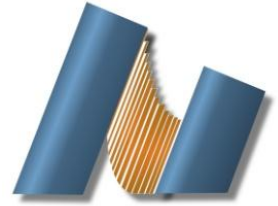




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE MULTIPARED FUNCIONALIZADOS CON
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DEL GRUPO DE LOS LANTÁNIDOS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
HÉCTOR TEJEDA MORA

TUTOR:
Dr. Gabriel Alonso Núñez

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
Dr. Manuel Herrera Zaldivar
Dr. Sergio A. Águila Puentes

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, JULIO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Héctor Tejeda Mora

RESUMEN

En este trabajo de tesis se reporta la síntesis de nanotubos de carbono multipared decorados con nanopartículas de óxidos metálicos del grupo de los lantánidos (Nd, Eu, Gd, Er) a partir de acetatos de tierras raras por dispersión y reducción con borohidruro de sodio agente reductor. Los nanotubos fueron sintetizados por la técnica de aspersión pirolítica, usando tolueno como fuente de carbono, y ferroceno como precursor de las nanopartículas de hierro como catalizador. Para la dispersión de nanopartículas de óxidos de tierras raras sobre la superficie del nanotubo se empleó una proporción del 30% en peso total de tierras raras con respecto a los nanotubos de carbono. El estudio de descomposición térmica de los productos mostró en general un rendimiento menor al 50%.

Se presenta también el estudio de las propiedades físicas de los materiales sintetizados, mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, microscopía de fuerza atómica y catodoluminiscencia.

Los análisis demostraron la obtención de nanotubos de multipared con un alto nivel de grafitización y con una dispersión de nanopartículas de tierras raras homogénea sobre su superficie. Las nanopartículas no mostraron estructura cristalina.

Respecto a sus propiedades luminiscentes, los nanotubos puros presentaron una amplia emisión en el intervalo comprendido entre 300 y 600 nm. Las muestras Eu/MWCNT y Gd/MWCNT presentaron fuertes emisiones características atribuidas a transiciones f-f prohibidas. Las muestras Er/MWCNT y Nd/MWCNT no presentaron emisiones en el intervalo seleccionado debido a que las emisiones aparecen a longitudes de onda mayores.

AGRADECIMIENTOS

Son bastantes las personas a las que me gustaría agradecer por haber estado conmigo, demostrarme su apoyo y amistad. Primeramente quisiera agradecer a mis padres, que siempre me han apoyado en lo que deseo hacer, que son más que mis amigos y que gracias a ellos he aprendido no mucho, sino demasiado a lo largo de mi vida. Gracias sinceramente.

A Sofía, pues con el tiempo se ha convertido en una de las personas más importantes de mi vida y me ha demostrado que un equipo de dos es posible. Quiero agradecerle también por la inspiración que me causa, su tiempo, cariño y atención conmigo.

A Gaby y Akhil, que se han convertido en parte de mis mejores amigos; que han estado ahí para apoyarme y siempre hay algo nuevo que aprender de ellos. A todos mis amigos de Morelia también.

A toda mi familia: mi hermano Javier, mis tíos, primos y abuelos, que siempre me ha apoyado y han estado al pendiente de mí. A los padres de Sofía que también los considero como familia, por su trato amable y cordial, y tratarme como hijo propio.

A mi director de tesis, el Dr. Gabriel Alonso por su tutoría, guía y apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo. A Manuel Herrera y Sergio Águila que aparte de asesorarme me brindaron sugerencias y correcciones.

A mis compañeros de carrera, en especial a Oliver, Pano, Bautista y Omar, que pude compartir cuatro años con ellos.

A todos mis profesores, técnicos y ayudantes que tomaron parte de su tiempo para formarme y brindarme sus enseñanzas para ser mejor persona.

Al apoyo brindado para realizar este trabajo de investigación, a través de los proyectos de CONACYT: 155388,174689, y PAPIIT: INI04714

En fin muchas gracias a todos y espero dar lo mejor de mí para compensar todo lo que han aportado a mi persona.

ÍNDICE

Resumen	I
Agradecimientos.....	IV
ÍNDICE	V
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Tierras raras	1
1.2 Nanotubos de carbono (CNTs)	3
1.3 Funcionalización de los CNTs	4
1.4 Síntesis de los CNTs.....	5
1.5 Hipótesis.....	10
1.6 Objetivo General.....	10
1.7 Objetivos Particulares	10
2 SÍNTESIS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	11
2.1 Descripción del sistema de aspersión pirolítica.....	11
2.2 Síntesis de los MWCNTs.....	12
2.2.1 Adsorción superficial de tierras raras (Nd, Eu, Gd, Er) sobre MWCNT	13
2.3 Técnicas experimentales.....	15
2.3.1 Microscopía electrónica de barrido	15
2.3.2 Catodoluminiscencia	17
2.3.3 Microscopía de fuerza atómica	19
2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión	20
2.4.5 Difracción de rayos X.....	22
2.4.6 Análisis termogravimétrico	23

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
3.1 Caracterización de estructura, composición y morfología	25
3.1.1 Difracción de rayos X.....	25
3.1.2 Análisis por EDS.....	27
3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido	28
3.1.4 Análisis de TEM	30
3.1.5 Microscopía de fuerza atómica	33
3.2 Catodoluminiscencia.....	35
3.3 Análisis Termogravimétrico	38
4 CONCLUSIONES.....	41
REFERENCIAS	42
ANEXOS.....	47
Anexo I	47
Anexo II	49

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

1.1 TIERRAS RARAS

Los elementos químicos en la Tabla Periódica pertenecientes a las tierras raras son diecisiete, comenzando por el escandio (Sc) y el itrio (Y), y los quince lantánidos. Si bien se les conoce por el nombre de tierras raras, son relativamente abundantes en la corteza terrestre. Lo que es inusual es encontrarlos en cantidades lo suficientemente importantes para apoyar su desarrollo económico (King, 2013).

Actualmente se les llama a las tierras raras: "metales de tecnología", pues dichos elementos hacen posible el mundo de alta tecnología en el que vivimos hoy en día. Durante los últimos veinte años, ha aumentado significativamente la producción de artículos que requieren metales de tierras raras. Éstos se emplean en campos que van desde la miniaturización de la electrónica, el desarrollo de energías sustentables y las tecnologías médicas (DOE, 2011). Estos elementos se han convertido en componentes insustituibles en nuestro mundo de la tecnología debido a sus singulares propiedades, fosforescentes, y catalíticas (Hedrick, 2013). Las tierras raras se utilizan como catalizadores, fósforos, y aleaciones metálicas, aplicables en el control de la contaminación del aire, pantallas iluminadas en dispositivos electrónicos, entre otros. Por esta razón, se espera que en las siguientes décadas continúe el aumento de la demanda de estos elementos químicos (DOE, 2011).

En cuanto a su extracción, antes de 1965 había relativamente poco interés en elementos de las tierras raras. En esa época, la mayor parte de la oferta mundial de estos elementos se obtenía a partir de depósitos de placer en la India y Brasil, que se explotaban debido al invento y comercialización de la televisión a color, el cual creó una gran demanda de europio (King, 2013).

En la actualidad, China es el mayor productor de tierras raras. En 2013 registró la producción de cerca de cien mil toneladas (aproximadamente el 90% de la producción mundial), y además de ser el mayor productor es también el consumidor dominante (Guang, 2011). Japón y los Estados Unidos están en segundo y tercer lugar entre los consumidores de materiales de tierras raras, respectivamente. En 2011 se estimó que Estados Unidos realizó un consumo equivalente a \$1 billón de dólares en actividades relacionadas con tierras raras. Cifras semejantes se estimaron para los cinco años anteriores al 2011 (DOE, 2011).

En el presente trabajo de tesis se trabajó con cuatro de los diecisiete elementos que conforman a las tierras raras, el neodimio (Nd), europio (Eu), gadolinio (Gd) y erbio (Er). En la Tabla 1 se muestran sus principales usos y aplicaciones (McGill, 2005), (Aspinall, 2001), (Xu, 1995).

Tabla 1. Principales usos y aplicaciones del Nd, Eu, Gd y Er.

Z	Nombre	Usos y aplicaciones
60	Neodimio	Imanes de tierras raras, láseres, colores violetas en pantallas y, vidrio didimio, condensadores cerámicos, aleaciones de aceros.
63	Europio	Fósforos de color rojo y azul, rayos láser, lámparas de vapor de mercurio, lámparas fluorescentes.
64	Gadolinio	Imanes de tierras raras, vidrios de alto índice de refracción, láseres, tubos de rayos X, memorias de ordenador, agente de contraste en imagen por resonancia magnética.
68	Erbio	Láseres infrarrojos, tecnología de fibra óptica.

Recientemente se ha mostrado gran interés en los de hidróxidos y/u óxidos de europio y otras tierras raras, pues se han logrado sintetizar nanoestructuras con morfologías bien definidas y con un estrecho intervalo de distribución de tamaños (Pol, et al., 2002), (Wang, et al., 2003), (Wu, et al., 2004), (He, et al., 2009), las cuáles han presentado excelentes propiedades fotofísicas (Mo, et al., 2011).

1.2 NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs)

Los nanotubos de carbono (CNTs, del inglés *carbon nanotubes*), son una forma alotrópica del carbono de estructura cilíndrica constituida por una o varias capas de grafeno enrolladas, los cuales poseen un diámetro en escala nanométrica (Wong & Akinwande, 2010). Los CNTs se pueden categorizar según su estructura (el número de láminas de grafeno que los forman), ó la conformación espacial de los átomos de carbono. De acuerdo con su estructura, los CNTs se encuentran en una sola capa o lámina de grafeno que comúnmente se nombran SWCNT, (por sus siglas en inglés, *single-walled carbon nanotubes*), y los CNTs que poseen varias capas, llamados nanotubos de carbono de multipared también conocidos como MWCNT, (por sus siglas en inglés, *multi-walled carbon nanotubes*), como se muestran en la Figura 1.1.

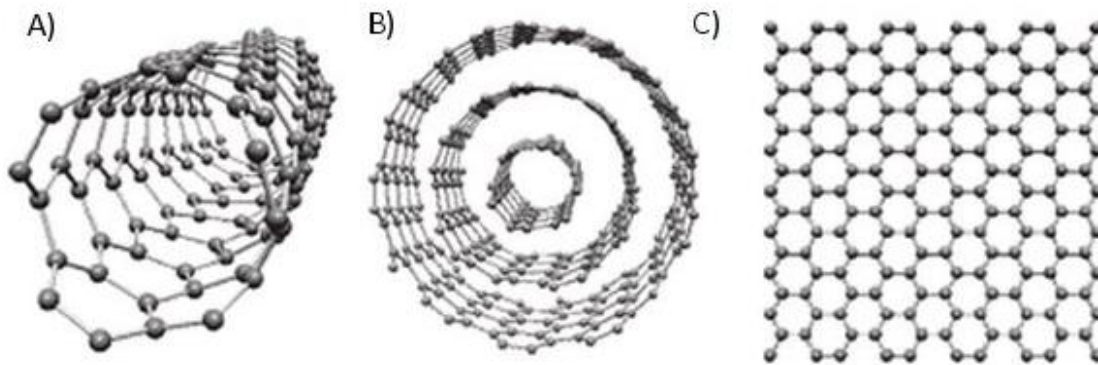


Figura 1.1. Modelo de barras y esferas de los CNTs y grafeno: A) nanotubo una sola capa *SWCNT*, B) nanotubo de multipared *MWCNT* y C) grafeno (Wong & Akinwande, 2010).

De acuerdo con la conformación espacial de sus átomos de carbono los SWNTCs se clasifican dependiendo de la orientación que presentan los hexágonos que los conforman, con respecto al eje de los nanotubos (Gore & Sane, 2011). Los arreglos conocidos como *armchair* y *zigzag* son aquirales (Fig. 1.2A y 1.2B), es decir, su imagen especular es idéntica al objeto original. Por otro lado, el arreglo quiral (Fig. 1.2C) exhibe simetría espiral, lo que significa que su imagen en el espejo no puede ser superpuesta a la original.

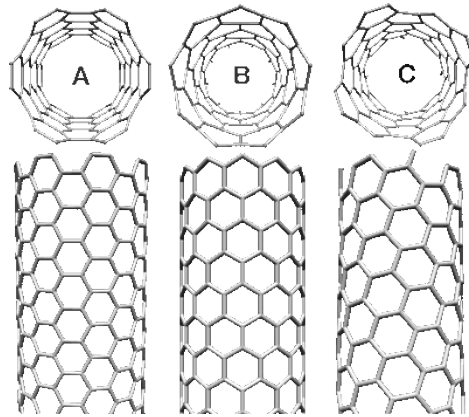


Figura 1.2. Conformaciones espaciales de los átomos de C en los NTCs A) armchair, B) zigzag, C) quirral (Johnson, 2010).

Las propiedades semiconductoras o conductoras de los CNTs varían en función del número de capas y de su conformación espacial de la red (Popov, 2004). Además, presentan propiedades físicoquímicas muy interesantes, tales como: estructura ordenada con variabilidad en defectos cristalinos, peso ultraligero, alta resistencia mecánica, alta conductividad eléctrica, alta conductividad térmica, comportamiento metálico o semiconductor y una gran área de superficie (Hirlekar, et al., 2009). Estas propiedades se deben a su estructura, dimensiones nanométricas y estructura de red hexagonal con dobles enlaces que permite la resonancia de los electrones y que se pueden transportar libremente en la red del CNT. De igual forma se pueden variar algunos parámetros durante su síntesis para cambiar sus propiedades ópticas (Heller, et al., 2011).

1.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS CNTs

Desde su descubrimiento (Iijima, 1991), los nanotubos de carbono han mostrado un gran potencial para aplicaciones en varios campos de la investigación científica, tales como la electrónica, las diferentes microscopías electrónicas, la detección química y biológica de compuestos, la ingeniería de materiales, entre otros. (Alonso, et al., 2011), (Zhang, et al., 2009), (Zhao & Gao, 2004), (Mo, et al., 2011), (Monthieux & Kuznetsov, 2006). Para optimizar, expandir o alterar su uso en éstas y otras aplicaciones, los nanotubos de carbono se han funcionalizado con compuestos orgánicos e inorgánicos, con lo que se han creado materiales con características de mayor utilidad (Fu, et al., 2004). Esto ocurre

debido a que las propiedades físicas y químicas de los CNTs son influenciadas drásticamente por su modificación superficial (Planeix, et al., 1994).

La modificación superficial de los CNTs se puede lograr vía métodos de interacción covalente o no covalente como la adsorción física y la interacción electrostática (Mittal, 2011), (Fu, et al., 2004). Cada método de funcionalización posee sus propios beneficios y limitaciones; escoger un método dependerá de la aplicación que se dará a los CNTs. Sin embargo, las metodologías de funcionalización no covalentes aparte de ser de particular interés, tienen una ventaja sobre las covalentes pues las moléculas modificadoras se ligan físicamente a la superficie y así se logran conservar las propiedades estructurales y electrónicas propias de los CNTs (Mittal, 2011), permitiendo entonces su aplicación como sensores o biosensores (Sitharaman, et al., 2005), (Wang, et al., 2006), (Woods, et al., 2006).

1.4 SÍNTESIS DE LOS CNTS

Los CNTs pueden obtenerse por varios métodos, sin embargo son cuatro los métodos que se han estandarizado para sintetizar cantidades considerables de CNTs de alta calidad (Wong & Akinwande, 2010), (Dai, 2001). Dichos métodos se encuentran representados en la Figura 1.3. Cada método posee sus características, reflejadas en los diferentes crecimientos, propiedades y cantidad de impurezas de los NTCs (Prasek, et al., 2011).

Así bien, de acuerdo al método usado, se producirá cierta cantidad de impurezas, como otras formas de carbono o diferentes metales (como Ni, Co y Fe) que son introducidos como catalizadores durante la síntesis.

A continuación se resume cada técnica enfocada a la síntesis de MWCNT.



Figura 1.3. Métodos usados para la síntesis de NTCs.

A) Descarga de arco

Fue el primer método usado para sintetizar MWCNTs (Iijima, 1991). Pertenecer a los métodos que usan altas temperaturas ($\approx 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) y un precursor sólido de carbono al igual que el método de ablación láser (Arora & Sharma, 2014). Generalmente se usa un arco eléctrico en corriente continua entre dos electrodos de grafito para generar un plasma que sublima el precursor de carbón del ánodo. El proceso se realiza en una cámara en ambiente de algún gas inerte (He o Ar) a una presión que está por debajo de la presión atmosférica (Fig. 1.4).

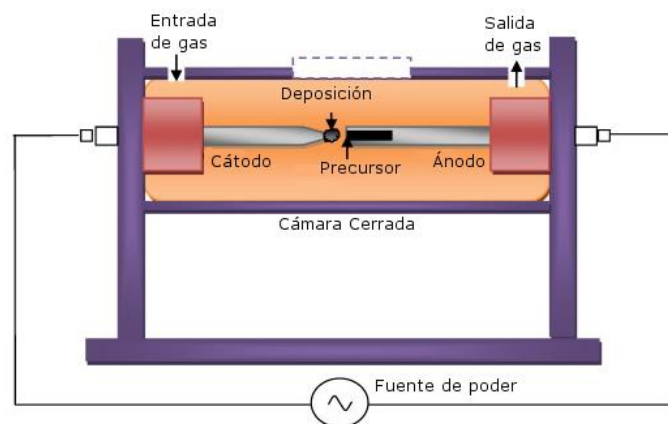


Figura 1.4. Diagrama esquemático de la descarga de arco para la síntesis de NTCs (Arora & Sharma, 2014).

B) Ablación Láser

Las propiedades del producto de este método dependen de las características del láser, del material blanco, de la presión de la cámara, del ambiente y de la temperatura. La técnica consiste en hacer incidir un láser de alta potencia, típicamente un láser YAG (acrónimo del inglés *yttrium aluminium garnet*) ó de CO_2 , sobre una pastilla de grafito dentro de un horno tubular, usando altas temperaturas ($1200\text{ }^\circ\text{C}$) (Fig. 1.5). El precursor es vaporizado y dando lugar al producto, el cual es arrastrado por un flujo de gas hacia un colector (Ando, et al., 2004).

Este método introduce cantidades mínimas de defectos y contaminantes (Chiang, et al., 2001).

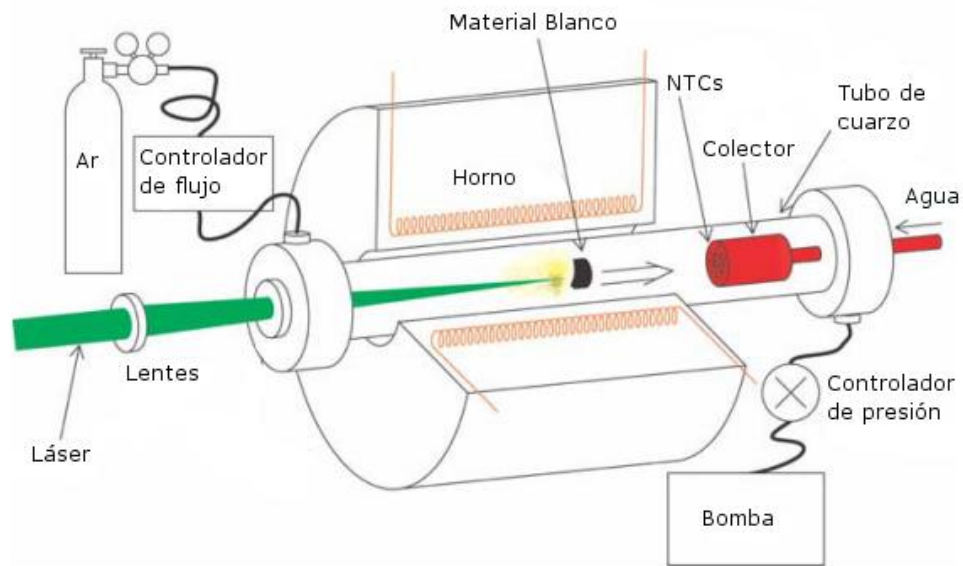


Figura 1.5. Diagrama esquemático del arreglo experimental de ablación láser (Ando, et al., 2004).

C) Depósito de vapores generados por métodos químicos

En la Figura 1.6 se muestra el esquema de este método, conocido también como CVD (por sus siglas en inglés *chemical vapor deposition*). En este método se usan gases hidrocarbonados como fuente de carbono y un metal como catalizador (Fe, Co, Ni). El hidrocarburo en estado gaseoso es descompuesto sobre un material

semiconductor o aislante (como silicio, alúmina, sílice de cuarzo) que contiene nanopartículas metálicas para llevar a cabo el crecimiento de los MWCNTs. Las temperaturas del horno tubular pueden ir desde los 400 a los 1000 °C, con periodos de reacción que van de minutos a horas (Basiuk & Basiuk, 2008).

El método CVD es preferido para aplicaciones industriales por su bajo costo y rendimiento, sin embargo, de los cuatro métodos mencionados, es el método que introduce mayor cantidad de defectos (Zhao & Kang, 2011).

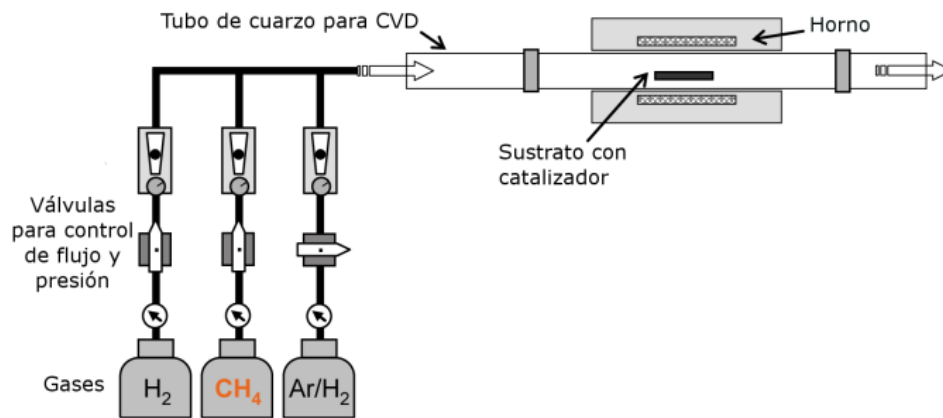


Figura 1.6. Esquema representativo del depósito de vapores generados por métodos químicos (Hofmann, et al., 2013).

D) Aspersión pirolítica

La técnica de aspersión pirolítica consiste en arrastrar con un gas inerte (Ar) una solución preparada con una fuente de carbono (hidrocarburo) y un sólido (metaloceno) como fuente del catalizador. Este proceso se lleva a cabo desde una boquilla de un nebulizador para llevar la solución a una superficie (vidrio o cuarzo) a temperaturas que varían entre los 700 y los 1000 °C (Guild, et al., 2014).

En la Figura 1.7 se muestra el proceso de la síntesis de MWCNTs reportado por Aguilar-Elguézabal, et al., el cual se lleva a cabo en un horno tubular con un flujo de gas inerte, donde el precursor se descompone en presencia de un catalizador como cobalto, níquel o hierro (Singh, et al., 2003). Las propiedades del producto

dependen principalmente de la temperatura del horno, tamaño de la gota, y el tipo de precursor utilizado (Kamalakaran, et al., 2000).

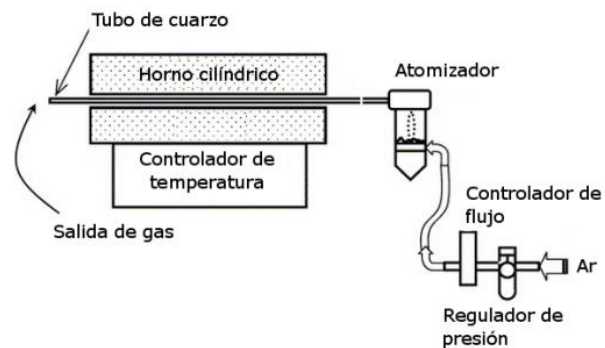


Figura 1.7. Diagrama esquemático del método de aspersión pirolítica (Aguilar-Elguézabal, et al., 2006).

Es por eso que existe un interés particular en el desarrollo de la siguiente tesis. Se usarán MWCNTs para decorar con nanopartículas metálicas de tierras raras del grupo de los lantánidos (Nd, Eu, Gd, Er). Se pretende obtener una alta dispersión de nanopartículas a lo largo de la superficie externa de los NTC por el método de precipitación y reducción de sales orgánicas; se estudiarán las propiedades catodoluminiscentes que presentan estos materiales.

La alta dispersión de nanopartículas genera una gran área superficial expuesta y se podrá lograr un eficiente sistema, según su aplicación deseada, como sensores (Swierczewska, et al., 2009), agentes de contraste (Sano, 2005), dispositivos luminiscentes (Mo, et al., 2011), entre otros. Así también, al reducir la cantidad de material se reducirá el costo del sistema que se pretenda desarrollar.

1.5 HIPÓTESIS

El estudio y caracterización de MWCNTs decorados con nanopartículas de óxidos de tierras raras (Nd, Eu, Gd, Er) por XRD, TEM, SEM, TGA y catodoluminiscencia dan información de la estructura química y física de estos materiales para posibles aplicaciones ópticas, electrónicas o catalíticas.

1.6 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanotubos de multipared decorados con nanopartículas de óxidos metálicos del grupo de los lantánidos (Nd, Eu, Gd, Er) y caracterizar sus propiedades físicas.

1.7 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar MWCNTs por el método de aspersión pirolítica, usando como precursor una solución compuesta de ferroceno en tolueno.
- Realizar la adsorción superficial de nanopartículas de tierras raras (Nd, Eu, Gd, Er) sobre MWCNTs.
- Caracterizar los materiales M/MWCNT (M=Nd, Eu, Gd, Er) mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas.

Capítulo 2 SÍNTESIS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE ASPERSIÓN PIROLÍTICA

Como se ha mencionado en el capítulo introductorio, existen diversas técnicas mediante las cuales se logran sintetizar MWCNTs. En este trabajo de tesis se ha utilizado la técnica de aspersión pirolítica con el sistema descrito por Aguilar-Elguézabal, et al. (Fig. 2.1).

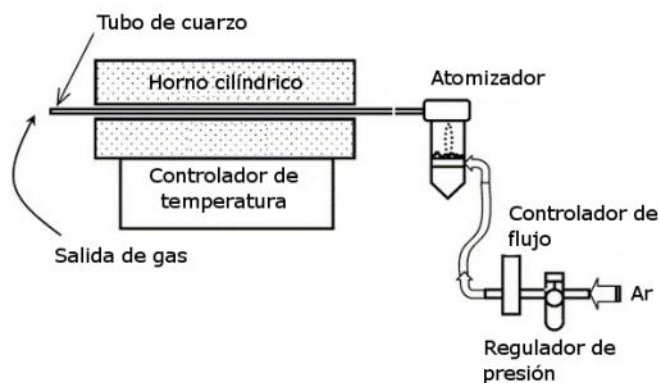


Figura 2.1. Diagrama esquemático del método de aspersión pirolítica (Aguilar-Elguézabal, et al., 2006).

El material y equipo utilizado se enlista a continuación:

- Tubo vycor. [longitud 60cm, diámetro 0.7mm y espesor de 1.5mm]
- Flujómetro. [tipo: Aalborg, para Ar]
- Horno cilíndrico. [Thermo Scientific, Lindberg Blue M]
- Atomizador. [Hospitak, Mod, Hk950]

El sistema tiene tres válvulas principales de paso, estas válvulas permiten el control manual del flujo de Ar y el paso de reactivo a la zona de calentamiento.

2.2 SÍNTESIS DE LOS MWCNTS

Se preparó una solución de 10 ml de tolueno con 2.5% en peso de ferroceno (Tabla 2). La mezcla se mantuvo por 10 min en un baño ultrasónico para lograr su homogenización. Pasado el tiempo, 6ml de la solución fue colocada en el nebulizador, y 4ml en una jeringa para su administración durante la síntesis.

Se encendió el horno y se fijó a la temperatura de 900 °C, y se reguló el flujo de Ar a 0.2-0.1 l/min para evitar la entrada de oxígeno en el sistema durante el calentamiento y enfriamiento.

Tabla 2. Compuestos utilizados para la síntesis de NTCs de multipared.

Reactivo	Fórmula química	Pureza	Proveedor	Aplicación
Ferroceno	$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$	98%	Sigma Aldrich	Como catalizador y fuente de C.
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		Sigma Aldrich	Como fuente de C.
Argón	Ar	99.99%	Infra	Como gas de arrastre.
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	99.7%	Sigma Aldrich	Para limpieza general.

Una vez que el horno alcanzó la temperatura deseada se incrementó el flujo de Ar a 75 ml/s. Se abrió la válvula del atomizador para dar paso a la solución al tubo vycor. En este paso se inició el tiempo de reacción del experimento, ya que marca el punto exacto en que comenzó la nebulización y las reacciones en la zona de calentamiento. El tiempo de reacción en el experimento depende de la cantidad de solución utilizada.

Se mantuvo el flujo de Ar durante un minuto más después de que toda la solución se nebulizara, con el fin de consumir remanentes de la solución. Finalmente se reguló el flujo de Ar a 0.1-0.2 l/min para evitar oxidación dentro del tubo vycor, y se apagó el horno. Cuando el horno alcanzó la temperatura de 200° C se cerró el flujo de Ar.

Posteriormente, se desmontó el sistema, se retiró el tubo vycor del horno. Se raspó mecánicamente con espátula para la colección de los nanotubos. Los nanotubos fueron lavados con ácido nítrico (HNO_3) por 8 horas a 120°C para eliminar la mayor parte de

impurezas, tales como el hierro residual que se utilizó durante la síntesis de los NTC. La solución se mantuvo en agitación y una vez transcurrido el tiempo, se les realizó lavados en agua, para llevarlos a pH 7. Finalmente el material fue recuperado y secado.

2.2.1 ADSORCIÓN SUPERFICIAL DE TIERRAS RARAS (Nd, Eu, Gd, Er) SOBRE MWCNT

La adsorción física superficial de las tierras raras sobre los MWCNTs se llevó a cabo por el método de impregnación también conocido como dispersión y reducción con borohidruro de sodio. A continuación se detallan los parámetros principales del proceso y se describen los materiales precursores (Tabla 3) para la obtención de M/MWNTC, donde M son los metales correspondientes a las siguientes tierras raras: Nd, Eu, Gd, Er.

Tabla 3. Reactivos usados para la modificación superficial de los NTCs.

Precursor	Formula química	Pureza	Proveedor
Acetato de Neodimio Hidrato	$\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma Aldrich
Acetato de Europio Hidrato	$\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma Aldrich
Acetato de Gadolinio Hidrato	$\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma Aldrich
Acetato de Erblio Hidrato	$\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma Aldrich
Borohidruro de sodio	NaBH_4	99.9%	Sigma Aldrich
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	99.7%	Sigma Aldrich

Se calcularon las cantidades de cada precursor de tierras raras que se necesitaban para 30mg de MWCNTs. Se decidió emplear una proporción del 30% en peso total, tomando como referencia otros trabajos donde se realizó impregnación de nanopartículas metálicas sobre NTCs (Alonso, et al., 2011), (Xin, et al., 2011) (Shi, et al., 2006), (Rodriguez, et al., 2013). El agente reductor para la reacción de los acetatos de tierras raras, NaBH_4 , se calculó considerando un exceso de diez veces el porcentaje agregado de precursor metálico, esto con la finalidad de proporcionar suficientes electrones al medio para asegurar que las partículas de tierras raras finalizaran con estado de oxidación cero.

Posteriormente se pesaron 30 mg de MWNTCs en un vial (se prepararon cuatro viales, uno para cada reacción con un precursor de tierra rara) y se agregaron con 30 ml de

isopropanol. Los viales se colocaron en baño ultrasónico por una hora, con el objeto de dispersar los MWNTCs en el medio.

Transcurrido el tiempo se agregó el precursor metálico disuelto en 10ml de isopropanol y se volvió a cronometrar una hora en el baño ultrasónico. Posteriormente se realizó la adición de NaBH_4 disuelto en 5 ml de agua destilada y se sometió al baño ultrasónico por otra hora, esto para asegurar que se llevara a cabo la reducción de las tierras raras. El procedimiento de impregnación se muestra resumido en la Figura 2.2, ejemplificando para el caso del Er.

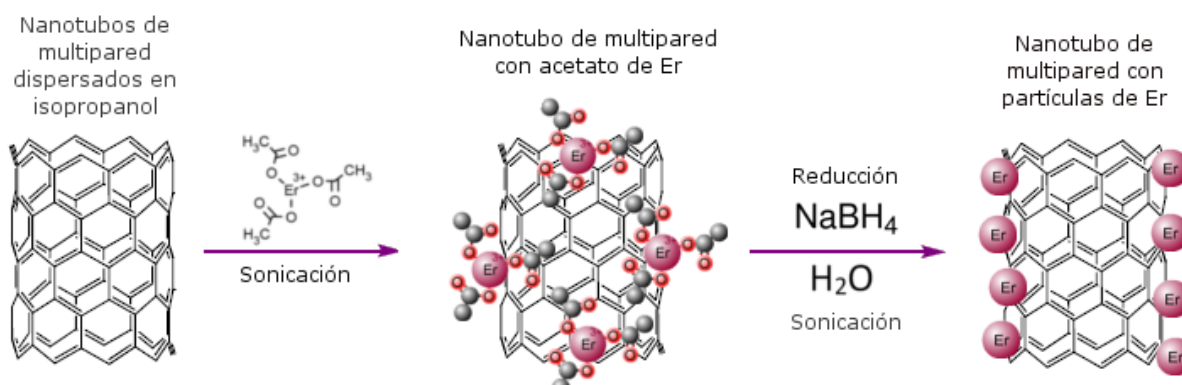


Figura 2.2. Representación esquemática de la decoración de los MWCNTs con nanopartículas de Er.

Finalmente se obtuvieron las suspensiones de MWCNTs con las nanopartículas de tierras raras. Para su recolección se realizó una filtración con una membrana de filtración (Milipore de tamaño de poro de 0.22μ) para separar el producto de la solución. La filtración se realizó en un sistema de vacío con una bomba mecánica y un colector de líquidos.

Terminada la filtración, se desarmó el equipo de filtración y se recuperó el producto, el cual se hallaba sobre la membrana de filtración. Se retiró la membrana de filtración y se dejó secar a temperatura ambiente por 3 horas. Transcurrido el tiempo se removió mecánicamente el producto de la membrana.

2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, *scanning electron microscopy*) hace uso de las diferentes señales provenientes de la interacción de un haz de electrones incidente en un sólido. La Figura 2.3 esquematiza las diferentes señales producidas en un SEM. Al coleccionar y analizar estas señales se forman imágenes que contienen información acerca de las propiedades de la muestra, incluyendo morfología y composición.

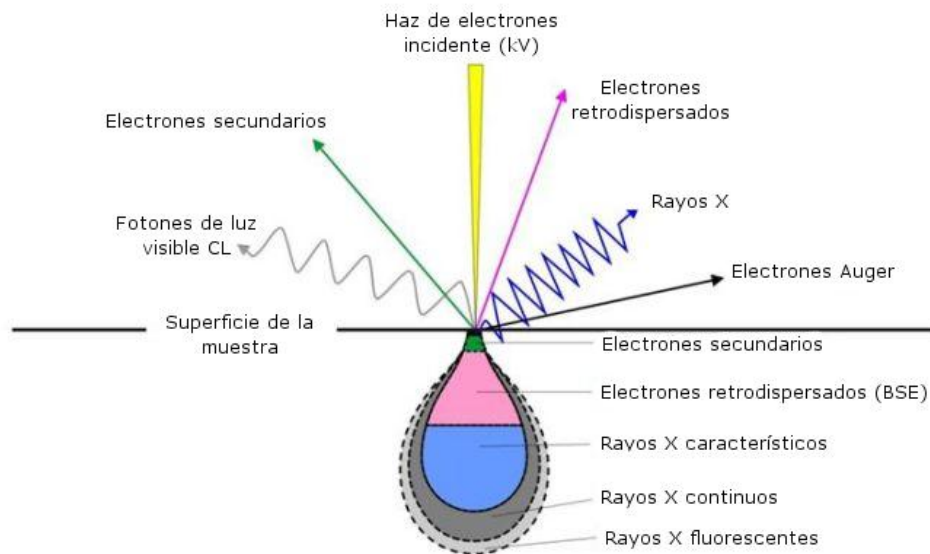


Figura 2.3. Productos de la interacción de un haz de electrones con un sólido (Chung, 2010).

La señal de los electrones retrodispersados, o primarios, (BSE, del inglés, *backscattered electrons*), son los electrones del haz que se dispersan elásticamente de la muestra. Su intensidad de retrodispersión es proporcional a la media del número atómico de los átomos, las imágenes obtenidas a partir de ellos proporcionan información sobre las variaciones en la composición de la muestra.

Los electrones secundarios, de menor energía (decenas de eV) y con dispersión inelástica, se generan como consecuencia de procesos dispersivos más complejos, que involucran

pérdida de energía; y corresponden a la señal básica en el SEM para adquirir imágenes de topografía.

La señal de rayos X se produce por las transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos de los elementos que componen a la muestra. La caracterización logra gracias al principio de que cada elemento tiene una estructura atómica única que resulta en un espectro único, por lo tanto, los rayos X pueden ser colectados y medidos para determinar la composición elemental de la muestra, inclusive con resolución espacial (Friel, 1995).

La señal obtenida de los fotones de luz, o catodoluminiscencia (CL), es radiación electromagnética generada por las transiciones electrónicas entre los estados de energía del sólido cristalino, utilizada para formar las imágenes y espectros de CL y obtener propiedades luminiscentes del material analizado. Es muy parecida a la señal de rayos X, pues ambas se basan en la detección de radiación electromagnética proveniente del material excitado. Sin embargo la interpretación cuantitativa de CL es más difícil ya que no hay una regla que unifique esta emisión como la de los rayos X. Así bien, los fotones que son emitidos como resultado de las transiciones electrónicas entre la banda de conducción y la de valencia, y los niveles que existen en la banda prohibida del material (trampas), dan lugar a la señal obtenida gracias a las transiciones que involucren impurezas y defectos, pero también gracias a factores como la temperatura y el campo eléctrico (Yacobi & Holt, 1990).

La producción de todas las señales anteriores implica excitar a la muestra con un haz de electrones (~ 30 KeV) que pierde energía conforme penetra en la misma, debido a fenómenos de dispersión electrónica. El haz incidente, posee típicamente un diámetro de varios nanómetros y puede alcanzar una anchura de varias micras en el interior de la muestra (Fig. 2.3).

Los componentes básicos de un SEM se muestran en la Figura 2.4.

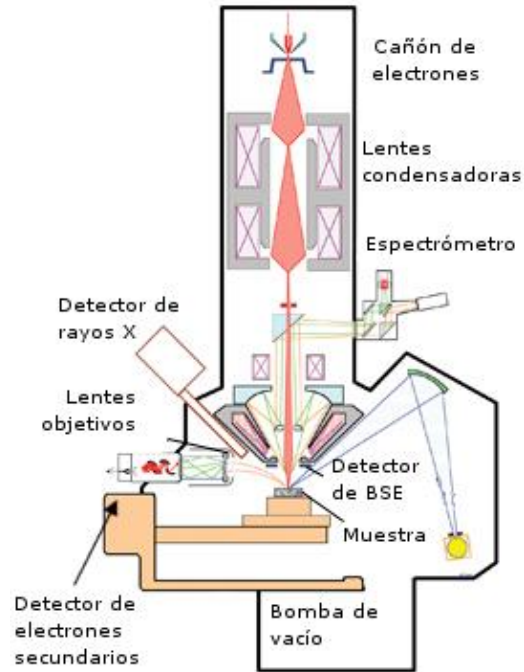


Figura 2.4. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

2.3.2 CATODOLUMINISCENCIA

La catodoluminiscencia es un caso particular de luminiscencia en donde la emisión de luz es resultado del bombardeo de electrones (o rayos catódicos), pues existe la recombinación de pares electrón-hueco, los cuales dan lugar a la emisión de fotones en los intervalos de UV, visible e infrarrojo (Yacobi & Holt, 1990). La catodoluminiscencia se produce además en el caso de que la estructura cristalina afectada presente algún tipo de defecto (Boggs & Krinsley, 2006), entre los que cabe citar alguno de los siguientes: a) no-estequiometría, b) imperfecciones estructurales (como desorden, destrucción por radiación, destrucción por impacto), c) impurezas sustitucionales o intersticiales que distorsionen la red cristalina.

Si un cristal es bombardeado por electrones con suficiente energía, los electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción. Cuando los electrones energéticos intentan volver a la banda de valencia (su estado base), pueden ser atrapados temporalmente, en la escala de microsegundos, por trampas intrínsecas (defectos

estructurales) y/o extrínsecas (impurezas). Si la energía que se pierde cuando los electrones desalojan las trampas (centros de luminiscencia), se emite dentro del intervalo de energía/longitud de onda apropiada, dará como resultado el fenómeno de luminiscencia (Fig. 2.5).

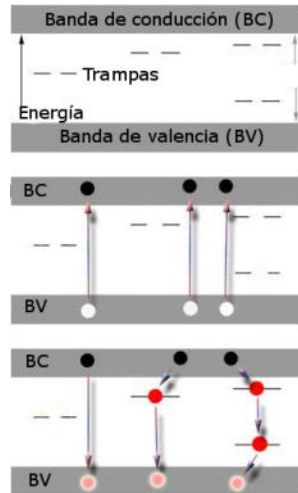


Figura 2.5. Generación del fenómeno de CL en un material (Darrel, 2012).

Hay varias formas en las que las trampas pueden interactuar para producir luminiscencia. Una vez que los electrones son promovidos a la banda de conducción puede que no encuentren una trampa y caigan a la banda de valencia o se mueven a través del cristal hasta recombinarse con una trampa. De esa trampa, el electrón podría volver al estado fundamental o puede encontrarse con múltiples trampas que emitirán fotones con longitudes de onda que dependen de las diferencias de energía, tal como se ilustra en la Figura 2.5.

La intensidad de la catodoluminiscencia es función de la densidad de corriente del haz incidente sobre la muestra y del voltaje (potencial de aceleración) del cañón de electrones del SEM y de la densidad de las trampas radiativas en el material (Yacobi & Holt, 1990). Sin embargo, cuando se alcanza una determinada intensidad de corriente electrónica (nivel de saturación), típica de cada material, deja de incrementar la intensidad de la catodoluminiscencia.

En lo que respecta al modo de operación de CL en un SEM, la técnica requiere vacío y los fotones de luz emitidos por la muestra son colectados por un espejo parabólico y direccionados hacia el espectrómetro por una guía óptica (Fig. 2.6).

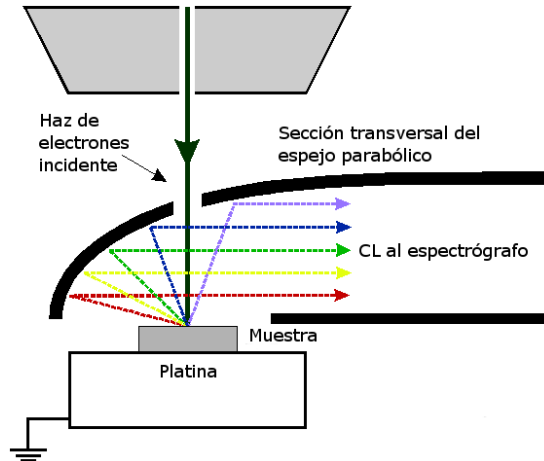


Figura 2.6. Diagrama de la colección de fotones con el SEM (Salh, et al., 2011).

2.3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El AFM (por sus siglas en inglés, *atomic force microscopy*) es una técnica de caracterización versátil, que proporciona un perfil 3D de la superficie y sus propiedades físicas de prácticamente todo tipo de materiales sólidos, en condiciones de vacío, aire e inclusive en medios líquidos. Bajo las condiciones de operación adecuadas, el AFM permite lograr una resolución del orden de 1 Å.

El AFM (Fig. 2.7) opera mediante la medición de la fuerza entre una punta y la muestra. Normalmente, se trata de una punta piramidal con radio final entre 15 y 40 nm soportada sobre un cantilever. El radio de la punta determina la resolución de las imágenes de superficie adquiridas. La punta empleada depende del tipo de información física que se desea obtener del material bajo estudio.

El funcionamiento del AFM está basado en las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie. El movimiento de la punta a través de la superficie se controla mediante escáneres piezoeléctricos. A medida que la punta de la sonda barre la superficie, se

moverá de acuerdo a las diferentes características de la superficie. Un láser es direccionado hacia la punta y se refleja a un detector fotodiodo sensible a la posición de cuatro cuadrantes. Las deflexiones de la punta ocasionan que el láser golpee diferentes partes del detector. Con la información que el sensor colecta, se genera un mapa de la topografía de la superficie de la muestra (Eaton & West, 2010).

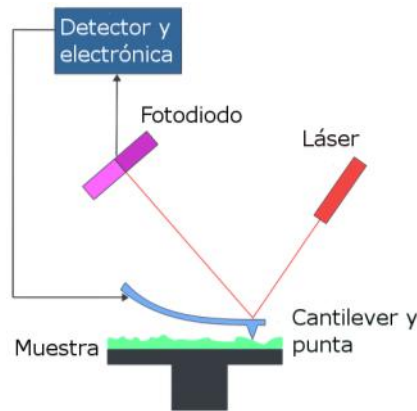


Figura 2.7. Diagrama general de un AFM.

Existen tres tipos de interacción entre la punta y la muestra en AFM (Murty, et al., 2013). Durante el contacto con la muestra, la punta experimenta predominantemente fuerzas de repulsión de Van der Waals (modo de contacto). Cuando la punta se mueve más lejos de la superficie las fuerzas atractivas de Van der Waals siguen siendo dominantes (modo de no contacto). En el modo de tapping el cantilever se hace oscilar en una frecuencia de resonancia. La punta realiza "taps" en la superficie de la muestra durante el análisis.

2.3.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Mediante un TEM (por sus siglas en inglés, *transmission electron microscopy*) se pueden visualizar y analizar materiales en una escala nanométrica (resolución por debajo de 1 nm), además de patrones de difracción de electrones que son útiles para determinar la estructura cristalina de un sólido (Williams & Carter, 2009). Esta capacidad se debe al haz de electrones altamente monocromático producido en una columna compuesta de un cañón de electrones y un arreglo vertical de diversas lentes electromagnéticas.

El TEM funciona mediante el uso de un filamento de hexaboruro de lantano para producir un haz de electrones con una densidad de corriente eléctrica uniforme en una cámara de vacío.

Los electrones emitidos son acelerados y concentrados a través de un campo electromagnético en un haz. El haz se hace pasar entonces a través del material de la muestra. Los electrones que pasan a través de la muestra alcanzan una pantalla de fósforo, cámara, o película y producen una imagen. Cuando la muestra tiene menor densidad, más electrones pueden atravesarla y la imagen será más brillante. Una imagen más oscura se produce en las zonas donde la muestra presenta una mayor densidad atómica y por lo tanto menos electrones la atraviesan (Williams & Carter, 2009). Por esta razón, la muestra debe ser preparada en una capa delgada (menos de 100 nm).

Los componentes básicos de un TEM se muestran en la Figura 2.8:

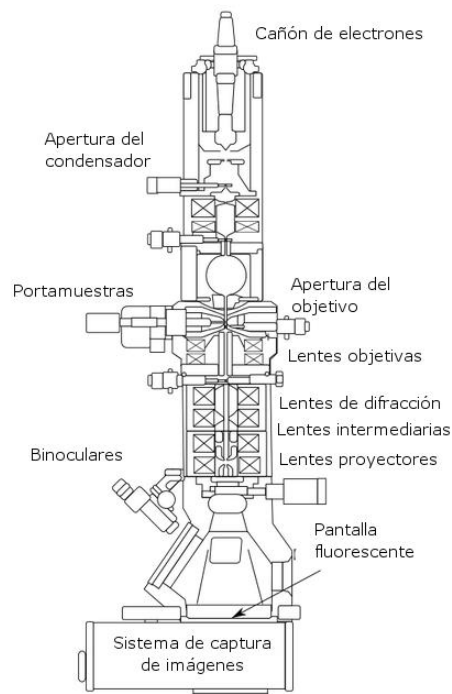


Figura 2.8. Esquema general de un microscopio de electrónico de transmisión (TEM).

2.4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más comúnmente usadas para el análisis estructural de materiales cristalinos. Su principio de operación se fundamenta en la interacción de una sonda electromagnética con un sólido (cristalino).

Dado que los rayos X poseen energías entre 3 y 8 keV, presentan una longitud de onda equivalente a las distancias interatómicas en los cristales (comprendidas entre 0.15–0.4 nm), por lo que al incidir sobre sistemas cristalinos serán difractados eficientemente por átomos individuales. Cuando un haz de rayos X incide en un par planos cristalinos paralelos (Fig. 2.9) se producirá un haz reflejado con intensidad máxima cuando mantenga invariante su fase (Loye, 2013). Posteriormente, los rayos X difractados son detectados, procesados y contados.

La ley de Bragg (Ec. 1) resume esta condición de difracción.

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

Dónde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, d la distancia interplanar y θ el ángulo formado entre el rayo incidente y los planos cristalinos de la muestra.

Mediante la exploración de la muestra a través de una gama de ángulos 2θ , todas las posibles direcciones de difracción de la red deben alcanzarse debido a la orientación aleatoria de la muestra. La conversión de los picos de difracción a espaciamientos d permite la identificación del mineral, ya que cada sustancia cristalina posee determinados planos atómicos, que da lugar a un difractograma único (Dutrow & Clark, 2013).

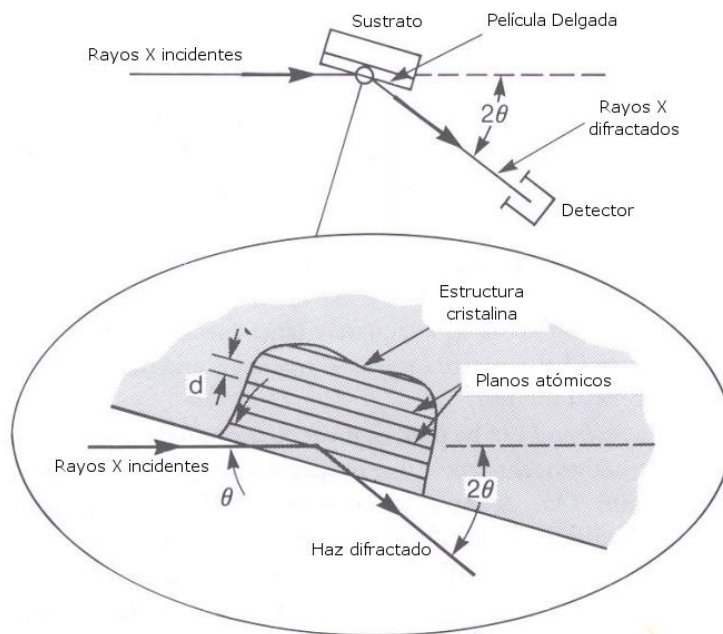


Figura 2.9. Esquema de un equipo de difracción de rayos X y del fenómeno de difracción.

2.4.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Un análisis de termogravimétrico, TGA (por sus siglas en inglés *Thermogravimetric analysis*) es una técnica en donde la masa de una sustancia es monitoreada en función de la temperatura o del tiempo al cual la muestra es expuesta a un intervalo de temperaturas, en una atmósfera controlada. Dependiendo del gas usado se pueden observar diferentes fenómenos, por ejemplo, en una atmósfera de oxígeno existiría oxidación de la muestra. Un análisis de TGA puede proporcionar información de ciertos fenómenos físicos y químicos como el punto de fusión, punto de vaporización, punto de sublimación, degradación oxidativa, deshidratación, entre otras (Coats & Redfern, 1963).

El instrumental básico requerido para realizar TGA se compone de una balanza de precisión y un horno programable para elevar linealmente la temperatura respecto al tiempo. Los resultados de una corrida de TGA se pueden presentar de dos formas: masa de la muestra respecto al tiempo, ó la proporción de pérdida de masa respecto al tiempo, donde las pérdidas de masa aparecen como escalones en el gráfico obtenido (Haines, 2002).

La Figura 2.10 muestra los componentes básicos para un sistema de TGA.

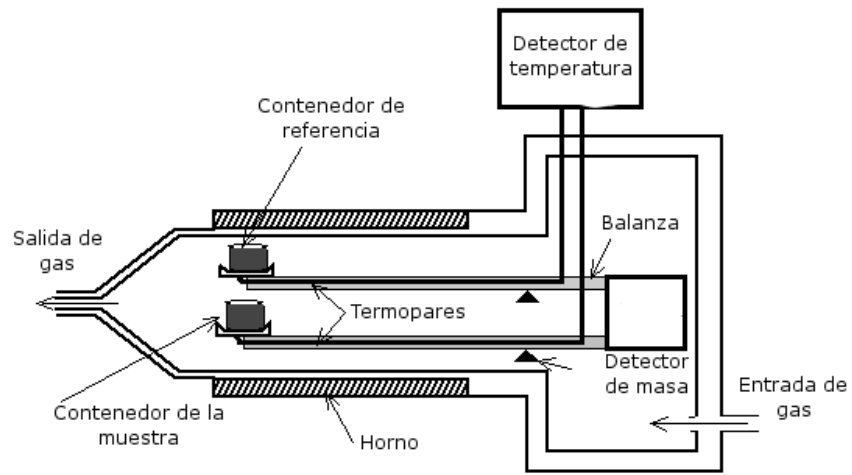


Figura 2.10. Diagrama de un sistema de TGA convencional ((Murasawa, et al., 2012).

Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados M/MWCNT (M=Nd, Eu, Gd, Er) en cuanto a su cristalinidad, morfología, composición y luminiscencia, usando las técnicas de microscopía electrónica y espectroscopias disponibles en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, de la UNAM. Como se observará a continuación, en todas las muestras se presenta una dispersión de nanopartículas muy similar sobre la superficie de los MWCNT.

Cabe mencionar que se decidió sintetizar nuevamente las muestras de Gd/MWCNT y Er/MWCNT, ya que el análisis cuantitativo de las primeras muestras por rayos X (EDS, del inglés *energy dispersive X-ray spectroscopy*) no registró señales correspondientes a las tierras raras en varias zonas de la muestras. Esto fue debido a la baja cantidad de material adsorbido en la superficie de los MWCNT, por lo que en la segunda síntesis se aumentó la cantidad de estas tierras raras (Gd, Er). La funcionalización por dispersión se realizó siguiendo el mismo método, pero ahora con una proporción del 40% en peso total de Gd y Er, respectivamente.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURA, COMPOSICIÓN Y MORFOLOGÍA

3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los espectros de difracción de rayos X (DRX) de las cuatro muestras se presentan en la Figura 3.1. Los espectros revelaron que la estructura cristalina de las muestras correspondió a la fase hexagonal del grafito, la cual es muy similar a la de nanotubos de carbono (ICCD, 2009), siendo el pico de difracción de mayor intensidad en $2\theta = 26.1^\circ$, que corresponde al plano (002). En todos los espectros se mostró la presencia de los picos asociados a los planos (002), (101) y (004). La alta intensidad de estos picos en los

espectros de todas las muestras indicó que los nanotubos sintetizados poseen las mismas características cristalinas.

Como se describe en la parte experimental, el método utilizado para obtener nanopartículas metálicas de tierras raras se llevó a cabo a temperatura ambiente y la alta dispersión de nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT, impidió la cristalización de los materiales, por lo que no se muestran picos asociados a las tierras raras. Resultados similares fueron observados por el grupo de He, et al. donde utilizaron un método no covalente para la funcionalización de MWCNTs con tierras raras (Eu), obteniendo una fase no cristalina de Eu (He, et al., 2009).

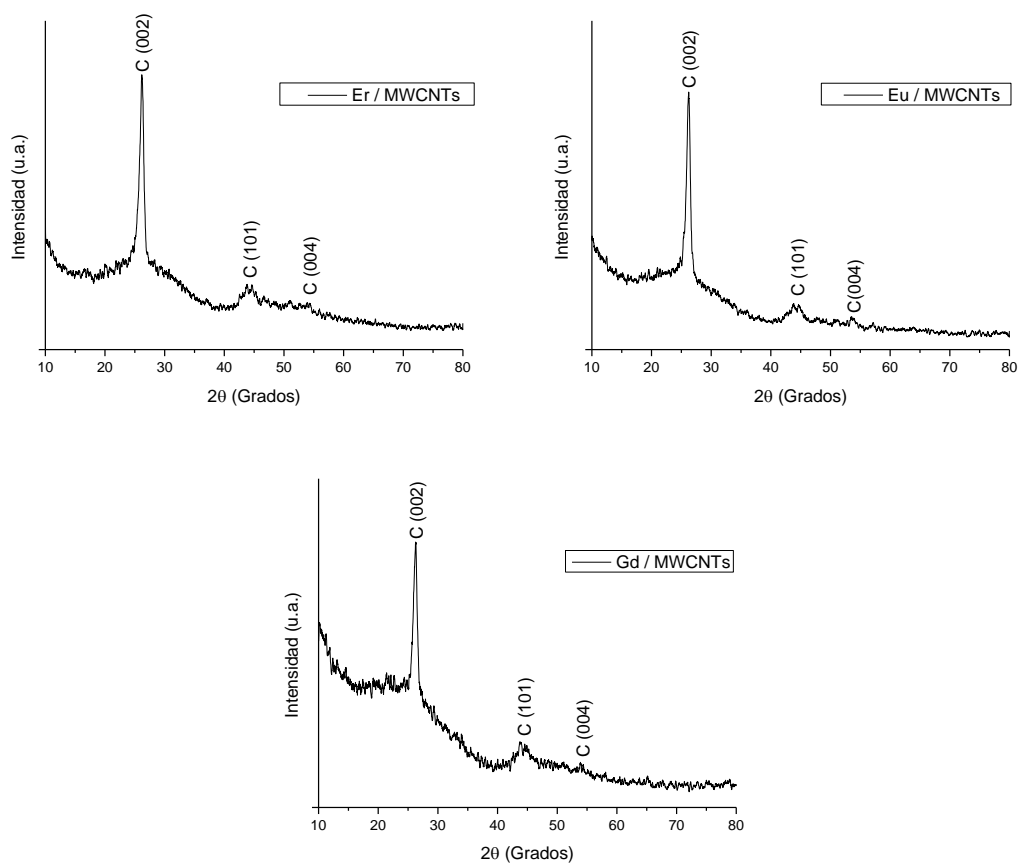


Figura 3.1. Espectros de DRX de las muestras de MWNTCs con Nd, Eu, Gd, Er.

3.1.2 ANÁLISIS POR EDS

Los espectros de EDS obtenidos para las muestras registraron señales de rayos X correspondientes a carbono (MWCNT), tierras raras, oxígeno y hierro (Fig. 3.2). Cada muestra registró claramente la presencia de la tierra rara que se añadió a la superficie del MWCNT, y el oxígeno indica la formación de especies oxidadas en la superficie de los MWCNTs y de las tierras raras de la forma M_2O_3 , donde M corresponde a la tierra rara usada. Como se mencionó anteriormente, la presencia de Fe es debido al catalizador usado en el crecimiento de los MWCNTs.

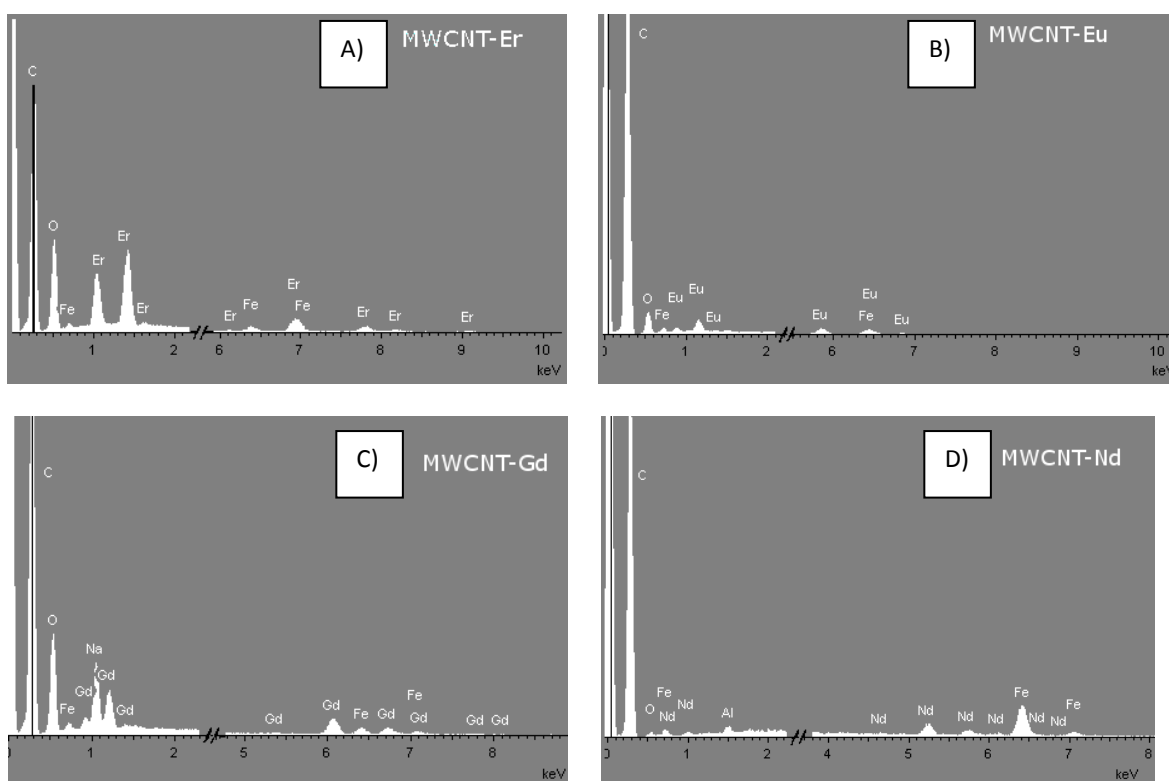


Figura 3.2. Espectro de EDS de las muestras de MWCNTs con A) Er, B) Eu, C) Gd, D) Nd.

La composición atómica de las cuatro muestras se presenta en la Tabla 4 revelando una composición claramente mayoritaria de carbono, atribuida a los MWCNTs. La presencia de aluminio en la muestra de la Figura 3.2(D) es debido al portamuestras. Por otra parte la presencia de oxígeno sugiere que las tierras raras pueden oxidarse debido a su inestabilidad o reactividad como nanopartículas metálicas. Sin embargo, el oxígeno

también puede indicar la oxidación de los MWCNT durante el tratamiento ácido para eliminar el Fe usado en la síntesis (Alonso, et al., 2011), (Shrestha, et al., 2010). Pero creemos que esta contribución de oxígeno es mínima, pues de no ser así se hallaría un porcentaje similar de oxígeno asociado a los MWCNT en las cuatro muestras.

Esto demuestra que a pesar de realizarse la reducción de los acetatos de tierras raras con NaBH_4 , las nanopartículas de tierras raras que se logran depositar sobre MWCNT formarán especies oxidadas al permanecer expuestas al aire.

Tabla 4. Cuantificación por EDS de los elementos obtenidos en las muestras.

Compuesto	C (% at)	O (%at)	Fe (% at)	Tierra rara (%at)
Er/MWCNT	71.69	24.44	0.71	3.61
Eu/MWCNT	88.83	9.70	0.63	0.84
Gd/MWCNT	75.93	21.64	0.77	1.66
Nd/MWCNT	91.82	1.66	5.42	1.20

3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En la Figura 3.3 se observan las imágenes de SEM a baja y alta resolución de todas las muestras, en las cuales se muestra la morfología característica de los MWCNTs y presentan diámetros entre 10 y 100 nm, con longitudes mayores a 10 μm . En las imágenes de SEM con mayor resolución, se sugiere que los pequeños cúmulos sobre la superficie de los MWCNTs, son aglomeraciones de nanopartículas de tierras raras (Fig 3.3A'-D').

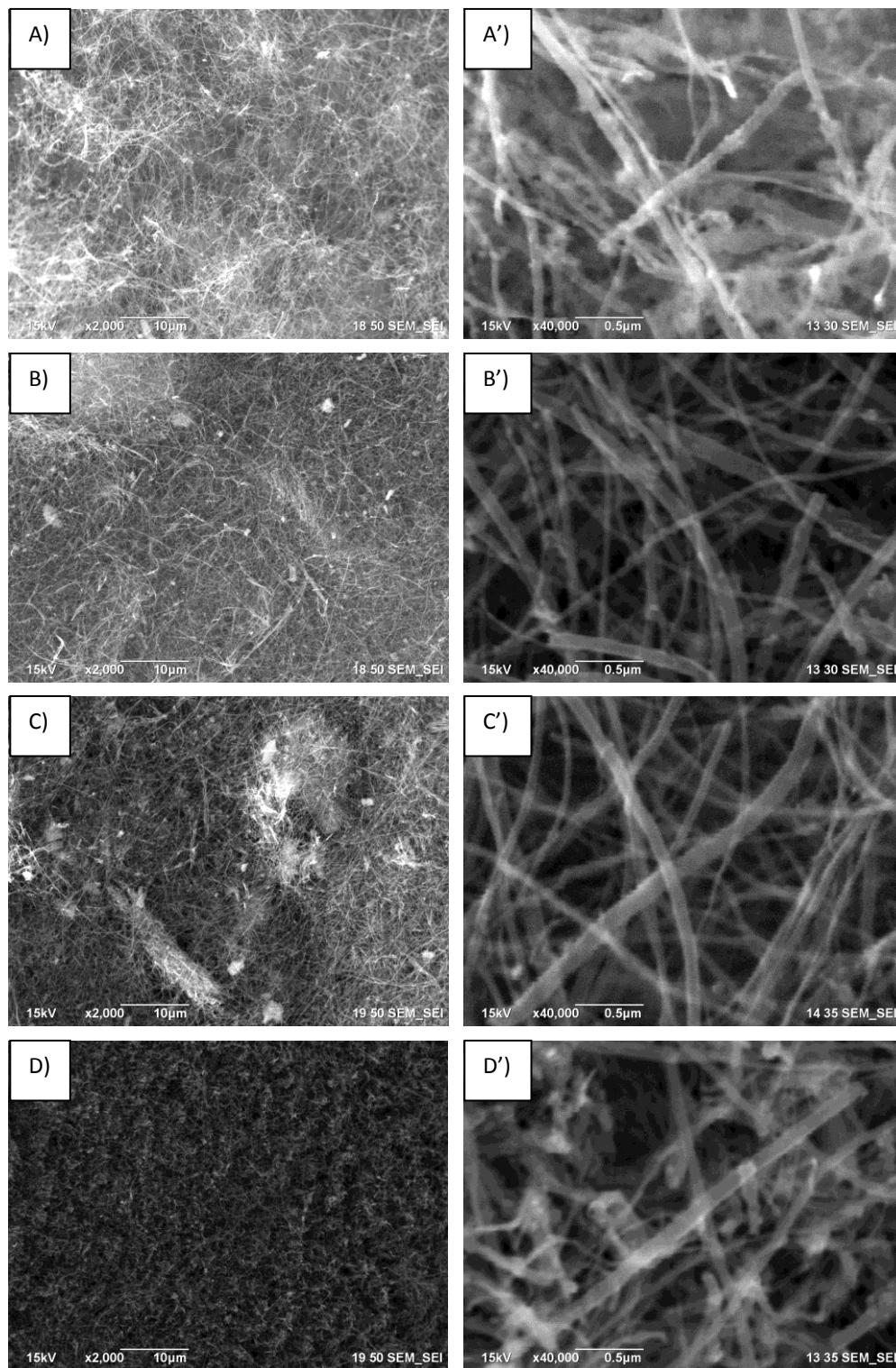


Figura 3.3. Imágenes características de SEM de las muestras de MWCNT con A) Er, B) Eu, C) Gd, D) Nd. Las imágenes A'), B'), C') y D') corresponden a imágenes de alta resolución de la muestra correspondiente.

En la caracterización por SEM se logró observar la sección transversal de la muestra de Nd/MWNTC (Fig. 3.4), donde se observan nanotubos hasta de $200\ \mu\text{m}$ alineados paralelamente sobre dicha sección transversal; sin embargo en esta zona la presencia de Nd era casi nula (0.10 % at) a comparación con el valor registrado en otras zonas de la muestra (1.20 % at). Sugerimos que esto se debió a que la adsorción del Nd no se logró de forma homogénea sobre la superficie de los MWCNT por falta de dispersión de los MWCNT.

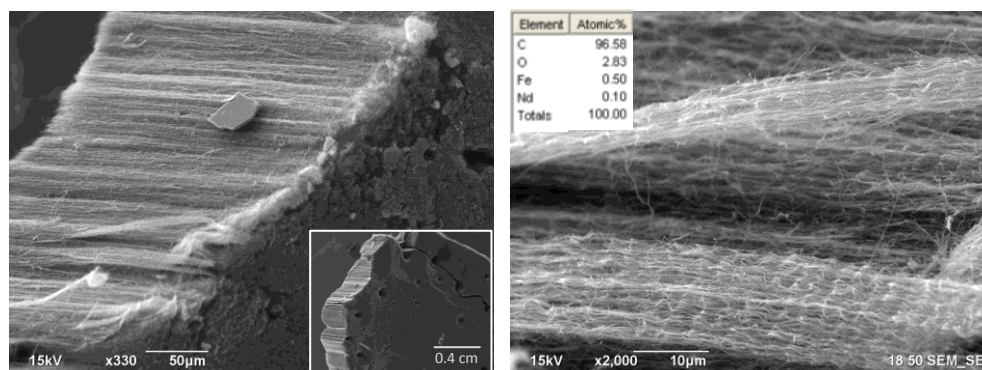


Figura 3.4. Imágenes de SEM de la muestra de Nd/MWNTC correspondientes a la parte transversal de la muestra a diferentes magnificaciones de una misma zona. La tabla muestra la composición atómica en esa zona en particular.

3.1.4 ANÁLISIS DE TEM

Para lograr análisis más detallados de la morfología de los MWCNTs, se tomaron imágenes por TEM. Esto permitió corroborar la presencia y dispersión de las nanopartículas de tierras raras sobre la superficie de los MWCNTs. En la Figura 3.7 se muestran las micrografías a diferentes magnitudes de las muestras. Para cada muestra se presenta una imagen de menor amplificación para evidenciar la dispersión de las nanopartículas y otra más en la frontera del nanotubo y las nanopartículas de tierras raras.

Las imágenes A), B) y C) de la Figura 3.7, correspondiente a las muestras con Er, Eu y Nd respectivamente, mostraron la presencia de nanopartículas de tierras raras depositadas sobre la superficie de los nanotubos. Sin embargo, se observa una tendencia a formar cúmulos de nanopartículas sobre los MWCNTs. Creemos que esto se debe al método de dispersión que se usó, pues, al no involucrar un tratamiento térmico, se generan cúmulos

de tierras raras que van desde unos cuantos nanómetros hasta un par de decenas de nanómetros. Resultados similares (Fig. 3.5) fueron reportados por Wu et al. donde recubren MWCNTs con compuestos de tierras raras sin involucrar un tratamiento térmico (Wu, et al., 2008).

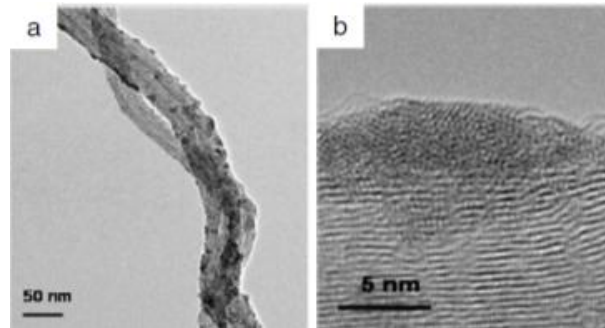


Figura 3.5. Imágenes de HRTEM de (a) Tb/MWCNT en la superficie (b), reportados por Wu, et al.

En contraparte, grupos que emplean tratamientos térmicos durante la dispersión en solución con tierras raras han reportado resultados donde existe la formación de nanopartículas con morfología definida (Fig 3.6) y asocian la dependencia de este fenómeno a la temperatura a la que son sometidos los MWCNTs con tierras raras (Shi, et al., 2006).

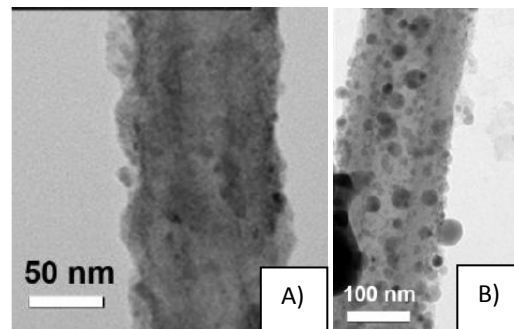


Figura 3.6. Imágenes de TEM de $\text{Eu-Y}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ con tratamiento térmico a (A) 650°C y (B) 950°C , (Shi, et al., 2006).

La Figura 3.7(D), correspondiente a la muestra con Gd mostró la formación tanto de cúmulos de nanopartículas como de una fina capa de material sobre la superficie del nanotubo. Suponemos que esto también es consecuencia de la ausencia de un tratamiento térmico durante la adsorción de las nanopartículas de tierras raras.

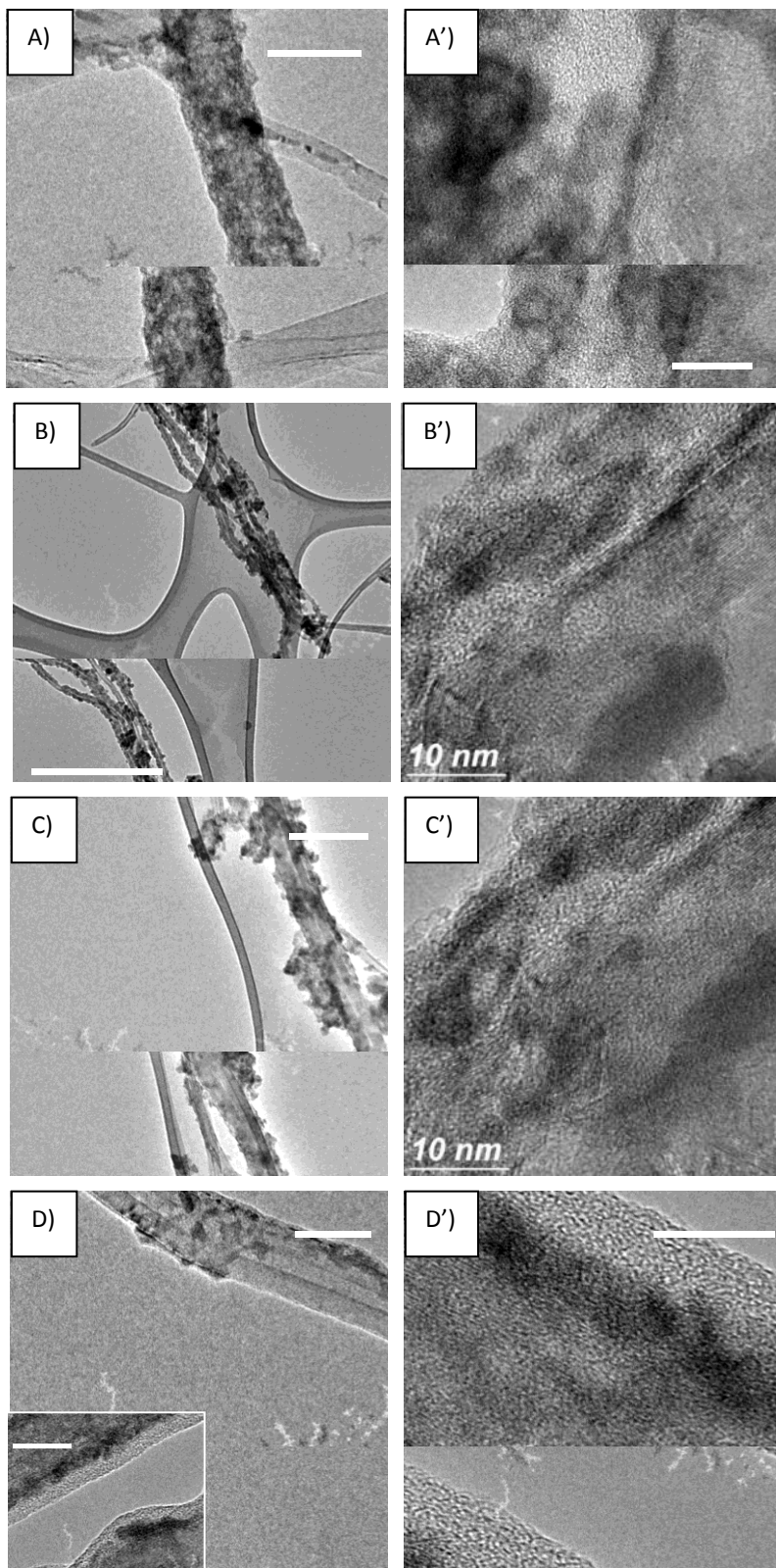


Figura 3.7. Micrografías de TEM de las muestras de MWCNTs con A) Er, B) Eu, C) Nd, D) Gd. Las imágenes A'), B'), C') y D') muestra la frontera del nanotubo y las nanopartículas de cada muestra.

3.1.5 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA

Las Figuras 3.8 y 3.9 muestran imágenes de AFM de las muestra de Eu/MWCNT y Nd/MWCNT representadas en 3D. Ambos nanotubos revelan una longitud mayor a la longitud de barrido del AFM de 5 μm (Fig. 3.8). Debido a los efectos de convolución de la punta del cantiléver, (la geometría de la punta origina que la imagen obtenida por AFM no muestre una topografía confiable a escala nanométrica), el espesor del nanotubo se determinó mediante su perfil de altura y no de anchura (Wilson & Bullen, 2006).

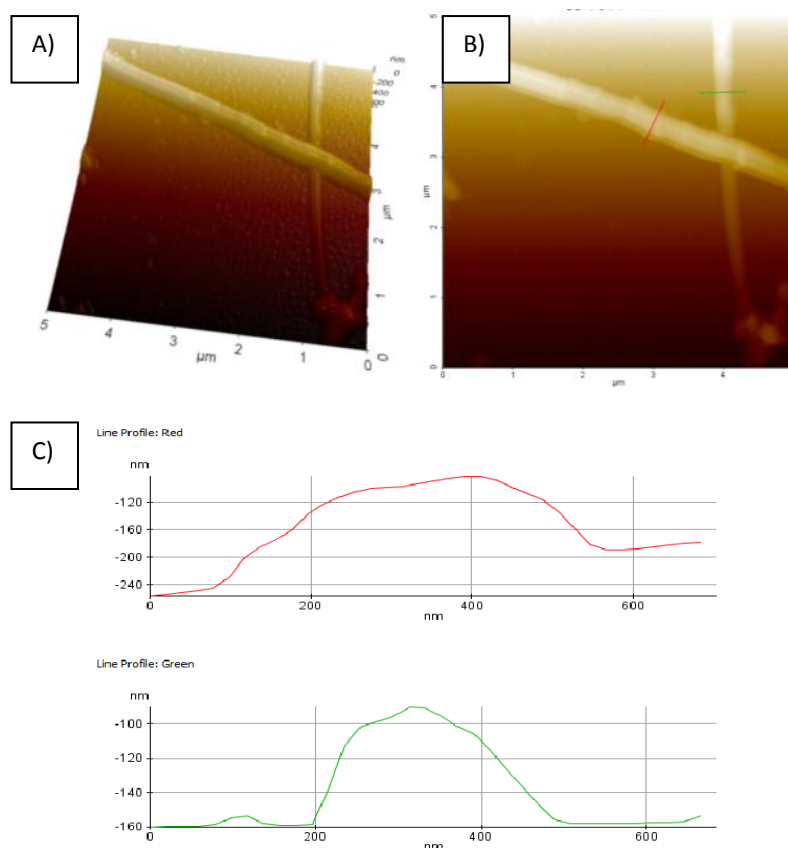


Figura 3.8. Imágenes de AFM representadas en (A) 3D y en (B) 2D de dos Eu/MWCNT. (C) Perfiles de altura de ambos nanotubos.

Este fenómeno se observa en los perfiles de altura (Fig. 3.8C y 3.9C), donde el ancho del perfil puede no proporcionar el diámetro verdadero del nanotubo (~ 400 nm) debido a las nanopartículas de óxidos de tierras raras adsorbidas sobre el nanotubo. Sin embargo el perfil de altura, registró un valor de 126 nm para el nanotubo marcado con la línea roja, y

65 nm para el marcado con línea verde. Los valores de espesor corresponden a los medidos por microscopía TEM.

En la Figura 3.9 se muestra un nanotubo de mayor longitud que la longitud de barrido del AFM (5 μm), registrando un espesor de 58 nm.

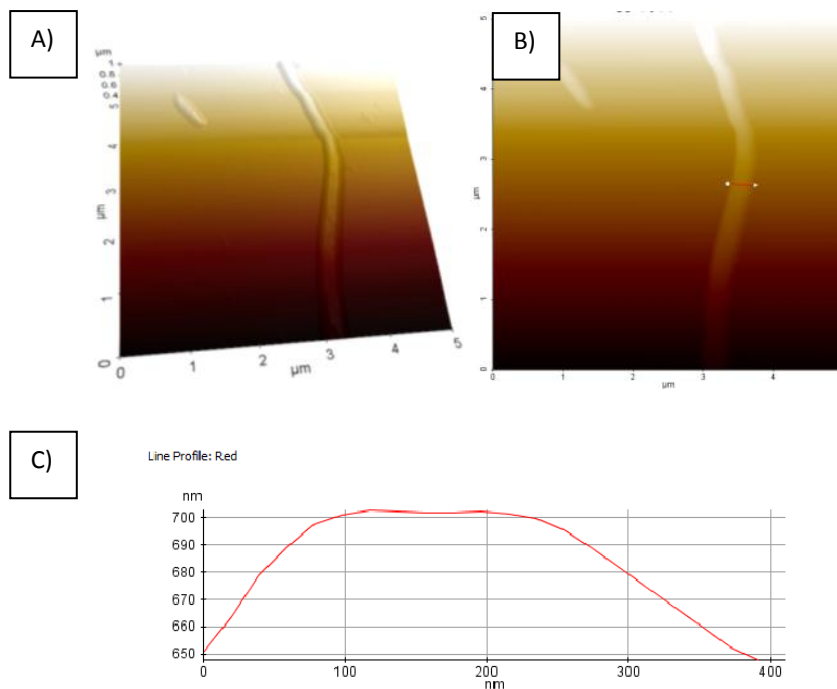


Figura 3.9. Imágenes de AFM representadas en (A) 3D y en (B) 2D de dos Nd/MWCNT. (C) Perfil de altura.

Sin embargo, mediante esta técnica fue imposible distinguir la morfología tridimensional de las nanopartículas de óxidos de tierras raras sobre el nanotubo.

3.2 CATODOLUMINISCENCIA

Los espectros de CL se adquirieron a una temperatura de 300K a una magnificación de 1000x. Se utilizó el intervalo espectral entre los 200 y 900 nm. En general todas las muestras registraron una emisión que abarcó desde los 300 hasta 600 nm, atribuida a los nanotubos de carbono. Esto se puede corroborar con el espectro de CL de referencia correspondiente a los MWCNT puros observado en la Figura 3.10. Esta amplia emisión se atribuye a defectos cristalinos, carbono amorfo u otros defectos de bandas en la superficie del nanotubo. Resultados similares fueron reportados por el grupo de Chang et. al. donde realizaron estudios de CL en nanotubos de carbono y reportan una extensa emisión con un máximo en 500 nm (Chang, et al., 2002).

Obraztsov, Volkov et al. estudiaron nanoestructuras de carbono obtenidas mediante CVD y atribuyen estas características de CL a la existencia de niveles de energía específicos en la densidad de estados electrónicos del material, que proporcionan la emisión de luz debido a la recombinación de pares electrón-hueco (Obraztsov, et al., 2000).

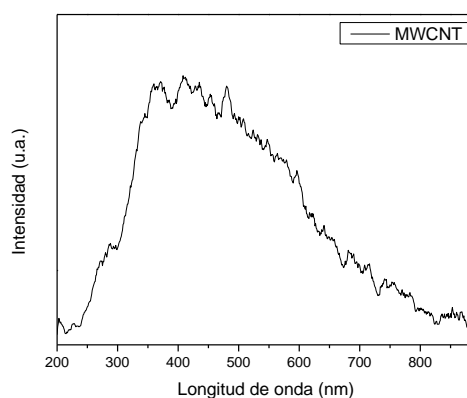


Figura 3.10. Espectro de CL de MWCNTs sin funcionalizar realizado a temperatura ambiente.

En la Figura 3.11 se presentan los espectros de CL de las muestras de MWCNT con tierras raras. Las muestras Er/MWCNT y Nd/MWCNT, no registraron emisiones características de las tierras raras, esto se debe a que en el caso del Er, su emisión característica ocurre en el infrarrojo a los 980 y 1540 nm (García, et al., 2004), y el equipo utilizado no trabaja en ese

intervalo de longitudes de onda. La muestra Nd/MWCNT es un caso similar, donde las emisiones están reportadas en 900, 1087 y 1362 nm (Podhorodecki, et al., 2010).

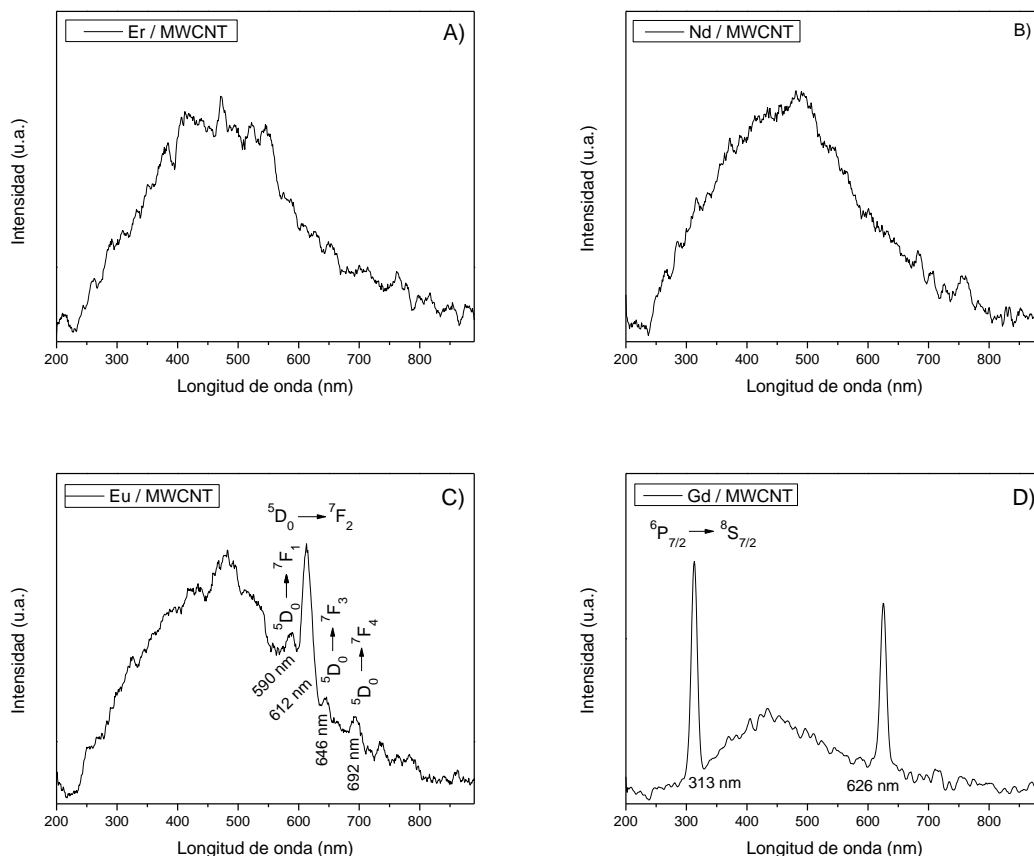


Figura 3.11. Espectros de CL para las muestras de MWCNTs con tierras raras.

En la muestra Eu/MWCNT (Fig. 3.11C), además de mostrar la emisión característica de los nanotubos, aparecen cuatro emisiones del rojo-naranja debidas a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) del ion Eu^{3+} (Yang, et al., 2008). De este grupo de emisiones, el pico de $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es el dominante y esto es debido a una transición f-f, pues es sabido que las transiciones f-f son prohibidas y se vuelven parcialmente permitidas cuando la tierra rara se coloca en un sitio de baja simetría (Blasse & Grabmaier, 1994), es decir, podría tratarse del carbono amorfo, tal como se observa en las imágenes de TEM. Por otro lado, también se pueden explicar las emisiones obtenidas de CL por las vacancias de oxígeno del Eu_2O_3 ,

ya que, defectos como las vacancias de oxígeno son las más comunes en óxidos y actúan como centros de catodoluminiscencia (Boggs & Krinsley, 2006), (Blasse & Grabmaier, 1994).

El grupo de Yang et al. reportó resultados similares a los presentados en este estudio de luminiscencia, realizado en nanotubos y nanoalambres de Eu_2O_3 usando como plantilla CNTs. Ellos observaron una mayor intensidad en las emisiones del ion Eu^{3+} en aquellos nanotubos donde permanecía carbono residual después de la calcinación, y sugieren que la intensidad se ve beneficiada por la interacción del orbital 2p del carbono, favoreciendo la migración de electrones a otros orbitales del mismo ion, beneficiando la luminiscencia (Yang, et al., 2008).

La muestra Gd/MWCNT (Fig. 3.11D), registró emisiones de CL en 313 y 626 nm. La emisión en el ultravioleta de 313 nm que corresponde a la transición f-f prohibida ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ del ion Gd^{3+} . Mientras que la emisión en 626 nm se atribuye a una réplica de la emisión de 313 nm (Blasse & Grabmaier, 1994).

Un aspecto importante de mencionar es que se registraron emisiones de los iones Eu^{3+} y Gd^{3+} a pesar de estar soportados en un material covalente, y que éste no afectara las energías de emisión de dichos iones. Pues generalmente estos iones trivalentes de tierras raras son soportados sobre materiales iónicos (Blasse & Grabmaier, 1994).

3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Se realizaron análisis de TGA en atmósfera de aire, con una rampa de 4 °C/min desde temperatura ambiente hasta los 800°C para llevar a cabo la combustión de los nanotubos y conocer la cantidad de metal (Nd, Er, Eu, Gd) depositado sobre los nanotubos.

Primeramente se realizó el termograma de los nanotubos de carbono para conocer el porcentaje en peso de impurezas de hierro que permanecían en los nanotubos después del lavado con ácido nítrico. Estas impurezas provenían del compuesto de ferroceno usado como catalizador durante la síntesis de los MWCNT. La oxidación inició a los 488°C y terminó a los 650°C, registrando una masa residual del 13.17% en peso total de la muestra (Fig. 3.12).

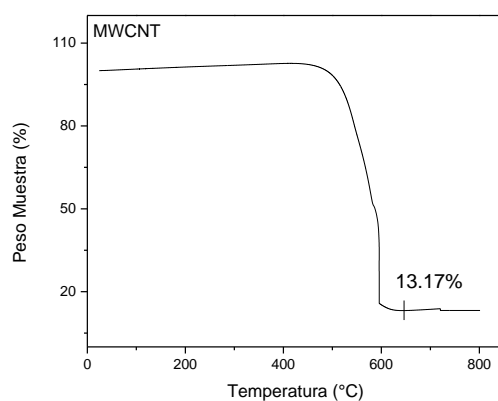


Figura 3.12. Análisis de TGA de los NTCs puros en atmósfera de aire.

En la Figura 3.13 se muestran los termogramas de las muestras bajo las condiciones mencionadas anteriormente. De manera general, en los análisis sólo se registró una etapa de pérdida de peso, correspondiente a la oxidación de los nanotubos, y el porcentaje de masa residual corresponde a las impurezas de hierro y a los óxidos de tierras raras.

En el caso de las muestras Er/MWCNT y Gd/MWCNT, se observó pérdida de peso gradual (cerca del 5% en peso) en la etapa inicial del proceso de calentamiento que se atribuye a posibles residuos como moléculas de agua que permanecen en la superficie de las muestras aún después del secado.

La muestra Er/MWCNT (Fig 3.13A), registró la pérdida de masa correspondiente a los nanotubos a una temperatura promedio de 570 °C, y una masa residual de 47.99% en peso total. Estos datos y los correspondientes a las demás muestras se encuentran reportados en la Tabla 5.

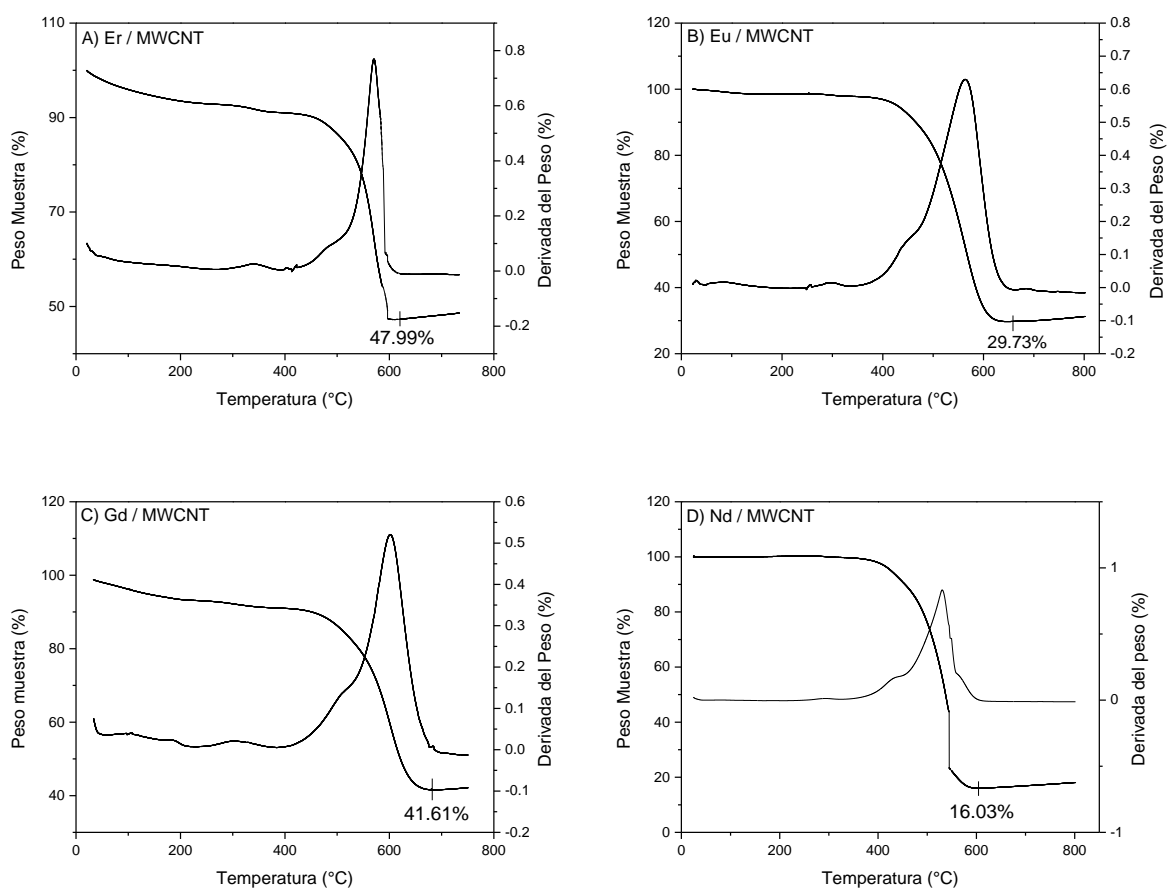


Figura 3.13. Análisis de TGA donde se muestra la descomposición de los NTCs con tierras raras entre los 20 y 800 °C.

Tal como se mencionó antes, la degradación de las muestras se realizó en atmósfera de aire dando como resultado la formación de óxidos de tierras raras. Como se deseaba conocer la cantidad de tierras raras que se había logrado adsorber sobre la superficie del nanotubo, se realizó el cálculo considerando esto y las impurezas de hierro (Tabla 5).

Los resultados demuestran que se tuvo un rendimiento relativamente bajo de la tierra rara depositada durante la funcionalización de los nanotubos. Pues las muestras Er/MWCNT, Eu/MWCNT, y Nd/MWCNT obtuvieron un rendimiento por debajo del 50%, mientras que la muestra Gd/MWCNT tuvo un rendimiento del 62%.

Tabla 5. Resultados de la caracterización por TGA de los MWCNT con tierras raras.

Compuesto	Temperatura promedio de oxidación (°C)	Cantidad residual de óxido metálico (% peso total)	Porcentaje real de metal depositado (%)
MWCNTs	569	13.17 (FeO)	10.23
Er/MWCNT	570	34.82 (Er ₂ O ₃)	15.44
Eu/MWCNT	563	16.56 (Eu ₂ O ₃)	14.30
Gd/MWCNT	601	28.44 (Gd ₂ O ₃)	24.67
Nd/MWCNT	530	2.89 (Nd ₂ O ₃)	2.47

Este bajo rendimiento puede ser causado debido a que no se haya realizado una apropiada reducción del acetato con el NaBH₄ y en consecuencia no se hayan adsorbido las nanopartículas de tierras raras sobre la superficie del nanotubo. De igual forma se sugiere una baja afinidad de las tierras raras hacia la superficie de los nanotubos. Si se desea lograr una mayor dispersión debería considerarse una mayor proporción de tierra rara para la decoración de los nanotubos.

Capítulo 4 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron MWCNT por el método de aspersión pirolítica altamente ordenados.
- Se logró una dispersión homogénea de nanopartículas de óxidos de tierras raras (Nd, Eu, Gd, Er) sobre los MWCNT mediante la dispersión y reducción de acetatos de tierras raras con NaBH_4 .
- Las nanopartículas de óxidos de tierras raras presentan estructura no cristalina y tienden a formar cúmulos sobre la superficie del nanotubo.
- Los análisis de TGA mostraron que se obtiene un rendimiento inferior al 50% de la cantidad de tierras raras que se logra depositar sobre la superficie del nanotubo.
- Los MWCNT puros presentan una amplia emisión de CL en el intervalo de luz visible atribuida a defectos cristalinos y carbono amorfo sobre la superficie del nanotubo.
- Las muestras Eu/MWCNT y Gd/MWCNT mostraron fuertes emisiones de luminiscencia en 612 y 313 nm, respectivamente. Dichas emisiones son originadas por transiciones f-f prohibidas de los iones Eu^{3+} y Gd^{3+} .

REFERENCIAS

- Aguilar-Elguézabal, A. y otros, 2006. Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diamond and relative materials*, pp. 1329-1335.
- Alonso, N. G. y otros, 2011. New organometallic salts as precursors for the functionalization of carbon nanotubes with metallic nanoparticles.. *Journal of Nanoparticle Research*.
- Ando, Y., Xinluo, Z., Sugai, T. & Kumar, M., 2004. Growing Carbon Nanotubes. *Materials Today*, pp. 22-29.
- Arora, N. & Sharma, N. N., 2014. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*, pp. 135-150.
- Aspinall, H. C., 2001. *Chemistry of the f-block Elements*. Amsterdam: CRC Press.
- Basiuk, V. A. & Basiuk, E. V., 2008. *Chemistry of Carbon Nanotubes*. San Francisco: ASP, vol. 1, 140-143.
- Blasse, G. & Grabmaier, B., 1994. *Luminiscent Materials*. Berlin: Springer.
- Boggs, S. & Krinsley, D., 2006. *Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks*. Nueva York: Cambridge University Press, p. 165.
- Chang, H. L., Lin, C. & Tzu-Kuo, C., 2002. Field emission, structure, cathodoluminescence and formation studies of carbon and Si-C-N nanotubes. *Diamond and related materials*, p. 793-798.
- Chiang, I. y otros, 2001. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition. *J. Phys. Chem*, pp. 8297-8301.
- Chung, P., 2010. *Imaging Spectroscopy and Analysis Centre, Scanning Electron Microscopy (SEM)*. [En línea] Available at: http://www.gla.ac.uk/media/media_249720_en.jpg [Último acceso: 30 enero 2015].
- Coats, A. & Redfern, J., 1963. Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, pp. 906-924.
- Dai, H., 2001. Nanotube Growth and Characterization. *Carbon Nanotubes*, pp. 29-53.
- Darrel, H., 2012. *Geochemical Instrumentation and Analysis*. [En línea] Available at: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/CLTheory.html [Último acceso: 2015 febrero 23].
- DOE, 2011. Departamento de Energía de los Estados Unidos. *Critical Materials Strategy*, pp. 14-18.
- Dutrow, B. L. & Clark, C. M., 2013. *Geochemical Instrumentation and Analysis*. [En línea] Available at: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html [Último acceso: 2015 febrero 6].
- Eaton, P. & West, P., 2010. *Atomic Force Microscopy*. Nueva York: OUP Oxford.

- Friel, J. J., 1995. *X-ray and Image Analysis in Electron Microscopy*. 2da ed. Princeton: Princeton Gamma-Tech.
- Fu, L. y otros, 2004. Coating Carbon Nanotubes with Rare Earth Oxide Multiwalled Nanotubes. *Advanced Materials*.
- García, J. A. y otros, 2004. Resonant excitation of Er ion luminescence in a nanocrystalline silicon matrix. *The European Physical Journal Applied Physics*, pp. 75-79.
- Gore, J. P. & Sane, A., 2011. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. En: *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*. EUA: Purdue University.
- Guang, Y., 2011. *The China Perspective*. [En línea]
Available at: <http://thechinaperspective.com/articles/china039srareearthexportssurgeinvalue8111/>
[Último acceso: 19 febrero 2015].
- Guild, C. y otros, 2014. Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions. *Catalysis Today*, pp. 87-88.
- Haines, P. J., 2002. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Hedrick, J. B., 2013. *REE Handbook - The ultimate guide to Rare Earth Elements*. Toronto: Elsevier.
- Heller, D. A. y otros, 2011. Peptide secondary structure modulates single-walled carbon nanotube fluorescence as a chaperone sensor for nitroaromatics. *Nanotechnology*, pp. 8444-8549.
- He, X. y otros, 2009. Surfactant-assisted reflux synthesis, characterization and formation mechanism of carbon nanotube/europium hydroxide core-shell nanowires. *Applied Surface Science*, p. 8270-8275.
- Hirlekar, R. y otros, 2009. Carbon nanotubes and its applications: a review. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, pp. 17-27.
- Hofmann, M., Glückert, J. T. & Högele, A., 2013. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, Optical signatures of quantum dot excitons in carbon nanotubes. *Nature Nanotech*, pp. 502-505.
- ICCD, 2009. *The International Centre for Diffraction Data*. s.l.:PDF Card 00-023-0064.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, pp. 56-58.
- Johnson, C., 2010. *Department of Physics and Astronomy, U.Penn.* [En línea]
Available at: <http://nanophys.seas.upenn.edu/nanotube4.html>
[Último acceso: 2014 diciembre 30].
- Kamalakaran, R., Terrones, M., Seeger, T. & Rühle, M., 2000. Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, pp. 3385-3387.
- King, H., 2013. *Geology, Geoscience News and Information*. [En línea]
Available at: <http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>
[Último acceso: 29 diciembre 2014].

- Loye, H. Z., 2013. *University of South Carolina*. [En línea]
Available at: http://www.chem.sc.edu/faculty/zurloye/xrdtutorial_2013.pdf
[Último acceso: 6 febrero 2015].
- McGill, I., 2005. Rare Earth Elements. En: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Mittal, V., 2011. Carbon Nanotubes Surface Modifications: An Overview. En: *Surface Modification of Nanotube Fillers*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., pp. 1-23.
- Monthieux, M. & Kuznetsov, V. L., 2006. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?. *Carbon*, pp. 1621-1623.
- Mo, Z. y otros, 2011. Synthesis and luminescence properties for europium oxide nanotubes. *Materials Science and Engineering*, pp. 121-126.
- Murasawa, N. y otros, 2012. Study on Thermal Behaviour and Risk Assessment of Biomass Fuels. *International Journal of Energy Engineering*, pp. 242-252.
- Murty, B. y otros, 2013. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. Nueva Delhi: Springer.
- Obraztsov, A., Volkov, A. P. & Pavlovsky, I., 2000. Field emission from nanostructured carbon materials. *Diamond and related materials*, pp. 1190-1195.
- Planeix, J. y otros, 1994. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. *Journal Am Chemical Society*.
- Podhorodecki, A. y otros, 2010. Influence of neodymium concentration on excitation and emission properties of Nd doped gallium oxide nanocrystalline films. *Journal of Applied Physics*, pp. 0635351-6.
- Pol, V. G., Palchik, O., Gedanken, A. & Felner, I., 2002. Synthesis of europium oxide nanorods by ultrasound irradiation. *Journal Phys. Chem. B*, p. 106.
- Popov, V. N., 2004. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering*, pp. 61-102.
- Prasek, J. y otros, 2011. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *Journal Mater. Chem*, pp. 15872-15884.
- Rodriguez, J. y otros, 2013. Coordination complex synthesis of noble metals in the preparation of nanoparticles supported on MWCNTs used as electrocatalysts. *Inorganica Chimica Acta*, pp. 138-145.
- Salh, R. y otros, 2011. Silicon Nanocluster in Silicon Dioxide: Cathodoluminescence, Energy Dispersive X-Ray Analysis and Infrared Spectroscopy Studies. En: *Crystalline Silicon - Properties and Uses*. Rijeka, Croatia: InTech, p. Capítulo 9.
- Sano, N., 2005. Separated syntheses of Gd-hybridized single-wall carbon nanohorns, single-wall nanotubes and multi-wall nanostructures by arc discharge in water with support of gas injection. *Carbon*, Issue 43, pp. 447-453.

- Shi, D., Jie, L., Wang, W. & Liu, G., 2006. Luminescent Carbon Nanotubes by Surface Functionalization. *Advance Materials*, pp. 189-193.
- Shrestha, S. y otros, 2010. Preparation and field emission properties of Er-decorated multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, Issue 48, pp. 54-59.
- Singh, C. y otros, 2003. Towards the production of large-scale aligned carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, pp. 860-865.
- Sitharaman, B. y otros, 2005. Superparamagnetic gadonanotubes are high-performance MRI contrast agents. *Chemical Communications*, pp. 3915-7.
- Swierczewska, M., Rusakova, I. & Sitharaman, B., 2009. Gadolinium and europium catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, Issue 47, pp. 3137-3142.
- Wang, F. y otros, 2006. Luminiscent nanomaterials for biological labelling. *Nanotechnology*, pp. R1-R13.
- Wang, X. y otros, 2003. Rare Earth Compound Nanotubes. *Advanced Materials*, pp. 1442-1445.
- Williams, D. B. & Carter, C. B., 2009. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. Alabama: Springer.
- Wilson, R. A. & Bullen, H., 2006. *Basic Theory, Atomic Force Microscopy (AFM)*, Kentucky: Northern Kentucky University Press.
- Wong, P. & Akinwande, D., 2010. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Woods, M., Woessner, D. E. & Sherry, A. D., 2006. Paramagnetic lanthanide complexes as PARACEST agents for medical imaging. *Chemical Society*, pp. 500-511.
- Wu, G. y otros, 2004. A novel synthesis route to Y₂O₃:Eu nanotubes. *Nanotechnology*, pp. 568-571.
- Wu, H.-X. y otros, 2008. Coating multi-walled carbon nanotubes with rare-earth complexes by an in situ synthetic method. *Nanotechnology*.
- Xin, X. y otros, 2011. Eu(III)-coupled luminescent multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, pp. 436-443.
- Xu, G., 1995. *Rare Earths*. Beijing: Metallurgical Industry Press.
- Yacobi, B. & Holt, D., 1990. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Nueva York: Springer Science & Business Media.
- Yang, H., Zhang, D., Shi, L. & Fang, J., 2008. Synthesis and strong red photoluminescence of europium oxide nanotubes and nanowires using carbon nanotubes as templates. *Acta Materialia*, p. 955-967.
- Zavala, L. & Herrera, M., 2015. Distribution of Eu²⁺ and Eu³⁺ dopant ions in hydroxyapatites prepared by combustion synthesis.
- Zhang, D. y otros, 2009. Controllable synthesis of SnO₂/CNT core-shell structures. *Applied Surface Science*, pp. 4907-4912.

Zhao, L. & Gao, L., 2004. Filling of Multi-walled Carbon Nanotubes with Tin(IV) Oxide. *Carbon*, pp. 3269-72.

Zhao, N. & Kang, J., 2011. Direct Growth of Carbon Nanotubes on Metal Supports by Chemical Vapor Deposition. En: *Nanotechnology and Nanomaterials: Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*. s.l.:InTech.

ANEXOS

ANEXO I

Trabajo Futuro

Como resultado de los estudios realizados en la presente tesis, se han encontrado alternativas para mejorar y ampliar las propiedades ópticas actuales de los materiales sintetizados:

Una posibilidad, es aumentar el tiempo de dispersión de los MWCNT y aumentar la cantidad de material (tierra rara) sobre los nanotubos de carbono y observar una relación con respecto a la cantidad de material.

Otra posibilidad, es llevar a cabo un tratamiento térmico para aumentar la cristalinidad del óxido de tierra rara sobre los nanotubos de carbono y determinar la influencia de la temperatura, en su cristalinidad y sus propiedades ópticas.

Si bien es sabido que los materiales cristalinos ven incrementadas sus propiedades ópticas debido a que en los cristales, las fuerzas de unión entre los iones o átomos de la red son más fuertes en comparación con el material no cristalino, y la energía de excitación de los electrones, por lo tanto, no se transforma fácilmente en energía vibracional (procesos no radiativos), lo que conduce a una buena eficiencia de los procesos radiativos (Blasse & Grabmaier, 1994).

Por tanto, se ha sugerido realizar un tratamiento térmico a los materiales Me/MWCNT (Me=Er, Eu, Gd, Nd). Se tomaron como base los trabajos de Shi et al. y Yang et al. donde involucran tratamientos térmicos sobre los MWCNTs funcionalizados con diferentes óxidos de tierras raras. Dichos óxidos presentan estructura cristalina y en consecuencia

sus propiedades luminiscentes se ven incrementadas (Shi, et al., 2006), (Yang, et al., 2008).

Así bien, se tomaron las dos muestras que presentaron las emisiones más intensas de catodoluminiscencia (Eu/MWCNT y Gd/MWCNT) y se les realizó un tratamiento térmico por 4 horas a 650°C en atmósfera de Ar, para evitar existiera la combustión de los nanotubos.

Concluido el tratamiento térmico se obtuvieron espectros de difracción de rayos X, de ambas muestras para asegurar la cristalización de los óxidos de tierras raras.

Los espectros de DRX de ambas muestras se presentan en la Figura 1. Los espectros revelaron la estructura cristalina del grafito, y en el caso de la muestra Eu/MWCNT se presentó la estructura cristalina del Eu_2O_3 , siendo el pico de difracción de mayor intensidad en $2\theta = 28.4^\circ$, que corresponde al plano (222), (ICCD, 2009).

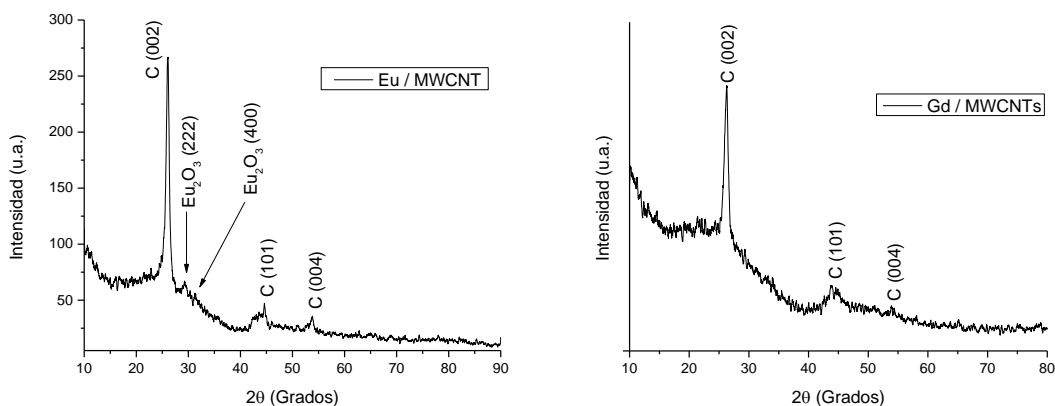


Figura 1. Espectros de DRX de las muestras Eu/MWNTCs y Gd/MWCNT con tratamiento térmico a 650°C.

La muestra Gd/MWCNT no presentó fase cristalina alguna, correspondiente al Gd_2O_3 . Aún así se podrían someter las muestras a mayor temperatura para observar si la intensidad de los picos correspondientes a los óxidos de tierras raras se ve incrementada.

En principio, la muestra Eu/MWCNT, deberá presentar mejores propiedades luminiscentes, mas ese análisis no fue realizado.

ANEXO II

Cálculos para obtención del rendimiento de las tierras raras sobre los MWCNTs con base a los resultados de TGA

Para conocer la cantidad de tierras raras que se lograron adsorber sobre la superficie del nanotubo, se realizaron los siguientes cálculos. A continuación se ejemplifica para el caso de la muestra Eu/MWCNT:

Con los datos de la Figuras 13.3(B) y 13.2 se toman los porcentajes de metales residuales, tanto del hierro como del óxido de europio.

$$13.17\% \text{ Fe}$$

$$29.73\% \text{ Eu}_2\text{O}_3$$

Sin embargo, el dato de la Fig. 13.3 contiene también hierro residual, el cual se resta para obtener un porcentaje correspondiente al Eu_2O_3 .

$$16.56\% \text{ Eu}_2\text{O}_3$$

Sabiendo que el peso de la muestra de Eu/MWCNT usada para el análisis de TGA era de 7.936 mg, se multiplica por el porcentaje residual de Eu_2O_3 (16.56%), y se obtiene que la muestra contenía 1.3142 mg de Eu_2O_3 .

Entonces, conociendo el peso molecular del Eu_2O_3 , (352 g/mol), podemos conocer el número de moles que corresponden al Eu_2O_3 , mediante la Ec. 1.

$$n = \frac{m}{\text{PM}} \quad \text{Ec.(1)}$$

$$n = \frac{1.3142 \times 10^{-3} \text{ g}}{352 \text{ g/mol}} = 3.73 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Debido a que hay 2 átomos de Eu en Eu_2O_3 , tenemos entonces: $7.46 \times 10^{-6} \text{ mol}$

Y como sólo nos interesa la cantidad de Eu depositado en la superficie del nanotubo, y no la cantidad de oxígeno, se obtiene el peso del Eu únicamente (Ec. 1), sabiendo que su peso atómico es 152 g/mol.

$$m = n(\text{PM}) = (7.46 \times 10^{-6} \text{ mol})(152 \text{ g/mol})$$

$$m = 1.134 \text{ mg}$$

Al obtener una masa de 1.134 mg de Eu, se puede afirmar, mediante una relación lineal, que la muestra inicial de Eu/MWCNT (7.936 mg) contiene un 14.30% de Eu. Este valor se encuentra reportado en la Tabla 5.

Finalmente, para conocer el rendimiento del Eu depositado durante la funcionalización de los MWCNTs se establece la relación de proporcionalidad entre los dos porcentajes de Eu. El primero, considerado al momento de realizar la funcionalización de los nanotubos (30%), y el segundo, obtenido del análisis de TGA (14.30%).

Con lo que se obtiene un rendimiento del 47.66%.