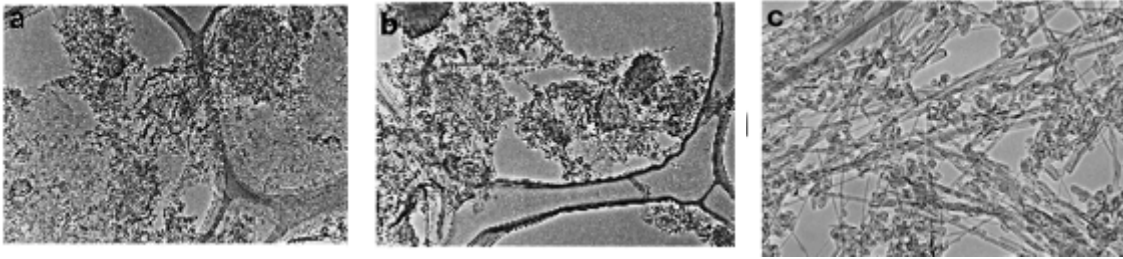


Figura. 1.5. Técnica de micrografía muestra el efecto del helio en el campo de nanotubos en el proceso de evaporación de arco para los experimentos del artículo de Ebbesen y Ajayan [3]. Muestras preparadas a (a) 20 Torr. (b) 100 Torr. (c) 500 Torr.

Calidad de las muestras de nanotubos de carbono producidas por evaporación de arco.

Los nanotubos de tal depósito se encuentran en pequeñas bolsas, y tienden a estar orientadas al azar. La eficiencia del enfriado de los electrodos, por el contrario, produce un depósito cilíndrico y mucho más homogéneo. Un depósito de este tipo consiste en una cáscara exterior dura, que consta de material fundido, y un núcleo más blando fibroso que contiene a los nanotubos y a otras nanopartículas discretas.

Una muestra que contiene pocos nanotubos en general presenta una textura en forma de polvo, mientras que una muestra con mayor cantidad produce un tipo de escamas con un brillo metálico gris característico. El material observado por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), revela nanotubos individuales y microfibras alineadas por los aglomerados de nanotubos. La proporción de nanotubos a nanopartículas en las mejores muestras es de 2:1. Es importante señalar que otros materiales de carbono pueden estar presentes como contaminantes en la muestra que los soporta.

Por otro lado, en 1995 Smalley utiliza un horno de vaporización con láser [9]. En esta técnica, originalmente desarrollada para estudiar el efecto de la temperatura del gas portador en la producción de C_{60} , se utiliza un láser para vaporizar un blanco de grafito sostenido en un horno de ambiente controlado (Figura 1.6). El gas portador fue helio (o argón), y la temperatura del horno fue aproximadamente $1200^{\circ}C$. El material condensado se recogió en un objetivo enfriado como se muestra en el diagrama, y se encontró que contenía una proporción significativa de nanotubos y nanopartículas que parecen ser altamente grafitizadas y estructuralmente perfectas.

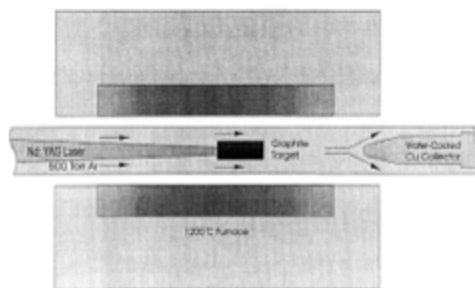


Figura. 1.6. Esquema del aparato utilizado por el grupo de Smalley para la técnica de vaporización láser para la síntesis de nanotubos multipared y nanopartículas[9].

1.2.2. Métodos pirolíticos.

Estudios realizados por Endo et al. en la Universidad de Shinsu, junto con investigadores de Sussex, han demostrado que los NTCPM pueden ser producidos por la pirólisis de benceno en presencia de hidrógeno [10, 11]. El método consiste en la introducción de vapores de benceno e hidrógeno en un tubo de reacción de cerámica, en el cual se colocó una varilla de grafito como sustrato. La temperatura fue elevada a 1000°C y se mantuvo en este nivel durante 1 hora antes de enfriar a temperatura ambiente y lavar con argón. A continuación el material depositado es raspado del sustrato, y sometido a tratamiento de calor para “grafitizar” durante unos 10min. El análisis del material resultante observado por TEM mostró la presencia de los NTCPM aparentemente similares en estructura y calidad a los producidos por evaporación de arco. Por lo tanto, en este método parece haber cierto potencial para la producción en masa de los NTCPM aunque en la actualidad los rendimientos se siguen considerando como bajos.

Producción electroquímica de nanotubos de carbono.

El grupo de Sussex describió un método electroquímico para la síntesis de NTCPM. La técnica se basa en la electrólisis de cloruro de litio fundido usando una celda de grafito; el ánodo fue un crisol de grafito y el cátodo una varilla de grafito inmerso en una masa fundida. Una corriente de 30A se pasa a través de la celda por un minuto, después de lo cual se permite que el electrolito se enfríe, y luego se agrega agua para disolver el cloruro de litio y reaccione con el litio metálico. La mezcla se dejó durante cuatro horas y se agregó tolueno a la suspensión acuosa, posteriormente la mezcla fue agitada durante varios minutos.

Algunas gotas de la suspensión de tolueno se depositan en una rejilla para observación por TEM. Las imágenes revelan que el material contenía grandes cantidades de NTCPM, muchos de los cuales eran defectuosos y similares en apariencia a los formados por los métodos catalíticos (Figura. 1.7). También fueron observadas nanopartículas que contienen material encapsulado posiblemente cloruro de litio y óxido de litio. Se ha indicado que esta técnica podría ser un método útil para la preparación de nanoestructuras rellenas.

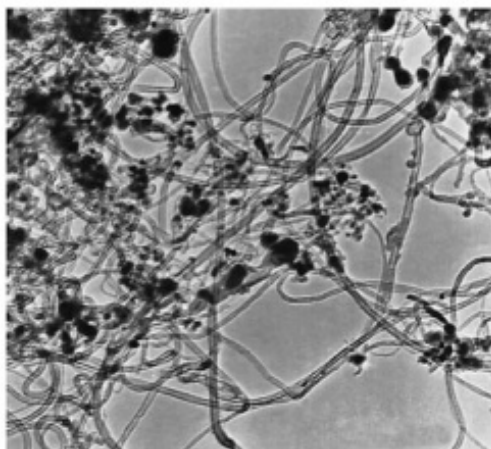
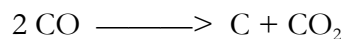


Figura. 1.7. Aspecto típico de nanotubos de carbono producidos por electrólisis.

1.2.3. Métodos catalíticos para la producción de nanotubos de carbono.

En la década de los 50's se estableció que los filamentos de carbono pueden ser producidos por la interacción de una amplia gama de hidrocarburos con gases y metales, de los cuales los más efectivos eran hierro, cobalto y níquel. En todos los casos se encontró que el crecimiento de los filamentos era reforzado por la presencia de hidrógeno.

Se pudo apreciar que el crecimiento de los filamentos podría constituir un grave problema en ciertos procesos químicos, como en el caso de la operación de los reactores nucleares enfriados por gas. Esta investigación [12] se centró en la deposición de carbono a partir de dos fuentes: 1) la desproporción de monóxido de carbono y 2) la descomposición de los hidrocarburos. La reacción de desproporción de CO puede ser representada por el equilibrio de Boudouard:



Las tasas máximas de deposición de carbono para esta reacción se produce a temperaturas cercanas a los 550°C, en presencia de partículas de algún metal del subgrupo del hierro. Se ha mostrado mediante TEM que los filamentos producidos son por lo general son huecos y pueden tener tres tipos de morfologías básicas: helicoidal, trenzado, y recto. Los filamentos tienen diámetros desde pocos nanómetros hasta varios nanómetros, y pueden llegar tener magnitudes de cm en longitud. Algunas de las imágenes que se obtuvieron por TEM de estos nanotubos se muestran en la Figura. 1.8. Este trabajo fue motivado principalmente por la necesidad de evitar el crecimiento de filamentos de carbono en situaciones tales como los circuitos enfriados de los reactores nucleares. Sin embargo, se reconoció que los filamentos de carbono producidos de esta manera podrían constituir una nueva forma de fibra de carbono muy útiles comercialmente.

Otro progreso notable en la producción de nanotubos de carbono fue realizado por Endo et al. en Japón [13, 14]. Gran parte de su trabajo ha consistido en la descomposición controlada de benceno en un sustrato catalítico. En el experimento, hidrógeno de alta pureza se pasa a través de benceno y la mezcla resultante se hace fluir a través de un sustrato catalíticamente tratado y ubicado en un horno a temperatura inicial de ca. 1000°C. En estas condiciones las fibras comienzan a crecer sobre las pequeñas partículas catalíticas que cubren el sustrato. Posteriormente, la temperatura se incrementa y como resultado se promueve un mayor crecimiento y engrosamiento de las fibras. Bajo estas condiciones se pueden producir fibras con un diámetro de ca. 10nm y longitudes de hasta unos 25cm.

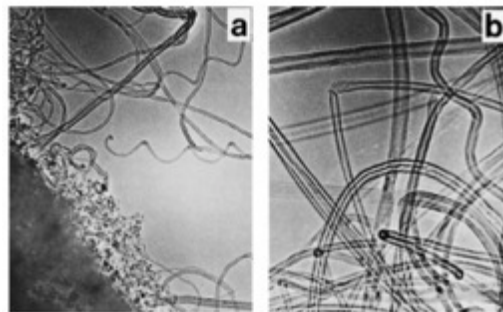


Figura. 1.8. (a), (b) micrografías de filamentos de carbón formados por descomposición catalítica de acetileno en Co/ SiO [12].

El campo eléctrico al momento de la descarga de arco resulta importante en el mantenimiento de tubos abiertos durante el crecimiento [15,16]. De ser correcta esta suposición, este hecho ayudaría a explicar por qué los nanotubos no se encuentran en el hollín que se condensa en las paredes del recipiente de evaporación de arco, y solamente se encuentran en el cátodo.

Posteriormente se desarrolló un modelo renovado el cual ayuda a explicar el crecimiento de nanotubos en una descarga de arco, pero no puede explicar el crecimiento del tubo en condiciones donde no están presentes campos eléctricos fuertes. Esto ha llevado a sugerir que las interacciones entre tubos concéntricos adyacentes, pueden ser suficientes para estabilizar tubos abiertos [17, 18].

Charlier et al. llevaron a cabo un análisis detallado de la interacción de dos tubos adyacentes usando simulaciones de dinámica molecular [17]. Considerando dos tubos concéntricos, un tubo (10,0) en el interior del tubo (18,0), se obtuvo que los enlaces de puente se forman entre los bordes de los dos tubos a altas temperaturas e.g. 3000K que la configuración de las estructuras de unión punta-punta, fluctúa continuamente. Se sugirió que esta estructura fluctuante proporcionaría sitios activos para la adsorción y la incorporación de nuevos átomos de carbono, permitiendo así que el tubo pueda crecer.

También se han planteado explicaciones sobre el hecho de que los nanotubos acaben cerrados en sus extremos en la síntesis por arco. Se observó que los nanotubos crecen generalmente en aglomerados, y que en un aglomerado todos los nanotubos parecen comenzar y terminar el crecimiento al mismo tiempo. Esto lleva a sugerir que se producen inestabilidades en la descarga de arco, las cuales pueden resultar de los movimientos erráticos de la mancha del cátodo alrededor de su superficie, o de la interrupción espontánea del arco. En tales circunstancias, los carbones con una velocidad de distribución del tipo Maxwell volverán a predominar, y la condensación de los átomos de carbono tiende a resultar en la formación de tapas en los tubos y por ende la terminación del crecimiento.

1.2.4. Purificación de nanotubos de carbono multipared

Cuando se producen nanotubos por evaporación por arco, las muestras están invariablemente acompañadas de nanopartículas y otros restos de grafito. La eliminación de estos subproductos ha sido difícil, y ha impedido el progreso en la caracterización de las propiedades macroscópicas de los nanotubos.

La primera técnica que se realizó con éxito para la purificación de nanotubos fue desarrollado por Ebbesen et al. [19]. Donde sometieron muestras de nanotubos limpios a un amplia gama de tratamientos de oxidación, con el objetivo de oxidar a las nanopartículas, de esta manera se pudo lograr un enriquecimiento significativo de los nanotubos a costa de perder una proporción importante de la muestra original. Por lo tanto, con el fin de eliminar todas las nanopartículas era necesario oxidar más del 99% de la muestra prima. Cuando el 95% del material original se oxida, cerca del 10-20% de la muestra restante consistió en nanopartículas, mientras que la oxidación del 85% no dio lugar de enriquecimiento. Estos resultados sugieren que la reactividad de los nanotubos y las nanopartículas es similar respecto a la oxidación, evidenciando que existe una ventana muy estrecha entre la eliminación selectiva de las nanopartículas y la oxidación completa de la muestra.

Un enfoque alternativo para la purificación de los NTCPM fue introducido en 1994 por un grupo japonés [20]. Esta técnica se basa en el hecho de que las nanopartículas y otros contaminantes del grafito tienen estructuras relativamente abiertas, y por lo tanto pueden ser más fácilmente intercaladas con una variedad de materiales que puedan cerrar nanotubos. Por ejemplo intercalando con cloruro de cobre y luego reduciendo a cobre metálico, ellos fueron capaces de oxidar las nanopartículas, utilizando el cobre como un catalizador para la oxidación.

Una técnica similar, consiste en la intercalación con bromo seguida de la oxidación. Finalmente un buen número de grupos de todo el mundo han tratado de purificar muestras de nanotubos utilizando métodos como la centrifugación, filtración y cromatografía. Varios de estos métodos implican inicialmente la preparación de suspensiones coloidales de los materiales que contienen nanotubos usando agentes tenso-activos. Bonard et al. emplearon el sulfato tenso-activo aniónico, docecilsulfato sódico (SDS por sus siglas en inglés) para lograr una suspensión estable de los nanotubos y nanopartículas en el agua [21].

Un método diferente para lograr la selección del tamaño de nanotubos ha sido descrita por Duesberg et al. [22]. Donde fue obtenida una dispersión de los nanotubos y otro material con la ayuda del tenso-activo. La separación se llevó a cabo, usando Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC por sus siglas en inglés); esta técnica es muy utilizada para la separación de macromoléculas biológicas. Los investigadores demostraron que se podían separar con éxito las muestras de nanotubos en fracciones que contienen a tubos de diferentes longitudes.

1.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE

La estructura tipo capa sobre capa permite a los NTCPM una mayor estabilidad mecánica y una mayor rigidez propiedades necesarias para aplicaciones en electrónica y ciencia de materiales. Incluso para la fabricación de composites de nanotubos, donde el primer paso es la funcionalización de las paredes del tubo, la configuración multi-pared tiene ventajas, ya que la eficiencia de la transferencia de carga se puede lograr sin dañar la rigidez de los tubos internos.

1.3.1 Estructura Cristalográfica

Para estudios fundamentales, así como para algunas aplicaciones, se busca que las estructuras de los nanotubos sean perfectas, lo cual significa que las paredes de los nanotubos deben estar bien grafitizadas, es decir con un nivel de defectos tan bajo como sea posible. NTCPM preparados por el método de descarga de arco por lo general tienen las mejores estructuras, presumiblemente debido a las altas temperaturas del proceso de producción. Durante el proceso de crecimiento es posible que la mayoría de los defectos sean corregidos. En las imágenes obtenidas por Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM por sus siglas en inglés), estos tubos se pueden apreciar como estructuras muy rectas.

Cada nanotubo anidado tiene un diámetro que está dado por dos escalares m y n . Los cuales representan a los coeficientes de los vectores de la red \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 en el vector quiral $C_b = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ describen la manera en la que se enrolla la hoja de grafeno, y esto se relaciona con la helicidad de los nanotubos [23, 24]. El diámetro d_t de los nanotubo (n,m) viene dado por:

$$d_t = \frac{a(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi}$$

Dado que los nanotubos se componen de capas cilíndricas coaxiales, cada uno con diferentes helicidades, las capas adyacentes generalmente no son proporcionales y el apilamiento no puede clasificarse en AA o AB como en el grafito [25, 26]. La consecuencia de esta alteración del apilamiento interplanar es una disminución en el acoplamiento electrónico entre las capas en relación con el grafito.

Los NTCPM también tienen características estructurales que son diferentes tales como las puntas, los cierres internos y las extremidades internas dentro de la parte central del tubo, en comparación con las paredes ordenadas del grafito (Figura. 1.9). Análisis HRTEM y estudios de difracción de electrones de los nanotubos reveló que el número de diferentes ángulos quirales observados en un NTCPM suelen ser menores que el número de paredes. Este podría ser el caso si una hoja produjo varias capas en el tubo cilíndrico, lo cual favorece al modelo de capa sobre capa, ya que ha habido poca evidencia para los bordes, quienes deberían proceder de los enrollamientos de las hojas de grafeno. Si las condiciones de crecimiento no se ajustan correctamente, el resultado son paredes pobremente grafitadas y la formación de tubos con la estructura con defectos. Puede haber otros tipos de defectos que son más difíciles de visualizar, tales como defectos puntuales en el plano de grafito, los cuales consisten en sitios vacantes (defectos de Schottky) y desplazamientos de átomos a posiciones intersticiales (defectos de Frenkel).

Se ha reportado que el tratamiento con ultrasonido también puede producir defectos en los NTCPM [27] y los NTCPS [28], los cuales se vuelven más susceptibles a los ataques químicos. Los resultados son estructuras defectuosas y como resultado se tiene la destrucción de las puntas y por lo tanto esto proporciona un método para abrir los tubos.

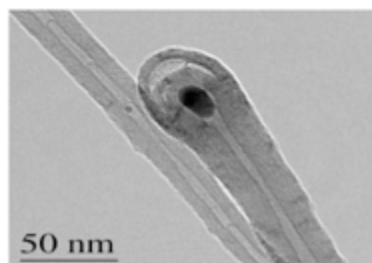


Figura. 1.9. Imágenes HRTEM de NTCMP elaborados por el método de descarga de arco, la cual nos muestra, la punta y la estructura de bambú [29].

1.3.2. Propiedades electrónicas de Nanotubos de Carbono de pared múltiple.

Dentro de una buena aproximación, la distancia entre las capas entre los tubos más próximos corresponde, a la distancia de van der Waals entre las láminas de carbono adyacentes del grafito i.e. 3.4\AA [25].

El grafito es un semiconductor. Por lo tanto la densidad finita de los estados en el nivel de Fermi se remonta a la estructura del cristal tridimensional con acoplamiento finito interplanar, que conduce a una superposición pequeña de bandas de 40meV [25, 30]. Los NTCPM resultan interesantes porque nos permiten estudiar la transición de la molécula de NTCPS con el comportamiento del cristal macroscópico (grafito). Con el fin de poder discutir las mediciones eléctricas de NTCPM, es útil destacar brevemente las principales propiedades electrónicas de los dos sistemas de referencia: el grafito, y los NTCPS.

Comenzando con el grafito, cada átomo de carbono forma enlaces covalentes con los tres átomos de carbono vecinos por orbitales moleculares sp^2 . El cuarto electrón de valencia, y el estado atómico p_z hibrida con el resto de los orbitales p_x para formar una banda π deslocalizada. Es importante reconocer que las celdas unitarias del grafeno contienen dos átomos de carbono. Por lo tanto, la banda π de enlace tiene que dar cabida a dos electrones por celda unidad.

Se ha visto que el enlace de la banda π es siempre con energía por debajo de la banda π^* anti-enlazante para todos los vectores de onda, con excepción de las esquinas de la zona límite de Brillouin (los puntos \mathbf{K}), donde la separación de banda es igual a cero por la simetría de la red de “panal de abeja” [30].

1.3.3. Emisión de Luz.

La emisión por campo para NTCPM individuales se demostró adjuntando un nanotubo a un cable conductor y se midió la corriente después de aplicar un potencial negativo al cable [31]. También fueron encontradas grandes corrientes eléctricas, las cuales producen emisión de electrones en películas de nanotubos, por encima de las cuales se colocaron rejillas de extracción [32]. De los últimos estudios se concluyó que las películas de nanotubos podrían ser utilizadas como cañones de emisión de campo para aplicaciones tecnológicas, tales como las pantallas planas [32, 33].

Al estudiar las propiedades de emisión de campo de los NTCPM se observó que hay emisión tanto de luz como de electrones [34, 35]. La emisión de luz se produce en la parte visible del espectro, y en ocasiones puede ser observada a simple vista. Las características de emisión de electrones de películas delgadas para aplicaciones a grandes escalas fueron tratadas por Ajayan y Zhou [34]. Aquí presentaremos las características esenciales del acoplamiento de electrones y propiedades de emisión de luz de NTCPM individuales.

Un comportamiento inesperado relacionado con la emisión de electrones de campo, fue la emisión de luz como se describió anteriormente. Esta emisión de luz no es la luminiscencia debido al calentamiento por resistencia, que fue observado por Rinzler en nanotubos abiertos [31], y se atribuyó a un desenredo de las cadenas de carbono en la punta del tubo.

La luminiscencia óptica fue inducida a través de la emisión por campo de electrones, ya que no se ha detectado sin un potencial aplicado (y por lo tanto corriente emitida), la intensidad de la emisión de la luz sigue de cerca las variaciones en la corriente emitida, donde la corriente emitida y la intensidad de la luz emitida se miden de forma simultánea [35].

La emisión de la luz se acopla directamente a la emisión de campo. La estrechez de la línea de luminiscencia y el cambio muy pequeño en la energía de los fotones del pico de luminiscencia, así como la variación de la corriente emitida, muestran que la luminiscencia no proviene de la radiación de cuerpo negro o de los efectos de la corriente inducida por calentamiento, sino que los fotones se emiten siguiendo las transiciones entre los niveles de energía bien definidos.

1.4 FUNCIONALIZACIÓN

La funcionalización es ampliamente utilizada para: 1) Aumentar la dispersión de los nanotubos y 2) Para purificar las soluciones. La modificación de la superficie de los nanotubos juega un papel muy importante para diseñar materiales compuestos (llamados “compositos”), proporcionando una fuerte unión fibra-matriz y por lo tanto una mejora en las propiedades mecánicas del material. La integración de nanotubos en circuitos integrados y dispositivos de trabajo, tales como sensores y actuadores, requieren de conexiones sólidas y bien definidas, por lo que para algunos procesos son mejores que la funcionalización covalente.

Todos los métodos existentes de funcionalización química de NTC se dividen en dos grupos dependiendo del lugar en donde se localiza la funcionalización: 1) En las puntas de los nanotubos y 2) En las paredes. El uso de este último ofrece más oportunidades para cambiar las propiedades de los nanotubos originales, ya que permite una alta cobertura con grupos agregados. La unión se puede realizar ya sea por la formación de enlace covalente, o por simple adsorción a través de interacciones no covalentes (hidrofóbicas, apilamiento π , etc).

Los enlazamientos covalentes se pueden lograr a través de reacciones químicas o electroquímicas. Este tipo de funcionalización son la oxidación, la fluoración, amidación entre las más importantes. Dos caminos principales son seguidos por lo general para la funcionalización de nanotubos: la interacción con moléculas orgánicas, o grupos carboxílicos que se forman por oxidación de nanotubos con un ácido fuerte o por contacto directo con la superficie de doble enlace [36]. Utilizando ya sea un ánodo o cátodo en una celda electroquímica, lo cual permite la oxidación o reducción de las moléculas pequeñas en la superficie de los nanotubos, lo que lleva a la formación de especies radicales que se pueden unir covalentemente.

1.4.1. Unión de grupos óxidos

Reciben el nombre de óxidos las combinaciones del oxígeno con cualquier elemento químico. Los óxidos se agrupan en tres clases: ácidos, básicos y anfóteros u óxidos neutros. Los óxidos ácidos: son combinaciones del oxígeno con un elemento no metal y al reaccionar con el agua producen ácidos. Los óxidos básicos: son combinaciones del oxígeno con elementos metálicos y al

reaccionar con el agua producen bases. Mientras que los óxidos anfóteros o neutros: son los óxidos que presentan propiedades ácidas y básicas simultáneamente.

El HNO₃ concentrado y mezclas de H₂SO₄ con HNO₃, H₂O₂ o KMnO₄ han sido ampliamente utilizados para la fijación de las funciones ácidas hacia los nanotubos. Primero grupos ácidos se unen a los extremos abiertos de NTCPS (Figura. 1.10).

El reflujo de nanotubos en una mezcla ácida de H₂SO₄/HNO₃ resulta en una solución transparente e incolora, que con la evaporación del disolvente y la eliminación del exceso del ácido. Se obtiene un sólido blanco que contiene nanotubos oxidados [37]. La neutralización de la solución por álcalis resulta en la precipitación de un sólido de coloración café el cual contiene a los nanotubos. También se ha desarrollado un método oxidativo vía ozonólisis a través de la pared de un nanotubo [38]. Los nanotubos ozonizados pueden reaccionar con varios tipos de reactivos, proporcionando así el control sobre los grupos funcionales. A través de la funcionalización con grupos carboxílicos, alcoholes, aldehídos y cetonas, el tratamiento ácido conduce considerablemente a fijar protones. Después de la purificación ácida los NTCPM contienen un 76.6 % CH_x, 13% C-O, 4.2% C=O, y el 6.2% de grupos N-C= O, y O-C= O, grupos -CSO₃H también están asociados usando ácido sulfúrico.

1.4.2. Reacciones de los grupos carboxílicos presentes en nanotubos oxidados

El grupo de compuestos caracterizados por poseer un grupo funcional carboxilo o grupo carboxi (-COOH) se les llama grupos carboxílicos, y se producen cuando coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo (-OH) y carbonilo (C=O). Se puede representar como COOH ó CO₂H.

El aspecto más importante para la funcionalización iónica y covalente sobre todo en las puntas abiertas es la posibilidad de reaccionar con los grupos carboxílicos presentes en las paredes. Hay tres tipos de reacciones de grupos carboxílicos con aminas: (1) amidación, (2) la interacción ácido-base, y (3) la condensación. Además las aminas pueden ser físicamente adsorbidas en las paredes de los nanotubos.

La esterificación (proceso mediante el cual se sintetiza un éster) en los extremos o en las paredes de los nanotubos después de la carboxilación [39,40] se diferencia de muchos otros métodos de funcionalización en la simplicidad del método [41]. Los grupos unidos se pueden quitar fácilmente por una reacción de hidrólisis, catalizada por ácidos o bases. Los nanotubos se producen a partir de la solución después de la hidrólisis.

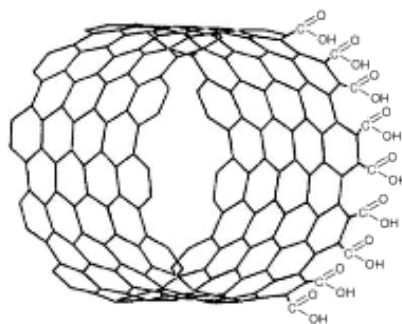


Figura. 1.10. Estructura (10,10) NTCPU — COOH

El calentamiento de los nanotubos funcionalizados a temperatura y periodos controlados conduce a la descomposición de los grupos carboxílicos y la formación de grupos hidroxilo [42]. Los grupos carboxílicos pueden ser removidos por descarboxilación de vacío térmico sin dañar el sistema electrónico de los nanotubos, pero los defectos permanecen en las paredes del tubo [43]. En general se acepta que los grupos carboxílicos se descomponen por calentamiento de gas CO₂ y de los grupos carbonilo, desorbidos en la forma de CO (Figura 1.10)[44, 45]. Los grupos CH_x se descomponen produciendo CH₄ y H₂.

1.4.3. Fluoración

La Fluoración juega un papel importante en la química de los nanotubos debido a la simplicidad en el logro de un alto grado de funcionalización, la gran estabilidad de los nanotubos fluorados, así como la posibilidad de cambiar los átomos de flúor unidos a otros grupos funcionales. El primer trabajo sobre la fluoración de material de fibras de carbón fue publicado por Nakajima [46]. Este trabajo mostró que la reacción se inicia a temperatura ambiente; la composición de los productos preparados a la presión de flúor de 1atm corresponde a C₈₋₁₂F. La fluoración de NTCPM por vapor sobre una solución de BrF₃ en líquido Br₂ a temperatura ambiente, reveló una disminución de las nanopartículas de caja en material fluorado en relación con la muestra original, que fue conectado con los nanotubos durante la fluoración [47].

No obstante las propiedades electrónicas se ven alteradas por la fluoración. A medida que los nanotubos son fluorados, estos tienden a reducir su tendencia al auto aglomerado. La propiedad más importante de los tubos fluorados es su capacidad para formar derivados solubles.

1.4.4. Amidación

Las aminas, en particular la octadecilamina (ODA por sus siglas en inglés), han atraído una atención especial en los estudios de funcionalización de los nanotubos de carbono. El producto de NTCPM—COOH tratados con cloruro de oxalilo a 0°C y luego calentado con ODA a 100°C, después de la purificación consta de 4% mol de amina [48]. Los NTCPM acortados adjuntan cantidades considerablemente mayores de ODA, hasta un 41.7 wt% en peso, después de 96hr de funcionalización [49].

Las uniones extremo a lado o uniones extremo a extremo de los nanotubos son creados por la reacción entre los nanotubos modificados y las diaminas [50]. La unión de poliestireno-*co*-aminometilestireno es posible bajo la reacción de amidación. El proceso en el molino de bolas en la atmósfera de amoniaco permite la introducción de aminas y grupos aminas en NTCPM [51].

1.4.5. Funcionalización no covalente

Un enlace covalente se produce por el compartimiento de electrones entre dos o más átomos. La diferencia de electronegatividades entre los átomos no es suficientemente grande como para que se efectúe una transferencia de electrones. De esta forma, los dos átomos comparten uno o más pares electrónicos en un nuevo tipo de orbital, denominado orbital molecular. Los enlaces covalentes se suelen producir entre elementos gaseosos o no metales.

Los nanotubos de carbono solubilizados en agua con la ayuda de surfactantes ayudan a formar una dispersión coloidal estable. La fuerza de la repulsión introducida por el surfactante supera a la fuerza atractiva de van der Waals entre las superficies de carbono. Sin embargo, se genera un problema cuando el surfactante es removido de la superficie de estos.

La estabilización física de los nanotubos depende de la estructura molecular del surfactante que se adhieren a las paredes del tubo, paralelas a su eje cilíndrico. La relación óptima nanotubo/surfactante se encontró en 1:10 (wt). La dispersión depende de la técnica de sonicación utilizada (modo de operación alta o baja potencia y baño completo). El mecanismo de solubilización de los nanotubos es determinado por las fuerzas hidrofóbicas entre la cola del surfactante y la superficie del nanotubo.

La constante de equilibrio depende de la distancia entre bandas de los nanotubos, los nanotubos metálicos parecen ser más sensibles a la acidez de la solución. Un papel fundamental es desempeñado por el O₂ adsorbido, que controla tanto la velocidad como el grado de equilibrio de la reacción.

Por otra parte la dispersión de nanotubos de diámetros pequeños es posible utilizando una cadena insaturada de poli(arileneetileno) [52]. El método incluye la disolución de NTCPS en cloruro de metileno y polímeros bajo una agitación vigorosa (o sonicación), lo que produce una solubilidad de hasta 2.2g/L. Los investigadores suponen que el mecanismo físico más probable es el apilamiento π , el cual estabiliza la interacción nanotubo-polímero.

Finalmente, la solubilización no covalente de nanotubos se puede realizar mediante su encapsulación con anillos metalo-macro-cíclicos [53]. Se ha observado que usando una solución DMF de poli(fluoruro de vinilideno) se fraccionan los NTCPM.

1.4.6. Radiación de microondas

Un enfoque experimental relativamente nuevo para la funcionalización de nanoestructuras de carbono es a través de microondas [54]. Las microondas generan un rápido e intenso calentamiento de las sustancias polares, lo cual se traduce en tiempos de reacción significativamente más bajos [55]. Asociado con el hecho de que la mayoría de las veces los rendimientos de reacción son más altos y el producto se torna más fácil de trabajar, esta metodología promete ser ecológicamente más conveniente.

Otra ventaja interesante en el uso de microondas, es el hecho de que el calor que se crea en el interior de la muestra es transferido hacia el exterior. Mientras que en los enfoques convencionales de síntesis, el calentamiento se crea afuera y es transferido a la mezcla de la reacción a través de un medio. En el caso de las microondas, si los reactivos facilitan esto el uso de un disolvente puede ser omitido por completo y así reducir la contaminación del medio ambiente e incluso ser más conveniente que el uso de disolventes requeridos durante la síntesis.

Esta metodología libre de disolventes, cubre todos los aspectos de la síntesis orgánica y tiene como principal ventaja minimizar los residuos de destilación. La combinación de radiación de

microondas y los procedimientos libres de disolventes constituye el enfoque principal hacia el concepto general de química “verde”.

Basado en técnicas de microondas Langa y Martin realizaron un trabajo pionero con la funcionalización de fullerenos [55]. Aparte del considerable ahorro de tiempo en comparación con el convencional método de calentamiento (minutos, en vez de horas), los investigadores observaron un incremento en los rendimientos de la reacción, y en algunos casos, un control relativo de mono y poliadición de los derivados de fullerenos.

Desde su descubrimiento por Ijima en 1991, los nanotubos de carbono, a pesar de su potencial, han estado plagados de problemas de impurezas por el catalizador metálico, así como la polidispersión de paquetes de NTCPS, todo ello como resultado de los procedimientos sintéticos. Estos problemas dificultan el uso de los NTCPS en casi todas las aplicaciones nanotecnológicas.

Por otro lado se han presentado informes de la eliminación del catalizador metálico por interacción selectiva con la capa de carbono residual de la nanopartícula catalizadora [56]. Este método resulta ventajoso comparado con el tratamiento tradicional de ácido en NTCPS, ya que el tratamiento asistido por microondas requiere sólo de un ligero tratamiento de ácido clorhídrico para alcanzar concentraciones del catalizador de 0.2wt%.

Dado que el tratamiento ampliamente utilizado con ácido (e.g. HNO_3) es poco adecuado para eliminar el catalizador de las muestras de NTCPS, debido a una destrucción significativa de estos [57], la irradiación de microondas resulta ser un poderoso aliado en el proceso de purificación.

Recientemente se publicó que bajo la irradiación de microondas, los nanotubos metálicos se descomponen con mayor rapidez que los semiconductores [58], si se mantiene esta irradiación por unos minutos aproximadamente, produce un calentamiento de los NTCPS que puede enriquecer en gran medida el contenido de semiconductores en la muestra y permitir así una mejor incorporación de las aplicaciones electrónicas en donde sólo son necesarios nanotubos semiconductores.

1.4.7. Funcionalización de Nanotubos de Carbono utilizando Radiación de Microondas

La absorción de microondas depende en gran medida de las propiedades dieléctricas de la sustancia irradiada [55], y macroscópicamente esta interacción puede ser regulada. El tolueno es un disolvente de baja absorción de microondas. Por consiguiente, puede ser usado para mantener la mezcla de reacción a temperaturas razonables, eliminando esencialmente los puntos calientes en la mezcla de la reacción así como los efectos térmicos violentos. Por lo anterior también permitir que el avance de la reacción se lleve a cabo con seguridad.

Sano [42] llegó a la conclusión de que: una exposición de más de 20min es suficiente para producir dispersiones estables de nanotubos de carbono en cloroformo. Además, manteniendo el tiempo de exposición a 30min, y experimentando con la intensidad de las microondas, reveló que se requiere una intensidad de más de 60W para estabilizar las nanoestructuras funcionalizadas en el disolvente. Con estas mediciones se obtuvieron las condiciones óptimas de irradiación de microondas para la funcionalización eficiente de las puntas y la disolución de los nanotubos.

Una método útil de funcionalización de NTC es la introducción de grupos carboxilo a lo largo de la longitud del tubo y de manera óptima en el extremo del tubo. Este método tiene la ventaja de que no perturba la conjugación π desfavoreciendo las propiedades electrónicas, en dispositivos optoelectrónicos [59], así como la estructura de los nanomateriales [60].

Por otro lado, Wang et. al. reportaron una eficiente solubilización de NTC en agua a través de la radiación de microondas en concentraciones de hasta 1mg/ml [61]. El procedimiento experimental incluía una mezcla 1:1 de 70% HNO₃ y el 97% H₂SO₄ con una exposición a la radiación de microondas. El grupo también observó una longitud media de 1 μ m de los nanotubos de Monóxido de Carbono a Alta Presión (HiPCO por sus siglas en inglés). Debido al efecto de las microondas y al tratamiento de un ácido fuerte, se atribuye un efecto de reducción junto con un desorden de las paredes laterales. Asimismo, a través de microscopía se observó que en su mayoría los nanotubos oxidados (ox-NTC) se encontraban de forma individual y no en aglomerados.

Otra técnica fue la elaborada por Prato utilizando la metodología de la reacción de Tour aplicada a NTCPS [62]. El método propuesto Tour se basa esencialmente en la funcionalización de un nanotubo con un derivado de arilamina el cual se lleva a cabo con agitación mecánica en ausencia de un disolvente. Con este antecedente, Prato et. al. propusieron la siguiente ruta sintética que llevó a funcionalizaciones dobles de nanotubos de carbono: los NTCPS prístinos se funcionalizaron mediante la ciclo adición 1,3 dipolar con diversos aldehídos y sarcosina en ausencia de disolvente y utilizando un horno de microondas a varios tiempos con una intensidad entre 30W y 50W y tiempos de reacción entre 20s y 1hr. Todos los productos mostraron un cambio en el radio D/G en el espectro RAMAN y sobre la caracterización vía TGA, se encontró una pérdida de peso entre 11-21%, lo cual nos indica la adsorción orgánica en los nanotubos funcionalizados.

Examinando el Modo de Respiración Radial (RBM, por sus siglas en inglés), en una región por debajo de los 400cm⁻¹ el espectro RAMAN no mostró ninguna selectividad de la reacción de microondas hacia nanotubos metálicos o semiconductores y a partir de los informes de las variaciones de intensidad de los picos se concluyó que es más fácil funcionalizar los nanotubos metálicos que los semiconductores. Esto sirvió como una manera de separación eficiente entre nanotubos metálicos y semiconductores [63].

1.4.8. Funcionalización en fase de gas

Una de las técnicas de funcionalización química más común es la “purificación oxidativa” de los nanotubos por fase líquida u oxidación por fase de gas, la cual consiste en la introducción de grupos carboxílicos (-COOH) y otros grupos funcionales como el hidroxilo (-OH), carbonilo (-C=O), ester (-COO) y grupos nitro dentro de los tubos. El objetivo de este tratamiento oxidativo, que trae su inspiración de la ya conocida química del grafito [64], es la eliminación de la oxidación de las partículas metálicas catalizadoras usadas en la producción de los tubos y el carbono amorfo.

En el tratamiento oxidativo se promueve la introducción de grupos carboxílicos y otros grupos portadores de oxígeno en los extremos de los tubos y en los sitios con defectos, decorando a los tubos con un número indeterminado de funcionalidades oxigenadas. Sin embargo, debido principalmente a la relación de longitud de los nanotubos, se lleva a cabo una considerable funcionalización lateral.

Por otro lado, en estudios teóricos realizados por Basiuk et. al., se encontró que existe una diferencia significativa entre la energía de amidación de grupos carboxílicos en NTCPS “armchair” y “zig-zag” [65]. La verificación experimental de esta predicción podría permitir la solubilización selectiva, y por lo tanto la separación de los diferentes tipos de NTCPS.

Al reaccionar los acil cloruros-NTCPS con diaminas, como por ejemplo tripropil-tetramileno como enlazador molecular y la subsecuente formación de diamidas, se logró la interconexión de los tubos y la formación de uniones extremo-extremo o lado-extremo entre nanotubos. Esto fue observado por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés). El análisis estadístico de las imágenes de AFM mostraron un 30% de uniones en el material funcionalizado [66]. La capacidad de ejecutar cada paso en un reactor experimental también ilustra la facilidad con la que esta técnica de funcionalización puede ser integrada en los procesos de fabricación.

Una nueva estrategia de funcionalización, que es fácil de aplicar y atractiva para la química verde de los nanomateriales, ha sido propuesta por E. Basiuk et. al. Para llevar a cabo la amidación directa de un paso libre de disolventes de NTCPM, exploraron la reactividad de los defectos pentagonales (y probablemente otros) en los extremos cerrados y las paredes de los nanotubos prístinos [67].

El procedimiento no requiere activación química previa con agentes adicionales, pero sí la activación térmica en su lugar. No hay necesidad de usar como medio un disolvente orgánico, ya que el aumento de la temperatura no sólo evapora la amina (razón por la cual se utiliza el término funcionalización en “fase de gas”), sino que también ayuda a remover la amina sin reaccionar de la superficie del nanotubo, minimizando la posibilidad de adsorción física.

En particular, la reacción de aminación en fase gaseosa se llevó a cabo en las tapas cerradas y los defectos de la pared lateral de los NTCPM mediante el uso de 1-octadecilamina (AOD, por sus siglas en inglés), resultando en NTCPM-AOD, la cual formó una dispersión estable en isopropanol [67]. El procedimiento se extendió a una variedad de aminas de bajo peso molecular, incluyendo aminas bifuncionales como enlazadores químicos para la inmovilización de otros compuestos como nanopartículas en los nanotubos [68].

En este estudio se exploró la aminación libre de disolventes de NTCPM prístinos con aminas de cadena larga. El énfasis se hizo sobre la posibilidad de funcionalización de nanotubos con aminas poliméricas, a saber polietilenimina (PEI) y diaminapolietilenglicol (PEGDA) [68]. Dado que las aminas poliméricas no pueden ser evaporadas sin descomposición térmica, se modificó la técnica de funcionalización libre de solventes mediante la realización de la reacción en el polímero derretido. También prepararon NTCPM-AOD y NTCPM-OD funcionalizando nanotubos a través de un procedimiento mejor explorado de “fase de gas”. El resultado fueron cuatro tipos de NTCPM aminados caracterizados por espectroscopía FTIR y análisis termogravimétrico (TGA), sus morfologías fueron estudiadas por AFM, TEM y SEM.

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.5.1. Espectroscopía IR

Este tipo de espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces (Figura. 1.11).

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico debido a que todas las moléculas (exceptuando las especies biatómicas como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones, que al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta manera, analizando cuales son las longitudes de onda, podemos obtener información acerca de los grupos funcionales que están presentes en una molécula. La espectroscopía infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo; es decir, la detección de las moléculas presentes en el material.

En la zona del espectro con longitudes de onda del infrarrojo medio (4000 y 1300cm^{-1}) se suele observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contiene hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro con longitudes de onda comprendidas entre (1300 y 400cm^{-1}), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona, pequeñas diferencias en la estructura u constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

Existen de 7 a 9 modos infrarrojos activos en los NTCPS los cuales dependen de la simetría: quiral, zig-zag, armchair [69]. Los modos principales activos en los nanotubos en la espectroscopía infrarroja son los modos A_{2u} y E_{1u} [70]. Con NTCPM estos modos de fonones fueron observados por Kastner et. al. [71] alrededor de 868 y 1575cm^{-1} respectivamente. Por otro lado, Kuhlman et. al. [69] notaron que estos modos (alrededor de 850 y 1590cm^{-1}) aparecen en todos los nanotubos simétricamente independientes de los diámetros. En las muestras que contienen en su mayoría NTCPS, demostraron dos estructuras alrededor de (874 ± 2) y $(1598 \pm 3\text{cm}^{-1})$. Sin embargo, las frecuencias se apartan de las frecuencias del grafito para los valores más altos en 5 y 8cm^{-1} respectivamente.



Figura. 1.11. Modos de vibración de moléculas por espectroscopía IR

En la caracterización de nanotubos de carbono, la espectroscopía IR se utiliza a menudo para determinar presentes en la superficie del nanotubo. La espectroscopía IR muestra todas las modificaciones de la estructura de nanotubos de carbono y revela la naturaleza de los compuestos agregados a estos. A modo de ejemplo, Saito caracterizó los productos de reacción de NTCPM modificados químicamente por compuestos amino [72]. Estos trabajos se pueden clasificar en dos grupos: caracterización de moléculas unidas a los NTC [73] y propiedades catalíticas de los nanotubos de carbono [74].

1.5.2. Espectroscopía RAMAN

El efecto RAMAN es un fenómeno de dispersión de la luz. Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como partícula. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de tres maneras:

- Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente.
- Dispersión inelástica: hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión de Stokes). En cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula, se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula.

La dispersión RAMAN comprende una fracción muy pequeña de los fotones incidentes (aproximadamente 1ppm). Podemos esquematizar las tres formas de dispersión (Figura.1.12).

La región espectroscópica en la que se observa el efecto RAMAN depende de dos factores: a) la energía de la radiación incidente y b) la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento. La mayoría de las veces ambas energías se encuentran en la región del visible aunque hay casos en los que se observa en la región del UV y la región cercana al IR. El efecto RAMAN de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. Para que una vibración sea activa en RAMAN la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopía

IR como RAMAN miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias.

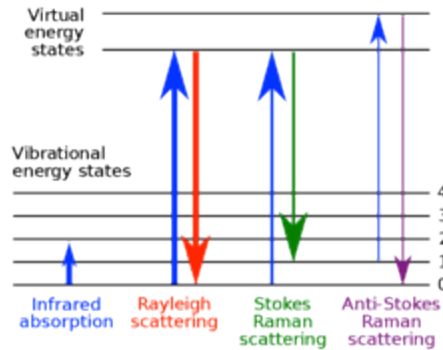


Figura. 1.12. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética. La energía de la radiación incidente ($h\nu_0$) es igual a la de la radiación emitida en la dispersión de Rayleigh, menor $h(\nu_0 - \nu_{int})$ en la de Stokes y mayor $h(\nu_0 + \nu_{int})$ en la anti-Stokes.

La espectroscopía RAMAN es una de las herramientas más poderosa para la caracterización de los nanotubos de carbono. Sin preparación de muestras, es posible un análisis rápido y no destructivo. Todas las formas alotrópicas del carbono están activas en la espectroscopía RAMAN [75]: los fullerenos, nanotubos de carbono, el carbono amorfo, carbono policristalino, etc. La posición, el ancho y la intensidad relativa de las bandas se modifican de acuerdo con las formas del carbono [76].

Los rasgos más característicos se resumen (Figura 1.13.) de la siguiente manera:

- (i) un pico de baja frecuencia $< 200\text{cm}^{-1}$ (o grupo de picos para las muestras polidispersas cuando las condiciones de resonancia se cumplen) característica de NTCPS asignados a un modo A_{1g} de respiración, cuya frecuencia depende esencialmente del diámetro del tubo. Modo de Respiración Radial (RBM por sus siglas en inglés).
- (ii) una estructura de gran tamaño (1340cm^{-1}) asignada a la mala organización residual del grafito, la llamada línea D (desorden).
- (iii) un grupo alta frecuencia (entre 1500 y 1600cm^{-1}) llamada banda G también característica de los nanotubos, correspondiente a un desdoblamiento del modo E_{2g} de estiramiento del grafito [77]. Este grupo puede ser superpuesto con la línea G del grafito residual.
- (iv) un segundo modo de orden fue observado entre 2450 y 2650cm^{-1} asignado al primer armónico de la modalidad D y a menudo llamado modo G' .
- (v) Un modo combinado de los modos D y G entre 2775 y 2950cm^{-1} .

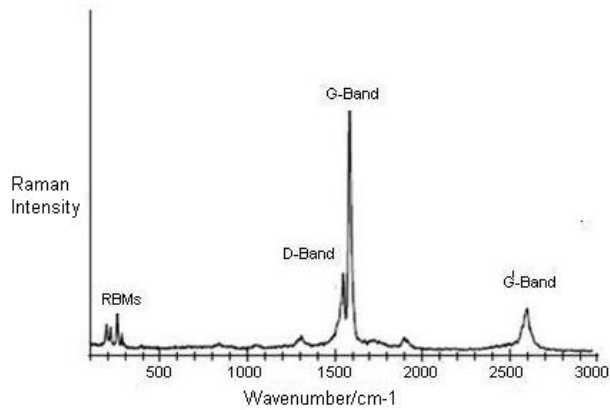


Figura. 1.13. Espectro RAMAN que muestra los rasgos más característicos de los nanotubos de carbono: el modo de respiración radial (RBM), la banda D, banda G y G'.

Modos simétricos y frecuencias Raman para nanotubos de carbono de diferentes referencias.

Notación	Banda	Posición (cm ⁻¹)	Posición (cm ⁻¹)
A _{1g}	RBM	A/d + B	
D	D	~ 1340 ^{a, b}	~1350 ^c
A _{1g}	G		
E _{1g}	G	1585 ^d	1500-1605 ^c
E _{2g}	G	1591 ^d	
E' _{2g}	-	1620 ^a	-
2 x 1220	Modo de Segundo orden	2440-2455 ^{a, b}	-
2 x D	G'	2500-2700	~ 2700 ^c
E _{2g} + D	Combinación	2925 ^b	-
2E' _{2g}	Sobretono	~ 3250 ^a	-

^a Longitud de onda de excitación (742nm).

^b Longitud de onda de excitación (514nm).

^c Valores para NTCPS.

^d Valores Teóricos.

Tabla 1. Frecuencias y simetrías RAMAN descritas por Kuzmani, así como diversas combinaciones armónicas.

Dos frecuencias diferentes se atribuyen a la simetría A_{1g}: una parte de baja frecuencia RBM donde los átomos se mueven en la misma dirección, y una parte de alta frecuencia, donde los átomos se mueven en direcciones opuestas. Estos movimientos atómicos tienen lugar en el plano perpendicular al eje del nanotubo.

El RBM está directamente relacionado con el diámetro de los nanotubos. La frecuencia del RBM, sin embargo, no está relacionada con el ángulo quiral θ de los nanotubos [78]. El entorno directo de los nanotubos también causa modificación en el modo RBM. Por lo tanto, la corrección debido al aglomerado (interacción tubo/tubo) es un corrimiento en su longitud de onda hacia arriba (es decir, hacia la derecha) de aproximadamente 14cm⁻¹ para nanotubos (9,9) [79].

La interacción tubo/tubo no es la única que se debe de tomar en cuenta para la interacción entre las hojas de grafeno en el caso de NTCPM, también contribuye la modificación de el RBM [80]. Esta relación fenomenológica es válida en un rango débil de tamaño ($1\text{nm} < d < 2\text{nm}$). De hecho, con un diámetro de tubos por debajo de 1nm , la dependencia de la quiralidad ω_{RBM} aparece debido a la distorsión de la red de nanotubos: la relación es por lo tanto no válida en este intervalo de diámetros. Por otra parte, con un diámetro superior a 2nm , la intensidad de el modo RBM es débil [81].

Para los tubos quirales la banda G se compone de seis modos con simetría A_{1g} , E_{1g} , y E_{2g} (dos de cada uno) [82]. Sin embargo, para los tubos no quirales como los “armchair” y “zig-zag”, la banda G se compone de sólo tres modos, que son respectivamente por orden decreciente de frecuencia: E_{2g} , A_{1g} , E_{1g} y A_{1g} , E_{1g} , E_{2g} [83]. La banda G es también no dispersiva y su frecuencia no es sensible a la longitud de onda de excitación [84].

El desorden inducido por la banda D y la banda G' muestra, tanto para grafito como para nanotubos, una fuerte dispersión en función de la energía de excitación láser [84]. De hecho, formas como el grafito presentan un fuerte coeficiente de dispersión lineal con energías del orden de $53\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ para la banda D y alrededor de $106\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ para la banda G' [81, 84].

Sin embargo, las diversas formas de carbono se pueden distinguir por la posición y la anchura de la línea de la banda D [85]: el carbono amorfo tiene una anchura de línea muy amplia ($> 100\text{cm}^{-1}$), la posición de la banda D en $1285\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ [86] y una anchura de línea de $10\text{-}30\text{cm}^{-1}$ son características de NTCPS. Formas como las del grafito cristalino tienen una posición típica de $1305\text{-}1330\text{cm}^{-1}$ y una anchura de unos $30\text{-}60\text{cm}^{-1}$ [87]. Los NTCPM son similares a las formas de grafito cristalino [86].

1.5.3. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

El microscopio es un instrumento diseñado principalmente para estudiar la superficie de los sólidos con grandes amplificaciones. La resolución con una muestra ideal es igual al diámetro del haz electrónico que puede llegar a ser de 5nm . Sin embargo, la resolución en el SEM depende de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento, por lo que normalmente se tienen resoluciones de 15nm aproximadamente.

Se genera una dispersión del haz electrónico primario dentro de la muestra causada por las colisiones sufridas con los átomos de la muestra, lo que provoca que vaya disminuyendo su energía. Cada colisión de suficiente energía puede en principio resultar en la emisión de un electrón de la muestra. La mayoría de las colisiones son inelásticas por lo cual existe un pico pronunciado en la distribución de electrones emitidos a energías entre 0 y 50eV .

La forma del espectro de electrones secundarios varía poco de material a material, el pico se corre a energías más altas con funciones de trabajo más bajas. La emisión secundaria total es mayor para materiales con funciones de trabajo más altas. La cantidad de emisión en la región de los 100eV se incrementa linealmente y de manera muy rápida en proporción al aumento del número atómico.

Si los electrones secundarios son excluidos polarizando la rejilla del colector negativamente, se puede obtener suficiente contraste debido a variaciones en el número atómico, incluso para muestras muy planas. Gracias a este contraste y en condiciones óptimas, se pueden distinguir elementos con números atómicos adyacentes hasta $Z \approx 20$.

Si la superficie de la muestra no es muy suave, el contraste debido al relieve superficial (contraste topográfico) es probable que sobrepase al contraste por número atómico. Esto es debido a que la eficiencia de electrones primarios y secundarios es dependiente, tanto del ángulo de incidencia del haz electrónico, como del ángulo de colección de los electrones emitidos (Figura 1.14).

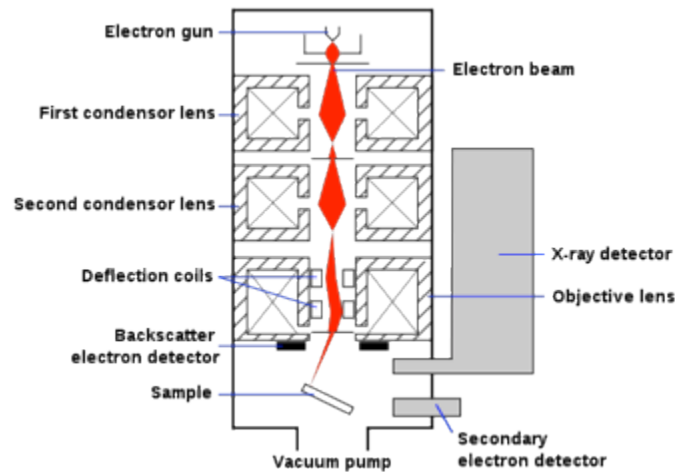


Figura. 1.14. Diagrama esquemático de un microscopio de barrido electrónico (SEM)

1.5.4. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

El Microscopio de Transmisión Electrónica es usado para visualizar secciones, cortes de tejidos u otros tipos de muestras. Su funcionamiento consiste en dirigir un haz de electrones hacia la muestra, el cual es obtenido desde un filamento de tungsteno. El tubo tiene un vacío en su interior para impedir que nada dificulte el paso de electrones. Un fallo en este vacío ocasiona errores en el visor. Luego de ser enfocada la muestra por las lentes electromagnéticas, los electrones inciden sobre esta formando la imagen que se obtiene en blanco y negro, la cual puede proyectarse sobre una pantalla especial o película fotográfica.

Este microscopio obtiene imágenes en dos dimensiones. Las muestras que se observan en este tipo de microscopía deben cortarse en capas finas con un grosor entre 50 a 200nm. La muestra se coloca en una rejilla (Figura. 1.15.c) que se introduce en el tubo. La resolución que alcanza este microscopio puede llegar hasta 5nm.

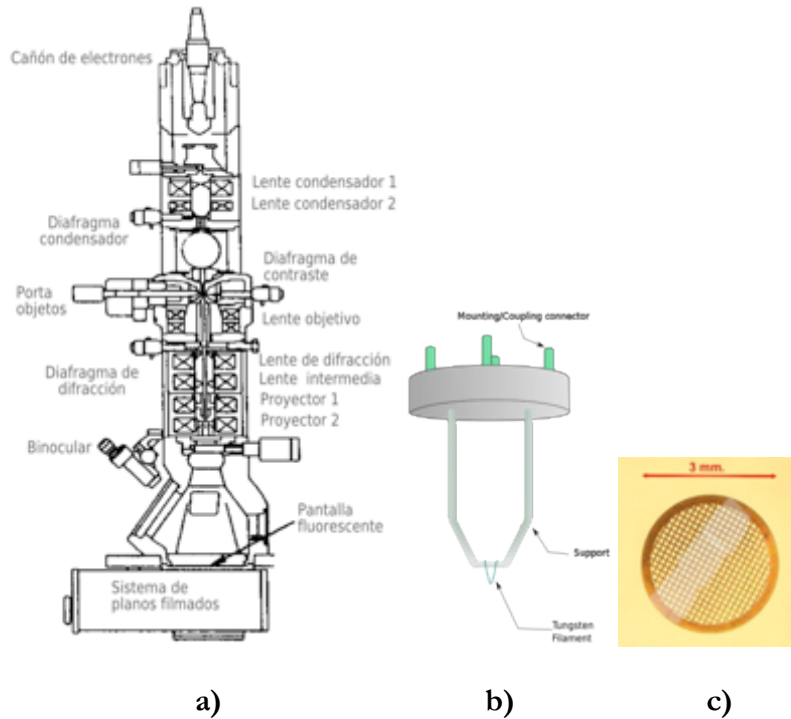


Figura. 1.15. a) Esquema de un microscopio de transmisión electrónica, b) Filamento de tungsteno estilo horquilla, c) Muestra de malla de apoyo de TEM, con secciones ultramicrotómicas.

TEM como método de caracterización en nanotubos de carbón

A fin de caracterizar los NTCPM por la técnica TEM, una metodología de análisis de imágenes fue desarrollada por Gommès et. al. [88]. Después de tratamientos numéricos, la intensidad a través de una sección de nanotubo es ajustada con un modelo basado en la ley de Lambert. Por lo tanto, la medición del radio externo e interno, y el coeficiente de la absorción lineal de electrones está permitida. Estos autores utilizaron este método para estudiar NTCPM antes y después del recocido y notaron un aumento significativo del coeficiente de absorción de electrones. Llegaron a la conclusión de que un sistema más estructurado del material de la pared, puede ser una explicación de este aumento.

El espaciamiento entre capas de los NTCPM fue estudiado Kiang et. al. [89], utilizando imágenes HRTEM. El espacio entre capas se encuentra entre el rango de 0.34 a 0.39nm variando con el diámetro del nanotubo. Sin embargo, estos valores son algo mayores que la distancia interplanar del grafito (0.336nm) [90]. El aumento en el espaciamiento entre capas se debe probablemente a la curvatura de las hojas de grafeno que es modificada por el radio del tubo. Esta curvatura conduce a un aumento de la fuerza de repulsión y el efecto del tamaño es más intenso en el diámetro pequeño (inferior a 10nm). También observaron que las propiedades físicas y químicas pueden ser cambiadas por la modificación de la distancia entre capas lo cual puede ser útil para aumentar la reactividad o para desarrollar características útiles para los medios de almacenamiento.

Tanaka et. al. elaboraron una aproximación teórica de las interacciones de capas intermedias en nanotubos de pared doble [91]. Sus conclusiones fueron: un incremento en el diámetro del tubo resulta en una interacción entre capas más débil; una disminución de la diferencia de energía entre dos orbitales adyacentes ocupados o desocupados. Sin embargo, la naturaleza de la interacción entre las capas sigue siendo la misma. En el grafito, donde los planos de las capas de grafeno están unidas por una fuerza de van der Waals (o fuerzas débiles).

La disposición de los tubos en los NTCPM es similar a la observada en las capas de grafeno con estructura característica. Las hojas con diferentes arreglos de panal de varios diámetros las cuales forman el NTCPM, son no correlacionadas. En NTCPM, átomos y moléculas dopadas podrían introducirse entre los nanotubos adyacentes, como ya se ha observado con compuestos de intercalación en grafito [92], lo que nos lleva a un aumento de la espacio entre capas.

Cuando el nanotubo se encuentra perpendicular dos o varias capas de grafito son atravesados por el haz de electrones incidente [93]. Las capas se alinean cuando el tubo es helicoidal. Por lo tanto, el ángulo de desajuste es igual al doble del ángulo helicoidal y resulta en un patrón de difracción de electrones.

Como ampliamente se ha observado, los nanotubos aparecen a veces aislados, pero a menudo están agrupados debido a las fuerzas van der Waals existentes para constituir paquetes. Los nanotubos dentro de un paquete vienen en una matriz hexagonal compacta [94]. Esta estructura se puede describir como una red hexagonal de dos dimensiones. La determinación de las estructuras de nanotubos de carbono dentro de los paquetes se puede obtener utilizando la técnica de TEM junto con la difracción de electrones. Varios trabajos se han realizado para determinar la helicidad de los nanotubos dentro de los NTCPS dentro de los aglomerados [95]. Colomer et. al [69] hicieron la comparación entre los aglomerados resultantes de NTCPS a partir de tres métodos diferentes: la ablación láser, la descarga de arco eléctrico y CCVD.

CAPITULO 2. Objetivo

GENERAL: *Funcionalizar nanotubos de carbono de pared múltiple con agua, n-heptano y benceno, mediante la técnica de fase de gas asistida por radiación de microondas.*

2.1 Hipótesis

En la literatura se han reportado distintos tipos de funcionalización para los nanotubos de carbono; sin embargo, muchas de las técnicas de funcionalización química tienen la desventaja de utilizar una gran cantidad de disolvente, lo cual aunado al uso de temperaturas elevadas, implica un mayor tiempo para llevar a cabo la funcionalización.

En este trabajo de investigación se propone una funcionalización en fase de gas asistida por radiación de microondas, para la cual se requiere una cantidad mínima de disolvente (minimizando los residuos lanzados hacia el medio ambiente). La radiación de microondas nos ayudaría a elevar la temperatura a la cual nuestro disolvente entra en la fase de gas y esto permitiría la funcionalización; los tiempos de irradiación que se proponen son de hasta 250s, lo cual implicaría que el método de funcionalización propuesto reduce considerablemente el tiempo para llevar a cabo la funcionalización.

2.2 Objetivos particulares.

- Analizar la interacción de los NTCPM con las moléculas de agua, n-heptano, benceno, mediante las técnicas IR, RAMAN, SEM y TEM.
- Determinar el rango de tiempo de radiación de microondas para la funcionalización de los nanotubos
- Controlar los compuestos obtenidos en: *pureza y estabilidad.*
- Establecer un proceso de funcionalización basado en los principios de “Química verde”.

CAPÍTULO 3. Desarrollo Experimental

Durante todos los experimentos se utilizaron los siguientes equipos y materiales:

EQUIPO

Bomba de vacío mecánica: con ella se deshumidifican las muestras además de servir para evacuar las ampollas, se puede alcanzar un vacío máximo de 2×10^{-3} Torr. En este trabajo se manejan tiempos en los cuales se espera un vacío de 2×10^{-3} Torr.

Fuente de microondas: horno de microondas convencional (marca MABE) con una potencia de entrada de 1800Watts y de salida 1000Watts, emitiendo a 2.54GHz (Figura 3.1).

Tubos de vidrio borosilicato: necesarios para hacer las ampollas y evitar que las mismas reacciones con los nanotubos y los reactivos debido a las temperaturas que se alcanzan en el momento de la radiación con microondas hagan que los tubos se alteren y se produzca pérdida de material (Figura 3.2).

Viales de vidrio: para almacenar los productos y hacer las pruebas de solubilidad.

Sistema de sellado de ampollas: consta de un soplete para sellar las ampollas, una línea de vacío para generar la presión adecuada para la reacción, y un sistema de enfriamiento de las ampollas con nitrógeno líquido para mantener fría la zona de las ampollas al momento de fundir la parte superior para el sellado. El soplete funciona con una mezcla de Oxígeno-Metano de alta pureza, sellando las ampollas con el fin de evitar introducir materiales que puedan contaminar las muestras.



Figura 3.1. Horno convencional de microondas marca MABE.

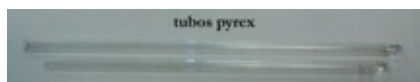


Figura 3.2. tubos de vidrio pyrex.

Microscopio de barrido electrónico: marca JEOL JSM 5900-LV, resolución tipo W 3nm, 30KV(SEI).

Microscopio de transmisión electrónica: marca JEOL JEM 2010, voltaje de aceleración 200KV.

MATERIALES

Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (NTCPM). Polvo de Nanotubos Multipared con una pureza mayor al 95%, diámetro exterior menor a 8nm. Adquiridos a la empresa: Nanostructured&AmorphousMaterials Inc., USA (Figura 3.3).

Benceno. Adquirido a Sigma-Aldrich con una pureza mayor a 99.9% y calidad cromatográfica. Hidrocarburo poli-insaturado de fórmula molecular C_6H_6 . En el benceno cada átomo de carbono se localiza en el vértice de un hexágono regular, y comparte dos electrones de valencia con los dos átomos de carbono adyacentes, una tercera valencia con un átomo de hidrógeno y la cuarta denominada 'oculta' dirigiéndola hacia el centro del anillo hexagonal formada en algunos casos de carbono y en otros de alguna base nitrogenada (Figura 3.4).

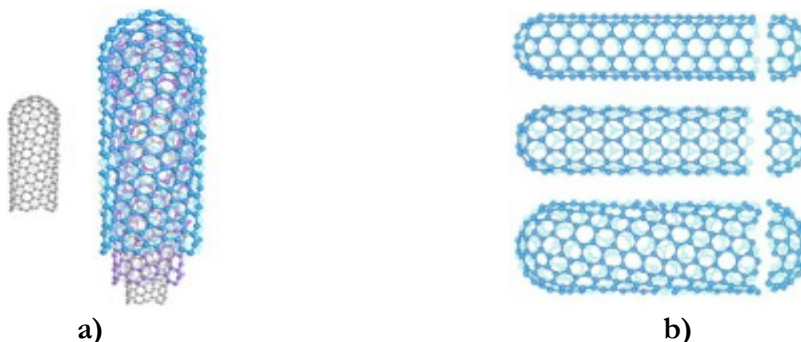


Figura 3.3. a) Nanotubo de carbono de pared múltiple; b) diferentes tipos de quiralidades en nanotubos de carbono.

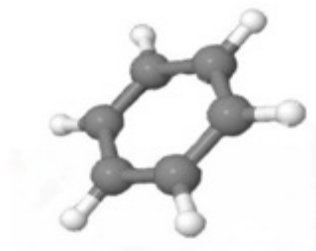


Figura 3.4. Molécula de benceno.

n-Heptano. Adquirido a Merck con una pureza mayor a 99% y calidad cromatográfica (Figura 3.5).

Agua tridestilada. Adquirido a J.T. Baker con una pureza mayor a 95%. (Figura 3.6). Fórmula H_2O .

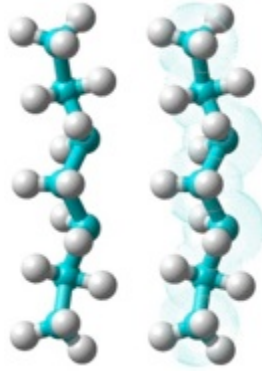


Figura 3.5. Molécula de heptano.

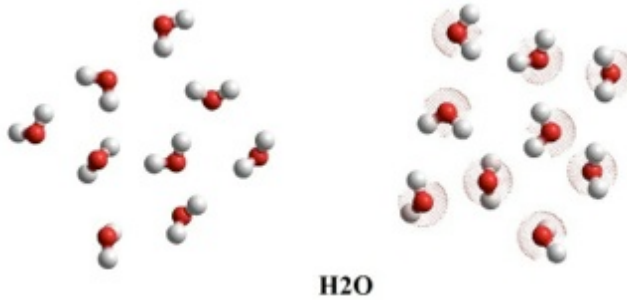


Figura 3.6. Moléculas de agua.

3.1. DISEÑO E INSTRUMENTACIÓN DEL EQUIPO DE FUNCIONALIZACIÓN (AMPOLLETAS), CONDICIONES Y VARIABLES CONTROLADAS.

Previo a la elaboración de las ampollitas, los nanotubos tuvieron que someterse a un proceso de deshumidificación para disminuir la mayor cantidad de humedad presente, y tener control sobre la atmósfera dentro de la ampollita y que solo reaccionen los nanotubos y el reactivo empleado. Este proceso también ayuda en el mejor sellado de las ampollitas, ya que los aglomerados de los nanotubos contienen una gran cantidad de humedad desorbida en ellos, la cual al momento de someterlos al vacío comienza a desprenderse de nuestro material de forma estrepitosa provocando que los nanotubos sean absorbidos también por el sistema de vacío, lo que genera pérdida de material.

El proceso de deshumidificación se hace bajo el procedimiento siguiente:

- Se cierran todas las válvulas A y B (Figura 3.7 a)).
- Se prende la bomba de vacío (Figura. 3.7 b)).

- Para que el sistema empiece a hacer vacío gradualmente, se abre la válvula A (indicada en la imagen) dejando que se haga vacío en el sistema y se cierra nuevamente A; después se abre lentamente la válvula B para que se empiece a hacer vacío en nuestra muestra. Se cierra la válvula B. Se vuelve a abrir la válvula A de nuevo para que vuelva a hacer vacío en el sistema. Abrimos la válvula B con el fin de bajar la presión del contenedor de la muestra lentamente hasta alcanzar una presión en que los nanotubos se mantengan estables. Repetimos este proceso cinco veces.

Después de lograr el vacío requerido (c.a 2×10^{-3} Torr) para nuestra muestra, ajustamos la fuente de voltaje que alimenta la manta calefactora a 40V para que la temperatura ascienda gradualmente hasta los 80°C. Después se disminuye el voltaje a 30V para que se establezca una tendencia en el aumento de temperatura y se estabilice en los 120°C. Desde el momento en el que se alcanza esta temperatura y el vacío se torna constante alrededor de 2×10^{-3} Torr, dejamos al sistema durante una hora para que el proceso de deshumidificación quede completado.

Obtenidos los NTCPM deshumidificados, se colocan 30µg en las ampollas y se les agregó el reactivo. Se decidió utilizar 30 y 50µl de cada reactivo, estas cantidades consideran el hecho de que las ampollas tiene un volumen entre 2.5 y 3ml.

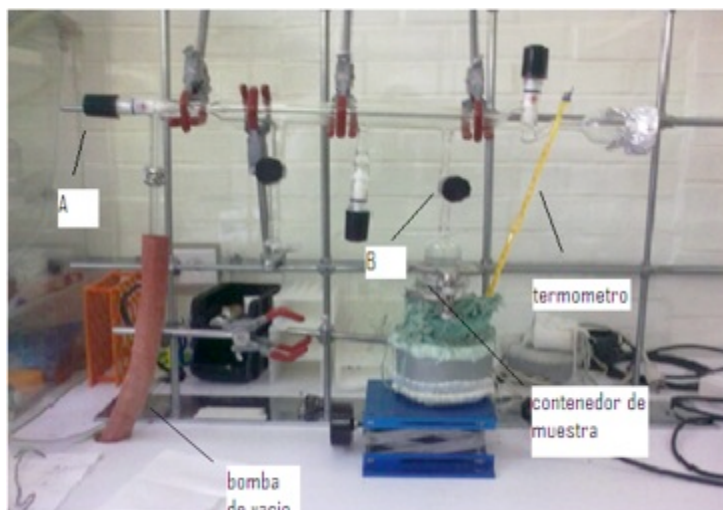


Figura. 3.7. Sistema de línea de vacío utilizado para deshumidificación de muestras, a) válvulas A y B, b) manguera de bomba de vacío, c) termómetro, d) contenedor de muestra.

3.1.1 Elaboración de ampollas.

Teniendo los tubos con la mezcla de NTCPM y reactivo, se sellan las ampollas de la siguiente manera:

- Se colocan los tubos en nitrógeno líquido cuidando sólo sumergir la parte de ampollita que contiene la mezcla.
- Después de que las ampollitas llegan a la temperatura del N líquido, se conectan los tubos a vacío y se prenden las bombas, para desgasificar las muestras.

- Para el proceso de sellado se colocan los tubos en un recipiente de agua a temperatura cercana a 1°C.
- Se sellan las ampolletas utilizando un soplete, el soplete se dirige hacia el cuerpo de la ampolleta cuidando que se encuentre a 5cm de la base para conseguir un volumen interno controlado. Se toma en consideración que la flama debe estar lejos del fondo de la ampolleta, en donde se encuentran los reactivos, con el fin de que la temperatura de sellado no provoque reacciones no controladas (Figura 3.8).

3.1.2. Radiación de muestras.

Análisis preliminares de radiación de microondas en vacío, muestran que los nanotubos de carbono presentan cambios significativos a partir de 50s de radiación. Con esta información se determinó que los tiempos que se utilizarían serían 50, 100, 200 y 300s, también se observó que para tiempos mayores las ampolletas colapsan y se pueden dañar gravemente a los nanotubos [97].

Las ampolletas elaboradas fueron montadas sobre una base de teflón dentro del microondas (Figura 3.9.a)). Esta base permite que las ampolletas permanezcan horizontales para que los productos se encuentren distribuidos a todo lo largo de la ampolleta y que debido a la radiación no calienten una zona específica de esta. Con esto se evita que la ampolleta tenga un punto caliente y pueda colapsar debido a la temperatura.



Figura 3.8. Imagen muestra de la ampolleta.



Figura 3.9. a) ampolleta colocada en base de teflón; b) muestra colocada dentro del horno.

3.2. DESCRIPCIÓN DEL FENÓMENO DURANTE LA RADIACIÓN DE MICROONDAS.

Las muestras se calientan debido a la radiación emitida, lo que provoca que se formen vapores de los disolventes, induciendo una presión interna en la ampolla y esto ejerce presión sobre los productos de c.a. 2×10^{-3} Torr.

Por otro lado, sabemos que los NTCPM pueden comportarse como metálicos, esto indica que existe una cantidad de electrones en la superficie de los nanotubos, quienes reciben energía de las microondas provocando corrientes sobre esta. Una primer consecuencia es el calentamiento local de la muestra (temperatura de reacción), esto da como resultado que se tenga una atmosfera de los disolventes en fase de gas (material reactante disponible). Al tomar en cuenta la literatura [97], se menciona que la radiación de microondas puede provocar una abrupta evaporación de la partícula metálica catalítica o el rompimiento de los nanotubos en las tapas o en el cuerpo, donde generalmente se encuentran los defectos, induciendo a la (generación de enlaces). Considerando los factores antes descritos, se puede suponer que el control del tiempo de reacción nos dará las condiciones de funcionalización adecuadas para lograr funcionalizar los nanotubos.

Otro fenómeno que se observó durante el proceso de radiación, fue el fenómeno de emisión de destellos de luz. Estos destellos pueden deberse a transformaciones químicas de los nanotubos; por ejemplo, a descomposiciones de partículas catalíticas residuales, re-arreglos en los nanotubos como las terminaciones, paredes externas o defectos, así como a emisiones de luz inducidas por campos eléctricos que no alteran la estructura de los nanotubos.

3.3. PRODUCTOS OBTENIDOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LOS DIFERENTES ANÁLISIS.

Las reacciones que se realizaron fueron con Agua, Benceno y n-Heptano con los tiempos de radiación arriba mencionados.

En primer lugar se realizaron análisis por espectroscopía RAMAN e IR. Para el análisis RAMAN no se requiere una preparación de las muestras, dado que la técnica permite el uso de un microscopio para dirigir el haz de excitación directamente sobre un aglomerado del material obtenido. Sin embargo, para infrarrojo se deben de formar pastillas para el análisis.

3.3.1. Método de elaboración de pastillas.

Para la elaboración de las pastillas se mezcla 0.5mg de la muestra a analizar y 100mg de KBr, se realiza esta mezcla, de tal forma que el KBr sirva como matriz para nuestra muestra. Esta mezcla se coloca dentro del pastillero (Figura 3.10a)), el cual es colocado en una prensa hidráulica (Figura

3.10 b)), ejerciendo primero una presión de 1000psi (pounds per square inch por sus siglas en inglés) durante 40s y después aplicando una presión de 3000psi durante 1min 40s.

Las pastillas obtenidas se colocan en un deshumidificador que preserve nuestra muestra libre de humedad hasta el momento del análisis.

3.3.2. Muestras para TEM y SEM.

Para las muestras de microscopía SEM no se necesita preparación previa, sólo se toma una pequeña cantidad de la muestra y se deposita en el microscopio. Para las pruebas de microscopía TEM tampoco se necesita mayor preparación, se toma una pequeña cantidad de las muestras de solubilidad y se depositan en la correspondiente rejilla para TEM.

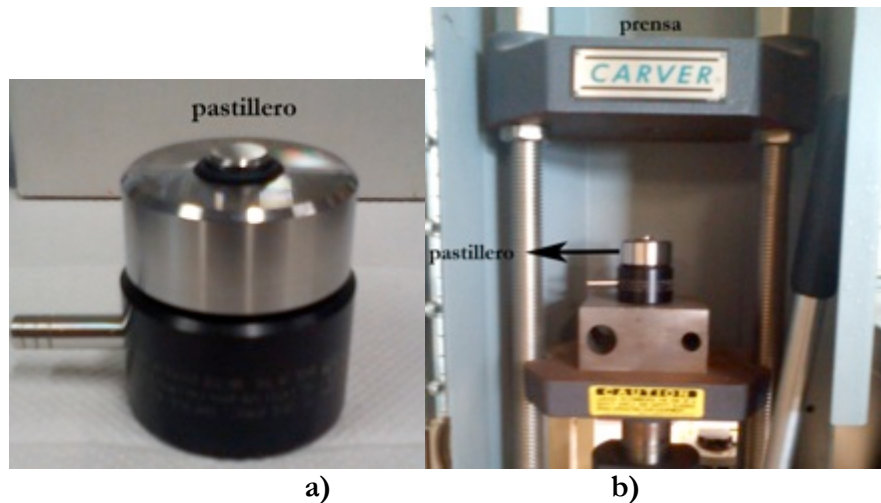


Figura 3.10. a) pastillero marca; b) prensa marca CARVER .

CAPÍTULO 4. Análisis y discusión de resultados.

4.1 ESPECTROSCOPIA IR.

n-Heptano 30 μ l.

En la Figura 4.1. se muestran los espectros IR de las muestras a las cuales se les añadieron 30 μ l de heptano sometidos a distintos tiempos de radiación (50, 100, 200, 300s); analizando las diferencias de intensidades entre las muestras y la referencia de heptano, tenemos que el espectro de la referencia muestra una mayor intensidad de 1.38a.u con respecto a las muestras irradiadas, debido a que la referencia consta de n-heptano puro. En el mismo espectro se aprecia que la muestra que presenta una mayor intensidad es la irradiada por 50s, indicando que este tiempo de radiación es el óptimo. Si aumentamos los tiempos de irradiación, lo que vemos es una disminución en la intensidad de los espectros, que podría deberse a la pérdida de n-heptano por el sobrecalentamiento debido a la radiación.

Los espectros se normalizaron con respecto a la banda 1633 cm^{-1} para poder hacer una comparación entre ellas basándonos en la relación de intensidades y bandas. En la Figura 4.2, lo primero que se distingue es un adelgazamiento de bandas, que puede ser debido a que las moléculas se encuentran más dispersas, es decir con mayor libertad en sus modos de vibración, lo cual también puede estar relacionado con una disminución de la cantidad de material reaccionado con los nanotubos.

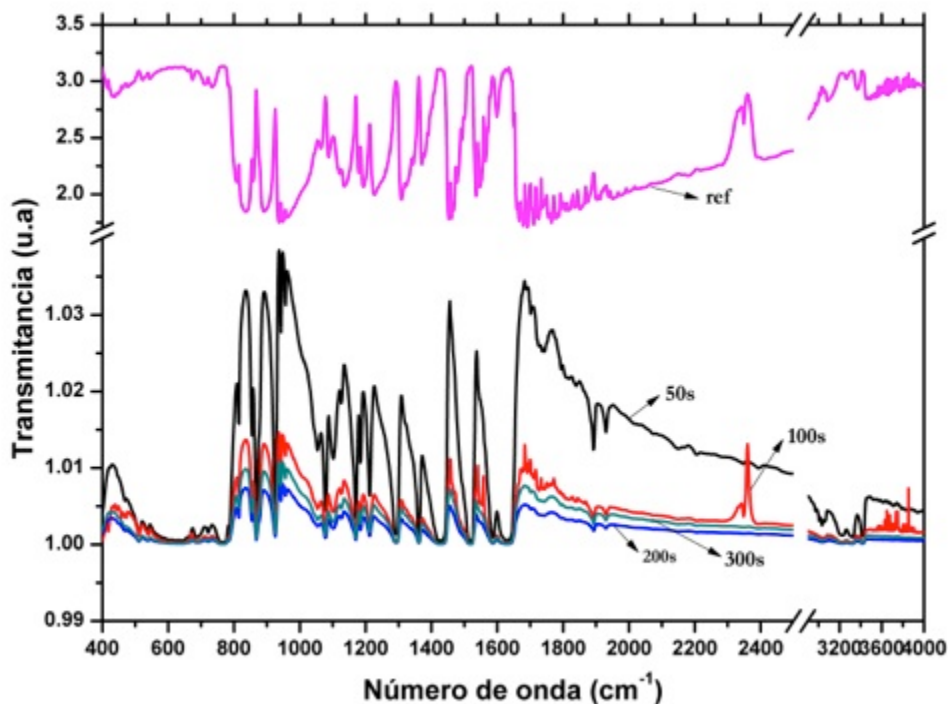


Figura 4.1. Espectros IR sin normalizar de NTCPM con 30 μ l de n-heptano, y referencia sin normalizar de n-heptano.

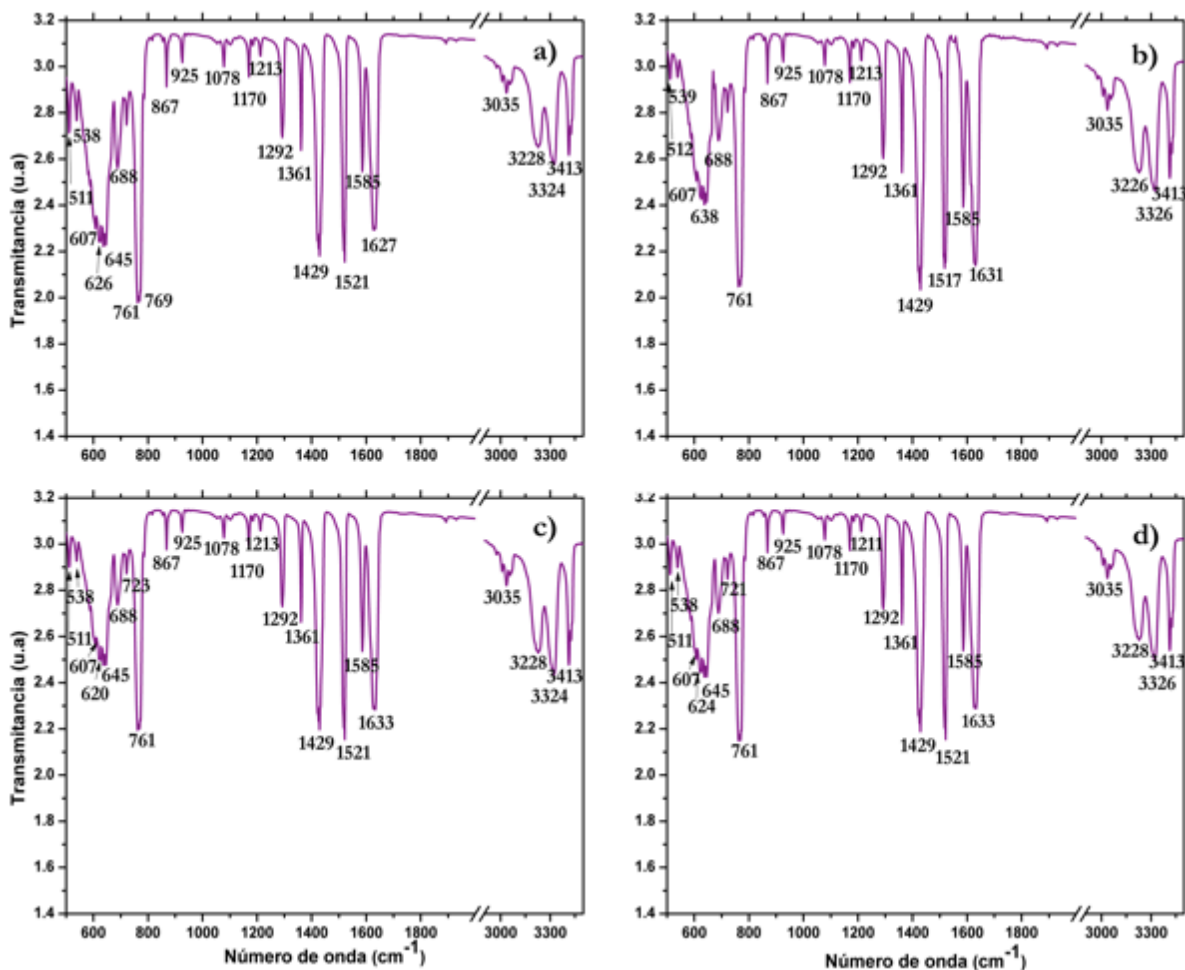


Figura. 4.2. Espectros IR normalizados de NTCPM con 30μl de n-heptano y tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 200s, d) 300s.

Por un lado tenemos que en la banda 1627cm⁻¹ se puede apreciar un corrimiento de 6 cm⁻¹ con respecto a los espectros de 200s y 300s (1633cm⁻¹), por otro lado tenemos que para el espectro de 100s la banda localizada en 638cm⁻¹ presenta un corrimiento de 6cm⁻¹ con respecto a los espectros de 200 y 300s (645cm⁻¹). Los corrimientos pueden significar una adición de otras moléculas por parte del n-heptano, debido a que se encuentran en el rango de 6cm⁻¹, estas adiciones pueden ser debidas a interacciones de tipo van der Waals.

4.1.2. n-Heptano 50μl.

En la Figura 4.3., se muestran los espectros a los cuales se añadieron 50μl de heptano sometidos a distintos tiempos de radiación. Para esta cantidad de reactante se tiene, una vez más, que el espectro con mayor intensidad es el de 200s (con una intensidad de 0.03u.a.). Se puede suponer que una mayor cantidad de reactante indujo una mayor densidad del material evaporado generando una nube, como consecuencia hubo una mayor absorción de microondas, por lo que fue necesario un mayor tiempo de reacción para generar la desorción del heptano en los NTCPM.

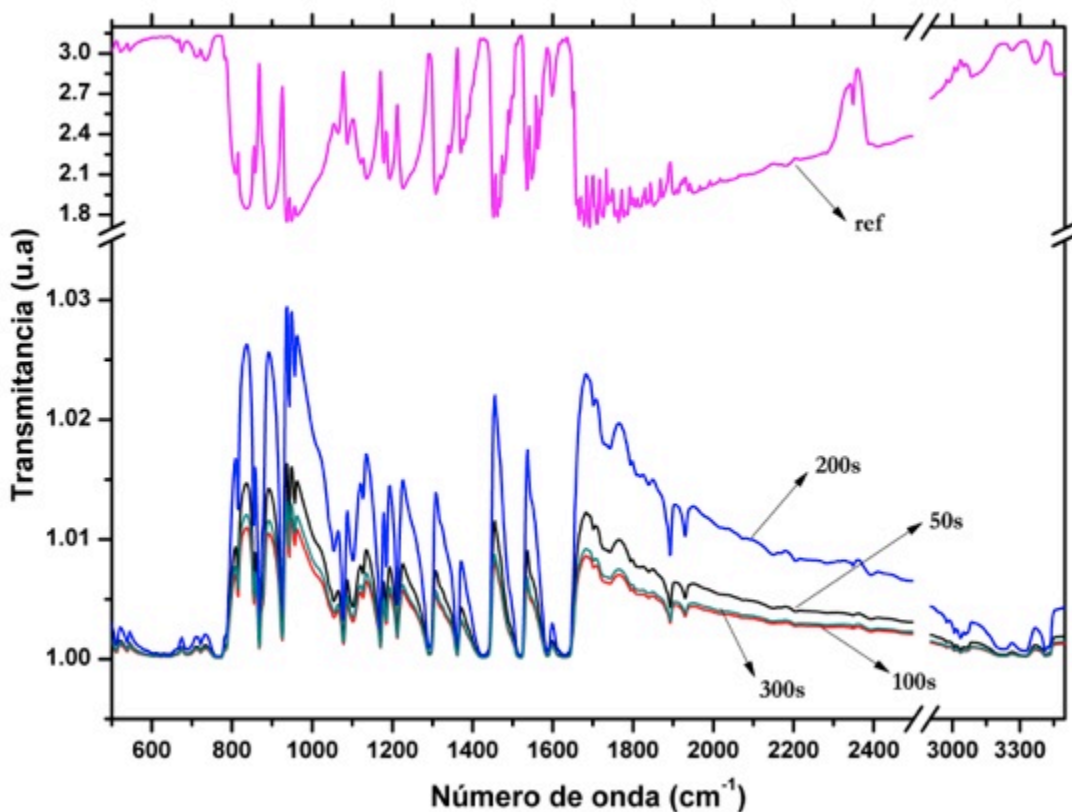


Figura. 4.3. Espectros IR sin normalizar de NTCPM con 50 μ l de n-heptano, y referencia sin normalizar de n-heptano.

Del análisis de bandas e intensidades entre espectros tenemos que en la Figura 4.4, no se presentan cambios significativos en la intensidad de bandas. Todos los espectros muestran las mismas bandas, así como solo se muestra un corrimiento no significativo de 2 cm^{-1} en las muestras de 50 y 100s en la banda de 3226cm^{-1} con respecto a las muestras de 200s y 300s (3224cm^{-1}), lo único que se puede apreciar visiblemente es de nuevo el adelgazamiento de bandas, lo cual como se mencionó anteriormente, puede ser a que encontramos moléculas más dispersas lo que permite mayores grados libertad de los modos de vibración.

Debido a que para 30 μ l como para 50 μ l de n-heptano se obtuvieron las mismas bandas, hemos de caracterizar solamente a aquellas bandas que muestran una mayor intensidad en la mayoría de nuestros espectros.

761 cm^{-1} enlaces tipo C–H.

1429- 1633 cm^{-1} enlaces tipo C=O, C=C.

3035- 3228 cm^{-1} enlaces tipo O–H con enlace de hidrógeno, H₂O agua de cristalización.

3326- 3413 cm^{-1} enlaces tipo H₂O agua de cristalización.

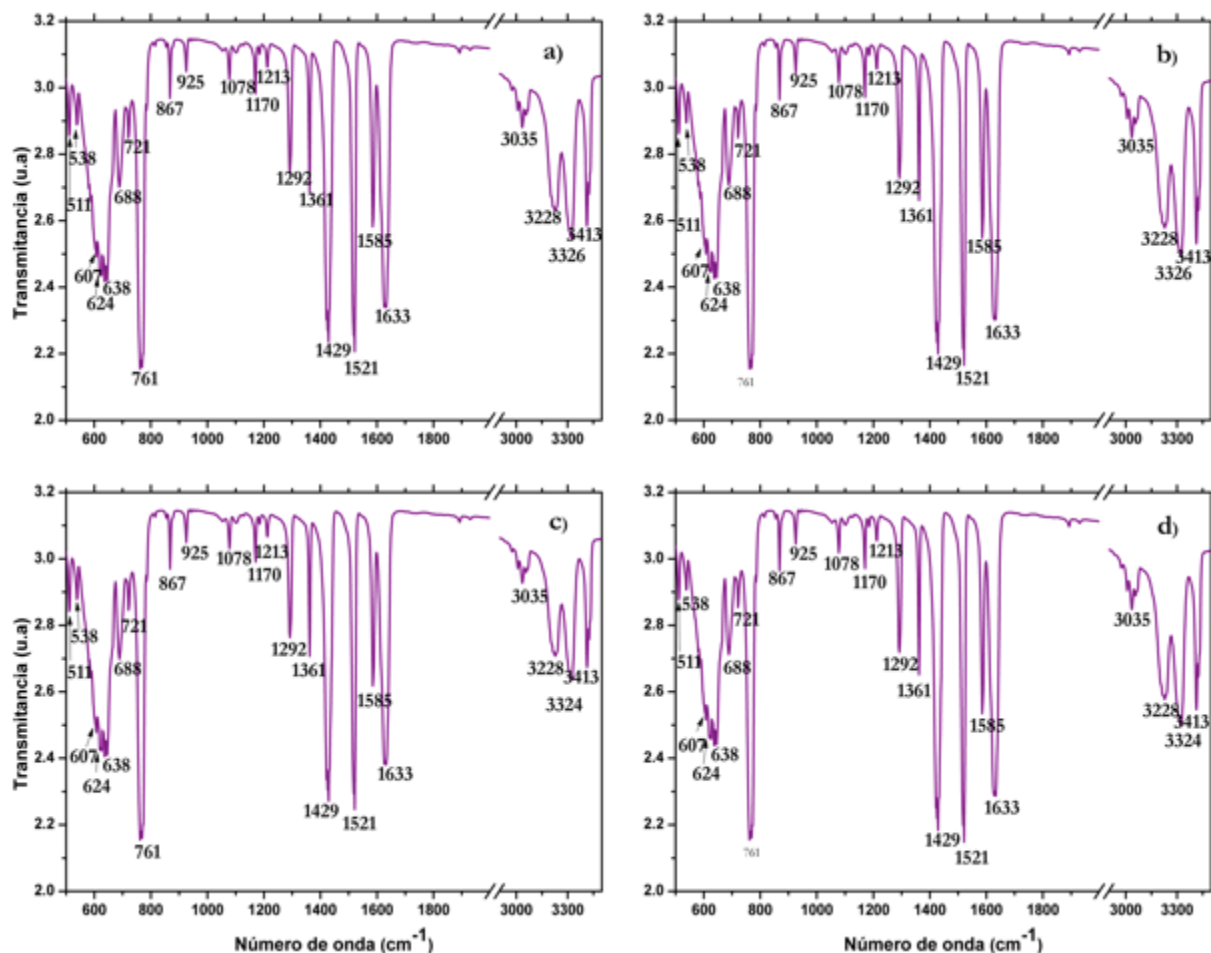


Figura. 4.4. Espectros IR de NTCPM con 50 μl de n-heptano con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 200s, d) 300s.

4.1.3. Agua 30 μl.

En la Figura 4.5, se muestran los espectros de las muestras sometidas a distintos tiempos de radiación (en este caso como fueron las primeras muestras se sometieron a 50, 100, 150, 200, 250s) a las que se les añadió 30 μl de agua junto con nuestra referencia (nanotubos de carbono prístinos). Dadas las condiciones de nuestro espectro, no se puede hacer un análisis directo de intensidades, ya que las pocas bandas que se aprecian se encuentran en menor intensidad que la fluorescencia de las muestras. La mayor característica es la aparición de una banda en 2340 cm⁻¹ relacionada con las vibraciones C-C, sugiriendo una mayor reacción con los vapores.

Nuevamente, para el análisis de bandas los espectros se normalizaron a una banda en 1554 cm⁻¹ para hacer la comparación entre estos. En la Figura 4.6, primero podemos apreciar que en todos los espectros se encuentran las mismas bandas; sin embargo, hay seis bandas muy marcadas para cada espectro, las cuales varían de intensidad según el tiempo de irradiación, y también muestran definición o formación de más bandas dentro de estas. Las bandas principales que muestran los espectros son alrededor de 617, 1058, 1170, 1554, 2340, y 2360 cm⁻¹.

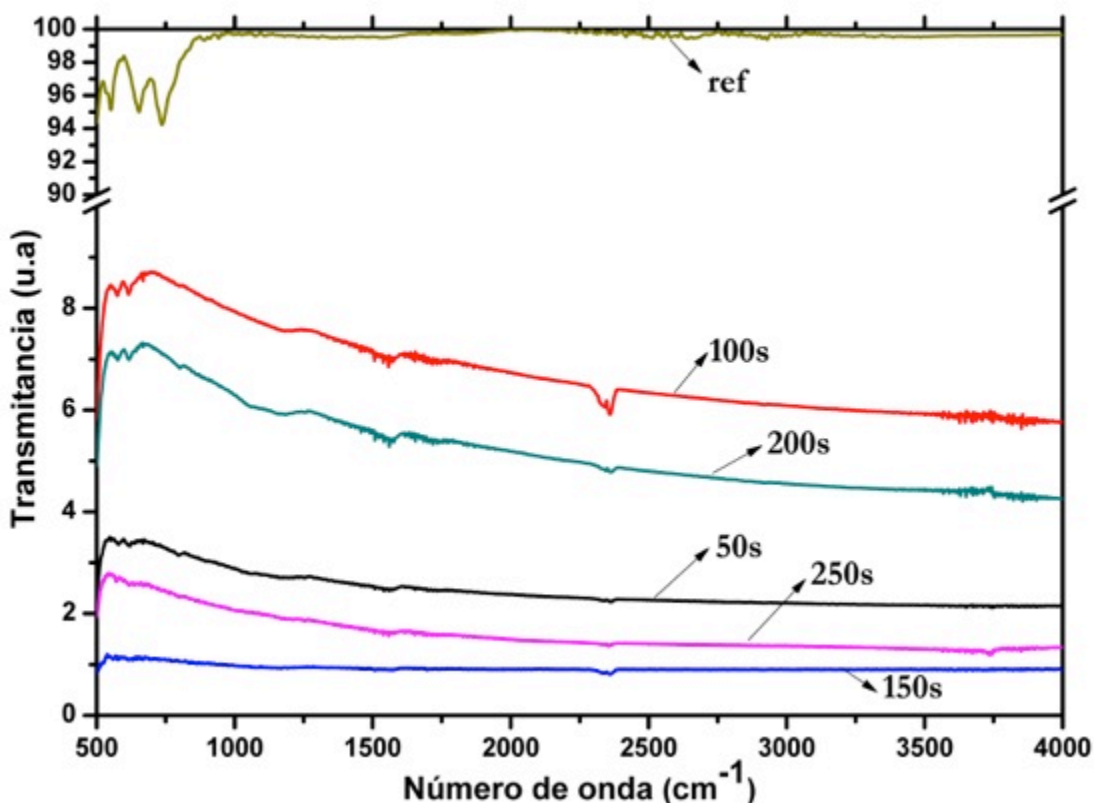


Figura. 4.5. Espectros IR sin normalizar de NTCPM con 30 μ l de agua, y referencia sin normaliozar de NTC prístinos.

Para la muestra de 50s (Figura 4.6a)) observamos que las bandas en 1056 y 1162 cm^{-1} presentan corrimientos de 2 cm^{-1} y de 8 cm^{-1} respectivamente. Para la primera banda 1056 cm^{-1} el corrimiento no es significativo; sin embargo para la segunda banda 1162 cm^{-1} el corrimiento puede estar indicando enlaces de tipo van de Waals. Otra particularidad es que para este espectro las dos bandas, se encuentran muy marcadas, sin embargo para los demás espectros se presentan adelgazamientos o ensanchamientos de estas bandas, así como la definición de más bandas o la desaparición de unas de ellas 3669, 3733 cm^{-1} .

Para la muestra de 100s (Figura 4.6b)), tenemos un incremento de intensidad para la banda 617 cm^{-1} , en este espectro la banda 1058 cm^{-1} desaparece y solamente queda la ubicada 1176 cm^{-1} que muestra un corrimiento de 6 cm^{-1} nuevamente, lo que nos puede indicar la presencia de enlaces tipo van der Waals. La banda localizada en 1554 cm^{-1} no presenta corrimientos; sin embargo, se aprecia la aparición de dos nuevas bandas en 1506, 1537 cm^{-1} , mostrando que las moléculas están teniendo el suficiente espacio para poder vibrar en su modo de vibración. Las situadas en 2339, 2360 cm^{-1} , no muestran corrimientos significativos sin embargo, presentan un aumento en la intensidad distintiva con respecto a los demás espectros, lo que puede significar mayor número moléculas vibrando.

Para la muestra de 150s (Figura 4.6c)) las bandas en 1074 y 1168 cm^{-1} , muestran la formación de mas bandas. La primera muestra un corrimiento de 16 cm^{-1} , lo que puede revelar enlaces de tipo covalente. La localizada de 1573 cm^{-1} muestra un corrimiento de 19 cm^{-1} indicando enlaces de tipo

covalente, mientras que en 1058cm^{-1} aparece una nueva, de lo que suponemos, que las moléculas tienen mayor libertad de vibrar en esa frecuencia.

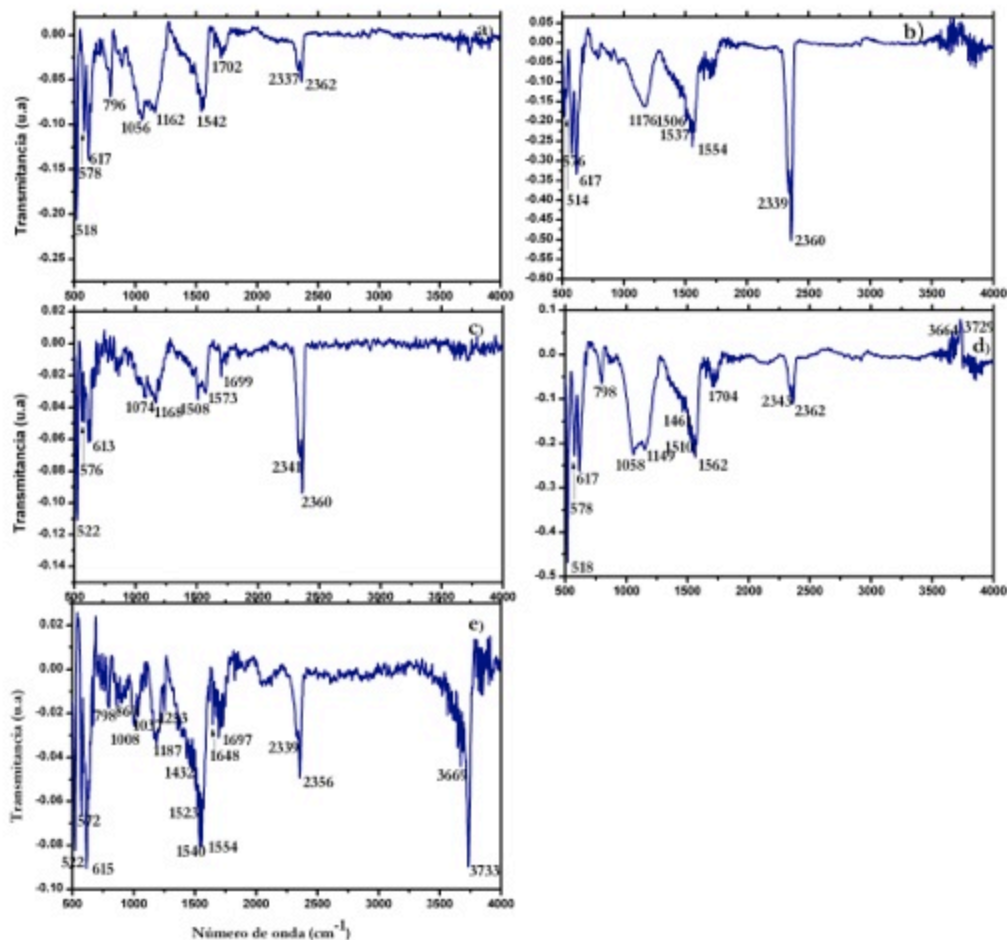


Figura. 4.6. Espectros IR normalizados de NTCPM con $30\mu\text{l}$ de agua con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 150s, d) 200s, e) 250s.

Con el espectro de 200s (Figura 4.6d)) las bandas en 617 , 1058 y 1149cm^{-1} aumentan de intensidad. Mientras que la ubicada en 1149cm^{-1} muestra un corrimiento de 10cm^{-1} , este corrimiento podría exponer enlaces tipo covalente; para la banda de 1562cm^{-1} también se aprecia un corrimiento de 8cm^{-1} , el corrimiento puede revelar enlaces tipo van der Waals. Por otro lado, tenemos que las localizadas en 2343 y 2362cm^{-1} disminuyen drásticamente de intensidad con respecto a los demás espectros, marcando una disminución de las moléculas que vibran en esta frecuencia.

En el espectro de 250s (Figura 4.6e)) la banda 615cm^{-1} aumenta de intensidad, así como las que se encuentran en 1540 y 1554cm^{-1} , la localizada en 1058cm^{-1} desaparece y mientras que la situada en 1187cm^{-1} muestra un corrimiento de 17cm^{-1} .

4.1.4. Agua 50 μ l.

Al igual que las muestras de 30 μ l se tienen tiempos de irradiación de 50, 100, 150, 200, 250s. En la (Figura 4.7.) se visualizan los espectros de NTCPM con 50 μ l de agua y nuestra referencia IR de NTCPM prístinos (sin normalizar). Estos espectros exhiben las intensidades obtenidas directamente del equipo bajo las mismas condiciones. Manifestando la fluorescencia característica de los NTC, sin embargo, se puede recalcar que el espectro con radiación de microondas durante 150s presenta la mayor intensidad relativa de las bandas de interés asociadas a los grupos funcionales relacionados al agua y al contenido de humedad de las muestras.

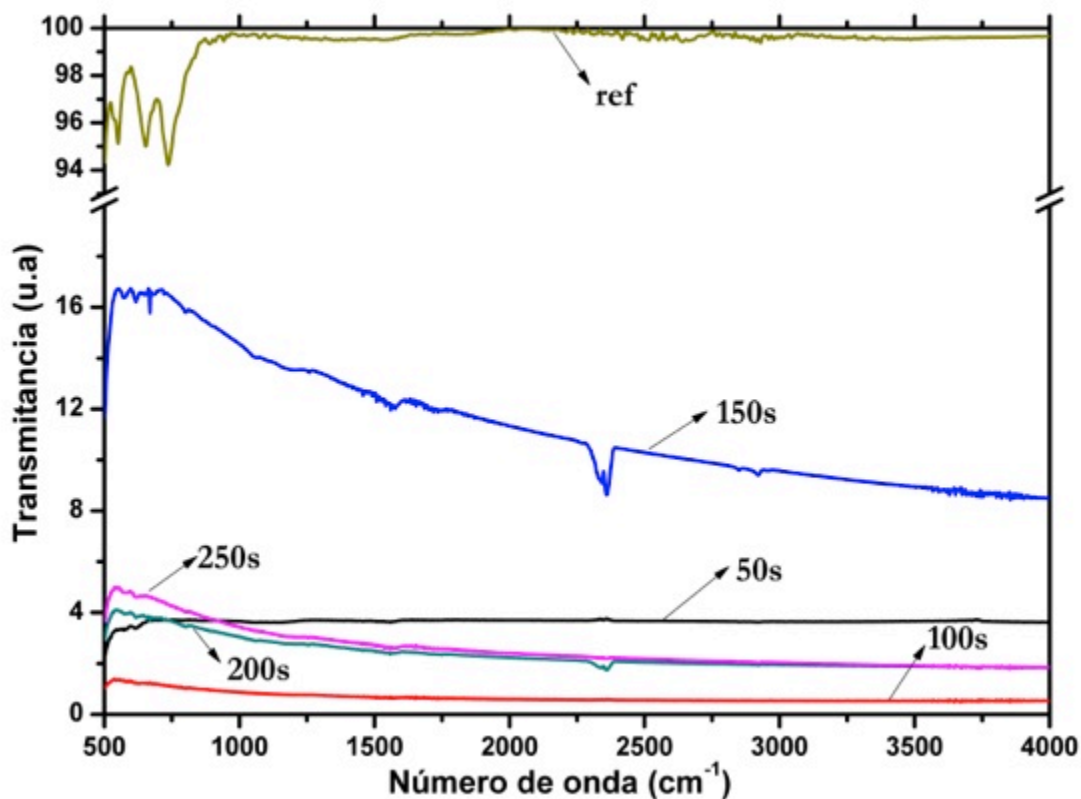


Figura. 4.7. Espectros IR sin normalizar de NTCPM con 50 μ l de agua, y referencia sin normalizar de NTC prístinos.

Para el análisis individual de bandas e intensidades de nuestros espectros, las bandas que se presentan en la mayoría de nuestros espectros (Figura 4.8.), son 574, 617, 1164, 1554, 2339, 2360, 2848, 2919 cm^{-1} . En el espectro de 50s (Figura 4.8a)) las bandas de 584, 615 cm^{-1} son las que revelan mayor intensidad, en la primera se aprecia un corrimiento significativo de 10 cm^{-1} . Aparecen las localizadas en de 1062 y 1110, 1139 cm^{-1} ; mientras que la ubicada en 1164 cm^{-1} desaparece; las situadas en 2337, 2360 cm^{-1} , se invierten, indicando que hay pérdida de las moléculas que estén vibrando en estas frecuencias. La localizada en 1854 cm^{-1} exhibe un corrimiento de 6 cm^{-1} , mientras que la banda en 1917 cm^{-1} no expone corrimiento significativo, estas son las de menor intensidad en nuestro espectro, sin embargo veremos más adelante que para distintos tiempos de irradiación se destacan con mayor intensidad.

Para el espectro de 100s (Figura 4.8b)), aparecen las ubicadas en 622cm^{-1} (que presenta un corrimiento de 5 cm^{-1}), por otro lado para las situadas en 1164 y 1554cm^{-1} (no se aprecian corrimientos), y la que se encuentra en 2366cm^{-1} se invierte y exhibe corrimiento de 6cm^{-1} .

El espectro de 150s (Figura 4.8c)) tiene la mayor intensidad de bandas. Aparecen las ubicadas en 574 , 617cm^{-1} , las cuales no muestran corrimientos, y la situada en 1564cm^{-1} , presenta una intensidad relevante y corrimiento de 10cm^{-1} .

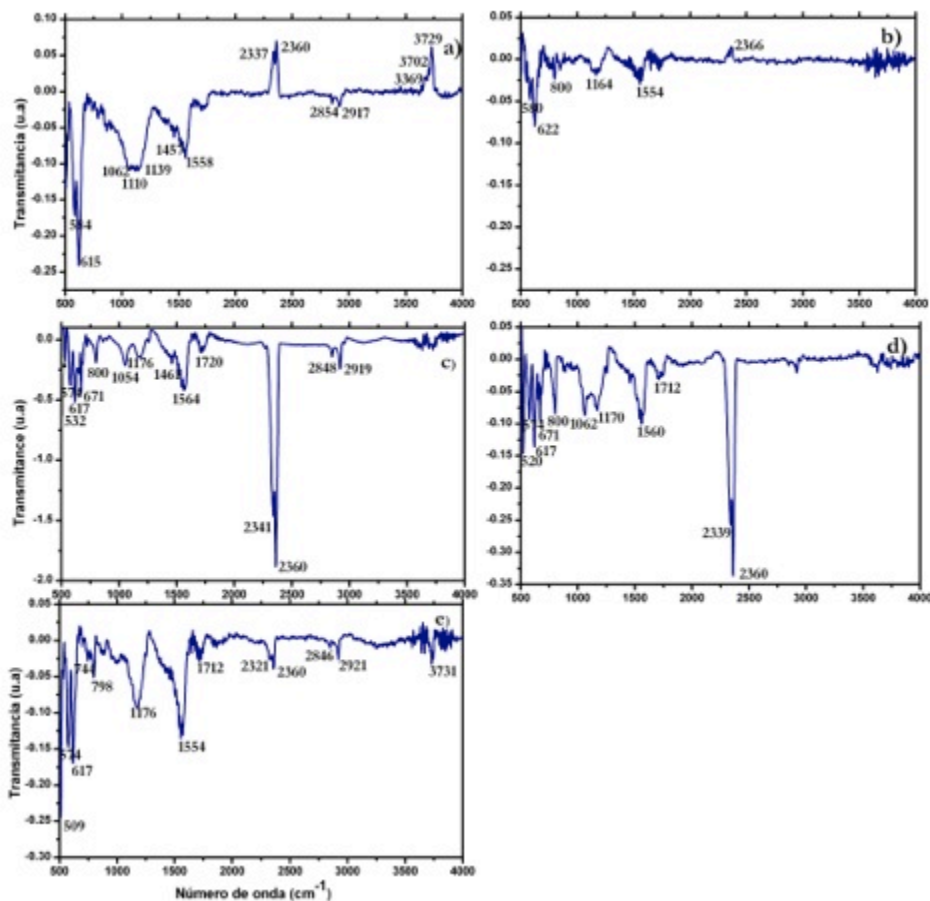


Figura. 4.8. Espectros IR normalizados de NTCPM con $50\mu\text{l}$ de agua con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 150s, d) 200s, e) 250

En el espectro de 200s (Figura 4.8d)), la banda 1170cm^{-1} y 1560cm^{-1} exhiben un corrimiento de 6cm^{-1} . Asimismo las situadas en 2339 , 2360cm^{-1} nuevamente son las de mayor intensidad, no mostrando corrimientos.

Por último para el espectro de 250s (Figura 4.8e)), la banda en 1176cm^{-1} presenta un corrimiento de 12cm^{-1} , mientras que las localizadas en 2321 y 2360cm^{-1} disminuyen significativamente de intensidad, la primera mostrando un corrimiento de 19cm^{-1} .

574 - 617cm^{-1} enlaces del tipo C–H (aromáticos).
 1058cm^{-1} enlaces del tipo C–O.

1164- 1170 cm^{-1} enlaces del tipo C–C.
1554 cm^{-1} enlaces tipo C=C, C=O.
2339, 2360 cm^{-1} estas bandas son características de enlaces triples del tipo C–C.
2848, 2919 cm^{-1} corresponden a enlaces simples del tipo O–H, C–H.

4.1.5. Benceno 30 μl .

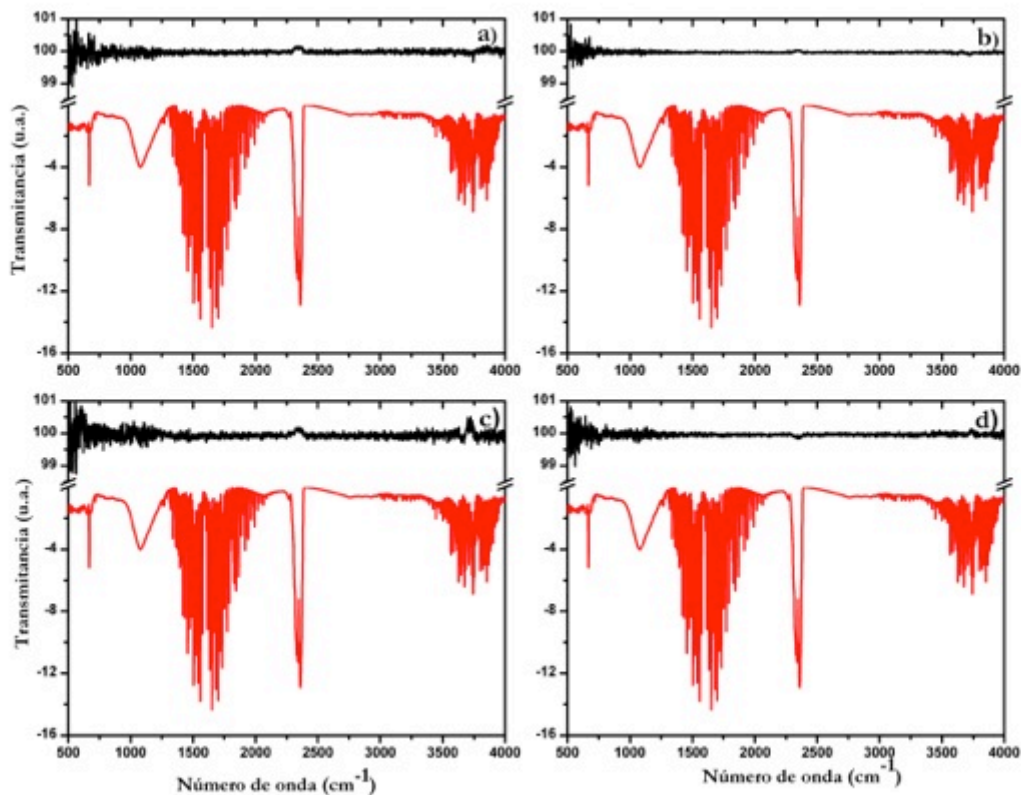


Figura. 4.9. Espectros IR de NTCPM con 30 μl de Benceno con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 200s, d) 300s.

Las muestras en la Figura 4.9. presentan mucho ruido, esto se visualiza en un grupo de bandas específico al principio y al final de los espectros, el primer grupo correspondiente a 1340-1992 cm^{-1} , y el segundo grupo en 3565-3942 cm^{-1} . Por otro lado sólo se perciben cuatro bandas importantes en todos nuestros espectros las que no presentan corrimientos significativos, estas son 668, 1078, 2340 y 2360 cm^{-1} .

4.1.6. Benceno 50 μl .

Para el análisis individual de nuestros NTCPM con benceno 50 μl tenemos, que análogamente a nuestras muestras de 30 μl , en la Figura 4.10, los espectros presentan mucho ruido y

aparecen las mismas cuatro bandas (no se presenta el espectro de 200s debido a que la ampollita estalló y se perdió todo el material). Como en los espectros anteriores, se pueden apreciar dos grupos de bandas que indican ruido en las regiones de $1139\text{-}1992\text{cm}^{-1}$ y $3565\text{-}3594\text{cm}^{-1}$.

668cm^{-1} enlaces del tipo C–H del grupo funcional alquenos y aromáticos

1078cm^{-1} enlaces simples del tipo C–C.

$2340\text{-}2360\text{cm}^{-1}$ estas bandas son características de enlaces triples del tipo C–C.

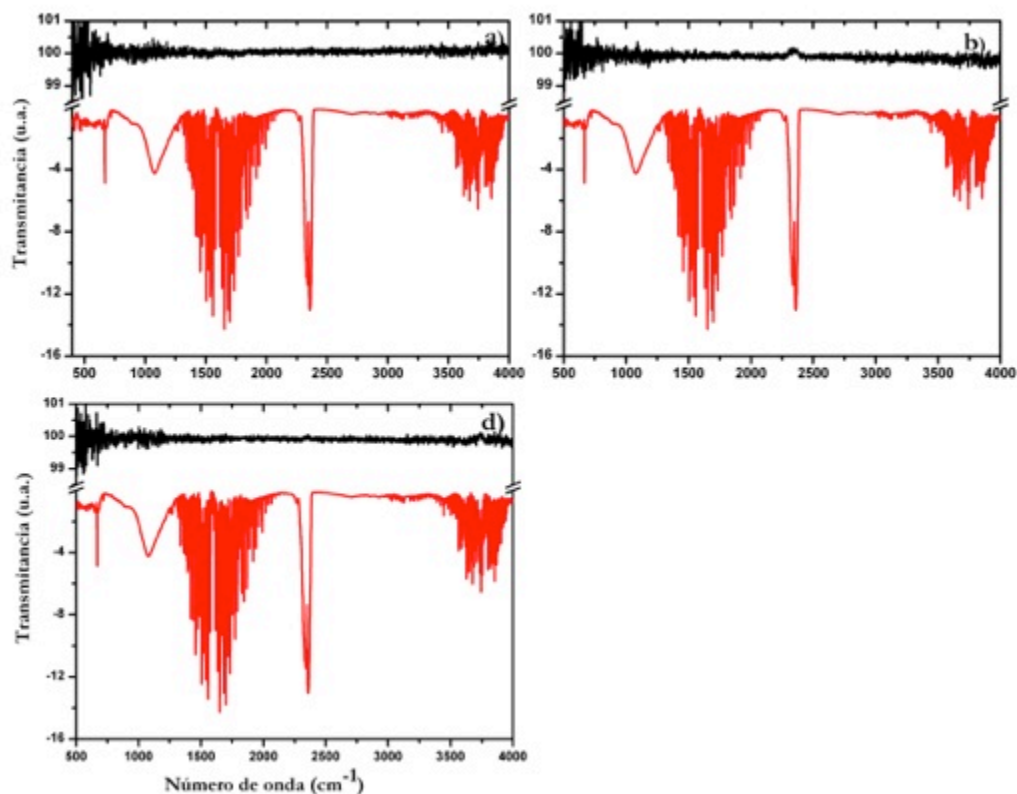


Figura. 4.10. Espectros IR de NTCPM con 50 µl de benceno con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, d) 300s.

4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Para todos los casos se normalizaron los espectros a la banda D, con el fin de poder comparar intensidades relativas entre los espectros. La referencia de los nanotubos prístinos (línea punteada (Figuras 4.11-4.16), presenta las bandas D y G muy bien definidas, a partir de esto, la discusión sobre los cambios en los espectros se realizará considerando sólo los cambios apreciables en dichas bandas. En el mismo sentido, en todos los espectros la línea sólida corresponde al espectro de los nanotubos tratados.

n-Heptano 30 μ l

Tenemos diferentes muestras debido a los diferentes tiempos de irradiación a las que fueron sometidas. La banda G presenta una intensidad relativa de 0.91u.a, lo cual nos indica una relación entre dichas bandas para las muestras prístinas.

Para la muestra de 50s (Figura 4.11.a), la banda D presenta un desdoblamiento y aparecen otras bandas 1344, 1357 cm^{-1} , para la banda G vemos el mismo fenómeno aparecen nuevas bandas en (1581, 1593, 1602, y 1616 cm^{-1}) y se observa un ensanchamiento, mientras que la banda G' (correspondiente al 2700 cm^{-1} , valor reportado en la literatura) es la única que se mantiene definida.

Para el espectro de 100s (Figura 4.11.b) podemos ver que la intensidad de la banda G aumenta, esto nos indica una posible disminución de defectos y aumento en las hibridaciones del tipo sp^2 , y también presenta un ligero ensanchamiento. Nuevamente hay un desdoblamiento en la banda D (1344, 1357 cm^{-1}), mientras que en la banda G aparecen tres nuevas sub-bandas en (1583, 1595, 1608 cm^{-1}), la banda G' muestra un aumento en su intensidad con respecto a la referencia y a la muestra anterior con una intensidad relativa de 0.69u.a.

En el espectro de 200s (Figura 4.11.c) las intensidades de las bandas no cambian, sin embargo, todas las bandas presentan desdoblamientos: la banda D en 1330 y 1344 cm^{-1} , la banda G en 1585, 1595, 1602 y 1616 cm^{-1} , por último la banda G' en 2684 y 2711 cm^{-1} .

Por último, para el espectro de 300s (Figura 4.11.d) tenemos que las intensidades de las bandas D y G se mantienen sin cambios. La banda D muestra aparición de nuevas bandas en (1344 y 1355 cm^{-1}), mientras que en la banda G desaparecen dos y quedan las localizadas en 1595 y 1604 cm^{-1} . Con respecto a la banda G' se observa una disminución en su intensidad y un adelgazamiento.

En general el tratamiento de las muestras exhiben grafitización o disminución de defectos, que esto se puede ver con el aumento de la intensidad relativa de la banda G. Las sub-bandas que aparecen sobre las bandas D pueden estar relacionadas a nuevos enlaces sp^3 entre carbonos del nanotubo con moléculas del reactivo.

n-Heptano 50 μ l.

Para el espectro de 50s (Figura 4.12.a) vemos aparición de bandas en 1340 y 1357 cm^{-1} , mientras que la banda G solo tiene dos bandas (1573 y 1581 cm^{-1}), siendo estos los únicos cambios significativos de esta muestra.

Para el espectro de 100s (Figura 4.12.b) se ve claramente una disminución en la intensidad de la banda G y desaparecen dos bandas, quedando las localizadas en (1593 y 1606 cm^{-1}). Aparecen dos sub-bandas (1346 y 1355 cm^{-1}) para la banda D. Con respecto a la banda G' se aprecia que disminuye su intensidad, y aparecen tres sub-bandas (2686, 2696 y 2715 cm^{-1}).

Para el espectro de 200s (Figura 4.12.c) se aprecia una disminución en la intensidad de la banda G y aparecen en ella cuatro sub-bandas (1587, 1595, 1606 y 1616 cm^{-1}), mientras que la banda

D presenta dos sub-bandas (1344 y 1352 cm^{-1}), al igual que la banda G', con sub-bandas en (2678, 2694 y 2701 cm^{-1}).

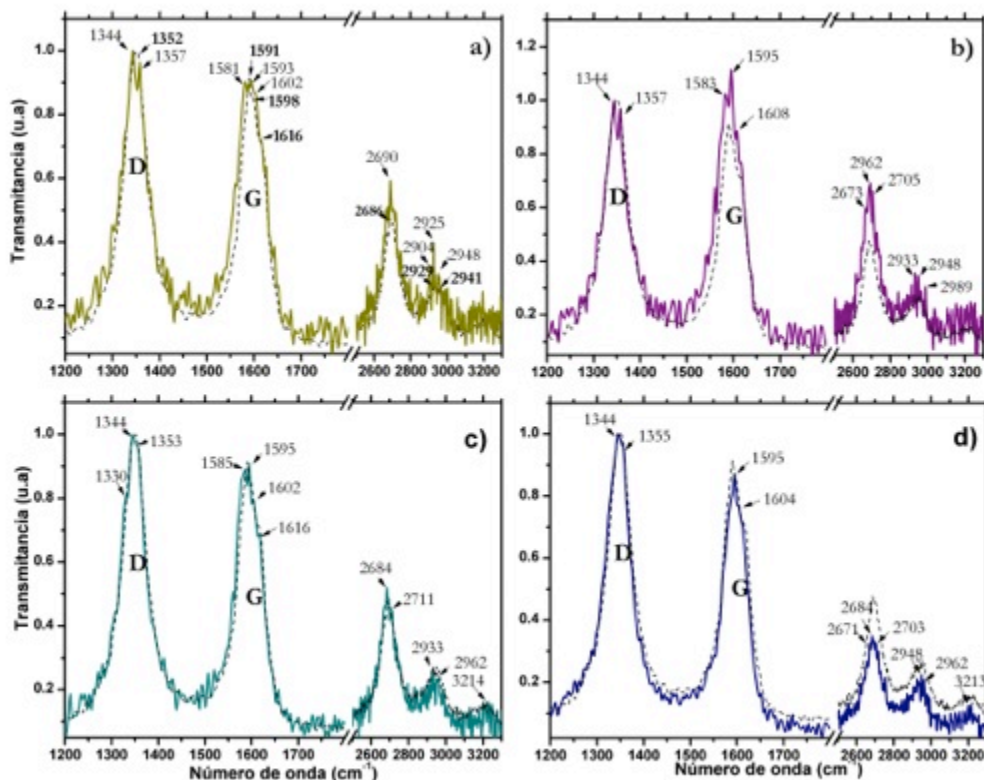


Figura. 4.11. Espectros RAMAN de NTCPM con 30 μl de n-heptano con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 200s, d) 300s.

Por último, para el espectro de 300s (Figura 4.12.d), las bandas no varían de intensidad con respecto a la referencia, sin embargo, se aprecia que en la banda D aparecen dos nuevas sub-bandas (1344 y 1355 cm^{-1}). En la banda G aparecen sub-bandas localizadas en (1577, 1595 y 1606 cm^{-1}), mientras que para la banda G' (2671, 2694 y 2713 cm^{-1}).

Con este análisis se puede suponer que los cambios en las muestras tratadas son menores, aunque existentes, comparados con las muestras de 30 μl , indicando una menor reacción de los nanotubos con el reactante; lo anterior puede deberse a que el incremento en la cantidad del reactante aumento la densidad del vapor de heptano dentro de la ampollita, apantallando la radiación de microondas y disminuyendo la interacción sobre los nanotubos.

Agua 30 μl

Para el espectro de 50s (Figura 4.13.a) hay un aumento en la intensidad de la banda G haciéndola mayor que la banda D, lo cual nos lleva a pensar que la muestra presenta menos defectos

y también más hibridaciones del tipo sp^2 ; la banda D presenta un adelgazamiento además de las siguientes sub-bandas (1338, 1350 y 1359cm^{-1}), la banda G presenta un ensanchamiento en (1591 y 1612cm^{-1}), para la banda G' aparecen sub-bandas en (2676 , 2698 y 2725cm^{-1}).

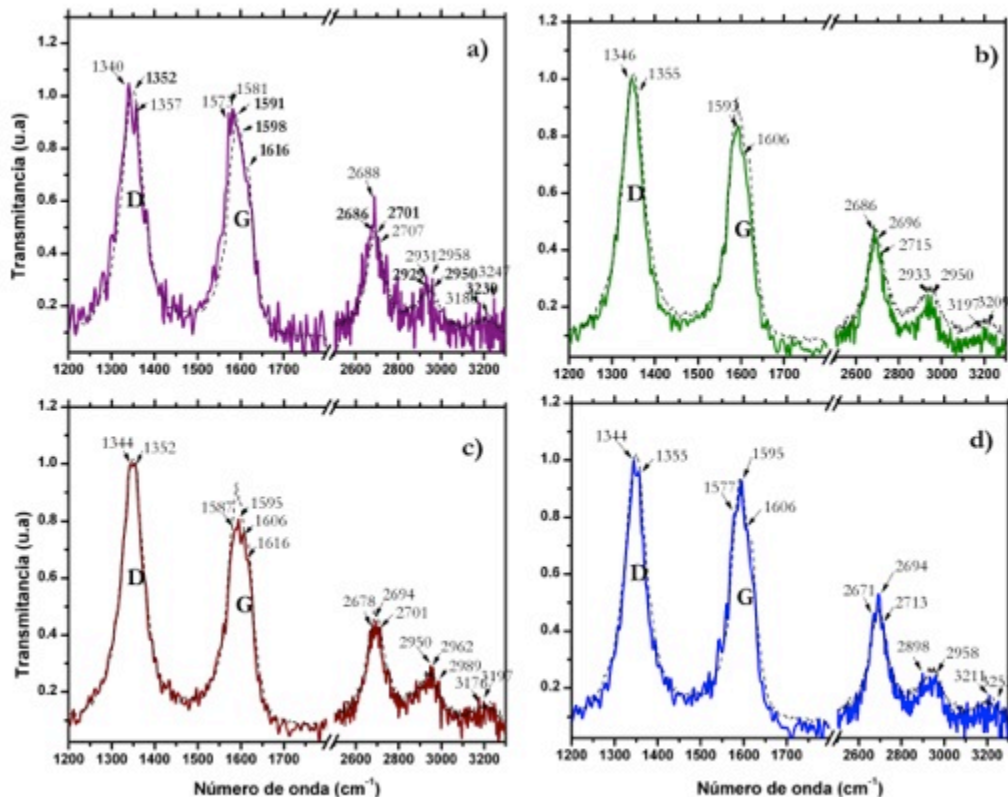


Figura. 4.12. Espectros RAMAN de NTCPM con 50 μl de n-heptano con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 200s, d) 300s.

En el espectro de 100s (Figura 4.13.b) se presenta un aumento de intensidad en la banda G haciéndola incluso mayor que la banda D; la banda D presenta tres sub-bandas en (1336 , 1350 y 1361cm^{-1}), y un ligero ensanchamiento, en la banda G aparecen las siguientes sub-bandas (1579 , 1589 y 1598cm^{-1}) así como en la banda G' se muestran (2655 , 2676 , 2709 y 2727cm^{-1}).

Para el espectro de 150s (Figura 4.13.c) en la banda D y G se observan ensanchamientos y la banda G aumenta en su intensidad igualando a la banda D lo cual indica que los defectos en los nanotubos disminuyen y que hay un aumento en las hibridaciones tipo sp^2 . La banda G' presenta un aumento en su intensidad 0.25 u.a. con respecto a la referencia. La banda D presenta la aparición de las siguientes sub-bandas (1338 , 1348 y 1361cm^{-1}), la banda G en (1581 , 1589 y 1602cm^{-1}), y la banda G' en (2655 , 1686 , 2701 y 2725cm^{-1}).

Para el espectro de 200s (Figura 4.13.d)) hay un aumento en la intensidad de la banda G casi igualando a la banda D nuevamente. La banda D presenta un ensanchamiento, al igual que la banda

G'. Los sub-bandas para la banda D se encuentran en (1338, 1352 y 1361 cm^{-1}), para la banda G en (1581, 1591 y 1600 cm^{-1}), y para la banda G' en (1671, 2688 y 2705 cm^{-1}).

El espectro de 250s (Figura 4.13.e))expone que las bandas no varían mucho con respecto a la referencia, sin embargo, la banda D presenta un leve ensanchamiento, mientras que la banda G un leve adelgazamiento. La banda G' conserva la misma intensidad que la referencia. Por otro lado en la banda D surgen las siguientes sub-bandas (1334 y 1348 cm^{-1}), mientras que para la banda G (1581, 1598 y 1610 cm^{-1}), y por último en la banda G' (2667, 2694 y 2711 cm^{-1}).

En nuestro último espectro se puede apreciar un cambio drástico, es decir un aumento en las intensidades de nuestras bandas G y G', esta última también presenta un ligero ensanchamiento, mientras que la banda G queda por encima de la D indicando menos defectos en las paredes de nuestros nanotubos. Las sub-bandas para la banda D se encuentran en (1338 y 1352 cm^{-1}), para la banda G (1581, 1591 y 1620 cm^{-1}), y para la banda G' (2655, 2667, 2694 y 2713 cm^{-1}).

En general, todos los espectros presentan el mismo comportamiento: aumento en la intensidad relativa de la banda G, indicando una grafítización de la muestra, lo cual puede ser atribuido a una disminución de los defectos, sin embargo, es posible que este tratamiento tenga la consecuencia de generar rompimiento de los nanotubos en los sitios de defectos, ya sean estos en las tapas o en la superficie de los mismos. De la misma forma, la aparición de sub-bandas entorno a las principales (D y G) indicaría adiciones de grupos funcionales a los átomos de carbono, conservando la hibridación pero permitiéndoles vibrar en longitudes similares con mayor libertad. Esto suponemos que se debe a que el tratamiento en vapor de agua generaría grupos hidroxilo que provocarían una oxidación de los nanotubos.

Agua 50 μl .

Al observar los espectros para 50 μl de agua (Figura 4.14.), se pueden hacer las mismas conclusiones que para 30 μl , sin embargo, únicamente para la muestra de 250s se tiene un aumento de la banda G, lo cual indicaría que aunque se lleva a cabo una oxidación de los nanotubos es necesario un tiempo mayor de radiación para generar un resultado similar. Lo anterior nos estaría indicando que el vapor de agua dentro de la ampolleta apantalla a las microondas, esto debido a que la concentración de moléculas es mayor debido a que hay más disolvente, lo cual impide que las microondas incidan directo en la muestra, por lo que se necesitarían mayores tiempos de radiación.

Benceno 30 y 50 μl .

En comparación con las muestras anteriores, las muestras tratadas con benceno (Figura 4.15. y 4.16.) presentan únicamente cambios sutiles en su morfología, prácticamente puede decirse que la interacción del benceno con los nanotubos no genera enlaces químicos en las muestras. El único cambio apreciable es el aumento en la banda G, sin embargo, esto puede deberse únicamente a efectos de la radiación de microondas. Como puede verse, esto es aplicable a ambos grupos de espectros.

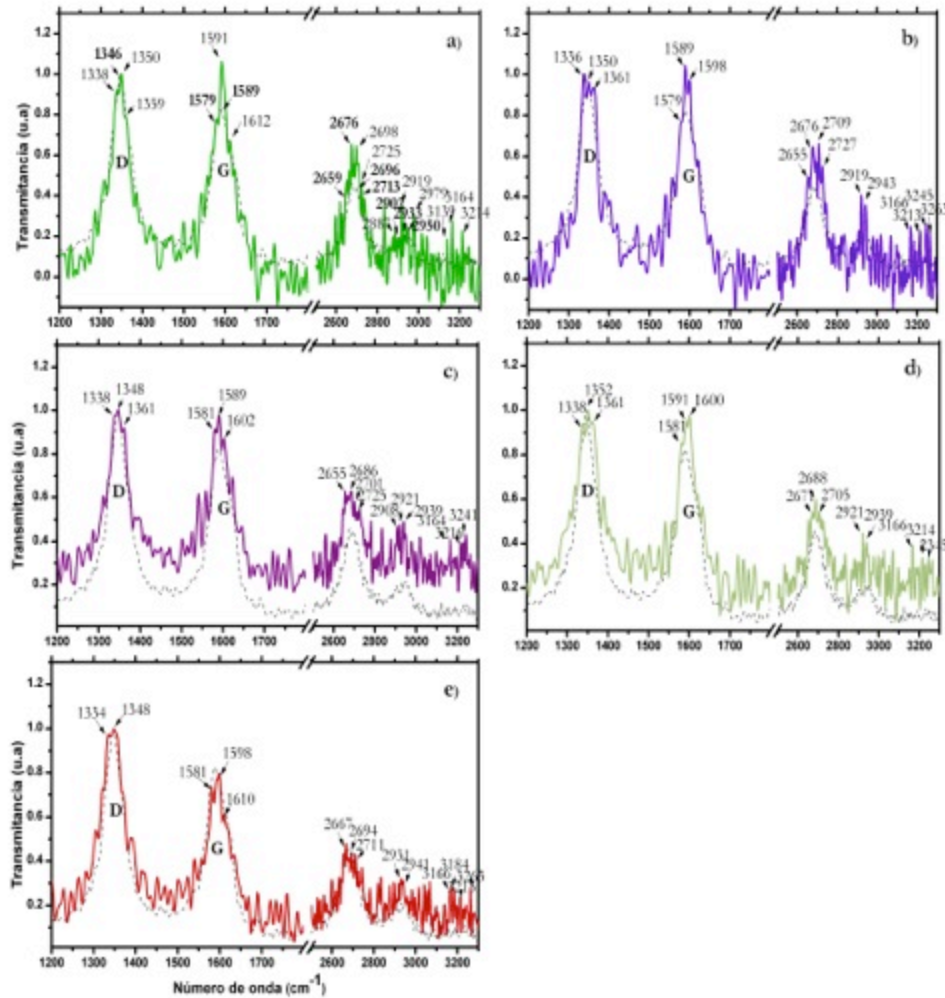


Figura. 4.13. Espectros RAMAN de NTCPM con 30 μ l de agua con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 150s, d) 200s, e) 250s.

4.3. PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

Los NTCPM prístinos (Figura 4.17) no presentan dispersibilidad en agua o propanol, se eligieron debido a que las aplicaciones deseables a futuro de tipo biológico no deberán utilizar disolventes orgánicos.

Se tomaron las muestras que tuvieron mayores cambios en los análisis de espectroscopia, cuatro de cada reactante que fue utilizado, como se puede ver en la Figura 4.18. Para esta prueba se tomó 0.5mg de cada muestra y se mezcló con 2ml de propanol, la mayor dispersibilidad se alcanzó después de ser sometidas a 30 minutos en baño de ultrasonido. Después del baño, los viales fueron sellados con *parafilm* para evitar la evaporación del propanol. En relación a esto, la primera foto (Figura 4.18 (mismo día)) se tomó solamente dos horas después de haber sometido a las muestras al baño de ultrasonido. En esta imagen se aprecia claramente que las muestras tratadas con benceno presentan la menor reacción entre los nanotubos y el reactivo.

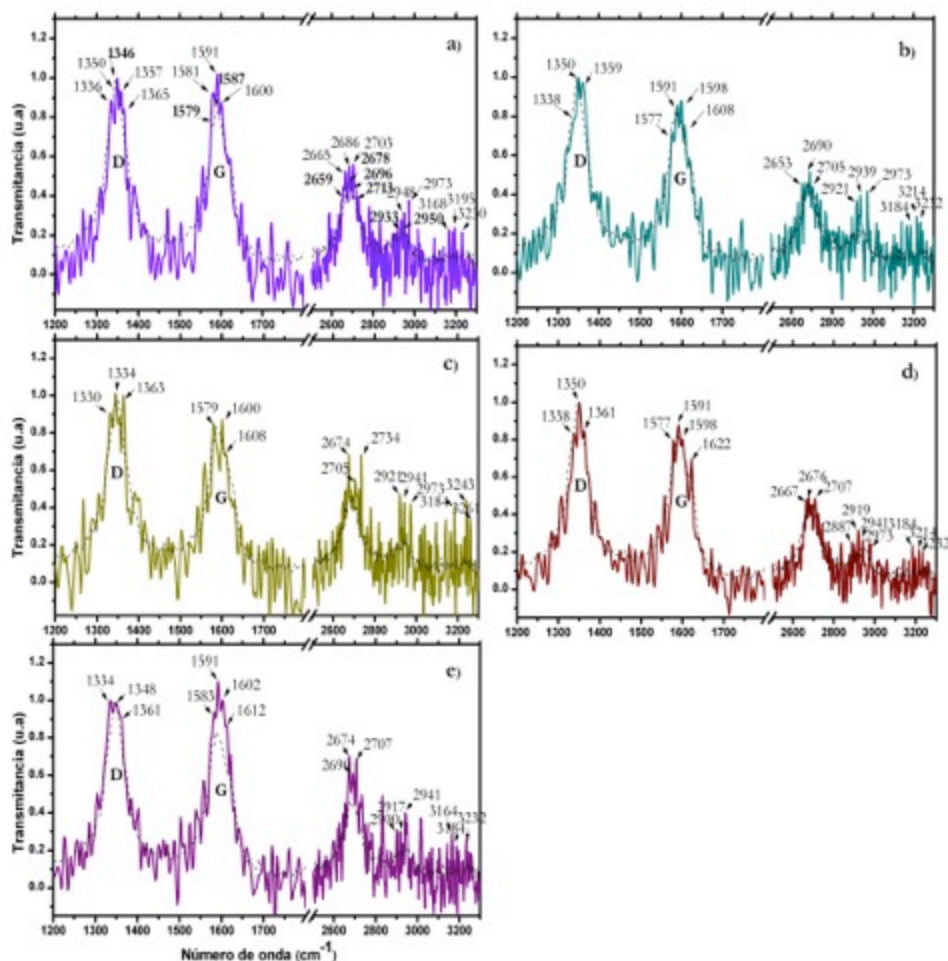


Figura. 4.14. Espectros RAMAN de NTCPM con 50 μ l de agua con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c)150s, d)200s, e)250s.

En la imagen 4.18, se aprecian varias fases en solución, por un lado se tienen muestras que aún se mantienen completamente solubles: a1, a2, a3, b1, b2, b3 y c1 (tomadas de izquierda a derecha) por otro lado se encuentran muestras que aunque no se están dispersadas presentan aglomerados de nanotubos en suspensión, lo cual nos lleva al indicio de una reacción sobre la superficie de los aglomerados donde esta se lleva a cabo, impidiendo que el disolvente penetre al agregado. Como se puede ver en la (Figura 4.18.), las muestras presentan el mismo comportamiento después de una semana y un mes después de dispersarlas, siendo esto una prueba de que la reacción con los disolventes se llevó a cabo.

Finalmente, después de un año las muestras presentan una dispersibilidad muy buena para 50 μ l de agua, una dispersibilidad media para heptano, y muy baja dispersibilidad para benceno. Es importante recalcar, que aun después de este tiempo, se mantienen dispersados en solución agregados para la reacción con heptano y benceno, reforzando la hipótesis de que la reacción se llevó a cabo sobre la superficie de los agregados.

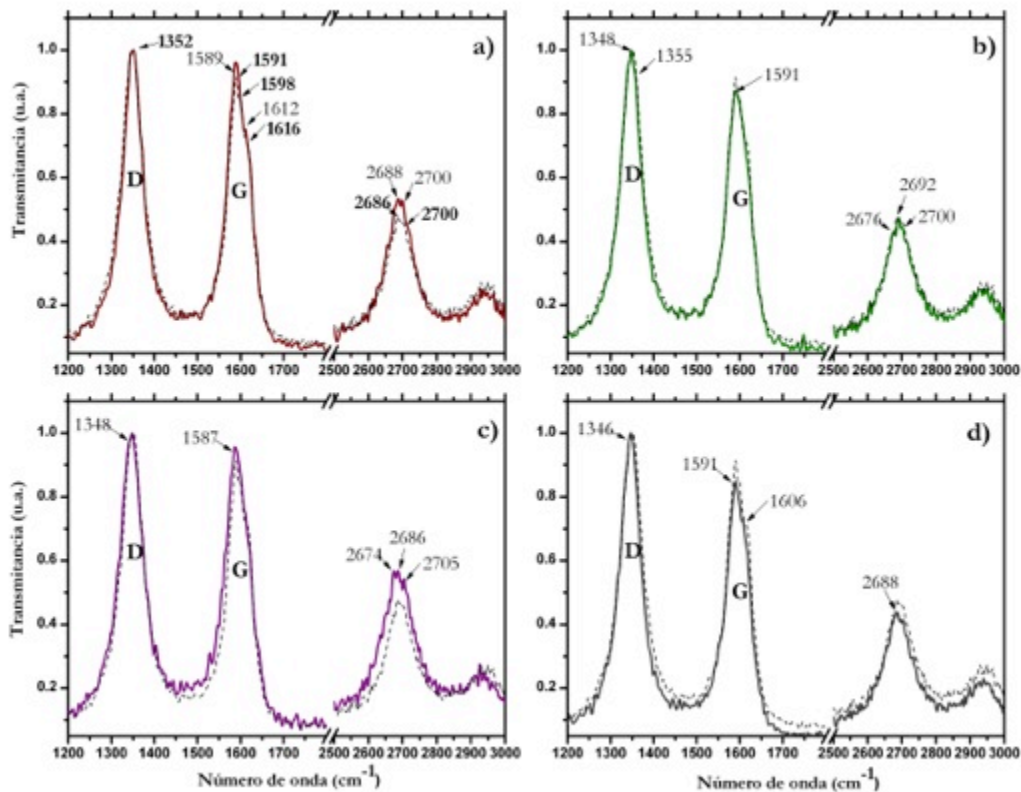


Figura. 4.15. Espectros RAMAN de NTCPM con 30 μl de benceno con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 200s, d) 300s.

4.4. MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)

Se realizaron pruebas de SEM, con el fin de analizar los diferentes comportamientos de las muestras expuestas en las pruebas de solubilidad. Esta técnica se enfoca en los agregados. Por lo que se eligieron las de mayor interés, dadas las pruebas de solubilidad arriba indicadas.

n- Heptano

La Figura 4.19 muestra la imagen SEM de NTCPM prístinos. En la Figura 4.20, tenemos las imágenes SEM de las muestras de NTCPM-n-heptano. En las imágenes a) y c) se presentan los aglomerados de 50 y 30 μl respectivamente. Se observan aglomerados con fronteras definidas y de gran tamaño. Lo anterior indica una compresión del mismo siendo esto diferente a los aglomerados de los nanotubos prístinos (Figura 4.19) en donde se pueden apreciar nanotubos sueltos en la superficie. En las imágenes b) y d), se hace un acercamiento a la superficie del aglomerado, confirmando que ésta carece de material suelto, además de una baja compactación. Es posible que esta superficie observada corresponda a heptano reaccionado con los nanotubos, permitiendo que el aglomerado se mantenga disperso en propanol.

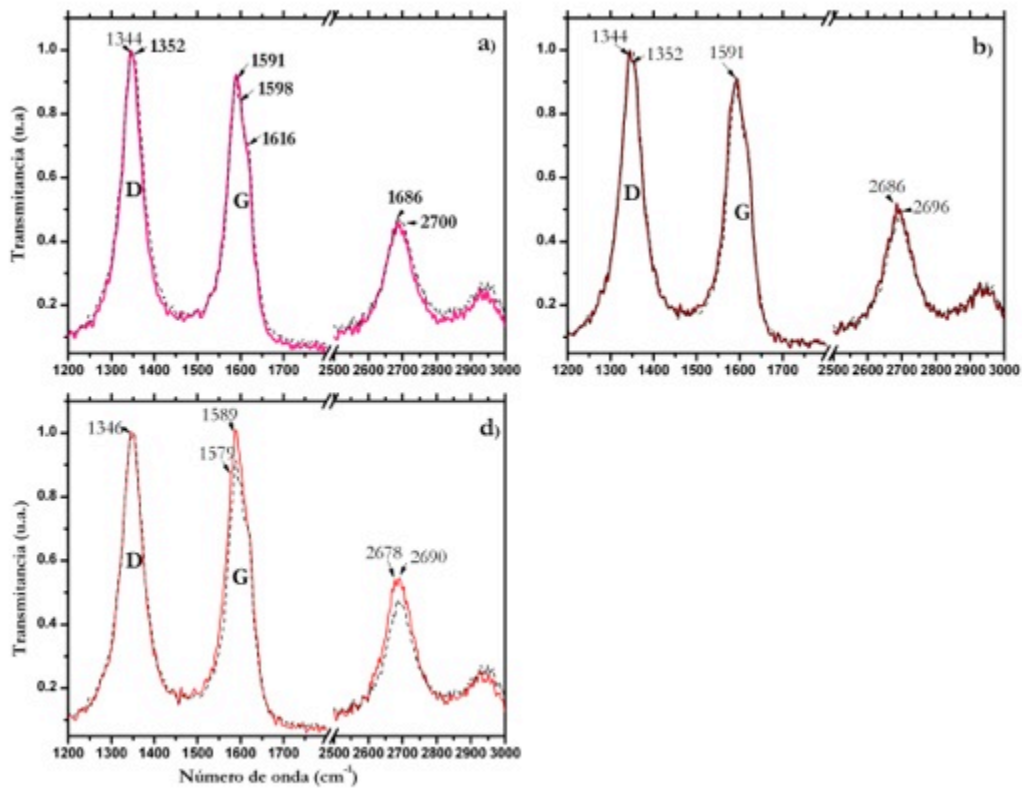


Figura. 4.16. Espectros RAMAN de NTCPM con 50 μ l de benceno con tiempos de irradiación de a) 50s, b) 100s, c) 200s, d) 300s.



Figura 4.17. NTCPM prístinos a) 1hr después del baño ultrasónico, b) 24hrs después del baño ultrasónico.

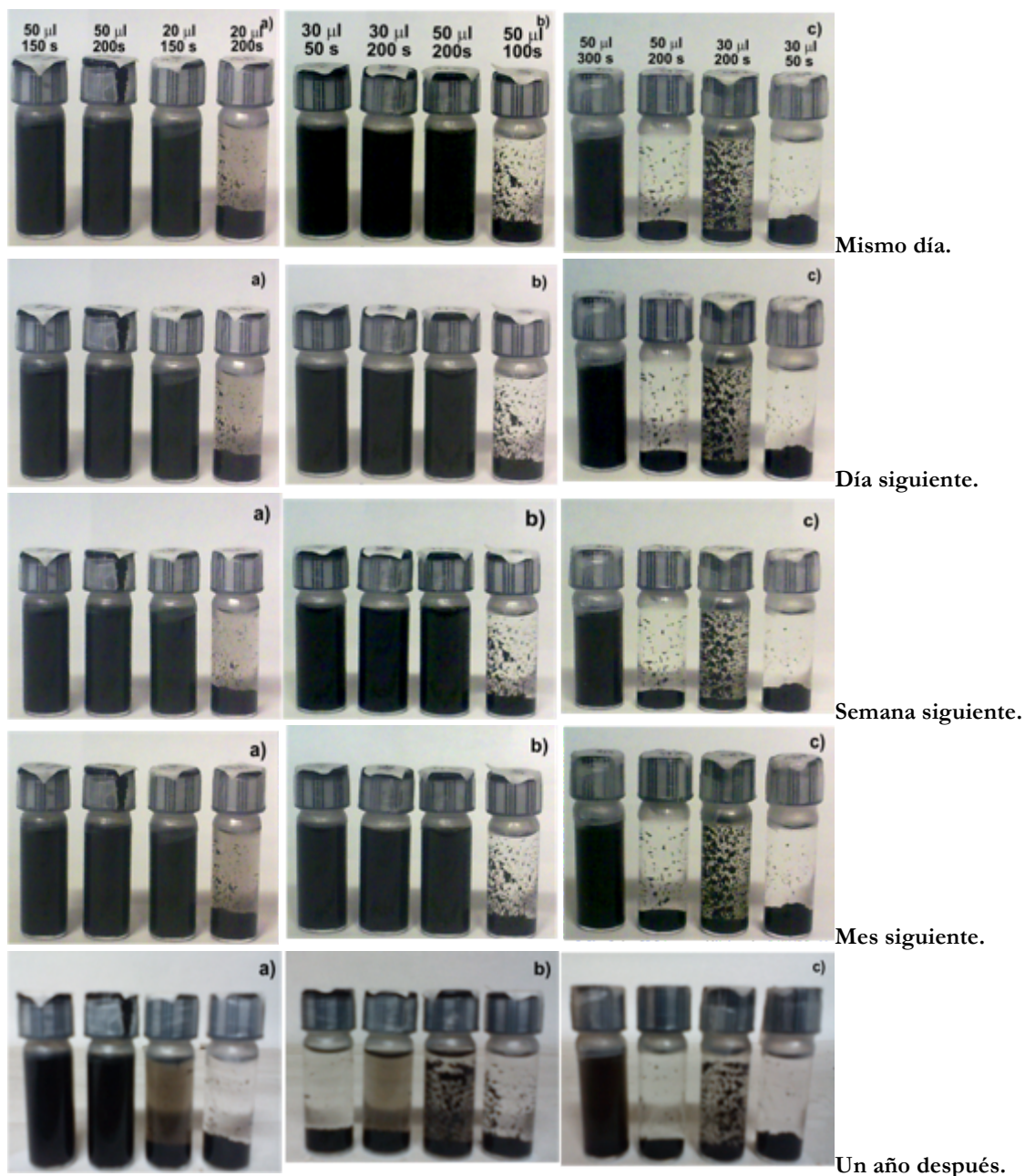


Figura. 4.18. Imágenes del día 14-09-10 a) NTCPM-agua, b) NTCPM-n-heptano, c) NTCPM-benceno.

Agua

En la Figura 4.21, se presentan las imágenes de NTCPM-agua, en la imagen a) 50µl, y c) 30µl. Se aprecia una mayor cantidad de aglomerados estos a su vez más pequeños en comparación con las muestras de n-heptano, es posible que la mayoría de los agregados tengan un diámetro promedio menor a los 20µm, por lo que a simple vista al ser dispersados en agua parezcan estar disueltos y no solamente dispersos. En un acercamiento (Figura 4.21(b y d)) se puede notar que la superficie es más compacta que la reaccionada con heptano, lo cual es una consecuencia normal, ya que la reacción con agua, en principio, es un método de oxidación de los nanotubos.

Benceno.

La Figura 4.22 nos muestra las imágenes de NTCPM y benceno; a) y b) para 50 μ l y c) y d) para 30 μ l. Esta muestra sigue el mismo comportamiento de los agregados que los reaccionados con agua, por lo que se decidió tomar imágenes con mayor acercamiento a la superficie. En cuanto a las muestras de 50 μ l, aunque la superficie parece menos rugosa, sí presenta nanotubos sueltos, siendo esto un indicio de que la reacción no sólo se llevo a cabo en la superficie, sino que es probable que el benceno penetrara en el agregado. Para la muestra de 30 μ l, se observa que la superficie del agregado presenta una rugosidad parecida a la de los nanotubos prístinos, sin embargo, se pueden apreciar estructuras de entrelazamiento en la superficie, esto puede derivar en la dispersión de los agregados en propanol.

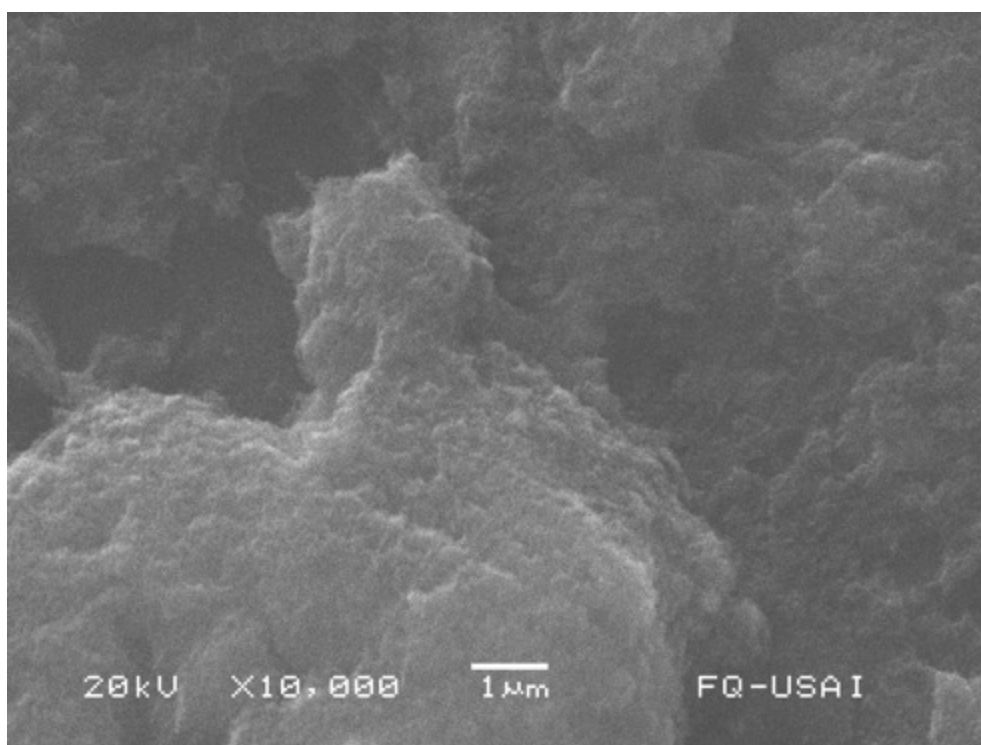


Figura 4.19. Imágen SEM de NTCPM prístinos

4.5. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM).

Se realizan los estudios por microscopia TEM con el fin de estudiar el alcance de la funcionalización de nuestros nanotubos y poder discernir si la funcionalización se da sobre la superficie de los aglomerados o si penetra al mismo y llega a los nanotubos de forma individual.

n- Heptano

La Figura 4.23 muestra la imagen TEM de NTCPM prístinos. En la Figura 4.24 tenemos las

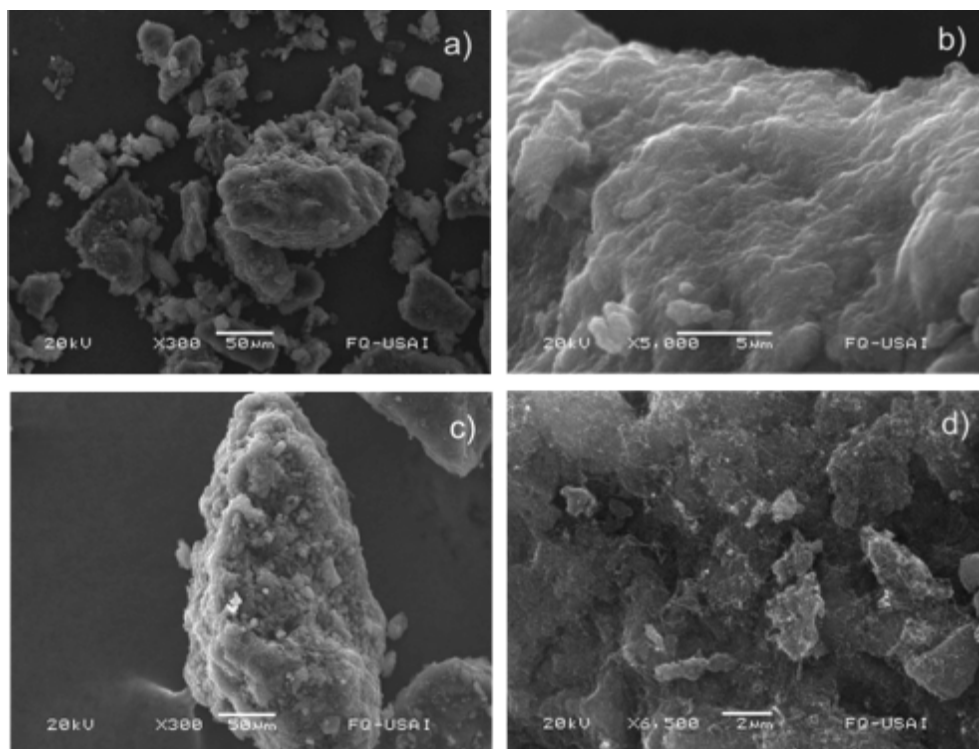


Figura 4.20. Imágenes SEM de NTCPM-n-heptano: a) varios aglomerados (50µl): 50µm; b) superficie de un aglomerado (50µl) a 5µm, c) vista del aglomerado (30µl) a 50 µm, d) vista del aglomerado (30µl) a 2µm.

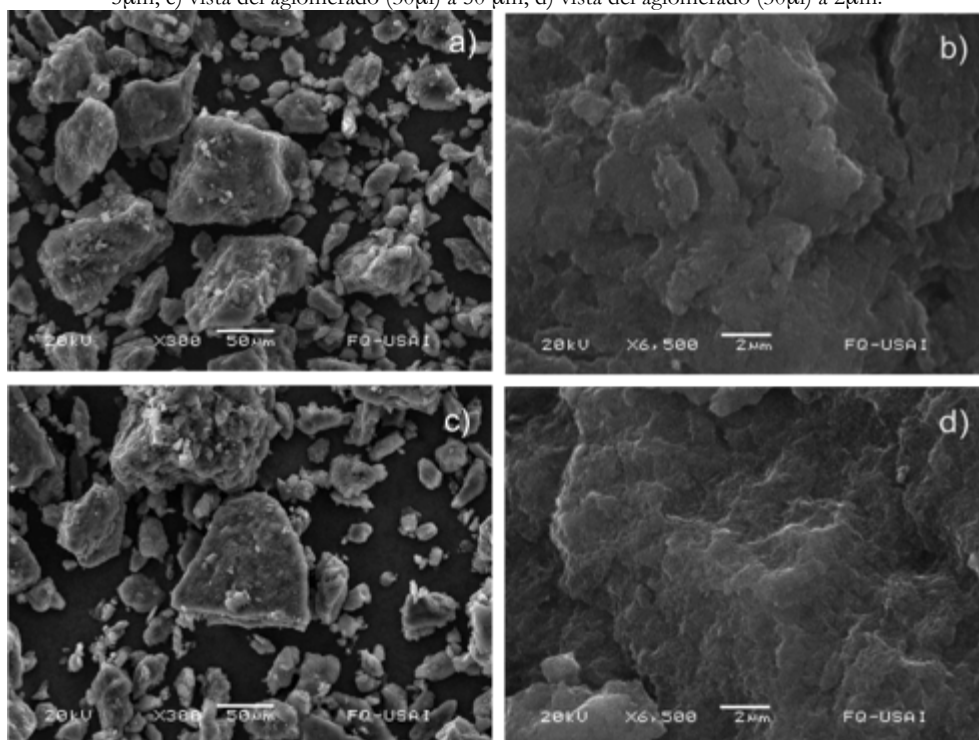


Figura 4.21. Imágenes SEM de NTCPM-agua: a) varios aglomerados (50µl) a 50µm; b) superficie de un aglomerado (50µl) a 5µm, c) vista del aglomerado (30µl) a 50 µm, d) vista del aglomerado (30µl) a 2µm.

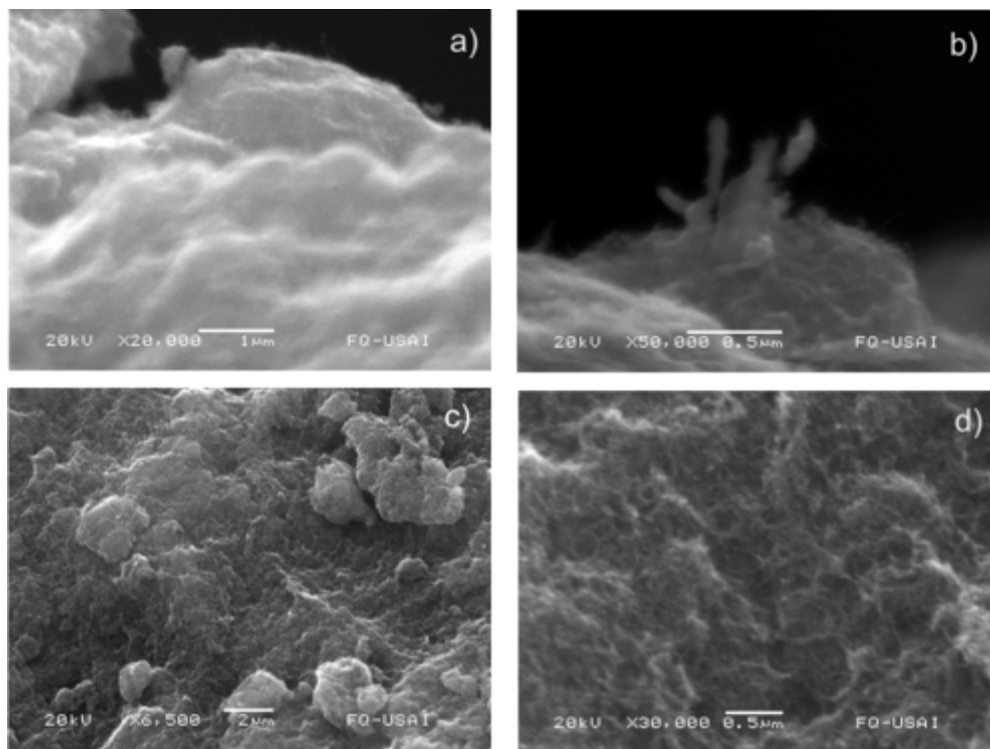


Figura 4.22. Imágenes SEM de NTCPM-benceno: a) varios aglomerados (50 μ l): 50 μ m; b) superficie de un aglomerado (50 μ l) a 5 μ m, c) vista del aglomerado (30 μ l) a 50 μ m, d) vista del aglomerado (30 μ l) a 2 μ m.

imágenes de NTCPM & n-heptano 30 μ l en la cual se eligió la muestra de 200s (siendo esta la de mejor solubilidad). En las imágenes a) y b) se aprecia una buena dispersión del aglomerado; aunque aun se presentan partículas catalíticas se puede decir que en su mayoría los nanotubos las han perdido. En un acercamiento mostrado en c) y d) se pueden diferenciar las paredes del nanotubo y un recubrimiento superficial de heptano (dadas las condiciones de reacción).

En la Figura 4.25 50 μ l heptano, se aprecia mejor el recubrimiento de heptano en los nanotubos, cabe mencionar que los nanotubos utilizados tenían un diámetro menor a 8nm. Una característica notable es que el recubrimiento se presenta uniformemente, ya sea en la superficie, los defectos superficiales o en las puntas, y en general, sin dañar la estructura de los nanotubos.

Agua

La Figura 4.26. expone las imágenes de NTCPM-agua 30 μ l. La imagen a) exhibe un aglomerado de nanotubos donde estos se ven mayormente dispersos en comparación a otras muestras. En contraste con lo observado para heptano y benceno, el tratamiento con agua no ayuda a que los nanotubos se recubran en las tapas abiertas (Figura 4.26 b), es posible que ese tratamiento sólo genere una oxidación de las muestras, principalmente en tapas abiertas o defectos, siendo estos lugares muy reactivos debido a las microondas. En las imágenes se puede observar que los nanotubos tratados con agua también presentan un recubrimiento, dado que es poco probable que la molécula de agua lo genere, es posible suponer que dicho recubrimiento sea generado por material amorfo perteneciente a la muestra (>99% de pureza) o a carbono amorfo generado por rompimiento de los nanotubos debido a las microondas.

En las muestras de 50 μ l (Figura 4.27) se observan nanotubos sueltos. En esta serie de imágenes se aprecia un bajo daño estructural de los nanotubos, además de tener una mayor cantidad de nanotubos individuales. De igual forma los recubrimientos se aprecian uniformes, solamente aglomerados en torno a defectos de los nanotubos.

Benceno 30

En la Figura 4.28. tenemos las imágenes de NTCPM-benceno 30 μ l. La imagen a) presenta varios nanotubos individuales, sin embargo, también presenta un agregado compuesto de nanotubos muy enredados. En cuanto a las imágenes de los nanotubos individuales, se observan recubrimientos bastante definidos, como de gran espesor (comparados con los de heptano), indicando que la reacción se llevó a cabo sobre las moléculas individuales, como sobre los agregados.

En la Figura 4.29, se presentan las imágenes de NTCPM-benceno 50 μ l. En esta muestra, se tiene que el recubrimiento se da en casi todos los nanotubos; además, los nanotubos observados presentan un recubrimiento bastante uniforme. Genera especial interés la imagen a) en donde se puede ver la punta de un nanotubo, dado que éstos se fabricaron por el método de CVD, se espera que en la mayoría de ellos se tenga una partícula catalizadora por un lado y una punta abierta por otro. Sin embargo, se puede inferir que el tratamiento con benceno permite un cerrado de la tapa dejándola uniforme. También se puede observar que la radiación de microondas (300s) comienza a dañar la superficie de nuestros nanotubos (imagen c)).

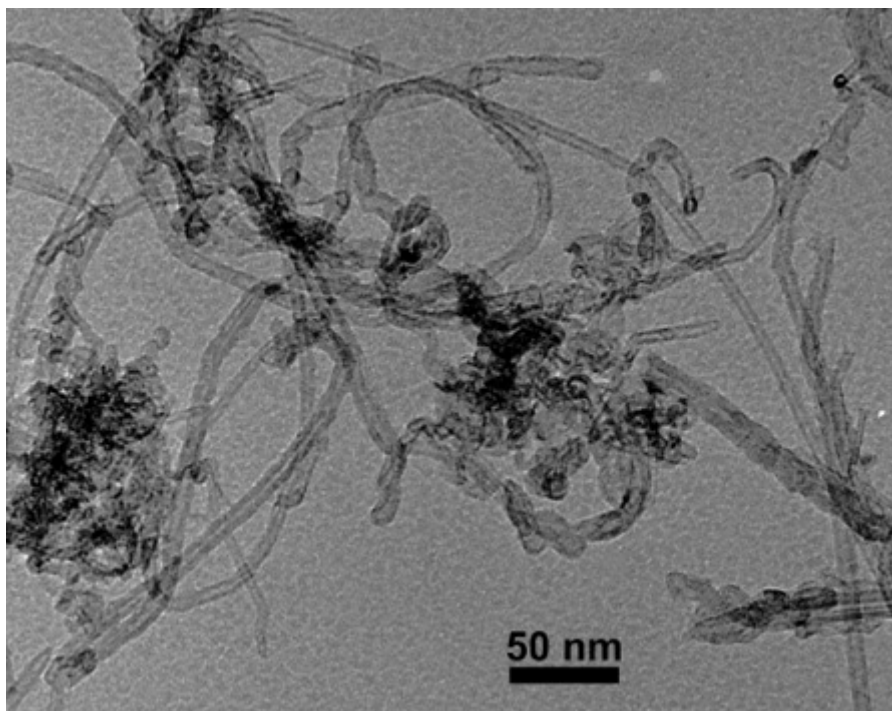


Figura 4.23. Imagen TEM de NTCPM prístinos.

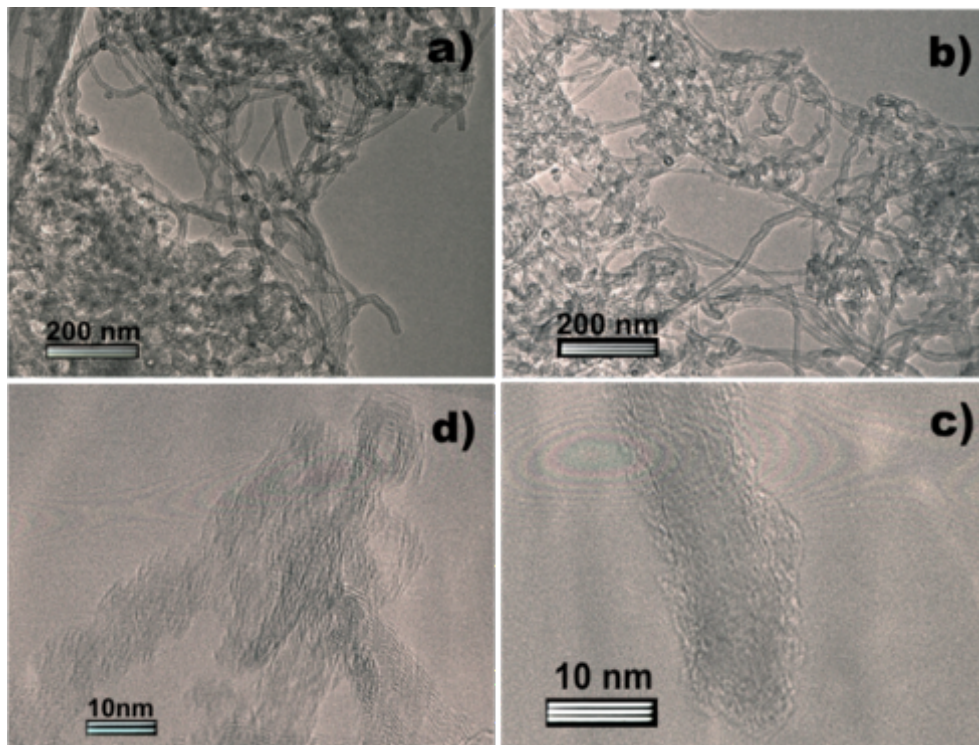


Figura. 4.24 Imágenes TEM de NTCPM-n-heptano 30 μ l.

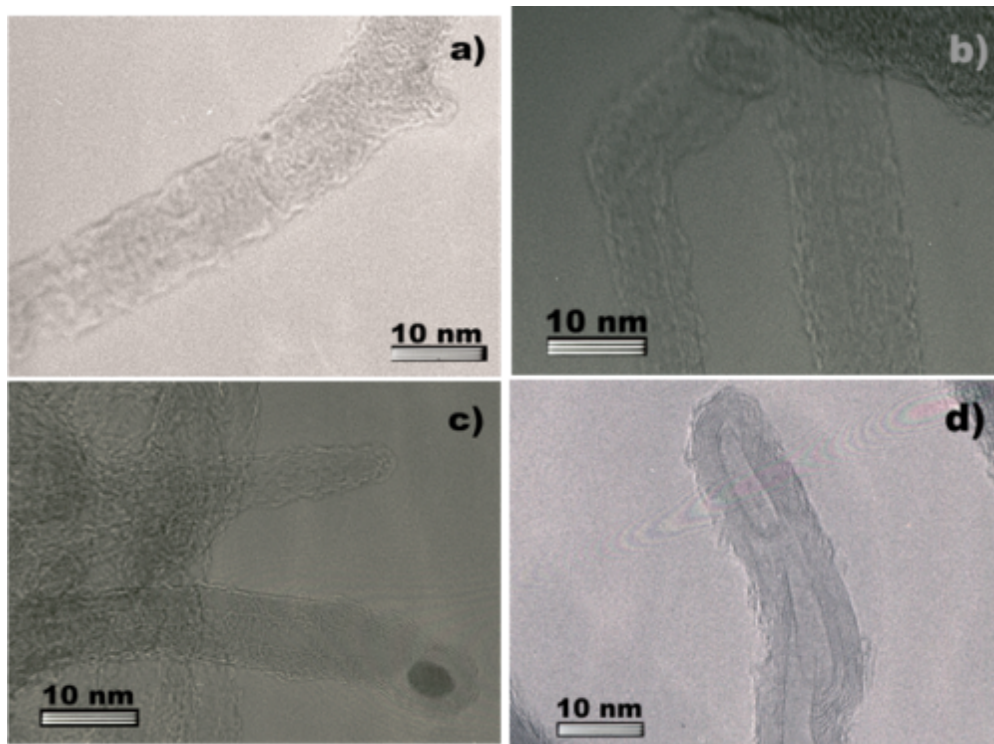


Figura. 4.25. Imágenes TEM de NTCPM-n-heptano 50 μ l.

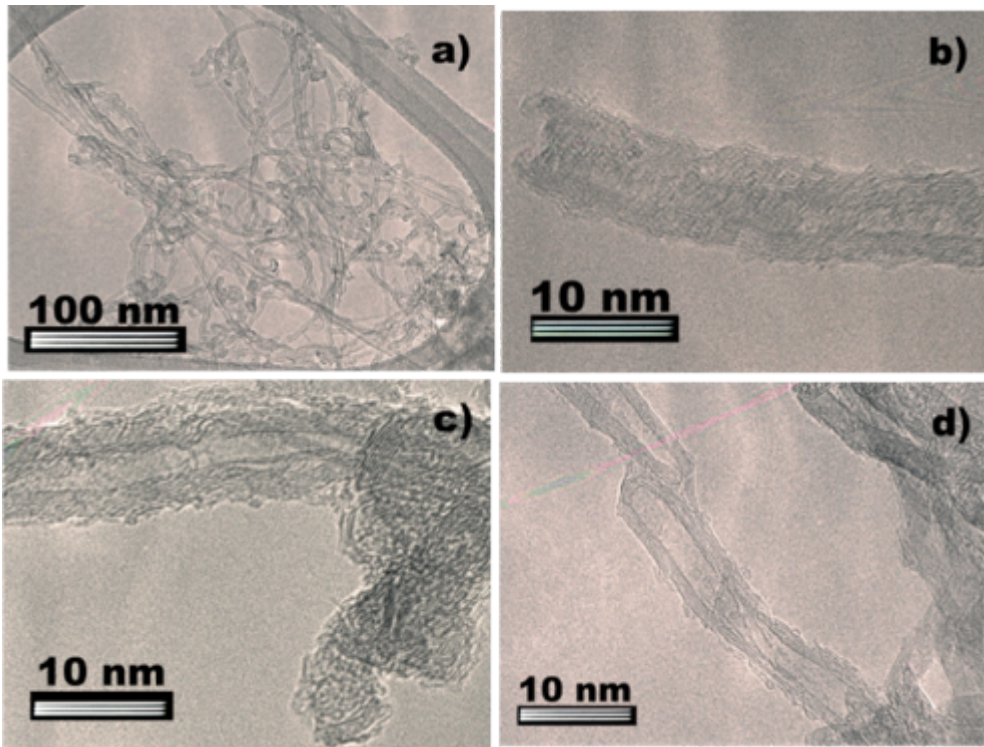


Figura. 4.26. Imágenes TEM de NTCPM-agua 30 µl.

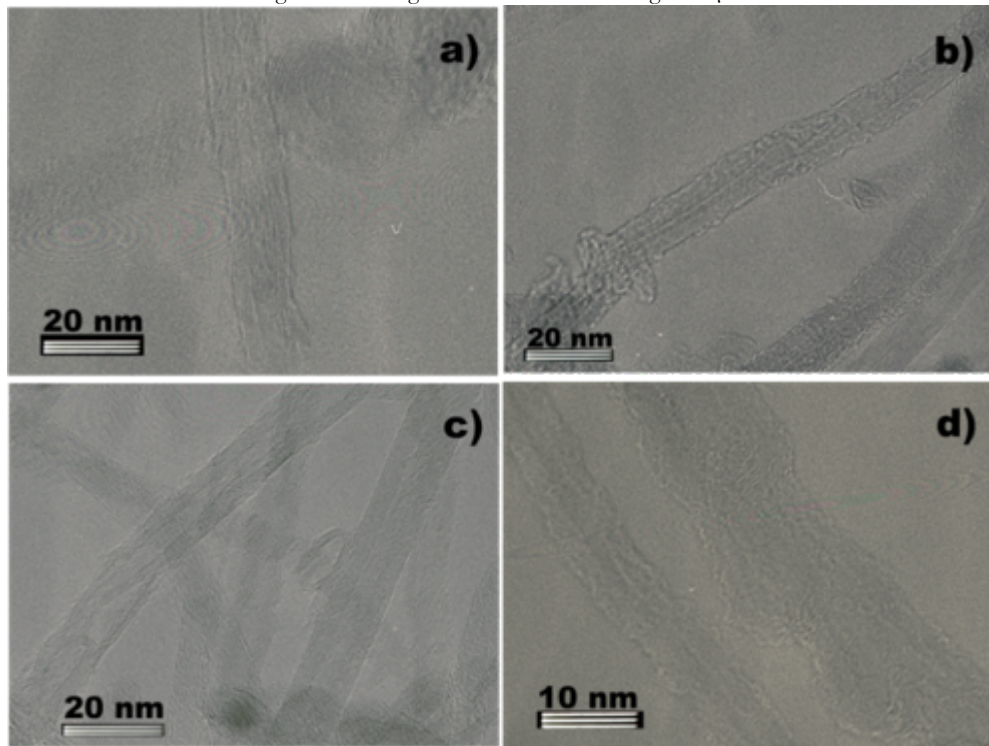


Figura. 4.27. Imágenes TEM de NTCPM-agua 50 µl.

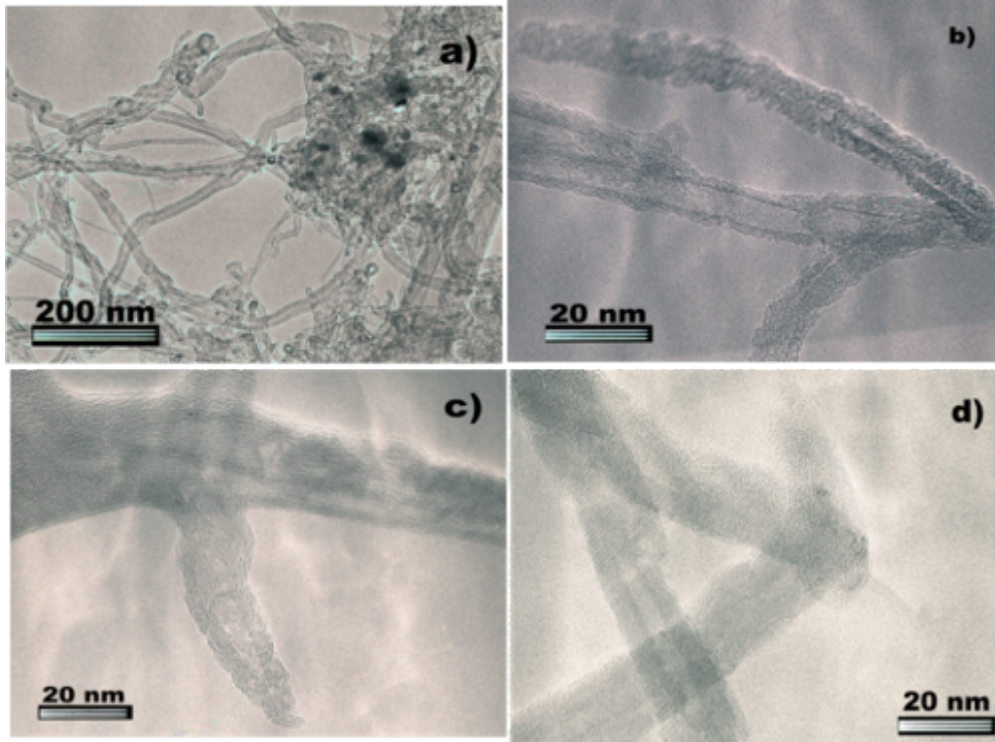


Figura. 4.28. Imágenes TEM de NTCPM-benceno 30 µl.

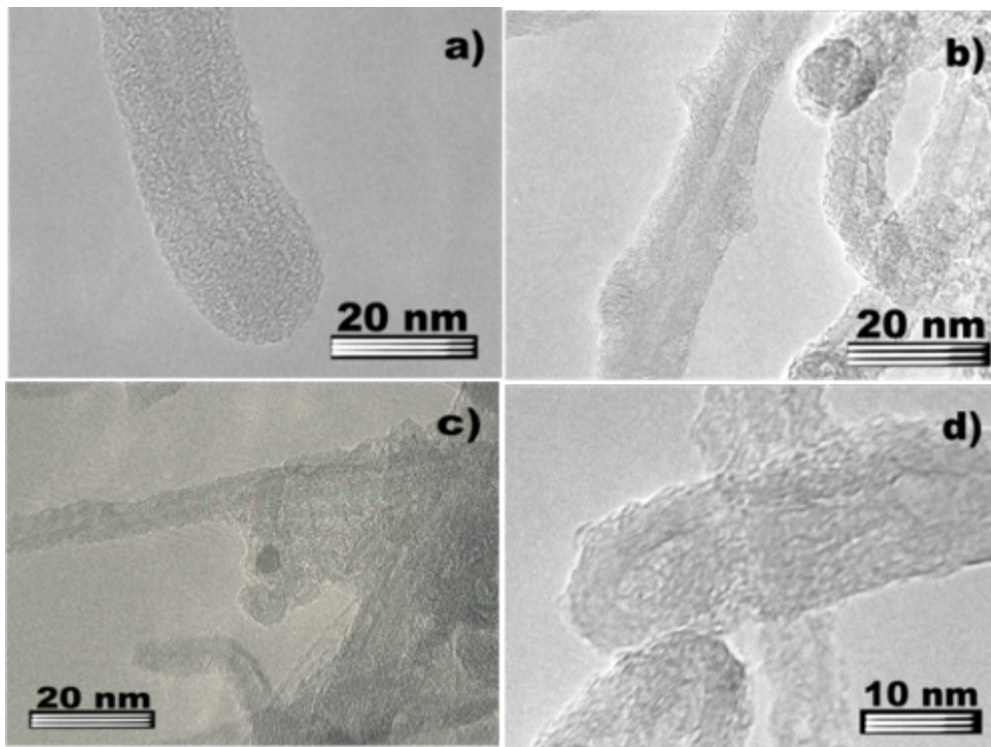


Figura. 4.29. Imágenes TEM de NTCPM-benceno 50 µl.

4.6. DISCUSIÓN.

n- Heptano.

- El análisis de IR muestra que los nanotubos se funcionalizan con una gran cantidad de n-heptano, siendo unido por enlaces covalentes sin perder su estructura de cadena, lo anterior debido a la presencia de bandas características del heptano y el corrimiento de las mismas.
- La espectroscopia Raman, confirma que el tratamiento no destruye la estructura principal (i.e. las paredes) de los nanotubos y que hay un incremento de las hibridaciones sp^2 con respecto de los sp^3 (comparado con los prístinos). También confirma la aparición de nuevos enlaces, provocando sub-bandas en la región sp^3 indicando nuevos enlaces del material reaccionado con los átomos de carbono.
- Las muestras tratadas muestran un incremento notable de su dispersibilidad en propanol, aunado a esto, también se visualizan agregados de nanotubos que se encuentran suspendidos, lo cual propone una reacción del heptano con la superficie de los agregados, envolviéndolos y posiblemente sellándolos.
- Los análisis SEM y TEM muestran que la suposición anterior es válida, ya que se presentan agregados más definidos con una superficie suavizada con respecto de las imágenes típicas de los nanotubos prístinos. Aunado a esto, también se presentan aglomerados de nanotubos más compactos. En un acercamiento se confirma que la reacción se lleva a cabo también a nivel molecular, dado que los recubrimientos sobre los nanotubos se presenta de mayor espesor que para las muestras de agua, además de ser este uniforme sobre los nanotubos.

Agua

- El análisis de IR muestra que el tratamiento con microondas genera que la muestra absorba humedad, o simplemente que está contenida en esta. Siendo la de mejor adsorción la muestra irradiada por 150s.
- El análisis RAMAN indica que después del tratamiento preserva la estructura principal de los nanotubos, debido a que se conservan las bandas características D y G. En las muestras de 30 μ l se aumenta la hibridación sp^2 de las muestras. La aparición de bandas subyacentes y el corrimiento de las mismas (de al menos 6cm^{-1}) indican la generación de nuevos enlaces C-O, lo cual puede interpretarse con la oxidación de los nanotubos.
- Las pruebas de dispersibilidad indican que los nanotubos funcionalizados incrementan su dispersibilidad en propanol. Sólo la muestra de 30 μ l y 200s tiene baja solubilidad, esto puede ser debido a la baja densidad del vapor y al mayor tiempo de reacción, causando un sobrecalentamiento de la muestra.
- Las imágenes por SEM y TEM muestran que el tratamiento genera agregados pequeños y que la oxidación de los nanotubos se lleva a cabo, provocando una funcionalización en las puntas y los defectos, además de, también generar recubrimientos sobre los nanotubos.

Benceno.

- Debido a que los nanotubos y el benceno no presentan un espectro de IR significativo, la información que se obtiene de este puede considerarse especulación, ya que al no contar con bandas relacionadas al carbono amorfo, puede inferirse que el tratamiento no daña la estructura de los materiales utilizados.
- Por otro lado, la espectroscopia Raman presenta los espectros más limpios, indicando la preservación de la estructura de los nanotubos. También muestra un incremento relativo de la intensidad de las bandas relacionadas a la hibridación sp^2 , sugiriendo que el tratamiento puede ayudar al reordenamiento de los nanotubos o disminución de la cantidad de defectos de los nanotubos. Además, se puede inferir que los cambios mínimos en los espectros corresponden a nuevas estructuras superficiales sobre los nanotubos, siendo estas estables por fuerzas van der Waals, posiblemente debidas a interacciones de traslapes π - π .
- Fueron las que menos solubilidad presentaron, aunque el benceno haya reaccionado con nuestros nanotubos. Los agregados suspendidos en este caso (confirmando lo mostrado por Raman) pueden ser debidos a que la reacción se llevo a cabo principalmente en la superficie de los aglomerados de nanotubos, aunque esta sea muy escasa.
- Los análisis por SEM confirman que los agregados no sufrieron cambios significativos comparados con los prístinos. Sin embargo, al ver las imágenes resultantes por TEM se tiene que los nanotubos presentan, en su mayoría, tapas cerradas. Indicando que el tratamiento por microondas genera la apertura y que la atmosfera de benceno contribuye a la restructuración de las mismas. Paralelamente se tiene que el recubrimiento se da de forma uniforme sobre todos los nanotubos.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- ✓ Se logró el proceso de funcionalización de nanotubos de carbono multipared en fase de gas asistida por microondas con las moléculas de n-heptano, agua y benceno.
- ✓ Se presenta mayor dispersión en las muestras que reaccionaron con el vapor generado por 30µl del disolvente.
- ✓ La funcionalización de nanotubos es mayor para tiempos de 50 a 250s, para tiempos mayores se logra una menor funcionalización debido a que las moléculas en fase de gas obstaculizan que la irradiación llegue a las muestras.
- ✓ La radiación de microondas es un método de funcionalización no destructivo, rápido y eficiente.
- ✓ El tratamiento por microondas provee un proceso de funcionalización libre de disolventes permitiendo un control sobre los productos obtenidos.

CAPITULO 6. Referencias.

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, *Nature*, 162, 318, **1985**.
- [1] J. A. E. Gibson, *Nature*, 369, 359, **1992**.
- [2] R. Bacon, *Journal of Applied Physics*, 283, 31, **1960**.
- [3] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, 220, 358, **1992**.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fisher and R. E. Smalley, *Science*, 483, 273, **1996**.
- [5] S. Iijima, *Nature*, 56, 354, **1991**.
- [6] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata and T. Matsumoto, *Journal of Applied Physics*, 3062, 80, **1996**.
- [7] T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui and K. Tanigaki, *Chemical Physics Letters*, 83, 209, **1993**.
- [8] G. H. Taylor, J. D. Fitzgerald, L. Pang and M. A. Wilson, *Journal of Crystal Growth*, 157, 135, **1994**.
- [9] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Journal of Physical Chemistry*, 10694, 99, **1995**.
- [10] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. W. Kroto, *Journal of Physical Chemistry Solids*, 1841, 54, **1993**.
- [11] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto and A. Sarkar, *Carbon*, 873, 33, **1995**.
- [12] R. T. K. Baker and P.S. Harris, *Chemistry and Physics of Carbon*, 83, 14, **1978**.
- [13] M. Endo, *Chemtech*, 568, 18, **1988**.
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, and H.A. Goldberg, Springer-Verlag, Berlín, 382, **1998**.
- [15] D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. H. Hafner, D. W. Owens, P. G. Kotula, C. B. Carter, J. H. Weaver, A. G. Rinzler and R. E. Smalley, *Science*, 1218, 266, **1994**.
- [16] R. E. Smalley, *Material Science and Engineering. B*, 1, 19, **1993**.
- [17] J. C. Charlier, A De Vita, X. Blasé, and R. Car, *Science*, 646, 275, **1997**.
- [18] Y. K. Kwon, Y. H. Lee, S. G. Kim, P. Jund, D. Tomanek and R. E. Smalley, *Physical Review Letters*, 2065, 79, **1997**.
- [19] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura and K. Tanigaki, *Nature*, 519, 367, **1994**.
- [20] F. Ikazaki, S. Ohshima, K. Uchida, Y. Kuriki, H. Hayakawa, M. Yumura, K. Takahashi and K. Tojima, *Carbon*, 1539, 32, **1994**.
- [21] J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, W. A. de Heer and A. Châtelain, *Advanced Materials*, 827, 9, **1997**.
- [22] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, and S. Roth, "Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 435, 3, **1998**.
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Physical Review B*, 6234, 45, **1992**.
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon*, 883, 33, **1995**.
- [25] M. S. Dresselhaus, M. Endo, *Topics in applied Physics*, 80, **2000**.
- [26] N. B. Brandt, Y. G. Chudinov, *Graphite and its Compounds*, North- Holland, **1998**.

- [27] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, S. C. Tsang, *Carbon*, 814, **34**, **1996**.
- [28] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguex-Macia, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, 1253, **280**, **1998**.
- [29] W. Bacsá, unpublished.
- [30] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, **1998**.
- [31] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, 1550, **269**, **1995**.
- [32] W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science*, 1179, **270**, **1995**.
- [33] W. A. de Heer, J. M. Bonard, Kai Fauth, A. Chatelain, L. Forró, D. Ugarte, *Advanced Materials*, 87, **9**, **1997**.
- [34] P. Ajayan, O. Zhou, *Topics in Applied Physics*, 80, **2000**.
- [35] J. M. Bonard, T. Stökli, F. Meier, W. A de Heer, A. Chatelain, J. P. Salvetat, L. Forró, *Physical Review Letters*, 1441, **81**, **1998**.
- [36] H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, Ch. Kramberger, and T. Pichler, *Functionalization of carbon nanotubes*, *Synthetic Metals*, 113, **141**, **2004**.
- [37] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna, and C.N.R. Rao, *Journal of Physics B*, 4925, **29**, **1996**.
- [38] S. Banerjee and S.S. Wong, *Journal of Chemical Physics B*, 12144, **106**, **2002**.
- [39] J.E. Riggs, Z. Guo, D.L. Carroll, and Y.-P. Sun, *Journal of the American Chemical Society*, 5879, **122**, **2000**.
- [40] Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodsky, L.A. Riddle, Y.J. Yu, and D.L. Carroll, *Chemistry of Materials*, 2864, **13**, **2001**.
- [41] K. Fu, W. Huang, Y. Lin, L.A. Riddle, D.L. Carroll, and Y.-P. Sun, *Nano Letters*, 439, **1**, **2001**.
- [42] M. Sano, A. Kamino, and S. Shinkai, NANOTUBE'02 Workshops Sa-P71-Sy17. Log Number: P160 [<http://dielc.kaist.ac.kr/nt02/abstracts/P160.shtml>].
- [43] A. Kukovecz, Ch. Kramberger, M. Holzinger, H. Kuzmany, J. Schalko, M. Mannsberger, and A. Hirsch, *Journal of Physical Chemistry B*, 6374, **106**, **2002**.
- [44] T. Kyotani, S. Nakazaki, W.-H. Xu, and A. Tomita, *Carbon*, 771, **39**, **2001**.
- [45] A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates Jr., J. Liu, and R.E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, 292, **321**, **2000**.
- [46] T. Nakajima, N. Watanabe, I. Kameda, and M. Endo, *Carbon*, 343, **24**, **1986**.
- [47] A.V. Okotrub, N.F. Yudanov, A.L. Chuvilin, I.P. Asanov, Yu.V. Shubin, L.G. Bulusheva, A.V. Guselnikov, and I.S. Fyodorov, *Chemical Physics Letters*, 231, **322**, **2000**.
- [48] R.L. Jaffe, *Proceedings of the Electrochemical Society*, 153, **12**, **1999**.
- [49] M. Xu, Q. Huang, Q. Chen, P. Guo, and Z. Sun, *Chemical Physics Letters*, 598, **375**, **2003**.
- [50] P.W. Chiu, G.S. Duesberg, U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth, *Applied Physics Letters*, 3811, **80**, **2002**.
- [51] Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J.B. Nagy, A.A. Koós, Z. Osváth, A. Kocsonya, L.P. Biró, and I. Kiricsi, *Chemical Physics Letters*, 429, **360**, **2002**.
- [52] J. Chen, H. Liu, W.A. Weimer, M.D. Halls, D.H. Waldeck, and G.C. Walker, *Journal of the American Chemistry Society*, 9034, **124**, **2002**.
- [53] Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J.B. Nagy, A.A. Koós, Z. Osváth, A. Kocsonya, L.P. Biró, and I. Kiricsi, *Chemical Physics Letters*, 429, **360**, **2002**.

- [54] F. Langa, P. de la Cruz, *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*, 766, *10*, **2007**.
- [55] F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, A. Díaz-Ortíz, E. Díez-Barra, *Contemporary Organic Synthesis*, 373, *4*, **1997**.
- [56] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chen, G. Chen, P. C. Eklund, *Journal of Physical Chemistry B*, 13838, *107*, **2003**.
- [57] H. Hu, B. Zhao, M.E. Itkis, R. C. Haddon, *Journal of Physical Chemistry B*, 13838, *107*, **2003**.
- [58] J. W. Song, H. W. Seo, J. K. Park, J. E. Kim, D. G. Choi, C. S. Han, *Current Applied Physics*, 725, *8*, **2008**.
- [59] J. Geng, B. S. Kong, S. B. Yang, S. C. Youn, S. Park, T. Joo, H. T. Jung, *Advanced Functional Materials*, 2659, *18*, **2008**.
- [60] M. Yudasaka, T. Ichihashi, D. Kasuya, H. Kataura, S. Iijima, *Carbon*, 1273, *41*, **2003**.
- [61] Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, *Journal of the American Chemical Society*, 95, *128*, **2005**.
- [62] C. A. Dyke, J. M. Tour, *Journal of the American Chemical Society*, 1156, *125*, **2003**.
- [63] S. Campidelli, M. Meneghetti, M. Prato, *Small*, 1672, *3*, **2007**.
- [64] K. Kinoshita, Wiley, NewYork, 533, *152*, **1988**.
- [65] V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, J. M. Saniger-Blesa, *Nano Letters*, 657, *1*, **2001**.
- [66] E. Unger, A. Graham, F. Kreupl, M. Liebau, M. Hoenlein, *Current Applied Physics*, 107, *2*, **2002**.
- [67] E. V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee, and V. A. Basiuk, *Nano Letters*, 863, *4*, **2004**.
- [68] R. Zanella, E. V. Basiuk, P. Santiago, V. A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, and J. M. Saniger, *The Journal of Physical Chemistry B*, 16290, *109*, **2005**.
- [69] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, M. Pfander, P. Bernier, C. Journet, C. Thomsen, *Chemical Physics Letters*, 237, *294*, **1998**.
- [70] H. Kuzmany, B. Burger, A. Thess, R. Smalley, *Carbon*, 709, *36*, **1998**.
- [71] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D.N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, H. Zandbergen, *Chemical Physics Letters*, 53, *221*, **1994**.
- [72] R. Saito, K. Matsushige, K. Tanaka, *Physica B: Condensed Matter*, 280, *323*, **2002**.
- [73] B. He, W. Sun, M. Wang, S. Liu, Z. Shen, *Materials Chemistry and Physics*, 140, *84*, **2004**.
- [74] S. Wang, W. Zhu, D. Liao, C. Ng, C. Au, *Catalysis Today*, 93, *711*, **2004**.
- [75] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, *Carbon*, 1783, *42*, **2004**.
- [76] A. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B*, 14095, *61*, **2000**.
- [77] A.A. Mamedov, N.A. Kotov, M. Prato, D.M. Guldi, J.P. Wicksted, A. Hirsch, *Nature Materials*, 190, *1*, **2002**.
- [78] R. Jishi, L. Venkataraman, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Chemical Physics Letters*, 77, *209*, **1993**.
- [79] U. Venkateswaran, A. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. Smalley, P. Eklund, *Physical Review B*, 10928, *59*, **1999**.
- [80] S. Bandow, G. Chen, G. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima, P. Eklund, *Physical Review B*, 075416, *66*, **2002**.
- [81] A. Jorio, M. Pimenta, A. Souza-Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *New Journal of Physics*, 139, *5*, **2003**.
- [82] A. Jorio, A. Souza-Filho, V. Brar, A. Swan, M. Unlu, B.B. Goldberg, A. Righi, J.H. Hafner, C. Lieber, R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Review B*, R121402, *65*, **2002**.
- [83] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, E. Dobardzic, I. Milosevic, M. Damnjanovic, *Solid State Communications*, 471, *121*, **2002**.
- [84] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza-Filho, R. Saito, *Carbon*, 2043, *40*, **2002**.

- [85] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, Carbon, 1783, 42, **2004**.
- [86] S. Brown, A. Jorio, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Physical Review B, 073403, 64, **2001**.
- [87] Y. Wang, D. Alsmeyer, R. McCreery, Chemistry of Materials, 557, 2, **1990**.
- [88] C. Gommès, S. Blacher, K. Masenelli-Varlot, C. Bossuot, E. McRae, A. Fonseca, J.B. Nagy, J.P. Pirard, Carbon, 2561, 41, **2003**.
- [89] C. Kiang, M. Endo, P. Ajayan, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Physical Review Letters, 1869, 81, **1998**.
- [90] A. Charlier, E. McRae, R. Heyd, M. Charlier, D. Moretti, Carbon, 1779, 37, **1999**.
- [91] K. Tanaka, H. Aoki, H. Ago, T. Yamabe, K. Okahara, Carbon, 125, 35, **1997**.
- [92] M.S. Dresselhaus, M. Endo, Journal of Applied Physics, 11, 80, **2001**.
- [93] L. Qin, Chemical Physics Letters, 23, 297, **1998**.
- [94] R. He, H. Jin, J. Zhu, Y. Yan, X. Chen, Chemical Physics Letters, 170, 298, **1998**.
- [95] J. Cowley, F. Sundell, Ultramicroscopy, 1, 68, **1997**.
- [96] J. F. Colomer, L. Henrard, Lambin, G. Van Tendeloo, The European Physical Journal B, 111, 27, **2002**.
- [97] E. Alvarez-Zauco, V. A. Basiuk, D. Acosta-Najarro, C. Flores-Morales, I. Puente-Lee, M. Bassiuk, T. Y.u.Gromovoy, B. G. Mischanchuk, E. V.Basiuk, 448, 10, **2010**.