



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Obtención de papel de Óxido de grafeno prístino y
funcionalizado. Diseño e implementación de un sistema
para estudio de conductividad eléctrica de nanomateriales
de carbono en forma de papel**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

Luis Armando Pérez Rey



**DIRECTORA DE TESIS:
Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva
2016**

Ciudad Universitaria, D. F.



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.

1. Datos del alumno

Pérez

Rey

Luis Armando

55 82 34 71

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

308711813

2. Datos del tutor

Dra.

Elena

Golovataya

Dzhymbeeva

3. Datos del sinodal 1

Dra.

Montserrat

Bizarro

Sordo

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Edgar

Alvarez

Zauco

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Elena

Golovataya

Dzhymbeeva

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Víctor Hugo

Meza

Laguna

7. Datos del sinodal 5

Dra.

Laura Natalia

Serkovic

Loli

8. Datos del trabajo escrito

Obtención de papel de Óxido de grafeno prístino y funcionalizado. Diseño e implementación de un sistema para estudio de conductividad eléctrica de nanomateriales de carbono en forma de papel

84 p

2016

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por la educación y oportunidades que pude recibir de ella al igual que tantos otros como yo.

A la Facultad de Ciencias, por ser parte de mi formación como Físico en todo momento.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM) por el apoyo que he recibido en esta etapa final de mi carrera.

A mi directora de tesis, la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva, por darme la oportunidad de desarrollarme como científico al compartir su experiencia y conocimientos para la elaboración de ésta tesis.

Al Dr. Vladimir Bassiouk Evdokimenko, por proporcionar el equipo SEM, apoyo en el desarrollo del sistema para mediciones de conductividad en el laboratorio de Nanoestructuras del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN-UNAM).

Al Dr. Víctor Meza Laguna, por su gran apoyo en el desarrollo del dispositivo de mediciones de conductividad, por el tiempo dedicado a la obtención de las imágenes por SEM y por el apoyo en la revisión de este trabajo.

Al M. en I. Raúl Ruvalcaba Morales, por la producción y apoyo en el diseño del dispositivo de medición de conducción.

Al Dr. Ocotlán Flores, por sus consejos durante mi estancia en el laboratorio de bionanotecnología del CCADET.

A mis sinodales:

Montserrat Bizarro Sordo
Edgar Álvarez Zauco
Víctor Hugo Meza Laguna
Laura Natalia Serkovic Loli

por el tiempo dedicado de revisar el presente trabajo y enriquecerlo con sus comentarios.

A la DGAPA (proyecto PAPIIT IN100815) y al CONACYT (proyecto 127299) por su apoyo financiero para la realización de este trabajo.

A la M. en C. Natalia Alzate Carvajal, por el apoyo en la síntesis de papel de óxido de grafeno y funcionalización de dicho material, por sus consejos y experiencia transmitida.

A mi amigo y compañero, Edgar Abarca Morales, por su apoyo continuo y su valiosa contribución en la producción del buckypaper.

A mis padres, a mi hermana, a mis abuelitas Tárсила y Lucy†, tío y a toda mi familia.
Tanto a los presentes como a los ausentes.
A mis amigos, cuya presencia ha sido una constante en todo momento.
A mi compañera de vida, por aparecer en el momento perfecto.
A la UNAM, porque agradecerle una vez no es suficiente.

Su apoyo y cariño me han guiado a lo largo de mi vida cada vez que lo he necesitado. Las enseñanzas que uno obtiene de la vida no se aprenden solo en la escuela, no se encuentran en los libros ni aparecen con la edad. Éstas nacen de nuestras interacciones con el mundo, aquel ser extraño, maravilloso e impredecible que como científicos nunca dejará de asombrarnos. No sabemos a quienes encontraremos en nuestro camino, pero sabremos qué tan afortunados somos cuando lo hagamos.

A todos ustedes, siempre les estaré inmensamente agradecido.

Índice

Abreviaturas.....	7
1. Resumen.....	8
2. Introducción.....	10
3. Marco teórico.....	11
3.1 Una introducción al carbono.....	11
3.1.1 Óxido de Grafeno.....	13
Estructura.....	14
Síntesis.....	15
Papel de óxido de grafeno.....	15
Propiedades de estabilidad y conducción térmica.....	15
Propiedades mecánicas.....	15
Propiedades eléctricas.....	16
3.1.2 Nanotubos de carbono.....	16
Estructura.....	16
Síntesis.....	19
Papel de nanotubos de carbono (Buckypaper).....	19
Propiedades de estabilidad y conducción térmica.....	20
Propiedades mecánicas.....	20
Propiedades eléctricas.....	21
3.2 Funcionalización de nanomateriales de carbono.....	21
Propiedades de compuestos aminados.....	22
Funcionalización de óxido de grafeno.....	24
Funcionalización de nanotubos de carbono.....	25
3.3 Caracterización de nanomateriales de carbono.....	26
3.3.1 Espectroscopia.....	26
Espectroscopia infrarroja.....	27
Espectroscopia Raman.....	29
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	31
3.3.3 Conductividad eléctrica.....	35
Materiales conductores, semiconductores y aislantes.....	35
Modelos de conductividad.....	37
Métodos de medición para conductividad.....	38
Método de las dos puntas.....	38

Método de las cuatro puntas	39
<u>4. Antecedentes.....</u>	44
<u>5. Objetivos.....</u>	45
5.1 General.....	45
5.2 Específicos	45
<u>6. Sección experimental.....</u>	46
6.1 Obtención de papel de óxido de grafeno prístino y funcionalizado	46
6.2 Fabricación de papel de nanotubos de carbono.....	47
6.3 Funcionalización e impregnación de papel de nanotubos de carbono.....	47
6.4 Obtención de espectro infrarrojo	48
6.5 Obtención de espectro Raman.....	48
6.6 Obtención de sección transversal por SEM.....	49
6.7 Diseño e implementación de dispositivo para determinar conductividad	49
6.8 Pruebas de funcionamiento.....	51
6.9 Mediciones de conductividad	51
<u>7. Resultados.....</u>	53
7.1 Papel de óxido de grafeno	53
7.1.1 Espectro Infrarrojo.....	53
7.1.2 Espectro Raman	54
7.1.3 SEM	55
7.1.4 Conductividad	57
7.2 Papel de nanotubos de carbono	61
7.2.1 Espectro Infrarrojo.....	61
7.2.2 Espectro Raman	62
7.2.3 SEM	63
7.2.4 Conductividad	66
<u>8. Conclusiones.....</u>	70
8.1 Perspectiva	72
<u>9. Referencias.....</u>	73
<u>10. Apéndices.....</u>	77
10.1 Código de función método de las cuatro puntas.....	77
10.2 Código de función método de las dos puntas.....	80
10.3 Pruebas de funcionamiento de equipo de conductividad	83

Abreviaturas

IR	Infrarrojo
SEM	Microscopio electrónico de barrido (Por sus siglas en inglés).
CVD	Depósito químico de vapor.
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple (Por sus siglas en inglés)
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple (Por sus siglas en inglés)
BP	Papel de nanotubos de carbono prístino (buckypaper).
BP-ODA	Papel de nanotubos de carbono funcionalizado con octadecilamina.
BP-DAN	Papel de nanotubos de carbono funcionalizado con diaminonaftaleno.
BP-AP	Papel de nanotubos de carbono funcionalizado con aminopireno.
Niciclam	Complejo Ni(II) 1,4,8,11-tetraaza ciclotetradecano
Nitetb	Complejo Ni(II) rac-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
GO	Papel de óxido de grafeno prístino. (Por sus siglas en inglés).
GO Niciclam	Papel de óxido de grafeno funcionalizado con Niciclam.
GO Nitetb	Papel de óxido de grafeno funcionalizado con Nitetb.
GO pH	Papel de óxido de grafeno control sujeto a medio básico.

1. Resumen

La presente tesis está dedicada a la fabricación, funcionalización química y estudio de propiedades del óxido de grafeno en forma de papel¹. Las modificaciones químicas del papel de óxido de grafeno se realizaron utilizando compuestos aminados macrocíclicos con iones de níquel, formando materiales híbridos nanoestructurados. La creación de éstos materiales se acompañó de un estudio de sus propiedades y su morfología aplicando técnicas de espectroscopia (IR y Raman) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Además, en este trabajo se diseñó e implementó un dispositivo de medición de conductividad eléctrica a través de dos métodos, el de cuatro y dos puntas, para materiales nanoestructurados de carbono en forma de papel. Dicho sistema fue utilizado en papel de óxido de grafeno y papel de nanotubos de carbono de pared múltiple (buckypaper), tanto prístino como funcionalizado, con el fin de hacer una comparación de su comportamiento eléctrico tras agregar nuevos grupos funcionales químicos.

La modificación química del material prístino de óxido de grafeno se realizó por medio de una nueva metodología. Se añadieron compuestos aminados macrocíclicos² con iones de níquel (II) a través de un enlace de coordinación con los iones de oxígeno de los grupos carboxílicos presentes en el óxido de grafeno. Los espectros IR presentaron indicios de la funcionalización química, mientras que los espectros Raman no presentaron nuevas señales. Las imágenes SEM mostraron grandes cambios en la morfología del papel funcionalizado respecto al prístino. Se observó una disminución de dos órdenes de magnitud en la conductividad de los materiales funcionalizados (10^{-6} S/cm) respecto a la muestra prístina y de control (10^{-4} S/cm).

El papel de nanotubos de carbono de pared múltiple (buckypaper) fue modificado químicamente a través de la funcionalización covalente en fase de gas, empleando diferentes aminas³. Las muestras y metodologías fueron desarrolladas en el grupo de investigación en colaboración con el alumno de licenciatura Edgar Abarca Morales. El estudio detallado del buckypaper se encuentra descrito en la tesis: "*Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de nanotubos de carbono (buckypaper)*" [1]. Con base en estos resultados se publicó un artículo en la revista Applied Surface Science [2]. Se prepararon también muestras de papel de nanotubos de carbono impregnadas con una disolución de amina con el objetivo de comparar la conductividad entre el buckypaper con aminas adsorbidas y químicamente enlazadas.

Para el caso del buckypaper los espectros IR presentaron indicios de la funcionalización química. Los espectros Raman no presentaron nuevas señales a excepción del papel funcionalizado con aminopireno. Las imágenes SEM presentaron ligeros cambios en la morfología del papel funcionalizado respecto al prístino. Se observó un aumento en la conductividad de las muestras funcionalizadas con aminas aromáticas respecto al material sin funcionalizar mientras que la amina alifática no presentó ningún cambio. No se obtuvo un cambio en la conductividad al impregnar al material en la disolución de la amina alifática. Sin embargo, se pudo observar una disminución ligera en la conductividad respecto al prístino al impregnar con diaminonaftaleno. En el caso del aminopireno impregnado, éste presentó un aumento en la conductividad. Sin embargo, dicho aumento fue menor que el de su contraparte funcionalizada covalentemente.

El dispositivo de conductividad diseñado e implementado forma parte de una nueva adición en la caracterización de los materiales producidos por los grupos de investigación

¹ Se le llama papel a una película de espesor micrométrico fabricada a partir de cierto material.

² Niciclam y Nitetb

³ Octadecilamina (amina alifática), diaminonaftaleno (amina aromática) y aminopireno (amina aromática).

del laboratorio de bionanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico y del laboratorio de nanoestructuras del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN). Las técnicas tanto de fabricación como de funcionalización fueron obtenidas a partir del trabajo en conjunto de dichos grupos de investigación.

2. Introducción

Debido a sus propiedades únicas, los nanomateriales de carbono resultan ser ideales para diversas aplicaciones entre las que destacan los dispositivos nano electrónicos, biomédicos, nano compuestos, baterías, supercapacitores, membranas de filtración, entre otros [3]. La fabricación de papel a partir de ellos facilita su desarrollo y manipulación.

La producción de nanohíbridos⁴ resulta ser de gran importancia para la creación de nuevos materiales cuyas propiedades puedan ser ajustadas a las necesidades de cada una de sus aplicaciones. Es importante la caracterización de dichas propiedades ya que esto permite identificar y comprender los cambios presentes, facilitando así, el desarrollo y producción de nuevos dispositivos en un gran abanico de aplicaciones.

Debido a sus propiedades, los nanotubos de pared múltiple oxidados y el óxido de grafeno son ideales para la adición de nuevos grupos químicos a través de la funcionalización covalente⁵ y los enlaces de coordinación⁶. Los grupos químicos presentes en ellos proporcionan puntos de funcionalización como es el caso de los ácidos carboxilos (COOH) presentes en los extremos y los defectos de los nanotubos oxidados y en la periferia de los planos del óxido de grafeno.

El estudio espectroscópico de las muestras proporciona información valiosa para la identificación de los grupos funcionales. Los espectros obtenidos confirman la adición de nuevos grupos a través de los cambios en las señales características de sus vibraciones. Las técnicas espectroscópicas del infrarrojo y Raman resultan ser complementarias entre sí ya que hay vibraciones activas para cada uno de ellos.

La obtención de imágenes por SEM permite observar los cambios morfológicos de las muestras. Además, el estudio de las imágenes de sección transversal de los papeles producidos permite obtener las dimensiones del espesor necesarias para el posterior cálculo de la conductividad.

El estudio de las propiedades eléctricas de los materiales proporciona información acerca de los valores de conductividad. Dichos valores son importantes para la investigación y el desarrollo de dispositivos electrónicos. La caracterización de las propiedades eléctricas permite diferenciar a los materiales entre conductores, semiconductores y aislantes para ser utilizados en las maneras más convenientes según sus características.

⁴ Los nanohíbridos se definen como mezclas atómicas o moleculares de distintos materiales con enlaces químicos entre ellos [64].

⁵ El enlace covalente se forma entre dos átomos donde ambos comparten electrones.

⁶ El enlace de coordinación ocurre entre dos átomos donde los electrones que lo forman son proporcionados por únicamente uno de ellos.

3. Marco teórico

3.1 Una introducción al carbono

El carbono es un elemento fundamental para la vida ya que forma parte de los compuestos orgánicos que la sustentan.

El carbono es el sexto elemento de la tabla periódica. Cada átomo de carbono tiene 6 electrones distribuidos entre los orbitales $1s^2 2s^2 2p^2$, de los cuales, dos están fuertemente ligados al núcleo en el orbital $1s^2$ y cuatro son de valencia distribuidos entre los orbitales $2s^2 2p_x^1, 2p_y^1$. La combinación entre los orbitales $2s$ y $2p$ se le llama hibridación sp^n donde n indica el número de orbitales distintos presentes. El carbono tiene tres hibridaciones: sp , sp^2 y sp^3 . A través de dichas hibridaciones éste puede formar enlaces covalentes con otros carbonos o elementos como se puede observar en la Figura 1[4, 5].

Un enlace covalente es aquel donde los átomos enlazados comparten sus electrones. La teoría del enlace de valencia proporciona un modelo para la formación de dichos enlaces. Según dicha teoría éstos se forman cuando dos átomos se acercan entre sí y uno de los orbitales electrónicos de un átomo se traslapa con el de otro. Los electrones se emparejan y son atraídos por los núcleos de los átomos formando el enlace y compartiendo electrones. A continuación describiremos los tres distintos tipos de hibridaciones y la forma en que estos forman enlaces[5].

Cuando un orbital $2s$ se combina con tres orbitales p se forma un orbital híbrido sp^3 . En un enlace entre dichos orbitales, las nubes electrónicas se traslapan dando lugar a un enlace σ fuerte entre ellos como se aprecia en Figura 2a) [5].

Cuando un orbital $2s$ se hibrida con dos orbitales p se forma un orbital híbrido sp^2 dejando a un orbital p extra. En un enlace entre átomos con hibridación sp^2 , se forma un enlace σ entre los orbitales sp^2 , mientras que el orbital p restante de cada átomo se traslapa formando un enlace π como se aprecia en Figura 2b). A éste enlace se le denomina doble en donde se comparten cuatro electrones entre los átomos presentes[5].

Por último, si un orbital $2s$ se hibrida únicamente con un orbital p , se formará un orbital sp y se tendrán 2 orbitales p extra. Al crear un enlace entre átomos con hibridación sp , los orbitales sp crean un enlace σ , mientras que los electrones restantes en los orbitales p forman un enlace π , véase la Figura 2c). A éste enlace se le denomina triple, en él se comparten 6 electrones entre los átomos presentes [5].

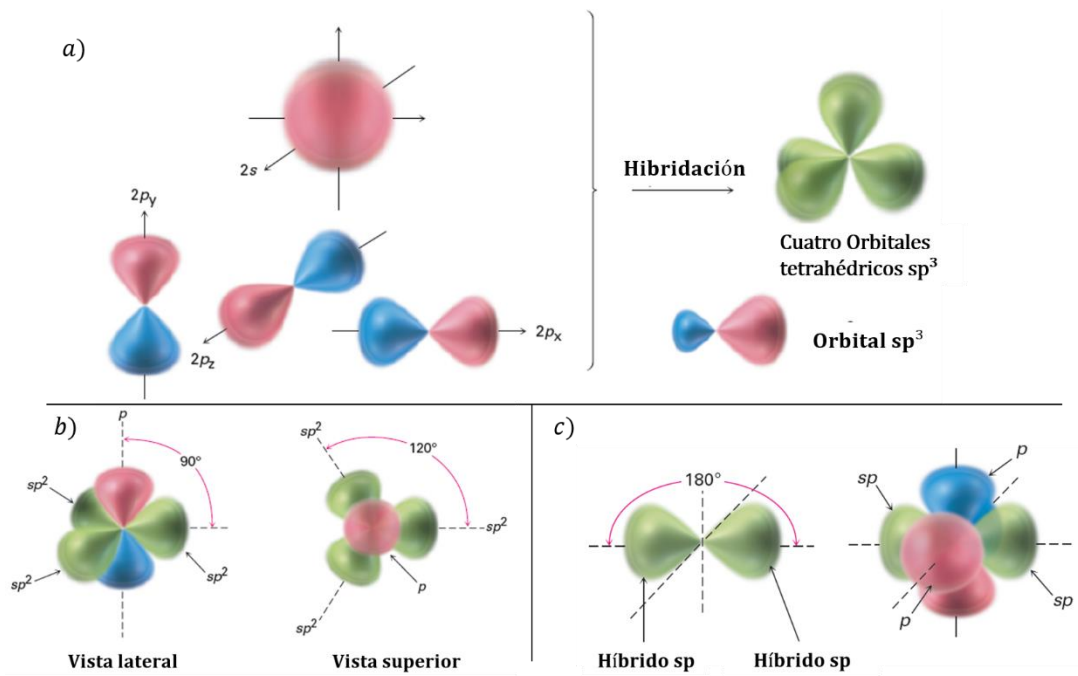


Figura 1. Hibridación de los orbitales electrónicos del carbono. a) Hibridación sp^3 . b) Hibridación sp^2 . c) Hibridación sp . Imagen modificada de [5]

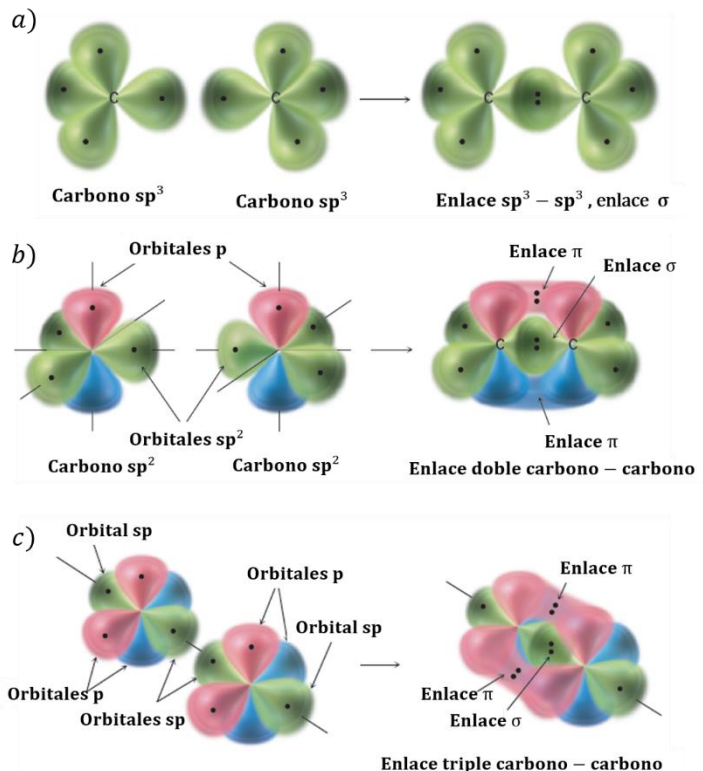


Figura 2. Enlaces según su hibridación. a) Enlace sp^3 - sp^3 . b) Enlace sp^2 - sp^2 . c) Enlace sp - sp . Imagen modificada de [5]

Esta propiedad de hibridación que presenta el carbono da origen a sus formas alotrópicas. Tanto compuestos como alotropos generados a partir de él proporcionan diversas aplicaciones en una gran variedad de ámbitos. En particular, los nanomateriales

de carbono tienen propiedades únicas que pueden ser ajustadas a partir de la adición de grupos químicos en distintos procesos.

Los alótropos de un elemento son arreglos cristalinos de átomos con estructuras distintas entre sí, la estabilidad de cada una de estas estructuras depende de distintas condiciones como lo son la temperatura y la presión. El carbono tiene dos alótropos naturales: el diamante y el grafito. El diamante consta de carbonos con hibridación sp^3 en un cristal cúbico centrado en las caras formado a altas temperaturas y presiones. Cuenta con propiedades de alta dureza y baja conductividad eléctrica. El grafito es la forma termodinámicamente estable del carbono en condiciones normales de temperatura y presión. Está formado por hojas de carbonos (grafeno) con hibridación sp^2 apiladas por medio de fuerzas de Van der Waals. Posee una conductividad anisotrópica y una gran rigidez en sus planos [6–8].

En 1985 Kroto et al. descubrieron un alótropo cero dimensional del carbono formado por carbonos sp^2 con la estructura de un balón de fútbol al que se le denominó fullereno (C_{60}). Posteriormente, en 1991, Iijima descubrió por medio de un microscopio electrónico de transmisión a un alótropo del carbono unidimensional. Este alótropo se denominó nanotubo de carbono y consta de hojas de grafeno enrolladas. El grafeno fue obtenido por primera vez más tarde, en 2004, por Andre Geim y Konstantin Novoselov mediante la exfoliación de grafito utilizando cinta adhesiva. Éste está formado por hojas bidimensionales de carbono sp^2 en una red de hexágonos semejante a un panal de abejas [7]. Se pueden observar los distintos alótropos en la Figura 3.

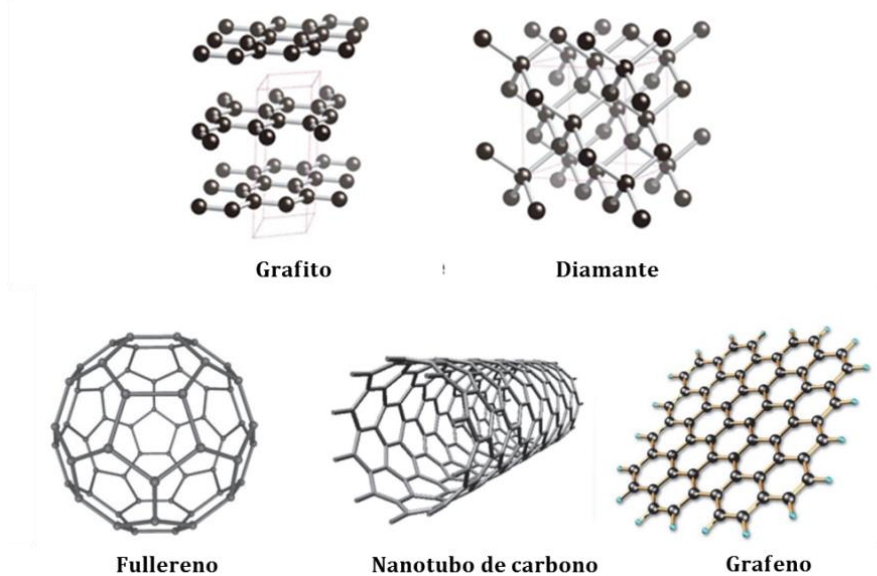


Figura 3. Alótropos de carbono: Grafito, diamante, fullereno, nanotubo de carbono y grafeno. Imagen modificada de [9]

A continuación, se hablará un poco más a detalle de las propiedades del óxido de grafeno (derivado del grafeno) y de los nanotubos de carbono. Debido a sus propiedades intrínsecas tanto físicas como químicas, estos materiales son el objetivo de la presente tesis.

3.1.1 Óxido de Grafeno

El óxido de grafeno es un nanomaterial de carbono el cual, al igual que el grafeno, en su forma prístina y aislada es un material monocapa. Sin embargo, se diferencia respecto al grafeno en la presencia de grupos funcionales oxigenados. Su estructura ha sido cuestión

de debate desde su descubrimiento y actualmente no se ha llegado a un consenso en la comunidad científica. Esto se debe a que ésta depende de las condiciones de oxidación y del grafito utilizado en su producción. Razón por la cual es difícil identificar y cuantificar los grupos funcionales presentes a través de su estequiometría.[10–12]

Estructura

En la actualidad, el modelo Lerf-Klinowski es el más reconocido para describir a la estructura del óxido de grafeno. En dicho modelo se propone la existencia de dos regiones en el material. La primera está formada por una zona de hibridación sp^2 cuya estructura es similar a la del grafeno y con pocos grupos funcionales⁷. La segunda posee grupos oxigenados que resultan en una zona de hibridación sp^3 . En el plano basal de esta región se pueden encontrar grupos hidroxilo (R-OH) y epoxi (R-O-R). Mientras que en los bordes del material se llegan a encontrar ácidos carboxílicos y carboxilatos. [10, 11, 13]

Existen modelos distintos al de Lerf-Klinowski donde se proponen estructuras con variaciones respecto a la cantidad de hibridación sp^2 y la presencia de éteres, quinonas u otros grupos carbonilo[11]. Se pueden apreciar las estructuras de los distintos modelos en la Figura 4.

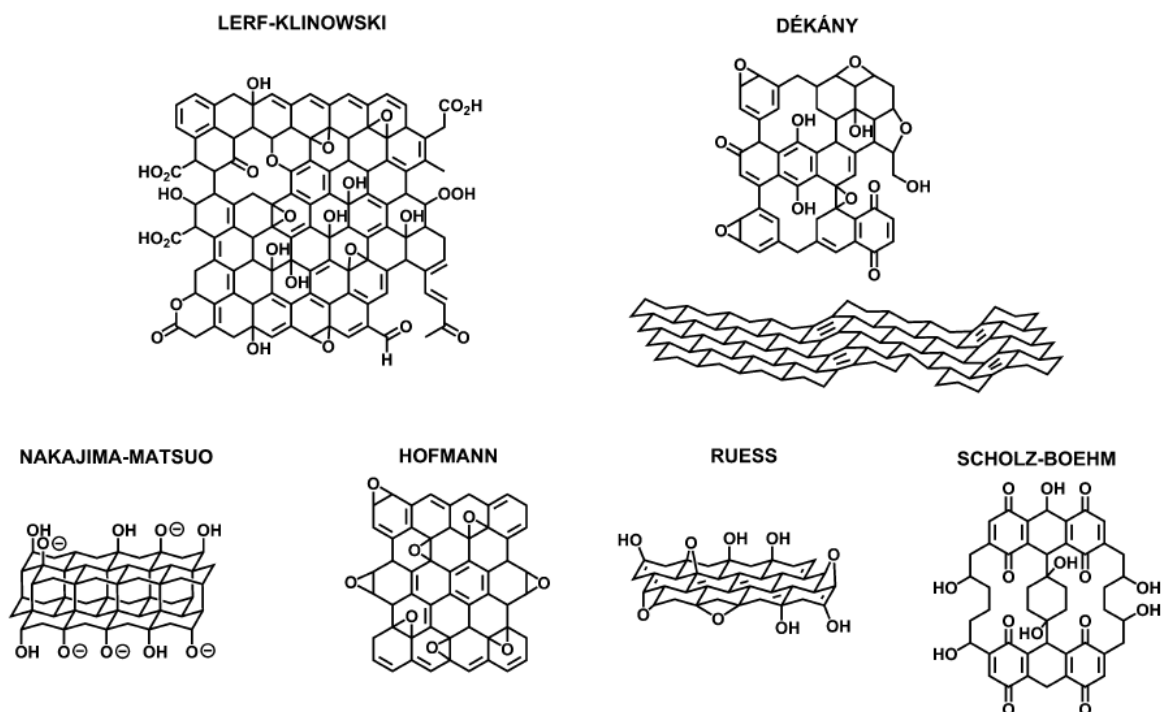


Figura 4. Modelos propuestos de la estructura del óxido de grafeno. Imagen tomada de [11].

El óxido de grafeno ha sido estudiado debido a la gran cantidad de aplicaciones que este puede llegar a proporcionar. Entre las aplicaciones que podemos encontrar se encuentra la producción de compuestos poliméricos, sensores, transistores de efecto campo (FET por sus siglas en inglés), aplicaciones biomédicas, aplicaciones a las ciencias ambientales, aplicaciones en conversión y almacenamiento de energía entre otras [10, 12].

⁷ “Los grupos funcionales están formados por uno o más átomos unidos a una molécula no reactiva que tienen propiedades químicas similares al aparecer en distintos compuestos. Éstos definen las características físicas y químicas de compuestos orgánicos” [28].

A través de la reducción del óxido de grafeno se puede obtener el óxido de grafeno reducido. Éste se consigue al remover los grupos oxigenados del material. El óxido de grafeno reducido tiene propiedades similares a las del grafeno por lo cual resulta ser un material apropiado para el desarrollo de aplicaciones a gran escala dada la sencillez de obtención comparada con la del grafeno prístino. La reducción del óxido de grafeno puede ser llevada a cabo a través de reducciones térmicas, químicas o electroquímicas [12].

Síntesis

A partir del óxido de grafito se puede obtener, por medio de exfoliación, el óxido de grafeno. Existen varios métodos de producción de óxido de grafito entre los que podemos mencionar los desarrollados por Staudenmaier, Brodie, Hofmann, Hummers y Tour. En cada uno de ellos se realiza la oxidación del grafito utilizando una sustancia química oxidante [11]. Dicho proceso rompe la estructura sp^2 generando defectos e incrementando la distancia entre los planos del grafito [14]. Posteriormente dicho óxido de grafito es exfoliado por métodos mecánicos, térmicos o mixtos obteniendo láminas de grafeno oxidado [12].

Papel de óxido de grafeno

Se puede fabricar papel a partir del óxido de grafeno. Uno de los métodos de fabricación es el de filtración dirigida por vacío. Primero, el óxido de grafeno es dispersado en agua para después ser filtrado a través de una membrana, se aplica vacío a uno de los lados de la membrana para tener un flujo dirigido de la dispersión. Las hojas de óxido de grafeno se alinean una encima de otra y son alisadas por el flujo de agua sobre la membrana. Tanto el flujo direccional como las fuerzas de Van der Waals ensamblan la estructura macroscópica final. La estructura de dicho papel consiste de hojas apretadas compactamente que ondulan a lo largo de la superficie del material [14, 15].

Otro método de fabricación del papel de óxido de grafeno es el de evaporación. Se prepara una dispersión acuosa del óxido de grafeno y luego el agua se evapora hasta formar el papel. En ambos métodos el espesor del papel puede ser cambiado al modificar la cantidad de óxido de grafeno de la dispersión [14].

Propiedades de estabilidad y conducción térmica

El óxido de grafeno es térmicamente inestable. Al calentar a temperaturas menores a los 100°C se observa una descomposición lenta que puede ser debida a la liberación del agua adsorbida. Para temperaturas mayores a los 200°C el material comienza a tener una descomposición de sus grupos oxigenados. Después de perderse los grupos oxigenados del material la estabilidad del material aumenta de forma que al calentar a temperaturas de 800°C no se observan pérdidas de masa. La conductividad térmica del óxido de grafeno va de los $680\text{-}870\text{W/mK}$ la cual es mayor comparada con la del grafito en bulto⁸ con un mismo espacio entre capas [12, 16].

Propiedades mecánicas

Es importante estudiar las propiedades mecánicas ya que se relacionan directamente con la resistencia y vida útil de los materiales desarrollados y sus aplicaciones.

⁸ La conductividad del grafito comercial se encuentra entre los $25\text{-}470\text{W/mK}$.

Usando papeles fabricados con óxido de grafeno a partir de métodos de evaporación de solución y de filtración, se ha encontrado que el rango de valores del módulo de Young está entre 6-42GPa mientras que la tensión de rotura del material es de 76-293MPa. Dichas cantidades pueden ser ajustadas mediante la modificación química del material. Además se ha encontrado que el módulo de Young aumenta hasta 200GPa al disminuir el grosor de dicho papel siendo el de monocapa el más fuerte [12].

Propiedades eléctricas

Las láminas de óxido de grafeno se comportan como un material aislante con una resistividad superficial del orden de $10^{10}\Omega/\square$ o mayor. Esto es debido a la cantidad de carbonos con hibridación sp^3 que se encuentran enlazados a los distintos grupos funcionales. El papel producido a partir del óxido de grafeno tiene una resistividad del orden de $10^3\Omega\text{cm}$ [17]. Sin embargo, al reducir el material se remueven los grupos oxigenados y crece la cantidad de enlaces sp^2 . Al aumentar el tiempo y la temperatura de reducción la conductividad aumenta hasta llegar a un valor saturado. Reducir las láminas de óxido de grafeno disminuye su resistividad superficial hasta valores entre 10^2 - $10^3\Omega/\square$. Mientras que el papel de óxido de grafeno reducido a temperaturas entre 220°C y 500°C tiene resistividades entre del orden de $10^{-2}\Omega\text{cm}$. En comparación, los valores del papel de grafeno puro tienen valores del orden de $10^{-3}\Omega\text{cm}$ [12, 18].

Los cálculos teóricos por distintos métodos usados por Ito et al., Nourbakhsh et. al y Yan et al., indican que la presencia de grupos oxigenados aumenta la banda prohibida de conducción y por consiguiente disminuyen la conductividad del material. Dependiendo del contenido de oxígeno en la estructura, la banda prohibida aumenta de 0 a 3.6eV al aumentar la concentración de oxígeno de 0 a 50% [12].

3.1.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son alótropos cilíndricos del carbono con radios de tan solo unos cuantos nanómetros y cuya longitud puede ser de hasta 20cm. Las paredes de dichos tubos se encuentran hechas de una red hexagonal de carbonos, es decir, por láminas de grafeno. Dichos nanotubos pueden ser de pared simple (SWCNT) o de multipared (MWCNT, tubos concéntricos) con diámetros de hasta 100nm. Las hojas de grafeno en los nanotubos multipared se encuentran unidas por medio de interacciones π - π ⁹ [19].

Entre las aplicaciones que podemos mencionar de los nanotubos de carbono se encuentra la producción de aparatos electrónicos, membranas de filtración y separación, sensores, películas transparentes conductoras, supercapacitores, baterías, dispositivos para administración de fármacos entre otros [20].

Estructura

Los nanotubos de carbono pueden tener distintos diámetros y largos por lo que es útil clasificarlos respecto a otro tipo de parámetros. Una característica importante en los nanotubos de carbono es la forma de enrollarse en sí mismos ya que esto determina

⁹ Las interacciones π - π son no covalentes e involucran a sistemas π ricos en electrones. Ocurren a través de las interacciones electrostáticas con otros sistemas π . En este caso, las estructuras π son las presentes en los enlaces de carbono de la hibridación sp^2 que conforman a los nanotubos.

algunas de sus propiedades. Los nanotubos se clasifican respecto a su enrollamiento en Figura 5:

- **Nanotubos de carbono en zigzag:** La hoja de grafeno se encuentra enrollada de forma tal que los bordes ideales de un tubo abierto sean en forma de zigzag. Los índices quirales son de la forma $(n,0)$.
- **Nanotubos de carbono armchair:** La hoja de grafeno es girada 30° respecto al nanotubo en zigzag. Los índices quirales son de la forma (n,n) .
- **Nanotubos de carbono quirales:** Corresponden a los nanotubos donde la hoja de grafeno es girada entre 0° y 30° . Abarca los casos intermedios entre los nanotubos en zigzag y los nanotubos armchair. Los índices quirales son de la forma (n,m) .

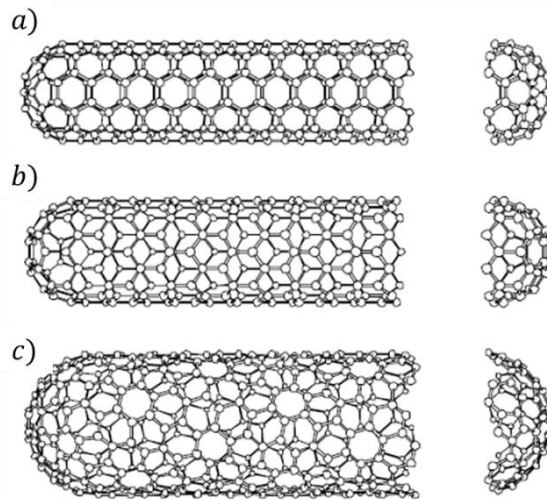


Figura 5. Tipos de nanotubos de carbono. a) Nanotubos de carbono armchair. b) Nanotubos de carbono en zigzag. c) Nanotubos de carbono quirales. Imagen tomada de [21].

Para facilitar la clasificación de los nanotubos de carbono se usan dos enteros llamados índices quirales (n, m) que resultan de las consideraciones geométricas.

El modelo vectorial usa a los vectores base \vec{a}_1 y \vec{a}_2 de la celda unitaria del grafeno como referencia. Se puede definir al vector quiral \vec{C} paralelo a la dirección de enrollamiento del nanotubo el cual conecta dos puntos idénticos de la red del grafeno representando así al perímetro tubo. El vector quiral está formado por una combinación lineal de múltiplos enteros de los vectores de la celda unitaria.

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Donde n, m son enteros que cumplen $n \geq m$ (para eliminar redundancias en la estructura).

El vector \vec{C} define la orientación del nanotubo pues el eje tubular es perpendicular a la sección transversal del tubo dada por éste. Figura 6.

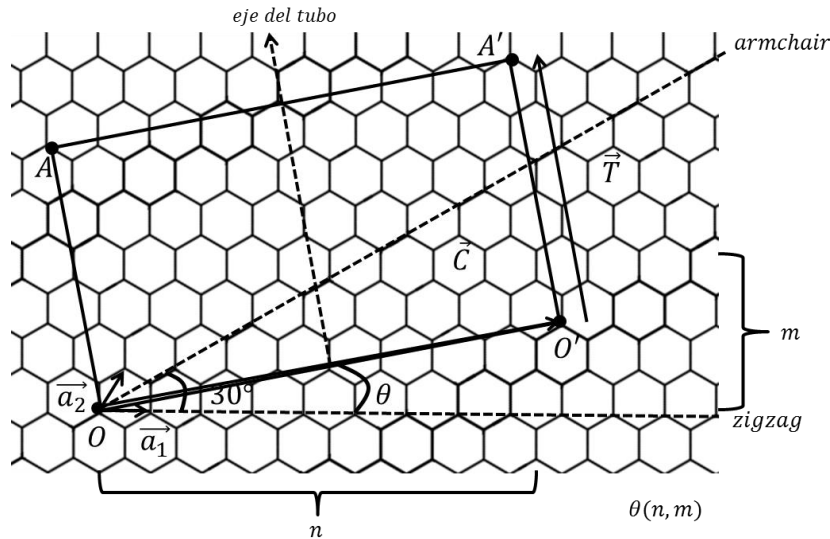


Figura 6. Estructura de un nanotubo de carbono sobre una red de grafeno. A partir de una combinación lineal de los vectores unitarios \vec{a}_1 y \vec{a}_2 se puede describir al nanotubo usando al vector quiral \vec{C} . Dicha combinación lineal define un ángulo θ de dicho vector. Para un nanotubo en zigzag $\theta = 0^\circ$. Mientras que para un nanotubo armchair $\theta = 30^\circ$. El nanotubo se forma al unir los segmentos \overline{OA} y $\overline{O'A'}$.

El perímetro del nanotubo estará dado entonces por $|\vec{C}|$ de donde podemos obtener el diámetro d mientras que el ángulo θ del vector quiral es función de (n,m) . Se encuentran dados por:

$$|\vec{C}| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

$$d = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

$$\theta = \sin^{-1} \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

Los extremos de los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados. En el caso de los nanotubos abiertos, estos pueden tener grupos funcionales unidos a los átomos de carbono de los extremos o pueden tener sus enlaces libres véase las Figura 7 a),b). Mientras que los nanotubos cerrados tendrán unidas estructuras en forma de fullerenos como se aprecia en las Figura 7 c), d).

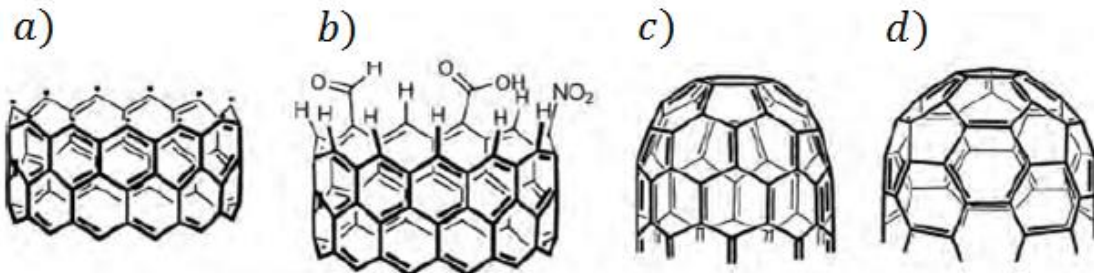


Figura 7. Distintos tipos de terminaciones de nanotubos. a) Enlaces libres b) Grupos funcionales en las terminaciones c) Tapa de nanotubo en zigzag d) Tapa de nanotubo armchair. Imagen tomada de [4].

Síntesis

Existen varios métodos de producción de nanotubos de carbono los cuales involucran distintas condiciones a través de las cuales se generan estructuras de pared simple o múltiple. Se mencionan a continuación algunos métodos de producción:

- **Arco de descarga:** Se produce una descarga eléctrica entre dos barras de grafito en un contenedor lleno de gas inerte. La descarga eléctrica produce un gas caliente de átomos de carbono desprendidos de las barras de grafito. Los nanotubos se forman al condensarse dichos átomos en presencia de partículas metálicas catalíticas entre los electrodos al aplicar una corriente de 50-100A. El rendimiento del procedimiento depende de la uniformidad del arco de descarga.
- **Ablación láser.** Se irradia con dos pulsos láser una muestra de grafito la cual contiene partículas metálicas de cobalto y níquel en una relación 50:50. Al igual que en el método de arco de descarga, se forma un gas caliente de átomos de carbono los cuales se condensan formando a los nanotubos de carbono. Tanto en el procedimiento de arco de descarga como en el de ablación láser se debe hacer una purificación posterior del producto.
- **Descomposición catalítica de hidrocarburos:** Se realiza la descomposición de una fuente gaseosa de hidrocarburos catalizada por nanopartículas de metal. Dichas partículas son preparadas por pirólisis a temperaturas y presiones altas.
- **Depósito químico de vapor (CVD por sus siglas en inglés):** Se colocan partículas catalíticas en un sustrato, los nanotubos de carbono son crecidos a temperaturas elevadas mayores a 600°C a través de la disociación y saturación de moléculas de hidrocarburos como metano o vapor de alcohol. Los átomos de carbono se saturan alrededor de las partículas catalíticas y se precipitan en el sustrato formando las estructuras tubulares. El diámetro de los nanotubos es controlado a partir del tamaño de las partículas catalíticas.
- **Molino de bolas:** A partir de polvo de carbono y nitruro de boro (BN) se obtienen los nanotubos de carbono. Se coloca polvo de grafito en un contenedor de acero inoxidable el cual contiene bolas de acero endurecido para realizar la molienda la cual produce al precursor de crecimiento y átomos de carbono libres. Se introduce argón para el proceso y se muele durante 150 horas. Por último, se realiza un recocido del polvo obtenido a 1400°C sometido al flujo de un gas inerte durante 6 horas el cual favorece el crecimiento de los nanotubos a partir de los átomos de carbono. Este procedimiento produce más nanotubos de pared múltiple que de pared simple [19, 22].

Papel de nanotubos de carbono (Buckypaper)

Se le denomina comúnmente buckypaper al papel fabricado a partir de nanotubos de carbono. Dicho papel está formado por un arreglo de nanotubos de carbono enredados en una película y los cuales se mantienen unidos principalmente debido a las interacciones de Van der Waals. Debido a su forma, los nanomateriales de carbono colocados en arreglos macroscópicos en forma de papel resultan ser muy útiles para el desarrollo de aplicaciones. A continuación se describen tres mecanismos de producción de buckypaper, de los cuales el método de filtración es el más utilizado [23–25].

- **Filtración:** Comúnmente en éste método se dispersa una solución de nanotubos de carbono en una solución acuosa con ayuda de surfactantes, ya que los nanotubos

tienden a agruparse en ausencia de éste. Una vez dispersados con ayuda de ultrasonido, se remueven los residuos que pueden resultar del material no dispersado correctamente usando una centrífuga. La dispersión producida se filtra a través de una membrana empleando una bomba de vacío con el fin de tener un flujo dirigido. Tras ser filtrada la dispersión, se obtiene una película adherida a la membrana la cual se purifica con agua para remover el surfactante. Por último, el buckypaper es secado y desprendido [24].

- **Compresión de frit:** Se mezclan los nanotubos de carbono en un solvente y luego son sometidos a ultrasonido. Se vierte la mezcla en el tubo de una jeringa con un filtro y un émbolo en cada extremo. La mezcla es comprimida por los dos émbolos y el solvente sale del tubo por los filtros. Una vez removido todo el solvente, se desprende el material de los filtros y se deja secar. Éste método se encuentra libre de surfactante y permite producir tanto papeles como discos y columnas a partir de nanotubos de carbono [24].
- **Compresión en dominó:** Éste es un método seco, sin dispersión ni surfactante, el cual produce un buckypaper con nanotubos alineados en una dirección. Primero se hace crecer un arreglo de nanotubos alineados verticalmente sobre un sustrato de silicio por medio de depósito químico de vapor (CVD). Posteriormente dicho arreglo se cubre con una membrana microporosa. Por medio de un cilindro el cual aplica una presión constante, los nanotubos son empujados y recostados sobre el sustrato en la dirección de empuje. Los nanotubos de carbono se atraen debido a la fuerza de Van der Waals. El buckypaper se desprende del sustrato y con ayuda de etanol se remueve la membrana [25].

En el presente trabajo se utilizó el método de filtración desarrollado en el grupo de investigación y descrito en la tesis [1]. En este método se pueden adquirir los nanotubos sin necesidad de sintetizarlos para poder realizar la dispersión pertinente. El papel obtenido por filtración es bastante uniforme comparado con el producido por el método de compresión de frit, sin embargo, tiene la desventaja de que se debe realizar una purificación extra para remover el surfactante.

Propiedades de estabilidad y conducción térmica

Los nanotubos de carbono resultan ser estables a temperaturas cercanas al punto de fusión de 4000K. Además, debido a los enlaces sp^2 y al carácter unidimensional de los nanotubos estos poseen una conductividad térmica superior que la de otros materiales, incluyendo al diamante¹⁰. Los valores medidos de conductividad térmica de SWCNT y MWCNT varían en un intervalo de 20 a 3000W/mK [26].

Propiedades mecánicas

Los nanotubos de carbono poseen propiedades mecánicas excepcionales que los hacen ideales para diversas aplicaciones. A continuación, se mencionarán algunas de esas propiedades.

Los SWCNT en bulto poseen un módulo de Young mayor a 1TPa. Sin embargo, los MWCNT tienen un módulo de Young reducido debido a efectos de corte entre las paredes que lo conforman. Para hacer una comparación, si se tiene un bulto de nanotubos de

¹⁰ La conductividad térmica del diamante se encuentra en 1000W/mK

carbono de pared simple con 15-20nm de diámetro y módulo de Young de 1TPa, un bulto igual de nanotubos de carbono de pared múltiple con el mismo diámetro tendrá un módulo de Young de 100GPa. Ésta propiedad mecánica le proporciona a los nanotubos una gran firmeza [20, 21].

Otra de las características mecánicas importantes que se pueden mencionar de los nanotubos de carbono es su alta resiliencia. Es decir, su capacidad de resistir grandes deformaciones. Por otro lado, la tensión de rotura resulta ser difícil de medir debido al tamaño de los nanotubos. Sin embargo, un estimado de dicha cantidad para un nanotubo de pared simple está entre 100-150GPa proporcionándoles una alta resistencia [20].

Propiedades eléctricas

La teoría predice que los SWCNT pueden ser metálicos o semiconductores con distintas brechas de energía desde 0.2-0.9eV según sus características geométricas como lo son su diámetro y su quiralidad, es decir, dependerá de los índices (n,m). Se pueden encontrar tres tipos de nanotubos según sus características eléctricas: nanotubos metálicos, nanotubos semiconductores de banda pequeña y nanotubos semiconductores de banda ancha. Además, al aumentar el radio de los nanotubos R se tiene que la brecha disminuye en $1/R$ y $1/R^2$ para los nanotubos semiconductores de banda pequeña y banda grande respectivamente. Al menos un tercio de los nanotubos de pared simple producidos resultan ser metálicos. En la Figura 8 se puede observar un esquema del tipo de naturaleza eléctrica de los nanotubos según su vector de quiralidad.

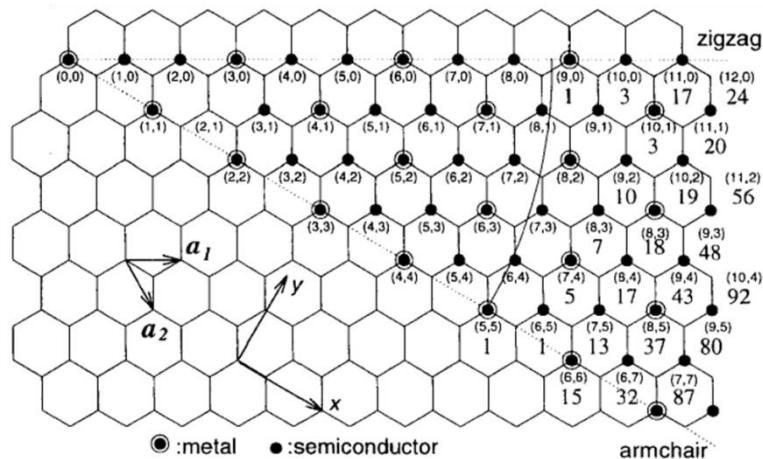


Figura 8. Nanotubos metálicos o semiconductores según sus índices geométricos (n,m). Imagen modificada de [8]

Al estudiar la conductividad eléctrica de los nanotubos de pared múltiple, sus propiedades electrónicas se pueden estudiar como las de nanotubos de pared simple independientes donde cada pared puede tener un carácter eléctrico distinto. Los nanotubos tanto SWCNT como MWCNT tienen valores de conductividad individuales en un intervalo entre 10000-30000 S/cm mientras que los buckypapers producidos a partir de ellos llegan a tener conductividades menores, entre 10-1000 S/cm.[21, 27]

3.2 Funcionalización de nanomateriales de carbono

Como se ha mencionado anteriormente, se denomina grupo funcional a uno más átomos unidos a una molécula no reactiva los cuales definen las características físicas y

químicas de compuestos orgánicos [28]. El término funcionalización es utilizado para describir la formación de enlaces covalentes entre los grupos funcionales reactivos y una nanoestructura [29].

La adición de nuevos grupos funcionales a las estructuras de los nanomateriales de carbono es importante ya que permite la modificación de sus propiedades para distintas aplicaciones. Dichas funcionalizaciones se pueden lograr al agregar grupos químicos nuevos a la estructura de los fullerenos, a las paredes y extremos de los nanotubos de carbono y a los planos u orillas del grafeno y óxido de grafeno [29].

Se ha realizado un esfuerzo para diseñar nuevas funcionalizaciones de dichos materiales, sin embargo, a veces estos procesos pueden ser peligrosos para el medio ambiente o para la salud ya que emplean productos químicos dañinos. Es por eso que es importante desarrollar técnicas de funcionalización que sean amigables con el medio ambiente para reducir el impacto de los procesos utilizados. En las siguientes secciones se dará una explicación más detallada de los grupos aminados usados y de los procesos para llevar a cabo la funcionalización de los nanomateriales de carbono de la presente tesis.

Propiedades de compuestos aminados

Las aminas son compuestos orgánicos derivados del amoníaco NH_3 y se obtienen al reemplazar dos o tres átomos de hidrógeno por algún grupo alquilo o arilo. Dependiendo del número de átomos de hidrógeno sustituidos se clasifican en aminas primarias RNH_2 , secundarias R_2NH o terciarias R_3N donde R representa a un sustituyente [28, 30].

El nitrógeno posee cinco electrones de valencia distribuidos en cuatro orbitales híbridos sp^3 . Tres de los electrones forman enlaces con átomos de hidrógeno o carbono mientras que los dos restantes ocupan un orbital. Dicho par de electrones libres le proporciona un carácter básico o nucleofílico¹¹ a las aminas. Debido a su carácter básico, las aminas participan en la reacción de amidación cediendo sus electrones libres para formar un enlace con el carbono carbonilo de un ácido carboxílico. Las aminas pierden uno de sus hidrógenos en este proceso por lo que las aminas terciarias no pueden participar en dicha reacción [30, 31].

Entre los compuestos aminados podemos encontrar a las moléculas de aminas alifáticas, de aminas aromáticas, de poliaminas macrocíclicas, entre otros.

Las aminas alifáticas poseen el grupo amino y están formadas por cadenas no cíclicas de hidrocarburos. Las aminas alifáticas de tamaño pequeño resultan ser solubles en agua. Sin embargo al crecer la importancia de las cadenas hidrocarbonadas, decrece su solubilidad en agua hasta desaparecer [31, 32].

Las aminas aromáticas tienen al radical amino y están formadas por compuestos orgánicos cíclicos conjugados. Una estructura aromática es un arreglo cíclico estable, debido a la deslocalización de sus electrones, de orbitales moleculares π . En particular, las aminas aromáticas son tóxicas y se oxidan fácilmente en contacto con aire [31–33].

Las poliaminas macrocíclicas son macromoléculas cíclicas de nueve o más miembros, con átomos donadores de electrones (nitrógeno en grupo amino), que se pueden coordinar a un centro metálico. Éstos forman compuestos coordinados, en los cuales un átomo metálico central se encuentra rodeado de átomos no metálicos llamados ligandos. El estudio de los macrociclos comenzó desde principios del siglo XX con el estudio de los macrociclos naturales como son la hemoglobina, clorofila, vitamina B12, pigmentos y catalizadores [34, 35].

¹¹ Las especies nucleofílicas (atraídas por cargas positivas) son aquellas que forman enlaces al ceder un par de electrones a especies electrofílicas (aquellas que son atraídas por cargas negativas).

Los macrociclos tienen una gran variedad de características distintivas que dependen del átomo metálico central como son su color, susceptibilidad magnética, solubilidad, volatilidad y actividad catalítica. Virtualmente todos los elementos metálicos pueden formar compuestos de coordinación, con distintos estados de oxidación y diferentes ligandos [34].

A continuación, se describirán las estructuras de los compuestos aminados utilizados en la presente tesis: Octadecilamina (ODA)¹², 1-Aminopireno (AP)¹³, 1,5-Diaminonaftaleno (DAN)⁴, Niciclam¹⁴ y Nitetb⁵ cuya estructura se puede ver en la Figura 9.

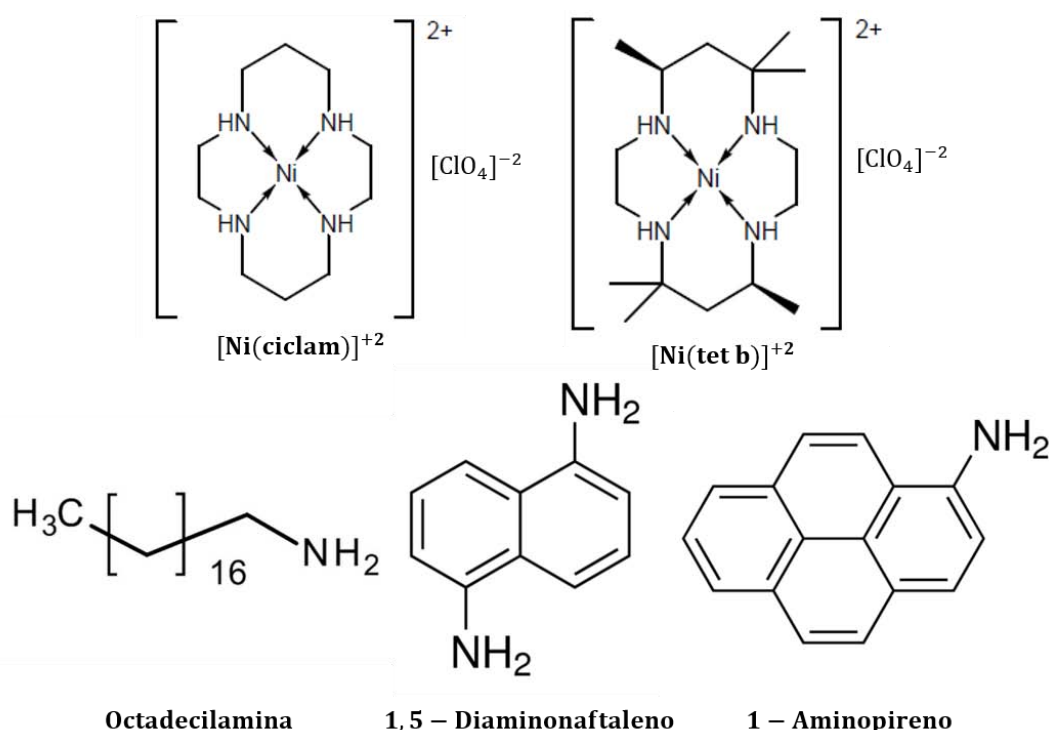


Figura 9. Compuestos aminados utilizados en la presente tesis: Octadecilamina (ODA)[36], 1,5-Diaminonaftaleno (DAN) [38], 1-Aminopireno (AP) [37], Niciclam y Nitetb.

Niciclam

Su nombre completo es [Ni(II) 1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano](ClO₄)⁻² denominado Niciclam. Es un complejo de coordinación entre el ligando macrocíclico (cyclam) con un ion metálico de níquel. Ver Figura 9.

Nitetb

Su nombre completo es [Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)](ClO₄)⁻² denominado Nitetb. Es un complejo macrocíclico de coordinación entre el ligando macrocíclico (tetb) con un ion metálico de níquel. Ver Figura 9.

¹² Amina alifática

¹³ Amina aromática

¹⁴ Poliamina macrocíclica

Octadecilamina (ODA)

Es una amina alifática formada por dieciocho carbonos y un grupo amino unido a uno de sus extremos. Ver Figura 9. El intervalo de fusión de la octadecilamina está entre los 50-52°C [36].

1,5-iDiaminonaftaleno (DAN)

Está formado por un naftaleno (dos anillos de benceno unidos) y dos grupos amino. Ver Figura 9. El intervalo de fusión del 1,5 diaminonaftaleno se encuentra entre 185-187°C a presión atmosférica. Mientras que su intervalo de ebullición va de los 200-210°C [38].

1-Aminopireno (AP)

Está formado por un pireno (cuatro anillos de benceno unidos) y un grupo amina unida a uno de los anillos. Ver Figura 9. El intervalo de fusión del aminopireno se encuentra entre los 115-117°C a presión atmosférica [37].

Funcionalización de óxido de grafeno

El óxido de grafeno posee grupos funcionales oxigenados tanto en los bordes de la hoja (generalmente grupos carboxilo -COOH) como en su plano basal (grupos epóxido e hidroxilo -OH). Se pueden agregar y/o modificar dichos grupos funcionales para tener precursores más versátiles en un amplio intervalo de aplicaciones [10, 11].

La funcionalización covalente ocurre a través de la formación de amidas por la interacción covalente entre grupo amina y los grupos carboxilos de la periferia del óxido de grafeno.

En este trabajo hemos estudiado otra posibilidad de modificación química. Ésta ocurre por medio de la formación de un enlace de coordinación entre los oxígenos de grupos funcionales carboxilos y átomos de metales de transición de complejos macrocíclicos (en este trabajo, níquel).

Los complejos de níquel macrocíclicos, Niciclam y Nitetb, estudiados en este trabajo son de una estructura plana tetracoordinada. Al interactuar con los grupos carboxilo del óxido de grafeno en presencia de un medio básico se cambia su geometría doblando el anillo del ligando. La coordinación adicional del níquel con los oxígenos de grupo carboxilo del óxido de grafeno forma un complejo pseudo -octaédricos hexacoordinado, ver Figura 10 [39].

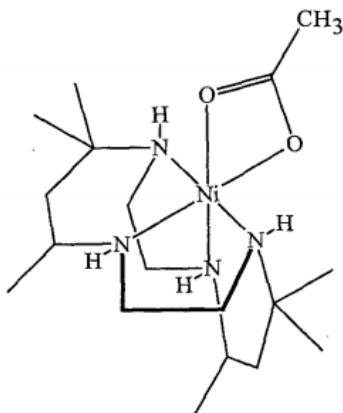


Figura 10. Doblado y coordinación del catión $[\text{Ni}(\text{tet b})]^{2+}$ en un medio básico con ácido acético. Imagen obtenida de [40].

Cabe mencionar que el cambio en la geometría de coordinación del ion de Ni (II) en este proceso resulta en la formación de un centro metálico de alto espín. Esto genera cambios en las propiedades magnéticas del compuesto híbrido nanoestructurado creando centros paramagnéticos. Los nanohíbridos de grafeno y óxido de grafeno con complejos macrocíclicos podrían ser utilizados en dispositivos espintrónicos donde se deposita información en bits representada por el momento magnético.

Funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono cuentan con dos zonas de reactividad: la primera está formada por las áreas de curvatura donde se presentan pentágonos reactivos¹⁵, la segunda consta de los grupos funcionales que se encuentran en su superficie como se aprecia en la Figura 11. En dichas zonas ocurre la adición de los nuevos grupos químicos modificando la estructura y propiedades del material [19].

Para aumentar los sitios reactivos de los nanotubos de carbono, se puede realizar un proceso de oxidación el cual puede ser por medio de un tratamiento químico, térmico, por irradiación entre otros. La oxidación química involucra el sometimiento de los nanotubos a una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico concentrado. Este procedimiento abre los extremos de los nanotubos, genera agujeros en las paredes y disminuye su longitud. Los nanotubos oxidados cuentan con una alta densidad de grupos oxigenados (carboxilos -COOH e hidroxilos -OH) en sus extremos y paredes. Los grupos carboxílicos adicionales representan lugares útiles para modificaciones posteriores a través de acoplamientos covalentes con enlaces amida y éster [19].

La funcionalización covalente de los nanotubos de carbono puede ocurrir por medio de la adición de aminas o tioles a las zonas de defecto en las paredes y extremos de los nanotubos. También se puede realizar una amidación directa en los grupos carboxílicos generados en la oxidación de los nanotubos de carbono. Sin embargo, a temperatura ambiente, los ácidos carboxílicos son inactivos. Estos pueden ser activados por medio de un tratamiento químico para su posterior funcionalización. Los reactivos usados para la activación resultan ser corrosivos, tóxicos o pueden necesitar de una purificación posterior [41].

Para evitar los daños ambientales y tener un tratamiento más ecológico, E.V. Basiuk y V.A. Basiuk[41] desarrollaron el proceso de funcionalización en fase de gas basado en la activación térmica de los grupos carboxílicos. Mediante el uso de compuestos químicos estables y volátiles a temperaturas entre 150-200°C y bajas presiones, se forman grupos amida en las paredes y extremos de los nanotubos. Una de las ventajas de este procedimiento es la extracción espontánea del exceso de reactivos del material funcionalizado por medio de calentamiento y vacío dinámico¹⁶ en la zona de reacción [41].

¹⁵ Generalmente localizados en los extremos cerrados y las áreas con curvatura de las paredes de los nanotubos de carbono. Una curvatura mayor resulta en una reactividad elevada, por ésta razón, los nanotubos de menor diámetro son más reactivos.

¹⁶ El término vacío dinámico se utiliza para describir un estado de extracción continuo con el fin de mantener ciertas condiciones de baja presión.

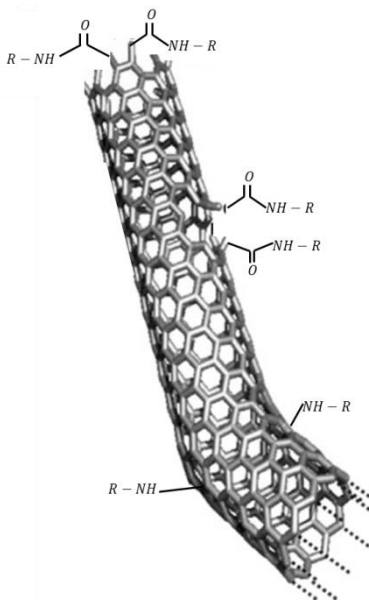


Figura 11. Adición de aminas a las áreas de curvatura y grupos funcionales en paredes y extremos de nanotubos. Imagen modificada de [42].

La funcionalización de los nanotubos resulta en distintos cambios en su estructura y propiedades. La adición de grupos funcionales mejora su solubilidad en solventes orgánicos lo que resulta útil para su uso en aplicaciones biomédicas. Se pueden agregar también grupos bifuncionales de aminas y tioles a los nanotubos de carbono los cuales pueden ser utilizados para derivaciones posteriores o pueden participar en enlaces de entrecruzamiento entre varios nanotubos. [19, 41]

3.3 Caracterización de nanomateriales de carbono

Los nanomateriales de carbono poseen diversas características que los distinguen de otros materiales y los vuelve ideales para una amplia variedad de aplicaciones. Para poder conocer las propiedades de cada uno de los materiales desarrollados a través de las modificaciones químicas es necesario pasar por un proceso de caracterización. Mediante el empleo de distintas técnicas se obtuvieron las características eléctricas, microscópicas y espectroscópicas de los materiales desarrollados en la presente tesis. A continuación, se describirán las distintas técnicas empleadas junto con algunos principios técnicos de su funcionamiento.

3.3.1 Espectroscopia

La espectroscopia es el estudio de las interacciones entre la materia y la radiación electromagnética. Las interacciones pueden dar lugar a excitaciones electrónicas, vibraciones moleculares u orientaciones del espín. Tanto la espectroscopia Raman como la infrarroja se encargan de estudiar las vibraciones de las moléculas al excitar a los materiales con radiación electromagnética en el rango visible e infrarrojo (10^4 - 10^2 cm^{-1}) [43, 44].

En la espectroscopia Raman y en la infrarroja se obtiene información valiosa de las vibraciones de una molécula. Dichas vibraciones proporcionan indicios de la estructura de las moléculas que conforman a una muestra. Las vibraciones están formadas por una superposición de vibraciones más sencillas llamadas modos normales de vibración. Sin

embargo, no todas las vibraciones son activas para cada una de las espectroscopias. En general, las vibraciones donde haya un cambio en el momento dipolar eléctrico serán activas para la espectroscopia infrarroja mientras que las vibraciones donde la polarizabilidad cambie serán activas para la espectroscopia Raman. Es por esto que ambas técnicas son complementarias entre sí, por lo que el uso en conjunto de ellas da información valiosa de las vibraciones de las moléculas [44, 45].

Las vibraciones que aparecen en los espectros de espectroscopia vibracional se pueden clasificar como.

- Vibraciones del esqueleto: Estas señales aparecen debido a las vibraciones de la estructura no reactiva de la molécula.
- Sobretonos: Son señales que aparecen en múltiplos de la frecuencia fundamental de vibración.
- Combinación: Son señales que ocurren cuando hay dos o más absorciones o emisiones cuyas energías se suman. Como consecuencia aparecerán señales en frecuencias iguales a la suma de dichas emisiones.
- Resonancia de Fermi: Cuando un sobretono o combinación de sobretonos tienen energía parecida a una frecuencia fundamental aparecen dos bandas a ambos lados de la misma intensidad. Se le conoce como el doblete de Fermi [45].

Con el fin de obtener información acerca de las vibraciones de los grupos químicos añadidos mediante las técnicas de funcionalización, se utilizaron las técnicas de espectroscopia infrarroja y Raman. Existen otros tipos de espectroscopia que permiten obtener información de las muestras acerca de sus transiciones electrónicas, su fluorescencia, su composición elemental entre otras. A continuación, se describirán los principios básicos de la espectroscopia infrarroja y Raman.

Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja se basa en la absorción de radiación infrarroja por parte de la muestra y proporciona información acerca de las frecuencias de vibración de las moléculas que la conforman. Existen dos tipos de espectroscopia infrarroja: de transmisión y de reflexión. La más utilizada es la de transmisión debido a su sencillez.

En la espectroscopia infrarroja de transmisión, se hace pasar radiación infrarroja a través de la muestra para determinar la fracción de radiación incidente absorbida a una energía particular. Una molécula sólo puede absorber radiación cuando la radiación infrarroja es de la misma frecuencia que uno de los modos fundamentales de vibración [45].

Se pueden elegir distintos tipos de fuente para irradiar a la muestra dependiendo de la información vibracional correspondiente a la región del infrarrojo que se estudie. El espectro infrarrojo está dividido en tres regiones: infrarrojo lejano ($<400\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo cercano ($13000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) [45].

Para la obtención de un espectro infrarrojo se puede utilizar el espectrómetro por transformada de Fourier que se describirá a continuación.

Las componentes básicas del espectrómetro por transformada de Fourier son: fuente infrarroja, interferómetro, láser, y detector las cuales se pueden observar en la Figura 12. La radiación de la fuente entra en el interferómetro donde es dividida en dos rayos por medio de un divisor de haz. Uno de los rayos se dirige hacia un espejo fijo mientras que el segundo llega a un espejo móvil. Debido a la diferencia de camino óptico entre los dos haces se obtiene un patrón de interferencia en función del camino óptico donde estará guardada toda la información de la muestra la cual depende de la fuente usada, el divisor de haz, los espejos y la muestra. La diferencia de longitud del camino óptico se determina

con ayuda de un láser dirigido hacia el espejo móvil. Ambos rayos son reflejados y recombinados en el divisor de haz para luego ser dirigidos a través de la muestra hacia un detector. Dicha información es digitalizada y a través de una transformada de Fourier se obtiene el espectro con la transmitancia $\%T(\lambda)$ en función de la longitud de onda λ . La transmitancia está dada en términos de la intensidad del haz incidente I_0 y la intensidad del transmitido para cierta longitud de onda a través de la muestra $I(\lambda)$ [45–47]. Se puede observar un esquema del procesamiento en la Figura 13.

$$\%T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0} \times 100$$

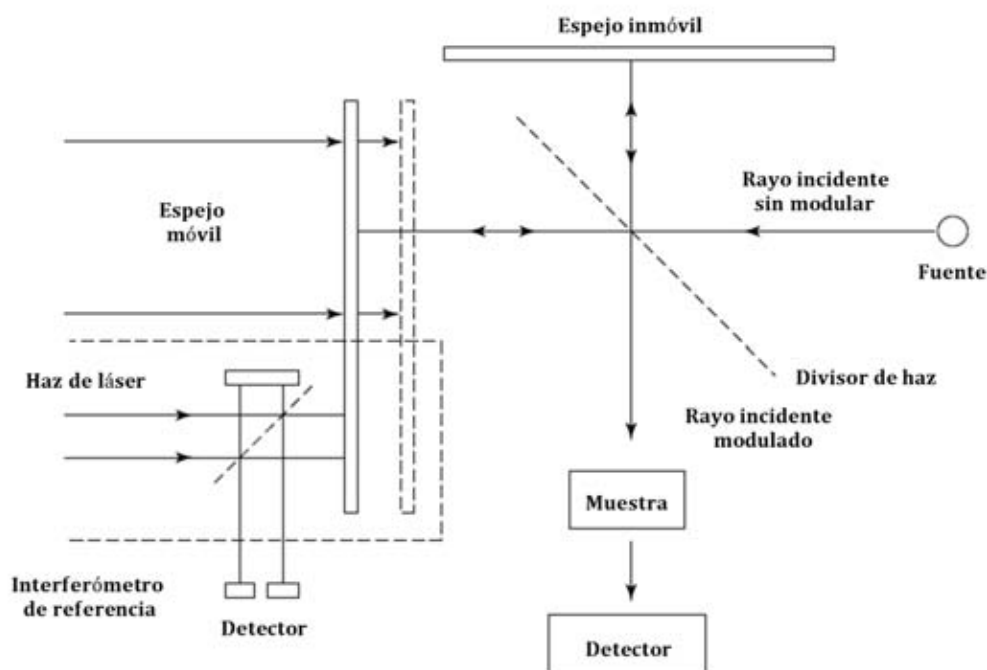


Figura 12. Configuración de interferómetro para espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Imagen modificada de [45]

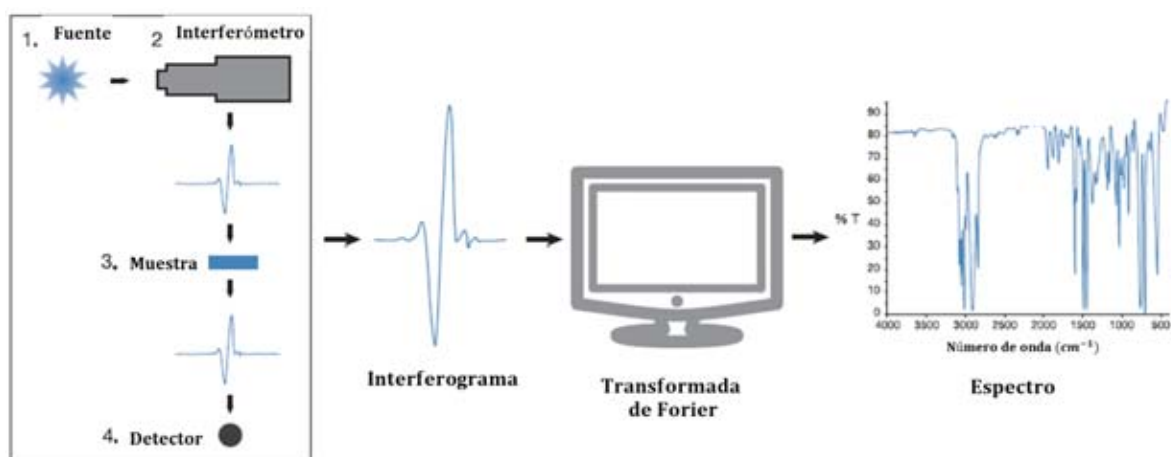


Figura 13. Obtención de espectro infrarrojo por transformada de Fourier. Imagen modificada de [47]

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa en las interacciones inelásticas de la materia con la radiación. En la espectroscopia Raman se hace incidir un láser cuyo número de onda se encuentra entre 10^4 - 10^2 cm^{-1} . Al irradiar la muestra con el láser, las moléculas del material se excitan y pasan a estados virtuales de mayor energía. Posteriormente estas decaen emitiendo ondas electromagnéticas que proporcionan información de los niveles de energía vibracionales [44].

Las moléculas emiten tres tipos de radiación al ser desexcitadas como se observa en la Figura 14:

- Rayleigh: Corresponde a una dispersión elástica, las moléculas decaen al mismo nivel energético inicial emitiendo una onda electromagnética de la misma frecuencia que la de excitación.
- Stokes: Es una excitación inelástica de la molécula donde ésta regresa a un nivel de energía superior al inicial emitiendo una onda electromagnética con menor frecuencia que la de excitación.
- Anti-Stokes: También es una excitación inelástica de la molécula. Ocurre cuando la molécula no está en el estado de energía base (por lo que es menos frecuente que la radiación Stokes). La molécula regresa a un nivel de energía inferior al inicial, se emite una onda electromagnética con frecuencia menor que la de excitación [44].

En condiciones normales, la población de moléculas en un nivel de energía bajo es mayor que la población de moléculas en un nivel de energía alto. Es por esta razón que la intensidad de las señales Stokes es mayor, por lo que es más común estudiarla. La radiación Stokes proporciona la misma información que la señal Anti-Stokes. En conjunto la señal Stokes y Anti-Stokes son 10^{-5} veces la intensidad de la excitación inicial, ambas señales son nombradas como radiación Raman [44].

En la espectroscopia Raman se analizan las intensidades de las señales detectadas para varias longitudes de onda. La información es interpretada en base al corrimiento Raman $\Delta\omega$, el cual corresponde a la diferencia entre el número de onda del haz de excitación $1/\lambda_0$ y el número de onda de la radiación Raman emitida $1/\lambda$. Es decir:

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}$$

Existen tres tipos de espectroscopia Raman que dependen de la frecuencia de excitación y de las características de la muestra como se aprecia en la Figura 14:

- Raman Normal: Ocurre cuando se elige una frecuencia de excitación por debajo de la energía del siguiente nivel electrónico.
- Raman Resonante: Se elige la frecuencia de excitación de modo que las moléculas lleguen a niveles vibracionales correspondientes a niveles electrónicos elevados.
- Raman de Fluorescencia: Ocurre cuando la molécula es excitada a un nivel de un estado electrónico mayor. La molécula excitada decae al nivel vibracional más bajo por una transición sin radiación y luego emite radiación [44].

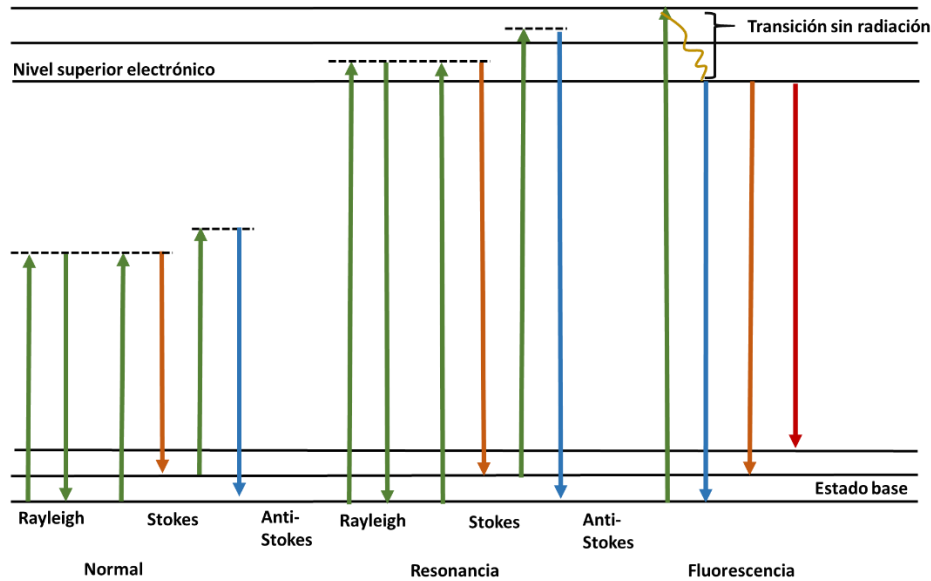


Figura 14. Tipos de desexcitaciones de las moléculas en la espectroscopia Raman. Tipos de Raman dependiendo de la excitación y de los niveles de energía de la muestra.

Las componentes principales de un espectrómetro Raman son una fuente de excitación, un sistema de iluminación y recolección, un selector de onda, un sistema de detección, control y procesamiento.

La fuente de excitación ilumina a la muestra y la radiación que ésta emite es captada perpendicularmente con ayuda de lentes. Se pueden añadir polarizadores intermedios dependiendo del estudio que se desee hacer. El haz resultante es filtrado para eliminar la radiación Rayleigh y es dirigido a un espectrómetro o a un monocromador los cuales seleccionan uno de los componentes de frecuencias de la onda electromagnética del haz. Se hace un barrido de distintas longitudes de onda y las señales son captadas por un detector para luego ser procesadas y presentadas al usuario. En la Figura 15 se presenta un esquema de la configuración básica de un espectroscopio Raman.

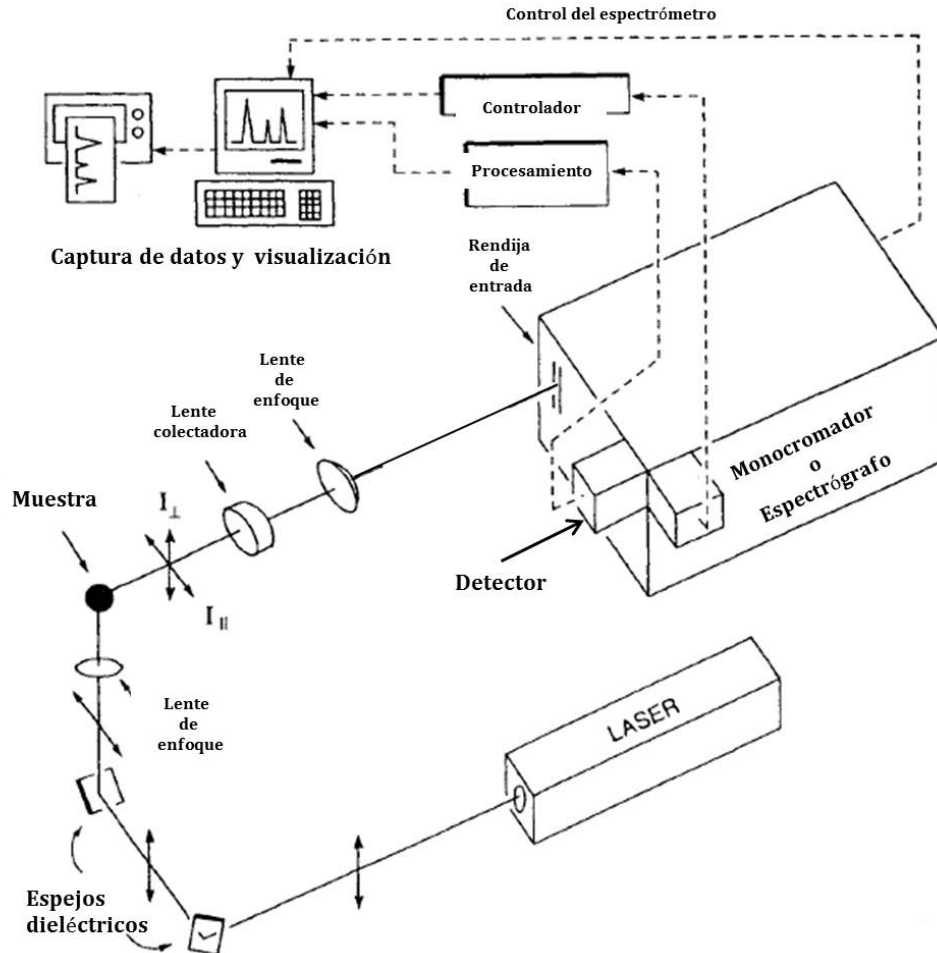


Figura 15. Configuración básica de un espectroscopio Raman. Imagen modificada de [44].

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es usada en la observación de la superficie de una muestra. Ésta se irradia con un haz de electrones el cual produce electrones secundarios¹⁷ al interactuar con ella. La topografía de la muestra se obtiene al hacer un barrido sobre la superficie con dicho haz por medio de la adquisición de los electrones secundarios formando así una imagen [48].

En un microscopio electrónico de barrido un cañón de electrones crea un haz con energías entre 0.1-30keV. Dicho haz es enfocado y definido por medio de lentes electromagnéticas y rendijas hasta tener un tamaño de sección transversal entre 1-100nm sobre un punto de la muestra. Es necesario tener un sistema de alto vacío que permita al electrón viajar sin ser dispersado. Además, la plataforma de la muestra, las bobinas de escaneo de haz, el sistema de detección de señal y el de procesamiento proporcionan una imagen en tiempo real de la superficie de la muestra. La configuración básica de un equipo SEM se muestra en la Figura 16 [49].

¹⁷ Los electrones secundarios son producidos a partir de la ionización de una muestra. Estos salen desprendidos debido a la interacción de la muestra con un haz primario.

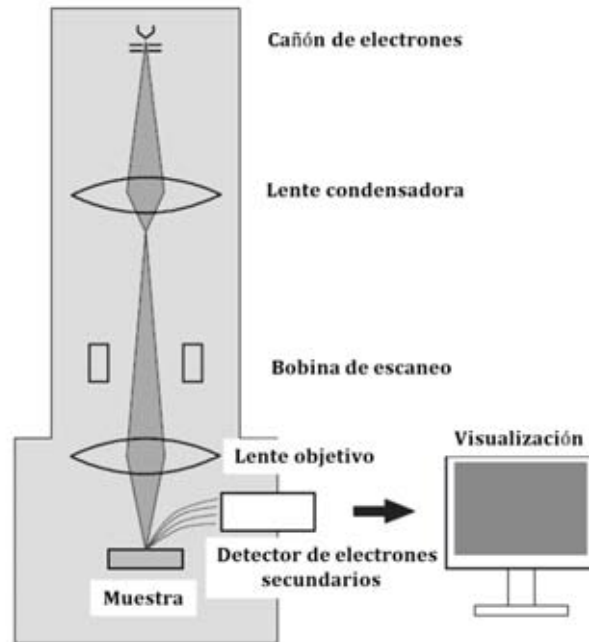


Figura 16. Configuración básica de microscopio electrónico de barrido (MEB). Imagen modificada de [48]

Las interacciones de los electrones del haz en la muestra son de dos tipos: elásticas e inelásticas.

En las interacciones elásticas los electrones casi no pierden energía (tienen energías mayores a 50eV) y son retrodispersados a distintos ángulos. Los materiales que tienen un número atómico mayor presentan más electrones retrodispersados por lo que su detección proporciona tanto información topológica como información de la composición de la muestra. Sin embargo, la resolución de las imágenes creadas por retrodispersión es de $1\mu\text{m}$. [49]

Las interacciones inelásticas dependen de la excitación de la muestra y de la energía de amarre de los electrones en el átomo. Dichas interacciones producen distintos efectos entre los que se encuentran: producción de electrones secundarios, producción de rayos X característicos, producción de electrones Auger y catodoluminiscencia. En la Figura 17 a) se observa la información que se puede obtener de las distintas zonas de la muestra dependiendo del tipo de señal. En la Figura 17 b) se observa el número de electrones emitidos respecto a su energía, se hace una distinción entre los tipos de electrones obtenidos.

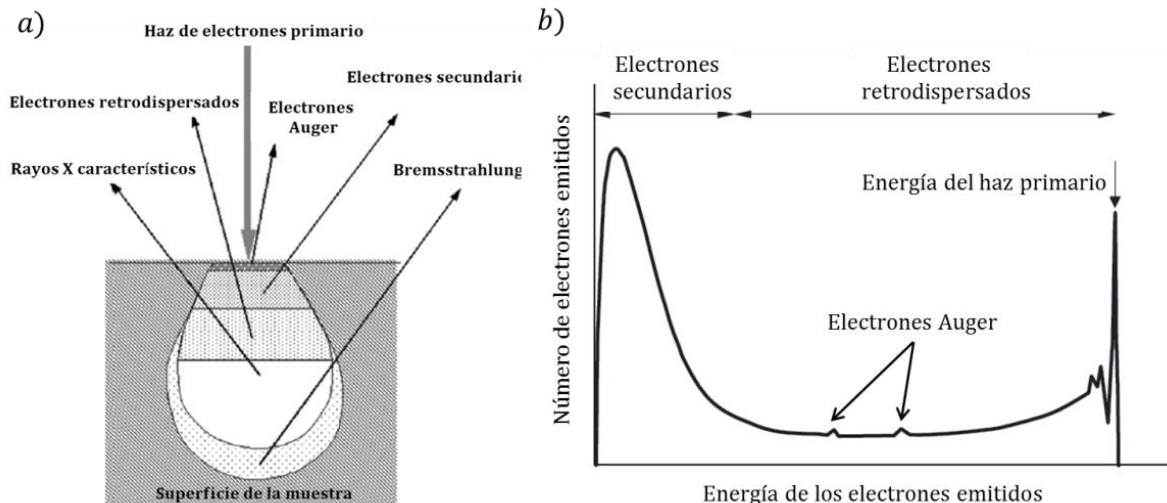


Figura 17. a) Origen de señales debido al haz primario incidente a la muestra. Cada señal proporciona información de la muestra a distintas profundidades. b) Energía y número de electrones emitidos por la muestra debido al haz primario. Imágenes modificadas de [48, 49]

Los electrones secundarios son producidos cuando el haz de electrones ioniza la superficie de la muestra. Los electrones salen de los átomos con energías bajas y son detectados con energías menores a los 50eV. Las zonas de la muestra con un mayor ángulo de inclinación dan una mejor emisión de electrones secundarios. Es por esto que los electrones secundarios dan información de la topografía y proporcionan una resolución de 10nm o mejor. [49]

La detección de los rayos X característicos es una técnica micro analítica que da información química de la muestra. Los rayos X son emitidos cuando un electrón de una capa interna es sacado del átomo debido a una colisión. Un electrón de una capa externa cae en el orbital vacío para restablecer la carga después del evento ionizante emitiendo así un rayo X regresando al átomo a su estado base. También existe una emisión de rayos X debido al fenómeno de desaceleración de electrones llamado Bremsstrahlung el cual produce un continuo de frecuencias de rayos X.[49]

Los electrones Auger ocurren cuando un electrón de una capa interna del átomo es arrancado. Otro electrón de una capa superior toma su lugar y la diferencia de energía es llevada por un electrón de una de las capas externas. La energía de dicho electrón es característica y proporcionan información química de la muestra. [49]

El fenómeno de la catodoluminiscencia ocurre debido a las recombinaciones de los electrones en los átomos de la muestra debido a la energía absorbida del haz incidente. Dichas recombinaciones liberan energía en forma de fotones de distinta longitud de onda: infrarrojo, visible, ultravioleta. [49]

A continuación, se hace una descripción de los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido Figura 16:

Los cañones de electrones deben proporcionar una alta corriente, un haz delgado, energía ajustable y tener una pequeña dispersión energética. Actualmente se usan cañones de dos tipos: termoiónicos¹⁸ y de emisión de campo.

Se utilizan lentes magnéticas¹⁹ para enfocar el haz de electrones en el microscopio. Se tienen dos tipos de lentes: condensadoras y objetivo. Las lentes condensadoras coliman

¹⁸ Entre los cañones de electrones termoiónicas podemos encontrar a los de filamento de tungsteno y a los de filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6).

¹⁹ Las lentes magnéticas tienen una menor aberración respecto a las lentes eléctricas.

y hacen converger al haz en un flujo paralelo. Las lentes objetivo enfocan el rayo electrónico en un punto de la superficie de la muestra, también reducen el diámetro del haz para mejorar la resolución de la imagen.

Las rendijas ayudan a excluir a los electrones dispersados y controlan las aberraciones esféricas. Mejoran el campo de profundidad, disminuyen la corriente, cambian la forma y el borde del haz.

La plataforma de la muestra permite el movimiento a lo largo de los ejes x, y, z de la muestra. El movimiento en el eje z cambia la resolución de la imagen mientras que en el eje x, y permite seleccionar el campo de visión. El sistema de escaneo consta de bobinas que desvía al haz a lo largo de la muestra para hacer un barrido de su superficie. La magnificación de la imagen de la muestra dependerá de la razón entre la longitud de escaneo y la longitud de la imagen producida [48, 49].

Se utilizan distintos tipos de detectores en la microscopía electrónica de barrido: se usan detectores de estado sólido para los electrones retrodispersados, detectores Everhart-Thornley para electrones secundarios y retrodispersados, fotomultiplicadores para fotones de la catodoluminiscencia, espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) y espectrómetro de longitud de onda de rayos X (WDS por sus siglas en inglés) [49].

El detector Everhart-Thornley usado para la detección de electrones secundarios consta de un centellador que convierte los electrones captados en fotones, una guía de onda que dirige los fotones producidos hasta un fotomultiplicador cuya señal es llevada a un amplificador y de ahí es procesada para luego ser desplegada en una computadora. El centellador se encuentra a un potencial positivo de 10kV para atraer a los electrones. Un acumulador frente al centellador ayuda a capturar electrones y a elegir el número de electrones capturados al cambiar el voltaje entre -50 y 300V como se observa en la Figura 18 [48].

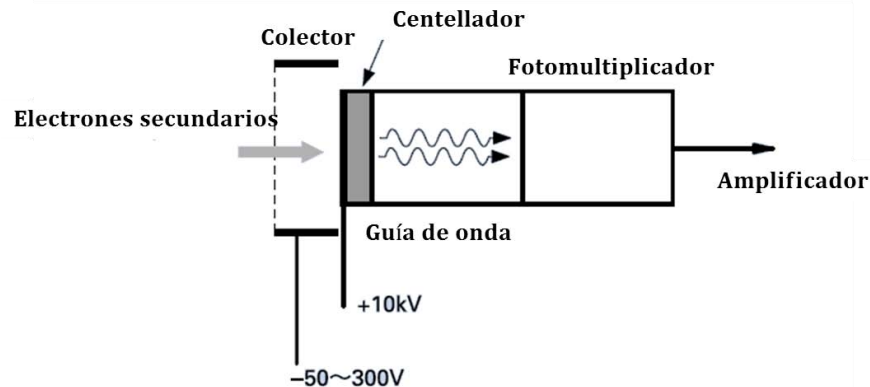


Figura 18. Configuración del detector de electrones secundarios Everhart-Thornley. Imagen modificada de [48].

Por último, el sistema de vacío es importante ya que tanto el sistema opto-electrónico como la cámara de la muestra deben estar a un vacío mínimo entre 10^{-6} - 10^{-7} Torr. Para los cuales se puede usar una bomba de difusión en conjunto con una bomba mecánica. Algunos de los cañones de electrones necesitan de vacíos menores (10^{-9} - 10^{-10} Torr para filamento de hexaboruro de lantano y 10^{-9} - 10^{-10} Torr para cañón por emisión de campo).

3.3.3 Conductividad eléctrica

Materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Los materiales pueden tener una amplia variedad de valores de resistividad desde los conductores con valores del orden de $10^{-8} \Omega\text{m}$ hasta los aislantes con valores del orden de $10^{10} \Omega\text{m}$.

Al aplicar una diferencia de potencial V en los extremos de un material, se genera una corriente eléctrica I dentro de éste. El voltaje aplicado es proporcional a la corriente generada de forma que:

$$V = RI$$

Se define como resistencia R (unidad ohm Ω) a la razón entre voltaje y corriente, es decir:

$$R = \frac{V}{I}$$

Un caso particular de dicha relación entre la corriente y el voltaje aplicado ocurre cuando la resistencia de un material es constante en un rango amplio de voltajes. A este caso se le llama la Ley de Ohm, nombrada así por Georg Simon Ohm (1787-1854). A los materiales que cumplen dicha ley se les llama Óhmicos [50].

La resistividad ρ (unidad ohm-metro Ωm) es una propiedad intrínseca de un material la cual depende de las propiedades que este tenga y de su temperatura. Una cantidad complementaria es la conductividad σ , la cual está definida como el inverso de la resistividad, es decir $\sigma = 1/\rho$ [50].

La resistividad de un material puede obtenerse en términos del potencial aplicado, la corriente medida y las dimensiones que éste tenga. Si se tiene una muestra con sección transversal uniforme A y largo L a la que se le aplica una diferencia de potencial V en sus extremos y se le mide una corriente I [50]. La resistividad estará dada por:

$$\rho = \frac{VA}{IL} = \frac{RA}{L}$$

Definiendo a la densidad de corriente $J = I/A$ y al campo eléctrico como $E = V/L$ podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$\rho = \frac{E}{J}$$

De forma que la ley de Ohm se puede reescribir como:

$$E = J\rho$$

Para poder explicar la diferencia entre los distintos tipos de materiales según su conductividad eléctrica, es importante tener en cuenta a la teoría de bandas desarrolladas a partir de dos enfoques distintos.

El primero de ellos toma en cuenta el efecto de los niveles de energía permitidos de los átomos al acercarse entre sí. Al tomar en cuenta las aproximaciones para resolver a la molécula de hidrógeno H_2 se obtiene como resultado un desdoblamiento en los niveles de energía. Los niveles de energía producidos serán iguales al número de átomos presentes. Si se toman N átomos en un material, habrá un desdoblamiento de N niveles energéticos. Dichos niveles se encontrarán juntos entre sí. Notando que 1 mol de un elemento tiene 10^{23} átomos. Se tendrá un desdoblamiento tal que los niveles formen aproximadamente un continuo como se aprecia en la Figura 19 a). A dicho continuo de energías se le denomina banda. Entre cada banda puede existir una banda prohibida de energías no permitidas, esto forma una brecha de energía entre bandas [51, 52].

El segundo enfoque toma en cuenta la periodicidad de la red de un cristal. A través de la solución de la ecuación de Schrödinger para una red cristalina con un potencial

periódico se tiene que para ciertos números de onda de la función de onda electrónica habrá niveles energéticos permitidos. Además en dicha solución aparecen brechas de energías prohibidas al igual que con el primer enfoque producto de las dispersiones de las funciones de onda electrónicas en la red como se observa en la Figura 19 b) [52].

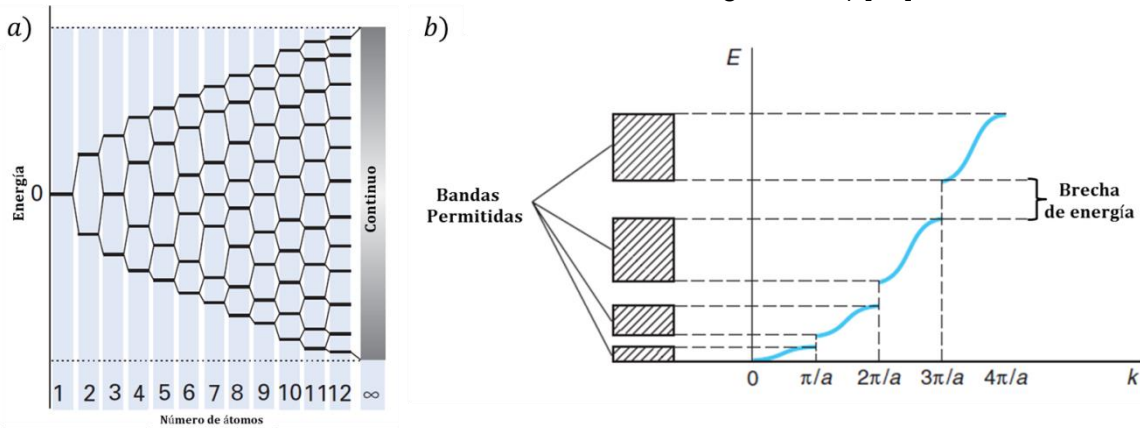


Figura 19 .a) Desdoblamiento de niveles de energía debido a la formación de moléculas por el acercamiento de átomos. Imagen modificada de [53] b) Bandas de energías permitidas y prohibidas para un cristal unidimensional por el modelo Kronig-Penney. Imagen modificada de [52].

Los electrones de valencia de un material son aquellos que se encuentran en el último nivel de energía del átomo y son aquellos que participan en la conducción eléctrica del material. Cada nivel energético puede tener hasta dos electrones. Cuando la temperatura es de 0K los electrones llenan los niveles de energía en forma ordenada desde los niveles más bajos hasta los más altos posibles. El nivel de Fermi se define como el nivel energético de mayor energía ocupado por los electrones a 0K. La banda que contiene a los electrones de valencia se le llama banda de valencia mientras que la siguiente banda energética se le llama banda de conducción. A continuación definiremos las propiedades de conductores, aislantes y semiconductores en términos de dichas bandas [51, 52].

Conductores

Un conductor es un sólido cuya banda de valencia está parcialmente llena o cuya banda de conducción se traslapa con su banda de valencia como se observa en las Figura 20 a) b). Existen casos donde la banda de conducción se traslapa con la de valencia en menor medida lo que limita el número de estados vacíos a los que los electrones pueden dirigirse, a estos materiales se les llama semimetales.

Al aplicar una diferencia de potencial, los electrones pueden tomar energía adicional para pasarse a nuevos niveles energéticos dicha energía se transforma en cinética. Como consecuencia de esto se produce una deriva de electrones y por lo tanto una corriente eléctrica. Al aumentar la temperatura de un conductor su resistividad aumentará [51, 52].

Aislantes

Un aislante consiste de un sólido cuya banda de valencia está llena y la brecha de energía entre la banda de valencia y la de conducción es mayor a 2eV como se aprecia en la Figura 20 c).

Al aplicar un campo eléctrico en el material, si éste no es lo suficientemente grande como para que los electrones ganen suficiente energía para cruzar la brecha de energía, no habrá una buena conducción. Si se aplica un campo eléctrico lo suficientemente fuerte, los electrones se excitan hacia la banda de conducción, causando que el material conduzca,

esto es llamado rompimiento dieléctrico. Al aumentar la temperatura de un aislante su resistividad disminuirá ya que se aumenta la energía térmica de los electrones lo que facilita su desplazamiento hacia la banda de conducción [51, 52].

Semiconductores

Si la brecha entre una banda de valencia llena y una de conducción es menor a 2eV entonces se tiene un semiconductor véase la Figura 20 d). Para brechas pequeñas a temperaturas normales algunos electrones pueden saltar a la banda de conducción por excitaciones térmicas. El movimiento de un electrón hacia la banda de conducción deja un espacio vacío llamado agujero. La corriente eléctrica en un semiconductor es resultado del movimiento de los agujeros en dirección del campo eléctrico y del movimiento de los electrones en el sentido contrario. Al aumentar la temperatura de un semiconductor, al igual que un aislante, su resistividad disminuirá debido al aumento de la energía térmica.

Los semiconductores pueden ser dopados con impurezas cambiando así sus propiedades eléctricas. Hay dos tipos de impurezas: las aceptoras y las donadoras. Las aceptoras agregan electrones a la banda de valencia mientras que las donadoras agregan agujeros a la red. [51, 52]

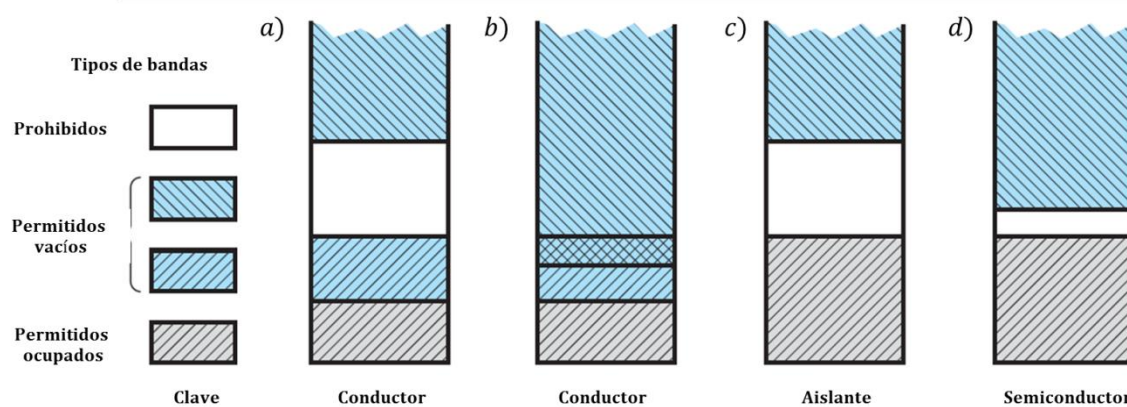


Figura 20. Tipos de materiales según sus bandas electrónicas. a) Conductor cuya banda de valencia se encuentra parcialmente ocupada. b) Conductor cuya banda de valencia se encuentra traslapada con su banda de conducción. c) Aislante cuya brecha de energía es mayor a 2eV. d) Semiconductor cuya brecha de energía es menor a 2 eV. Imagen modificada de [52].

Modelos de conductividad

Se ha tratado de explicar el origen de la conductividad de un metal en términos de características intrínsecas. En 1900 Paul Drude propuso un modelo clásico para obtener la conductividad de un material. El hizo las siguientes suposiciones clásicas:

- Los electrones de valencia de los átomos del metal no se encuentran ligados, éstos forman un gas. A los electrones de valencia se les llama electrones de conducción.
- Los electrones no tienen interacciones electrostáticas con otros electrones (aproximación del electrón independiente).
- Los electrones no tienen interacciones electrostáticas con los iones (aproximación del electrón libre). Sin embargo, se mantienen dentro del metal debido a ellos.
- Los electrones únicamente interactúan por choques inelásticos con los iones.
- Los electrones están en equilibrio térmico a través de los choques inelásticos siguiendo una distribución de velocidades clásica de Maxwell-Boltzmann.

El modelo de Drude predice la ley de Ohm junto con un estimado de la resistencia. También da una explicación del efecto Hall, la magnetorresistencia, la conductividad de la corriente alterna en metales, la conductividad térmica y la ley Wiedemann-Franz donde la razón entre la conductividad térmica y la eléctrica es constante en todos los metales y es sólo función de la temperatura. Sin embargo, los valores predichos para algunos materiales no concordaban con los valores experimentales, la dependencia de la conductividad respecto a la temperatura era incorrecta.

Para corregir las fallas del modelo, fue necesario tomar en cuenta las consideraciones de la mecánica cuántica. Al sustituir la estadística clásica de Boltzmann por la estadística cuántica de Fermi-Dirac y tomando en cuenta las dispersiones de las ondas electrónicas debido a las imperfecciones del cristal se obtienen mejores predicciones. A través del tratamiento cuántico se encuentra la dependencia correcta de la conductividad respecto a la temperatura y se predicen los valores de conductividad de los materiales [51, 52, 54].

Métodos de medición para conductividad

La medición de la resistencia y resistividad de los materiales es muy importante en la caracterización de los materiales ya que proporciona ciertos parámetros esenciales en el desarrollo de dispositivos electrónicos [55]. Existen varios métodos útiles para la medición de la resistividad de los materiales cada uno con sus usos dependiendo de la muestra que se desea medir.

El método de las dos puntas es utilizado para muestras con una alta resistencia ($>1\text{k}\Omega$) ya que el resultado de las mediciones incluye a los valores de las resistencias de contacto entre la muestra y el dispositivo. El método de las cuatro puntas evita este problema por lo que es utilizado para mediciones de resistencias menores a $1\text{k}\Omega$. Por último, el método de Van der Pauw es ideal para muestras con un contorno arbitrario a diferencia del método de las dos y cuatro puntas donde la geometría es importante. En este método también es importante tener muestras homogéneamente delgadas y sin agujeros.

Debido a las características de nuestras muestras (pueden ser cortadas en tiras y son de resistencias altas y bajas) se decidió utilizar los métodos de las dos y cuatro puntas para las mediciones de conductividad. A continuación, se describen el método de las dos y de las cuatro puntas utilizados en la presente tesis.

Método de las dos puntas

Para realizar mediciones de resistencia de un material se puede usar el método de las dos puntas. En dicho método se conectan dos electrodos a la muestra que se desea estudiar. Se pueden realizar mediciones a corriente o voltaje constante.

Las mediciones de corriente constante permiten medir resistencias de hasta $10^{12}\Omega$ [56]. Se hace fluir una corriente a través de la resistencia desconocida mientras se mide la caída de potencial a través de ella, véase la Figura 21 a).

Debido a que la resistencia de los materiales aislantes presenta una dependencia respecto al voltaje aplicado. Resulta útil usar mediciones de voltaje constante para identificar dicha dependencia y encontrar así un coeficiente de voltaje de la resistencia. Se aplica una diferencia de potencial en los electrodos de los extremos mientras se mide la corriente generada en el material. Las corrientes dentro del material son muy pequeñas por lo que es necesario contar con un instrumento de medición lo suficientemente preciso y tomar en consideración todas las medidas necesarias para evitar corrientes espurias. En la

Figura 21 b) se puede observar la configuración básica de las mediciones de resistencia a voltaje constante.

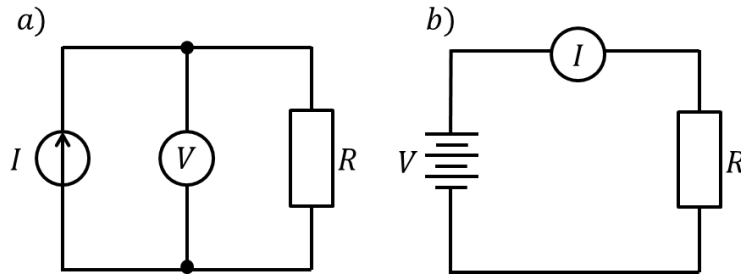


Figura 21. Mediciones de resistencia, método de dos puntas. a) Medición de resistencia a corriente constante. b) Medición de resistencia a voltaje constante.

En la Figura 22 a) se hace un análisis más minucioso de las resistencias presentes al emplear el método de las dos puntas para un material. Se toman en cuenta las resistencias debido a los cables R_{cable} y las resistencias debido a los contactos R_{cont} . La resistencia total medida R_T está dada por:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_{cable} + 2R_{cont} + R$$

De forma que el voltaje medido no corresponderá únicamente a la caída de potencial en la muestra, sino que también estarán presentes las ocasionadas por los cables y contactos. Las resistencias de los cables varían entre $1\text{m}\Omega$ y $10\text{m}\Omega$ por lo que es difícil tener mediciones precisas para muestras con resistencias menores al intervalo de 10 a 100Ω [56]. Es por esto que el método resulta útil para materiales de alta resistencia donde tanto cables como contactos tengan contribuciones despreciables [57].

Para realizar mediciones de materiales de baja resistencia resultará más conveniente utilizar el método de las cuatro puntas el cual será descrito en la siguiente sección.

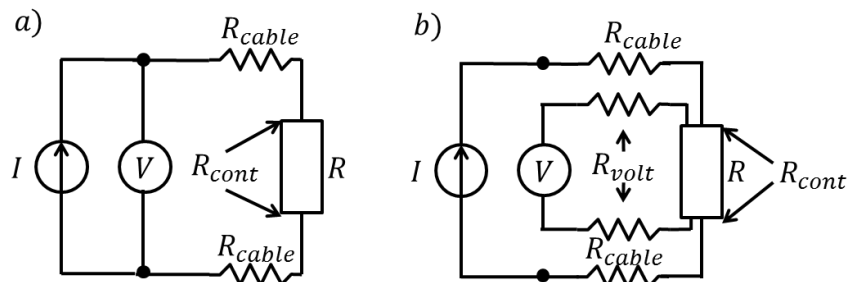


Figura 22. Comparación entre métodos de medición para obtención de resistencia. a) Método de las dos puntas. b) Método de las cuatro puntas.

Método de las cuatro puntas

En el método de las cuatro puntas la corriente de prueba es inyectada en la muestra por un par de electrodos. Se mide la diferencia de potencial usando un voltímetro conectado directamente a la muestra véase la Figura 22 b). La ventaja de dicho método es la alta impedancia presente en el voltímetro alrededor de $10^{12}\Omega$ o mayor la cual permite medir la diferencia de potencial real en la muestra sin tener corrientes parásitas [56].

Se pueden derivar varios casos para ciertas configuraciones de los electrodos con el fin de obtener el valor real de la resistividad de la muestra. A continuación, se hace el análisis de una configuración específica la cual fue utilizada para la presente tesis.

Tómese el caso de electrodos en forma de línea a lo largo de una muestra homogénea e isotrópica cuyo ancho es w , su espesor es t , largo infinito y aislada como en las Figura 23 a) b). Se usará la configuración de cuatro puntas separadas por una misma distancia s mostrada en la Figura 23 c), donde los electrodos 1,4 inyectan y extraen una corriente I respectivamente mientras que las puntas 2,3 miden los voltajes V_2 y V_3 .

Supóngase que se cumple $t \ll s$ en cuyo caso se puede pensar que la corriente se distribuye de forma uniforme a lo largo del material como se muestra en la Figura 23 c). De forma que la densidad de corriente J en el material estará dada por:

$$J = \frac{I}{2wt}$$

Usando la relación de la ley de Ohm local $E = J\rho$ y el gradiente del potencial eléctrico $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$. Por la simetría del problema se tiene:

$$E = J\rho = -\frac{dV}{dx} = \frac{I\rho}{2wt}$$

Donde x es la distancia respecto a una de las puntas donde se inyecta o extrae corriente. Integrando la ecuación anterior respecto a x :

$$\int_0^V dV = -\frac{I\rho}{wt} \int_0^d dx = -\frac{I\rho d}{wt}$$

El valor d corresponde a la distancia respecto a uno de los electrodos. De modo que el voltaje medido por el electrodo 2 V_2 estará formado por las contribuciones de corriente del electrodo 1 V_{21} (corriente positiva) y por el electrodo 4 V_{24} (corriente negativa). De modo que:

$$V_{21} = -\frac{I\rho s}{2wt}$$

$$V_{24} = \frac{I\rho s}{wt}$$

$$\therefore V_2 = V_{21} + V_{24} = -\frac{I\rho s}{2wt} + \frac{I\rho s}{wt} = \frac{I\rho s}{2wt}$$

Se obtiene de forma análoga el voltaje medido por el electrodo 3.

$$V_3 = -\frac{I\rho s}{wt} + \frac{I\rho s}{2wt} = -\frac{I\rho s}{2wt}$$

La diferencia de potencial está dada por $V = V_2 - V_3$ y por consiguiente la resistividad.

$$V = \frac{I\rho s}{wt} \rightarrow \rho = \frac{V}{I} \left(\frac{wt}{s} \right) = \frac{wtR}{s}$$

Donde R corresponde a la resistencia medida del material según la ley de Ohm $R = V/I$.

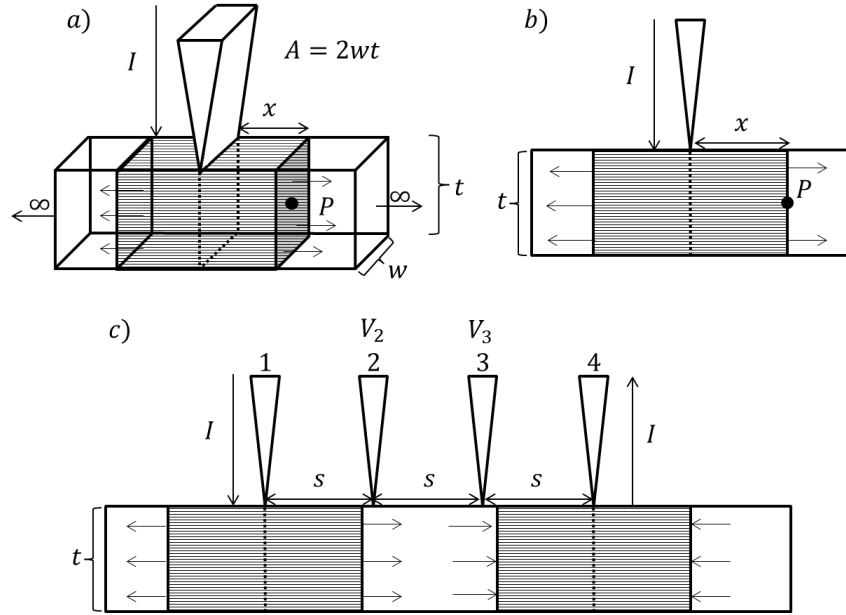


Figura 23. a) Inyección de corriente en una superficie con $t \ll s$. La corriente se transmite en forma plana y uniforme en el material. Vista en perspectiva. b) Vista lateral c) Sistema de cuatro puntas. Las puntas 1 y 2 inyectan y extraen corriente respectivamente mientras que las puntas 2 y 3 miden el voltaje.

Los materiales reales no son semi-infinitos en tamaño por lo que las derivaciones obtenidas deben tener un factor de corrección para tomar en cuenta la posición de los electrodos, anisotropía, temperatura y geometría de la muestra. Dicho factor de corrección F puede ser expresado como un producto de factores que toman en cuenta características específicas del material. Es decir:

$$F = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3$$

Donde F_1 corrige aspectos relacionados con el espesor del material, F_2 corrige la alineación de los electrodos y F_3 hace correcciones debido al ancho del material [57]. Existen varios métodos para su cálculo: Método de imágenes, mapeo conforme, soluciones de la ecuación de Laplace, expansión por serie de Euler-Maclaurin y por el método de elementos finitos [55].

Para el caso de los electrodos lineales en la muestra se tiene que el valor real de la resistividad está dado por la ecuación:

$$\rho = F \frac{wtR}{s}$$

Zimney E.J. et al. [58] realizaron un análisis del factor de corrección por el método de elementos finitos para el caso de las cuatro puntas. Se hicieron las suposiciones de un material isotrópico, homogéneo, con una relación I-V lineal y una distribución uniforme de carga.

En el modelo estudiado se tiene un material cuyo ancho es w , espesor t y largo L . Se le inyecta y extrae una corriente I en los electrodos 1,4 respectivamente mientras se mide la diferencia de potencial V entre los electrodos 2,3. La separación entre electrodos está dada por s y el tamaño de los electrodos corresponde a Δ como se observa en la Figura 24. Dicho modelo corresponde al derivado anteriormente por lo que cumplirá la ecuación obtenida para la resistividad.

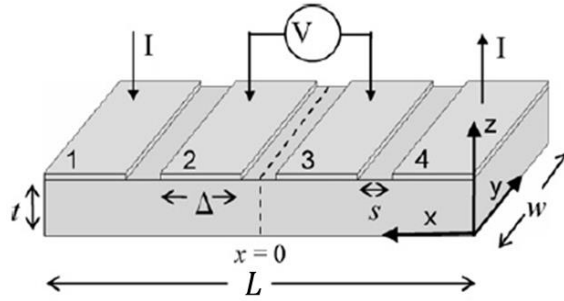


Figura 24. Método de cuatro puntas para electrodos en forma de prisma rectangular. Imagen tomada de [58].

Definiendo la razón entre la resistencia medida R y la resistencia de contacto R_{cont} como $\alpha = R_{cont}/R$ y la razón de espesor efectivo como $TR_{ef} = t/s$. Se observa que el factor de corrección es una función del tamaño de la razón Δ/s , α y TR_{ef} en la Figura 25. Se obtienen las siguientes conclusiones.

1. El factor de corrección es una función de la razón Δ/s , α y TR_{ef} .
2. El factor de corrección es menor en el caso $\alpha \gg 1$ respecto al caso $\alpha = 0$. Es decir, disminuye al aumentar la resistencia de contacto.
3. El factor de corrección disminuye al aumentar TR_{ef} .
4. La razón Δ/s determina la forma en que disminuye el factor de corrección. Para valores bajos tiende a mantenerse cerca del 1 antes de disminuir respecto a TR_{ef} .
5. El modelo concuerda con resultado analítico para $\alpha \gg 1$.

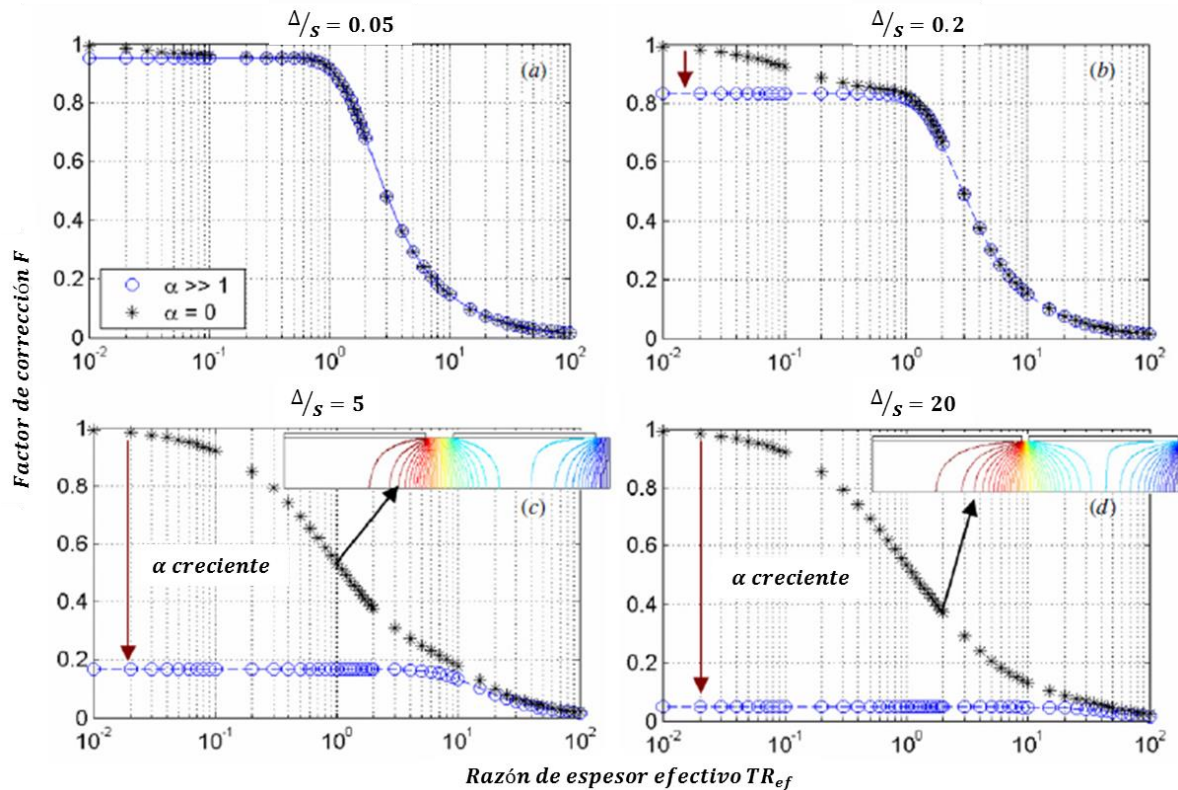


Figura 25. Gráficas de factor de corrección F vs. TR_{ef} . La línea azul representa el valor analítico obtenido para $\alpha \gg 1$. En las gráficas inferiores se aprecian las líneas equipotenciales en la simulación del material con líneas de colores. Imagen modificada de [58].

Por lo que a partir de los resultados de [58] se diseñó un dispositivo experimental que tomase en cuenta los factores de corrección respecto a la geometría de las muestras que se planeaba medir.

4. Antecedentes

La fabricación de papel de óxido de grafeno es un procedimiento novedoso para el grupo del laboratorio de bionanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET). Para su obtención se decidió utilizar la técnica desarrollada por Chen H. et al. [18] a través de la filtración de una disolución acuosa de óxido de grafeno. Dicho método es de gran sencillez y no solo permite la fabricación de papel a partir de óxido de grafeno prístino, sino que también permite la fabricación de papeles funcionalizados. Se puede comparar esta metodología respecto a la ideada por Huang J.Q. et al. donde se fabrica el papel a través del secado de una disolución acuosa a 80°C por 40 minutos formando una película delgada la cual es secada nuevamente a 80°C por 8 horas más[59]. El método de Chen H. resulta ser más eficiente en términos de energía y tiempo, por lo que se decidió implementar para el presente trabajo.

La idea de la funcionalización con los complejos macrocíclicos surge a partir del trabajo de E.V. Basiuk et al. [39] donde se produjo un complejo de alto espín a través de la coordinación entre Nitetb y el ácido 2,5-piridindicarboxílico. Dicho procedimiento se puede trasladar al sistema del óxido de grafeno debido a su alto contenido de grupos oxigenados en su estructura. Se pueden mencionar otros trabajos de funcionalización a través de enlaces de coordinación como son los descritos en [60–62] .

A través de las técnicas desarrolladas en el laboratorio de bionanotecnología del CCADET y descritas en la tesis de licenciatura del alumno de la carrera de física Edgar Abarca Morales [1] se ha conseguido idear la metodología necesaria para la producción de papel de nanotubos de carbono. Como ya se ha mencionado anteriormente el trabajo de producción y funcionalización de buckypaper puede ser encontrado tanto en la tesis [1] como en el artículo [2] donde se encuentran resultados de este trabajo.

El proceso de modificación química utilizado surge a partir de la búsqueda de métodos ecológicamente amigables. El grupo de investigación del laboratorio de bionanotecnología del CCADET desarrolló un método de funcionalización covalente por medio de aminas libre de solventes para fullerenos, nanodiamante y nanotubos de carbono [41]. Dicho método está basado en reacciones térmicamente activadas con compuestos estables y volátiles a 150-200°C a presión reducida. Existen otros trabajos donde se realiza una funcionalización ecológicamente amigable por distintos métodos sobre diversos nanomateriales de carbono los cuales están descritos en [29].

A través de los resultados obtenidos por el grupo de investigación, se han podido trazar objetivos para el desarrollo de nuevos materiales para la presente tesis y que abren el camino para nuevos proyectos en el futuro.

5. Objetivos

5.1 General

- Obtener de óxido de grafeno prístino y modificado (técnicas de funcionalización química). Estudiar a través de técnicas espectroscópicas, microscópicas y mediciones eléctricas las propiedades de nanomateriales de carbono en forma de papel y los cambios que presentan al agregar nuevos grupos químicos en el llamado proceso de funcionalización.

5.2 Específicos

- Desarrollo de una metodología de obtención de papel prístino de óxido de grafeno.
- Obtención del papel de óxido de grafeno modificado a través de funcionalización química con poliaminas macrocíclicas.
- Fabricación de muestras de papel a partir de nanotubos de carbono prístinos y funcionalizado con aminas.
- Impregnación del papel de nanotubos de carbono con aminas para hacer comparación con materiales funcionalizados químicamente.
- Caracterización de las propiedades espectroscópicas de los materiales usando espectroscopia Raman e infrarroja.
- Estudio de morfología de las muestras obtenidas y determinación de dimensiones de la sección transversal de los materiales de papel a través de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Diseño e implementación de dispositivo para mediciones de conductividad eléctrica de nanomateriales de carbono en forma papel por medio del método de las cuatro y dos puntas.
- Medición de propiedades de conductividad de nanomateriales de carbono en forma de papel, formados con óxido de grafeno y nanotubos de carbono para determinar sus características eléctricas.

6. Sección experimental

6.1 Obtención de papel de óxido de grafeno prístino y funcionalizado

Para preparar el papel a partir del óxido de grafeno (prístino) se utilizó el método de filtración al vacío.

1. Se dispersaron 100 mg de óxido de grafeno²⁰ en 10mL de etanol y 6mL de agua destilada en un vial de 20mL.
2. Se calentó la dispersión a 60°C en una parrilla por 5 horas. Una vez transcurrido ese tiempo se dejó reposar por 24 horas para luego realizar la filtración a través del sistema adecuado. Ver Figura 26.²¹
3. Se vertió la dispersión en el embudo y se encendió la bomba mecánica Rocker 600 obteniendo vacío con presión de 235Torr.
4. Una vez filtrada la dispersión se removió el filtro del embudo el cual se dejó secar en un desecador al vacío entre 24 y 48 horas.
5. Se desprendió el papel de óxido de grafeno formado sobre el filtro con sumo cuidado con ayuda de pinzas de metal.

Papel de óxido de grafeno funcionalizado

Para fabricar el papel funcionalizado con macrociclos se utilizó un procedimiento similar al anterior.

1. Se dispersaron 10mg del macrociclo junto con 100mg de óxido de grafeno en 10mL de etanol y 6mL de agua.
2. Se subió el pH de la dispersión hasta 12 usando una disolución de hidróxido de amonio (NH₄OH) al 29%.
3. Se calentó la dispersión a 60°C por 5 horas y se dejó reposar por 24 horas.
4. Una vez pasado este tiempo se usó nuevamente al hidróxido de amonio para subir el pH a 12 antes de filtrar.
5. Por último, se empleó el mismo procedimiento de filtración y secado utilizado para el papel de óxido de grafeno prístino.

Muestra control de óxido de grafeno

Se realizó una muestra control de papel de óxido de grafeno para cerciorarse que los cambios en conductividad no fuesen producto del medio básico de reacción. A diferencia del papel de óxido de grafeno prístino, ésta muestra se sometió a la disolución de hidróxido de amonio utilizada en la funcionalización con los macrociclos.

1. 100mg de óxido de grafeno fueron dispersados en 10mL de etano y 6mL de agua destilada en un vial de 20mL.
2. Se le subió el pH a la dispersión hasta 12 por medio de la disolución de hidróxido de amonio (NH₄OH) al 29%

²⁰ Marca Cheap Tubes, 0.7-1.2nm de espesor, dimensiones en X,Y de 300-800nm con pureza >99wt%.

²¹ Se empleó un papel filtro cuantitativo, endurecido y sin cenizas marca Whatman grado 540 con 8µm del tamaño de poro colocado sobre un embudo Buchner de 43mm de diámetro.

3. Se utilizó el mismo procedimiento de filtración para la obtención del papel.

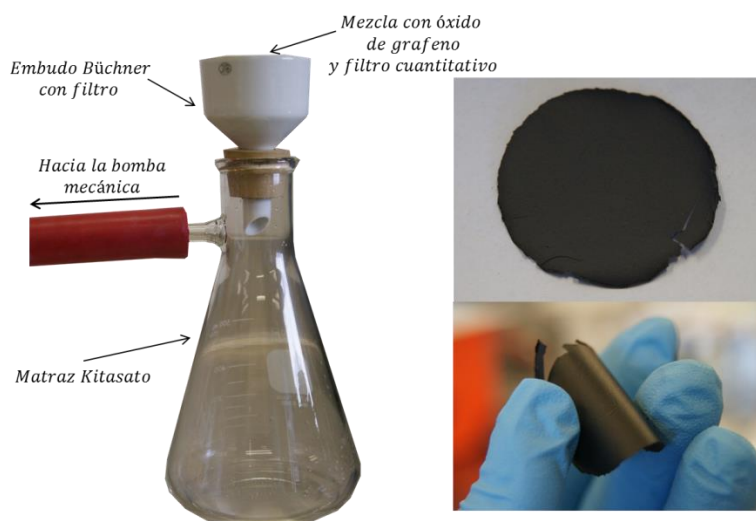


Figura 26. Sistema de filtrado para la producción de papel de óxido de grafeno. Papel producido tras filtración y desprendimiento del filtro. Prueba cualitativa de resistencia mecánica.

Es importante hacer notar que la funcionalización de buckypaper fue realizada después de producir el papel. En cambio, para el óxido de grafeno, la fabricación del papel y la funcionalización eran llevados a cabo in situ.

6.2 Fabricación de papel de nanotubos de carbono

Para la fabricación del papel de nanotubos de carbono se utilizó la metodología desarrollada por el grupo del laboratorio de bionanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET). Ésta se encuentra descrita en la tesis de licenciatura del alumno Edgar Abarca Morales [1] y en el artículo “*Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines*” donde participé como colaborador [2].

6.3 Funcionalización e impregnación de papel de nanotubos de carbono

Para realizar las mediciones de conductividad del papel de nanotubos de carbono obtenido en este trabajo, se aplicó el sistema de funcionalización descrito en [1] con el fin de obtener el material funcionalizado en forma de tiras. Es importante hacer notar que la funcionalización de tiras de papel de nanotubos de carbono fue realizada después de producir el papel, aplicando las metodologías de funcionalización en fase de gas libre de disolvente.

Durante la reacción, en las condiciones de presión y temperatura, se produce un ambiente saturado del gas de amina que permite la reacción entre la amina y los sitios reactivos de los nanotubos: los grupos carboxilos y los defectos de los nanotubos de carbono. La temperatura utilizada resulta ser importante tanto para la activación de los grupos carboxílicos como para la vaporización de cada una de las aminas. Además, las condiciones de vacío también son importantes para la vaporización de las aminas con el fin de mantener el ambiente de saturación necesario. El procedimiento de funcionalización fue realizado para las aminas: ODA, DAN y AP. Se obtuvieron tres tiras funcionalizadas y se dejó una tira prístina como control para las pruebas. Para hacer una comparación entre las

aminas unidas por enlaces covalentes y las adsorbidas, se realizó una prueba de impregnación.

Impregnación de aminas en buckypaper

1. Se tomaron tiras de buckypaper para cada amina y se pesaron. Se realizaron disoluciones de amina en isopropanol para tener una concentración porcentual de amina depositada en las tiras de 20wt%.
2. Por medio de una micropipeta se depositó la solución gota por gota en cada tira correspondiente.
3. Las muestras se dejaron en un desecador por una noche en vacío para realizar posteriormente las pruebas de conductividad eléctrica.

6.4 Obtención de espectro infrarrojo

Para la obtención de los espectros de infrarrojo se utilizó un equipo Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet ver Figura 27 a).

1. Se tomaron 0.2mg de cada una de las muestras de papel funcionalizado y prístino de nanotubos de carbono y de óxido de grafeno.
2. Cada una de ellas se molió junto con 100mg de bromuro de potasio (KBr)²² hasta juntarlos en un polvo homogéneo.
3. Con ayuda de una pastilladora y una prensa, se fabricaron pastillas. Las pastillas fueron colocadas en el interior del equipo utilizando el soporte adecuado.
4. Se obtuvo un espectro de transmitancia respecto al número de onda con ayuda del software controlador Omnic. Posteriormente se hizo la corrección de la línea base para obtener el espectro adecuado.

6.5 Obtención de espectro Raman

Para la obtención de los espectros Raman, se utilizó un equipo Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman con un láser de longitud de onda de 532nm. Ver Figura 27 b).

1. Se cortaron pedazos de cada una de las muestras de papel funcionalizado y prístino de nanotubos de carbono y óxido de grafeno con un tamaño aproximado de 2mmX2mm. Cada uno de ellos fue pegado en un portaobjetos con ayuda de cinta doble cara.
2. La muestra se colocó en el soporte del equipo. Con ayuda de un microscopio óptico se eligió y se enfocó el área que se deseaba estudiar.

²² El KBr tiene una alta transmisión de ondas electromagnéticas en el rango de 250nm-26µm entre el UV cercano y el infrarrojo medio.

3. Con ayuda del software controlador Omnic se obtuvo el espectro regulando la potencia del láser y el número de adquisiciones para evitar daños en el material.

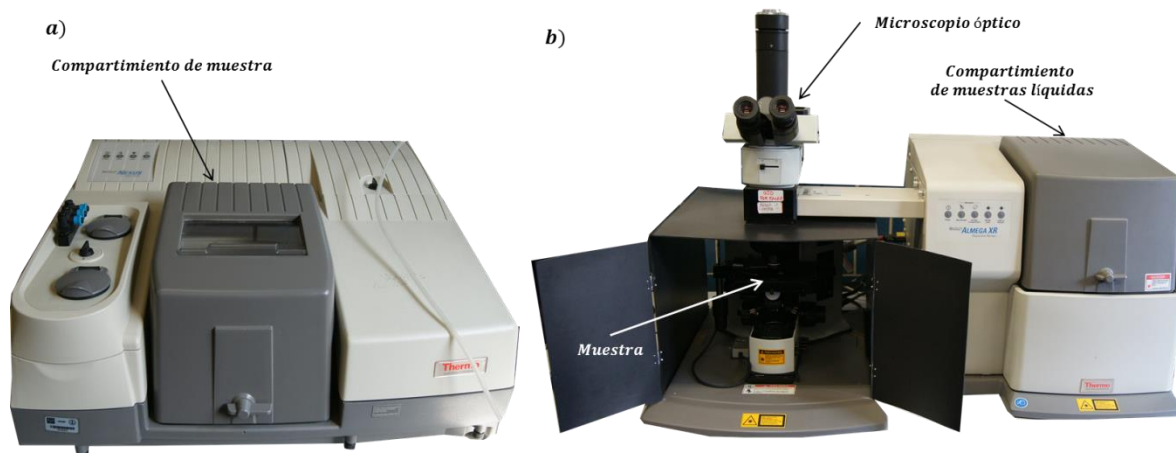


Figura 27. Dispositivos de espectroscopia empleados. a) Equipo Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet para obtención de espectro IR. b) Equipo Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman para obtención de espectro Raman.

6.6 Obtención de sección transversal por SEM

Para la obtención de imágenes del perfil de las muestras de papel se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV.

1. Se cortaron tiras de material de 1mm de ancho por 22mm de largo aproximadamente. Por medio de cinta doble cara se pegó la tira en un soporte especial para dirigir el haz de electrones al perfil de la muestra.
2. El aparato se operó a 20kV y se obtuvieron imágenes de la sección transversal y de las caras de las tiras con aumento de X100, X500, X1000.
3. Con ayuda del programa de software libre de procesamiento de imágenes, ImageJ, se procesaron las imágenes de la sección transversal para obtener el valor del espesor de las muestras de papel.

6.7 Diseño e implementación de dispositivo para determinar conductividad

Se diseñó e implementó un sistema de medición de conductividad por el método de las cuatro y de las dos puntas. Tomando en cuenta las consideraciones mencionadas en la sección 3.3.3 para el método de las cuatro puntas, se diseñó un dispositivo cuya razón entre el tamaño de los electrodos Δ y la distancia entre ellos s fuese la menor posible. Esto con el fin de contar con un factor de corrección geométrico F con valor de 1 para materiales cuyo espesor efectivo $TR_{ef} = t/s$ fuese del orden de 10^{-2} como se puede observar en la Figura 28 a). Se imprimieron electrodos de cobre por serigrafía sobre un sustrato de fibra de vidrio para crear el dispositivo de medición. El dispositivo obtenido tuvo un tamaño de electrodos $\Delta=0.25\pm 0.01$ mm una distancia entre electrodos de $s=2.80\pm 0.01$ mm con un valor correspondiente $\Delta/s=0.09\pm 0.003$ mostrado en la Figura 28 b). Se soldó un conector molex de paso 100 al circuito impreso y se hicieron las conexiones a un equipo Keithley 2601B System Source Meter por medio de un cable blindado. Ver Figura 30.

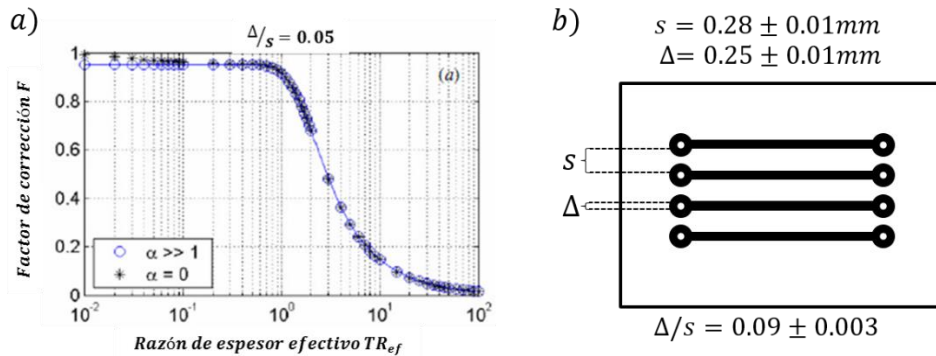


Figura 28. a) Factor de corrección geométrica para un valor $\Delta/s=0.05$ en función del espesor efectivo TR_{ef} . Se muestra una curva para contactos perfectos $\alpha = R_{cont}/R = 0$ y para contactos de alta resistencia $\alpha \gg 1$. b) Esquema de electrodos impresos.

Para determinar la conductividad de las muestras se utilizó el equipo Keithley 2601B System Source Meter el cual es una unidad de medición con fuente incluida, cuenta con diferentes modos de medición (como R, I, V, C) así como la opción de elegir entre una fuente de voltaje o de corriente. El equipo puede ser conectado a una computadora por medio de conectores tipo USB, RS232, GPIB. Mediante su software Test Script Builder, el equipo se puede programar para realizar diferentes rutinas de medición de forma automática.

Para las mediciones realizadas en esta tesis, se utilizó la fuente de corriente como alimentación y se midió el voltaje producido en los electrodos adecuados en el caso del método de las cuatro puntas. En el método de las dos puntas se utilizó la fuente de voltaje como alimentación y se midió la corriente generada en la muestra. En la Figura 29 se muestra la forma en que se conectaron los electrodos de acuerdo al método utilizado según las características conductoras de las muestras. La Figura 29 muestra los esquemas de conexiones para el método de cuatro y dos puntas respectivamente además del montaje de una muestra.

Para cada método se diseñó una rutina de medición las cuales se pueden consultar en los apéndices 10.1, 10.2 para los métodos de 4 y 2 puntas respectivamente

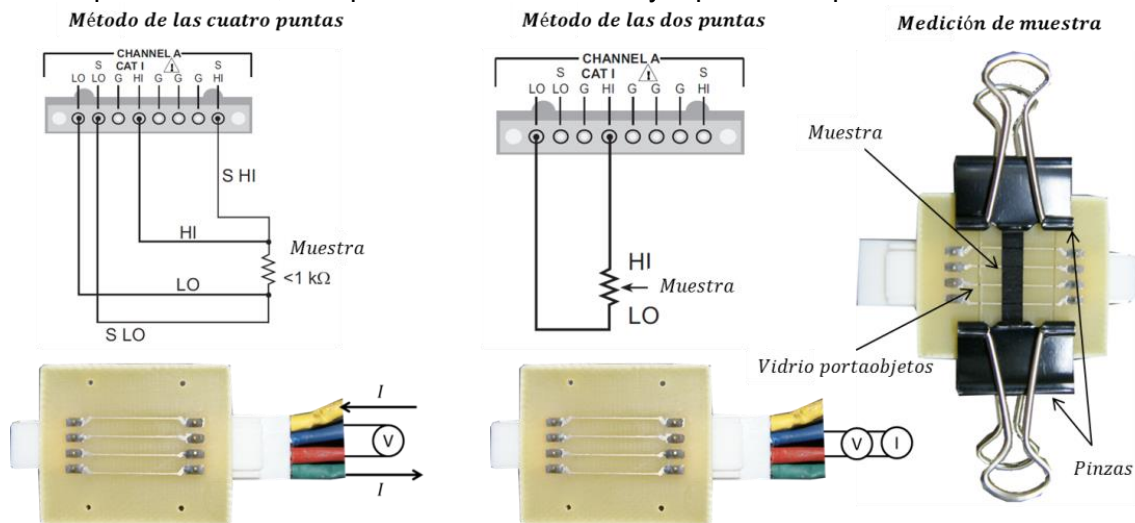


Figura 29. Conexiones para el método de las cuatro y de las dos puntas. Esquema de medición de conductividad de muestra.

6.8 Pruebas de funcionamiento

Se realizaron pruebas de funcionamiento del sistema de conductividad usando resistencias de alta precisión con tolerancia del 1%. Se hicieron las conexiones como en la Figura 30. Se usó una resistencia de 1Ω para el método de las cuatro puntas y una de 66500Ω para el método de las dos puntas. Por medio de los datos de corriente y voltaje de los métodos respectivos, se obtuvo el valor de la resistencia y se identificó si el valor se encontraba en el rango de tolerancia. En el apéndice 10.3 Pruebas de funcionamiento de equipo de conductividad se muestra una de estas pruebas. Este procedimiento se realizó como prueba de funcionamiento antes de las mediciones de las muestras.

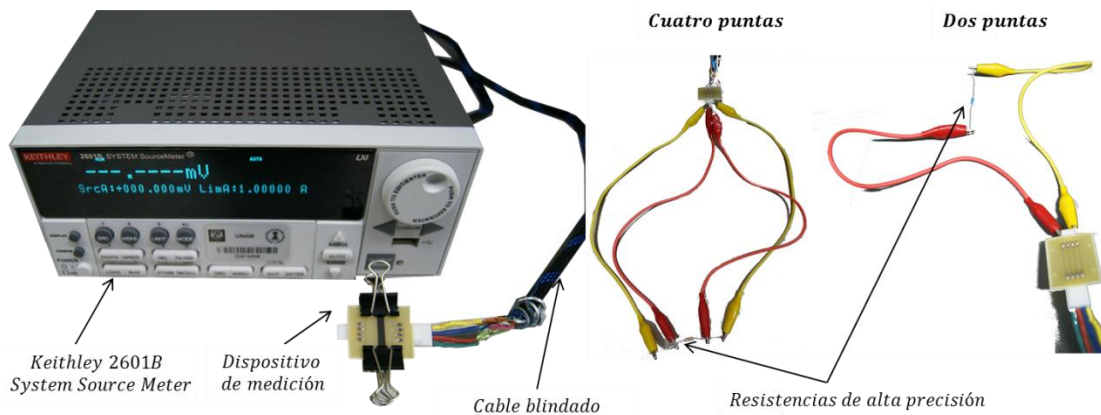


Figura 30. Configuración del dispositivo de medición. Pruebas de funcionamiento con resistencias de alta precisión para el método de las cuatro y dos puntas.

6.9 Mediciones de conductividad

Para realizar las mediciones de conductividad se usaron los métodos descritos en la sección 3.3.3 de la introducción. Debido a las características eléctricas de cada uno de los materiales, fue necesario usar un método distinto para cada nanomaterial. Para el buckypaper se usó el método de las cuatro puntas debido a su baja resistencia mientras que para el papel hecho a partir de óxido de grafeno se utilizó el método de las dos puntas. Ambas metodologías se explicarán a continuación. Las mediciones de conductividad se realizaron con el siguiente procedimiento diferenciándose entre sí en la rutina de medición empleada.

1. Para cada muestra utilizada se cortaron tiras de 22mm de largo por 5mm de ancho aproximadamente. Se colocó la tira que se deseaba medir transversalmente sobre los electrodos del dispositivo. Véase la Figura 29.
2. Encima de la tira se puso un vidrio de portaobjetos cortado a la medida para poder sujetar la muestra con ayuda de unas pinzas.
3. En la computadora se indicó la función de la rutina de medición adecuada para cada muestra. En el caso de buckypaper se utilizó la rutina descrita en el apéndice 10.1 mientras que para el óxido de grafeno se utilizó la rutina descrita en el apéndice 10.2.

Hubo diferencias entre las mediciones para cada tipo de material las cuales se describirán a continuación:

Papel de nanotubos de carbono (Buckypaper)

Por medio de la función desarrollada para hacer un barrido de corrientes descrita en el apéndice 10.1, se midieron las corrientes aplicadas I y los voltajes medidos V . Se utilizó un intervalo $[-1\text{mA}, 1\text{mA}]$ con 50 pasos con un tiempo de estabilización de 0.5 segundos. Una vez obtenidos los datos, se desmontó el dispositivo y se repitió el procedimiento para la cara opuesta de la tira de material.

Para obtener resultados más precisos, se cortó la tira del material a lo largo del ancho reduciendo su tamaño en aproximadamente 1mm y midiendo su nueva dimensión con un Vernier. Posteriormente se repitieron las medidas de corriente y voltaje para ambas caras de la tira. El procedimiento de corte y medición fue hecho hasta cinco veces obteniendo así 10 medidas para cada muestra en función del ancho de las tiras.

A partir de los datos medidos de corriente I , voltaje V y los valores geométricos del ancho w , espesor²³ t , el área transversal $A = wt$ y la separación entre electrodos L se pudieron obtener los valores de resistencia $R = V/I$, resistividad ρ y conductividad σ utilizando las relaciones:

$$\rho = \frac{VA}{IL} = \frac{RA}{L} = \frac{1}{\sigma}$$

Además usando el hecho de que el campo eléctrico está definido por $E = V/L$ y la densidad de corriente por $J = I/A$ se pudo poner a la conductividad en términos de estas cantidades.

$$J = E\sigma$$

Se hizo un promedio de los distintos valores de conductividad obtenidos para cada ancho de la tira obteniendo así el valor para cada muestra junto con la desviación estándar de las mediciones.

Papel de óxido de grafeno

Se usó la función especial para el barrido de voltajes descrita en el apéndice 10.2. Se midieron las diferencias de potencial aplicadas V y las corrientes a través del material. Se utilizó un intervalo $[-10\text{V}, 10\text{V}]$ con 50 pasos con un tiempo de estabilización de 0.5 segundos. Una vez obtenidos los datos, se desmontó el dispositivo y la muestra. La muestra fue descargada con ayuda de papel aluminio debido a su alta resistencia la cual propiciaba el almacenamiento de cargas en la superficie. El aluminio se encontraba en contacto con una mesa de metal y con la muestra. Una vez descargada la muestra, se repitió el procedimiento para el lado opuesto del material.

Se obtuvieron dos medidas por cada muestra con un total de seis mediciones. Se emplearon las mismas fórmulas que en las mediciones del buckypaper.

²³ Obtenido a partir de las imágenes de perfil por medio de SEM.

7. Resultados

7.1 Papel de óxido de grafeno

7.1.1 Espectro Infrarrojo

Análisis de Resultados

En el espectro infrarrojo de los papeles de óxido de grafeno se pueden observar grandes cambios entre los nanomateriales funcionalizados y el prístino. En el óxido de grafeno prístino (GO) se puede observar una banda ancha de absorción del grupo hidroxilo -OH (estiramiento ν_{OH}) alrededor de los 3400 cm^{-1} y otra asociada al mismo grupo, en 1626 cm^{-1} (deformación δ_{OH}). Además, se puede apreciar una banda debido al grupo carboxilo (-COOH) en 1736 cm^{-1} .

Debido al enlace de coordinación del metal central (níquel) de los compuestos macrocíclicos (Nitetb y Niciclam) con oxígenos del grupo carboxilo, se puede observar la desaparición por completo de la banda del grupo (-COOH) mencionada anteriormente. A su vez se tiene la aparición de una banda intensa debido a las vibraciones anti-simétricas de los iones carboxilato ($-\text{COO}^-$) en 1597 cm^{-1} para el GO Niciclam y en 1618 cm^{-1} para el GO Nitetb. En el caso de la muestra control (GO pH) se puede observar también la aparición de dicha banda en 1620 cm^{-1} con una intensidad mucho menor a las muestras funcionalizadas. Además, para el GO pH, la banda del grupo carboxílico no desaparece por completo y se sigue observando con menor intensidad en 1740 cm^{-1} .

Las vibraciones simétricas de los iones carboxilato (COOH^-) aparecen generalmente en 1430 cm^{-1} . Sin embargo, en los espectros, estas se traslapan con los modos de flexión de los grupos ($-\text{CH}_2$) y ($-\text{CH}_3$) de los ligandos macrocíclicos. Se pueden apreciar en los espectros también la presencia de bandas de vibraciones simétricas y anti simétricas de grupos ($-\text{CH}_2$) y ($-\text{CH}_3$) en 2850 y 2920 cm^{-1} .

Alrededor de los 3300 cm^{-1} se tienen bandas intensas y amplias debido a la presencia de enlaces N-H en los nanohíbridos pertenecientes a los ligandos ciclám y tetb. Se ve también una contribución de los cationes de amoníaco (NH_4^+) entre ($3250\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$) formando sales con los iones carboxilato residuales que no se coordinaron con complejos macrocíclicos. En la muestra control se pueden observar las señales anteriores en 3220 cm^{-1} .

Por último, es de notar que las bandas entre $1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ son debido a las vibraciones (C-O) de los grupos epoxi y alcohol, propios del óxido de grafeno.

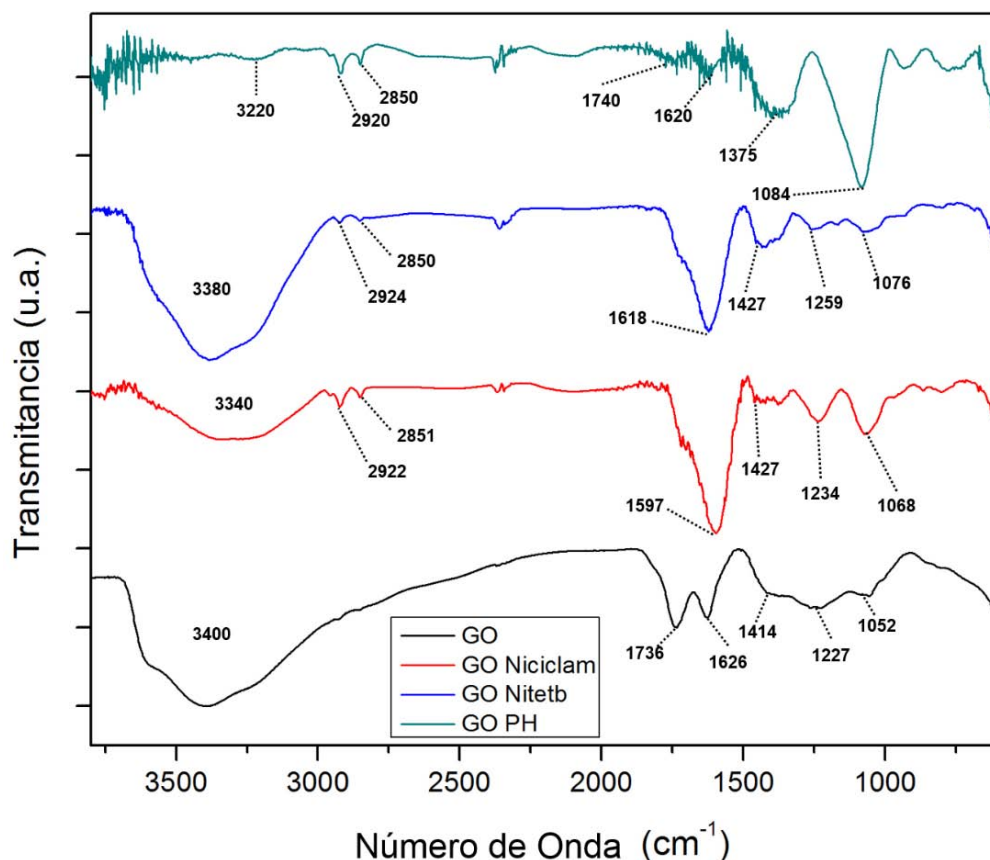


Figura 31. Espectro infrarrojo de óxido de grafeno prístino GO, funcionalizado con Niciclam (GO Niciclam), Nitetb (GO Nitetb) y óxido de grafeno tratado en un medio básico (GO pH). El espectro está dado en términos de la transmitancia normalizada con unidades arbitrarias (u.a.) respecto al número de onda en cm^{-1} .

7.1.2 Espectro Raman

Análisis de resultados

Los espectros Raman del óxido de grafeno presentan características similares a los del buckypaper. Se puede observar la banda D asociada al desorden en 1355 cm^{-1} . También se puede apreciar la banda G de las vibraciones de los átomos de carbono en la estructura del óxido de grafeno en 1590 cm^{-1} . En el caso del óxido de grafeno prístino, se distingue claramente el sobretono 2D en 2683 cm^{-1} y la banda de combinación D+G en 2910 cm^{-1} .

Los materiales funcionalizados no presentan ningún cambio apreciable. Sus características se vuelven menos definidas que las del material prístino por lo que el espectro Raman no proporciona mucha información de la funcionalización a diferencia del espectro IR.

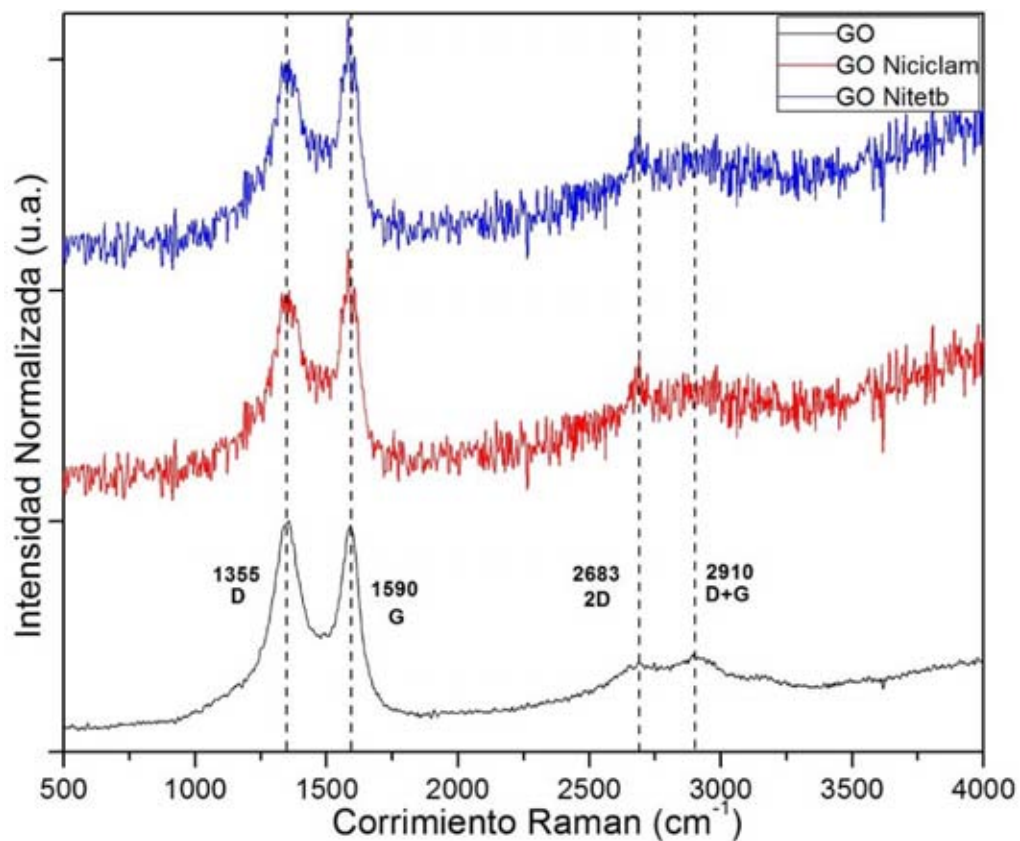


Figura 32. Espectro Raman de óxido de grafeno prístino GO, funcionalizado con Niciclam (GO Niciclam) y Nitetb (GO Nitetb). El espectro está dado en términos de la intensidad normalizada con unidades arbitrarias (u.a.) respecto al corrimiento Raman expresado en cm^{-1} .

7.1.3 SEM

Análisis de Resultados

A cada imagen obtenida de la sección transversal se le realizaron cinco mediciones de su espesor y luego se promediaron para obtener el espesor promedio por imagen mostrado en las Figura 33, 34, 35 inciso a). En la Tabla 1 se aprecian los espesores promedio de cada muestra utilizados en las mediciones de conductividad posteriores.

Tabla 1. Valores de espesor medidos de muestras de óxido de grafeno a partir de imágenes de sección transversal tomadas con SEM.

Espesor de Muestras (<i>t</i>)				
Fotografía	GO (μm)	GO Niciclam (μm)	GO Nitetb (μm)	GO pH (μm)
1	6.3±0.37	27.2±1.3	14.0±0.5	16.1±1.0
2	7.1±1.0	23.0±2.2	13.0±0.5	16.0±1.0
3	6.4±0.8	22.3±1.8	12.8±1.0	17.1±1.2
4	5.9±0.7	26.1±1.3	13.0±0.5	-
Promedio	6.4±0.5	24.6±2.4	13.2±0.5	16.4±0.50

Se puede observar de las Figura 33, 34, 35 de sección transversal y de una de las caras del papel que los materiales están compuestos por hojas de óxido de grafeno apiladas. Se pueden observar cambios morfológicos claros entre las caras del material prístino y los funcionalizados. El material prístino tiene una forma homogénea y suavizada mientras que los materiales funcionalizados tienen una forma de hojas resquebrajadas. En el caso del GO Niciclam se puede observar una estructura granulada con hojas apelmazadas y juntas. Mientras que en el caso de GO Nitetb las hojas tienen perfiles más definidos sin formar una estructura uniforme. La adición de los macrociclos pudo haber aumentado el tamaño de las hojas de grafeno causando estos cambios.

Es de notar que a diferencia del buckypaper, el óxido de grafeno no tuvo una diferencia morfológica entre la cara en contacto con el filtro y la opuesta.

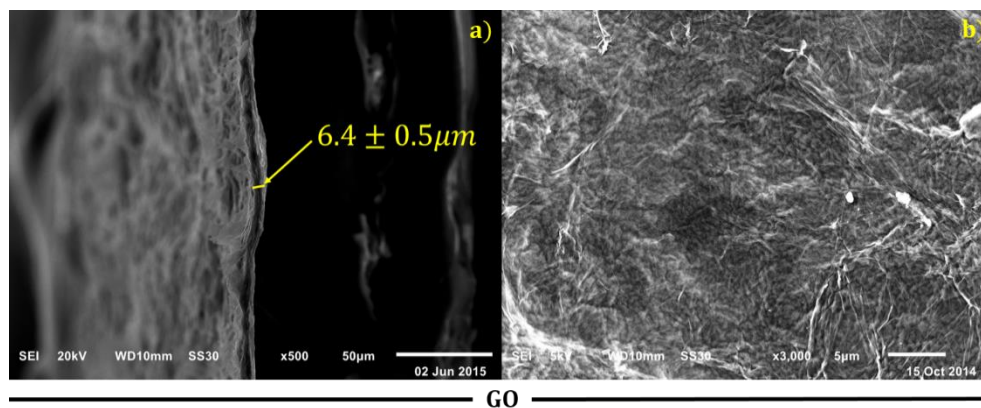


Figura 33. Imágenes SEM de muestra de papel de óxido de grafeno prístino (GO). a) Espesor de muestra promedio. Imagen de sección transversal b) Imagen de una de las caras del papel.

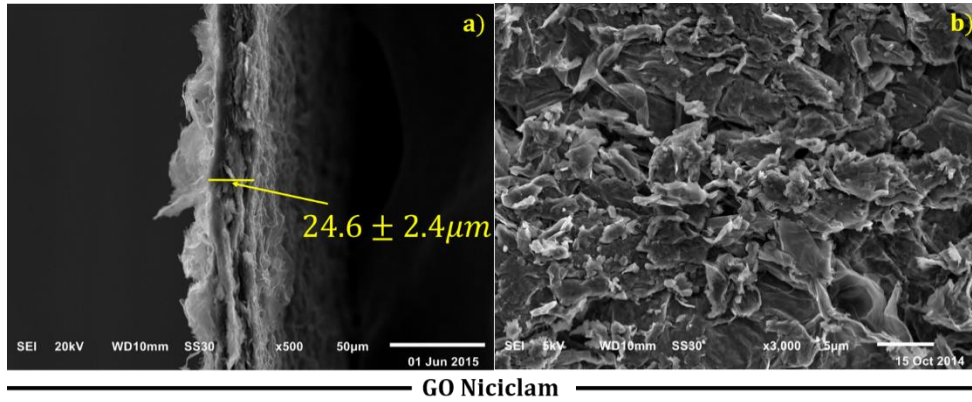


Figura 34. Imágenes SEM de muestra de papel de óxido de grafeno prístino funcionalizada con Niciclam (GO Niciclam). a) Espesor de muestra promedio. Imagen de sección transversal b) Imagen de una de las caras del papel.

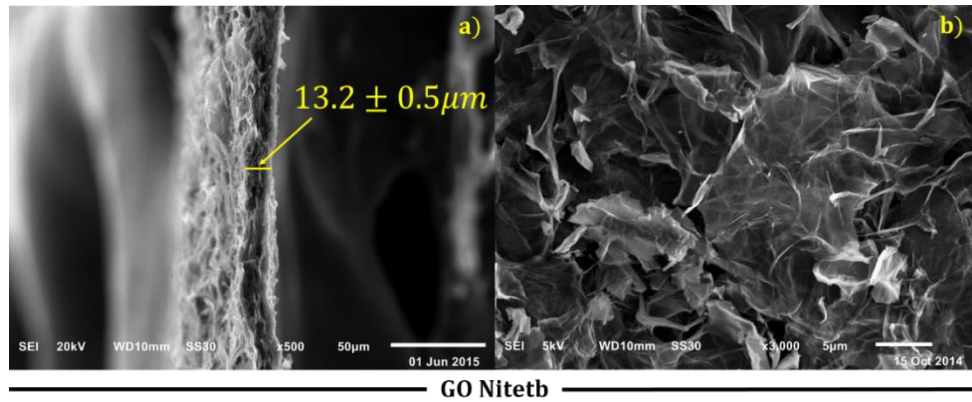


Figura 35 Imágenes SEM de muestra de papel de óxido de grafeno prístino funcionalizada con Nitetb (GO Nitetb). a) Espesor de muestra promedio. Imagen de sección transversal b) Imagen de una de las caras del papel.

7.1.4 Conductividad

A continuación, se presentan las gráficas del comportamiento I-V de las muestras de papel de óxido de grafeno prístino, funcionalizado y de control.

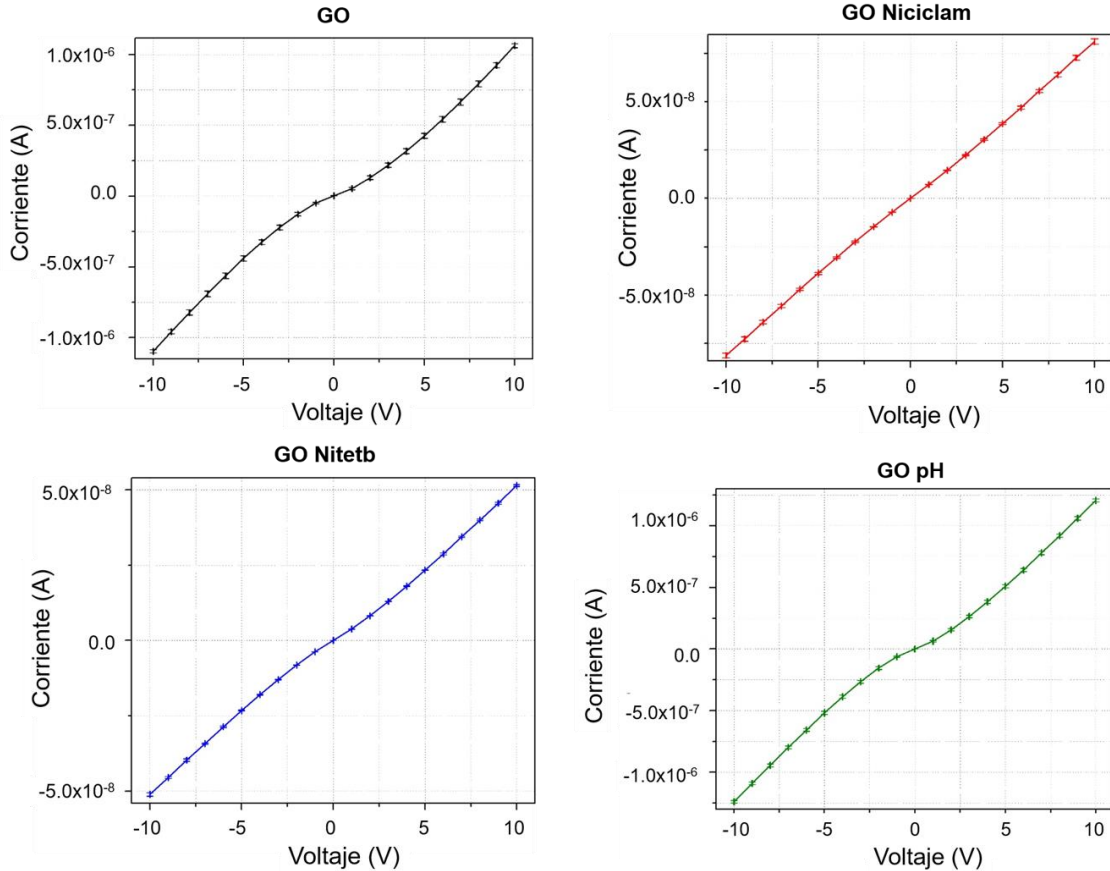


Figura 36. Comportamiento I-V de las muestras de óxido de grafeno prístino (GO) y funcionalizado con Niciclam (GO Niciclam), Nitetb (GO Nitetb) y control (GO pH).

Debido al carácter no lineal apreciado en las muestras, para la comparación de los valores de conductividad se aprovecharon las propiedades del logaritmo. Nótese que para la ley de Ohm en términos de la resistividad.

$$E = \rho J$$

Al aplicar el logaritmo base 10 a ambos lados se tendrá entonces que:

$$\log(E) = \log(\rho) + \log(J)$$

Al restarle a $\log(E)$ el valor de $\log(J)$ se tendrá entonces el valor del $\log(\rho)$. De forma que:

$$\log(E) - \log(J) = \log(\rho)$$

Al usar el resultado como exponente de la base 10 tendremos el valor de la resistividad respecto al voltaje aplicado. Sacando el inverso multiplicativo se obtendrá también la conductividad del material en función del voltaje. Los gráficos de los resultados se encuentran en la Figura 37.

$$\rho(V) = \frac{1}{\sigma(V)} = 10^{(\log(E) - \log(J))}$$

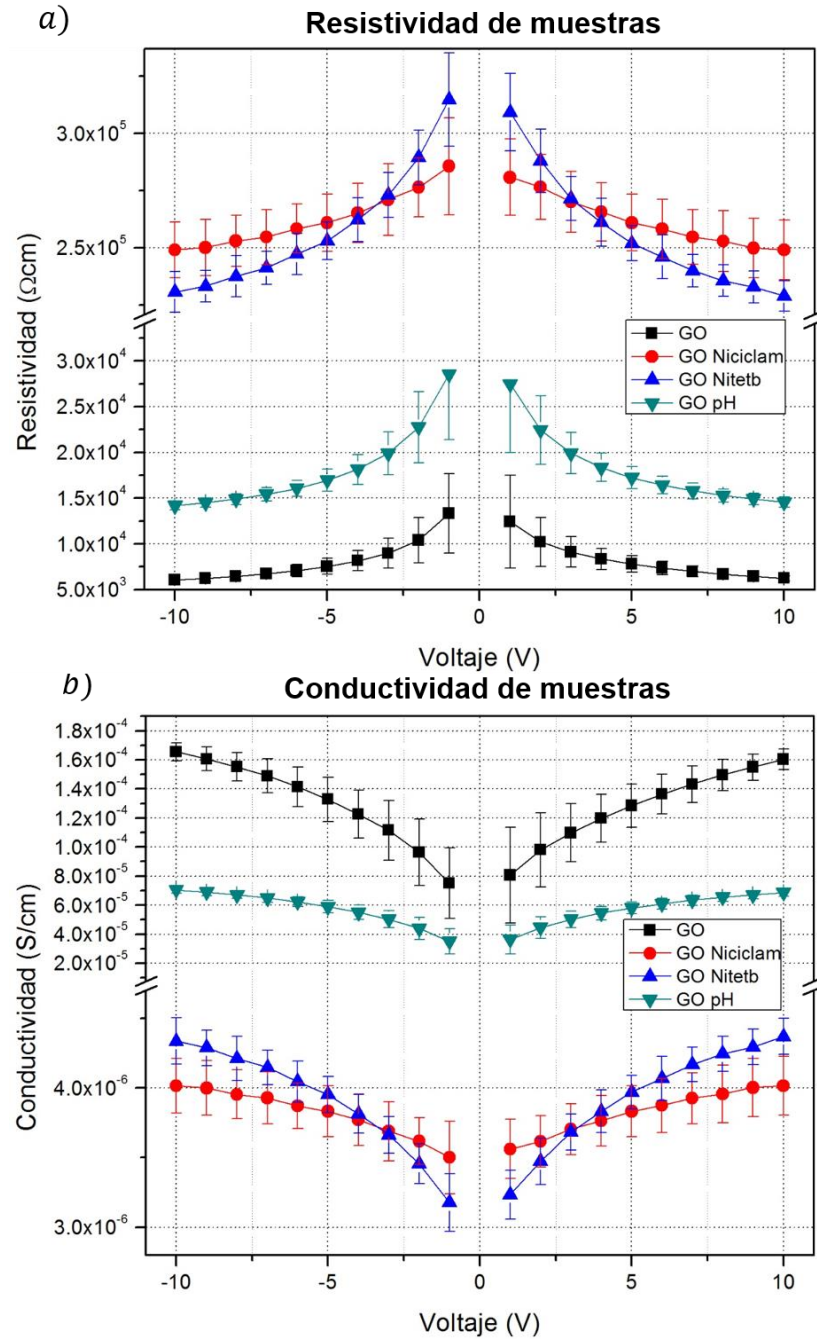


Figura 37. Comparación de a) resistividades y b) conductividades de los materiales en función del voltaje aplicado a la muestra.

Tabla 2. Resultados de mediciones de características eléctricas de papel de óxido de grafeno funcionalizado con macrociclos.

Características eléctricas de las muestras				
Muestra	Conductividad Máxima σ ($10^{-4} S/cm$)	Conductividad Mínima σ ($10^{-5} S/cm$)	Resistividad Máxima ρ ($10^4 \Omega \cdot cm$)	Resistividad Mínima ρ ($10^3 \Omega \cdot cm$)
GO	1.66±0.06	7.50±2.43	1.33±0.43	6.04±0.22
GO pH	0.70±0.02	0.35±0.09	2.85±0.71	14.18±0.46
Muestra	Conductividad Máxima σ ($10^{-6} S/cm$)	Conductividad Mínima σ ($10^{-6} S/cm$)	Resistividad Máxima ρ ($10^5 \Omega \cdot cm$)	Resistividad Mínima ρ ($10^5 \Omega \cdot cm$)
GO Niciclam	4.02±0.20	3.5±0.26	2.86±0.21	2.5±0.12
GO Nitetb	4.37±0.13	3.18±0.20	3.1±0.20	2.3±0.06

Análisis de Resultados

De las curvas I-V Figura 36 se puede observar que los materiales no presentaron un comportamiento enteramente lineal lo cual está de acuerdo con lo que se reporta en la literatura en [63]. Tanto GO como GO pH presentaron valores del coeficiente de correlación cercanos a 0.99 mientras que Niciclam, Nitetb presentaron valores cercanos a 0.999. Dichos valores son mucho menores a los observados en el buckypaper cercanos a 0.999999 con características lineales. Se puede notar entonces que la funcionalización de los materiales incrementa sus características óhmicas.

Debido a su no linealidad, los valores tanto de conductividad como de resistividad no fueron constantes para todos los voltajes aplicados Figura 37. En general para bajos voltajes se tiene una menor conductividad que para voltajes más altos. Además, al aumentar el voltaje los valores de conductividad tienden a estabilizarse.

Aparece un cambio notorio en la conductividad de los materiales funcionalizados respecto al prístino. Tanto GO Niciclam como GO Nitetb tuvieron valores máximos de conductividad del orden $10^{-6} S/cm$ mientras que GO y GOpH tuvieron valores del orden de $10^{-4} S/cm$ los cuales son del mismo orden reportado en la literatura para los papeles fabricados a partir de óxido de grafeno por filtración [17]. Esto indica una disminución en la conductividad de los materiales funcionalizados de dos órdenes de magnitud. Se puede observar que para la muestra control GOpH 0.70 ± 0.02 ($10^{-4} S/cm$) hay una disminución también en la conductividad respecto al material prístino 1.66 ± 0.06 ($10^{-4} S/cm$).

Debido a que la conductividad del óxido de grafeno depende íntimamente de la estructura de la red cristalina del grafeno que lo conforma, la funcionalización con los macrociclos altera dicha estructura. La adición por medio de enlaces de coordinación en los grupos carboxílicos disminuye la conductividad del material. Además, el mismo tratamiento básico de la muestra control presenta una disminución en la conductividad. Esto podría deberse a la modificación de los grupos carboxílicos generando iones carboxilato (COO^-).

7.2 Papel de nanotubos de carbono

7.2.1 Espectro Infrarrojo

Análisis de resultados

Los espectros de buckypaper funcionalizado en comparación con el espectro del prístino, presentan cambios asociados con la formación de grupos amida, similar al estudio anterior realizado por Edgar Abarca Morales [1]. Se disminuye y casi desaparece la banda asociada al grupo carboxilo (1730 cm^{-1}). Se pueden observar las bandas de estiramiento C=O asociada con el grupo amida I, en 1650 cm^{-1} , y también la banda de flexión del NH asociada a grupo amida II, en 1553 cm^{-1} claramente en el espectro de BP-ODA. En el caso del BP-AP y BP-DAN estas dos bandas se encuentran ocultas entre las bandas intensas de absorción debido a los sistemas aromáticos. Sin embargo, la aparición de estas señales da fuertes indicios de la formación de amidas como es de esperarse debido al mecanismo de funcionalización propuesto. El estudio detallado de estos cambios se puede obtener en [2].

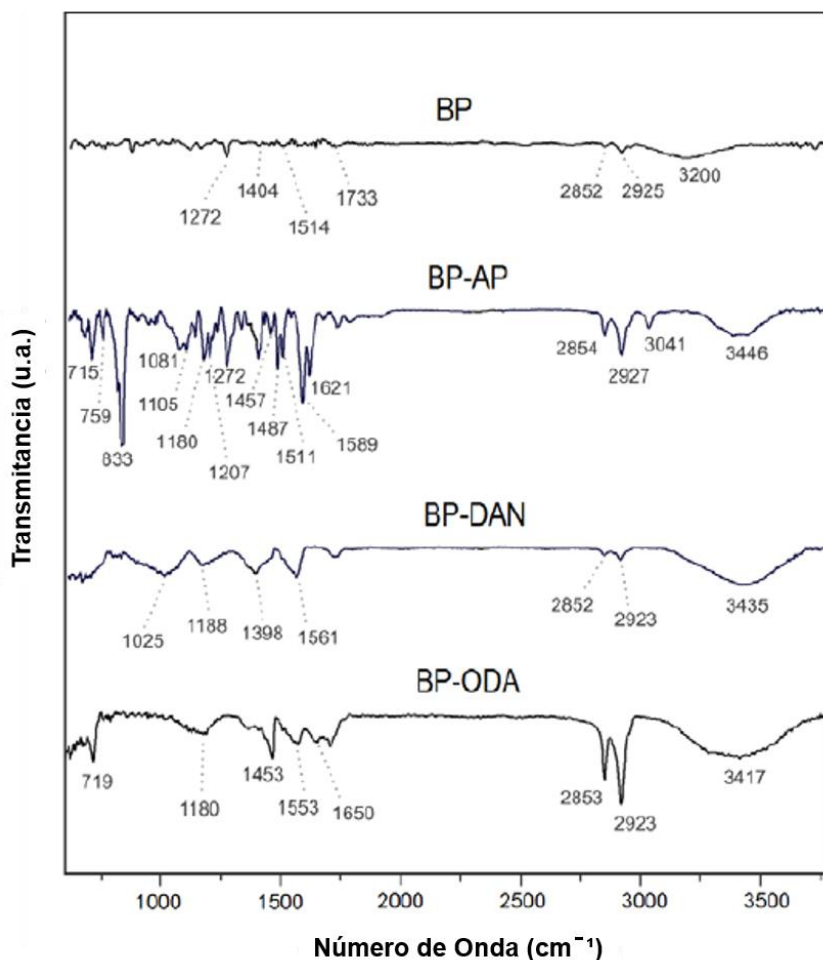


Figura 38. Espectro infrarrojo de buckypaper prístino (BP), funcionalizado con aminopireno (BP-AP), diaminonaftaleno (BP-DAN) y octadecilamina (BP-ODA). El espectro está dado en términos de la transmitancia normalizada con unidades arbitrarias (u.a.) respecto al número de onda en cm^{-1} . Espectro reproducido con autorización de [2].

7.2.2 Espectro Raman

Análisis de resultados

Los espectros Raman obtenidos presentan las señales características de los nanotubos de carbono de multipared. Se puede observar la banda G en 1587 cm^{-1} . Su presencia está asociada a las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono en el plano bidimensional del grafeno que compone a los nanotubos.

También aparece la banda D relacionada con el desorden en la estructura de los nanotubos en 1350 cm^{-1} . Se encuentra asociada a las imperfecciones de los nanotubos. En los espectros obtenidos su intensidad llega a compararse con la de la banda G, lo cual resulta natural debido al tratamiento de oxidación. Además, se puede observar el sobretono 2D en 2696 cm^{-1} característico de los nanotubos de carbono.

Únicamente se aprecia una diferencia en el espectro de BP-AP respecto al buckypaper prístino. Se observan bandas desde los 1090 cm^{-1} hasta los 1400 cm^{-1} debido a las vibraciones de las secciones aromáticas que componen al aminopireno. Es de notar que no hay un gran cambio en el cociente de las intensidades de las bandas D y G entre el buckypaper prístino y los buckypaper funcionalizados. Esto concuerda con la ruta de funcionalización elegida ya que se basa en la amidación y no en la reacción con las paredes de los nanotubos la cual aumentaría la intensidad de la banda de desorden. A diferencia del espectro IR, el espectro Raman del buckypaper no proporciona mucha evidencia de la funcionalización de los nanotubos.

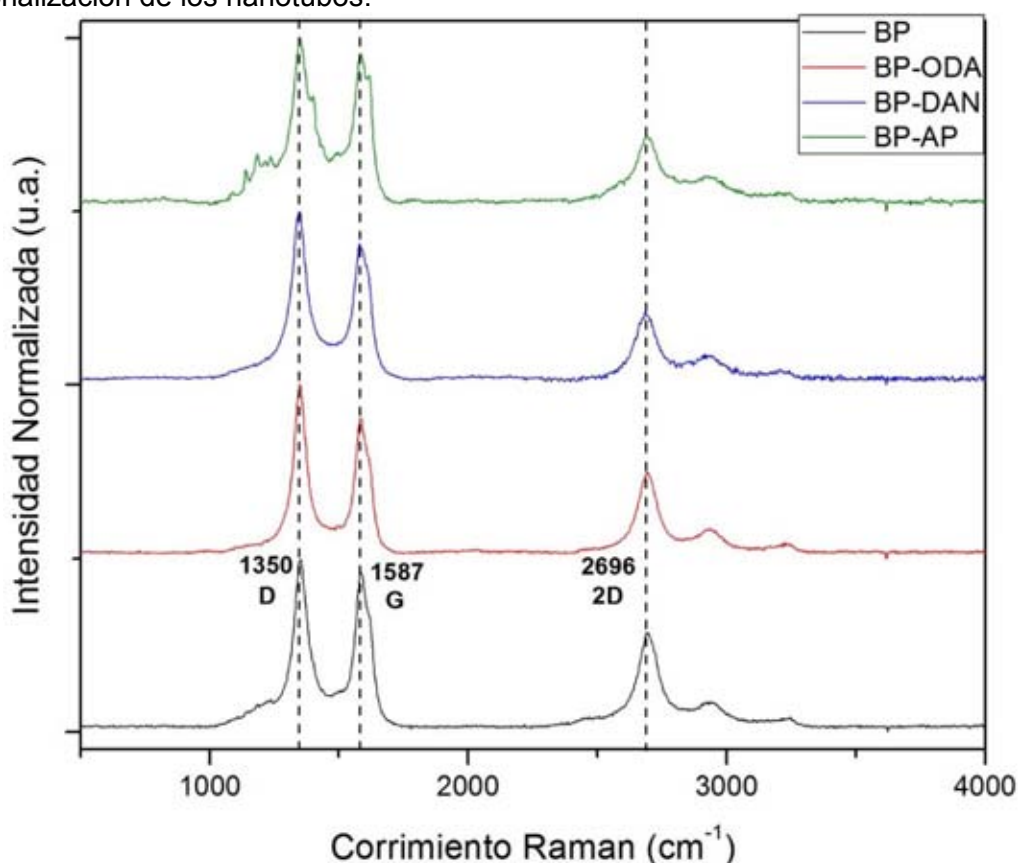


Figura 39. Espectro Raman de buckypaper prístino BP, funcionalizado con octadecilamina (BP-ODA), diaminonaftaleno (BP-DAN) y aminopireno (BP-AP). El espectro está dado en términos de la intensidad normalizada con unidades arbitrarias (u.a.) respecto al corrimiento Raman expresado en cm^{-1} .

7.2.3 SEM

Análisis de Resultados

Se obtuvieron alrededor de 5 imágenes de sección transversal por cada muestra. A cada imagen obtenida se le realizaron cinco mediciones de su espesor y luego se promediaron para obtener el espesor promedio por imagen. Dichos espesores promedio de cada imagen se promediaron entre sí para obtener la medida del espesor de cada muestra utilizado en la obtención de los valores de resistividad. Se puede ver una imagen de la sección transversal de cada muestra en las Figura 40, 41, 42, 43 incisos a), b) junto con el valor promedio del espesor de cada una. Los valores se pueden consultar en la Tabla 3.

Para las muestras impregnadas de amina, se midió el espesor del papel antes de impregnar. Todas las muestras fueron obtenidas del mismo papel por lo que el espesor fue tomado como constante para todas ellas y cuyo valor se puede apreciar en la Tabla 3.

A continuación, se presentan los valores de espesor obtenidos para cada muestra:

Tabla 3. Valores de espesor medidos de muestras de buckypaper a partir de imágenes de sección transversal tomadas con SEM.

Espesor de Muestras (<i>t</i>)					
Fotografía	BP (μm)	BP-ODA (μm)	BP-DAN (μm)	BP-AP (μm)	BP Impregnado amina (μm)
1	41.37±0.36	36.28±0.38	53.09±0.89	58.54±1.22	43.90±0.88
2	41.97±0.26	38.67±0.77	47.76±0.41	58.64±1.22	42.45±0.67
3	38.43±0.56	39.32±0.77	52.33±3.40	47.22±0.62	46.41±0.78
4	41.65±1.25	36.06±0.48	54.21±0.90	54.94±0.56	44.921±0.74
5	45.91±1.22	38.67±1.30	50.29±0.26	76.76±3.12	-
6	34.74±1.22	-	52.21±0.27	59.62±0.50	-
Promedio	40.20±3.66	37.60±1.43	51.65±3.30	47.94±0.90	44.42±1.66
TR_{eff} (10^{-2})	1.43±0.13	1.34±0.05	1.84±0.11	1.71±0.03	1.59±0.05

En la Tabla 3 se puede observar que el valor de TR_{eff} es del orden de 10^{-2} por lo que según lo visto en la sección 6.7 se puede usar el factor de corrección geométrico unitario en las mediciones de conductividad para nuestro dispositivo.

En cuanto a la morfología de las muestras se obtuvieron imágenes de las caras del buckypaper. En ellas se puede observar la estructura formada por los nanotubos donde estos se entretajan formando una estructura compacta sin un ordenamiento específico. Podemos notar que existe una diferencia entre la cara en contacto con la membrana de nylon y la opuesta. A simple vista se aprecia que la cara que estuvo en contacto con el filtro tiene un aspecto mate mientras que la opuesta es brillante.

Analizando las Figura 40, 41, 42, 43 se puede observar que existe una diferencia entre c) y d) para cada una. El lado en contacto con el filtro tiene una estructura menos compacta y uniforme a diferencia del lado opuesto donde se tiene una estructura compacta donde los nanotubos se aglomeran uniformemente. Esta forma puede deberse a que los tubos más aglomerados y pesados se precipitan en el filtro primero, por lo que los

nanotubos más cortos, ligeros y dispersos caen al final acomodándose de formas más compactas. Además, al desprender al buckypaper del filtro los nanotubos pueden presentar cierto daño en dicha cara.

Una de las diferencias que aparece entre las muestras funcionalizadas y la prístina es la reducción en los espacios entre nanotubos que forman al buckypaper. Esto puede deberse debido al incremento en el tamaño de los nanotubos tras la adición de los nuevos grupos funcionales. Además, en el acercamiento de la sección transversal de las Figura 40, 41, 42, 43 b) se aprecia que el material prístino muestra la misma estructura de entramado con nanotubos completos presente en las caras. Sin embargo, los materiales funcionalizados muestran una configuración distinta donde los nanotubos aparecen rotos. Esto puede deberse a un cambio en las fuerzas de interacción entre los nanotubos tras ser funcionalizados. Al cortar las muestras para medir la sección transversal, en vez de separar a los nanotubos, estos se rompen a consecuencia del cambio en la fuerza de interacción.

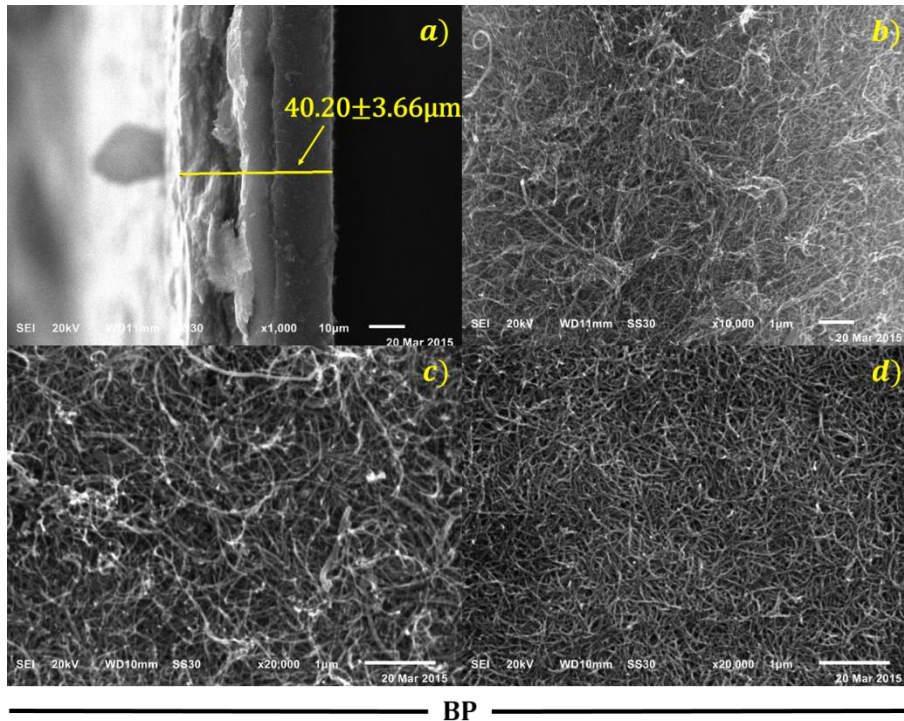


Figura 40. Imágenes SEM de muestra de buckypaper prístino (BP). a) Espesor de muestra promedio. Imagen de sección transversal b) Acercamiento de sección transversal. c) Imagen de la cara que estuvo en contacto con la membrana de nylon. d) Imagen de la cara que no estuvo en contacto con la membrana de nylon.

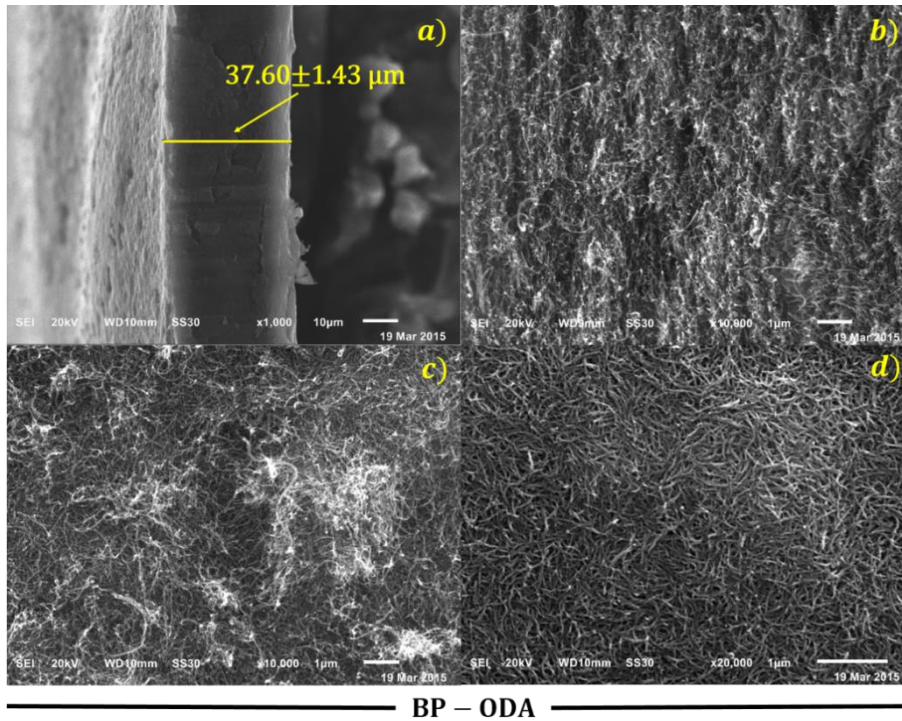


Figura 41. Imágenes SEM de muestra de buckypaper funcionalizado con octadecilamina (BP-ODA). a) Espesor de muestra promedio. Imagen de sección transversal b) Acercamiento de sección transversal. c) Imagen de la cara que estuvo en contacto con la membrana de nylon. d) Imagen de la cara que no estuvo en contacto con la membrana de nylon.

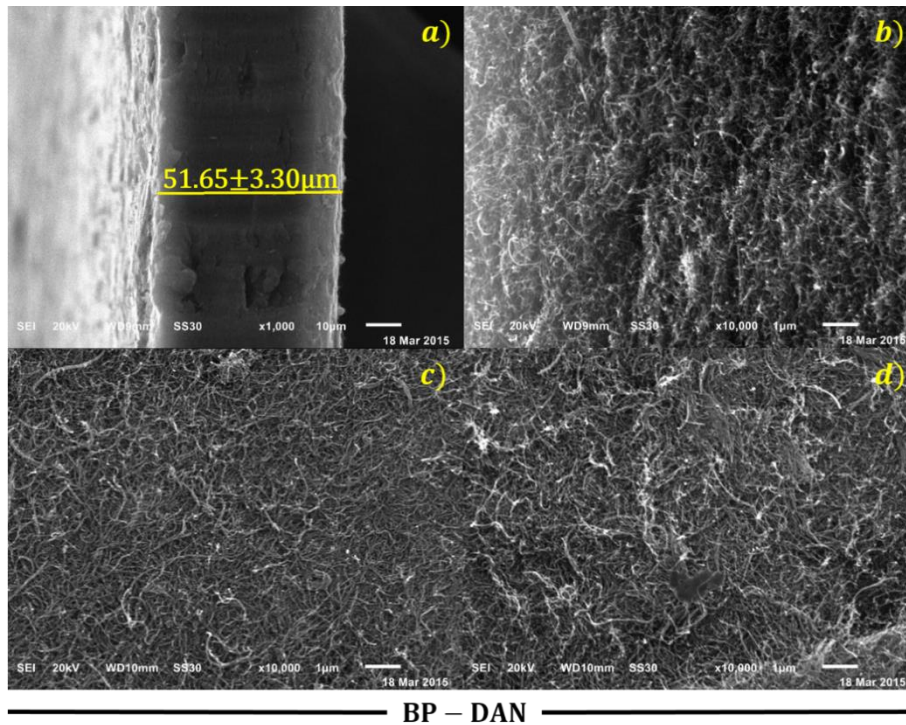


Figura 42. Imágenes SEM de muestra de buckypaper funcionalizado con diaminonaftaleno (BP-DAN). a) Espesor de muestra promedio. Imagen de sección transversal b) Acercamiento de sección

transversal c) Imagen de la cara que estuvo en contacto con la membrana de nylon. d) Imagen de la cara que no estuvo en contacto con la membrana de nylon.

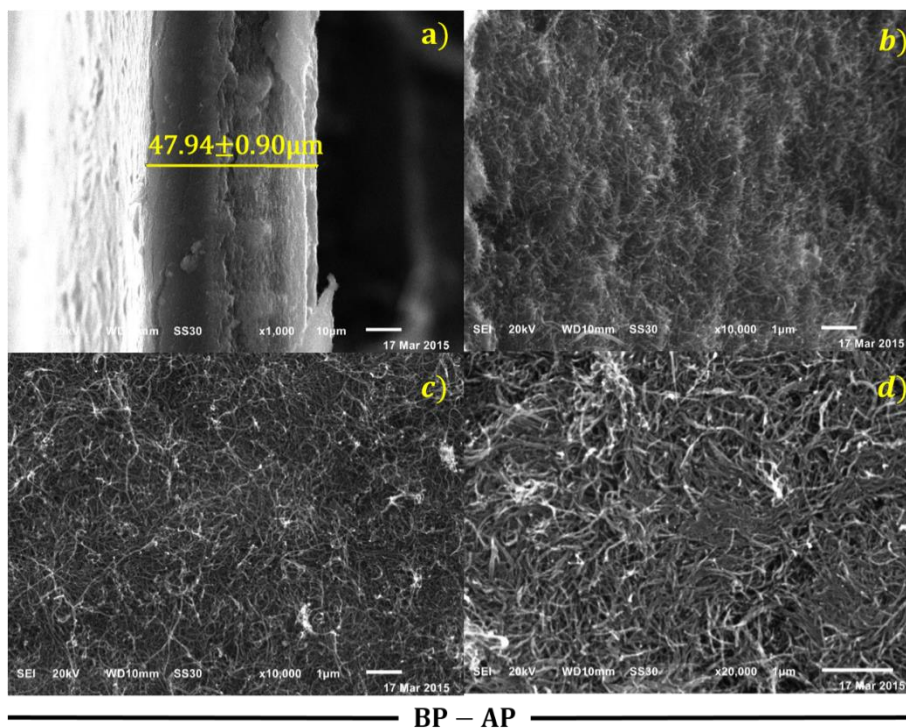


Figura 43. Imágenes SEM de muestra de buckypaper funcionalizado con aminopireno (BP-AP). a) Espesor de muestra promedio. Imagen de sección transversal b) Acercamiento de sección transversal. c) Imagen de la cara que estuvo en contacto con la membrana de nylon. d) Imagen de la cara que no estuvo en contacto con la membrana de nylon.

7.2.4 Conductividad

A continuación, se presentan las gráficas del comportamiento V-I de las muestras de papel de nanotubos de carbono prístino y funcionalizado.

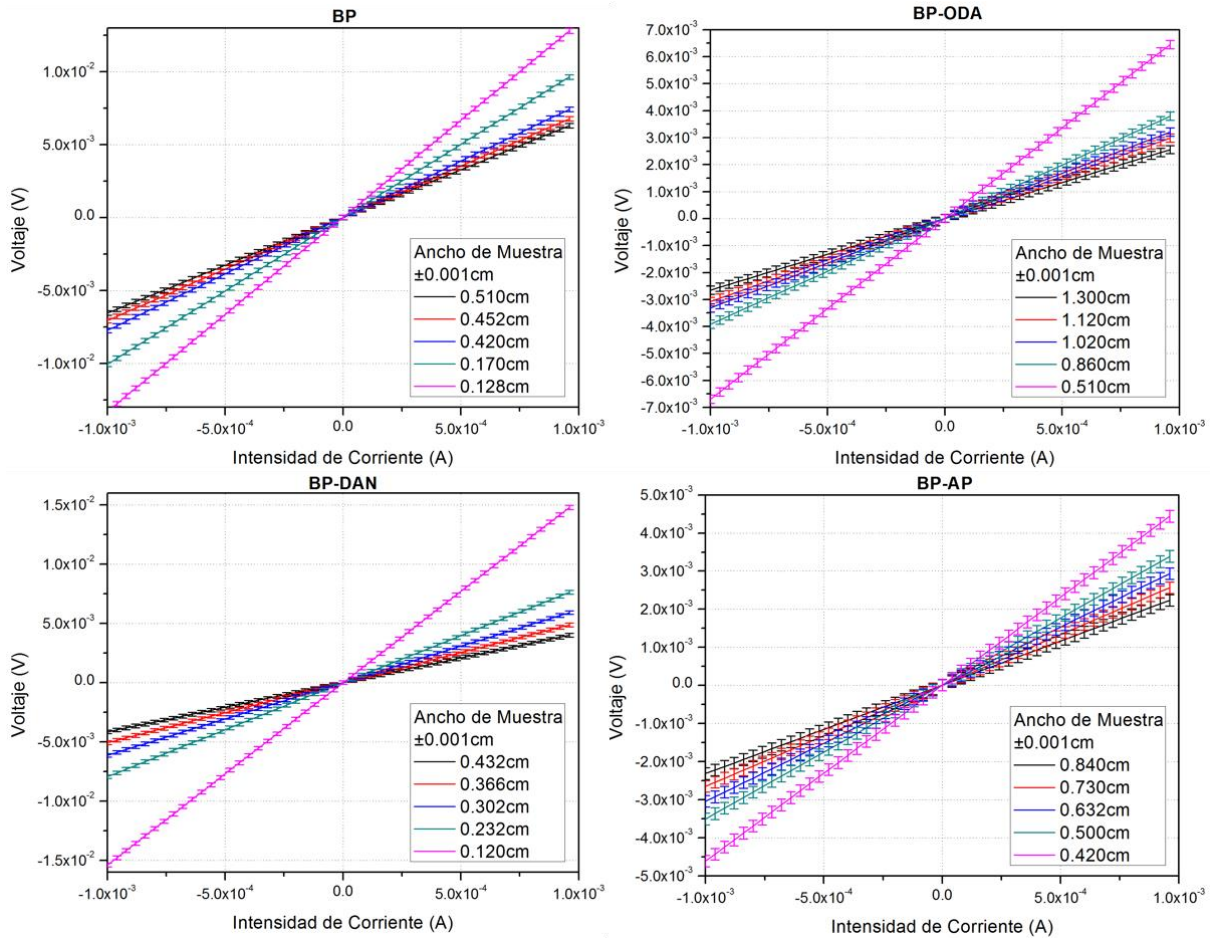


Figura 44. Comportamiento V-I de las muestras de buckypaper prístino (BP) y funcionalizado con octadecilamina (BP-ODA), diaminonaftaleno (BP-DAN) y aminopireno (BP-AP). Para cada muestra se obtienen varias curvas con un ancho distinto w .

Se pueden comparar los valores de conductividad a través del logaritmo. Nótese que para la ley de Ohm en términos de la resistividad.

$$E = \rho J$$

Al aplicar el logaritmo a ambos lados se tendrá entonces que:

$$\log(E) = \log(\rho) + \log(J)$$

De esta forma la ley de Ohm se convierte en una recta con pendiente unitaria en términos del $\log(E)$ y $\log(J)$ cuya ordenada estará dada por $\log(\rho)$. Por lo tanto, entre mayor sea la ordenada, mayor será también la resistividad como se aprecia en la Figura 45.

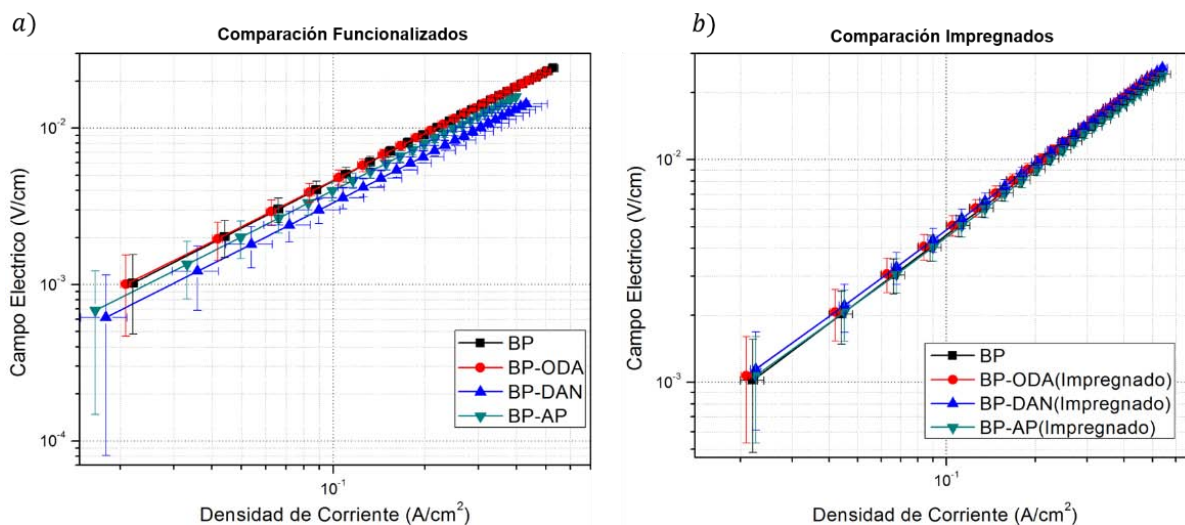


Figura 45. Comparación de las conductividades de las distintas muestras. a) Comparación de las muestras funcionalizadas con aminas. b) Comparación de las muestras impregnadas con aminas.

Tabla 4. Resultados de mediciones de características eléctricas de buckypaper funcionalizado e impregnado con aminas.

Características eléctricas de las muestras		
Muestra	Conductividad σ (S/cm)	Resistividad ρ ($10^{-2}\Omega \cdot cm$)
BP	21.7±0.6	4.61±0.13
BP-ODA	21.9±0.6	4.57±0.06
BP-DAN	29.6±0.4	3.38±0.04
BP-AP	25.1±0.1	3.99±0.01
BP-ODA(Impregnado)	21.0±0.2	4.76±0.10
BP-DAN(Impregnado)	20.6±0.2	4.85±0.06
BP-AP(Impregnado)	23.1±0.4	4.32±0.10

Análisis de Resultados

De las curvas I-V de las muestras se puede observar que los materiales tuvieron un comportamiento lineal, es decir, óhmico. Esto se confirmó al obtener coeficiente de correlación fue cercano a 0.999999 en todos los casos. Los resultados de conductividad y resistividad se obtuvieron tras aplicar el método de mínimos cuadrados sobre los datos de campo eléctrico y densidad de corriente. Los valores del campo eléctrico y la corriente se obtuvieron a partir de las dimensiones w , t , L obtenidas por SEM y mediciones con Vernier.

Se puede apreciar en la Figura 45 y en la Tabla 4 que no existe un gran cambio en la conductividad del buckypaper funcionalizado con aminas aromáticas. En general, la conductividad de los nanotubos de carbono depende en sí de los puntos de contacto que tienen entre sí en el papel. El tratamiento de funcionalización modifica únicamente la estructura externa y la superficie del material por lo que el número de contactos se mantiene el mismo. Esto puede ser una explicación para la falta de cambio en conductividad eléctrica de los materiales funcionalizados.

El valor de la conductividad del buckypaper prístino BP fue de $21.7 \pm 0.6 \text{ S/cm}$ cuyo valor se encuentra en el intervalo reportado en la literatura (10-1000 S/cm [27]). En el caso del BP-ODA $21.9 \pm 0.6 \text{ S/cm}$, no se observan cambios respecto al buckypaper prístino BP ya que las aminas alifáticas no proporcionan enlaces conductores entre los nanotubos. En el caso de las aminas aromáticas la conductividad incrementa levemente y se puede explicar por la formación de nuevos caminos de conducción por el apilamiento π - π entre los grupos aromáticos y los nanotubos adyacentes.

En el caso del BP-DAN la parte bifuncional sirve como enlace de entrecruzamiento entre nanotubos adyacentes proporcionando puntos extra de conducción además de los creados a partir del apilamiento π - π , dando como resultado el mayor cambio de conductividad $29.6 \pm 0.4 \text{ S/cm}$.

En el caso de los buckypaper impregnados con aminas, tanto ODA como DAN no presentaron grandes cambios. En el caso de DAN hubo un decrecimiento pequeño a $20.6 \pm 0.2 \text{ S/cm}$ posiblemente debido a la ausencia de entrecruzamiento covalente debido a las aminas adsorbidas. Sin embargo, se pudo observar un incremento en la conductividad del AP adsorbido $23.1 \pm 0.4 \text{ S/cm}$, pero en menor medida que su contraparte funcionalizada covalentemente.

8. Conclusiones

- Usando distintas metodologías, se lograron producir para posterior estudio de sus propiedades, materiales en forma de papel a partir de nanotubos de carbono de pared múltiple y de óxido de grafeno.
- Se produjeron materiales modificados químicamente al adicionar compuestos aminados y estos fueron caracterizados a través de técnicas espectroscópicas y microscópicas.
- Se desarrolló un dispositivo capaz de realizar las mediciones de conductividad de las muestras en forma de papel por el método de las dos y de las cuatro puntas.
- En el caso del papel de óxido de grafeno, se realizó una funcionalización con poliaminas macrocíclicas, coordinados con iones de níquel. La evidencia de los enlaces de coordinación fue obtenida a partir de la técnica de espectroscopia infrarroja. Se observaron cambios morfológicos notorios por SEM en las muestras funcionalizadas que pueden ser indicadores de funcionalización.
- Los materiales no presentaron características óhmicas de conducción. Los materiales prístinos tuvieron un valor de conductividad cuyo orden de magnitud concuerda con el reportado por la literatura de 10^{-4} S/cm [17]. Se observó una disminución de la conductividad de los materiales funcionalizados en dos órdenes de magnitud hasta alcanzar un orden de 10^{-6} S/cm además de una tendencia a aumentar su carácter óhmico. La muestra de control presentó también una disminución de su conductividad, sin embargo, presentó la misma falta de carácter óhmico.
- En el caso del buckypaper se llevó a cabo el estudio del efecto de la funcionalización química con amins tanto aromáticas como alifáticas en sus propiedades estudiadas por técnica de espectroscopia infrarroja y Raman. Se observaron algunos cambios morfológicos por SEM en las muestras funcionalizadas que pueden ser indicadores de funcionalización.
- Se observó un ligero aumento de la conductividad de las muestras de buckypaper funcionalizadas covalentemente con amins aromáticas respecto al material prístino y se puede explicar por la formación de nuevos caminos de conducción por el apilamiento π - π entre los grupos aromáticos y los nanotubos adyacentes. No se presentaron cambios en la funcionalización con una amina alifática, ya que las amins alifáticas no proporcionan enlaces conductores entre los nanotubos. En el caso del BP-DAN la parte bifuncional sirve como enlace de entrecruzamiento entre nanotubos adyacentes proporcionando puntos extra de conducción además de los creados a partir del apilamiento π - π , dando como resultado el mayor cambio de conductividad. Todos los materiales permanecieron en el mismo intervalo reportado por la literatura para el buckypaper entre 10-1000 S/cm [27].
- En el caso de las muestras impregnadas, la amina alifática no presentó ningún cambio en la conductividad mientras que únicamente el aminopireno presentó un

aumento, sin embargo, éste fue menor que el de su contraparte funcionalizada covalentemente.

8.1 Perspectiva

Este trabajo de investigación proporcionó información valiosa acerca de nuevos materiales nanoestructurados de carbono en forma de papel, y su modificación a través de funcionalización química. El estudio de las propiedades de nuevos materiales es importante para un desarrollo posterior de nuevos dispositivos útiles para distintas aplicaciones. Cabe mencionar que el cambio en la coordinación de ion de níquel en el proceso de funcionalización del óxido de grafeno estudiado en este trabajo, podría resultar en cambios de propiedades magnéticas del compuesto híbrido nanoestructurado resultante, creando centros paramagnéticos en él, y formando un compuesto de espín alto. Los estudios preliminares realizados en las muestras obtenidas a través de mediciones de susceptibilidad magnética resultaron en la aparición de propiedades paramagnéticas en los nanohíbridos formados por óxido de grafeno y [Ni(ciclam)], y [Ni (tet *b*)]. Los nanohíbridos de grafeno y óxido de grafeno con complejos macrocíclicos podrían ser utilizados en dispositivos espintrónicos donde se deposita información en bits representados por el momento magnético.

Uno de los mayores logros fue la implementación del equipo de conductividad, ya que éste será una nueva herramienta de caracterización en el futuro para nuevos proyectos de investigación. Tanto la información, como el nuevo dispositivo, formarán parte del legado del presente trabajo como contribución al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) y al Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

9. Referencias

1. Abarca-Morales, E.: Síntesis, Funcionalización y Caracterización de Papel de Nanotubos de Carbono (Buckypaper). UNAM-Facultad de Ciencias. 71 (2015).
2. Basiuk, E.V., Ramírez-Calera, I.J., Meza-Laguna, V., Abarca-Morales, E., Pérez-Rey, L.A., Re, M., Prete, P., Loverigne, N., Álvarez-Zauco, E., Basiuk, V.A.: Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines. *Appl. Surf. Sci.* 357, 1355-1368 (2015).
3. Hirsch, A.: The era of carbon allotropes. *Nat. Mater.* 9, 868-870 (2010).
4. Krueger, A.: Carbon Materials and nanotechnology. Wiley-Vch (2010).
5. McMurry, J.E.: Organic Chemistry. Cengage Learning (2012).
6. Alotropía: No Title, <http://www.quimica.es/enciclopedia/Alotrop%C3%ADa.html>.
7. Hirsch, A.: The Era of Carbon Allotropes. *Nat. Mater.* 9, 868-871 (2010).
8. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C.: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press (1996).
9. Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions, <http://rimg.geoscienceworld.org/content/75/1/47/F1.expansion.html>.
10. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S.: The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 228-240 (2010).
11. Dreyer, D.R., Todd, A.D., Bielawski, C.W.: Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* 43, 5288-5301 (2014).
12. Zhao, J., Liu, L., Li, F.: Graphene Oxide: Physics and Applications. Springer (2015).
13. He, H., Riedl, T., Lerf, A., Klinowski, J.: Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem.* 100, 19954-19958 (1996).
14. Compton, O.C., Nguyen, S.T.: Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials. *Small.* 6, 711-723 (2010).
15. Dikin, D.A., Stankovich, S., Zimney, E.J., Piner, R.D., Dommett, G.H.B., Evmenenko, G., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S.: Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper. *Nature.* 448, 457-460 (2007).
16. Mahanta, N.K., Abranson, A.R.: Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets. 13th InterSociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (2012).
17. Vallés, C., Núñez, D., Benito, A.M., Maser, W.K.: Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. *Carbon* 50, 835-844 (2012).
18. Chen, H., M.B., M., K.J., G., G.G., W., Li, D.: Mechanically Strong, Electrically Conductive and Biocompatible Graphene Paper. *Adv. Mater.* 20, 3557-3561 (2008).
19. Balasubramanian, K., Burghard, M.: Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small.* 1, 180-192 (2005).
20. Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. eds: Carbon Nanotubes Advanced Topics in the Synthesis, Structures, Properties and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
21. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, P. eds: Carbon Nanotubes Synthesis,

- Structure, Properties, and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001).
22. Kaushik, B.K., Kumar, B., Majumder, M.K., Kumar, M.: Carbon Nanotube: Properties and Applications. Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects. p. 86. Springer India (2015).
 23. Ansón-Casaos, A., González-Domínguez, J.M., Terrado, E., Martínez, M.T.: Surfactant-free assembling of functionalized single-walled carbon nanotube buckypapers. Carbon N. Y. 48, 1480-1488 (2010).
 24. Whitby, R.L.D., Fukuda, T., Maekawa, T., James, S.L., Mikhailovsky, S.V.: Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs. Carbon N. Y. 46, 949-956 (2008).
 25. Wang, D., Song, P., Liu, C., Wu, W., Fan, S.: Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. Nanotechnology 2. 19, (2008).
 26. Yang, D.J., Chen, G., Yoon, S.F., Ahn, J., Wang, S.G., Zhou, Q., Wang, Q., Li, J.Q.: Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. Phys. Rev. B. 66, 15440 (2002).
 27. Chen, P., Liang, R., Zhao, H., Zhang, C.: Highly conductive carbon nanotube buckypaper with improved doping stability via conjugational cross-linking. Nanotechnology. 22, (2011).
 28. McNaught, A.D., Wilkinson, A. eds: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
 29. Basiuk, V.A., Basiuk, E.V. eds: Green Processes for Nanotechnology-From Inorganic to Bioinspired Nanomaterials. Springer International Publishing (2015).
 30. Rakoff, H., Rose, N.C.: Química Orgánica Fundamental. Editorial Limusa (1974).
 31. Morrison, R.T., Boyd, R.N.: Organic Chemistry. Allyn and Bacon (1979).
 32. Devore, G.: Química Orgánica. Publicaciones cultural (1978).
 33. Carey, F.A., Sundberg, R.J.: Aromaticity. Advanced Organic Chemistry. pp. 509-514 (2000).
 34. Coordination Compound, <http://global.britannica.com/science/coordination-compound>.
 35. Melson, G.A. ed: Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. Springer US (1979).
 36. Octadecilamina, http://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Octadecilamina,MDA_CHEM-841029.
 37. 1-Aminopyrene, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/a77903?lang=es®ion=MX>.
 38. 1,5 Diaminonaphtalene, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d21200?lang=es®ion=MX>.
 39. Basiuk, E.V., Basiuk, V.A., Gomez-Lara, J., Toscano, R.A.: A Bridged High-Spin Complex Bis-[Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl- 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicarboxylate Diperchlorate Monohydrate. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 38, 45-56 (2000).
 40. Basiuk, E.V.: Obtención de nuevos materiales cristalinos por combinación de

- macrociclos poliazas y sus derivados metálicos con compuestos aromáticos. UNAM-Facultad de Química. 132 (2000).
41. Basiuk, E.V., Basiuk, V.A.: Green Chemistry of Carbon Nanomaterials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 644-672 (2014).
 42. Jeon, I.Y., Chang, D.W., Kumar, N.A., Baek, J.B.: Functionalization of Carbon Nanotubes. In: Yellampalli, S. (ed.) *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*. p. 96 (2011).
 43. Spectra School, <http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#IRSpectroscopy>.
 44. Ferraro, J.R., Nakamoto, K., Brown, C.W.: *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier (2003).
 45. Stuart, B.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley (2004).
 46. *Advantages of a Fourier Transform Infrared Spectrometer*. Thermo Scientific (2015).
 47. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Thermo Scientific (2013).
 48. *Scanning Electron Microscope A to Z: Basic Knowledge for Using the SEM*. JEOL USA, Inc. (2015).
 49. Zhou, W., Wang, Z.L. eds: *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer-Verlag New York (2007).
 50. Serway, R.A., Jewett, J.W.: *Principles of Physics*. Thomson Learning (2006).
 51. Beiser, A.: *Concepts of Modern Physics*. McGraw-Hill, Nueva York (2003).
 52. Tipler, P.A., Llewellyn, R.A.: *Modern Physics*. W.H. Freeman and Company, Nueva York (2008).
 53. Atkins, P., Friedman, R.: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press (2006).
 54. Sutton, A.P.: *Electronic Structure of Materials*. , Nueva York (2004).
 55. Miccoli, J., Edler, F., Pfnür, H., Tegenkamp, C.: The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *J. Phys. Condens. Matter.* 27, 223201-223229 (2015).
 56. *Low Level Measurements Handbook*. Keithley Instruments Inc. (2013).
 57. Schroder, D.K.: *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, Nueva Jersey (2006).
 58. Zimney, E.J., Dommett, G.H.B., Ruoff, R.S., Dikin, D. a: Correction factors for 4-probe electrical measurements with finite size electrodes and material anisotropy: a finite element study. *Meas. Sci. Technol.* 18, 2067-2073 (2007).
 59. Chen, C.M., Huang, J.Q., Zhang, Q., Gong, W.Z., Yang, Q.H., Wang, M.Z., Yang, Y.G.: Annealing a graphene oxide film to produce free standing high conductive graphene film. *Carbon N. Y.* 50, 659-667 (2012).
 60. Jurow, M., Manichev, V., Pabon, C., Hageman, B., Matolina, Y., Drain, C.M.: Self organization of Zr(IV) porphyrinoids on graphene oxide surfaces by axial metal coordination. *Inorg. Chem.* 52, 10576-10582 (2013).
 61. Wang, A., Long, L., Zhao, W., Song, Y., Humphrey, M.G., Cifuentes, M.P., Wu, X., Fu, Y., Zhang, D., Li, X., Zhang, C.: Increased optical nonlinearities of graphene nanohybrids covalently functionalized by axially-coordinated porphyrins. *Carbon2*.

53, 327-338 (2013).

62. Curtis, N.F.: Some cyclic tetra-amines and their metal-ion complexes. Part IV. Two isomeric 5,7,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecanes. J. Chem. Soc. C. 1979-1980 (1967).
63. Jung, I., Dikin, D.A., Piner, R.D., Ruoff, R.S.: Tuneable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at «Low» Temperatures. Nano Lett. 8, 4283-4287 (2008).
64. Nanko, M.: Definitions and categories of hybrid materials. AZojomo. 6, (2009).

10. Apéndices

10.1 Código de función método de las cuatro puntas

Para el método de las cuatro puntas se desarrolló una función capaz de suministrar una escalera de corrientes a la muestra. Los parámetros principales de la función son los siguientes:

- I_0 : Corresponde al valor inicial de la corriente que se inyecta a la muestra.
- I_f : Corresponde al valor final de la corriente que se inyecta a la muestra.
- p : Indica el número de pasos que tendrá la escalera de corrientes y el número de mediciones que se obtendrán.
- t_p : Tiempo de estabilización antes de realizar una medición.

Se programó al equipo para hacer un número p de mediciones al inyectar corrientes a pasos en un intervalo dado por $[I_0, I_f]$. Donde I_0, I_f determinan los extremos inicial y final del intervalo. Cada uno de los incrementos de corriente estaba dado por $\Delta I = \frac{I_f - I_0}{p}$. En cada paso se mantuvo la corriente por un tiempo de estabilización t_p antes de realizar la medición de voltaje V_n correspondiente a la n -ésima iteración de medición. Se puede apreciar un esquema de las operaciones de la función en la Figura 46.

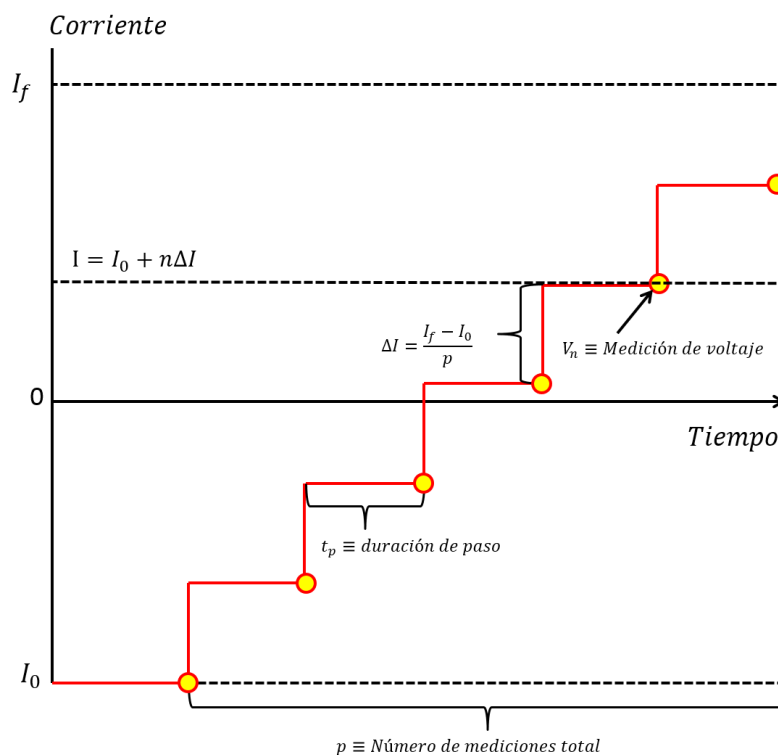


Figura 46. Esquema del funcionamiento del programa de medición de cuatro puntas. Se puede observar la escalera de corrientes respecto al tiempo programada para el sistema.

A continuación, se presenta el código de la función diseñada para las mediciones. Se incluyeron algunos pasos de verificación de parámetros de la función para evitar problemas de ejecución y evitar accidentes con corrientes altas. Además, se incluye una medición inicial de la resistencia de contactos para poder identificar posibles errores.

```

function cdc4pts(i_0,i_f,p,t_p)
--%%%%Función para medir por el método de las cuatro puntas%%--
-
--Esta función permite medir el voltaje en una muestra al
aplicarle
--una escalera de corriente. Los parámetros importantes son:
--io: Corriente inicial de la escalera
--il: Corriente final de la escalera
--p: Número de pasos de medición
--d: Tiempo de estabilización de medida
-----
-
--I. Configuración inicial del aparato
--I. a) Revisión de parámetros de la función

p=math.floor(p)
if i_f<=i_0 or p<=0 or d<=0 then
    print("Error en los parámetros de la función")
    exit()
end
--Seguridad contra altas corrientes
--Aquí se realiza el desbloqueo para altas corrientes
if math.abs(i_0)>1e-3 or math.abs(i_f)>1e-3 then
    print('_____')
    print('!!!!!!PELIGRO!!!!!!')
    print('_____ \n')
    print('CORRIENTES MUY ALTAS PROGRAMADAS')
    print('Realice un desbloqueo manual para usar corrientes
altas')
    delay(0.4)
    beeper.beep(0.4,493.80)
    beeper.beep(0.4,261.6)
    beeper.beep(0.4,493.80)
    beeper.beep(0.4,261.6)
    exit()
end

--I. b) Configuraciones

-- Reiniciar valores
smua.reset()
-- Velocidad rápida de medición NLPC=0.01
smua.contact.speed = smua.CONTACT_FAST
-- Límite de los contactos en 100 ohms (discrimina malos
contactos)
smua.contact.threshold = 100
--Rangos de medición
display.smua.measure.func=display.MEASURE_DCVOLTS
smua.measure.autorangei=smua.AUTORANGE_ON
smua.measure.autorangev=smua.AUTORANGE_ON

```

```

--Búffer 1. Almacena información.
smua.nvbuffer1.clear()
smua.nvbuffer1.appendmode=1
--Búffer 2 Almacena información.
smua.measure.count=1
smua.nvbuffer2.clear()

--II. Revisión de los contactos respecto al límite

if not smua.contact.check() then
    smua.contact.speed = smua.CONTACT_SLOW
    rhi, rlo = smua.contact.r()
-- Respuesta a malos contactos
    print('Revise los contactos de su muestra \n')
    print('Contacto 1 ', 'Contacto 2')
    print('')
    print(rhi, rlo)
    print('')
--Señal sonora
    beeper.beep(0.1,329.63)
    beeper.beep(0.1,293.66)
    beeper.beep(0.1,261.6)
--Terminar programa
    exit()
end
--Señal sonora para contactos correctos
beeper.beep(0.1,261.6)
beeper.beep(0.1,293.66)
beeper.beep(0.1,329.63)

--III. Medición

--Reiniciar valores
smua.reset()
--Fuente
smua.source.func=smua.OUTPUT_DCAMPS
--Configuración de medición de cuatro puntas
smua.sense=smua.SENSE_REMOTE
--Prender la fuente
smua.source.output=smua.OUTPUT_ON
smua.source.leveli=i0
--Escalera de corrientes
i_p=(i_f-i_0)/p--Tamaño del paso
for i=0,p do
    smua.source.leveli=i*i_p+i_0
    delay(t_p)
smua.measure.v(smua.nvbuffer1)
end
--Apagar la fuente
smua.source.output=smua.OUTPUT_OFF

---IV. Salida de datos

```



```

--Imprimir valores en la ventana de comandos
print("Corriente (A) ", " Voltaje (V) ", "Rango corriente ", "
Rango voltaje")
for y=1,p do
    print(smua.nvbuffer1.sourcevalues[y],
smua.nvbuffer1[y], smua.nvbuffer1.sourceranges[y], smua.nvbuffer1.me
asureranges[y])
end
--Señal sonora de término
beeper.beep(0.2, 329.63)
beeper.beep(0.2, 392)
end

```

10.2 Código de función método de las dos puntas

Para el método de las dos puntas se desarrolló una función la cual aplica diferencias de potencial de polaridad alterna. Los parámetros principales de la función son los siguientes:

- V : Corresponde al valor de voltaje máximo que suministrará el aparato.
- p : Indica el número de pasos de medición que se realizarán tanto para polaridades positivas p^+ como polaridades negativas p^- .
- t_p : Tiempo de estabilización antes de realizar una medición.

Se programó al equipo para suministrar voltajes con polaridades opuestas alternantes. El aplicar voltajes alternos evita que los materiales de alta resistividad acumulen carga y tengan una polarización. Dichas acumulaciones de carga generan errores de medición en las corrientes. Cambiar la dirección de la diferencia de potencial drena las cargas que se acumulan con cada voltaje.

En la función se elige un voltaje máximo V . El programa aplica un voltaje inicial cero y posteriormente con cada iteración n aplica un voltaje $V^+ = nV/p$ y $V^- = -nV/p$. Para cada voltaje se realiza una medición de corriente I^+ , I^- respectivamente después de pasar un el tiempo de estabilización t_p . Se realiza un número p^+ de mediciones de corriente al aplicar un voltaje positivo y un número p^- de mediciones de corriente al aplicar un voltaje negativo. En particular se eligió $p = p^+ = p^-$. El proceso de la función se muestra esquemáticamente en la Figura 47.

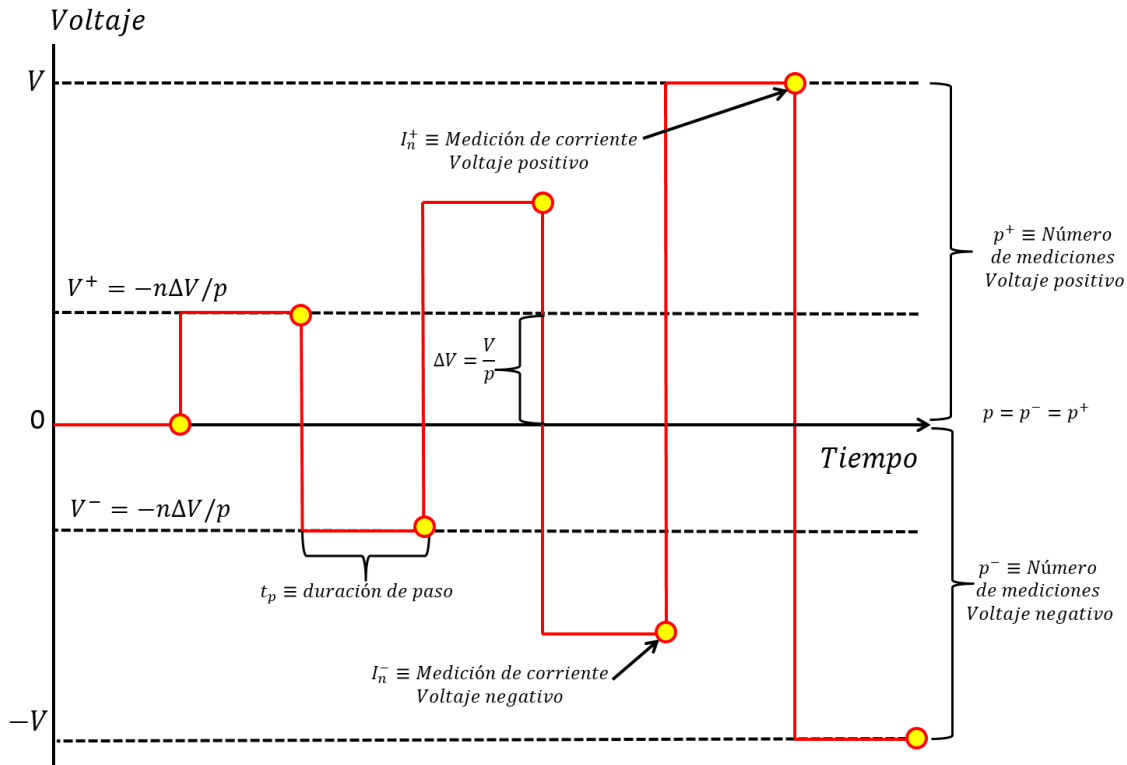


Figura 47. Esquema del funcionamiento del programa de medición de dos puntas. Se pueden observar los voltajes alternantes para las mediciones.

A continuación, se presenta el código de la función diseñada para las mediciones. Se incluyeron algunos pasos de verificación de parámetros de la función.

```

function cdc2pts(v,p,t_p)
--%%%%Función para medir por el método de las dos puntas%%%-
--Esta función permite medir al corriente en una muestra al
aplicarle
--voltajes con polaridad alterna.
-----
-
--I. Configuración inicial del aparato
--I.a) Revisión de entradas

p=math.floor(p)
if t_p<=0 or p<=0 then
    print("Error en los parámetros de la función")
    exit()
end

--I.b) Configuraciones

-- Reiniciar valores
smua.reset()
-- Velocidad normal de medición NLPC=1

```

```

smua.contact.speed = smua.CONTACT_NORMAL
--Rangos de medición
display.screen=display.SMUA
display.smua.measure.func=display.MEASURE_DCAMPS
smua.measure.autorangei=smua.AUTORANGE_ON
smua.measure.autorangev=smua.AUTORANGE_ON
--Búffer 1. Almacena información
smua.nvbuffer1.clear()
smua.nvbuffer1.appendmode=1
smua.nvbuffer1.timestampresolution =0.001
smua.nvbuffer1.collecttimestamps = 1
--Búffer 2. Almacena información
smua.measure.count=1
smua.nvbuffer2.clear()
--Fuente
smua.source.func=smua.OUTPUT_DCVOLTS
--Medición 2 puntas
smua.sense=smua.SENSE_LOCAL

--II. Medición

    smua.source.output=smua.OUTPUT_ON
    --Medición a voltaje V=0
    smua.source.levelv=0
    delay(d)
    smua.measure.i(smua.nvbuffer1)
    delay(d)
    --Voltaje alterno y medición
    for i=1,p do
        smua.source.levelv=i*(v/p)
        delay(d)
    smua.measure.i(smua.nvbuffer1)
    delay(d)
    smua.source.levelv=-i*(v/p)
    dealy(d)
    smua.measure.i(smua.nvbuffer1)
    end
    --Apagar la fuente
    smua.source.output=smua.OUTPUT_OFF

--III. Salida de datos

    --Imprimir valores en la ventana de comandos
    print("Voltaje (V) ", " Corriente (A) ", "Rango voltaje
", " Rango corriente")
    for y=1, ((p*2)+1)
        print(smua.nvbuffer1.sourcevalues[y],
smua.nvbuffer1[y], smua.nvbuffer1.sourceranges[y], smua.nvbuffer1.me
asureranges[y])
    end
    --Señal sonora de término
    beeper.beep(0.2, 329.63)

```

```
beeper.beep(0.2, 392)
```

end

10.3 Pruebas de funcionamiento de equipo de conductividad

A continuación, se presentan las gráficas obtenidas de las pruebas de funcionamiento del método de las cuatro puntas con una resistencia de 1Ω y del método de las dos puntas con una resistencia de 66500Ω . Para las pruebas de funcionamiento se realizaron cinco mediciones con cada resistencia y se promediaron los resultados de voltaje y corriente obteniendo así las gráficas aquí presentadas en la Figura 48 y Figura 49.

Se puede observar que, para ambas pruebas, los valores de las resistencias obtenidas caen dentro del intervalo de tolerancia del 1% por lo que indican un buen funcionamiento del sistema.

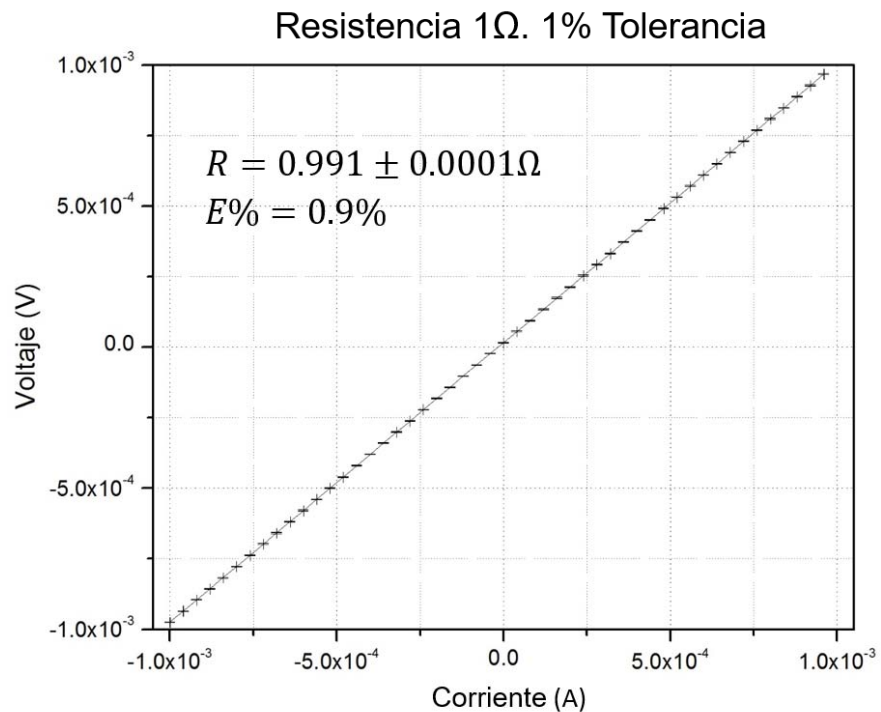


Figura 48. Prueba con resistencia de 1Ω por el método de las cuatro puntas. Se observa una gráfica V-I junto con el valor obtenido de la resistencia por mínimos cuadrados y el error porcentual.

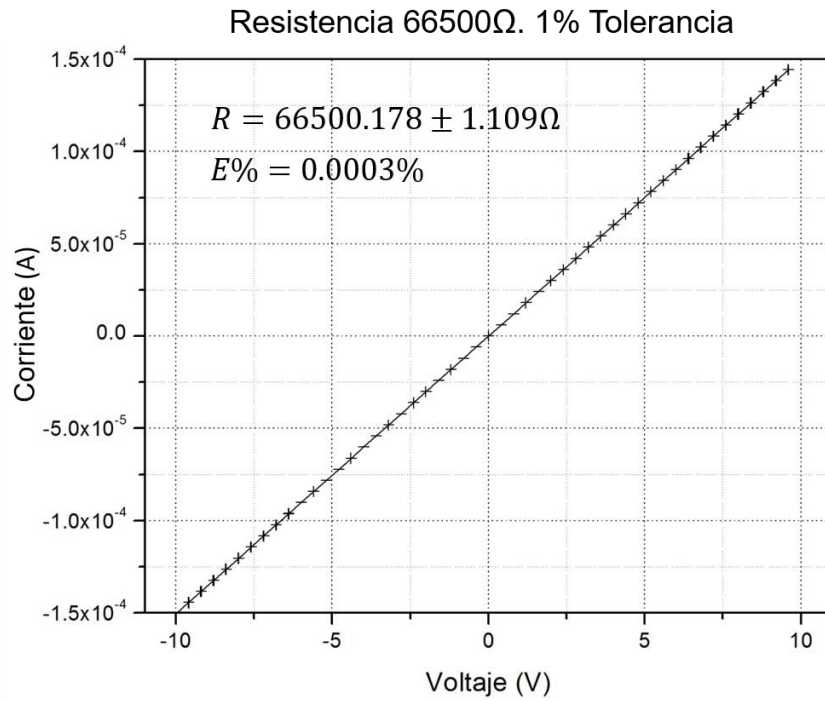


Figura 49. Prueba con resistencia de 66500Ω por el método de las dos puntas. Se observa una gráfica I-V junto con el valor obtenido de la resistencia por mínimos cuadrados y el error porcentual.