



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES OPTO-ELECTRÓNICAS DE
SUSTRATOS HÍBRIDOS: TEFLÓN-NANOTUBOS DE
CARBONO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Topacio Llarena Bravo

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Edgar Alvarez Zauco



México, D.F., 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

1. Datos del alumno

Llarena

Bravo

Topacio

57097521

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

411084011

2. Datos del tutor

Dr.

Edgar

Alvarez

Zauco

3. Datos del sinodal 1

Dr.

José Ignacio

Jiménez

Mier y Terán

4. Datos del sinodal 2

Dr.

César Leonardo

Ordóñez

Romero

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Hugo

Martín

Sobral

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Luis Antonio

Pérez

López

7. Datos del trabajo escrito

Propiedades Opto-electrónicas de sustratos Híbridos: Teflón-Nanotubos de Carbono

62 p

2015

Propiedades Opto-electrónicas de sustratos Híbridos:Teflón-Nanotubos de Carbono

Topacio Llarena Bravo

Agosto de 2015

Reconocimientos

En principio quisiera agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de Ciencias por haberme abierto las puertas para cursar la carrera de Física que en estos momentos culmina mediante la elaboración de este trabajo de investigación. Asimismo agradezco al Dr. José Saniger y al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por haberme permitido el uso de los equipos para llevar a cabo análisis Raman e Infrarrojo.

También quisiera agradecer al financiamiento del proyecto del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con número IN-113413 por la beca de licenciatura y elaboración de tesis. Asimismo al proyecto CONACyT con número 168294.

Además quisiera agradecer al proyecto PAPIIT con número IN103915 por el apoyo en los materiales y equipos de caracterización.

Quisiera expresar mi más sincero y profundo agradecimiento a las personas que sin lugar a dudas me han apoyado en la elaboración del presente trabajo, en especial al Dr. Edgar Alvarez Zauco por depositar en mí la confianza, el apoyo y brindarme los conocimientos necesarios para realizar este trabajo.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis sinodales por el tiempo dedicado a la revisión de mi tesis y por sus comentarios pertinentes para mejorar este trabajo.

Resumen

En el presente trabajo se describe el procedimiento para la elaboración y caracterización de un nuevo material híbrido que comprende como componentes Teflón (PTFE) y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (NTCPM). Las diferentes propiedades que tiene cada material fue significativo para la creación del nuevo material híbrido, por ejemplo los nanotubos de carbono (NTC) son semiconductores y se ha observado que al preparar materiales compuestos con NTC se obtiene en general materiales semiconductores.

Después de sintetizar el material híbrido se realizó funcionalización en fase de gas con dos aminas diferentes, una de ellas 1,5-Diamina-Naftaleno (1,5-DAN pureza mayor a 99.9%) y 1,8-Octano-diamina (1,8-DO de pureza 98%) ambas de Sigma-Aldrich.

La caracterización de los materiales híbridos e híbridos funcionalizados fue mediante espectroscopía Raman e Ifarrojo, análisis termogravimétrico, espectroscopía Uv-visible y conductividad. Las primeras dos espectroscopías no son invasivas ni destructivas para las muestras y se consideran complementarias por la información que nos proporciona.

Los datos obtenidos fueron con los equipos: NICOLET ALMEGA XR para los espectros Raman y NICOLET NEXUS 670 para los espectros IR. El espectro del material híbrido nos proporcionó la información necesaria para asegurar que los compuestos usados son estables durante el tratamiento de sintetización. Mientras que los espectros de los materiales híbridos funcionalizados, con cada amina, nos aportó la información necesaria para comprobar que la funcionalización se logró y que fue de manera covalente, esto se verificó al comparar el espectro del material híbrido con el del híbrido funcionalizado, los resultados exhibieron la presencia de bandas de las aminas (ensanchamientos y corrimientos) en los materiales híbridos funcionalizados. Asimismo los resultados indicaron que la funcionalización no dañó la estructura del material híbrido.

El análisis termogravimétrico se obtuvo usando el equipo Netzsch STA 449 C donde fue posible identificar, mediante los termogramas, que el material híbrido e híbrido funcionalizado heredan la estabilidad térmica del teflón, por tanto se encontró que para

temperaturas menores a 500°C los materiales sintetizados no se degradan o presentan descomposición estructural alguna.

En cuanto a la espectroscopía Uv-visible se utilizó un espectrofotometro UV-Vis-2600 marca Shimadzu donde se obtuvo el correspondiente Gap óptico de las muestras, el resultado para el material híbrido fue de $E_{gap} = 1.46 \text{ eV}$, para el híbrido funcionalizado con 1,5-DAN fue de $E_{gap} = 1.53 \text{ eV}$ y para el híbrido funcionalizado con 1,8-DO se obtuvo $E_{gap} = 1.17 \text{ eV}$. También se obtuvieron intervalos de absorbancia para los diferentes materiales, se encontró que el material híbrido tiene una banda de absorbancia entre 200 nm y 800 nm, estos mismos resultados fueron similares para los materiales funcionalizados, sin embargo realizando una comparación entre estos dos últimos se exhibe una absorbancia mayor en el rango UV para el material funcionalizado con 1,5-DAN, mientras que el híbrido funcionalizado con 1,8-DO tiene mayor absorbancia en la región visible.

Posteriormente se realizaron pruebas de conductividad usando un picoamperimetro Keithley modelo 6587. Los resultados mostraron cambios en la conductividad eléctrica de los materiales funcionalizados comparados con la del material híbrido. Dando así un incremento de aproximadamente 6 veces la conductividad eléctrica del material funcionalizado con 1,5-DAN, esto podría sugerir que al unirse NTC mediante esta amina se puede crear un camino electrónico o un traslape de nubes π dando mayor movilidad en los electrones. Mientras que para el material híbrido funcionalizado con 1,8-DO la conductividad eléctrica disminuyó en 6 veces, en este caso los resultados podrían sugerir que los electrones están fuertemente ligados impidiendo una movilidad sobre todo el material.

Las aminas proporcionan la posibilidad de la unión de uno de los dos grupos NH_2 presentes en las amina al NTC dejando un grupo libre que puede ser el precursora de un anclaje o enlace no-covalente de otras moléculas (por ejemplo moléculas biológicas como el ADN (6)) en la estructura del NTC.

Índice general

1. Marco Teórico	1
1.1. Propiedades atómicas del Carbono	2
1.2. Nanotubos de Carbono	3
1.2.1. Propiedades estructurales, electrónicas y térmicas.	4
1.2.2. Síntesis de Nanotubos de Carbono	6
1.3. Funcionalización	8
1.3.1. Funcionalización de NTC asistida por Radiación de Microondas	8
1.3.2. Funcionalización en Fase de Gas	8
1.4. Aminas	9
1.4.1. Espectros vibracionales de Raman e IR para el grupo funcional amino	10
1.5. Propiedades del Teflón (PTFE)	11
1.6. Métodos de Caracterización	13
1.6.1. Espectroscopía Raman e Infrarrojo	13
1.6.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	14
1.6.3. Espectroscopía UV-Visible	15
1.6.4. Conductividad	17
2. Objetivos	18
3. Desarrollo experimental	19
3.1. Deshumidificación de los Nanotubos de Carbono	19
3.2. Tratamiento del Teflón	19
3.3. Generación del material híbrido	20
3.3.1. Radiación de microondas	21
3.4. Funcionalización en fase de gas	21
4. Análisis de Resultados	23
4.1. Espectroscopía Raman	23
4.2. Espectroscopía Infrarrojo	30
4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	34
4.4. UV-visible	37
4.5. Conductividad	40

5. Conclusiones	42
A. Obtención del Gap óptico	44
A.1. Apéndice A	44
Bibliografía	47

Marco Teórico

La existencia de los nanotubos de carbono (NTC) data de los años setenta pero fue hasta el año de 1991 que el investigador Sumio Iijima (4),(10) realizó experimentos con muestras del material que quedaba en el cátodo en la síntesis de fullerenos mediante la técnica de deposición química de vapor o CVD (por sus siglas en inglés). Este método consiste en la vaporización del grafito mediante una descarga de arco entre dos electrodos de carbono. Iijima realizó estudios de Microscopía de Transmisión Electrónica a estas muestras y los resultados mostraron diversas estructuras alotrópicas del carbono que no habían sido estudiadas anteriormente. Sin embargo, Iijima centro su interés en las estructuras que parecían agujas y que cada una de ellas estaba hecha de entre 2 y 50 tubos coaxiales de hojas de grafito (3) que posteriormente se les conocería como NTC.

A partir de este descubrimiento se intensificó el estudio de las características y propiedades de los NTC, abriendo una nueva brecha de investigación y que aún sigue siendo un tema de estudio abierto debido a las múltiples aplicaciones que se puede obtener de los materiales híbridos generados. En el presente trabajo experimental se genera un nuevo material híbrido: Teflón-Nanotubos de Carbono con características opto electrónicas controladas. Se determina la estabilidad térmica y estructural de los materiales híbridos generados mediante espectroscopía Raman e Infrarrojo y análisis TGA, así como sus nuevas propiedades ópticas y eléctricas son analizadas por medidas de conductividad y espectroscopía UV-visible.

El control de las propiedades finales de los materiales sintetizados da lugar a una amplia gama de aplicaciones, abarcando éstas, desde electrónica hasta la medica pasando por la ambiental y la biológica (16),(37).

1.1. Propiedades atómicas del Carbono

Los NTC son estructuras basadas en átomos de carbono (6) con número atómico 6, su configuración electrónica en estado base es

$$1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$$

Dada la configuración base podemos observar que los orbitales atómicos de interés son los orbitales esféricos 2s y 2p. Los orbitales p se descomponen en las tres direcciones espaciales y se les nombran como p_x, p_y y p_z .

Cuando el átomo de carbono es excitado, un electrón del orbital 2s se traslada al orbital $2p_z$ y se obtiene la siguiente configuración electrónica de un posible estado excitado

$$1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$$

Una de las características de compuestos orgánicos de carbono es que son tetravalentes (7), es decir, se pueden formar 4 enlaces al promover un electrón 2s a un orbital 2p, esto da origen a la hibridación o mezcla de orbitales puros. Por lo tanto debido a las posibles hibridaciones para los átomos de carbono se pueden tener tres tipos de hibridación orbital (7), (10) sp , sp^2 y sp^3 .

En la hibridación sp un orbital s y uno p se mezclan para dar dos orbitales híbridos sp , mientras que los otros dos orbitales p no experimentan perturbaciones en su configuración y su geometría es una figura lineal (unidimensional).

En la hibridación sp^2 o trigonal se hibridizan los orbitales $2s, 2p_x$ y $2p_y$, dando tres orbitales idénticos sp^2 y un electrón en un orbital puro $2p_z$. La forma geométrica que se obtiene es un triángulo equilátero (bidimensional) con un ángulo entre los orbitales híbridos de 120° .

La hibridación sp^3 o tetraédrica es posible en el caso en el que los tres orbitales $2p$ y el orbital $2s$ se hibridizan para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 . La forma geométrica de estos orbitales híbridos es un tetraedro (tridimensional). En la tabla 1.1 se pueden encontrar las principales características de cada tipo de hibridación, en la figura 1.1 se encuentran los modelos de los orbitales híbridos formados. En particular el modelo geométrico que describe la hibridación de los NTC es sp^2 .

Orbitales s mezclados	Orbitales p mezclados	Tipo de orbitales híbridos	Número de orbitales híbridos	Ángulo entre los orbitales híbridos
1	3	sp^3	4	109.5° tetraédrica
1	2	sp^2	3	120° triangular plana
1	1	sp	2	180° lineal

Tabla 1.1: Principales características de los orbitales híbridos.

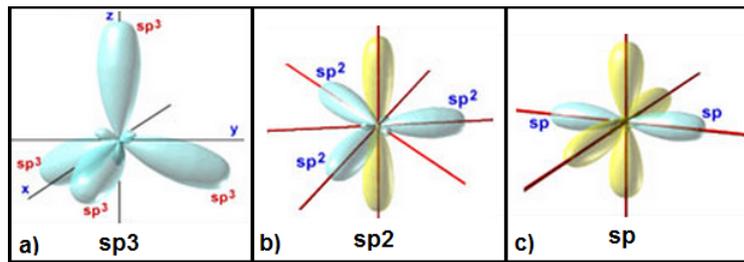


Figura 1.1: Figura tomada de (21) . Modelo geométrico del orbital híbrido sp^2 .

1.2. Nanotubos de Carbono

Su estructura es similar a la de enrollar una hoja de grafeno, figura 1.2, consiguiendo una estructura tubular que en la mayoría de los casos se presenta cerrada por una o dos tapas de un semi fullereno.

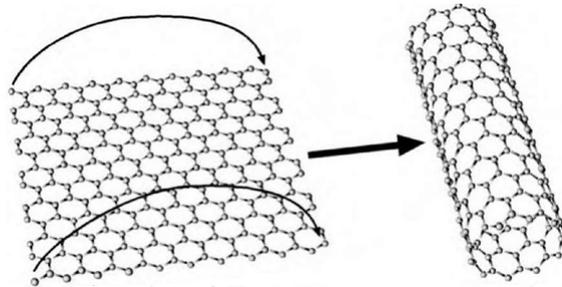


Figura 1.2: Figura tomada de (7). Representación de la formación de un NTC. La hoja de grafeno es enrollada en dirección a las líneas con flechas resultando en un NTC sin tapas.

Existen básicamente dos grupos de NTC que han sido estudiados a lo largo de los últimos años y se dividen en nanotubos de pared simple (NTCPS) y nanotubos de pared múltiple (NTCPM).

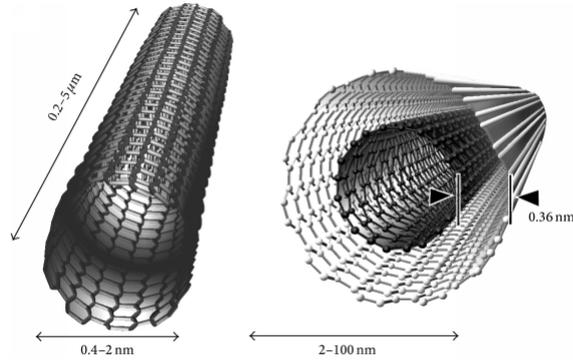


Figura 1.3: Figura tomada de (8). Nanotubos de Carbono. En la parte derecha se encuentra un Nanotubo de Carbono de pared múltiple (NTCPM), mientras que en la parte izquierda de la figura se muestra un Nanotubo de Carbono de pared simple (NTCPS).

Dichas nanoestructuras (6) son diferentes debido a que los NTCPM tienen múltiples capas de grafeno de forma coaxial mientras que el NTCPS sólo se considera una hoja de grafeno erollada, la figura 1.3 hace referencia a ambos tipos de NTC; a la izquierda se encuentra un NTCPS con un diámetro comprendido entre 0.4 nm a 2 nm y una longitud de 0.2 μm a 5 μm . A la derecha se encuentra un NTCPM donde el diámetro es de aproximadamente 2 nm a 100 nm (medido del ultimo NTC) y una distancia entre capas de 0.36 nm, en particular las dimensiones de NTCPM dependen del número de capas de grafeno.

1.2.1. Propiedades estructurales, electrónicas y térmicas.

La formación del NTC se puede expresar mediante los vectores unitarios de la red cristalina hexagonal del grafeno acompañados de dos números enteros m y n donde $0 \leq |m| \leq n$ de esta manera queda caracterizado cada punto del NTC. Mediante estos vectores y números enteros se define la quiralidad que es el modo en que la red hexagonal del grafeno está orientada con respecto al eje del NTC y que es expresada mediante el vector quiral dado por:

$$\mathbf{C}_h = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \equiv (m, n)$$

Definiendo también el ángulo quiral que es el ángulo entre el vector quiral y la dirección en la que se enrolla la hoja de grafeno es posible identificar tres tipos de NTC los cuales son armchair con $n=m$ y ángulo quiral de 30° , zigzag con $m=0$ o $n=0$ y ángulo quiral 0° y chiral con (m,n) y ángulo quiral $\theta \neq 0^\circ$ ó 30° , en la tabla 1.2 se pueden encontrar estas características.

Tipo de nanotubos	Números asociados al vector quiral	Ángulo quiral
armchair	$n=m$	30°
Zig Zag	$m=0$ ó $n=0$	0°
Quirales	(m,n)	$\theta \neq 0^\circ$ ó 30°

Tabla 1.2: Parámetros del ángulo quiral y vector quiral de los diferentes tipos de NTC.

El carácter metálico y semiconductor (4) para NTC chiral se obtiene por medio de una condición geométrica donde una banda de energía metálica es obtenida bajo la restricción de que $(2n+m)$ o $(n-m)$ sea múltiplo de 3, mientras que para NTC zig zag la condición se presenta cuando n sea múltiplo de 3 y para NTC armchair siempre presentan carácter metálico. De acuerdo con (5) se obtiene que $\frac{1}{3}$ de los NTC generados en la síntesis son metálicos y $\frac{2}{3}$ de ellos son semiconductores, la proporción anterior (9) es comprobada experimentalmente por medio de medidas de conductividad hechas con microscopios de fuerza atómica (AFM) sobre los NTC, por lo que las propiedades electrónicas de los NTC dependen del diámetro, quiralidad y se ha encontrado que otro factor que también influye en las propiedades electrónicas (4) es la presencia de defectos de los NTC generados por el método de síntesis. Frecuentemente se encuentran defectos de tipo Stones-Wales que es la aparición de un par pentágono-heptágono sustituyendo a dos hexágonos, de igual manera la presencia de un átomo de otro elemento sustituyendo a uno de carbono y de la misma forma la existencia de vacantes o grupos vacantes (que es la ausencia de uno o más átomos de carbono).

Se ha encontrado (13), (37) que los electrones de los NTC resuenan mecánicamente cuando una señal electromagnética se les hace incidir, con la presencia de un campo eléctrico los NTC pueden deformarse por fuerzas electrostáticas y transformar la luz en electricidad o producir luz al generar movimiento de carga, además pueden presentar comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo.

En cuanto a las propiedades térmicas (13), (37) los NTC son muy estables a temperaturas altas y tienen una elevada conductividad térmica siendo alrededor de $6000 \frac{W}{mK}$ comparado con los $3320 \frac{W}{mK}$ del diamante puro. Dicha propiedad térmica se transfiere a los compuestos elaborados con NTC, así se pueden crear materiales con alta conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra.

Otras propiedades que tienen los NTC son las siguientes:

Propiedades mecánicas

Los NTC (11), (37) tienen un modulo de Young de 1 TPa que es aproximadamente 5 veces superior al acero convencional. También presentan una elongación del 10%; una resistencia a la tracción de 50 GPa, que es 10 veces superior a la del acero convencional; y una densidad de $1.35 \frac{g}{cm^3}$, que es 6 veces inferior a la del acero convencional.

Propiedades ópticas

Los NTC son capaces de producir corrientes eléctricas (13) al ser iluminados con luz visible y al incidir luz visible sobre los NTC se producen corrientes eléctricas. También presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja. Los materiales que están compuestos de NTC pueden heredar las propiedades anteriores consiguiendo múltiples efectos ópticos en diferentes compuestos.

Propiedades químicas

Como los NTC están formados por carbono puro, entonces poseen la riqueza química del carbono (13), (17). Por otro lado los NTC pueden ser funcionalizados, por lo que se pueden generar modificaciones en sus propiedades. Este factor ha abierto un gran campo de posibilidades para favorecer el transporte de electrones mediante la adición de estructuras químicas en los extremos de los NTC. Como resultado de lo anterior, se ha conseguido que los NTC sean solubles en diversos solventes, lo que facilita su dispersión en una matriz para formar compuestos. Además, los NTC repelen el agua.

1.2.2. Síntesis de Nanotubos de Carbono

Hay diversos métodos para sintetizar NTC y todos ellos se basan en la formación de estructuras cilíndricas sólidas a partir de unidades elementales de carbono en fase de vapor (5).

Síntesis por método de arco eléctrico

Este es el método original con el cual se encontraron los primeros NTC (6), (10) y consiste en una cámara que debe ser conectada tanto a una línea de vacío como a un suministro de Helio a una presión de 500 Torr. Los electrodos dentro de la cámara son dos barras de grafito de alta pureza.

El ánodo es una barra larga de aproximadamente 6 mm de diámetro y el cátodo de una varilla de 9 mm, entre estas se les aplica una diferencia de potencial de 20 V con una fuente DC.

Al aplicarle tal voltaje salta una chispa de corriente DC, esta corriente depende del diámetro de las varillas, de su separación y la presión del gas pero se encuentra normalmente en el intervalo de 50 A-150 A (10), de esta manera el carbono se evapora en un plasma caliente y se vuelve a condensar en forma de NTC en el electrodo negativo.

Considerando los parámetros anteriores se generan temperaturas de 4000°C que permiten la sublimación del carbono en el ánodo. En la figura 1.4 se puede observar el esquema del dispositivo que se utiliza para este método de síntesis.

Las ventajas de este método radica en la producción de NTCPS y NTCPM con pocos defectos estructurales. Las desventajas son que los NTC suelen ser cortos y se depositan en formas y tamaños aleatorios.

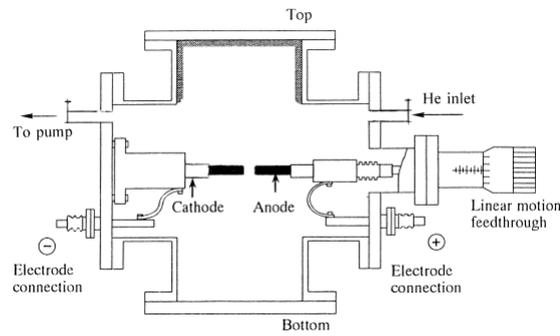


Figura 1.4: Esquema del dispositivo utilizado para sintetizar NTC por medio de arco eléctrico. (5).

Síntesis de vaporización por láser

Este método consiste (6) en el bombardeo con pulsos cortos intensos de un láser Nd:YAG con una energía de 250 mJ sobre barras de grafito a 1200°C. Las barras de grafito se encuentran dentro de un tubo de cuarzo con argón gaseoso, en el extremo opuesto al láser y alejado al horno se encuentra un colector de cobre enfriado con agua. Las barras de grafito contienen pequeñas cantidades de cobalto y níquel que sirven como sitios de nucleación catalítica para la formación de los NTC. El diagrama experimental para este método se encuentra en la figura 1.5. Las ventajas de este método es la producción de NTCPS de diferentes diámetros que pueden ser controlados variando la temperatura de reacción. La desventaja del método es que para la producción de NTC se necesitan láser de gran costo.

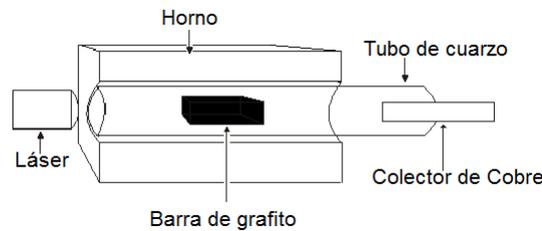


Figura 1.5: Esquema del dispositivo utilizado para sintetizar NTC por medio de vaporización por láser

Síntesis por método de deposición química en fase de vapor

El método (6) de deposición química en fase de vapor (CVD), consiste en colocar un sustrato que contiene nanopartículas de Fe, Co o Ni formando una capa de 1 nm a 50 nm de espesor en un horno con una atmósfera inerte de helio a baja presión. El horno es calentado a 600°C y lentamente se añade gas metano, acetileno o benceno de esta

manera son liberados átomos de carbono que se pueden recombinar para forman NTC. Gracias a las altas temperaturas el catalizador se aglutina en nanopartículas separadas que funcionan como centros de crecimiento siendo así la base de los NTC por lo tanto el tamaño de la partícula define el diámetro del NTC.

Las ventajas de este método, a comparación de los antes descritos es que es el más sencillo y se obtiene un mayor porcentaje de material.

1.3. Funcionalización

La funcionalización es definida (15) como el proceso que añade a algún material nuevas funciones, características o propiedades mediante el cambio químico de la superficie del material. Para los NTC la modificación de propiedades es debida a la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores. Las propiedades que se pueden controlar son la solubilidad y dispersión, esto les permite tener una mejor interacción con moléculas biológicas y solventes (15), (16). La funcionalización puede ser covalente o no-covalente (16), (17), la primera da lugar a enlaces entre la pared del NTC y el grupo funcional. Cuando la funcionalización se presenta en los extremos del NTC los cambios son muy localizados y no modifican las propiedades a lo largo del NTC. Con este tipo de funcionalización da lugar al uso de los NTC como sensores en el reconocimiento de moléculas, ampliar sus propiedades conductoras así como mejorar sus propiedades magnéticas (17), (18). La funcionalización no covalente (17) es la unión entre el NTC y el grupo funcional sin afectar la estructura electrónica del NTC. Las interacciones son principalmente por medio de fuerzas de Van der Waals o interacciones de apilamiento $\pi - \pi$. Este tipo de funcionalización es asociada con algunas biomoléculas (ADN y proteínas) y polimeros.

1.3.1. Funcionalización de NTC asistida por Radiación de Microondas

La funcionalización asistida por medio de radiación de microondas (17), (6) es considerada como una herramienta limpia y no es invasiva para la muestra. En general la radiación de microondas se ha usado para la purificación y funcionalización de NTC. La ventaja que se presenta en la funcionalización asistida por radiación de microondas es la optimización del tiempo que la constituye ya que usando otros métodos como calefacción convencional el tiempo de funcionalización es mayor a 2 horas en comparación con la radiación de microondas que puede ser en unos minutos.

1.3.2. Funcionalización en Fase de Gas

La funcionalización en fase de gas es un método que se ha llevado a cabo en los últimos años, este método no utiliza ningún tipo de solvente químico por lo que se considera como funcionalización libre de solventes, la ventaja de este método es que no

es destructivo en cuanto al daño a las paredes de los NTC. En particular este tipo de funcionalización se ha realizado con grupos funcionales que se unen covalentemente a la pared, defectos y extremos de los NTC. La funcionalización da como resultado que uno o más reactivos se adhiera o enlace al material, esto se consigue poniendo el material y los reactivos en un reactor a baja presión, después se suministra calor hasta la temperatura de reacción del reactivo.

1.4. Aminas

Las aminas son compuestos nitrogenados (22) que presentan una hibridación sp^3 del átomo de nitrógeno, de esta manera quedan un par de electrones no enlazados en un orbital híbrido por lo que es posible una hibridación con algún otro material. En el presente trabajo se han utilizado dos aminas denominadas 1,5-Naftaleno diamina (1,5-DAN por sus siglas en ingles) y 1,8-Octano diamina (1,8-DO), cuyo grupo funcional amina es NH_2 siendo 1,5-DAN aromática y 1,8-DO alifática.

La estructura de 1,5-DAN (figura 1.6) presenta dos grupos Benceno (lo que da la característica aromática a la molécula) con dos grupos amina ubicados en carbonos opuestos de la molécula.

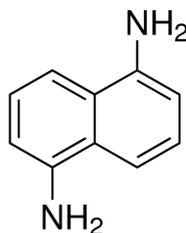


Figura 1.6: Estructura representativa de la amina aromática 1,5-Naftaleno diamina (1,5-DAN).

El 1,8-DO es una molécula de cadena lineal con 8 átomos de carbono y con un grupo amina en cada extremo como se muestra en la figura 1.7.

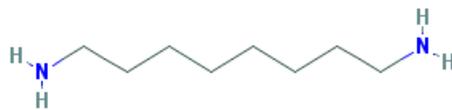


Figura 1.7: Esquema de la molécula 1,8-Octano diamina (1,8-DO)

Se ha reportado (23), (24) que la funcionalización en fase de gas de estas aminas en películas delgadas de fullerenos da como resultado; para 1,5-DAN un aumento en la conductividad eléctrica, debido a la estructura aromática de la molécula. Mientras que para 1,8-DO se ha reportado (24), (30), que después de la funcionalización hubo una disminución en la conductividad eléctrica, debido al carácter alifático de la amina.

1.4.1. Espectros vibracionales de Raman e IR para el grupo funcional amino

Los modos Raman activos se presentan en la tabla 1.3 y fueron obtenidos de (29), (27).

Asignación	Tipo de Vibración	Raman (cm^{-1})
N-H	Aminas primarias y secundarias	
	Tensión	3100-3500
	Flexión	1550-1640
C-N	Aminas	1000-1362
C=C	Aromático	1426-1627

Tabla 1.3: Principales modos activos Raman (cm^{-1}) del grupo amina.

Mientras que que el espectro IR para aminas consta de dos intervalos importantes (26), el primer rango se encuentra entre $3000\text{ }cm^{-1}$ y $3700\text{ }cm^{-1}$ debido a vibraciones de alargamiento de NH y el otro rango se encuentra entre $1000\text{ }cm^{-1}$ a $1600\text{ }cm^{-1}$ y es debida a absorciones CH. En la tabla 1.4 se enlistan las posibles asignaciones de las bandas vibracionales IR del grupo amina; los datos han sido tomados de (27), (28).

Asignación	IR cm^{-1}	Clases
NH Tensión	3320-3520	NH ₂ aminas aromáticas y aminas primarias
NH ₂ Deformación	1580-1650	NH ₂ aminas primarias
C-N Tensión	1180-1280	CN en aminas aromáticas
	1290-1362	CN en aminas primarias
Flexión C-C-N	1100-1230	CCN aminas
Tensión C-N	1030-1120	C-NH ₂ aminas primarias alifáticas

Tabla 1.4: Principales bandas IR (cm^{-1}) del grupo amina y sus posibles asignaciones.

Algunas bandas vibracionales para IR de 1,5-DAN monomérico se presentan en la tabla 1.5 y fueron obtenidos de (29).

Modos	1,5-DAN (cm^{-1})
C=C	1627-1587 1520 1426
C-N (amina primaria)	1362-129
N-H $\nu_{asym}(NH_2)$ $\nu_{sym}(NH_2)$	3414 3322-3227
bending vibration of 3H	766

Tabla 1.5: Principales bandas IR (cm^{-1}) de 1,5 DAN monomérico y sus posibles asignaciones.

1.5. Propiedades del Teflón (PTFE)

El PTFE es un polímero que está compuesto de átomos de Carbono y Flúor, es considerado (12) un material termoestable. A grandes rasgos el PTFE presenta las siguientes propiedades.

1. Estructura estable a temperaturas elevadas.

Presenta viscosidad a temperaturas de $327^{\circ}C$ y puede estar en uso continuo a cualquier temperatura comprendida entre $-200^{\circ}C$ hasta $260^{\circ}C$.

2. Resistencia a la acción de agentes químicos y solventes.

Es prácticamente inerte a casi todos los elementos y compuestos conocidos a excepción de metales alcalinos en estado elemental. Es insoluble a casi todos los solventes hasta temperaturas de $300^{\circ}C$.

3. Propiedades Eléctricas.

Se considera un excelente aislante eléctrico, su constante dieléctrica es de 2.1 lo cual nos dice que el material tiene un bajo grado de permitividad eléctrica. Estas características se mantienen en un amplio rango de condiciones como son las ambientales, de temperaturas o de frecuencia.

4. No tóxico.

Algunos modos activos de Raman e IR que se obtienen para PTFE junto con algunas asignaciones se encuentran en la tabla 1.6

1. MARCO TEÓRICO

Simetría	Raman cm^{-1}	IR cm^{-1}	Asignaciones
A_1	383 729 1377		CF_2 Cizalla Sim CF_2 Tensión, CF_2 Cabeceo Asim CF_2 Tensión, CF_2 Balanceo
A_2		503 638 1213	CF_2 Cabeceo CF_2 Cabeceo, CF_2 Balanceo CCC Flexión, CC Tensión
E_1	207 288 1296	203 293 312 553 1153 1242 1300	CF_2 Balanceo, Torsión CF_2 Torsión CF_2 Cabeceo CF_2 Cizalla Sim CF_2 Tensión, CF_2 Cizalla Asim CF_2 Tensión, CF_2 Balanceo CC Tensión, CCC Flexión, CF_2 Cabeceo
E_2	140 378 575 595 1215		CCC Flexión, CF_2 Cabeceo, CC Tensión CF_2 Cizalla CF_2 Cabeceo, CF_2 Balanceo CF_2 Balanceo, CF_2 Cabeceo CCC Flexión, CC Tensión

Tabla 1.6: Modos activos de Raman e IR para el PTFE (31)

1.6. Métodos de Caracterización

1.6.1. Espectroscopía Raman e Infrarrojo

El efecto Raman fue descrito por el Físico Chandrasejara Venkata Raman en el año de 1928 por lo que recibió el premio nobel en el año de 1930. Debido a sus investigaciones en el rubro de la difracción molecular de la luz y que explican esencialmente el fenómeno inelástico de dispersión de la luz, de esta forma permitió el estudio de las vibraciones y rotaciones moleculares.

La espectroscopia Raman es una técnica (14) que está basada en el estudio de la luz dispersada por la materia cuando se hace incidir luz monocromática con ciertas frecuencias, es decir si suponemos la colisión de un fotón y una molécula en el estado a y considerando que la energía del fotón corresponde a la diferencia de energías entre el estado a y un nivel superior, el fotón puede ser absorbido, produciéndose en la molécula una transición a un nivel de energía más alto. Cualquiera que sea la energía del fotón, la colisión fotón-molécula puede dispersar al fotón dando lugar a dos posibles dispersiones. Una de ellas y que en la mayoría de los fotones dispersados ocurre es la dispersión Rayleigh o dispersión elástica donde los fotones dispersados no originan ningún cambio en la frecuencia ni en la energía. Al contrario si el resultado da un aumento o disminución de la energía de los fotones dispersados se considera que ha ocurrido efecto Raman o dispersión inelástica.

Para la existencia de vibraciones activas en Raman es necesario que se cumpla

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (1.1)$$

en donde α es la polarizabilidad molecular, Q_k es la coordenada normal del modo vibracional k y la derivada está evaluada para la configuración molecular de equilibrio.

El proceso del fenómeno es el siguiente, llamando ν_0 a la frecuencia del fotón incidente y ν_d a la frecuencia del fotón Raman dispersado, y por otro lado sean E_a y E_b las energías de las moléculas antes y después de que disperse el fotón. Por conservación de la energía esto implica:

$$h\nu_0 + E_a = h\nu_d + E_b \Rightarrow \Delta E = E_b - E_a = h(\nu_0 - \nu_d) = h\Delta\nu \quad (1.2)$$

donde ΔE corresponde a la diferencia de energías de los estados estacionarios de la molécula. A diferencia de la espectroscopía por absorción, la espectroscopía Raman no necesita una radiación relacionada con la diferencia de energía entre los niveles energéticos de las moléculas de la muestra, esto permite que la muestra interactúe con cualquier radiación monocromática de cualquier frecuencia adecuada ν_0 .

Espectroscopía Infrarrojo

La espectroscopía IR (40) consiste en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración, así una molécula absorberá la energía de la radiación infrarroja

cuando la energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional en la molécula, de este modo la molécula comienza a vibrar de una cierta manera debido a la energía que se le ha suministrado. A temperatura ambiente, las moléculas se encuentran normalmente en un estado vibracional fundamental y por absorción de energía de radiación electromagnética de longitud de onda adecuada, la molécula se excita a niveles de energía superiores. En el infrarrojo, la frecuencia de la radiación incidente coincide con el salto vibracional y lo que se detecta es la absorción que tiene lugar cuando la radiación atraviesa la muestra.

La absorción de la radiación en la región infrarroja es consecuencia de la excitación por deformaciones de enlace, ya sea de tensión o flexión. La excitación de tensión implica cambios en la frecuencia de vibración de los átomos enlazados a lo largo del eje del enlace, mientras que la deformación por flexión implica movimiento de los átomos fuera del eje de enlace y están originados por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La interacción (41) de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula sólo es posible cuando el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Una vibración es infrarroja activa únicamente si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (1.3)$$

en donde μ es el momento dipolar molecular y Q representa la coordenada normal que describe el movimiento de los átomos durante una vibración normal.

Modos Activos de vibración Raman para NTCPM

Las bandas activas en Raman para los NTCPM se presentan al rededor de 1330 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} y 2680 cm^{-1} , la primera es conocida como Banda D cuyo origen está relacionado con hibridación sp^3 del carbono. La segunda es conocida como Banda G y representan los modos tangenciales provenientes de vibraciones dentro del plano de las láminas de grafito (hibridación sp^2 del carbono). La tercera es la Banda G' que es el armónico de segundo orden de la banda D.

1.6.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este análisis (36) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un incremento de temperatura controlada en una atmósfera controlada. La variación de la masa debido al incremento de la temperatura esta relacionada con los procesos térmicos que sufre la muestra, relacionados a la descomposición del material (fracturas, oxidación, sublimación, separación de materiales, cristalización entre otros procesos). La velocidad de la variación de masa con respecto a la temperatura permite determinar puntos críticos como la temperatura de evaporación así como la temperatura a la que inicia este fenómeno. En el caso particular del presente trabajo sólo se analizara la estabilidad térmica de los materiales con los que se estará trabajando.

1.6.3. Espectroscopía UV-Visible

El espectro electromagnético (33), (34) comprende todas las formas de radiación electromagnética producidas por campos eléctricos y magnéticos acoplados. Cada región del espectro electromagnético es caracterizado por su longitud de onda, para el espectro UV se encuentra entre 190 nm (1.58×10^{15} Hz) y 400 nm (7.50×10^{14} Hz) mientras que el intervalo del espectro visible se encuentra entre 400 nm y 700 nm (4.29×10^{14} Hz). Dadas estas magnitudes se puede conocer de manera directa la energía asociada a cada una de estas radiaciones. Para conocer la energía de los fotones se usa la siguiente ecuación

$$E = h\nu \quad (1.4)$$

Dónde h es la constante de Plank 4.135×10^{-15} eVs y ν es la frecuencia dada en Hertz. La energía asociada para el intervalo UV-Visible esta entre 1.77 eV y 6.53 eV.

Estos intervalos de energía hacen que los electrones pertenecientes a diversas moléculas sufran transiciones electrónicas.

En la figura 1.8 se puede observar el esquema de los tres tipos de estados energéticos de una molécula.

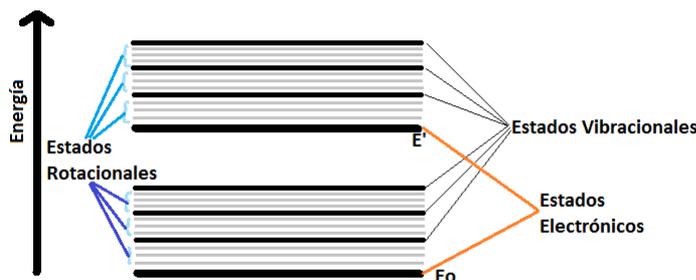


Figura 1.8: Esquema representativo de los tres tipos de energía que puede tener una molécula. Los cambios de estados electrónicos son más energéticos que cambios en estados vibracionales y estos a su vez son más energéticos que cambios de estados rotacionales.

En general la radiación electromagnética al interactuar con la materia provoca cientos procesos (34) que dependen de la energía de la radiación incidente, como son la reflexión, absorción, transmisión, fluorescencia, fosforescencia y dispersión. En la espectroscopia UV-visible se estudian principalmente tres procesos, estos son absorción, transmisión y el efecto de dispersión como se muestra en la figura 1.9. La cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la radiación transmitida (I).

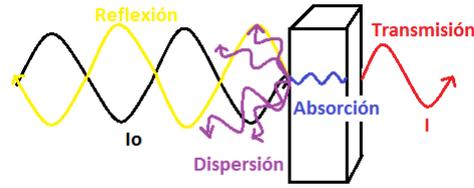


Figura 1.9: Los procesos que ocurren en la materia al incidir radiación electromagnética son Reflexión, Dispersión, Absorción y Transmisión.

Para el análisis cuantitativo se utiliza la ley de Beer-Lambert, que nos da la fracción de fotones transmitidos con respecto a fotones incidentes y que tiene una relación directa con el valor de la transmitancia, estos dos conceptos se unen mediante la siguiente expresión matemática

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-A} \quad (1.5)$$

donde T es la transmitancia, $A = K(l)C$ es la absorbancia de la muestra, K una constante que depende de la longitud de onda de la sustancia usada y del espesor de la celda usada (técnicamente la transmitancia es la fracción de intensidad incidente que pasa a través de una muestra).

Usando la expresión anterior se obtiene la absorbancia mediante la ecuación

$$A = -\log(T) \quad (1.6)$$

Por otro lado cuando la radiación UV-visible es absorbida por el material los electrones de valencia o enlazantes son excitados de tal forma que van del estado base a un estado excitado siguiendo las reglas de selección para transiciones vibracionales-rotacionales y electrónicas.

En el espectro que se obtiene mediante el uso de esta técnica es posible identificar las bandas de absorción.

De los espectros UV-visible se puede obtener el bandgap óptico usando el método de Tauc, (32), (25) que consiste en graficar la dependencia de $(h\nu\alpha)^{1/n}$ con respecto a $h\nu$, donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia asociada a cada longitud de onda, α el coeficiente de absorción y n es el coeficiente que representa la naturaleza de la transición (semiconductores es 2). La expresión matemática que se utiliza propuesta por Tauc, Davis y Mott (25), es

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = B(h\nu - E_{gap}) \quad (1.7)$$

donde B es una constante de proporcionalidad. Teniendo la absorbancia se obtiene el coeficiente de absorción mediante la expresión

$$\alpha = \frac{-\log(\frac{I}{I_0})}{z} = \frac{A}{z} \quad (1.8)$$

donde I es la intensidad transmitida, I_0 la intensidad incidente y z es el espesor de la muestra.

1.6.4. Conductividad

La conductividad (19) de un material se considera como la capacidad de dejar circular libremente la corriente eléctrica y depende de diversos factores como son la estructura atómica, de propiedades físicas del material y de la temperatura. De manera electrónica se sabe que un material es mejor conductor cuando se tienen electrones en la banda de conducción. Para determinar la conductividad (20) se considera una superficie por la cual atraviesan cargas; si dQ es la carga neta que pasa a través de el área A en un intervalo de tiempo dt entonces la intensidad de corriente I se expresa como

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (1.9)$$

La densidad de corriente, que es la corriente por unidad de superficie por lo que

$$J = \frac{dQ}{dtA} \quad (1.10)$$

Considerando un elemento de área A y longitud dx por la que se mueve una concentración ρ de portadores por m^3 con carga q y una velocidad v , la distancia que recorre en un tiempo Δt es $\Delta x = v\Delta t$, por lo tanto $\Delta Q = (\rho Av\Delta t)q$. Sustituyendo estos resultados en la ecuación para la densidad de corriente se obtiene

$$J = \frac{\Delta Q}{\Delta tA} = \rho qv \quad (1.11)$$

La densidad de corriente es directamente proporcional a la densidad de portadores, la carga y la velocidad de los mismos, pero la velocidad de los portadores es proporcional al campo eléctrico por lo que poniendo $v=(kE)$ y agrupando los términos ρ, q y k como la conductividad σ la expresión anterior queda como:

$$J = \sigma E \quad (1.12)$$

Para determinar la conductividad eléctrica de los NTC la literatura nos presenta una gran variedad de métodos enfocados a simulaciones, de NTC aislados, sin embargo existen muy pocos trabajos que reportan la conductividad de los NTC en bulto. Hasta el momento no existe un modelo matemático que nos permita inferir la conductividad eléctrica de grandes agregados de NTC debido a las diferentes quiralidades que presentan los nanotubos del agregado.

Objetivos

Objetivo general

General un material híbrido basado en nanotubos de carbono con propiedades ópticas y eléctricas controladas.

Objetivos particulares

1. Sintetizar un material híbrido combinando nanotubos de carbono y teflón.
2. Controlar la conductividad del material híbrido.
3. Modificar de forma controlada la absorbancia del material híbrido.

Metas

1. Desarrollar la síntesis del material híbrido NTCPM-PTFE.
2. Generar proceso de funcionalización del material híbrido con aminas.
3. Caracterizar la estabilidad estructural y térmica del material híbrido y del funcionalizado.
4. Realizar medidas de absorbancia de los materiales híbridos.
5. Realizar medidas de conductividad de los materiales híbridos.

Desarrollo experimental

En este capítulo se describirá el proceso para la obtención de material híbrido: Teflón-NTC, así como el proceso de funcionalización del producto obtenido con las aminas (1,5-DAN y 1,8-DO).

3.1. Deshumidificación de los Nanotubos de Carbono

En este trabajo se utilizaron nanotubos adquiridos de la empresa NanoAmor, sintetizados por el CVD y tienen una pureza mayor a 95 %, diámetro entre 10 *nm*-20 *nm*, longitud entre 10 *nm*-30 μm y densidad $1.35 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Para el proceso de secado se colocan los nanotubos en un reactor de borosilicato conectado a una bomba de vacío mecánica. Cuando se tiene un vacío continuo en el tubo que contiene NTCPM, éste se introduce en un horno tubular. Se utiliza una rampa de calentamiento de 5°C por minuto hasta que se alcanza una temperatura de 150°C y se mantienen a esta temperatura por una hora en vacío dinámico. La temperatura reportada se obtiene mediante un termopar tipo J que se encuentra en contacto con el reactor de borosilicato y la pared del horno. Después de este tratamiento los nanotubos se mantienen en un desecador.

3.2. Tratamiento del Teflón

Para esta etapa se trabaja con pequeñas láminas de teflón de (1 \pm 0.1) cm de largo por (3 \pm 0.1) cm de ancho y un espesor de (0.25 \pm 0.02) mm. Las láminas se someten a una limpieza por ultrasonido, para lo cual se sumergen dentro de un vaso de precipitado con propanol, figura 3.1, y se someten a un baño de ultrasonido en un equipo Branston con agua por un lapso de tiempo de 10 min.



Figura 3.1: Limpieza de láminas de PTFE.

Después del baño, a las láminas se les pone bajo un chorro continuo de propanol limpio, con el fin de eliminar los residuos resultantes del baño por ultrasonido. Las especificaciones del limpiador ultrasonido son las siguientes: Marca Branson, modelo 2510R-DTH y funciona a una frecuencia de $42 \text{ KHz} \pm 6 \%$ según especificaciones de fábrica.

3.3. Generación del material híbrido

Para la síntesis del material híbrido se toma una lámina de PTFE y sobre ella se coloca una capa de NTCPM tratando de que ésta sea lo más uniforme posible como se ilustra en la figura 3.2.

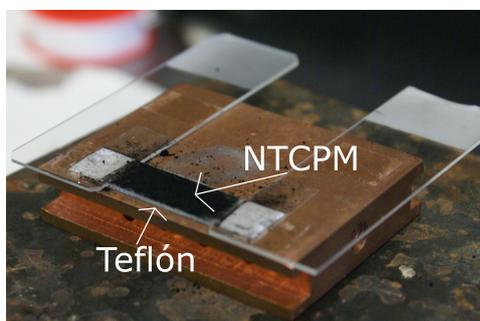


Figura 3.2: Generación del material híbrido.

El PTFE se enrolla y se introduce en un tubo de vidrio Pyrex. El tubo es conectado a una bomba mecánica y es sellado usando un soplete que utiliza una mezcla de acetileno-oxígeno a una temperatura aproximadamente de 900°C . Al finalizar se obtendrá una ampollita con una presión interna de aproximadamente $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$.

3.3.1. Radiación de microondas

Las ampolletas obtenidas son irradiadas por intervalos de tiempo menores a 20 s utilizando un microondas convencional marca Mabe con una potencia de salida de 1000 W y una frecuencia de 2.45 GHz. Se incidieron microondas sobre la ampolleta que contenía dentro los materiales PTFE y NTCPM. Durante la radiación de microondas pueden ocurrir dos tipos de procesos; el primero es la adición de los nanotubos al PTFE o incrustación de los mismos al PTFE, la segunda, es la modificación a nivel estructural de los nanotubos por reacomodo de los átomos de carbono debido a las temperaturas elevadas que alcanza los materiales por la radiación.

Por otro lado, en nuestro grupo de trabajo (39) se han obtenido resultados favorables relacionados a la solubilidad de los nanotubos utilizando la radiación de microondas. En forma paralela se ha encontrado que la conductividad de los nanotubos también se ve modificada después de la radiación de microondas.

El material obtenido se somete a un proceso de limpieza en el mismo baño de ultrasonido ahora utilizando agua tridestilada con esta ultima limpieza se eliminan los nanotubos que no se adhirieron a la lámina de teflón. Este proceso se repite las veces que sea necesaria hasta que el agua tridestilada no contenga agregados visibles de nanotubos.

3.4. Funcionalización en fase de gas

El proceso de funcionalización se llevó a cabo con dos tipos de aminas, 1,5-DAN y 1,8-DO, para esto se introduce el material híbrido junto con 5 mg de amina en un tubo de borosilicato sellado en vacío aproximado de 7×10^{-4} mediante el uso de una bomba mecánica Leybold D8B, los reactores resultantes se pueden observar en la figura 3.3. Los reactores sellados se sometieron a tratamientos térmicos diferentes para cada amina.

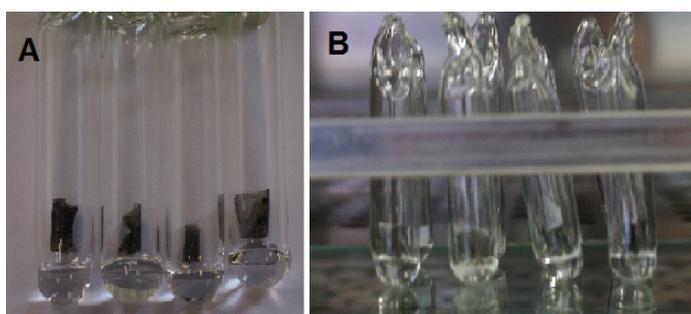


Figura 3.3: Reactores obtenidos (A para la funcionalización del material híbrido, B vista interna del horno donde se lleva a cabo el tratamiento térmico para la funcionalización.)

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la amina 1,5-DAN se realizó la funcionalización acorde a los resultados reportados por Martínez-Loran et al (23), utilizando una rampa de calentamiento de 3°C por minuto hasta 190°C, una vez que se alcanza esta temperatura se mantiene fija por un periodo de 4 horas. Para la funcionalización con la amina 1,8-DO se realizó una rampa de calentamiento menor (2 grados por minuto), hasta la temperatura de reacción de 150°C, una vez alcanzada esta temperatura se mantiene constante por 2 horas (30).

Después del tratamiento térmico es necesario eliminar el exceso de aminas que no reaccionaron y que están presentes en el material híbrido. Este proceso consiste en calentar el material a una temperatura de 10°C por arriba de la temperatura de evaporación de cada amina, 150°C para 1,5-DAN y 130°C para 1,8-DO. Para evitar recondensaciones de las aminas el reactor se conecta a una línea de vacío dinámico como se muestra en el esquema de la figura 3.4, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo por 1 hora.

Después de este tratamiento solamente permanecerán los grupos amina funcionalizados covalentemente a los nanotubos.

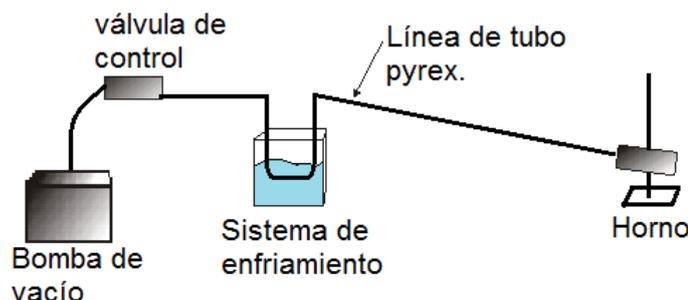


Figura 3.4: Esquema para eliminar el exceso de amina no reaccionadas.

Análisis de Resultados

Se logró sintetizar el material híbrido y se realizaron medidas de conductividad eléctrica, el GAP óptico se obtuvo mediante el método de Tauc (descrito en apéndice A.1). Se realizó espectroscopia Raman e IR para determinar las bandas vibracionales del nuevo material y finalmente se determinó su estabilidad térmica usando análisis termogravimétrico.

Las muestras funcionalizadas fueron analizadas por las mismas técnicas, con los resultados se proporcionó una base para estipular que hubo cambios en las propiedades electrónicas, ópticas y de composición del material híbrido funcionalizado.

4.1. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman e Infrarrojo se obtuvieron en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) con la ayuda del Dr. Edgar Alvarez Zauco.

Para obtener los espectros Raman se utilizó un espectrofotómetro Almega XR Dispersive Raman equipado con un microscopio BX52 y un láser Nd:YVO₄, 532 nm como fuente de excitación. Para enfocar el haz sobre la muestra se usó un objetivo Olympus $\times 10$ con una área efectiva de $5 \times 5 \mu m^2$.

Materiales Prístinos y Material Híbrido

El espectro Raman de los nanotubos, figura 4.1 muestra la presencia de las bandas D centrada en 1338 cm^{-1} , G centrada en 1573 cm^{-1} y G' centrada en 2680 cm^{-1} , la ubicación de estas bandas coincide con las reportadas en la literatura.

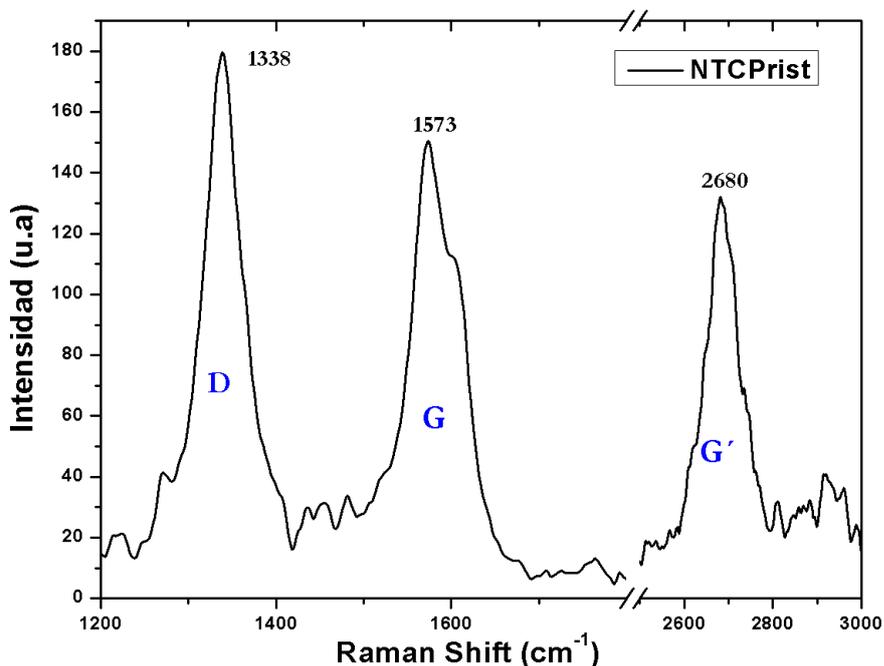


Figura 4.1: Espectro Raman de NTCPM Prístinos. Se puede observar que fueron localizadas las bandas características de NTCPM. La banda D se presenta en 1338 cm^{-1} , la banda G en 1573 cm^{-1} y la banda G' en 2680 cm^{-1} .

El espectro Raman del teflón se muestra en la figura 4.2, los modos normales de vibración Raman fueron asignados en concordancia con los reportados en la bibliografía, descritos en el marco teórico y localizados en tabla 1.6. En el espectro se definen claramente el modos E_1 en 277 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional F-C-F por torsión, el modo E_2 en 372 cm^{-1} correspondiente al modo F-C-F por cizalla, el modo A_1 en 720 cm^{-1} correspondiente al movimiento simétrico F-C-F de tensión o al movimiento F-C-F de cabeceo, el modo E_2 ubicado en 1205 cm^{-1} debido a flexión C-C-C o tensión C-C, el modo E_1 situado en 1290 cm^{-1} debido a tensión C-C, o flexión C-C-C o al cabeceo en F-C-F y el modo A_1 situado en 1370 cm^{-1} debido a tensión asimétrica o balanceo de F-C-F. Los modos en particular que nos interesan son E_1 , E_2 y A_1 (simétrico y asimétrico) que se encontraron de igual manera en el material híbrido como se puede ver en la figura 4.3.

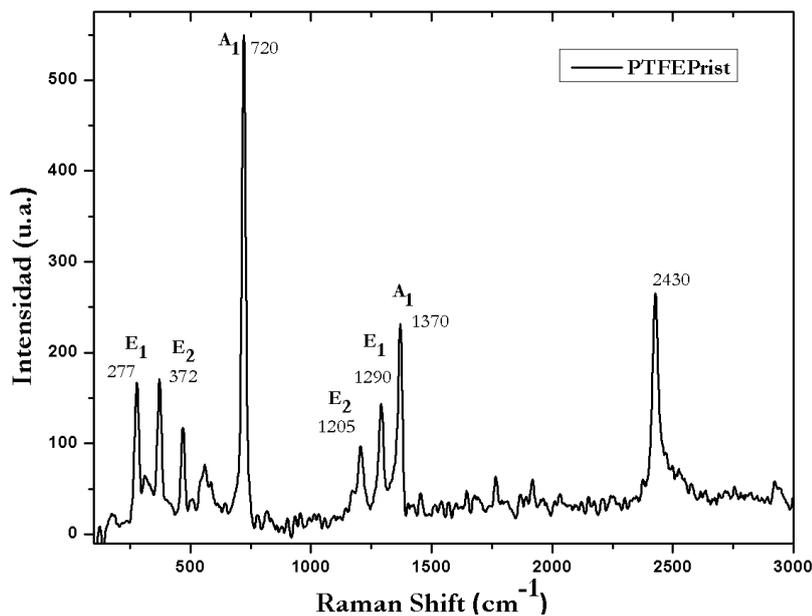


Figura 4.2: Espectro Raman de PTFE Prístinos y sus posibles asignaciones.

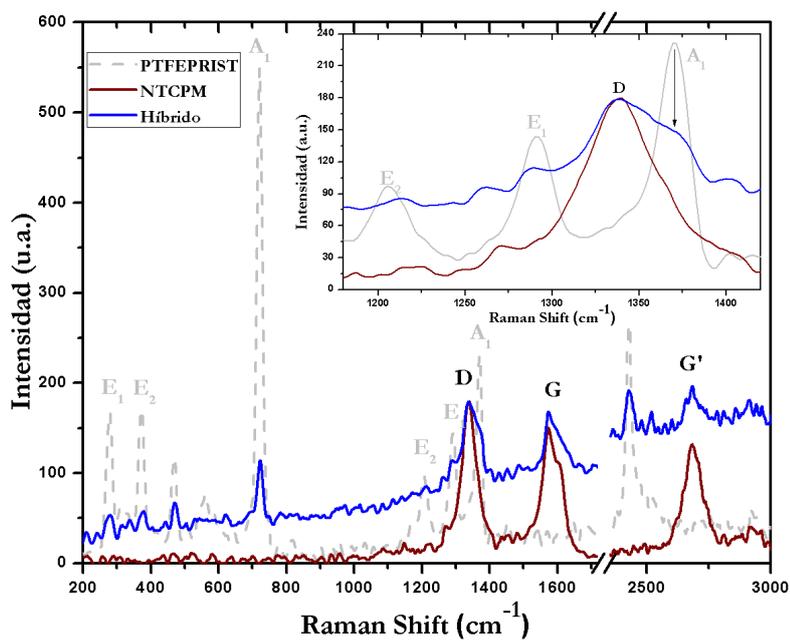


Figura 4.3: Comparación de los espectros Raman de los materiales prístinos y el material híbrido.

El espectro Raman del material híbrido sintetizado (figura 4.3), exhibe las tres bandas características de los nanotubos y principalmente las bandas E_1 en 277 cm^{-1} , E_2 en 372 cm^{-1} , A_1 en 720 cm^{-1} y en 1370 cm^{-1} correspondientes al teflón. Cabe notar que las bandas E_1 en 277 cm^{-1} , E_2 en 372 cm^{-1} y A_1 en 720 cm^{-1} (relacionados a los modos vibracionales primarios de F-C-F) preservan su proporción de intensidades, lo cual es indicio de la conservación de la estructura del teflón en el material híbrido. En el mismo sentido, al considerar el hombro en 1370 cm^{-1} de la banda del híbrido, entre 1300 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} (ver recuadro), como la banda A_1 de teflón; se observa que las intensidades relativas de las bandas A_1 en 720 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} son similares en el material híbrido, lo cual puede ser considerado como indicio del aumento en la cantidad de moléculas F-C-F que presentan vibraciones asimétricas (ver tabla 1.6); los cambios arriba descritos nos permiten inferir que aunque se preserve la estructura F-C-F, se le han incorporado nanotubos de carbono al interior de la misma.

Una vez obtenido el material híbrido el siguiente paso para modificar sus propiedades de absorción óptica y conductividad es la funcionalización de grupos amina. Para este fin se analizan los espectros Raman de las aminas 1,5-DAN y 1,8-DO como fueron adquiridas. De la misma forma que para los nanotubos y el teflón se asignaron las bandas encontradas en nuestros espectros de acuerdo a los datos que se encuentran en la tabla 1.3, de esta manera se indexaron algunos modos vibracionales Raman y algunos otros modos se dejaron expresados con su correspondiente número de onda.

El espectro Raman de la amina 1,5-DAN, figura 4.4, se sitúa sobre una curva que comúnmente esta relacionada a la fluorescencia debida a la presencia de compuestos aromáticos. Las bandas que aparecen son: 1363 cm^{-1} debida a interacciones de C-N, 1568 cm^{-1} debida a C=C de compuestos aromáticos, 3052 cm^{-1} debida a tensión C-H y 3224 cm^{-1} , 3322 cm^{-1} y 3425 cm^{-1} por tensión N-H.

En la figura 4.5 se muestra el espectro Raman de la amina 1,8-DO donde se identifican las vibraciones debidas a interacciones C-N en 1049 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} y 1282 cm^{-1} . También hay presencia de interacciones C=C en 1434 cm^{-1} y vibraciones debidas a tensión de N-H en 3155 cm^{-1} , 3238 cm^{-1} y 3319 cm^{-1} . Es necesario hacer hincapié en la banda situada 2690 cm^{-1} - 2713 cm^{-1} ya que ésta banda y la banda debida a interacciones C-N ubicada en 1282 cm^{-1} fueron identificadas en el material híbrido funcionalizado.

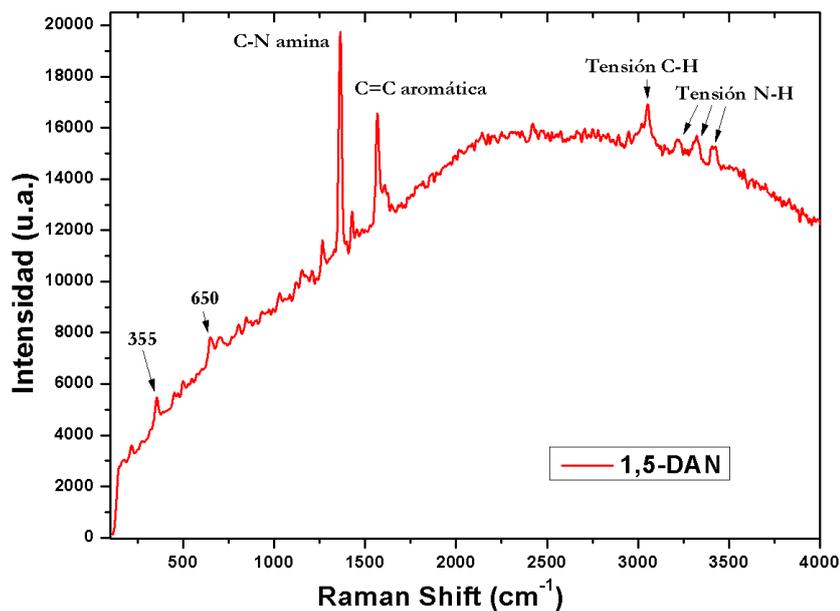


Figura 4.4: Espectro Raman de la amina 1,5-DAN y sus posibles asignaciones.

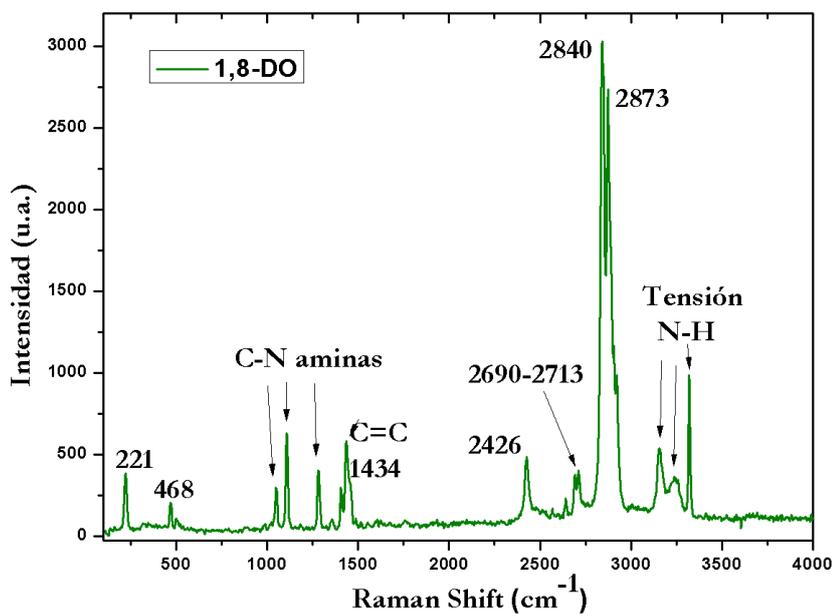


Figura 4.5: Espectro Raman de la amina 1,8-DO y sus posibles asignaciones.

Espectro Raman del material Híbrido Funcionalizado

Los siguientes espectros Raman presentan las comparaciones entre el material híbrido, el material híbrido funcionalizado y el espectro Raman de las aminas prístinas. En el espectro de la figura 4.6 en color rojo representa las bandas vibracionales para el material híbrido funcionalizado con 1,5-DAN, en color negro el espectro para el material híbrido y en rojo con líneas punteadas el espectro de la amina.

El material híbrido funcionalizado presenta bandas características del material híbrido, también se observa la presencia de al menos dos bandas del grupo amina que se encuentran al rededor de 1363 cm^{-1} por interacciones de C-N en aminas y 1568 cm^{-1} debidas a flexiones N-H. Para el material híbrido funcionalizado la primera banda situada en 1363 cm^{-1} se desplaza hasta 1371 cm^{-1} , esto esta asociado a los enlaces que se generan entre el grupo amina y los átomos de carbono en el nanotubo, dando indicio de un enlazamiento covalente.

En cuanto al ensanchamiento de la banda situada entre 1525 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} en el material híbrido funcionalizado se debe a la suma y traslape de flexiones N-H en la amina y a la banda G de nanotubos de carbono.

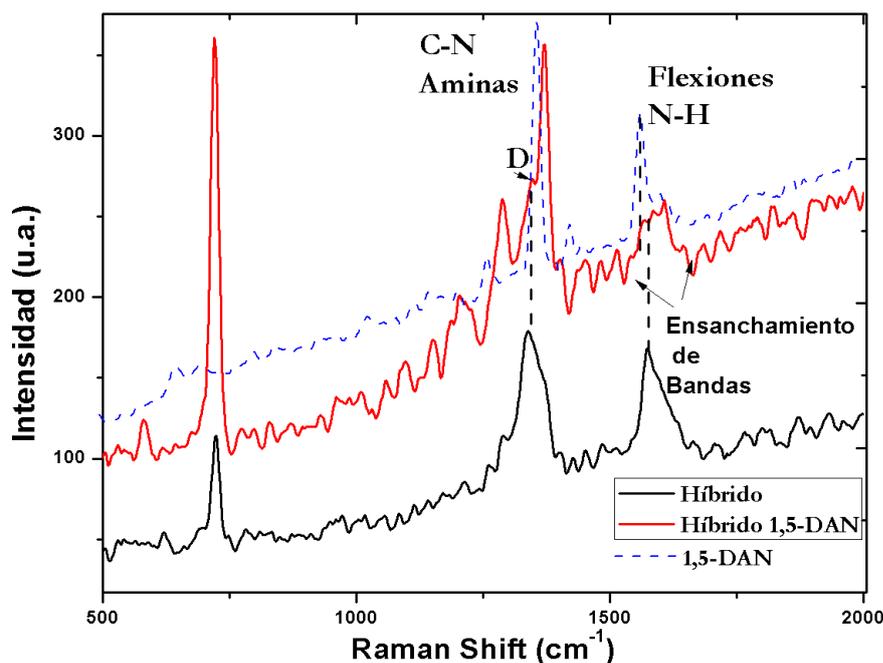


Figura 4.6: Comparación entre los espectros Raman del material híbrido, del material híbrido funcionalizado con 1,5-DAN y el espectro Raman de 1,5-DAN en línea punteada.

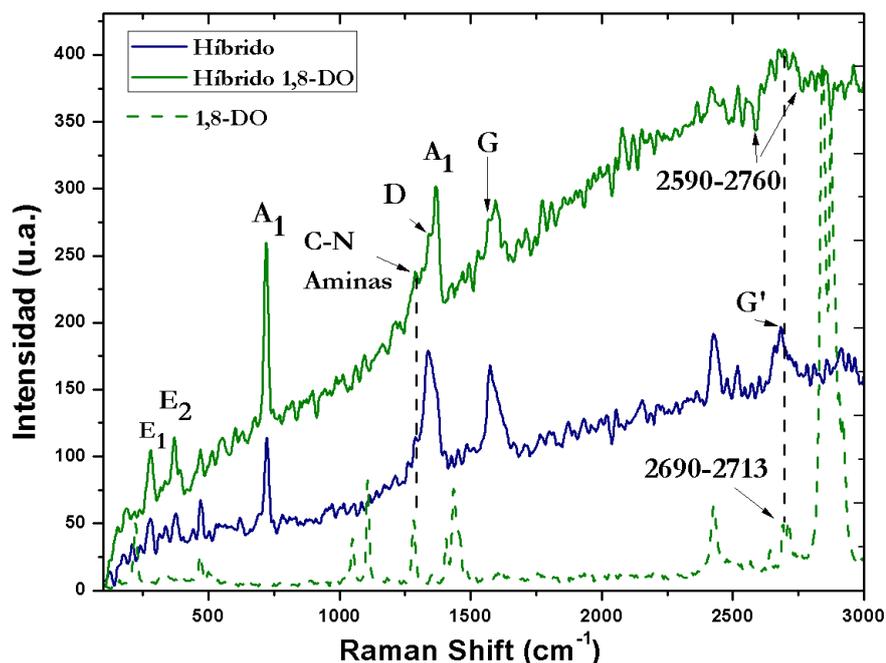


Figura 4.7: Espectro Raman del material híbrido, híbrido funcionalizado con 1,8-Do y 1,8-DO prístino.

El espectro Raman del material híbrido funcionalizado con la amina 1,8-DO se encuentra en la figura 4.7. De igual manera que en el material funcionalizado con 1,5 DAN, se obtuvo la presencia de bandas del material híbrido y dos bandas del material 1,8-DO, estas bandas se encuentran en 1282 cm^{-1} debida a interacciones de C-N de las aminas y en 2690 cm^{-1} - 2713 cm^{-1} . Para el espectro del material híbrido funcionalizado, la primera banda de la amina se presenta como un hombro y para la banda situada en 2590 cm^{-1} - 2760 cm^{-1} se puede relacionar con la suma de la banda G' de los nanotubos y la banda entre 2690 cm^{-1} - 2713 cm^{-1} del 1,8-DO. De esta forma, en ambos casos se da lugar a un ensanchamiento en las bandas del material híbrido funcionalizado debido al traslape de las bandas de los material prístinos y a la funcionalización con los grupos amina.

La presencia de las bandas de las aminas prístinas y el corrimiento de las mismas en los materiales híbridos funcionalizados indica que sí se llevo acabo la funcionalización de los nanotubos sin daño estructural de los materiales prístinos, por lo que todos los compuestos usados se infieren estables durante los procesos arriba mencionados.

4.2. Espectroscopía Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo para las muestras prístinas e híbridos fueron obtenidos mediante el uso de un equipo FTIR marca Thermo, modelo almeiga 530 con una fuente de excitación de temperatura controlada EverGlo_{MR}. por transmisión y la longitud de excitación

Espectros IR de los materiales prístinos e híbrido

El espectro IR para el teflón y para el material híbrido se encuentra en la figura 4.8. La mayoría de sus bandas se indexaron directamente usando su número de onda; de igual manera algunos modos se encuentran en la tabla 1.6. En estos espectros se puede ver que no hubo cambios en el material híbrido debido a la presencia de los nanotubos y se identificaron directamente los modos A_2 en 638 cm^{-1} debidas a vibraciones de cabeceo o balanceo de F-C-F y E_1 en 1215 cm^{-1} por flexión C-C-C o tensión C-C. Aunque no se encontraron las asignaciones de los otros modos vibracionales infrarrojo del teflón, se obtuvieron las siguientes bandas: 1450 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} , 1793 cm^{-1} y 2364 cm^{-1} .

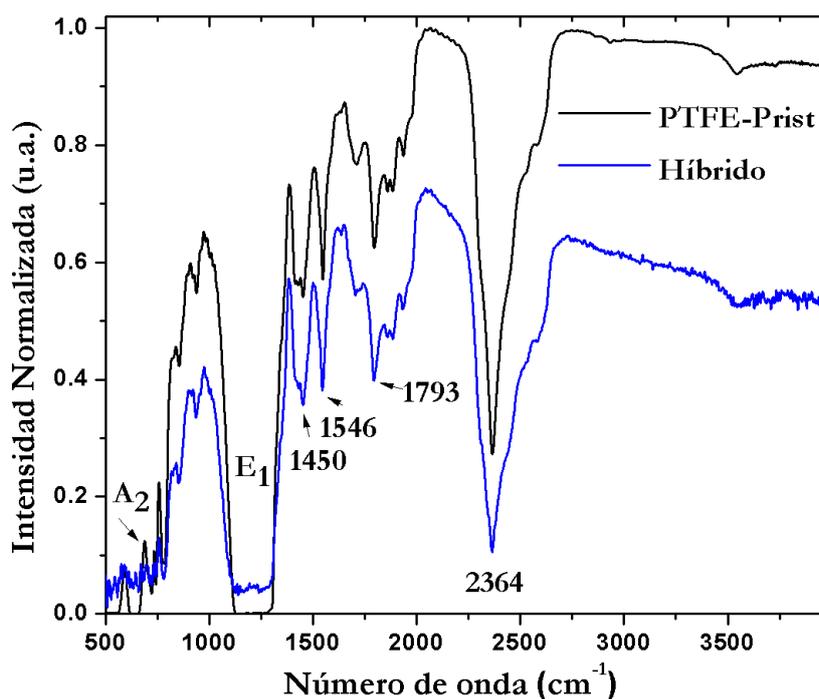


Figura 4.8: Espectro IR del PTFE y material híbrido con sus posibles asignaciones.

Espectros IR de las aminas y materiales híbridos funcionalizados

El espectro IR de la amina 1,5-DAN fue obtenido realizando pastillas con KBr, en este caso el KBr no representa modificaciones al espectro debido a que absorbe en una pequeña región que no se traslapa con las bandas del material analizado. El espectro de la amina se localiza en la figura 4.9, las asignaciones fueron posibles usando los datos de la tabla 1.4 y la tabla 1.5. Se indexaron los modos de vibración de tensión C-N ubicadas en 1185 cm^{-1} , 1212 cm^{-1} , 1291 cm^{-1} y 1362 cm^{-1} . Los modos de vibración debidas a tensión C=C se encontraron en; 1426 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} , 1586 cm^{-1} y 1626 cm^{-1} . También se encontró tensión N-H simétricas ubicada en 3322 cm^{-1} y tensión asimétricas N-H en 3414 cm^{-1} .

El espectro IR para la amina 1,8-DO (figura 4.10) también se realizó con pastillas de KBr. Se indexaron las posibles asignaciones para los modo de flexión $\delta(CH_2)$ en 1470 cm^{-1} , los modos de tensión $\nu_{sim}(CH_2)$ en 2852 cm^{-1} y $\nu_{asim}(CH_2)$ en 2924 cm^{-1} que coinciden con los reportados en la literatura (42). Asimismo se encontró el modo debido a deformación NH_2 en 1614 cm^{-1} y el modo debida a tensión NH_2 en 3317 cm^{-1} - 3531 cm^{-1} .

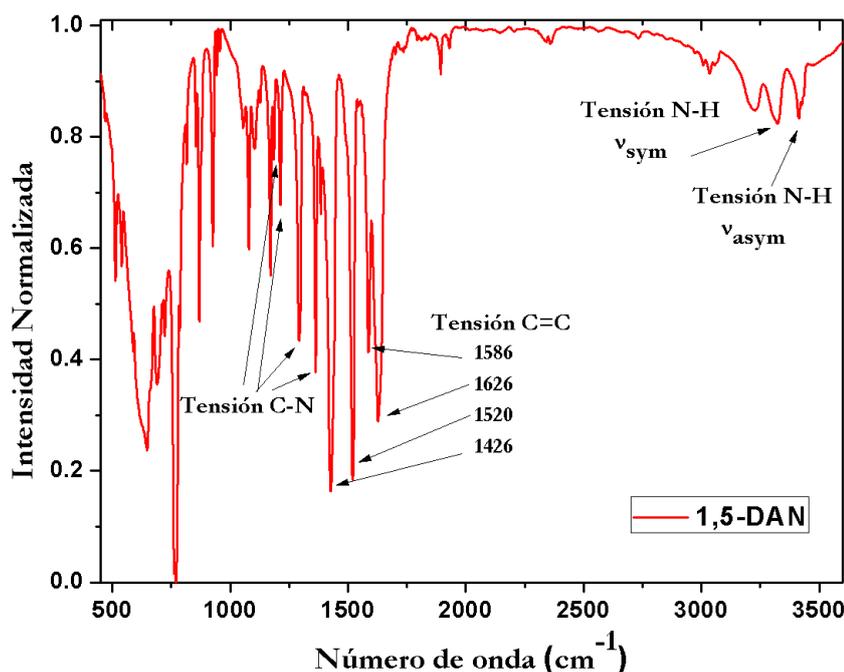


Figura 4.9: Espectro IR de la amina 1,5-DAN.

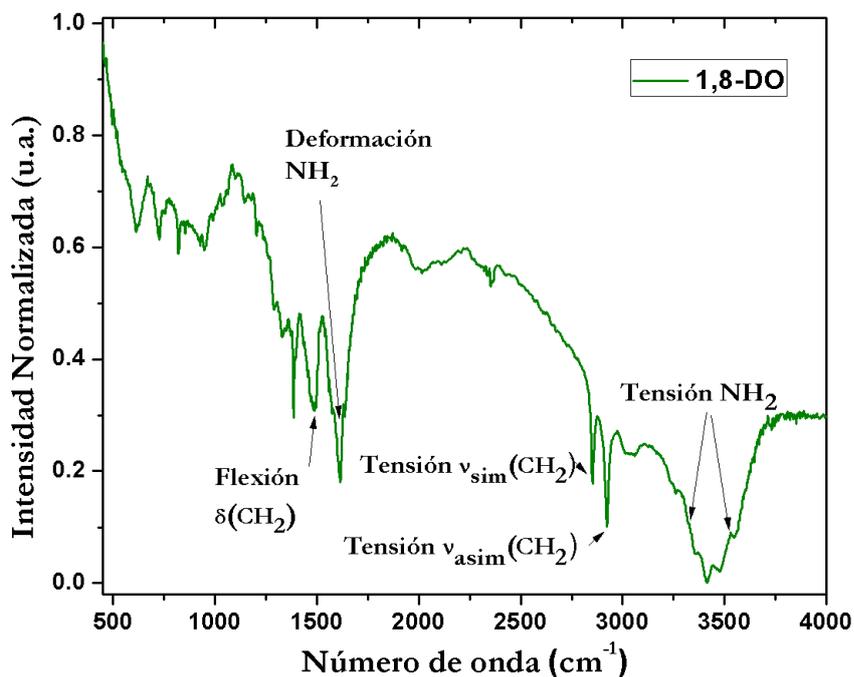


Figura 4.10: Espectro IR de la amina 1,8-DO y sus posibles asignaciones.

Los espectros del material híbrido funcionalizado se evaluaron mediante una comparación con los espectros de los materiales precursores, dando lugar al siguiente análisis. En la figura 4.11 se presenta el espectro del material híbrido funcionalizado con 1,5-DAN. No se observaron nuevas bandas relacionadas con el grupo amina, permaneciendo invariante el espectro del híbrido antes y después de funcionalizarlo. Este análisis no nos da indicios concretos de la adhesión del 1,5-DAN, sin embargo, si se puede concluir que el material híbrido no cambia su estructura después del proceso de funcionalización.

Por otro lado, el espectro del material híbrido funcionalizado con la amina 1,8-DO si presenta cambios con respecto a su predecesor, esto se muestra en la figura 4.12.

Se observa que en el espectro del material híbrido funcionalizado aparecen las bandas de la amina: $\nu_{sim}(CH_2)$ y $\nu_{asim}(CH_2)$, indicando que el grupo amina se enlazó covalentemente a el material híbrido; al igual que en 1,5-DAN la preservación del espectro nos indica que el proceso de funcionalización no afecto estructuralmente al material híbrido.

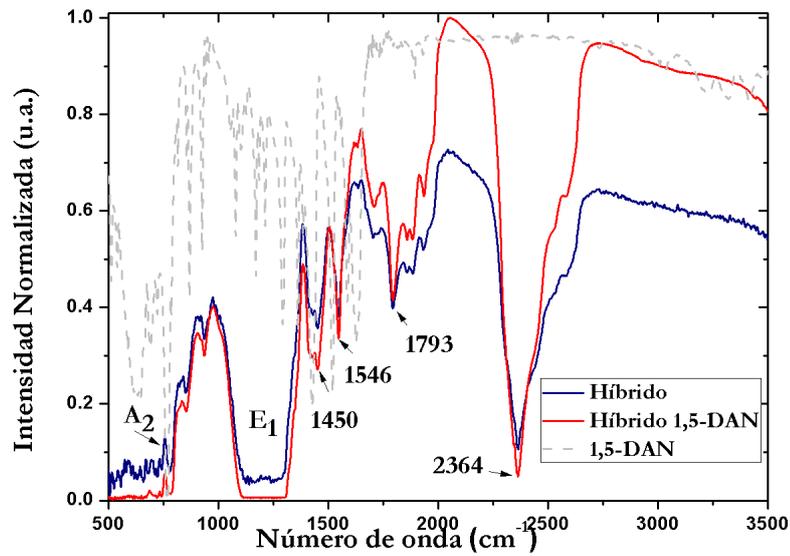


Figura 4.11: Comparación entre los espectros IR de los materiales híbridos y de la amina 1,5-DAN.

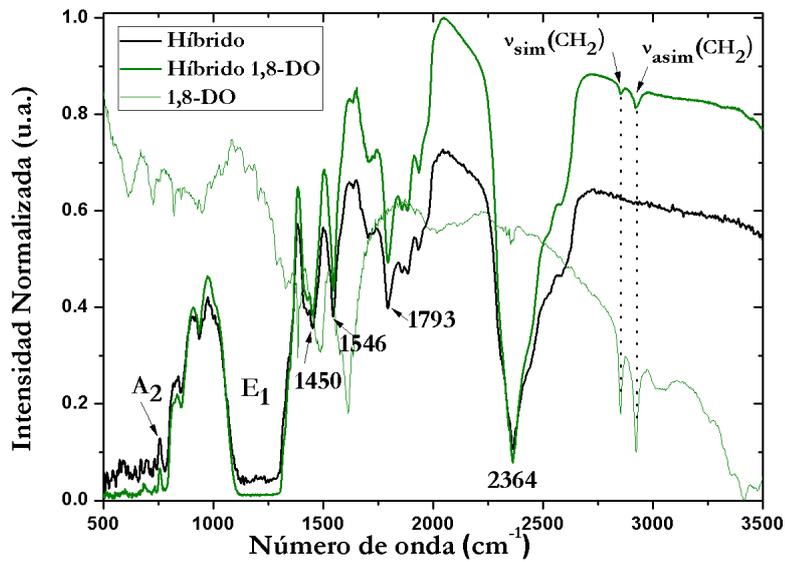


Figura 4.12: Comparación entre los espectros IR de los materiales híbridos y de la amina 1,8-DO.

4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este análisis se realizó en un equipo NETZSCH modelo Júpiter STA 449 C. Este equipo está compuesto por una electrobalanza con resolución de 100 ng, un horno de temperatura controlada, desde temperatura ambiente hasta 1600°C con la capacidad de realizar rampas de calentamiento uniformes de hasta 2°C por minuto, un porta muestras equipado con termopares de iridio con resolución de centésimas de grado. Su funcionamiento se basa en registrar los cambios de la masa del material con respecto a la variación controlada de la temperatura en la muestra. Un esquema que representa al equipo se muestra en la figura 4.13.

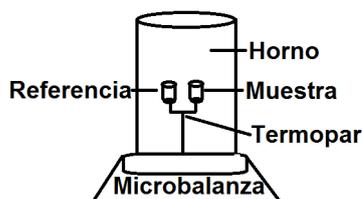


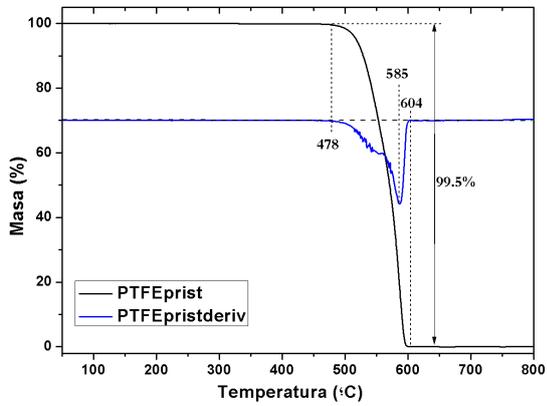
Figura 4.13: Esquema representativo de los componentes de un equipo para hacer mediciones TGA

Termogramas de muestras prístinas

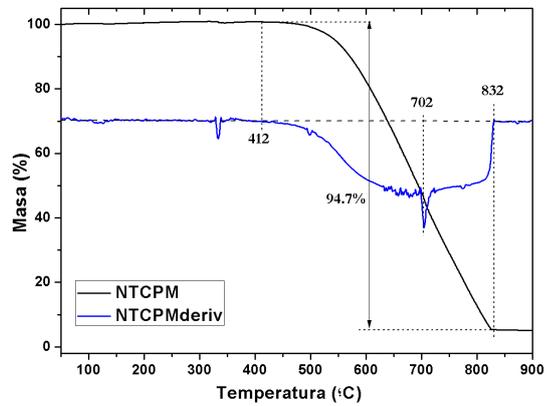
En la figura 4.14 (a) se encuentra del termograma del material prístino teflón junto con su respectiva derivada denominada DTG. La muestra comienza a perder material en 478°C. En la curva DTG nombrada en el termograma PTFEpristderiv, se obtuvo un mínimo en 585°C, lo que nos indica que a esta temperatura se llevó a cabo la mayor tasa de pérdida de material y se le asocia la temperatura de evaporación del material. A la temperatura de 604°C se obtiene la mayor pérdida del material (99.5%), el 0.5% restante esta relacionado a las impurezas del material.

Realizando la misma interpretación, se tiene que para los nanotubos (figura 4.14 (b)), el proceso de pérdida de masa comenzó en 412°C y en 832°C se concluyó la pérdida de los nanotubos, el 5% restante esta relacionada a la pureza del material dada por el proveedor. También se encontró la temperatura media de evaporación de los nanotubos fijada en 702°C.

Para el material híbrido se obtuvo que la temperatura de evaporación es de 570°C, el intervalo de pérdida del material esta entre 461°C y 594°C (porcentaje de pérdida del material 97.8%) consistente con el comportamiento del teflón, figura 4.15 (a). Al comprar los resultados arriba descritos (4.15 (b)) se concluye que el material híbrido hereda las propiedades de estabilidad térmica del teflón.

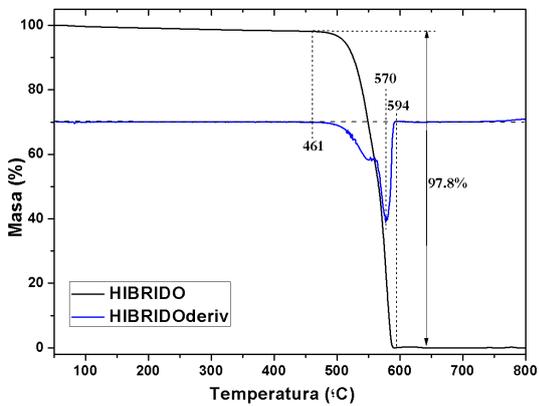


(a) Termograma del teflón.

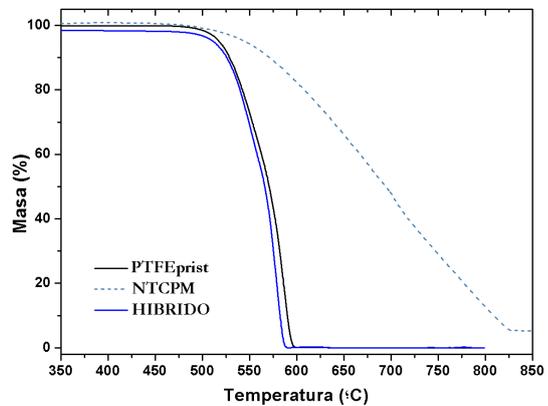


(b) Termograma de NTCPM.

Figura 4.14: Análisis del termograma de los material prístinos.



(a) Termograma del material híbrido.



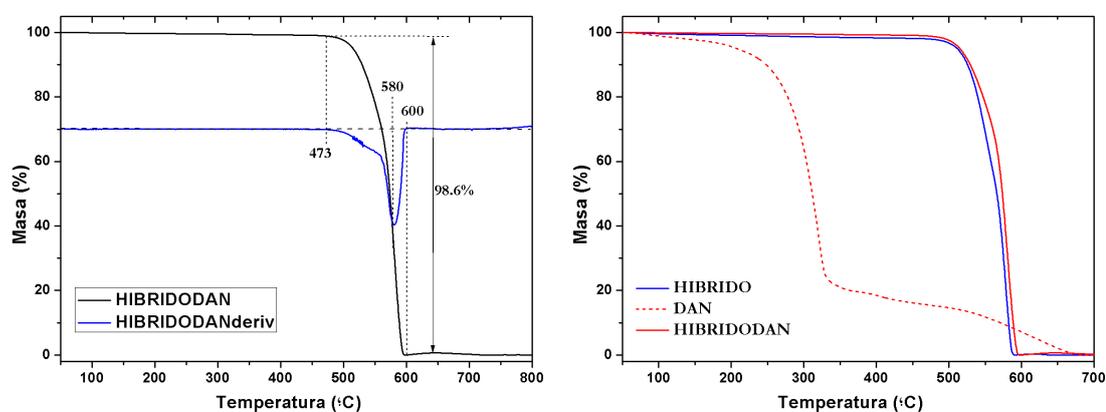
(b) Comparación del material híbrido y los materiales precursores

Figura 4.15: Análisis del termograma del material híbrido.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

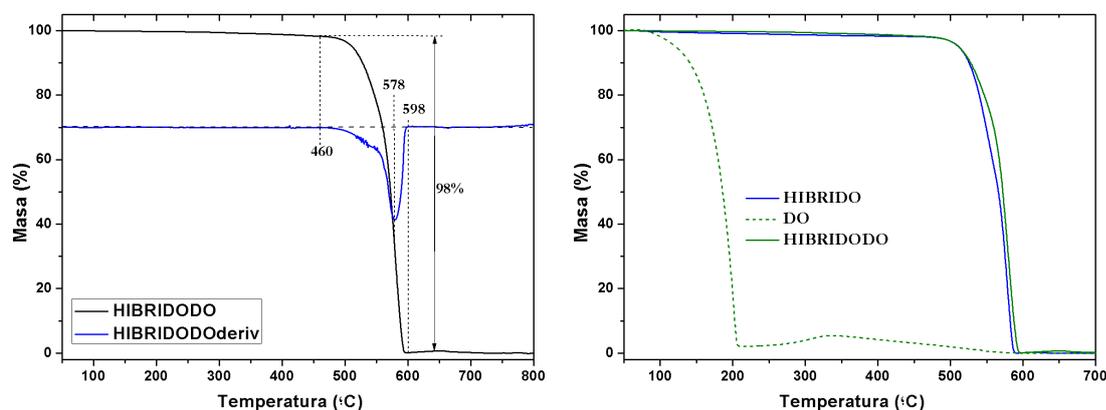
Con respecto a los materiales funcionalizados, se tiene que para la funcionalización con 1,5-DAN (figura 4.16 (a)), el análisis presenta una temperatura de evaporación de 580°C y un rango de pérdida de material entre 473°C y 600°C. En la figura 4.16 (b) se encuentra la comparación del material híbrido, la amina y el material funcionalizado, esto da indicio de que se preserva la estabilidad térmica del material híbrido.

El termograma de la figura 4.17 (a), incluye al material híbrido funcionalizado con 1,8-DO, exhibe una temperatura de evaporación 578°C y un rango de pérdida de material entre 460°C y 598°C. En la figura 4.17 (b) se encuentra la comparación del material híbrido, la amina y el material funcionalizado, de esta manera se observa que el material funcionalizado preserva la estabilidad térmica del híbrido.



(a) Termograma del material funcionalizado con 1,5-DAN. (b) Comparación del material funcionalizado y los materiales precursores

Figura 4.16: Análisis del termograma del material híbrido y comparación con los materiales precursores.



(a) Termograma del material funcionalizado (b) Comparación del material funcionalizado con 1,8-DO. y los materiales precursores.

Figura 4.17: Análisis del termograma del material híbrido y comparación con los materiales precursores.

De los resultados anteriores se concluye que los productos obtenidos, materiales híbrido e híbridos funcionalizados heredan la estabilidad térmica del teflón, se puede asegurar que a temperaturas menores de 500°C los materiales sintetizados no se degradan o presentan descomposición estructural, por lo que pueden ser usados en dispositivos electrónicos o biológicos.

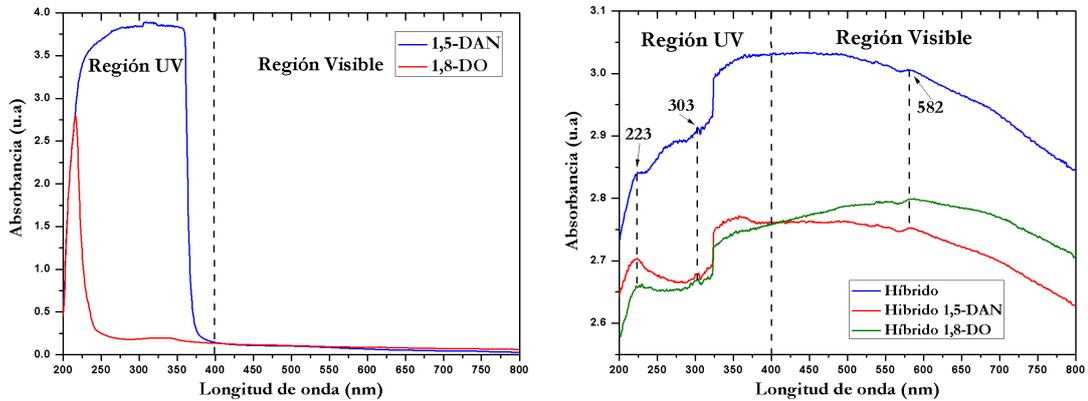
4.4. UV-visible

Para obtener los espectros de absorbancia UV-visible se utilizó un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV-2600 usando el modo de reflectancia especular.

Los espectros obtenidos nos dan referencia de la región del espectro donde los materiales presentan mayor absorbancia.

El espectro de absorbancia para las aminas se muestra en la figura 4.18 (a), para 1-5 DAN se obtiene una banda de absorción comprendida entre 200 nm y 400 nm, mientras que para el 1,8-DO se tiene un pico de absorción entre 200 y 250 nm y una pequeña banda entre 300 nm y 350 nm.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS



(a) Espectro de absorbancia de las aminas 1,5-DAN, 1,8-DO. (b) Espectro de absorbancia para los materiales híbridos.

Figura 4.18: Espectros de absorbancia.

En cuanto a la absorbancia para los materiales híbrido e híbrido funcionalizado, figura 4.18 (b), se realiza el análisis sin considerar el cambio en el espectro en 323 nm debido al cambio de la fuente de iluminación. Para el material híbrido se observa una banda de absorbancia en todo el rango comprendido entre 200 nm y 800 nm, la absorbancia para el material funcionalizado con las aminas se obtiene un espectro similar al híbrido tomando en cuenta las bandas 223 nm, 303 nm y 582 nm. Comparando los espectros de ambas funcionalizaciones se observa que el material funcionalizado con 1,5-DAN exhibe una absorbancia mayor que en el funcionalizado con 1,8-DO en la región UV, mientras que en la región visible el material funcionalizado con 1,8-DO tiene una absorbancia mayor que el funcionalizado con 1,5 DAN.

Los datos anteriores también nos proporcionan la mínima energía en la cual el material comienzan a absorber y se denomina GAP óptico. Se obtuvieron las energías del GAP óptico mediante el análisis con el método de Tauc, Davis y Mott para todos los materiales prístinos y sintetizados utilizados en este trabajo de investigación. Para llevar a cabo este método se gráfica la expresión matemática $(h\nu\alpha)^{1/n} = B(h\nu - E_{gap})$ donde se identifica que $h\nu$ corresponde a la energía para cualquier radiación electromagnética, de esta forma se hace un ajuste de primer grado en la región lineal de la gráfica obtenida para encontrar la intersección de la recta ajustada con el eje de la energía, en la figura 4.19 se encuentra el ajuste obtenido con el método de Tauc para el teflón teniendo como línea base un espejo de alta reflectancia, su correspondiente Gap óptico fue de $E_{gap} = 1.54 eV$, al hacer una propagación de errores la incertidumbre obtenida es mucho menor a las cifras significativas del resultado estimado por lo que no fueron anexadas al presente trabajo.

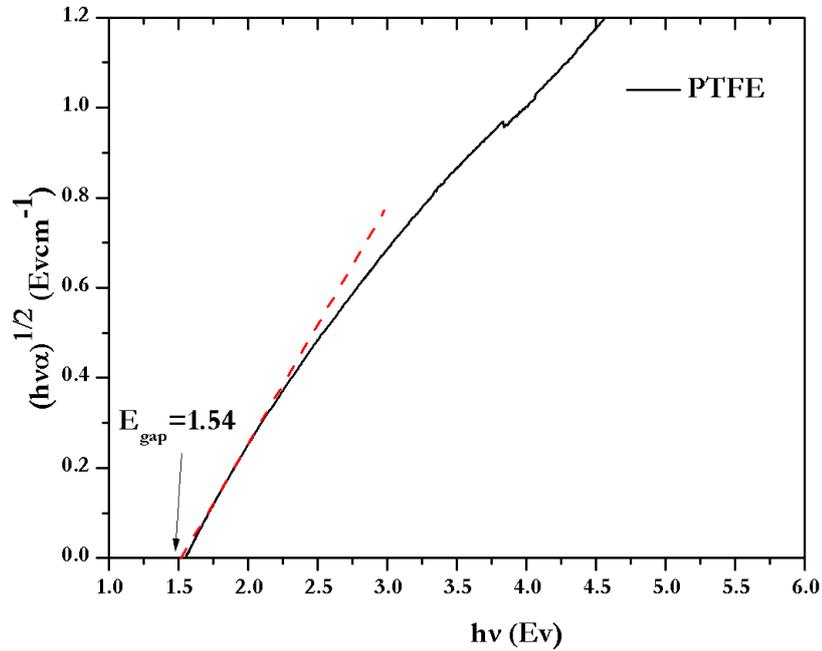


Figura 4.19: GAP óptico para Teflón.

Los detalles de la descripción del método se encuentran explícitamente en el apéndice A.1 que fue desarrollado para el material híbrido funcionalizado. Todos los materiales fueron analizados siguiendo el mismo procedimiento, los resultados obtenidos se enlistan en la tabla 4.1.

El equipo utilizado para este análisis opera en el modo de doble haz uno de ellos es el haz de referencia y el otro es el haz de la muestra, en este trabajo se realizaron dos tipos de medidas; en la primera el haz de referencia se reflejó con un espejo altamente reflectante (proporcionado por el proveedor del equipo), mientras que en la segunda el haz de referencia se reflejó con un disco de teflón como el que se usó en la síntesis del material; debido a esto la tabla 4.1 presenta dos energías del GAP óptico para cada material analizado. Los resultados para la referencia con teflón, muestran que el material híbrido tuvo cambios asociados a la presencia de las aminas, de tal forma que el mayor GAP óptico es para el material híbrido funcionalizado con 1,5-DAN, seguido por el híbrido y el menor para el material híbrido 1,8-DO.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Material	Gap óptico Ev	Referencia	Modo usado en el espectrofotómetro
PTFE	1.54	Espejo reflectante	Reflexión
Híbrido	1.53	Espejo reflectante	Reflexión
Híbrido- 1,5-DAN	1.31	Espejo reflectante	Reflexión
Híbrido- 1,8 -DO	1.21	Espejo reflectante	Reflexión
Híbrido	1.46	Teflón	Reflexión
Híbrido- 1,5-DAN	1.53	Teflón	Reflexión
Híbrido- 1,8 -DO	1.17	Teflón	Reflexión
1,5-DAN con propanol	2.96	Propanol	Transmisión
1,8 -DO con propanol	2.49	Propanol	Transmisión

Tabla 4.1: Resultados obtenidos para el GAP óptico de las muestras.

4.5. Conductividad

Los resultados de conductividad de los materiales híbridos se obtuvieron usando un Picoamperímetro Keithley modelo 6487 provisto con una fuente de voltaje continua programable e independiente, utilizando un dispositivo compuesto de una sustrato aislante y dos electrodos metálicos paralelos, el dispositivo experimental se muestra en la figura 4.20. Los resultados obtenidos fueron interpretados mediante las gráficas de Corriente vs Voltaje (I vs V) que nos proporciona el picoamperímetro. Para analizar los datos se transforman las curvas: densidad de corriente y su campo eléctrico asociado.

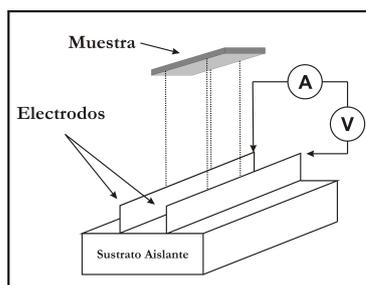
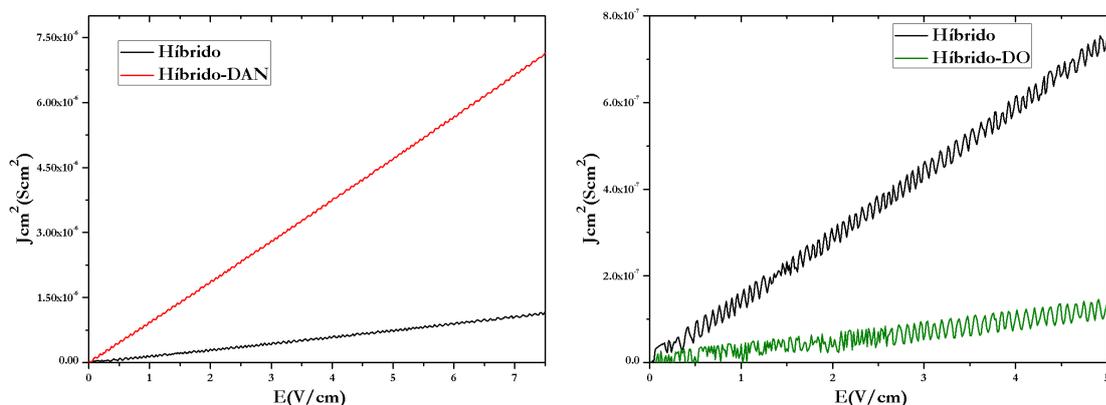


Figura 4.20: Esquema experimental del dispositivo instrumentado para las medidas de corriente-voltaje.



(a) *Gráfica de JA vs Campo eléctrico.* (b) *Gráfica de densidad de corriente por área vs Campo eléctrico.*

Figura 4.21: Curvas de densidad de corriente suponiendo una área trasversal similar en todas las muestras.

Los datos obtenidos presentan una tendencia lineal por lo que se ajustó una recta y se le dio el significado de σ^* lo que no representa directamente la conductividad eléctrica debido a que no fue posible medir el área trasversal de cada muestra por la irregularidad de la capa de los nanotubos sobre el teflón, es decir los valores de σ^* representan la densidad de corriente multiplicada por el área trasversal de la muestra. Haciendo la suposición de que el área trasversal es parecida en todos los materiales analizados entonces el cociente entre los valores de σ^* nos proporciona el cambio en la conductividad de los materiales híbridos. Los resultados de σ^* obtenidos fueron:

- a) Híbrido: $\sigma^* = (1.51 \pm 0.16) \times 10^{-7} Scm^2$.
- b) Híbrido funcionalizado con 1,5-DAN: $\sigma^* = (9.51 \pm 1.05) \times 10^{-7} Scm^2$.
- c) Híbrido funcionalizado con 1,8-DO: $\sigma^* = (2.52 \pm 0.29) \times 10^{-8} Scm^2$.

Las comparaciones de los datos encontrados se muestran en las figuras 4.21 (a) para el híbrido con 1,5-DAN, y figura 4.21 (b) para el híbrido con 1,8-DO.

Realizando la comparación de los efectos producidos por las aminas sobre el material híbrido se obtuvo que la conductividad eléctrica del material funcionalizado con 1,5-DAN es 6 veces mayor que la del material híbrido, por otro lado el material híbrido funcionalizado con 1,8-DO disminuye su conductividad en un factor de 6 en comparación con el híbrido.

Conclusiones

En este trabajo de investigación se logró sintetizar un material híbrido compuesto de nanotubos y teflón. De los análisis TGA se concluye que los NTCPM se incrustaron al teflón. Las dimensiones de cada material híbrido variaron en cuanto a su anchura, consiguiendo así materiales que van desde $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ hasta $1\text{cm} \times 3\text{cm}$. En cuanto a sus propiedades ópticas se encontró que el material híbrido presenta absorbanza en los rangos UV-Visible y cuenta con un Gap óptico de $E_g=1.46$ eV.

Utilizando el material híbrido y usando funcionalización en fase de gas, se obtuvo un material híbrido con grupos funcionales amina. Cada grupo funcional dotó al material de algunas propiedades: para el caso del material híbrido con 1,5-DAN presentó un incremento de 6 veces la conductividad eléctrica del material híbrido y un aumento en la energía del GAP óptico, siendo esta de $E_g=1.53$ eV. El rango de mayor absorbanza para este material se encuentra en la región UV.

Para el material híbrido funcionalizado con la amina 1,8-DO se encontró que hubo disminución en la conductividad eléctrica de 6 veces, comparada con la del material híbrido, del mismo modo se obtuvo una disminución de la energía del GAP óptico siendo estimada en $E_g=1.17$ eV. Para este material se obtuvo mayor absorbanza en la región visible, en comparación con el material híbrido con 1,5-DAN.

Asimismo ambos material híbridos funcionalizados fueron analizados mediante espectroscopía Raman e IR, brindando información acerca de la presencia de los grupos amina sobre cada material híbrido, estos resultados se relacionan con la funcionalización covalente entre los nanotubos y el grupo amina. En cuanto al análisis TGA proporcionó información de que ambos materiales híbridos funcionalizados presentan una buena estabilidad térmica, de esta forma se asegura que a lo largo del procedimiento no hubo degradación del material hasta el punto de evaporación del teflón.

Los resultados anteriores dan indicios de que los materiales sintetizados puede ser usado en diferentes aplicaciones como son:

Tecnología alternativa para la elaboración de circuitos digitales, en este mismo sentido la estabilidad térmica de ambos materiales da certeza de que los circuitos serían estables térmicamente.

Emisores de campo, que es una manera de arrancar electrones de un sólido aplicando un campo eléctrico. Un ejemplo de esta aplicación es usar el material como componente en la elaboración de monitores de pantallas planas.

De acuerdo a las propiedades opto-electrónicas anteriormente descritas estos materiales podrían formar parte de celdas solares, este tipo de dispositivos convierten energía solar en electricidad y contribuye a la obtención de energía limpia sin dañar el medio ambiente.

De acuerdo a sus propiedades eléctricas el material funcionalizado puede usarse como biosensor biológico, para la detección de proteínas, células infectadas por virus o células cancerígenas. Asimismo, pueden usarse como transporte de material biológico o de fármacos.

En la actualidad nuestro grupo de trabajo se encuentra realizando investigación de toxicidad, proliferación y biocompatibilidad celular sobre los materiales híbridos sintetizados lo que constituye una aplicación como transporte de material biomolecular.

A lo largo de este trabajo de investigación hemos localizado parámetros que de ser controlados ayudaran a modificar, con más exactitud, las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales híbridos. Uno de estos parámetros es el efecto que produce la radiación de microondas sobre los nanotubos de carbono y el teflón en la síntesis de los materiales híbridos.

A partir de los resultados obtenidos se infiere que el control de la frecuencia y fluencia de la radiación incidente en nuestros materiales proporcionará un control preciso de las propiedades ópticas y electrónicas que se deseen mejorar o inhibir, así como, la deposición uniforme de la capa de nanotubos sobre la superficie de teflón en nuestros materiales por lo que el siguiente paso de esta investigación es controlar estos parámetros, así mismo se generará una caracterización completa de los productos obtenidos.

Finalmente, se sugiere que los materiales sintetizados sin usar solventes permite su utilización en áreas multidisciplinarias.

Obtención del Gap óptico

A.1. Apéndice A

En esta sección se describirá el procedimiento que se llevó a cabo para determinar el Gap óptico del material híbrido funcionalizado con 1,5-DAN mediante el método de Tauc. El método de Tauc (25),(32), (38) es usado para determinar el Gap óptico de diversas muestras como lo son películas delgadas. El método consiste en graficar la función

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = B(h\nu - E_{gap}) \quad (\text{A.1})$$

donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia de la radiación electromagnética, B una constante de proporcionalidad, E_{gap} el gap óptico, n es el coeficiente que representa la naturaleza de la transición que para semiconductores es 2 y α el coeficiente de absorción dado por

$$\alpha = \frac{A}{z} \quad (\text{A.2})$$

donde A y z es la absorbancia y el espesor de la muestra respectivamente.

Aplicando este desarrollo para nuestros datos obtenidos por el equipo UV-Vis 2600 y siendo graficados con el programa OriginPro8, se obtuvo en principio la gráfica (A.1) que expresa la dependencia de la absorbancia en función de la longitud de onda.

Estos datos requirieron el cambio de longitud de onda a energía en el eje X por lo que usando la expresión de la energía en función de la longitud de onda se obtiene que

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{A.3})$$

donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia de la radiación electromagnética, c la velocidad de la luz y λ la correspondiente longitud de onda.

Para obtener la parte izquierda de la función A.1 (el eje Y) se usó la expresión para el coeficiente de absorción dado por la expresión A.2, la gráfica (A.2) muestra los resultados de los cambios realizados para el eje X e Y.

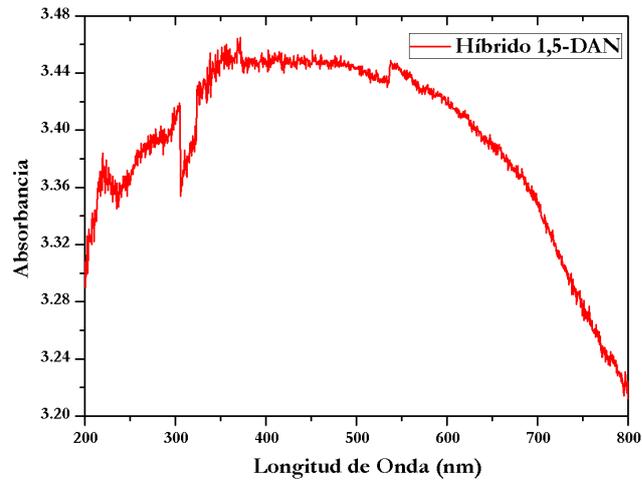


Figura A.1: Gráfica de la Absorbancia en función de la longitud de onda para la muestra híbrido funcionalizado con 1,5-DAN.

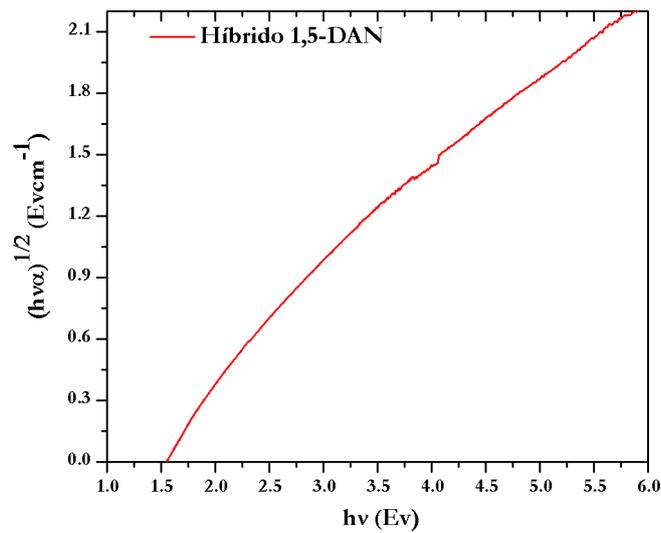


Figura A.2: Gráfica del cambio sugerido por el método de Tauc para determinar el Gap óptico.

El siguiente paso consiste en ajustar una recta a la gráfica donde se presente un cambio que se puede reconocer como un punto de inflexión, para determinar tal punto se hace uso de en ajuste de un polinomio de tercer grado (Figura A.3).

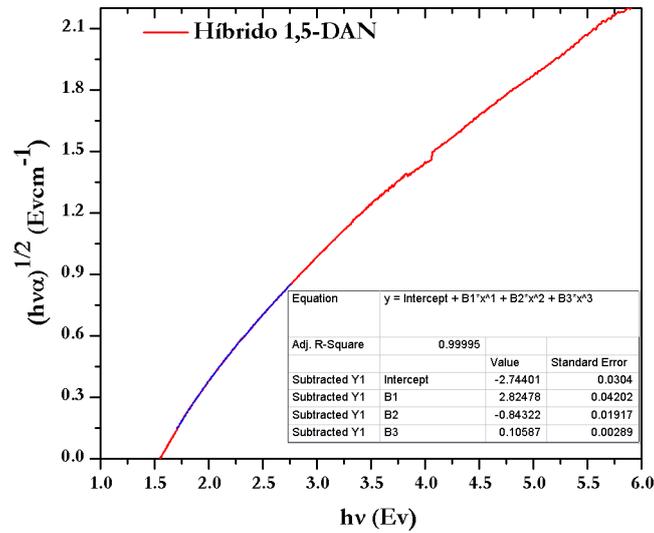


Figura A.3: Ajuste de un polinomio de tercer grado.

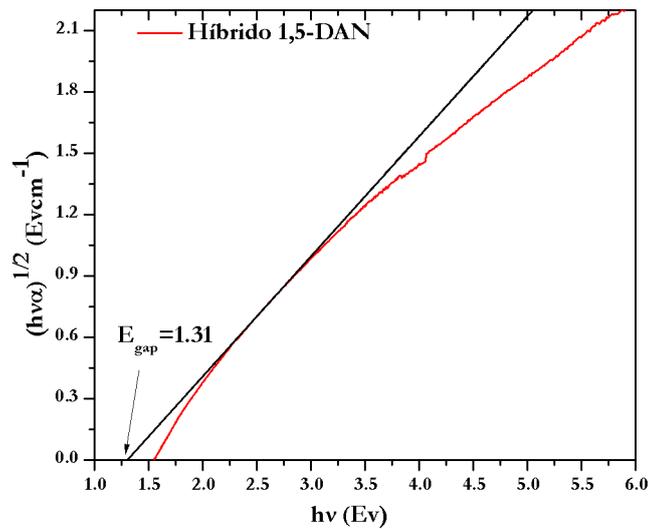


Figura A.4: Ajuste de una recta para determinar el Gap óptico.

Realizando un análisis matemático se logra encontrar las coordenadas y la pendiente del punto de inflexión, una vez obtenido estos parámetros se usan para ajusta una recta (Figura A.4) que se extrapola hasta el eje de la energía (eje X), permitiendo de este modo dar un valor a la energía del Gap óptico de la muestra.

Bibliografía

- [1] Fuente: extracto de “Nanotechnology Now”. <http://www.nanotech-now.com/nanotube-buckyball-sites.htm> 2, 3
- [2] Pérez Conde, Concepción, (1996) *Sensores ópticos*, (Tesis de Doctorado), Universidad de Valencia, España.
- [3] Iijima, Sumio (1991) *Helical microtubes of graphitic carbon*, Letters to Nature, Vol. 354, Pág 56-58. 1
- [4] Biel Ruiz, Blanca, (2006) *SIMULACIONES NUMÉRICAS EN SISTEMAS DE BAJA DIMENSIONALIDAD: SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS NANOTUBOS DE CARBONO*, (Tesis Doctoral), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid. 1, 5
- [5] R.Saito, M.Fujita, G. Dresselhaus y M.S Dresselhaus (1992), *Electronic structure of chiral graphene tubules*, Applied Physics Letters, Vol. 60, No. 18, Pág. 2204-2206 5, 6, 7
- [6] Muñoz Molina, Juan de Mata, (2009) *Microwave radiation effects. Flow Chemistry and functionalization of carbon nanotubes applications*. (Tesis Doctoral), Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real. VII, 2, 4, 6, 7, 8
- [7] Bailey, Philip S., Bailey, Christina A., (1998) *Química Orgánica: Conceptos y Aplicaciones*, México, Pearson Educación. 2, 3
- [8] J. J Castillo León and L.V Novoa and Fernando Martinez and Patricia Escobar Rivero, (2011) *Nanotubo de carbono-chitosan en células HOS y THP-1*, Univ. Ind. Santander, Vol. 43. 4
- [9] W. Kim, H.C. Choi, M. Shim, Y. Li, D. Wang, H. Dai, (2002) *Nano Letters*, Vol. 2, Pág. 703. 5
- [10] J.F. Harris Pete, (2004) *Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the Twenty-first Century*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. 1, 2, 6

- [11] Atienzar Corvillo, Pedro, (2007) *Síntesis, Propiedades Fotofísicas, y Aplicaciones de Nanotubos de Carbono de Pared Única Funcionalizados* (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia. 5
- [12] Fuente: extracto de “Coplactic, *PTFE-TEFLÓN*”. S.L. BILBAO, www.coplactic.es 11
- [13] Fuente: extracto del Informe de Vigilancia tecnológica “Nanotubos de Carbono: Aplicaciones”. [http : //www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/VT11_nanotubos.pdf](http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/VT11_nanotubos.pdf) 5, 6
- [14] Alvarez Zauco, Edgar, *Obtención, modificación y caracterización de películas delgadas de fullereno C60* (Tesis Doctoral), UNAM, México D.F. 13
- [15] Andrade Guel, Marlene Lariza, López López, Lluvia Itzel y Sáenz Galindo Aidé, (2012) *Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas*, Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas, Vol. 43, Pág. 9-18 8
- [16] Cruz-Delgado, V.J., C.A. Ávila-Orta, O. Pérez-Camacho, M. García-Zamora, V.E. Comparán-Padilla y F.J. Medellín-Rodríguez (2011), “*Funcionalización de Nanotubos de Carbono para la Preparación de Nanocompuestos Poliméricos*”, Ideas CONCYTEG, Vol. 6, Pág.675-692.
- [17] MUÑOZ MOLINA, JUAN DE MATA, *Efectos de la radiación microondas. Aplicación a Química en flujo y funcionalización de nanotubos de carbono*, Tesis, Universidad de Castilla-la Mancha. 1, 8
- [18] <http://carboninspired.com/blog/?p=196> 6, 8
- [19] Reitz John R., Milford Frederick J., Christy Robert W., *Fundamento de la teoría electromagnética*, Cuarta Edición, Addison Wesley Iberoamericana. 8
- [20] Fuente: extracto de “CORRIENTE Y TENSIÓN ELÉCTRICA”. [http : //www.profesormolina.com.ar/tutoriales/corri_tension.htm](http://www.profesormolina.com.ar/tutoriales/corri_tension.htm) 17
- [21] Fuente: extracto de “Química Organica”. <http://www.textoscientificos.com/quimica/organica/hibridacion-carbono> 17
- [22] Fuente: extracto de “Aminas”. <http://www.guatequimica.com/tutoriales/aminas/Aminas.htm> 3
- [23] Martínez-Loran Eric, Alvarez-Zauco Edgar, A. Basiuk Vladimir, V. Basiuk Elena, Bizarro Monserrat, (2011) *Fullerene Thin Films Functionalized by 1,5-Diaminonaphthalene: Preparation and Properties*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11, Pág. 1-5 9
- [24] Martínez Loran, Eric, (2012) *Funcionalización de Películas Delgadas de Fullereno con 1,5-Diaminonaftaleno.*, (Tesis Licenciatura), UNAM, México D.F. 10, 22

-
- [25] Martínez Loran, Eric, (2014) *Propiedades electrónicas de Películas delgadas Multicapa de Fullerenos C60 con Tetrafenilporfirina*, (Tesis Maestría), UNAM, México D.F. [10](#)
- [26] S. Wingrove, Alan y L. Caret, Robert, *Química Orgánica*, Harla, México, 1984. [16](#), [44](#)
- [27] Pavia, Donald L., Gary M. Lampman, and George S. Kriz., (1979). *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. Philadelphia, W.B. Saunders Co. [10](#)
- [28] B. Lambert, Joseph, et al., (1987) *Introduction to Organic Spectroscopy*, Macmillan, New York. [10](#)
- [29] Minh-Chau Pham, Mohamed Oulahyane, Malik Mostefai, Mohamed Mehdi Chehimi, (1998) *Multiple internal reflection FT-IR spectroscopy (MIRFTIRS) study of the electrochemical synthesis and the redox process of poly (1,5-diaminonaphthalene)*, Synthetic Metals, Vol. 93, Pág. 89-96, ELSEVIER. [10](#)
- [30] V. Meza-Laguna, E.V Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. Avarez-Zauco, D. Acosta-Najarro, V.A. Basiuk, (2007) *Cross-Linking of C60 Films with 1,8-Diaminooctane and Further Decoration with Silver Nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 7, Pág. 1-9 [10](#)
- [31] F. Rabolt John, Fanconi Bruno, (1978) *Raman Scattering from Finite Polytetrafluoroethylene Chains and Highly Oriented TFE-HFP Copolymer Monofilament*, American Chemical Society, Vol. 11, Pág. 740-745. [10](#), [22](#)
- [32] J.Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, (1966) *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, Phys. stat.sol. 15, Pág. 627 [12](#)
- [33] Kumar Challa S.S.R., (2013) *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characteriation*, Springer, New York. [16](#), [44](#)
- [34] Owen, Tony (2000) *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*, Germany, Agilent Technologies. [15](#)
- [35] Fuente: Extracto de “Manual Shimadzu, UV-VIS Spectrophotometers UV-2600/2700”. www.ssi.shimadzu.com/products/literature/spectroscopy/c101-e121b.pdf [15](#)
- [36] <http://dm.udc.es/profesores/ricardo/Archivos/tesissalva.pdf>
- [37] García Gutiérrez, Ángel P. (2013) *Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono.*, (Proyecto de fin de carrera), Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, Madrid. [14](#)

- [38] Zacarias Rizzo, Vinicius (2010) *Estudo das Propriedades Ópticas e Electro-Ópticas de Filmes de Carbono Amorfo tipo Diamante-DLC* (Tesis Maestría), Universidad de San Paulo, Brasil. [1](#), [5](#)
- [39] López López, Jose Luis, (2015) *Síntesis y caracterización de sustratos híbridos nanotubos de carbono-teflón biocompatibles y aplicaciones*,(Tesis Licenciatura), UNAM, México D.F. [44](#)
- [40] Benavides Castillo, Lisbeth A. (2013), *Nanotubos de Carbono aplicados al electrodo negativo de una batería Ni/MH*, Universidad Nacional del Cuyo, Argentina. [21](#)
- [41] Fuente: extracto de “Espectroscopía Infrarroja”. [http :
//sistemas.fciencias.unam.mx/ fam/Infrarroja.pdf](http://sistemas.fciencias.unam.mx/fam/Infrarroja.pdf) [13](#)
- [42] Herrera-Alonso, Margarita, A. Abdala, Ahmed, McAllister, Michael J., Aksay, Ilhan A. and Prud’homme, Robert K., (2007) *Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes*, Langmuir, Vol. 23, Pág. 10644-10649. [14](#)
[31](#)