



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

FUNCIONALIZACIÓN, EN FASE GAS, DE NANOTUBOS
CARBONO CON MOLÉCULAS FTALOCIANINAS.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICA

PRESENTA Laura Judith Flores Sánchez

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2016.





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet.

VOCAL: Dra. María de Lourdes Chávez García.

SECRETARIO: Dra. Elena Golovataya Dzhybeeva.

1^{er} SUPLENTE: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado.

2^o SUPLENTE: Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés.

El presente trabajo de investigación, se desarrolló dentro del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), en conjunto con el Laboratorio de Nanomateriales del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN).



ASESOR
Dra. Elena Golovataya Dzhybeeva



SUPERVISOR TÉCNICO
Dr. Vladimir Bassiouk Edvokimenko



SUSTENTANTE
LAURA JUDITH FLORES SÁNCHEZ

Agradecimientos

- ❖ A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por el apoyo otorgado mediante los proyectos de investigación PAPIIT DGAPA-IN100815 y DGAPA-IN200516.
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT), por el apoyo otorgado mediante el proyecto de investigación CONACYT-127299.
- ❖ A todo el personal de la Facultad de Química, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico y del Instituto de Ciencias Nucleares, por su amabilidad y su ayuda.
- ❖ A la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva por su guía y apoyo incondicional.
- ❖ Al Dr. Vladimir Bassiouk Edvokimenko por sus brillantes ideas y su ayuda en la obtención de las micrografías SEM y estudios EDS.
- ❖ A la Dra. María de Lourdes Chávez y al M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, por su tiempo, asesoría y atinadas correcciones y comentarios.
- ❖ Al Dr. Víctor Meza, por su ayuda con la técnica ATR y su apoyo dentro del laboratorio.
- ❖ A la Mtra. Natalia Alzate, por su ayuda en la obtención de los espectros Raman y su guía dentro del laboratorio.
- ❖ Al T.C. de la USAI, Iván Puente Lee, por su colaboración con TEM.
- ❖ Al Dr. Lauro Bucio y a Eréndira Martínez, del Instituto de Física, por su colaboración con TGA.
- ❖ Al Dr. Ocotlán Flores, por compartir su experiencia en la interpretación de TGA.

Dedicatorias

- ❖ A la Universidad Nacional Autónoma de México, y en especial a la Facultad de Química, por todo lo que representa y por su inmejorable labor académica. Llevaré el azul y oro en mi corazón toda la vida.
- ❖ A todos mis maestros, por las hondas enseñanzas que han dejado en mí, por ser inspiración y modelo de tantos jóvenes.
- ❖ A Elena y Vladimir, por ser el corazón y el cerebro de este proyecto. Por su calidad humana y su excelente trabajo.
- ❖ Gracias a Natalia, Minerva, Luis, Edgar y Sergio, por su amistad y compañerismo dentro del laboratorio
- ❖ A mi padre, por estar en todos los momentos importantes de mi vida. Porque en el afán de no ser como tú, terminé estudiando la misma carrera y enamorándome de los materiales Por ser chofer, coach y mejor amigo. Gracias por aquellas valiosas lecciones de vida, están grabadas en memoria y corazón, por siempre. Gracias por todos los sacrificios que has hecho a lo largo de los años, eres el mejor padre del mundo. Te amo, papi.
- ❖ A mi madre, Rosario, por tanto, tanto, tanto amor. Porque siempre hiciste lo mejor para mí, aunque no fuera lo más sencillo para ti. Gracias por enseñarme a ser una persona recta y de valores. Gracias por tu apoyo incondicional y por crear un mundo maravilloso, en el que jamás estoy sola. Eres la persona más buena que conozco y espero algún día poder devolverte un poco de la felicidad que me has brindado.
- ❖ A toda mi familia, por ser mis raíces y mí soporte. Porque, con su sola existencia le dan estabilidad a mi vida. A mis abuelas, Petus y Tita, por sus sabios consejos amorosos y sobre todas las cosas, gracias mis viejitas, por enseñarme a ser valiente. A mis tíos, Gregos, Citlali, Martiux, Ale y Tere por amarme como a una hija, por todas las risas y los regaños, este triunfo también es suyo.

A mis primas, Atziri y Xarem, por acompañarme en el complicado viaje de crecer. Atesoro cada recuerdo con ustedes y espero de corazón que siempre estemos juntas.

Gracias, a mi primo, Luis Alejandro, por ser el mejor maestro de Química Analítica Experimental (II) que existe.

- ❖ A los amigos, los nuevos y los legendarios, los del aula y los de la pista. Porque son personas maravillosas con las que comparto la vida y cada uno, a su manera, ha dejado su marca y ha contribuido a formar la persona que soy el día de hoy.
- ❖ En nombre de las segundas oportunidades, le agradezco a Ángeles Carrión, por su gran desempeño como “cebadora oficial de mates nocturnos”.
- ❖ Gracias a, “Los Quimis” por hacer una excepción con la cláusula del promedio y aceptarme en su grupo de amigos. Gracias, porque hicieron mi viaje por la facultad más divertido. Son unas personas brillantes y sé que llegarán lejos.
- ❖ A Mario Nájera y Erik Toledo, porque siempre tienen una sonrisa y un abrazo para mí, los quiero.
- ❖ Por esas amistades que resisten el paso del tiempo y que lejos de deteriorarse, se hacen cada vez más fuertes, agradezco a Paty Reyes, Rosalyn Romero y Caro Echevarría. Brindemos porque vamos a envejecer juntas.
- ❖ En especial, gracias a Tamara y Alonso por su apoyo. Sé que nuestra amistad es para siempre, pues está forjada a base de picafresas, papas adobadas, chilaquiles y café, mucho café. Son las mejores personas que conozco, no saben el bienestar que es tenerlos en mi vida.
- ❖ A M, porque, aunque no puedas leer esto, estuviste junto a mí prácticamente todo el tiempo que duró la escritura. Gracias, por tu compañía, tu confianza y tu lealtad.
- ❖ Por último, gracias a Arturo, por ser *el hombre decente que me garantizó* hace tres años, y cuyo abrazo es ahora, mi zona de seguridad. Gracias, porque *quien si no tú, te atreviste a soñar en la gloria de este amor* y porque cuando te miro, *se te nota en los ojos, corazón, que me estás queriendo*. Por todos los tangos que hemos bailado *abrazados bien juntitos, solo un alma entre los dos*. Porque ya *no hay camino que andar, sin ti*, y estoy convencida de que *mi destino es quererte y tu destino es quererme*, porque, no importa cuánto tiempo pase, yo sé que *nunca más podré arrancar del pecho este querer*. Gracias por ser el *porqué de mis ansias y mi fe y la razón de mi intensa desazón*. Gracias a ti, *mi corazón hoy canta su más bella canción, que nace junto al alba. Renovada su fe, confía en ti la vida, y en tus manos está, mi bien*.

Creo firmemente que no hay dos disciplinas, y no hay dos comunidades más íntimamente ligados a hacer el mundo más sostenible que la química y la ingeniería.

Dr. David Constable,

Director del Instituto de Química de la AEC Verde.

Contenido

Agradecimientos	3
Dedicatorias	4
Contenido	7
Abreviaturas.....	9
1. Introducción	10
1.1. Resumen.....	10
1.2. Marco teórico.....	11
1.2.1. Química verde.....	11
1.2.2. Nanotubos de carbono	13
1.2.3. Ftalocianinas	30
1.2.4. Funcionalización de nanotubos de carbono	33
1.2.5. Algunas aplicaciones de sistemas CNTs-Pcs	45
Hipótesis	48
Objetivos.....	48
3. Diseño experimental.....	49
3.1. Protocolo de Funcionalización	49
3.1. Caracterización.....	51
3.1.1. Pruebas de dispersibilidad	51
3.1.2. Espectroscopía infrarroja.....	51
3.1.3. Espectroscopía Raman	51
3.1.4. Espectroscopía UV-Vis	52
3.1.5. Microscopía electrónica de barrido	52
3.1.6. Microscopía electrónica de transmisión.....	52
3.1.7. Análisis termogravimétrico.....	52
4. Resultados y Discusión	53
4.1. Pruebas de dispersibilidad	53

4.2.	Microscopía electrónica de transmisión y barrido.....	54
4.3.	Análisis termogravimétrico	59
4.4.	Espectroscopía Infrarroja	66
4.5.	Espectroscopía Raman	70
4.6.	Espectroscopia UV-Vis.....	71
	Conclusiones	74
	Bibliografía	75
	Links	81

Abreviaturas

CNTs	(Carbon Nanotubes), nanotubos de carbono.
CNMs	(Carbon Nano Materials), nanomateriales de carbono.
SWCNTs	(Single Wall Carbon Nanotubes), nanotubos de carbono de pared sencilla.
MWCNTs	(Multi Wall Carbon Nanotubes), nanotubos de carbono de pared múltiple.
Pcs	(Phtalocyanines), ftalocianinas.
MPc	Ftalocianina metálica.
CuPc	Ftalocianina de Cobre (II).
H ₂ Pc	Ftalocianina ácida.
CNTs-CuPc	Material híbrido formado por CNTs y CuPc.
CNTs-H ₂ Pc	Material híbrido formado por CNTs y H ₂ Pc.
CVD	(Chemical Vapor Deposition), deposición química de vapor.
ORR	(Oxygen Reduction Reaction), reacción de reducción de oxígeno.
nm	Nanómetro.
μm	Micrómetro.
°C	Grado Celsius.
λ	Longitud de onda.
ω	Frecuencia.
v	Número de onda.

Capítulo 1.

1. Introducción

1.1. Resumen.

La unión de nanotubos de carbono, CNTs (por sus siglas en inglés, Carbon Nanotubes), y moléculas ftalocianinas, Pcs (por su abreviatura en inglés, Phtalocyanines) produce nanomateriales híbridos que tienen la propiedad de combinar las propiedades fotoelectrónicas y catalíticas de Pcs, con las propiedades conductoras, estructurales y térmicas de CNTS. Es por esto que, son adecuados para diversas aplicaciones, como son: la catálisis ^{1,2}, los sensores de gases ^{3,4}, como componente de electrodos ⁵ y dispositivos fotoconductores⁶. Los distintos métodos de obtención de éstos materiales involucran procesos largos, en los que se consumen altas cantidades de energía, disolventes orgánicos y procesos de purificación posteriores. Por lo tanto, es de suma importancia desarrollar una técnica, amigable con el ambiente, para llevar a cabo la síntesis de estos materiales.

En el presente trabajo, se realizó la funcionalización de nanotubos de pared sencilla SWCNTs, (por sus siglas en inglés, Single-Wall Carbon Nanotubes) con moléculas ftalocianinas (Pcs), mediante la adaptación del método de funcionalización en fase de gas. Este método no requiere de disolventes orgánicos como medio de reacción ni procesos de purificación adicionales, lo cual lo convierte en un método de síntesis amigable con el ambiente.

Los materiales híbridos sintetizados, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HRTEM), análisis termogravimétrico (TGA), y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y espectrofotometría UV-Vis.

Los resultados obtenidos de la caracterización, indicaron que la unión entre Pcs y SWCNTs es de naturaleza no covalente, y se da como resultado de las interacciones π - π entre las nubes electrónicas de ambos compuestos aromáticos.

1.2. Marco teórico.

1.2.1. Química verde.

En la década de 1960, surgen las primeras inquietudes ambientalistas, debido al impacto ecológico generado por el hombre hasta entonces. Como consecuencia de éste movimiento, en el año de 1969, el Congreso de Estados Unidos aprobó la Ley Nacional de Política Ambiental, cuyo objetivo fue “crear y mantener condiciones en las que puedan existir hombre y naturaleza en armonía productiva”^I.

En 1998, Paul Anastas y John C. Warner publican el libro: *Química Verde: Teoría y práctica*, en el cual, establecen doce principios, lo cuales, han establecido una filosofía de trabajo para los científicos, que sigue guiando y motivando el movimiento ambientalista hasta nuestros días. A continuación, se mencionan brevemente estos doce principios^{II}:

- I. **La prevención.** Es mejor prevenir el desperdicio que limpiarlo.
- II. **La Economía atómica.** Implica el diseño de métodos de síntesis que maximicen la incorporación de todas las materias primas, en el producto final.
- III. **El desarrollo de síntesis químicas menos peligrosas.** Implica el desarrollo de métodos sintéticos en los que se usen y se generen sustancias que no sean tóxicas para la salud humana, o el ambiente.
- IV. **El diseño de químicos más seguros.** El diseño de productos químicos debe realizarse de tal manera que solo se altere la función deseada, minimizando su toxicidad.

- V. **El uso de disolventes auxiliares más seguros.** Evitar el uso de sustancias auxiliares como disolventes y agentes de separación. En caso de ser necesarios, procurar que sean inocuos al ambiente.
- VI. **La eficiencia energética.** Los requerimientos energéticos de los procesos químicos deben ser reconocidos por su impacto económico y ambiental y deben ser minimizados. Si es posible, los procesos sintéticos deben ser realizados a temperatura y presión ambiente.
- VII. **El uso de materias primas renovables.** Las materias primas deben ser renovables y no agotables, siempre que sea factible técnica y económicamente.
- VIII. **La reducción de los derivados.** La derivatización innecesaria (grupos protectores, desprotectores, modificación temporal de procesos físicos y químicos) debe ser minimizada o evitada, debido a que esos pasos requieren de reactivos adicionales y pueden generar desperdicio.
- IX. **La Catálisis.** Los agentes catalizadores son mejores opciones que los reactivos estequiométricos.
- X. **El análisis a tiempo real, para la prevención de contaminación.** Deben desarrollarse técnicas analíticas que permitan el monitoreo durante el proceso de síntesis, para controlar la formación de sustancias dañinas.
- XI. **El diseño de la degradación.** Se debe diseñar la degradación de los productos químicos, de tal manera que, al final de su función, se descompongan en productos de degradación inocuos, que no persistan en el medio ambiente.
- XII. **La química segura.** Las sustancias utilizadas en un proceso químico, deben ser elegidas para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluyendo lanzamientos, explosiones e incendios.

1.2.2. Nanotubos de carbono

Un CNT es una molécula formada a partir de una red hexagonal de carbonos, unidos covalentemente entre sí⁷.

Los nanotubos de carbono son dispositivos ultra delgados, que mejoran significativamente el desempeño de diversos materiales, debido a sus propiedades mecánicas, electrónicas y químicas. Se utilizan en dispositivos electrónicos, capacitores, celdas de combustible, baterías, pantallas de emisión de campo, solenoides, sensores químicos y biológicos y como fuente de electrones⁷.

En esta sección, se describirá brevemente la historia de los CNTs, su estructura, propiedades, los métodos de síntesis comunes para su obtención.

Las primeras micrografías de nanotubos de carbono, fueron publicadas en 1952, por Radushkevich and Lukyanovich en “La Revista Rusa de Fisicoquímica”, sin embargo, el descubrimiento pasó desapercibido debido a la complejidad del lenguaje y al acceso limitado a las publicaciones rusas durante la Guerra Fría^{8,9}.

En el año de 1991, un científico japonés de nombre Iijima, sintetizó por accidente los CNTs, al intentar producir fulerenos mediante el proceso de descarga de arco¹⁰. La estructura observada por Iijima mediante HR-TEM, y estudiada mediante rayos X, consiste en un conjunto de tubos concéntricos de tamaño nanométrico, contenidos

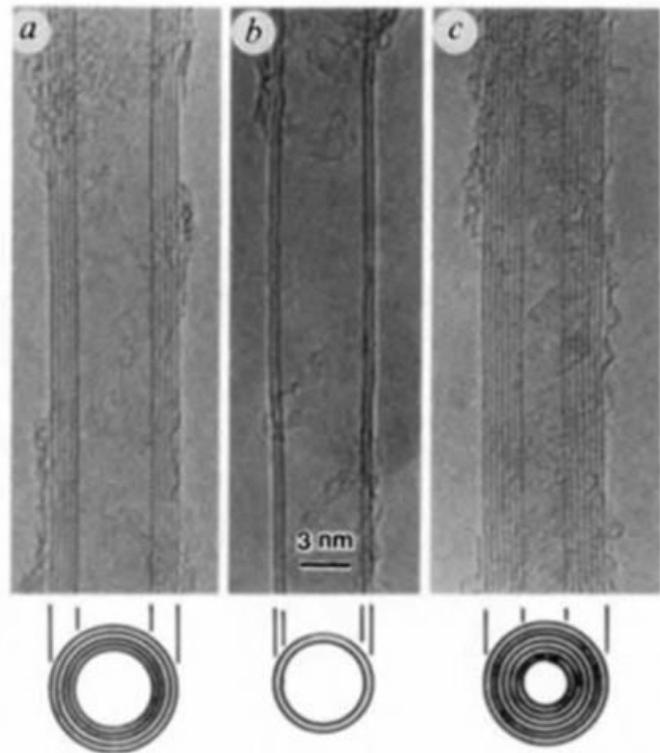


Figura 1. 1 Micrografías presentadas por Iijima en 1991.¹⁰

uno dentro de otro, con diámetros en el intervalo de 4 a 30 nm y longitudes de hasta 1 μm . A esta estructura, se le denominó posteriormente como nanotubo de pared múltiple MWCNTs (por sus siglas en inglés, MultiWall Carbon Nanotubes). En la **Figura 1. 1** se muestran las micrográficas de MWCNTs presentadas por Iijima, en las cuales, se aprecian tres MWCNTs de distinto tamaño.

En 1993, dos equipos reportan la síntesis de CNTs de un átomo de grosor, Iijima en el Laboratorio NEC y Bethune et al., del laboratorio Almaden IBM¹¹. A estas estructuras, se les denominó nanotubos de pared sencilla SWCNTs, (por sus siglas en inglés, Single Wall Carbon Nanotubes).

1.2.2.1. Estructura de los nanotubos de carbono

Un nanotubo ideal, consiste en una red hexagonal de átomos de carbono unidos covalentemente, enrollada formando cilindros huecos de tamaño nanométrico. Con decenas de átomos formando la circunferencia, poseen diámetros cercanos a 1nm y longitudes de hasta decenas de micras, por lo cual su relación longitud/ diámetro es lo suficientemente grande para ser considerados estructuras de transmisión electrónica unidimensionales ^{7,12}.

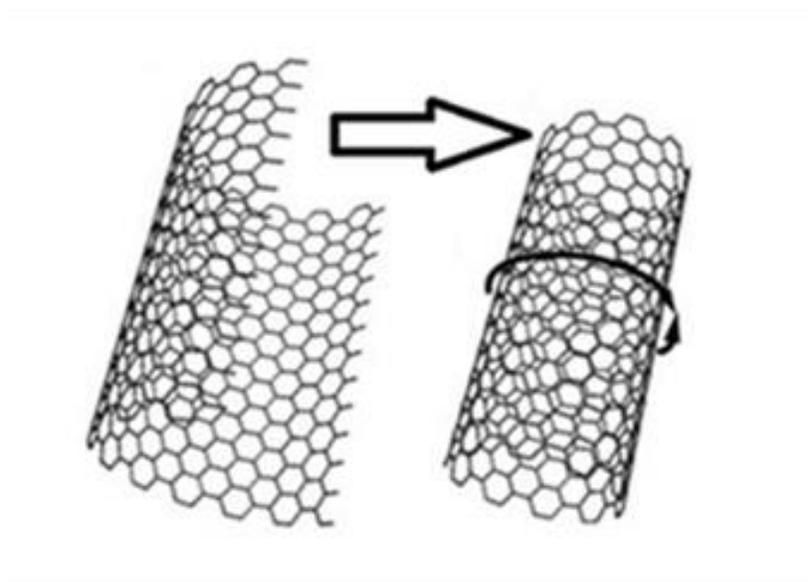


Figura 1. 2. Formación de un CNT, a partir de grafeno.⁵⁹

Al deformar la estructura plana del grafeno para formar nanotubos, se introduce una tensión estructural en la red y se forman defectos locales para formar las curvaturas. Estos defectos consisten en el cambio de hibridación de algunos átomos de carbono sp^2 a sp^3 , lo cual aumenta la energía del sistema. ¿Por qué, entonces, se forman estas estructuras? La razón reside en los bordes de la estructura del grafeno. En el bulto de una hoja de grafeno, cada átomo de carbono presenta hibridación sp^2 y está unido a tres vecinos, sin embargo, los átomos en la frontera se enlazan únicamente a dos átomos vecinos, por lo cual presentan un exceso de densidad electrónica y aumentan la energía de la red. Al ser muchos los átomos en la frontera, se suman estos aumentos de energía, llegando al punto en el que se favorece la formación de estructuras cerradas, como son los fulerenos y los nanotubos de carbono¹². En la **Figura 1. 2**, se presenta el diagrama de formación de un nanotubo de carbono, a partir de la deformación de una hoja de grafeno.

Existen dos tipos de nanotubos de carbono, los cuales se ilustran en la **Figura 1. 3**:

- 1) Nanotubos de pared sencilla, SWCNTs (por sus siglas en inglés, Single Wall Carbon Nanotubes). Son nanotubos de un átomo de grosor y representan el bloque de construcción de los nanotubos de pared múltiple¹².
- 2) Nanotubos de pared múltiple, MWCNTs, por sus siglas en inglés (Multi Wall Carbon Nanotubes). Es un arreglo que consiste en varios SWCNTs coaxiales, contenidos uno dentro de otro ^{7,10,12}.

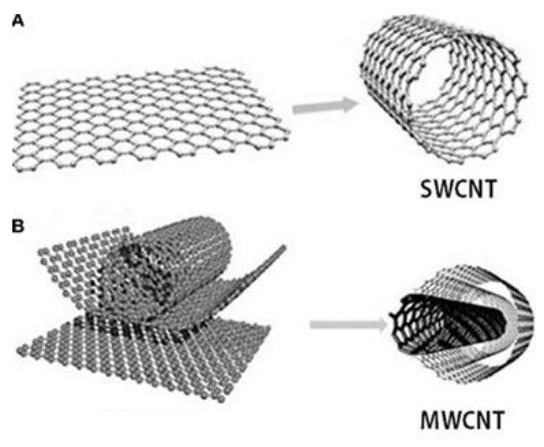


Figura 1. 3. Tipos de CNTs

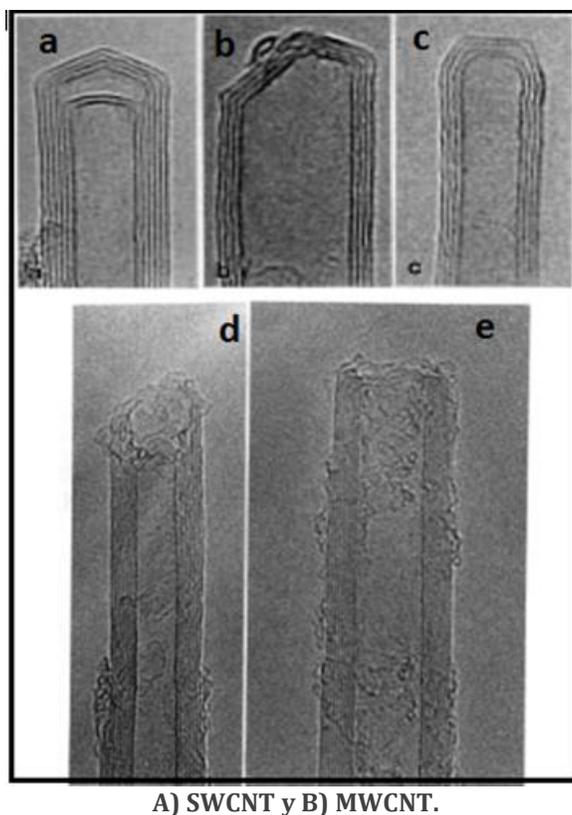


Figura 1. 4 MWCNTs de capuchas cerradas (a, b y c) y abiertas (d y e) ¹².

En algunos casos, los nanotubos presentan extremos cerrados, mediante estructuras tipo fullereno. Estas estructuras, son reactivas debido a la contribución de la hibridación sp^3 presente en ellas. Estos domos de carbono, tienden a perderse en los procesos de purificación de los CNT, con ácidos fuertes ^{12,13}. En la **Figura 1. 4** se presentan micrográficas de MWCNTs de capuchas abiertas (d y e) y cerradas (a, b, c).

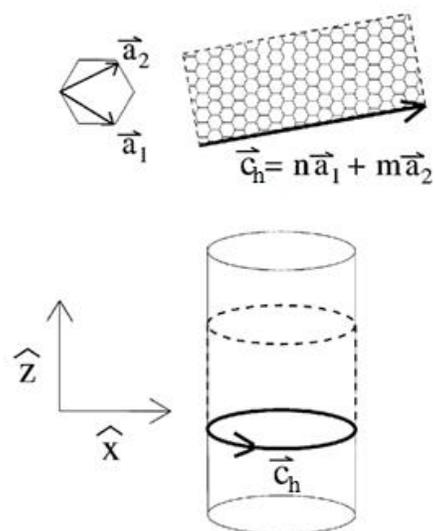


Figura 1. 5 Celda unitaria de CNT

La estructura de los nanotubos de carbono (CNT), se estudia a partir de su bloque de construcción, el SWCNT. El nanotubo de pared sencilla, se define en términos de una

celda unitaria unidimensional (1D), utilizando dos vectores, C_h y T ¹², como se muestra en la **Figura 1. 5**.

El vector quiral C_h , conecta dos puntos cristalográficos equivalentes, dentro de una hoja bidimensional de grafeno (2D), y expresa la circunferencia de cualquier CNT. De manera general C_h se expresa como:

$$C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$$

Este vector está definido dentro de la red, por los vectores de red del grafeno a_1 y a_2 , siendo n y m dos números enteros, y por el ángulo quiral θ ¹⁴.

El vector fundamental de translación unidimensional (T) está definido por la intersección entre el vector perpendicular a C_h , representado en la **Figura 1. 6** mediante el vector \overrightarrow{OB} y el primer punto de la red que toca en su recorrido.

La celda unitaria de la red unidimensional es el rectángulo definido por los vectores C_h y T . El cilindro se forma mediante la superposición de los dos extremos del vector C_h , unidos a lo largo de \overrightarrow{OB} y \overrightarrow{AB} ¹².

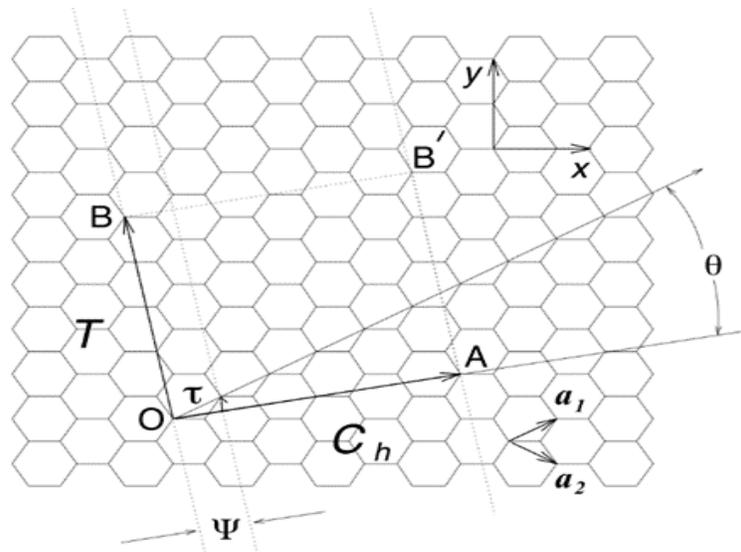
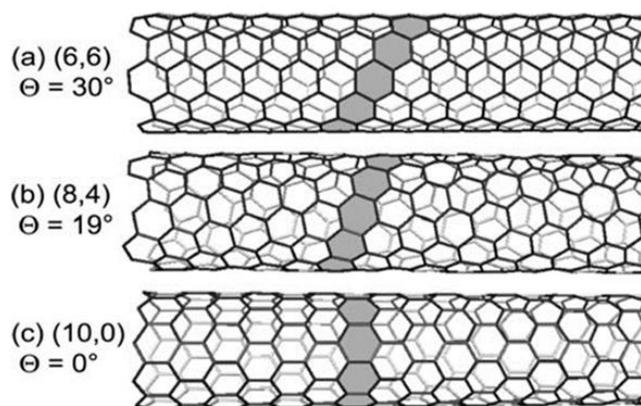


Figura 1. 6. Construcción de la celda unitaria de CNT.¹²



Según la forma de la forma en la que se enrolle la hoja de grafeno, pueden formarse tres tipos diferentes de nanotubos de carbono: zigzag, silla y quirral. En la **Figura 1. 7** se ilustran estos tipos de nanotubos.

Figura 1. 7. Tipos de CNTs. (a) silla, (b) quirral, (c) zigzag ¹⁵.

La estructura de los CNTs impacta directamente en sus propiedades electrónicas, y está determinada por los valores de n , m y el ángulo θ ¹². En la **Tabla 1** se presentan los valores de n , m y θ para los tres tipos de CNTs.

Tabla 1. Tipos de CNTs

CNTs	θ	n, m
<i>Zigzag</i>	0	($n,0$), ($0, m$)
<i>Silla</i>	30	(n, n)
<i>Quiral</i>	$0 < \theta < 30$	Otros

1.2.2.2. *Propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono*

Los nanotubos de carbono, deben sus propiedades únicas al confinamiento y a las restricciones topológicas impuestas sobre la estructura sp^2 del grafito, por lo tanto, los nanotubos de carbono son considerados como un cable cuántico unidimensional ¹².

Una de las características de los CNTs que llama la atención, es la dependencia de las propiedades eléctricas con la estructura, específicamente con el diámetro y la helicidad^{12,14,16}. Una hoja de grafeno aislada es un semiconductor con un valor de brecha igual a cero¹⁷.

La forma de la primera Zona de Brillouin (ZB) de una lámina de grafito, es un hexágono, como el ilustrado en la **Figura 1. 8** , en donde los contornos de energía tienen forma de estrella de seis picos, en la cual, los vértices internos dan forma al hexágono, cuyos lados se encuentran a una distancia perpendicular de $\frac{1}{2}$ del parámetro a , a partir del centro. Conforme se acerca al medio, se aprecia una deformación, hasta formar circunferencias concéntricas para los intervalos mínimos de energía, mientras que los puntos de máxima energía, se encuentran en los picos de la estrella. Debido a la periodicidad y homogeneidad del sistema, el patrón de los contornos de energía mostrado para la primera zona de Brillouin, se repite para la segunda zona y así sucesivamente, como muestra en la **Figura 1. 9**. Esto permite afirmar que, se tienen mismos valores para la frecuencia ω , mediante traslaciones del vector de onda (para valores distintos de k), fuera del intervalo de la primera zona ¹⁷.

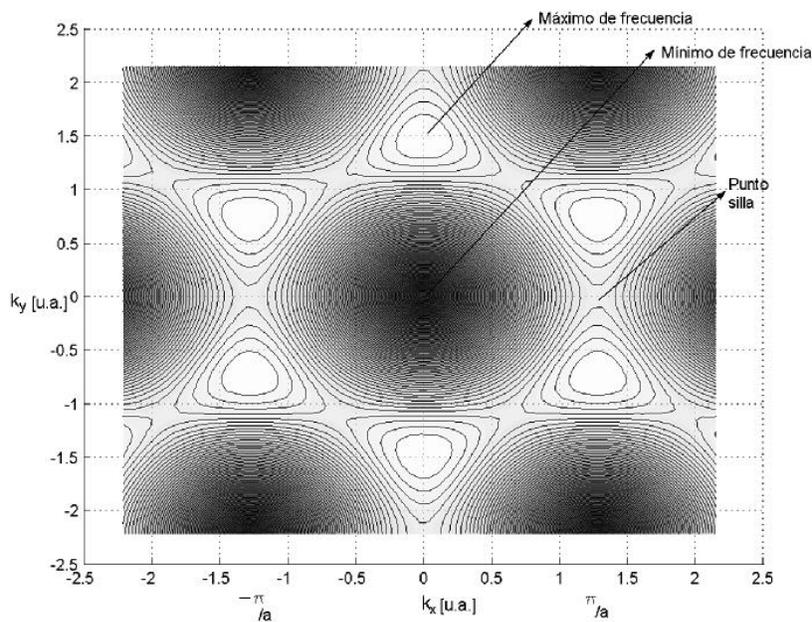


Figura 1. 8 Contornos de energía constante correspondientes a la primera zona de Brillouin, para una lámina de grafito ¹⁷.

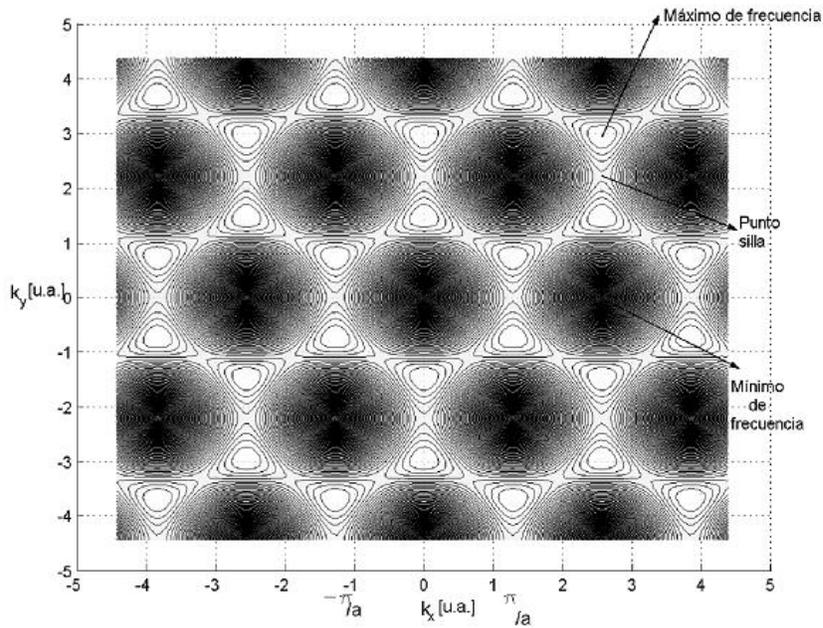


Figura 1. 9 Contornos de energía constante correspondientes a la segunda zona de Brillouin del grafito ¹⁷. Cuando se forma un tubo a partir de una hoja de grafito, la condición de borde periódica, a lo largo de la circunferencia, permite vectores de onda, solo en ciertas líneas de la Zona de Brillouin del grafito. Esto se ve reflejado como funciones de onda de Bloch con vectores de onda discretos y específicos.

En la **Figura 1.10**, se presenta un esquema de la formación de nanotubos tipo zigzag, metálicos y quirales.

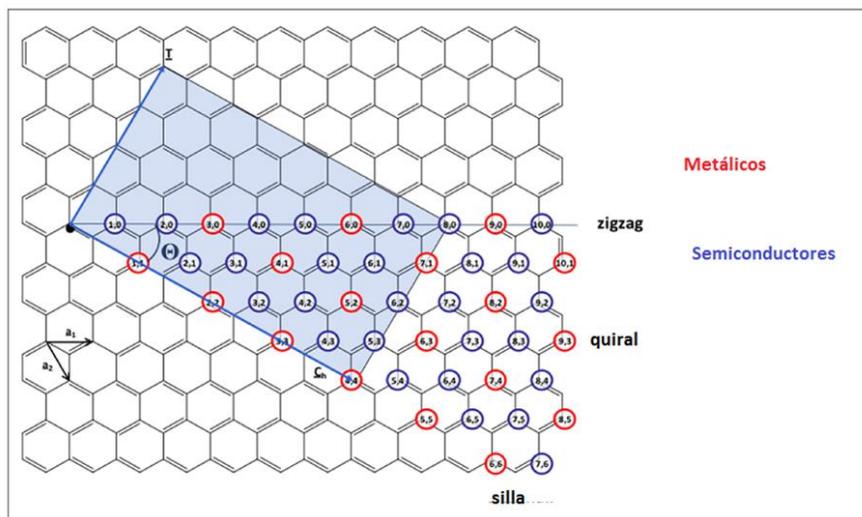


Figura 1. 10 Estructura de CNTs tipo zigzag, quiral y silla ¹⁵.

- Los CNTs tipo zigzag $(n,0)$ presentan comportamiento metálico cuando $n/3$ es un número entero, de otra forma es un semiconductor ^{12,14}.

Esto se ilustra en la Figura 1.11, en la cual se presenta la primera zona de Brillouin

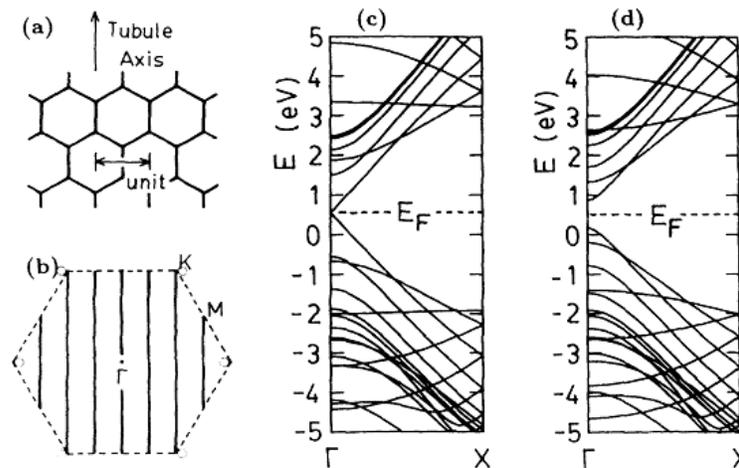


Figura 1. 11. Zonas de Brillouin para nanotubos tipo zigzag:

- a) configuración geométrica del tubo $(1, 0)$ n, b) Primera zona de Brillouin, c) Estructura de bandas para un nanotubo con $n=12$, d) estructura de bandas con $n=13$ ¹⁶.

(líneas punteadas) para nanotubos $(1,0)$ con $n=6$. En este caso, n es el

número de unidades que forman al CNT. Las líneas verticales representan los vectores de onda permitidos por la condición de periodicidad. A diferencia del grafito, en el que las bandas de enlace y antienlace están degeneradas en el punto K, en los nanotubos el punto de degeneración se encuentra ligeramente desviado del punto K (representado en la figura por los círculos abiertos), como consecuencia del aumento de la conducción eléctrica en la dirección de la circunferencia, debido a la curvatura^{16,17}. Como regla general, si n es un múltiplo de 3, la banda de energía tiene un valor de brecha es pequeño, de tal forma que puede considerarse metálico¹², de lo contrario tiene brechas considerablemente grandes y es un semiconductor¹⁶. En la **Fig 1.11 c y d** se presenta la banda de energía de nanotubos $(1,0)$ con $n= 12$ y 13 , respectivamente. El valor de brecha para el nanotubo con 12 unidades es menor que el nanotubo con 13, a pesar de variar en una unidad el tamaño del

nanotubo. En la **Fig. 1.12**, es evidente que los valores de brecha, para los nanotubos formados por $3n$, es menor que en el resto de los casos¹⁶.

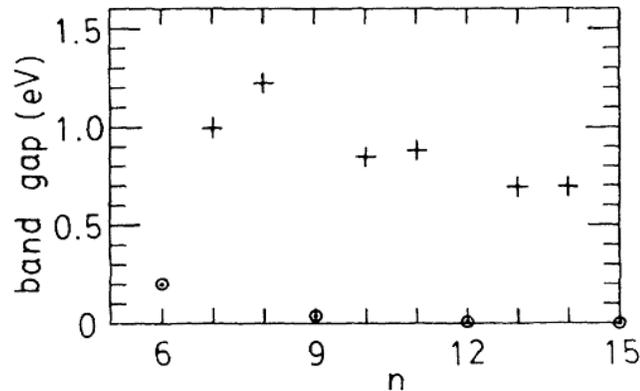


Figura 1. 12 Energía de brecha, en función del número de hexágonos que forman la circunferencia del nanotubos tipo zigzag ¹⁶.

- Al variar el ángulo θ , se forman nanotubos quirales (n, m) , cuyo comportamiento es similar a los nanotubos tipo zigzag. Cuando $(2n+m)/3$ es un número entero, presenta comportamiento metálico, de no cumplirse esta condición, es un semiconductor¹⁴.
- Cuando el ángulo θ presenta un valor de 30° , se forman nanotubos tipo silla (n, n) lo cuales son puramente metálicos^{12,14,16}. En la **Figura 1.13** se presenta la geometría de estas estructuras.

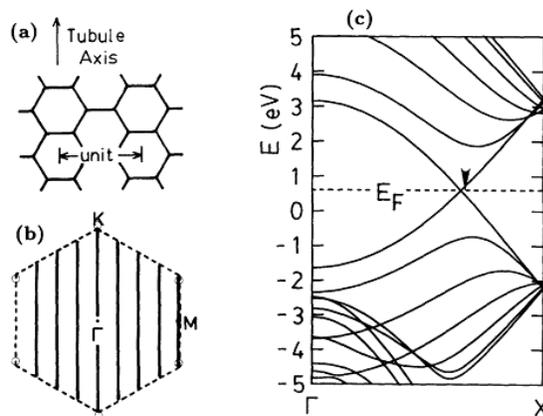


Figura 1. 13. A) Configuración geométrica de un nanotubo (n, n) , b) Primera zona de Brillouin, c) Estructura de bandas para un nanotubo tipo silla ¹⁶.

El eje del nanotubo es perpendicular a un enlace C-C. La **Fig. 1.13 b** muestra la primera zona de Brillouin de una hoja de grafito. Los vectores de onda permitidos debido a las condiciones de periodicidad en el tubo, siempre contienen el punto K para todos los valores de n. Por lo tanto, estos tubos siempre son metálicos. En la **Fig. 1.13 c** se observa que dos bandas cruzan el nivel de Fermi en el mismo vector de onda y el vector de onda de Fermi es desplazado de su posición ideal K, ilustrado con una flecha en la figura.

Para nanotubos quirales y zigzag, el valor de la brecha varía, de manera inversa al diámetro del nanotubo¹⁴. A menos que el diámetro del nanotubo sea extremadamente pequeño, la estructura de la banda de conducción del nanotubo es similar a la del grafito¹⁶. En el caso de nanotubos con radio menor a 1nm, ocurren fenómenos de rehibridación entre los estados σ y π , debido a la mayor curvatura que presentan, lo cual provoca un cambio en la estructura electrónica de los CNTs, disminuyendo el valor de brecha hasta en un 50%, siendo metálicos en lugar de semiconductores ¹².

1.2.2.3. Propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono

En el año de 1991, Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W. y Gibson, J. M. estimaron el módulo de Young de MWCNTs, midiendo la amplitud de las vibraciones térmicas intrínsecas de nanotubos aislados, utilizando un microscopio electrónico de transmisión. Se encontró que el valor del módulo de Young de los nanotubos de carbono se encuentra en el orden de los Tera pascales (TPa), cien veces mayor que el valor que presenta el acero. Tras medir once nanotubos individuales se encontraron valores de módulo de Young entre 0.4 TPa y 4.15 TPa, con un valor promedio de 1.8 TPa ¹⁸. Estos resultados fueron el primer indicio de la alta rigidez de los nanotubos de carbono ¹².

En 1997, Charles M. Lieber, de la Universidad de Cambridge dio a conocer un valor de módulo de Young de 1.28 ± 0.5 TPa, para MWCNTs. Este resultado fue calculado al

medir la fuerza ejercida por un nanotubo doblado por una punta de microscopio de fuerza atómica, como función del desplazamiento desde la posición de equilibrio¹⁹.

Poco después, en el año de 1998, Krishnan et al., utilizaron el mismo método que Lieber para medir el módulo de Young de SWCNTs. Tras analizar 27 muestras, obtuvieron un valor promedio de 1.25 TPa, el cual es un valor similar al de la constante elástica dentro del plano de las hojas de grafeno¹².

El primer ensayo de tracción de nanotubos de carbono fue ejecutado por Yu et al, para MWCNTs. Se realizó, uniendo los extremos de los nanotubos a dos puntas de AFM opuestas, las cuales se separaron hasta la ruptura del nanotubo. El mecanismo de la ruptura lleva el nombre de “espada en la vaina”, ya que solo se rompe la pared del nanotubo exterior, y los nanotubos interiores se deslizan fuera, de la misma forma que una espada se desliza fuera de su vaina. La deformación de la ruptura va de 3 al 12 % y la fuerza de tensión va desde 11 hasta 63 GP²⁰. Los experimentos anteriores, revelan que los nanotubos de carbono son estructuras rígidas. Este comportamiento, se le atribuye a la capacidad que presentan los CNTs de re arreglarse reversiblemente, al estar sometidos a algún esfuerzo externo. Se ha observado que, al comprimirlos y doblarlos, forman torceduras y ondulaciones, a causa de su estructura hueca. Por otro lado, al someterlos a esfuerzos de torsión, los nanotubos se aplanan para formar cintas. Las dimensiones de los nanotubos, no son propicias para la formación de puntos de estrés como micro fracturas o dislocaciones, lo cual tiene como consecuencia en lo macroscópico, un material propenso a la fractura²¹.

A temperatura ambiente, los nanotubos de carbono se rompen a deformaciones menores del 15%, y debido a defectos estructurales, en la práctica solo se consigue el 6% de deformación como consecuencia de defectos estructurales. A temperaturas por encima de 2000 K, los SWCNTs presentan deformaciones súper plásticas de hasta 280% de deformación. Estos efectos también han sido observados en nanotubos de doble y triple pared. Por lo tanto, bajo condiciones normales, los nanotubos de carbono son quebradizos, mientras que, a temperaturas altas, son dúctiles. La deformación mecánica produce cambios significativos en las propiedades físicas y químicas de los nanotubos de carbono²¹.

1.2.2.4. Propiedades térmicas y conductoras de los nanotubos de carbono.

La vibración de un material es descrita como la suma de ciertas vibraciones elementales, conocidas como “modos normales de vibración”. Utilizando el modelo elástico de Hook, los modos normales de vibración son las frecuencias en las que los resortes oscilan, dependiendo de la masa y la elasticidad de los átomos. Cuando uno de los átomos constituyente de un arreglo cristalino, es desplazado de su posición de equilibrio, se desata una onda o fonón, el cual se propaga a través del material. Los materiales están llenos de fonones de diferentes energías (frecuencias), los cuales viajan caóticamente en todas direcciones interactuando entre sí, creando complejos patrones, difíciles de analizar. El calor y el sonido son consecuencia de este tipo de vibraciones y pueden distinguirse por su frecuencia. Las vibraciones de baja frecuencia, producen sonido, mientras que las vibraciones de alta frecuencia, producen calor ⁴.

1.2.2.4.1. Conductividad térmica

El diamante y el grafito (cuando se estudia su comportamiento en la dirección de sus planos) son los materiales conocidos que poseen la mayor conductividad térmica, a temperatura ambiente²². Esto ha dado pie al estudio de la conductividad térmica de los CNTs, lo cual ha derivado en importantes hallazgos.

Hone et.al., midieron la conductividad térmica de los CNTs, y obtuvieron que, para SWCNTs alineados, la conductividad térmica es mayor a 200 W/mK, a temperatura ambiente. Este valor es comparable a la conductividad que presentan metales, y es un orden de magnitud mayor que la conductividad del grafito altamente cristalino y el diamante. Por otro lado, nanotubos desalineados, exhiben conductividades térmicas un orden de magnitud menores^{22,23}. Estos resultados, apuntan a que los CNTs presentan fenómenos de anisotropía similares a los que presenta el grafito.

1.2.2.4.2. Calor específico

El calor específico se define como la cantidad de energía que se suministra a un gramo de materia, para elevar su temperatura en una unidad. En el año 2001, Hone et al., midieron la conductividad térmica y el calor específico de diferentes muestras de SWCNTs, mediante una técnica de relajación térmica. Midieron el calor específico en el intervalo de 2 a 300 K y se obtuvo que, entre 2 y 8 K existe una dependencia lineal con la temperatura ²³. Esto ocurre, como consecuencia de la cuantización unidimensional de la estructura de la banda de fonones del grafeno. En la **Fig. 1.14**, se presenta la comparación hecha por Hone et.al., para los valores calculados de calor específico de grafito, grafeno, SWCNT solo, cuerda de SWCNTs y los valores experimentales obtenidos.

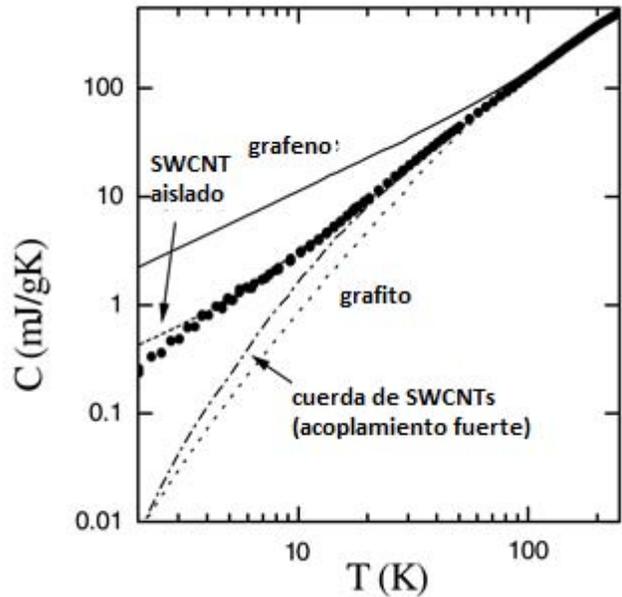


Fig.1. 14 Calor específico de SWCNT²³.

Los cambios en las dimensiones de un sistema, afectan la densidad de estados de los fonones, y, por lo tanto, al calor específico del material a bajas temperaturas. De este estudio puede concluirse también, que los SWCNTs no presentan interacciones inter tubo significativas, pues los datos experimentales se asemejan más al comportamiento de un SWCNT aislado. La pequeña diferencia observada entre SWCNT aislado y los valores experimentales, son atribuidas a interacciones inter-tubo muy débiles²³.

1.2.2.5. Producción de nanotubos de carbono.

De la sección anterior, se concluye que los CNTs tienen una fuerza cien veces mayor al acero, el doble de conductividad térmica que el diamante, su conductividad eléctrica es mil veces superior a la del cobre y poseen una estabilidad térmica de 2800 °C en

vacío. Es por esto que poseen un lugar privilegiado en el campo de la nanotecnología⁷²⁴.

Existen varios métodos para la producción de nanotubos de carbono, sin embargo, en ninguno de ellos es posible controlar la estructura de los nanotubos debido a que no se posee suficiente información acerca del mecanismo de crecimiento de los mismos. A continuación, se presentan los métodos más comunes de síntesis de CNTs, con sus ventajas y desventajas.

1.2.2.5.1. Deposición química de vapor

La Deposición Química de Vapor (CVD) es el método más usado para producir CNTs ya que es una técnica económica, simple y que puede realizarse a temperatura y presión ambiente. La cristalinidad que presentan los CNTs obtenidos mediante CVD es menor que la que la que presentan los CNTs sintetizados mediante descarga de arco y ablación láser, sin embargo, CVD presenta mejores rendimientos y pureza. Además, la ventaja principal que presenta CVD es el control en la estructura de los CNTs. Puede utilizarse una amplia gama de sustratos, debido a las abundantes fuentes de hidrocarburos, las cuales pueden encontrarse en estado sólido, líquido o gas⁷. Esto permite que los nanotubos crezcan en formas variadas: polvo, películas delgadas o gruesas, alineados o enredados, nanotubos rectos o enroscados o una arquitectura específica sobre un sustrato con sitios predefinidos. En general, CVD permite un mejor control de los parámetros de crecimiento de los CNTs²⁵.

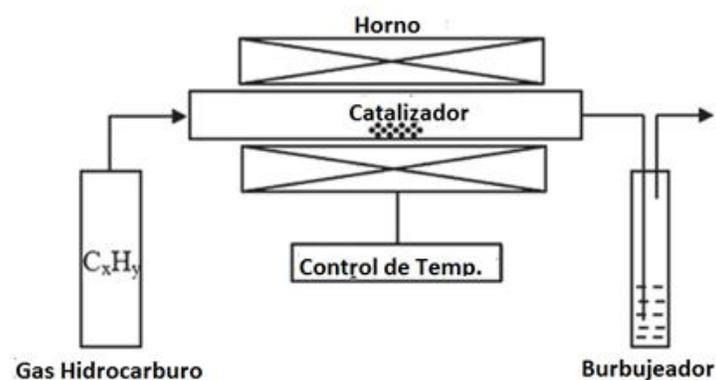


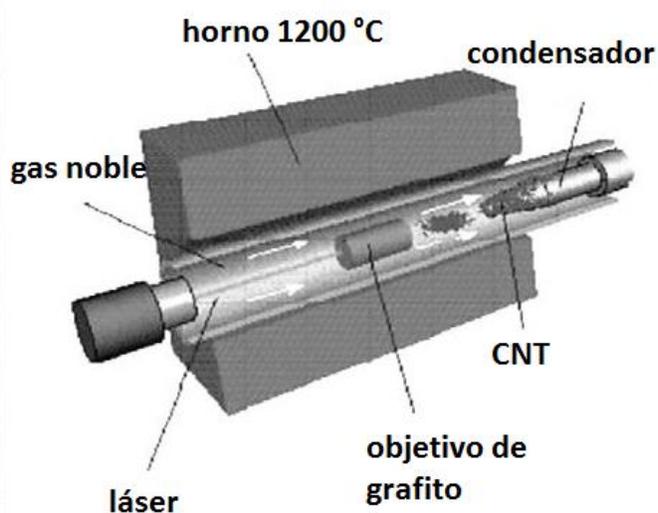
Figura 1. 15 Esquema del sistema de reacción para CVD ²⁵.

De manera general, el proceso consiste en pasar hidrocarburo gaseoso, a través de un reactor tubular, en el cual está presente el material catalítico, a temperatura suficientemente alta (600-1200 °C) para descomponer el hidrocarburo⁷. El hidrocarburo se descompone al entrar en contacto con la partícula metálica caliente, el hidrógeno se volatiliza mientras que el carbono se disuelve en el metal. Al alcanzar el límite de solubilidad del metal, el carbono disuelto precipita y cristaliza en forma de red cilíndrica. La descomposición del hidrocarburo es un proceso exotérmico, que libera un poco de calor a la zona expuesta del metal, mientras que la cristalización del carbono es un proceso endotérmico que absorbe parte del calor de la zona de precipitación del metal. Los CNTs crecen sobre el catalizador en el reactor y son recolectados al enfriar el sistema a temperatura ambiente^{12,25}. En la **Fig. 1.15**, se presenta el esquema del sistema de reacción.

1.2.2.5.2. Descarga de arco y ablación láser

Estos dos métodos de crecimiento de nanotubos de carbono fueron usados en la década de los noventa y consisten en la evaporación de átomos de carbono, a partir de fuentes sólidas, para su posterior condensación. Las temperaturas que se manejan en estos métodos oscilan entre los 3000 y los 4000 °C y son cercanas al punto de fusión del grafito³.

El método por descarga de arco produce MWCNTs y SWCNTs de alta calidad, consiste en aplicar una corriente directa a través de los dos electrodos de grafito, contenidos



en un recipiente con helio. De esta manera, se produce una descarga, la cual vaporiza una de las dos barras de grafito y forma un plasma caliente, el cual se condensa posteriormente sobre la superficie de la segunda barra de grafito. Cuando se utilizan dos electrodos de grafito puro, se

Figura 1. 16 Sistema de reacción por descarga de arco³

depositan MWCNTs sobre el cátodo, por otro lado, cuando se utiliza un ánodo de grafito con catalizadores metálicos (Fe o Co) junto a un cátodo de grafito puro, se generan SWCNTs en forma de hollín^{7,12}.

Los MWCNTs sintetizados mediante descarga de arco tienen longitudes del orden de magnitud de micrones y diámetros que oscilan entre los 5 y los 30 nm, son altamente cristalinos y poseen algunos defectos pentagonales y heptagonales en sus paredes. El producto colateral del crecimiento de MWCNTs por descarga de arco consiste en partículas de grafito poliédrico. La purificación de MWCNTs se consigue calentando en una atmósfera de oxígeno para oxidar las partículas gráficas, sin embargo, a pesar de que estas partículas poseen una mayor velocidad de oxidación, se pierde una cantidad apreciable de MWCNTs en el proceso^{III}.

El primer informe sobre producción de CNT mediante el método de ablación láser fue presentado por Smalley et al. en 1995²⁶. Esta técnica utiliza un láser de alto poder para vaporizar carbón, a partir de un objetivo de grafito, a alta temperatura. Estos vapores de carbono son arrastrados por un flujo de gas noble hasta un condensador donde se lleva a cabo el auto ensamblaje de los nanotubos de carbono. Al igual que en la técnica de descarga de arco, pueden producirse SWCNTs si se agregan partículas metálicas en los blancos de grafito. La calidad y la cantidad de los nanotubos formados depende de diversos factores, como la calidad y la cantidad de catalizador, la longitud de onda del láser, la temperatura, presión, tipo de gas inerte y la dinámica del fluido cerca del objetivo de grafito^{VI,12}.

1.2.3. Ftalocianinas

Las ftalocianinas (Pcs) son moléculas macro cíclicas de estructura plana, similares a las porfirinas (p. ej. hemina) y compuestos relacionados como la clorofila y la vitamina B₁₂, sin embargo, a diferencia de éstas que se encuentran en la naturaleza, las ftalocianinas son sintéticas²⁷. Fueron descubiertas a comienzos del siglo XX y han sido utilizadas desde entonces como colorantes²⁸.

R. P. Linstead concibió el nombre de ftalocianina como la combinación del prefijo *phthal*, derivado del griego *naphtha* que significa “aceite de roca” y del griego *cyanine*, que significa azul²⁷.

Las coloraciones de las ftalocianinas van desde el verde hasta el azul y son el resultado de sus intensas absorciones en la zona comprendida entre 700 y 800 nm del espectro electromagnético^{28,29}.

1.2.3.1. Estructura de Pcs

Su estructura consiste en 4 unidades iminoisoidolinas, unidas de tal manera que forman una cavidad central, cuyo tamaño le permite albergar iones de más de 70 elementos como el hidrógeno y los iones de elementos metálicos, los cuales no pueden ser extraídos del anillo sin destruirlo²⁷. En la **Fig. 1.17** se ilustra la estructura de las ftalocianinas metálicas (a) y ácidas (b).

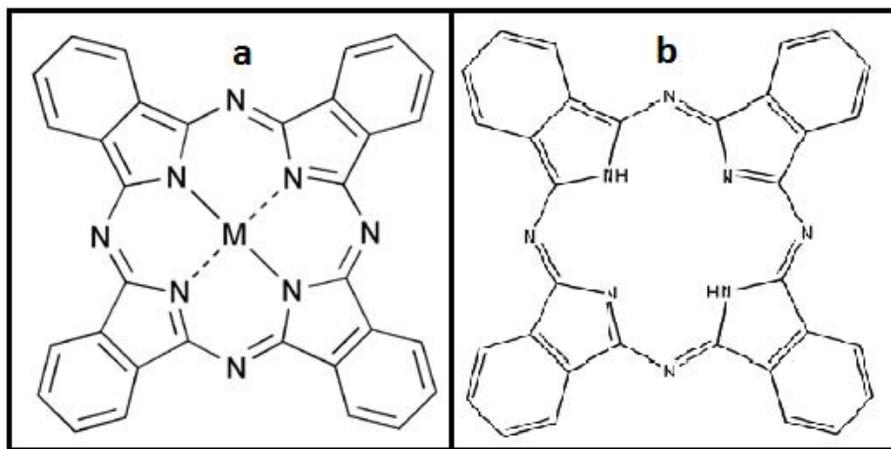
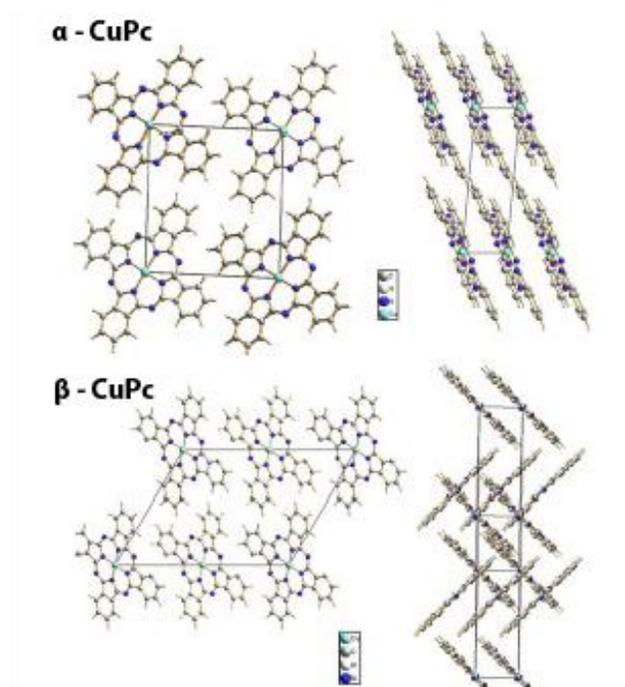


Figura 1. 17 Estructura de a) MPC y b) H₂PC



Se ha observado que las moléculas ftalocianinas existen en varias formas polimórficas. Las dos estructuras más estudiadas son denominadas como α y β .³⁰ La estructura α es metaestable y se transforma a β en su totalidad al calentar por encima de 300°C³¹. En la **Fig. 1.18** se ilustran las estructuras α y β de CuPc

Figura 1. 18. Formas polimórficas α y β de CuPc⁷.

Las propiedades de las ftalocianinas se modifican mediante cambios en la estructura de la molécula o en el sustituyente de la cavidad central. Los cambios dentro del esqueleto de la molécula generalmente consisten en aumentar el sistema π , la variación del número de unidades isoindol y la sustitución de alguna unidad isoindol por otro anillo heteroaromático²⁸. Por otro lado, muchas de las propiedades de las ftalocianinas, como son la solubilidad, el color, y la estabilidad térmica, dependen de la naturaleza del ión central.³²

1.2.3.2. Apilamiento π - π de ftalocianinas

La agregación en solución presentada por las ftalocianinas, se debe a las fuertes interacciones atractivas que presentan entre ellas. Tanto en disolución como en forma cristalina, las ftalocianinas adoptan un arreglo en el que sus sistemas π son paralelos entre sí, desplazados sobre el eje N-N. La magnitud de esta interacción es mayor para

las ftalocianinas metálicas, pero la geometría se conserva. La interacción es mayor a medida que aumenta la polarización dentro de la molécula, causada por el metal³³.

1.2.3.3. Propiedades y aplicaciones de Pcs

De manera general, las ftalocianinas no sustituidas poseen baja solubilidad en disolventes polares, aunque la solubilidad de las mismas depende en gran medida del átomo central. Además, es posible cambiar la solubilidad de las ftalocianinas, introduciendo los sustituyentes apropiados en el anillo²⁷.

Las ftalocianinas exhiben elevada estabilidad térmica, por ejemplo, la ftalocianina de cobre se sublima sin descomposición entre 500 y 580°C, a presión ambiente y atmósfera inerte. A alto vacío, la estabilidad se ve incrementada por encima de los 900°C, sin embargo la estabilidad depende en gran medida del átomo central²⁷.

La aromaticidad, es una característica importante de las ftalocianinas, la cual es consecuencia directa del arreglo plano de 18 electrones π que poseen. Gracias a su sistema π altamente deslocalizado, las ftalocianinas manifiestan comportamientos de óptica no lineal, lo cual los lleva a tener aplicaciones en la fotónica y fotoelectrónica. Los materiales que poseen comportamiento no lineal son utilizados para dirigir señales ópticas en sistemas de telecomunicaciones y en otras aplicaciones de procesamiento de señales ópticas. Los materiales se aplican en el campo de la óptica no lineal, debido a sencillez con la que son procesados e integrados a los dispositivos ópticos y a la facilidad con que sus propiedades son modificadas al cambiar la estructura de la molécula, logrando llevar la miniaturización al nivel molecular³⁴.

Las ftalocianinas también actúan como limitador óptico en el intervalo visible e infrarrojo cercano, del espectro electromagnético. La ventana óptica de trabajo puede modificarse alterando el anillo o los sustituyentes, permitiendo así un control fino de los parámetros de trabajo²⁸.

Las ftalocianinas, también presentan comportamientos ópticos lineales. Al ser foto excitadas adecuadamente, presentan un estado muy corto de singulete excitado, el cual, a través de un entrecruzamiento dentro del sistema da lugar a un estado triplete, más estable. La producción eficiente de oxígeno singulete, a partir de su estado

tripleto ha encontrado aplicaciones en la terapia Fotodinámica (PDT) y en la degradación fotocatalítica de contaminantes²⁸.

La Pcs son aptas para integrarse a dispositivos para llevar a cabo procesos rédox, o de conversión de luz y almacenamiento de energía, debido que presentan coeficientes de extinción cercanos a los 700 nm, zona en la que ocurre el mayor flujo de fotones solares³⁵.

En los últimos años, las ftalocianinas han sido utilizadas como sensores de elementos, pigmentos visuales en pantallas, fotocatalizadores rédox en celdas solares y como fotosensibilizadores en Terapia Fotodinámica (PDT) para el tratamiento del cáncer³².

Un factor que puede mejorar las propiedades físicas y químicas de Pcs, y que debe tenerse en cuenta para incorporar Pcs a dispositivo, es el arreglo espacial que tienen estos macrociclos entre sí. El apilamiento cofacial de las moléculas ftalocianinas, es necesario para adquirir propiedades supramoleculares, como la conductividad a lo largo del eje al producirse una deslocalización electrónica a través de macrociclos coplanares. Para su procesamiento e incorporación en dispositivos moleculares, es necesario formar fases condensadas de Pcs, y una de las maneras más exitosas de lograrlo es, usando soportes de cadenas de hidrocarbonatadas. Estos compuestos son capaces de interactuar vía interacciones supramoleculares con las moléculas Pcs y formar columnas ordenadas²⁸ de las mismas.

1.2.4. Funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son combinados con diferentes moléculas para una mejor manejabilidad o bien, para obtener nanomateriales con características específicas²⁴.

Se le denomina funcionalización al proceso por el cual se agregan funciones, características, habilidades o propiedades a un material, al alterar su superficie. Se lleva a cabo mediante la adición de moléculas o nano partículas, a la superficie del material, las cuales pueden unirse mediante enlaces químicos o procesos de adsorción^{IV}.

La funcionalización de nanotubos de carbono puede ser de naturaleza covalente o no covalente^{13,24,36}.

En la **funcionalización covalente**, se forman enlaces covalentes entre los átomos de carbono de los nanotubos y una molécula elegida. Esto permite que la interacción sea fuerte y estable, sin embargo, produce cambios en la estructura electrónica de los CNT. Este tipo de interacción ocurre preferentemente en las tapas de los nanotubos y en los defectos estructurales de las paredes ²⁴.

La funcionalización no covalente, se da mediante interacciones iónicas, tipo Van der Waals o apilamiento π - π , las cuales, tienen la ventaja de que no cambian la estructura electrónica de los CNT, por lo cual mantienen sus propiedades eléctricas y conductoras intactas. Estas interacciones se dan tanto en las paredes de los nanotubos, como en sus cavidades, produciendo el encapsulamiento de partículas^{24,36,37}. En la **Fig. 1.19** se ilustran los tipos de funcionalizaciones mencionados.

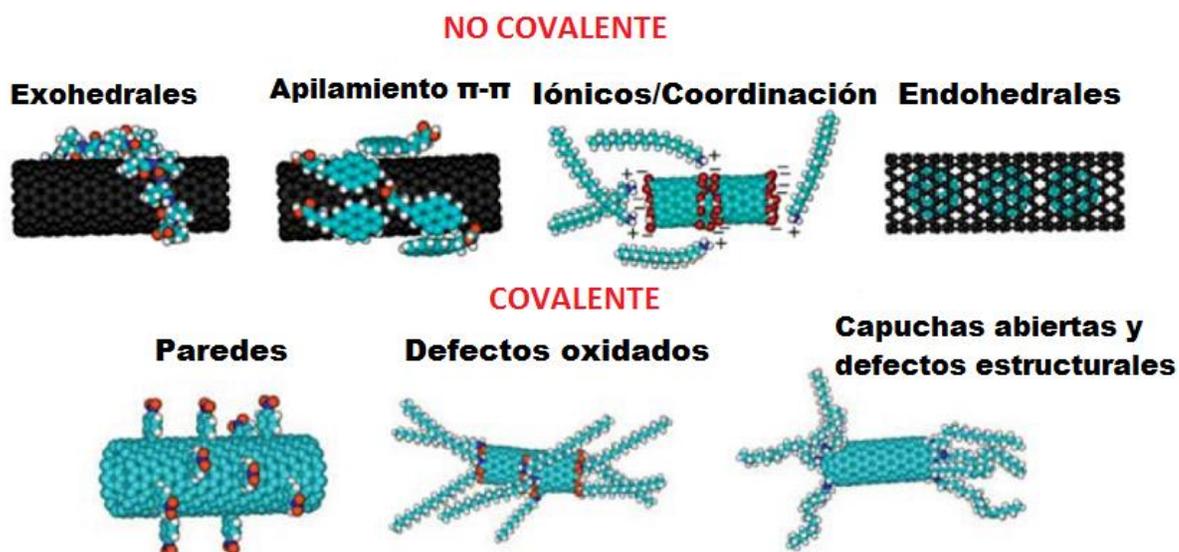


Figura 1. 19 Funcionalización covalente y no covalente de CNTs ²⁴.

1.2.4.1. Funcionalización covalente

A continuación, se mencionan brevemente algunos de los métodos comunes de funcionalización covalente de nanotubos de carbono, sobre las paredes.

1.2.4.1.1. *Fluorinación*

La Fluorinación es una de las técnicas de modificación química de CNTs más usadas, ya que es el primer paso para conversiones químicas posteriores en las paredes de CNTs³⁷. Usualmente se lleva a cabo mediante la reacción de CNTs sólidos con flúor gaseoso, aunque también se han encontrado otros agentes fluorinantes eficientes, como son el plasma de CF₄³⁸, mezclas de gases de BrF₃ y Br₂³⁹ así como de F₂, O₂ y N₂⁴⁰. Esta funcionalización modifica fuertemente las propiedades conductoras de CNTs³⁷.

1.2.4.1.2. *Funcionalización utilizando radiación de microondas*

En el año 2007, Brunetti et al., propusieron un método sencillo y libre de disolventes para funcionalizar CNTs utilizando radiación de microondas. El método acelera el tiempo de reacción, de cinco días a una hora, con un porcentaje de funcionalización significativamente menor ⁴¹.

Davarpanah et al., realizaron la funcionalización covalente de SWCNTs con monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y trietanolamina (TEA) utilizando radiación de microondas, mediante la adición electrofílica de una serie de alcoholes a las paredes de los nanotubos⁴².

1.2.4.1.3. *Iniciación por CVD*

Ye et al., diseñaron un método de funcionalización libre de disolventes, utilizando la deposición química de vapor (CVD), como iniciación para funcionalizar uniformemente MWCNTs alineados, con un polímero epoxi. Los composites fueron preparados mediante polimerización oxidativa in situ de etilendioxitiofeno, en presencia de nanotubos de carbono con CO₂ supercrítico, como medio de reacción. Previo a la funcionalización, los MWCNTs fueron modificados con 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato para mejorar su dispersibilidad en CO₂ ⁴³.

1.2.4.1.4. Ionización por plasma

Felten et al., presentaron en 2005 un trabajo en el que funcionalizaron MWCNTs mediante plasmas de oxígeno, nitrógeno y flúor. Este tratamiento simple, rápido y de temperatura baja, es utilizado para generar una variedad de grupos funcionales como -OH, -CO, -COOH, -NH₂, NO, NO₂, -F, los cuales abren las puertas de un mundo de posibilidades, como el anclaje de enzimas, antibióticos o funcionalizaciones más complejas sobre las paredes o en las capuchas abiertas de CNTs ⁴⁴.

1.2.4.1.5. Tratamiento mecanoquímico

Este método consiste en crear puntos de alta presión, lo cual provoca el acercamiento de las especies reaccionantes para que se lleve a cabo la reacción química²⁴.

Kónya et al., fueron los primeros en demostrar la eficiencia de éste método, tras introducir grupos funcionales como tiol, amina, carbonil, cloruro en nanotubos de carbono, utilizando un mortero de bolas y una atmósfera adecuada ⁴⁵.

1.2.4.1.6. Funcionalización covalente en capuchas abiertas

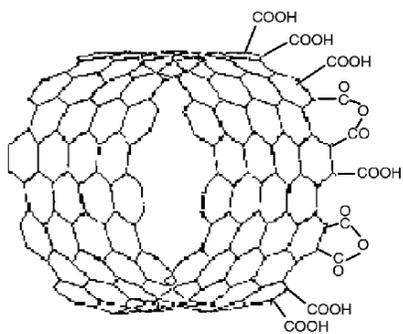


Figura 1. 20 SWCNTs con capuchas oxidadas. Tomada de ¹³

Los procesos de purificación de los nanotubos de carbono, involucran el tratamiento con ácidos fuertes, los cuales rompen las estructuras tipo fullereno de los extremos, formando grupos COOH, los cuales son capaces de llevar a cabo reacciones con diversos grupos funcionales y formar derivados orgánicos de nanotubos de carbono^{13,24}. Ver **Figura 1.20**.

La reacción más común que presentan estos extremos oxidados, es la aminación. Debido a que los grupos carboxilo no son reactivos a temperatura ambiente, requieren de un primer proceso de activación, para

lo cual se utiliza cloruro de tionilo en un disolvente orgánico aprótico. El resultado de esta activación es la transformación de los grupos carboxilo en su correspondiente cloruro ácido C(=O)-Cl (ver **Fig. 1.21**), los cuales llevan a cabo reacciones con aminas (aromáticas o alifáticas), produciendo derivados amida como los mostrados en la **Fig.1.22**¹³.

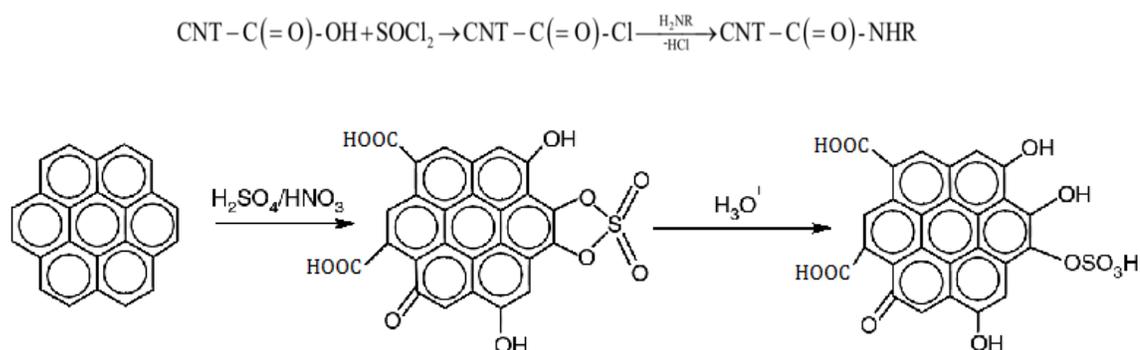


Figura 1. 21 Reacción de oxidación de CNTs. Adaptado de ¹³

El cloruro de tionilo es un compuesto tóxico y corrosivo, por esta razón es sustituido por carbodiimidas, pero ambos compuestos poseen inconvenientes en su uso. El cloruro de tionilo, a pesar de ser más dañino para el ambiente, es más volátil lo que simplifica su recolección al final de la reacción. A pesar de que las carbodiimidas son compuestos menos nocivos, el producto final de sus reacciones de acoplamiento son las ureas, las cuales requieren de procedimientos largos de purificación²⁴.

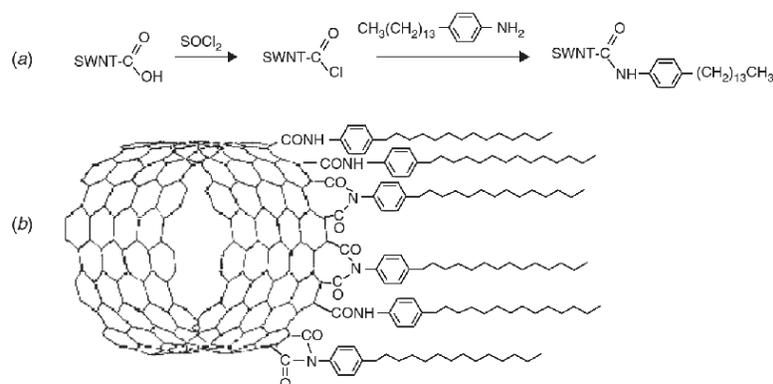
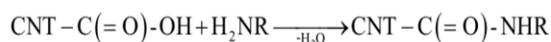


Figura 1. 22 Amidación de SWCNTs.

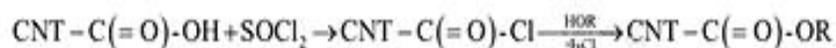
a) Esquema de reacción, b) SWCNTs funcionalizados con distintas aminas.¹³

La misma reacción se lleva a cabo mediante activación térmica, al elevar la temperatura por arriba de los 100 °C, como se muestra a continuación:



Un ejemplo de este tipo de funcionalización fue presentado por Torres y Blau, quienes sintetizaron el híbrido Zn(II)Pc-SWCNTs⁴⁶.

Similar a la reacción de formación de amidas, puede llevarse a cabo una reacción de esterificación, si se utilizan alcoholes. Esta reacción se muestra a continuación:



Un ejemplo de funcionalización de nanotubos de carbono, mediante esterificación de los grupos COOH con 1,6-hexanodiol, fue presentada por Yang et al ⁶, quienes realizaron la sustitución *ipso* de 4-nitroftalonitrilo mediante la unión del grupo hidroxilo a MWCNTs. MWCNTs-ftalonitrilo reaccionó posteriormente con un sustituyente ftalonitrilo apropiado en presencia de una sal de cobre para obtener el híbrido MWCNTs-Cu(II)Pc. El esquema de reacción se presenta en la **Fig. 1.23**. El material resultó tener una mejor fotoconductividad que el material prístino Cu(II)Pc.

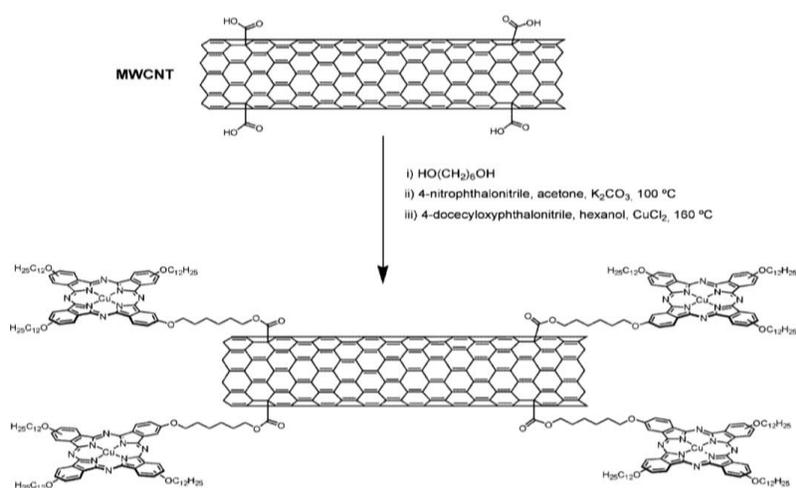


Figura 1. 23 Esquema de reacción de la síntesis de MWCNTs-CuPc ³⁶.

Los procedimientos mencionados requieren el uso de disolventes orgánicos y de procesos de purificación (extracción, centrifugación, precipitación, filtración, evaporación de disolventes y secado) posteriores para retirar el excedente de reactivo orgánico. Todo esto implica el uso de sustancias nocivas al ambiente y la salud, además del consumo de tiempo, recursos de laboratorio, y el uso de instrumentos adicionales, lo cual los aleja de ser procesos de química verde.

1.2.4.1.7. *Funcionalización covalente de CNTs mediante funcionalización en fase de gas.*

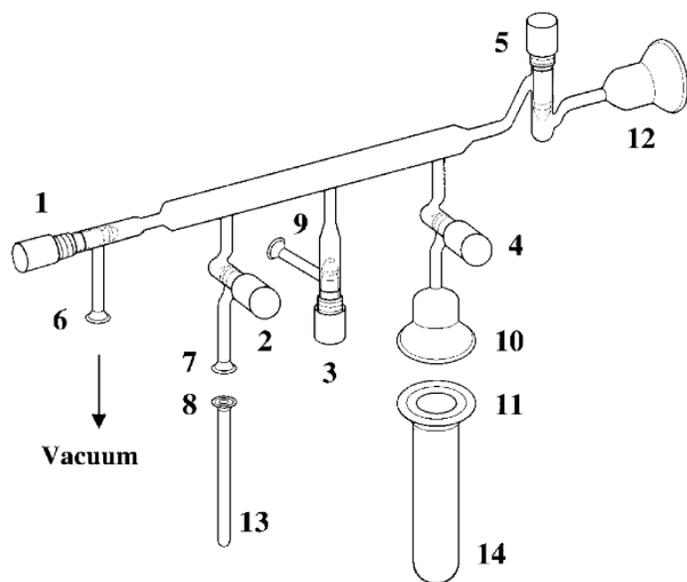


Figura 1. 24 Sistema de funcionalización en fase de gas. ³

Debido a las condiciones ambientales, los investigadores han dirigido sus investigaciones al desarrollo de técnicas simples, libres de disolventes y que involucren mínimos procesos de purificación. Uno de los mejores ejemplos de este tipo de reacciones, fue presentado por Basiuk et al. en el año

2002, la cual consistió en la amidación de los defectos oxidados de SWCNTs mediante activación térmica, producida al calentar SWCNTs y aminas a 150-170 °C de 1 a 2 horas³.

La funcionalización, se llevó a cabo en un sistema de reacción, como el mostrado en el esquema de la **Fig. 1.24**. La reacción ocurre en el reactor marcado con el número

catorce, en el cual se colocan SWCNTs oxidados. Previo a la reacción es necesario librar a los nanotubos de impurezas volátiles, para lo cual se produce un vacío de 10^{-2} Torr dentro del reactor, al mismo tiempo que se el fondo con una mantilla de calentamiento a 100-120 °C, durante media hora. Posteriormente, se enfría el reactor y se agrega la amina, sobre los SWCNTs purificados. Tras bombear el reactor hasta 1 Torr y a temperatura ambiente, se cierra la válvula 4 y se calienta el fondo a 160-170 °C por 1h. Durante este proceso, la amina es evaporada y reacciona con SWCNTs, y el excedente se condensa algunos centímetros arriba de la mantilla de calentamiento. Antes de retirar los SWCNTs funcionalizados, se limpia el exceso de amina condensada de la parte superior del reactor. Para síntesis en la escala de miligramos puede usarse el reactor trece.

La técnica de funcionalización en fase de gas, retira el excedente de reactivo mediante vacío dinámico, lo cual ahorra procedimientos de purificación. Además, no involucra activadores químicos y no requiere disolventes como medio de reacción. Es por esto que puede afirmarse que la funcionalización en fase de gas es un procedimiento “verde”.

1.2.4.1.8. Funcionalización covalente en capuchas cerradas

En el caso particular de los MWCNTs obtenidos mediante CVD en los cuales las capuchas de los extremos permanecen, la reactividad se basa en las adiciones nucleofílicas sobre los defectos estructurales (pentagonales y heptagonales) que les otorgan la curvatura a dichas estructuras²⁴.

Basiuk et al., realizaron la aminación libre de disolventes de extremos cerrados de MWCNTs con octadecilamina (ODA). La adición se realizó preferentemente en los enlaces 6,6 de las unidades de piracileno (en caso de haberlas), de lo contrario se llevó a cabo sobre los enlaces C-C de los pentágonos. Las paredes de los nanotubos idealmente están formadas por hexágonos de benceno, los cuales resultaron ser inertes a las aminas. En la **Fig. 1.25** se presenta un esquema del CNT funcionalizado en sus extremos con ODA. El material híbrido ODA-MWCNTs presentó una dispersibilidad mejorada en propanol ¹.

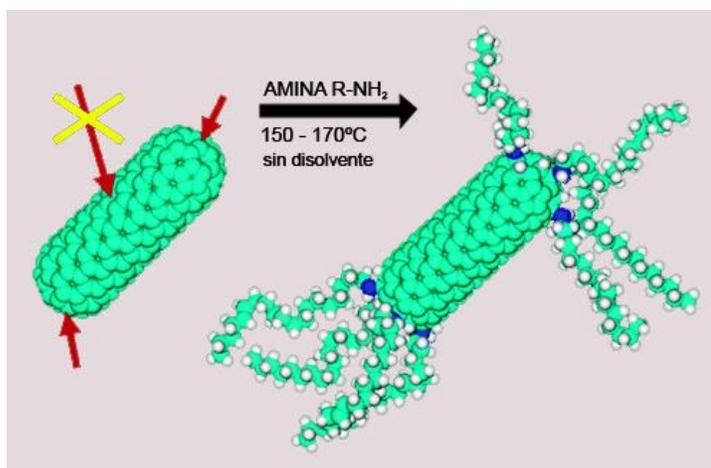


Figura 1. 25. Aminación en capuchas cerradas. ¹

1.2.4.2. Funcionalización no covalente

El desarrollo de funcionalizaciones no covalentes de CNTs, está impulsado por la necesidad de conservar el arreglo electrónico de los mismos, para diversas aplicaciones. En el caso particular de la funcionalización CNTs con Pcs, se han producido nanodispositivos que combinan las propiedades fotofísicas, catalíticas y conductoras de las Pcs con las propiedades electrónicas de los nanotubos. Esta inmovilización, se da como el resultado de las interacciones no covalentes, de tipo Van der Waals y apilamiento π - π , entre la superficie conjugada de los CNTs y los macrociclos aromáticos, Pcs ³⁶.

A diferencia de los MWCNTs, los SWCNTs han demostrado ser adecuados para funcionalizaciones no covalentes, a causa de su gran área específica, sus fuertes atracciones inter tubo, su superficie curva que permite el anclaje de complejos supramoleculares, mediante interacciones no covalentes^{7,12,24}.

Wang et al., estudiaron la inmovilización de tetra-*tert*-butilftalocianinas sobre paredes de CNTs como resultado de las interacciones π - π entre CNTs y las moléculas Pcs conjugadas. Esta funcionalización se lleva a cabo mediante dispersiones concentradas de ambos componentes en DMF, sonicadas a temperatura ambiente durante 1h. Estudios espectroscópicos y morfológicos evidenciaron que los centros Pc se amontonan en columnas, a lo largo de CNT, de tal manera que el plano del macrociclo

es paralelo a la superficie del nanotubo, como se ilustra en la **Fig. 1.26**. Se observó que el material híbrido se dispersaba mejor en CHCl_3 , lo cual es un indicio de que la adsorción de *t*BuPcs sobre la superficie de los CNTs, inhibe la agregación de estos últimos ².

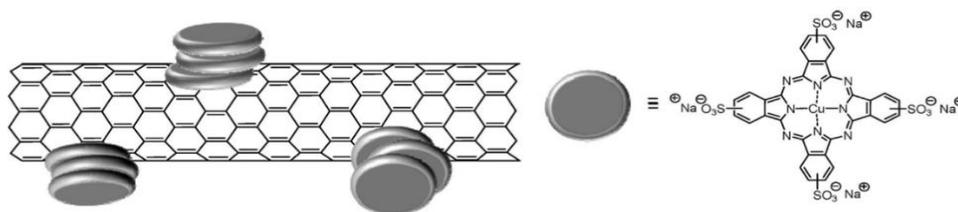


Figura 1. 26 Apilamiento de Pcs sobre paredes de CNTs. ³⁶

Basiuk et al., llevaron a cabo la funcionalización no covalente de CNTs con distintas porfirinas, mediante interacciones no covalentes del tipo π - π . Las porfirinas utilizadas fueron H_2TPP , NiTPP , CoTPP , y hemina (porfirina natural que es el grupo prostético de la hemoglobina). Se prepararon disoluciones con DCM para H_2TPP y CoTPP , cloroformo para NiTPP y acetona para hemina y se sometieron a un baño ultrasónico por 10 minutos. Posteriormente, se agregó SWCNTs y se sonicaron por 5 minutos.

Los resultados de las pruebas de caracterización, apuntaron a que CoTPP fue la porfirina que presentó la interacción más fuerte con los nanotubos, ya que fue capaz de intercalar y dispersar los cúmulos de SWCNT y se absorbió sobre la superficie de los tubos individuales. Por el contrario, NiTPP , H_2TTP y hemina, presentaron una interacción más débil y se absorbieron sobre la superficie de los cúmulos de SWCNTs⁴.

1.2.4.2.1. *Funcionalización no covalente, en fase de gas*

Consiste en la volatilización de las moléculas que quieran anclarse a los nanotubos, las cuales permanecen unidas a la superficie mediante interacciones hidrofóbicas, iónicas, apilamiento π - π , o el caso especial en el que las moléculas entran en la estructura de los nanotubos^{24,47}.

Un ejemplo de funcionalización covalente endoedra fue presentado por Schulte et al., al encapsular Co(II)Pc dentro de MWCNTs. Los MWCNTs abiertos fueron tratados durante tres días con vapor de CoPc, bajo condiciones de alto vacío y temperaturas entre 370 y 375 °C. La ftalocianina depositada sobre las paredes de los nanotubos se removió mediante lavados repetidos con una mezcla de cloroformo y 1% de ácido trifluoroacético, para obtener un material funcionalizado únicamente de forma endoedra⁵. El material obtenido fue estudiado por TEM y las micrografías del mismo son presentadas en la **Fig. 1.27**. El encapsulamiento de Pcs dentro de CNTs, forma un arreglo cuasi unidimensional, el cual, puede dar como resultado materiales con propiedades electrónicas y optoelectrónicas, como resultado de interacciones excitónicas entre los colorantes, al mismo tiempo que se consigue un control preciso del apilamiento interno³⁶.

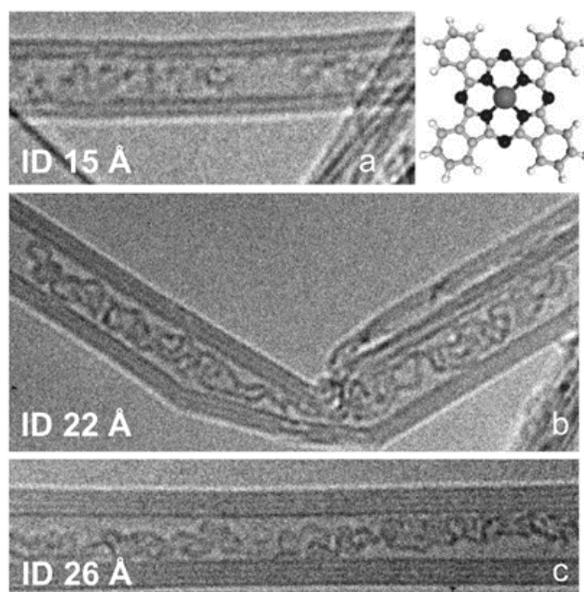


Figura 1. 27 Micrografías de CoPc encapsulado dentro de MWCNTs⁴⁸.

1.2.4.2.2. *Funcionalización no covalente en fase de gas, con macrociclos.*

La funcionalización en fase de gas, es adecuada para moléculas que no son volátiles en

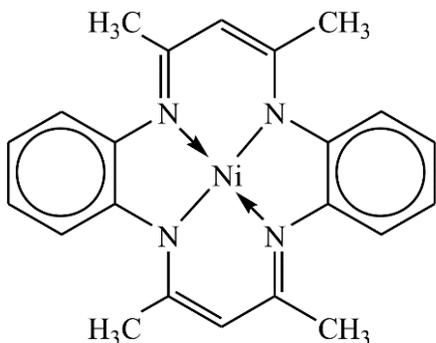


Figura 1. 29 Estructura de NiTMTAA⁴⁷

tetramethyldibenzo-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca- 3,5,7, 10,12,14-hexaeno,el cual abreviaremos como NiTMTAA (Fig. 1.28), con SWCNTs de capucha abierta y MWCNTs prístinos, a 220 y 270 °C El procedimiento se llevó a cabo en un arreglo experimental similar al que utilizaron para la funcionalización de aminas alifáticas en ³. Los nanotubos se colocaron con NiTMTAA cristalino en una proporción 1:1 en peso. El fondo del reactor se calentó con una mantilla de calentamiento con una evacuación constante de aproximadamente 10⁻² Torr, por dos

condiciones normales, pero que subliman sin descomponerse en condiciones de altas temperaturas y vacío, como lo son, por ejemplo, las porfirinas, ftalocianinas e incluso los fulerenos. Basiuk et al., llevaron a cabo la funcionalización en fase de gas de 5,7,12,14-

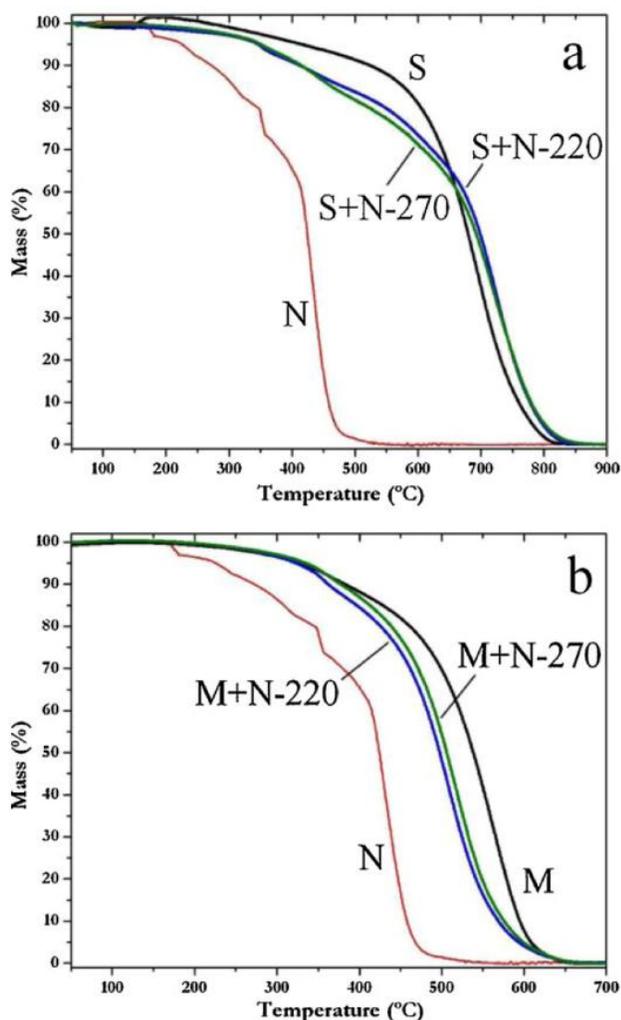


Figura 1. 28 TGA de SWCNTs-NiTMAA. ⁴⁷

horas a la temperatura fijada (220 o 270 °C). A 200 °C NiTMTAA comienza a sublimar

y se deposita sobre los nanotubos de carbono, uniéndose mediante interacciones π - π entre ambos compuestos conjugados. El exceso de NiTMTAA que no se adsorbió, queda condensado en una zona del reactor por encima de la zona de calentamiento y es fácilmente diferenciable para su limpieza.

Mediante el análisis termogravimétrico fue posible observar la presencia de NiTMTAA endoedral en el caso de SWCNTs que presentaban capuchas abiertas. MWCNTs, ver **Fig. 1.29(b)**, presentaron una sola pérdida de peso a 380 °C, la cual pertenece a la desorción del NiTMTAA adsorbido sobre las paredes de los nanotubos. Por otro lado, SWCNTs, ver **Fig. 1.29 (a)**, presentan una pérdida adicional de peso a 480 °C, la cual corresponde a la pérdida de peso por la desorción de las moléculas de NiTMTAA dentro de las cavidades de los nanotubos sin capuchas. Respecto a las dos temperaturas probadas, TGA permitió conocer, que al aumentar la temperatura de sublimación se reduce la adsorción de NiTMTAA sobre las paredes de los nanotubos, mientras que su penetración en las cavidades del nanotubo aumenta⁴⁷.

Esta funcionalización es la puerta de entrada para la síntesis verde de compuestos híbridos de nanotubos de carbono con poliaza macrociclos aromáticos^{4,24,47}.

1.2.5. Algunas aplicaciones de sistemas CNTs-Pcs

Al inmovilizar moléculas Pcs sobre CNTs, se combinan las propiedades fotofísicas y conductoras de las primeras, con las propiedades electrónicas inalteradas de los nanotubos. Esta unión se da como resultado de interacciones π - π entre la superficie conjugada de los nanotubos y los ciclos aromáticos³⁶.

Cao et al., fabricaron dispositivos fotoconductores, mediante la combinación de MWCNTs modificados químicamente con dodecilaminas con Ti^{IV}OPc. La fotosensibilidad en el composito con 6% en peso de CNTs, alcanzó un valor cinco veces mayor que el dispositivo sin dopar. Este resultado se atribuyó a un proceso de transferencia de carga inducida de Ti^{IV}OPc a MWCNTs⁴⁹.

Ozoemena et al., integraron SWCNTs-CoPc a electrodos de grafito pirolítico, con el fin de detectar epinefrina. Estudios analíticos realizados utilizando el electrodo con SWCNTs-CoPc demostraron que el electrodo es adecuado para la determinación de epinefrina en condiciones de pH 5, con una sensibilidad de $8.71 \pm 0.31 \text{ A.M}^{-1}$, un límite de detección de $0.04 \mu\text{M}$ y un límite de cuantificación de $1.31 \mu\text{M}$ ⁵⁰.

Dong et al., sintetizaron SWCNTs-Fe(II)Pc y aprovechando la actividad catalítica que Fe(II)Pc presenta sobre la reacción de reducción de oxígeno (ORR), compararon su actividad con la del Pt, el cual es el catalizador más efectivo actualmente para dicha reacción. La ORR que ocurre en el cátodo de las celdas de combustible, es de vital importancia para su funcionamiento, pero el alto precio del Pt, su escasez y el fenómeno de entrecruzamiento que presenta, impiden el desarrollo de aplicaciones para las celdas de combustible en la vida cotidiana. El composito formado por SWCNTs y ftalocianina de hierro presentó una actividad mucho mayor que el Pt y un efecto anti cruzamiento para la oxidación de metanol en la ORR⁵¹.

Chan et al., realizaron la funcionalización en fase sólida de MWCNTs ácidos con la tetranitroftalocianina de cobre (TNCuPc)⁵². Tras diversos procesos de purificación con acetona, agua y metanol, se midió la actividad electrocatalítica del compuesto híbrido, utilizando voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio. Los resultados describieron la actividad catalítica de TNCuPc/Af-MWCNTs sobre ORR como un proceso de dos pasos (dos electrones).

Jha et al., fabricaron un sensor de gases a partir de SWCNTsOH-CuPc, el cual presentó una selectividad alta a NO_2 y a NO en comparación con amoníaco, SO_x y CO . La respuesta excelente de resistencia se debe al arreglo π -conjugado del composito. El NO_2 al ser un grupo electroatractor queda quimisorbido en la superficie de SWCNTsOH-CuPc y provoca que ocurran fenómenos de transferencia de carga, entre CuPc y SWCNTsOH. Debido a que SWCNTsOH y CuPc forman un complejo excelente de transferencia de carga, la carga viaja rápidamente de CuPc a SWCNTs, lo cual resulta en una variación rápida y significativa en la resistencia. La respuesta para gases NO_x es cerca de diez veces mayor que la respuesta a amoníaco. La respuesta para gases SO_x y CO es prácticamente nula, ceca de 100 órdenes de magnitud menor que la observada

para NO_x , por lo cual es un candidato potencial para censar elementos en la detección de contaminantes ambientales causados por NO_x ⁵³.

Ghorai et al., funcionalizaron nanotubos de carbono ácidos (A-CNTs) con ftalocianina de cobre (CuPc) para investigar sus propiedades de emisión de campo. Para formar el composito, se mezcló en un mortero una relación 1:1 en masa de CuPc y A-SWCNTs. La mezcla se sonicó en etanol por dos horas, manteniendo la temperatura en 60 °C. Los nanotubos funcionalizados, se separaron de la disolución mediante centrifugación. Para remover CuPc excedente se realizaron diversos lavados con cloroformo, finalmente se lavó con agua desionizada y se secó toda la noche a 70 °C. El producto final, presentó propiedades mejoradas de emisión de campo de los nanotubos prístinos, debido a la presencia de CuPc ⁵⁴.

Adebayo et. al., sintetizaron el híbrido formado por SWCNTs y una ftalocianina de hierro periféricamente tetrasustituída con dietilaminoetanotiol. Utilizando éste composito, formaron una película de monocapa auto ensamblada, sobre un electrodo de oro. En este caso, la presencia de SWCNTs provocó una mejora en el transporte de electrones del electrodo, comparado con el electrodo de oro que solo contenía la ftalocianina. Este nuevo electrodo se empleó para la oxidación electrocatalítica del insecticida carbofurano, mostrando una selectividad buena a este compuesto⁵⁵.

CAPÍTULO 2

Hipótesis

Es posible la síntesis verde de sistemas híbridos formados por CNTs y Pcs, mediante la adaptación de la técnica de funcionalización no covalente en fase de gas.

Objetivos

- ❖ Desarrollar un protocolo para la funcionalización no covalente de CNTs con moléculas ftalocianinas, adaptando la técnica de funcionalización no covalente en fase de gas.
- ❖ Sintetizar, mediante el protocolo desarrollado, los sistemas híbridos CNTs-H₂Pc y CNTs-CuPc
- ❖ Caracterizar los sistemas híbridos, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HRTEM), análisis termogravimétrico (TGA), y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y espectroscopía UV-Vis.

CAPÍTULO 3

3. Diseño experimental

3.1. Protocolo de Funcionalización

Las ftalocianinas H₂Pc y CuPc fueron adquiridas de la compañía Aldrich, presentando una pureza de 98 y 99%, respectivamente. Los CNTs obtenidos mediante el proceso CVD, fueron adquiridos de la compañía NanoLab, Inc. Según las especificaciones, los nanotubos son SWCNTs de un diámetro aproximado de 1.5 nm, y 1-5 μm de longitud.

Para realizar la funcionalización en fase de gas de CNTs con moléculas ftalocianinas, se adaptó el método en fase de gas desarrollado por Basiuk et al., para funcionalizar CNTs con aminas⁴. Debido a que las moléculas ftalocianinas tienen una temperatura de sublimación alrededor de los 400-500 °C, fue necesario realizar modificaciones al sistema de reacción, para alcanzar y mantener dichas condiciones de temperatura. Se cambió el material del reactor de vidrio a cuarzo y la canastilla de calentamiento por una mufla tubular.

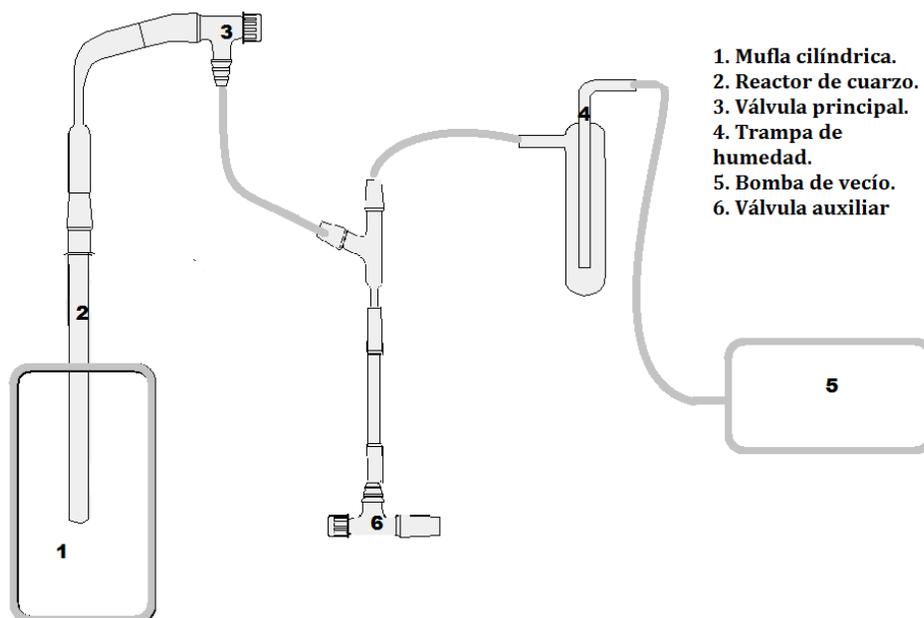


Figura 3. 1 Nuevo sistema de funcionalización en fase de gas.

El protocolo de funcionalización desarrollado en esta investigación, involucra dos etapas:

- i. **Purificación de Pcs y CNTs.** Las purificaciones se llevan a cabo dentro del sistema, en el reactor marcado con el número dos en la **Fig. 3.1**.
 - Los CNTs se colocan en un contenedor pequeño de aluminio, el cual se introduce en el reactor dos, que, a su vez, se coloca dentro de la mufla. Se enciende la bomba de vacío y se abre la válvula 6. Se calienta el fondo del reactor a 450 °C, durante una hora, para desorber las impurezas volátiles y el agua de los nanotubos.
 - Las Pcs, al igual que CNTs, se colocan dentro del reactor 2 y se someten a calentamiento y vacío, hasta su sublimación. Las impurezas volátiles de la ftalocianina son removidas mediante este proceso, mientras que las moléculas de ftalocianinas, se condensan en la zona fría de reactor 2, que se

encuentra fuera de la mufla. La ftalocianina condensada, se raspa del tubo y se colecta para utilizar en la funcionalización posterior.

- ii. **Funcionalización.** Para limpiar el reactor de impurezas y humedad, se somete a vacío de aproximadamente 10^{-2} Torr, por veinte minutos.

Se colocan CNTs y Pcs purificados (30 mg de c/u) una relación 1:1 en masa dentro de un contenedor de aluminio, se aplica vacío y se calienta a 450 °C, durante una hora.

Siguiendo este protocolo, se utilizaron la ftalocianina libre de metales (H_2Pc) y la ftalocianina de cobre(II) ($CuPc$) para sintetizar materiales híbridos con CNTs. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopías UV-Vis, Raman y FTIR, microscopía electrónica (SEM y TEM) y análisis termogravimétrico. Adicionalmente se realizaron pruebas de dispersibilidad en propanol y agua.

3.1. Caracterización

3.1.1. Pruebas de dispersibilidad.

El primer indicio de funcionalización que se observó, fue el cambio en la dispersibilidad de los CNTs funcionalizados, respecto a los prístinos. Para observar este efecto, se realizaron pruebas de dispersibilidad en agua y en isopropanol.

Se prepararon dispersiones de CNTs prístinos y funcionalizados, agregando 1 mg de material funcionalizado en 4 ml de disolvente y sonicando por 15 minutos.

3.1.2. Espectroscopía infrarroja.

Los espectros FTIR se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro del tipo Nicolet Nexus 670-FT-IR de Thermo Electron Corporation, utilizando ventanas de ZnSe, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Este estudio se realizó en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) UNAM.

3.1.3. Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman se obtuvieron, utilizando un equipo Nicolet Almega XR de dispersión Raman de Thermo Electron Corporation, en el intervalo de 100 a 4000 cm^{-1} .

1. Este estudio se realizó en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) UNAM.

3.1.4. Espectroscopía UV-Vis

Los espectros UV-Vis, se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000. Se prepararon dispersiones en isopropanol 0.01 mg/mL, las cuales se estudiaron en un intervalo de 200 a 800 cm^{-1} . Este estudio se realizó en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) UNAM.

3.1.5. Microscopía electrónica de barrido.

Se estudió la microestructura de los materiales en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV (energía de electrones 20 kV), acoplado con un equipo de dispersión de energía de rayos X (EDS) INCA Energy 250. Los estudios SEM se realizaron en el Laboratorio de Nanomateriales del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

3.1.6. Microscopía electrónica de transmisión.

Se obtuvieron micrografías de los compuestos, utilizando un microscopio JEM-2010 de la marca JEOL, operado a 200 kV. Se usaron rejillas de cobre recubiertas con carbono y formar para depositar las muestras. Las muestras se prepararon realizando una suspensión en propanol, posteriormente las muestras se sometieron a un baño de ultrasonido para su depósito en las rejillas, las cuales se secaron a 60 °C. Los estudios TEM se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química UNAM.

3.1.7. Análisis termogravimétrico

El análisis térmico, se llevó a cabo en un calorímetro simultáneo TGA/DSC de TA Instruments, modelo SDT Q600 con año de funcionamiento 2009. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10°C/min, un intervalo de TA a 1000°C, en atmósfera de aire y crisol de platino. El Análisis Termogravimétrico (TGA) se realizó en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales (LCMN) del Instituto de Física UNAM.

CAPÍTULO 4

4. Resultados y Discusión

4.1. Pruebas de dispersibilidad

Los resultados obtenidos de las pruebas de dispersibilidad se presentan en la **Figura 4.1**. En la columna de la izquierda, se registró el comportamiento de los nanotubos sin funcionalizar en agua (a) y propanol (d), observándose una mayor dispersión en este último. En la columna central se presenta el híbrido CNTs-H₂Pc en agua (b) y propanol (e), teniendo baja dispersión en ambos disolventes. En la columna de la derecha se observa que CNTs-CuPc presenta buena dispersión tanto en agua (c) como en propanol (f).

Los CNTs prístinos se dispersan mejor que los materiales funcionalizados, en ambos disolventes.

El compuesto CNTs-CuPc presenta una dispersión similar a los CNTs prístinos, mientras que CNTs-H₂Pc tiene una baja dispersibilidad en ambos disolventes.

Basiuk et. al., determinaron que H₂TTP, una porfirina tetra sustituida por grupos fenilo y sin centro metálico (análoga a H₂Pc), presenta interacciones con los nanotubos, que no son lo suficientemente fuertes para dispersar los cúmulos de SWCNTs, por lo que se adsorbe sobre la superficie de dichos cúmulos y no sobre los

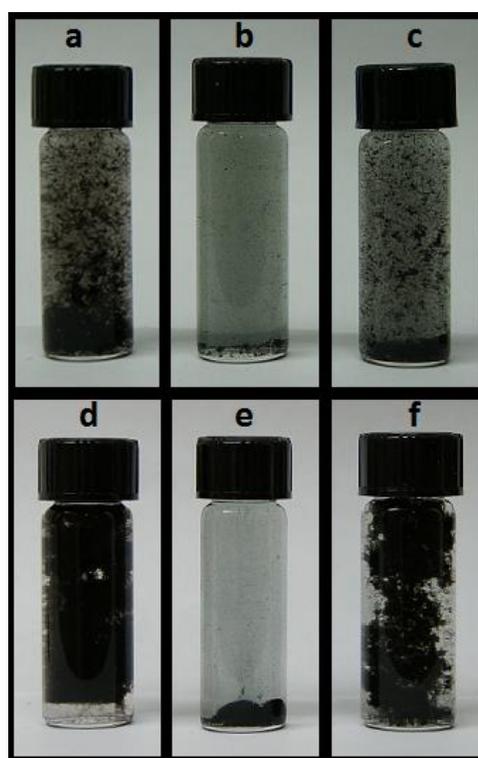


Figura 4. 1 Pruebas de dispersibilidad. a) CNTs /H₂O, b) CNTs-H₂Pc /H₂O, c) CNTs-CuPc/H₂O, d) CNTs/propanol, e) CNTs-H₂Pc/propanol, f) CNTs-CuPc/propanol

nanotubos individuales⁴. La baja dispersibilidad de CNTs-H₂Pc, nos lleva a pesar que las interacciones entre CNTs y H₂Pc son débiles, por lo que H₂Pc también se adsorbe sobre los cúmulos de CNTs.

La diferencia de comportamiento entre los materiales funcionalizados, se debe al centro metálico de la ftalocianina, el cual una polarización de la carga dentro de la molécula CuPc, lo que favorece su interacción con las moléculas de disolvente polar y, por consecuencia, mejora su dispersión en el mismo.

4.2. Microscopía electrónica de transmisión y barrido

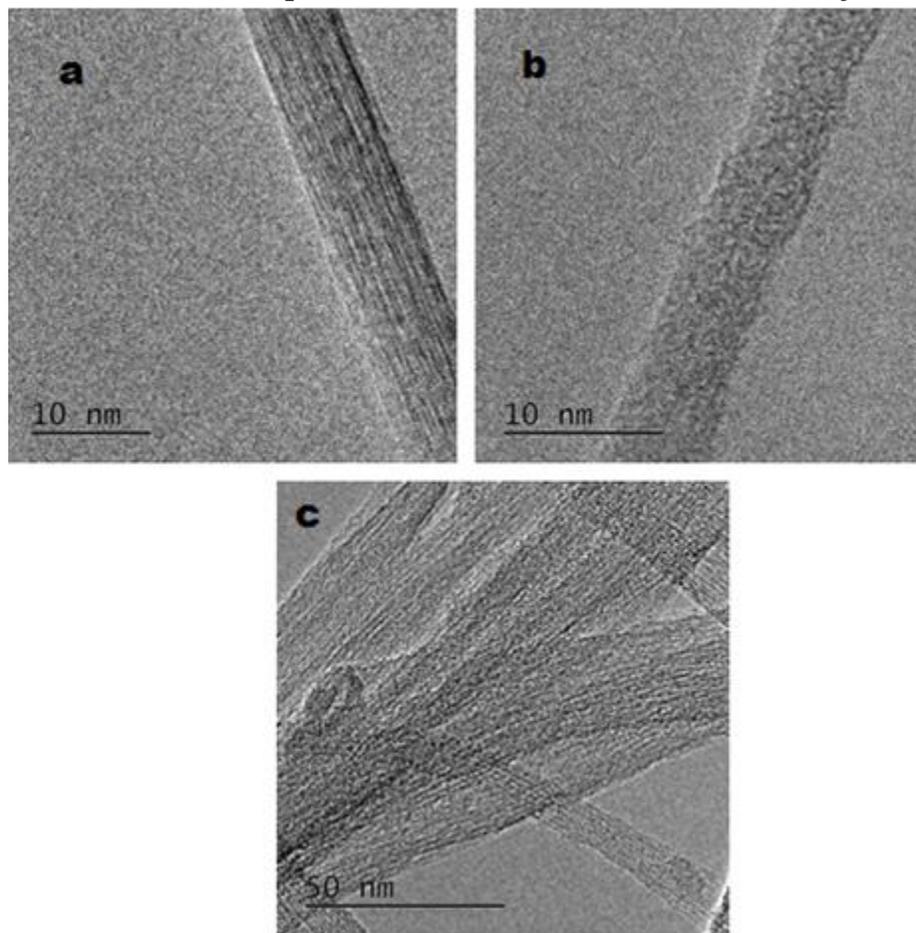


Figura 4. 2. Micrografías obtenidas mediante HRTEM. a) CNTs prístinos, b) CNTs-CuPc y c) CNTs-H₂Pc

En la **Figura 4.2**, se presentan las micrografías obtenidas mediante HRTEM para a) CNTs prístinos, b) CNTs-CuPc y c) CNTs-H₂Pc. En **(a)** se observa una cuerda de CNTs prístinos, la cual posee bordes claros y definidos. En las **(b) y (c)**, es

evidente la pérdida en la definición de los bordes, causada por la presencia de las ftalocianinas sobre la superficie. El mismo fenómeno fue observado por Basiuk et. al., con moléculas porfirinas⁴. Estas imágenes, en conjunto con las pruebas de dispersibilidad, son evidencia de que las moléculas Pcs se adsorben sobre la superficie de los cúmulos de CNTs y no sobre nanotubos individuales.

Mediante SEM, se obtuvieron imágenes de la microestructura del material y el análisis elemental de la muestra usando el detector EDS (por sus siglas en inglés, Energy Dispersive Spectrometer). El análisis elemental permitió conocer los elementos presentes, en una zona definida de cada muestra.

- En la **Fig. 4.3** y **4.4**, se presentan las micrografías obtenidas para CNTs prístinos y el espectro EDS correspondiente.

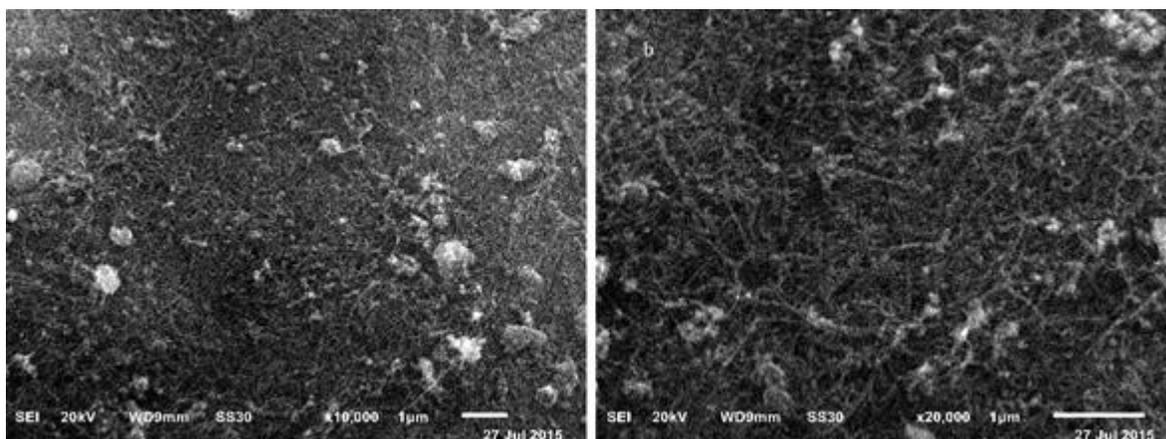


Figura 4. 3 Micrografías de SWCNTs

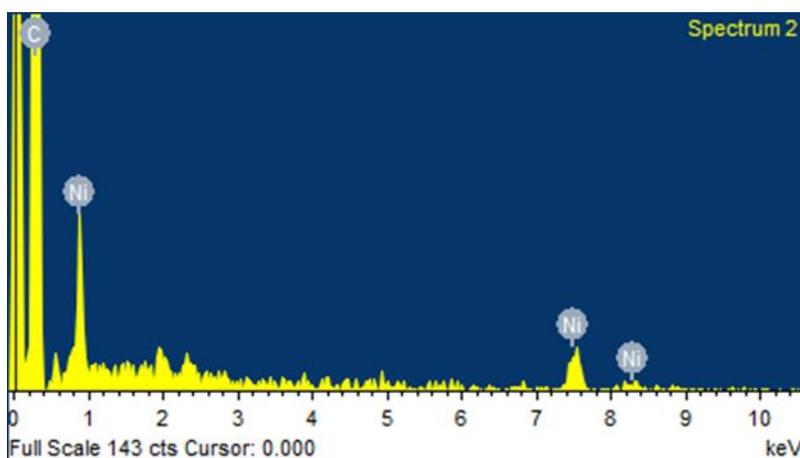


Figura 4. 4 Espectro EDS de CNTs prístinos.

En la **Tabla 4.1** se concentran los resultados del estudio EDS de los CNTs prístinos. La muestra presenta átomos de carbono en su mayoría y trazas de níquel, el cual está presente como una impureza del proceso de síntesis, en el que es utilizado como catalizador.

Tabla 4. 1 Datos EDS de CNTs prístinos

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>%Atómico</i>
C K	97.00	99.37
Ni K	3.00	0.63
Total	100.00	

En la **Fig. 4.5** se presentan las micrografías obtenidas para CNTs-H₂Pc, en las cuales se observa el material más compactado y denso, que el material prístino. En la **Fig. 4.6** se presenta el espectro EDS de la muestra, cuyos datos se encuentran en la **Tabla 4.2**.

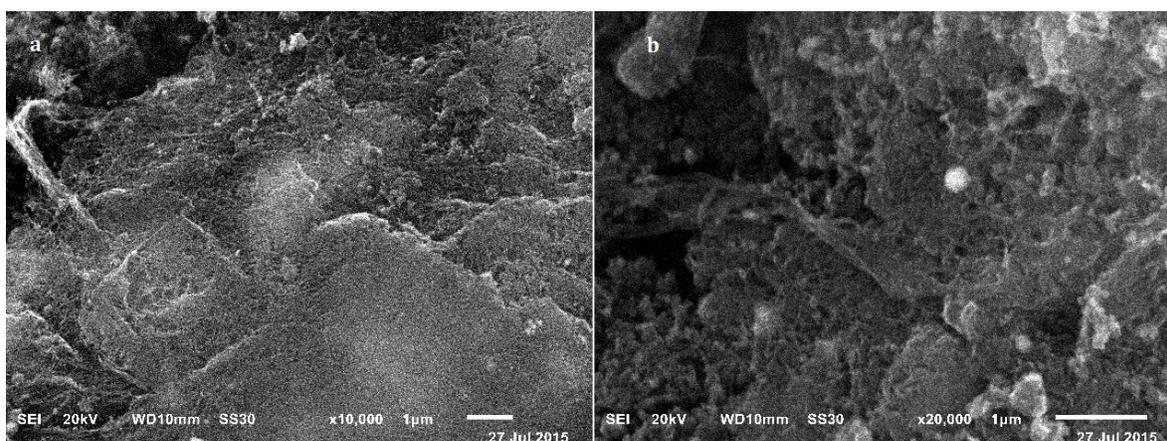


Figura 4. 5 Micrografías obtenidas por SEM de CNTs-H₂Pc

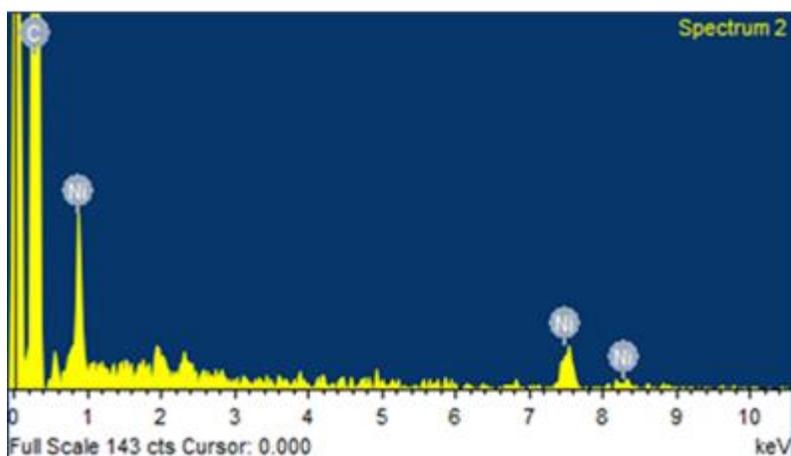


Figura 4. 6 Espectro EDS para CNTs-H₂Pc

Tabla 4. 2 Datos EDS de SWCNTs-H₂PC

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atómico</i>
C K	95.74	99.10
Ni K	4.26	0.90
Total	100.00	

la muestra SWCNTs-H₂Pc, Como era de esperarse, presenta un análisis elemental similar a los nanotubos prístinos. Esto se debe a que la molécula H₂Pc está constituida por átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno. La señal de nitrógeno es cercana a la señal del carbono, por lo cual queda opacada por esta última y no es distinguible en el espectro, **Fig. 4.6**.

Para la muestra CNTs-CuPc, se obtuvieron las micrografías presentadas en la **Fig. 4.7** y el espectro EDS presentado en la **Fig. 4.9**.

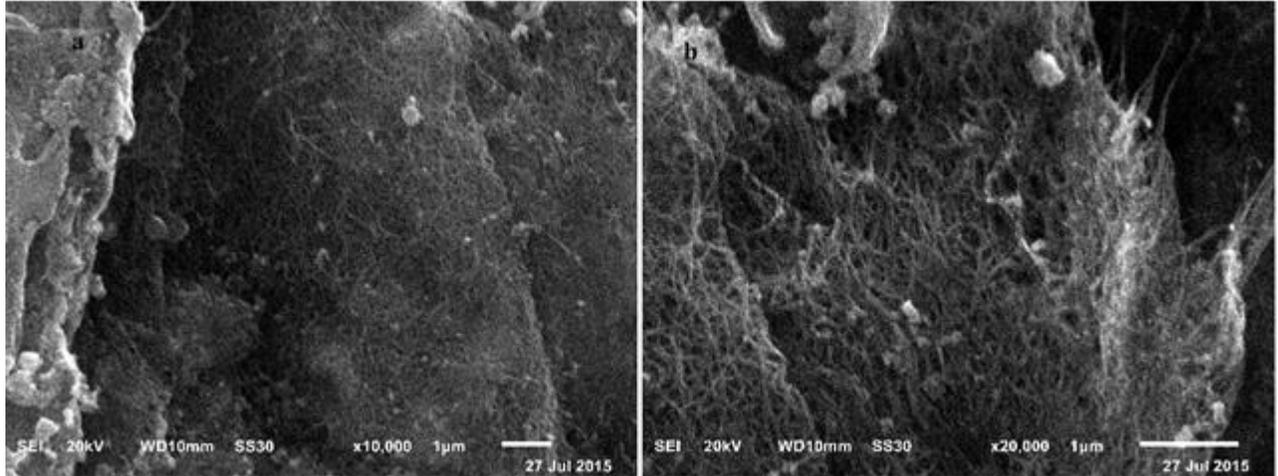


Figura 4. 7 Micrografías obtenidas por SEM de SWCNTs-CuPc

El material se observa brillante y compacto, de la misma manera que CNTs-H₂Pc, a causa de la presencia de las moléculas Pcs, tras la funcionalización. En el análisis elemental, cobre representa un aproximadamente el 4% en peso de la zona escaneada, lo cual confirma la presencia de las moléculas CuPc en la muestra.

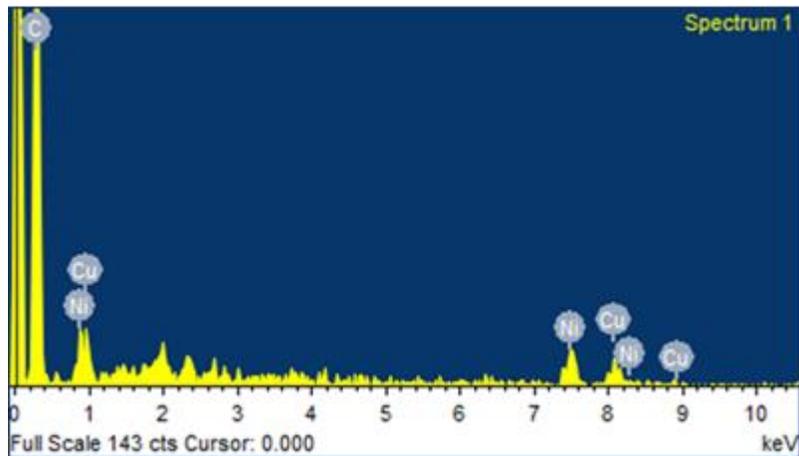


Figura 4. 8 Espectro EDS de CNTs-CuPc

Tabla 4. 3 Datos EDS de la muestra CNTs-CuPc

<i>Elemento</i>	<i>%</i>	<i>Peso</i>	<i>% Atómico</i>
C K	90.94		98.07
Ni K	5.15		1.14
Cu K	3.90		0.80
Total	100.00		

4.3. Análisis termogravimétrico

Para el material prístino CNTs se obtuvo el termograma 1, ilustrado en la **Fig. 4.9**, el cual presenta dos pérdidas de peso:

- ❖ La primera, comprendida entre 379.48°C y 620 °C, corresponde a CNTs que tienen más de una pared, y equivale a un 45% en peso de la muestra de los nanotubos. Esto indica que la técnica CVD utilizada para la fabricación de nanotubos comerciales, produce un porcentaje notable de MWCNTs y, probablemente, CNTs de pared doble.
- ❖ La segunda, corresponde a la descomposición de los SWCNTs, la cual comienza en 620°C y termina a los 800 °C. El contenido de SWCNTs es ligeramente menor al de otros tipos de nanotubos, con 42.15% en peso del total de la muestra.
- ❖ Por último, se tiene un residuo de 12.16% en peso, que corresponde a los óxidos de los metales (principalmente níquel, según los espectros EDS), usados como catalizador en la síntesis CVD de los nanotubos.

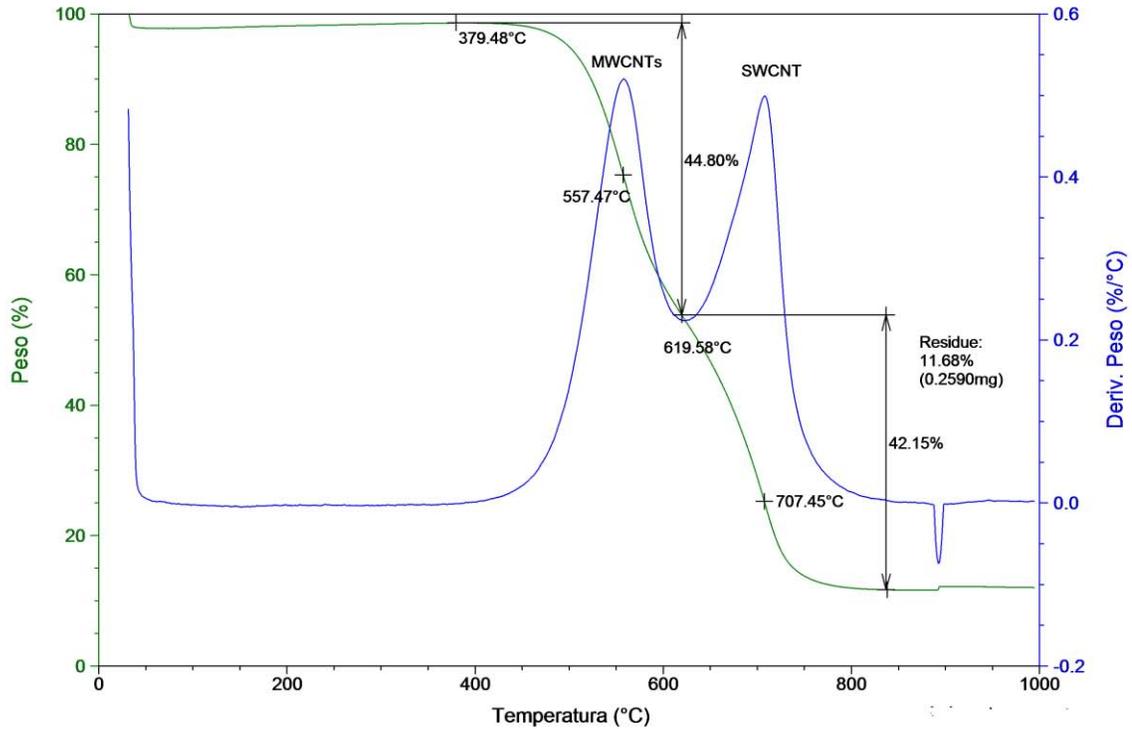


Figura 4. 9. Termograma 1. Descomposición térmica de CNTs prístinos

En el termograma 2, presentado en la **Figura 4.10**, se observa la descomposición de la ftalocianina no metálica, H₂Pc, la cual se descompone en tres etapas comprendidas entre 420 y 650 °C.

De los dos primeros termogramas, se observa que los nanotubos con más de una pared y las moléculas ftalocianinas, se descomponen en casi el mismo intervalo de temperaturas.

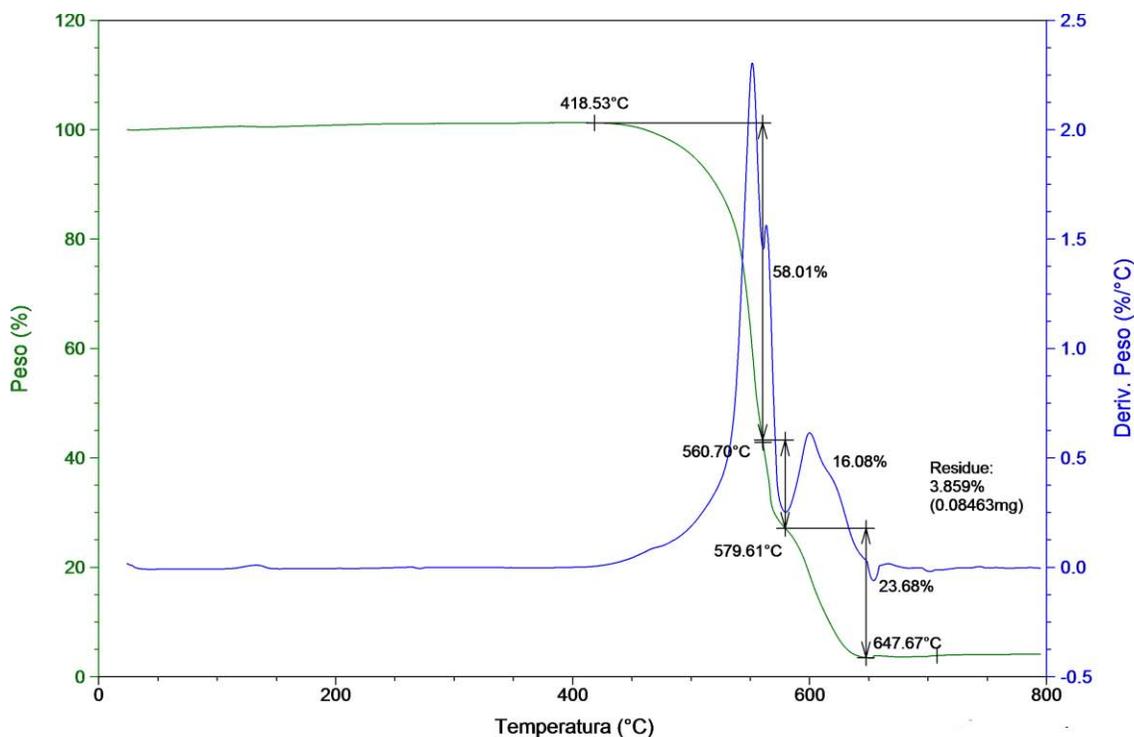


Figura 4. 10. Termograma 2. Descomposición térmica de H₂Pc

En el termograma 3, **Figura 4.12**, se presenta la descomposición del material híbrido CNTs-H₂Pc.

- ❖ La primera pérdida, equivalente al 68.82 por ciento en peso, y comprendida entre 360 y 640 °C, corresponde a la pérdida de las moléculas ftalocianinas y los nanotubos multipared. Para conocer el contenido de ftalocianinas, se asumió la misma proporción entre los nanotubos multipared y los SWCNTs observada en los CNTs prístinos. Se obtuvo que las moléculas H₂Pc están presentes en un 41.37 por ciento en peso, en la muestra CNTs-H₂Pc.
- ❖ La segunda pérdida de peso pertenece a la descomposición de los SWCNTs, y equivale al 25.48 por ciento en peso de la muestra.

En la **Figura 4.12** se presentan las descomposiciones de CNTs (negro), H₂Pc (rojo), y CNTS- H₂Pc (azul). En este gráfico, se aprecia que el material híbrido se descompone de manera similar a las CNTs puros.

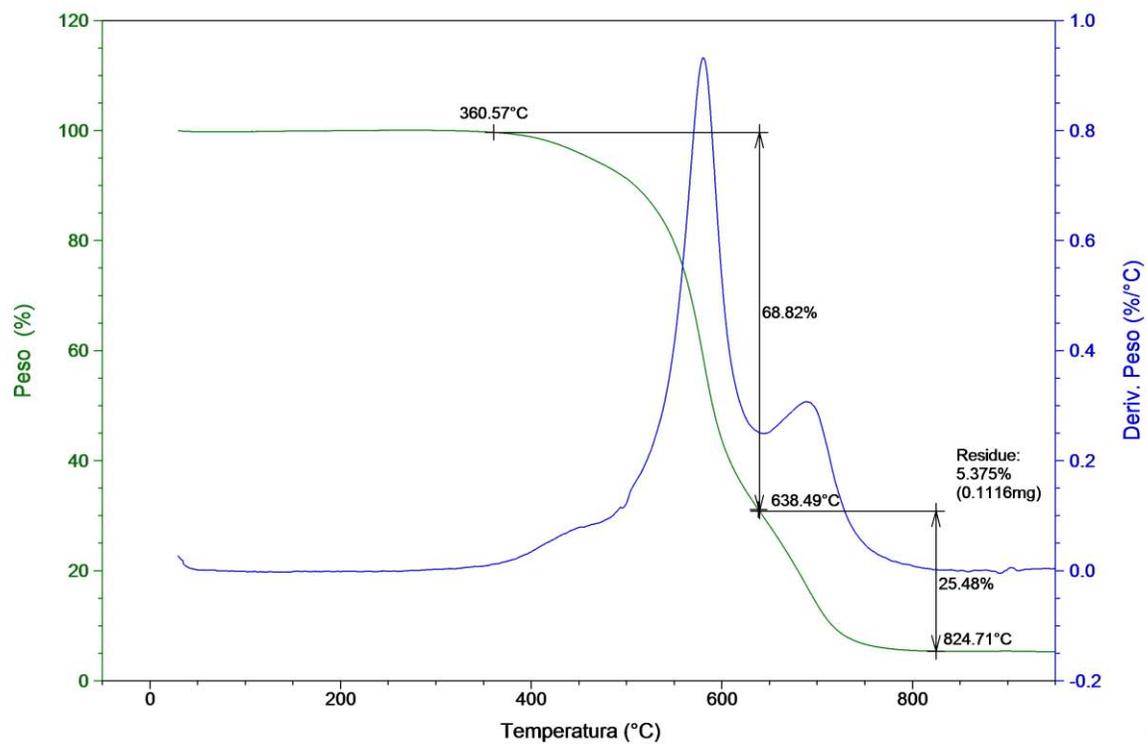


Figura 4. 11. Termograma 3. Descomposición térmica de CNTs-H₂Pc

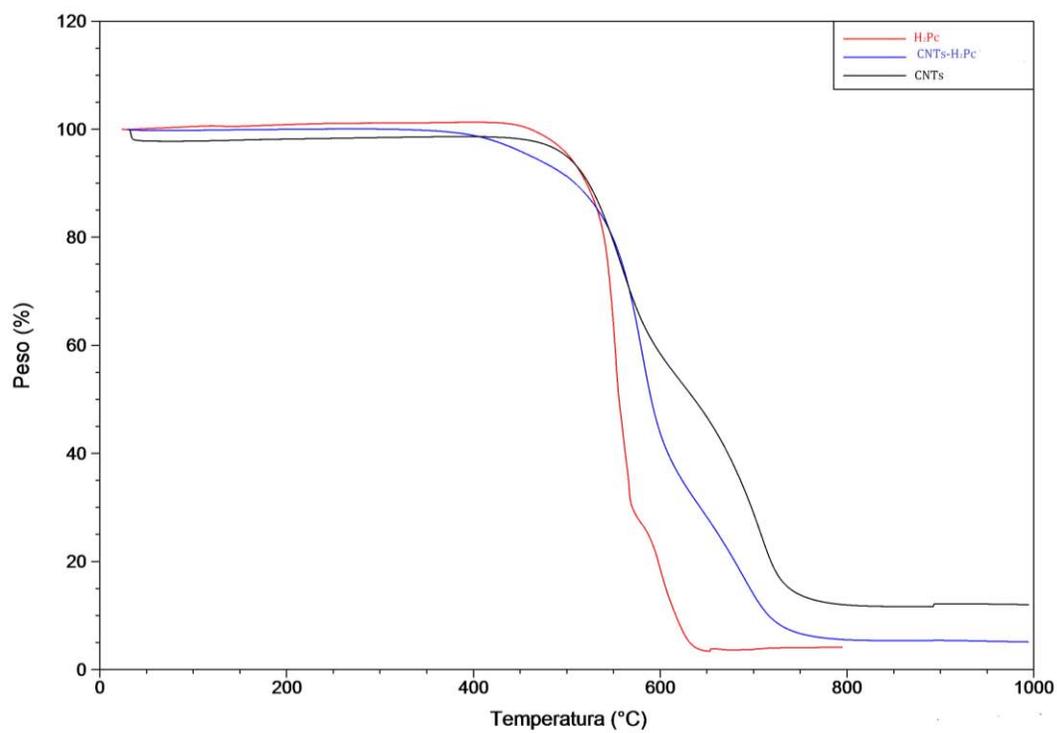


Figura 4. 12. Comparación de descomposiciones térmicas de: CNTs (negro), H₂Pc (rojo) y CNTs-H₂Pc (azul)

En el termograma 4, **Figura 4.13**, se presenta la descomposición térmica de la molécula CuPc, la cual se descompone en el intervalo comprendido entre 400 y 500 °C. Las ganancias de peso antes y después de la descomposición, se deben a procesos de oxidación del cobre.

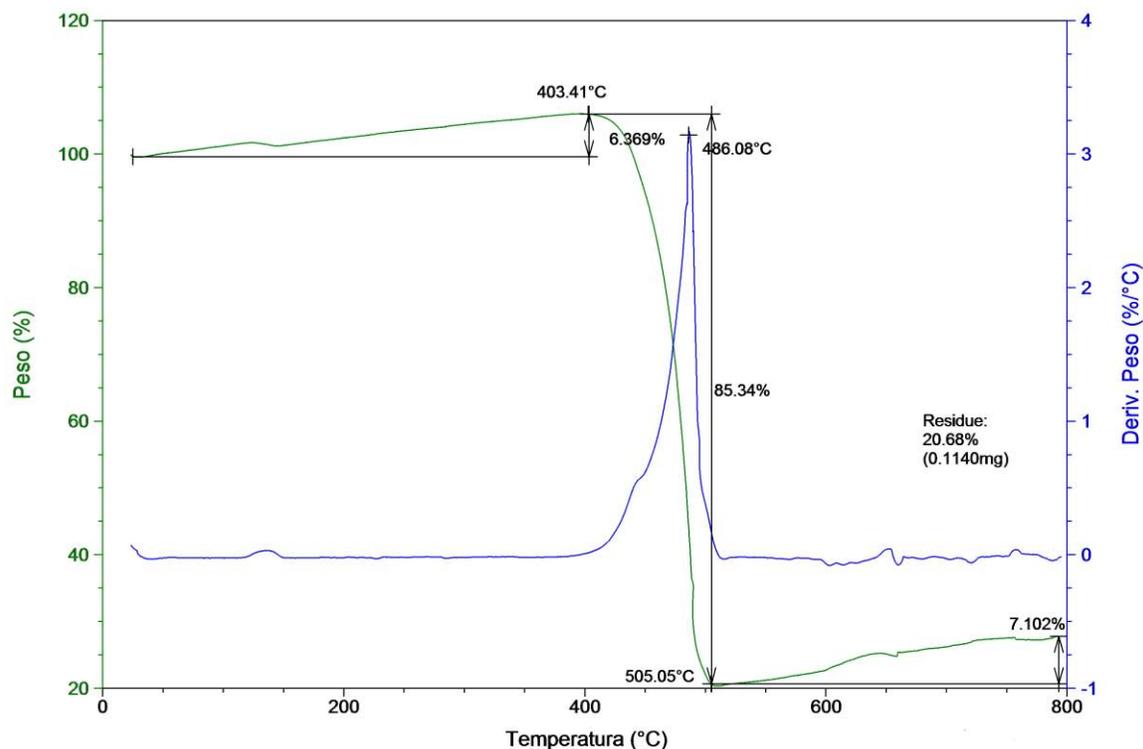


Figura 4. 13 Termograma 4. Descomposición térmica de CuPc

La descomposición térmica de CNTs-CuPc, se presenta en el termograma 5, **Figura 4.14**. De temperatura ambiente hasta 330°C se observa una ganancia de peso por procesos de oxidación del cobre y tres pérdidas de peso posteriores:

- ❖ La primera pérdida, comprendida entre 320 y 450 °C, corresponde a la descomposición de los nanotubos con más de una pared y es de 26.62 % en peso.
- ❖ De 440 a 550 °C, se descomponen las moléculas CuPc, presentando el 23.70% en peso de la muestra.
- ❖ La última pérdida pertenece a la descomposición de SWCNTs y ocurre entre 550 y 700 °C y equivale al 31.17 % del peso.

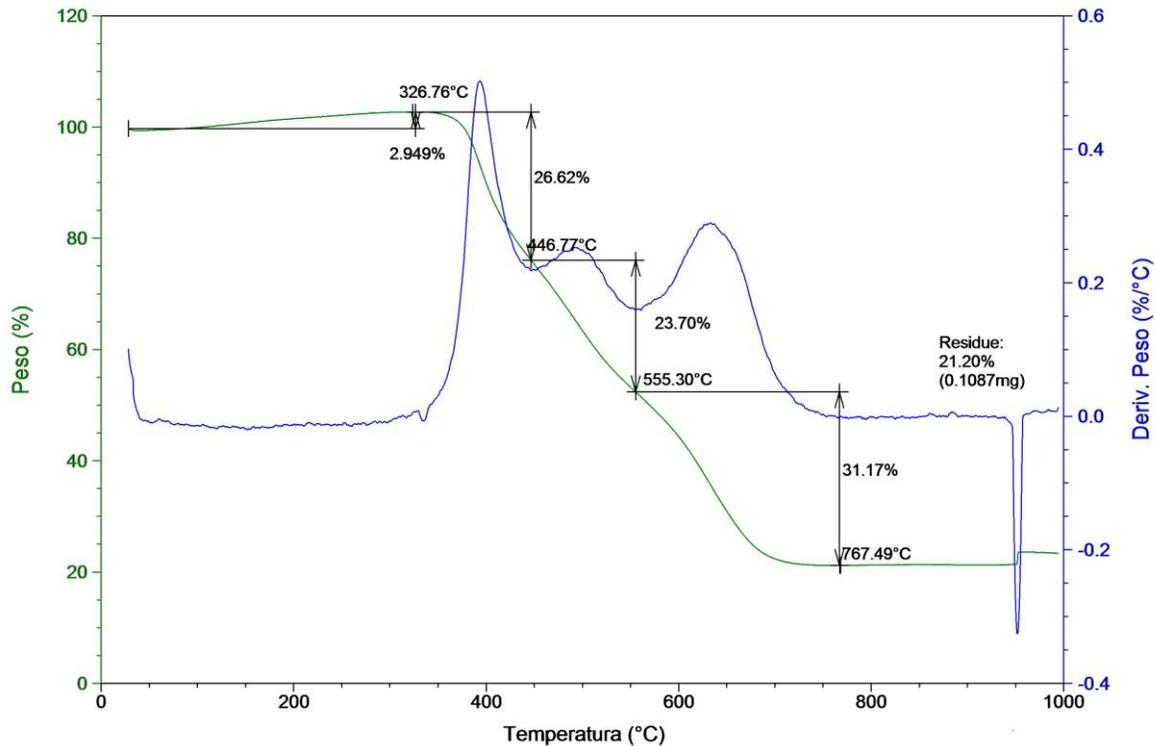


Figura 4. 14. Termograma 5. Descomposición térmica de CNTs-CuPc

En la **Figura 4.15**, se presentan las descomposiciones de CuPc y sus componentes puros. A diferencia de H₂Pc, CuPc tiene una temperatura de descomposición menor cuando está unido a CNTs. Esto indica que la estabilidad de las moléculas CuPc disminuye al unirse a CNTs, lo cual es una señal del aumento de su energía interna como consecuencia de las interacciones π - π que presenta con los CNTs ². Para el sistema CNTs-H₂Pc no es visible este efecto, debido a que la ftalocianina se descompone en el mismo intervalo de temperaturas que los MWCNTs.

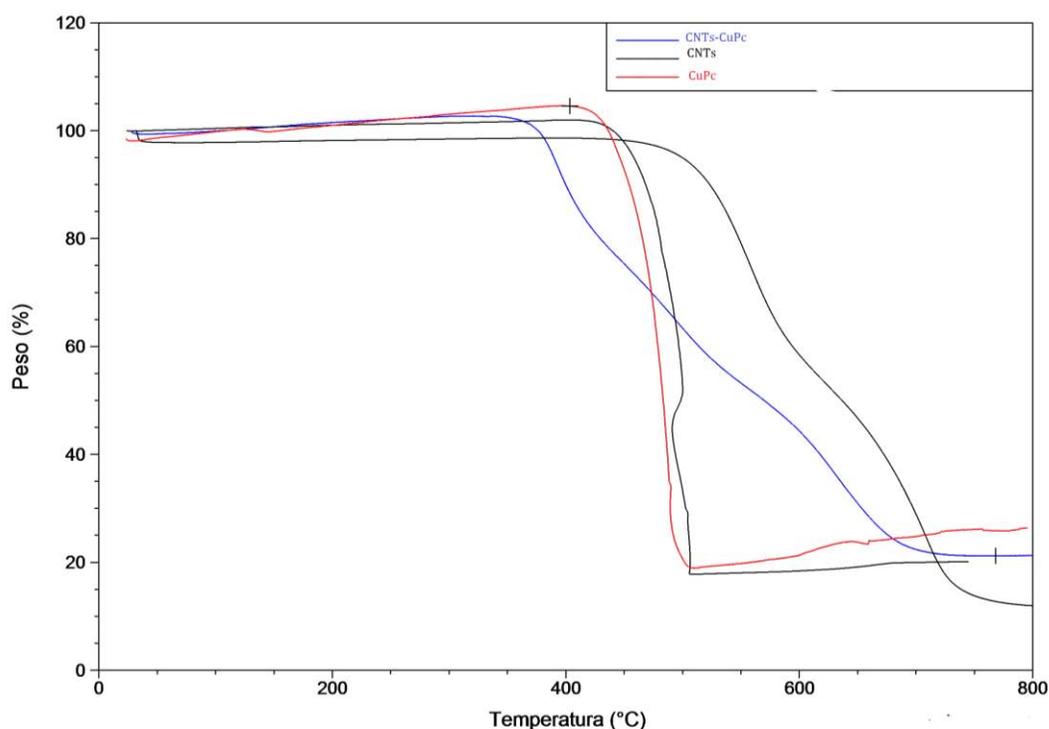


Figura 4. 15 Comparación de descomposiciones térmicas de: CNTs (negro), H2Pc (rojo) y CNTs-H2Pc (azul)

A partir de las pérdidas de peso de CNTs prístinos y Pcs observados, se calculó la relación de masa entre las moléculas Pcs y los CNTs (de una o más paredes), en las muestras de los materiales híbridos. Estos resultados se presentan en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4. 4 Resultados de análisis térmico

MUESTRA	% Pc	% CNTs	CNTs: Pc (g)
CNTs-H2Pc	41.37	52.93	1.33
CNTs-CuPc	23.7	57.79	2.44

Por último, en la **Figura 4.16**, se comparan las curvas de descomposición térmica de CNTs, CNTs-H2Pc y CNTs-CuPc, siendo este último el menos estable de los compuestos. Los átomos de cobre aparentemente catalizan la descomposición de los nanotubos, por lo cual, se descomponen a una menor temperatura que CNTs y CNTs-

H₂Pc. Este fenómeno ha sido observado previamente por Seoudi et.al, y ha sido atribuido a la debilidad del enlace entre el metal y el ligante ³².

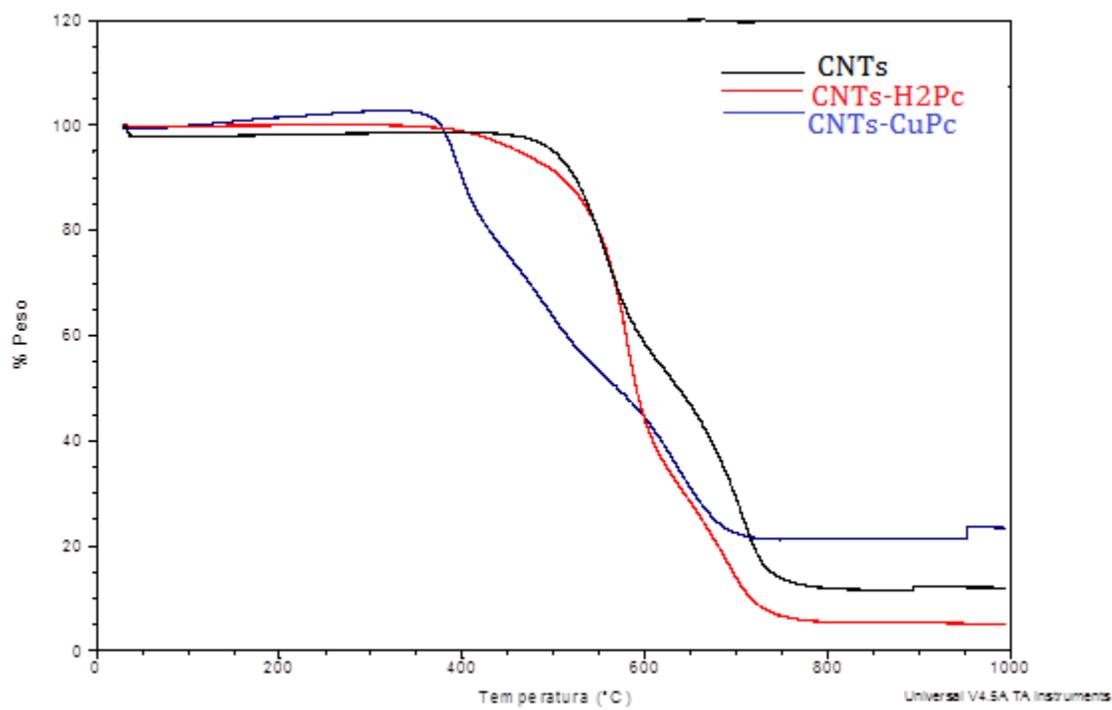


Figura 4. 16. Termograma 6. Comparación de CNTs, CNTs-H₂Pc y CNTs-CuPc

4.4. Espectroscopía Infrarroja

En la **Figura 4.17**. se presentan los espectros FTIR obtenidos para las ftalocianinas solas (a) H₂Pc y (c) CuPc y los materiales híbridos (b) CNTs-H₂Pc y (d) CNTs-CuPc. Las señales de las Pcs puras son más intensas y definidas que las señales de las Pcs de los compuestos funcionalizados. Es importante notar que no aparecieron nuevas señales en los materiales funcionalizados, lo cual nos indica que no se formaron nuevos enlaces covalentes, a causa de la funcionalización.

Las vibraciones observadas para todas las muestras, se resumen en la **Tabla 4.5**.

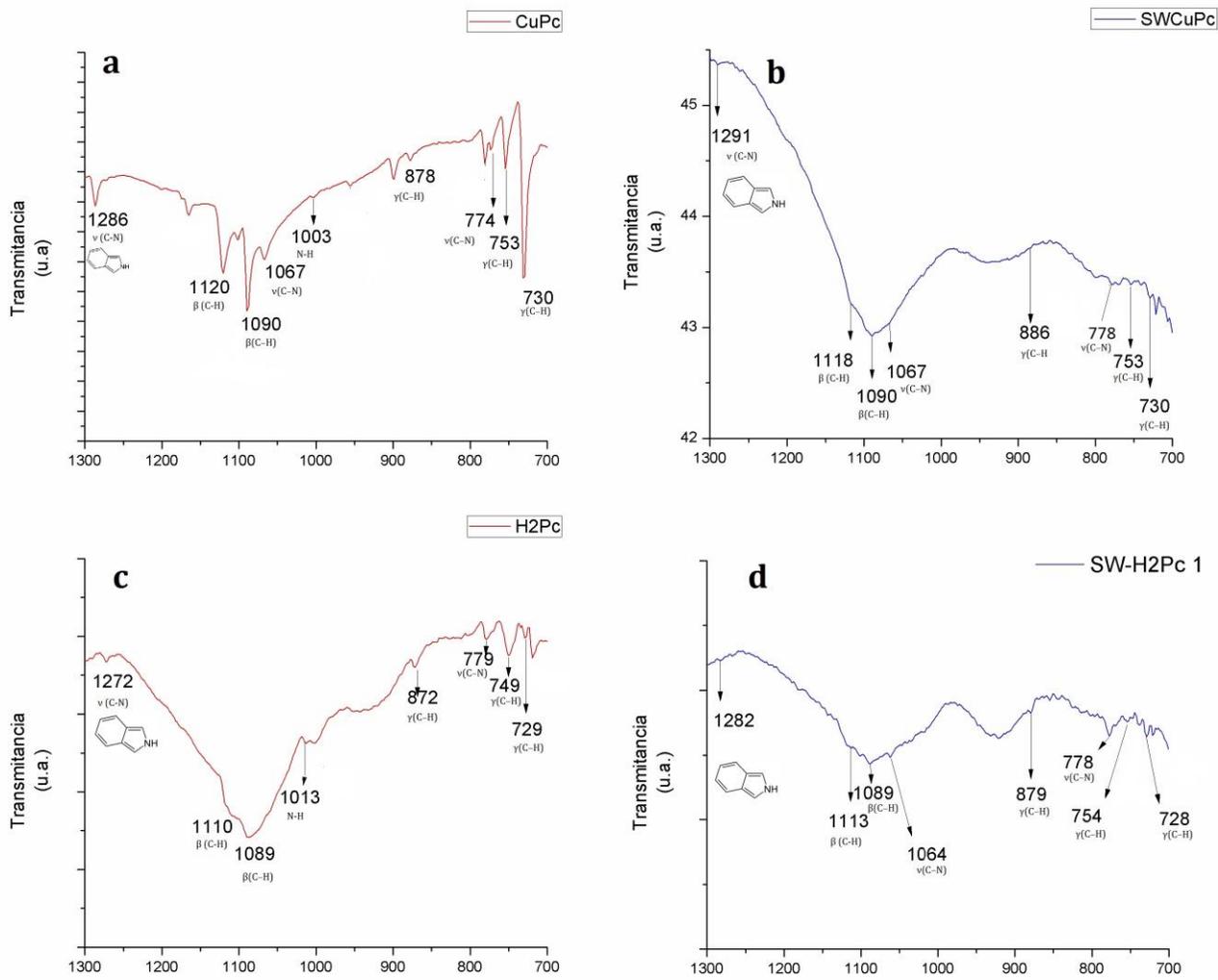


Figura 4. 17. Espectros FTIR de a) H2Pc, b) CNTs-H2Pc, c) CuPc y d) CNTs-CuPc.

Tabla 4. 5 Vibraciones IR de ftalocianinas en los compuestos puros y en los nanos híbridos ³².

<i>H₂Pc</i>	<i>CNTs- H₂Pc</i>	<i>CuPc</i>	<i>CNTs-CuPc</i>	
1272 cm ⁻¹	1282 cm ⁻¹	1286 cm ⁻¹	1291 cm ⁻¹	v (C-N) en isoindol.
1110 cm ⁻¹	1113 cm ⁻¹	1120 cm ⁻¹	1118 cm ⁻¹	β (C-H) deformación en el plano.
1089 cm ⁻¹	1089 cm ⁻¹	1090 cm ⁻¹	1090 cm ⁻¹	β(C-H) deformación en el plano.
-	1064 cm ⁻¹	1067 cm ⁻¹	1067 cm ⁻¹	v(C-N): vibración de estiramiento de pirrol
1013 cm ⁻¹	-	1003 cm ⁻¹	-	Vibración de deformación de N-H
872 cm ⁻¹	879 cm ⁻¹	878 cm ⁻¹	886 cm ⁻¹	γ(C-H) deformación fuera del plano.
779 cm ⁻¹	778 cm ⁻¹	774 cm ⁻¹	778 cm ⁻¹	v(C-N) vibración de estiramiento.
749 cm ⁻¹	754 cm ⁻¹	753 cm ⁻¹	753 cm ⁻¹	γ(C-H) deformación fuera del plano.
729 cm ⁻¹	728 cm ⁻¹	730 cm ⁻¹	730 cm ⁻¹	

Las vibraciones comprendidas entre los 700 y 800 cm⁻¹, están asociadas con las deformaciones de C-H fuera del plano, de los cuatro grupos benceno periféricos de las moléculas Pcs. Estos modos de vibración, son afectados por la orientación de las moléculas vecinas, lo cual es determinado por la estructura polimórfica, como consecuencia de la estructura plana de las Pcs ⁵⁶.

En la **Figura 4.18**, se presentan los espectros de CuPc (a) y CNTs-CuPc (b) en el intervalo comprendido entre 700 y 800 cm⁻¹. Se observa que ocurre un cambio de configuración, de β a α, tras el proceso de funcionalización. Jha et. al obtuvieron resultados similares, tras funcionalizar CNTs con CuPc ⁵³. Las señales características (cm⁻¹) de la configuración β se presentan en la ftalocianina pura, debido al proceso de purificación, en el que se calentó la ftalocianina a 450 °C para su sublimación, por encima de 300°C, su temperatura de transformación. Las señales de la configuración α aparecen en el material híbrido y coinciden con el tipo de arreglo cofacial observado por Wang et al, ilustrado en la **Fig. 1.26** ².

En la **Figura 4.19**, se presentan los espectros FTIR de H₂Pc (a) y CNTs- H₂Pc (b) en el intervalo de 700 a 800 cm⁻¹. Se observa que H₂Pc antes de la funcionalización está en la conformación β, sin embargo, a diferencia de CNTs-CuPc, en CNTs-H₂Pc la

ftalocianina se encuentra como una mezcla de ambas conformaciones estructurales. Esto puede deberse a la débil interacción entre H₂Pc y CNTs, la cual es responsable de la baja dispersibilidad observada para CNTs- H₂Pc, en las pruebas de dispersibilidad.

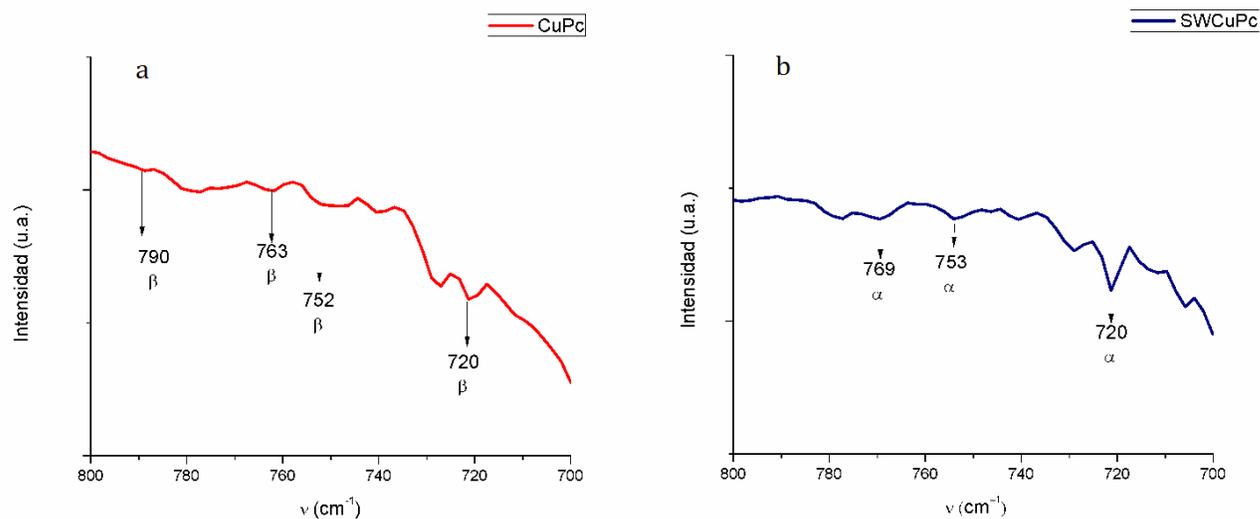


Figura 4. 18 Espectros FTIR en el intervalo de 700 a 800 cm⁻¹ de a) CuPc y b) SW-CuPc

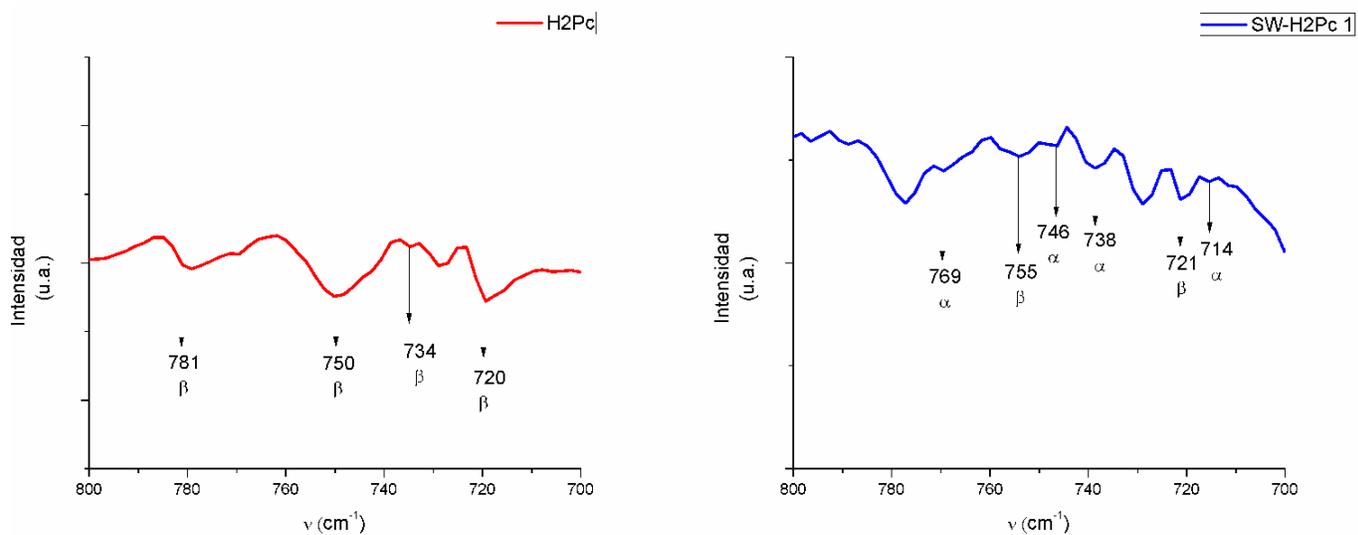


Figura 4. 19 Espectros FTIR en el intervalo 700 a 800 cm⁻¹ de a) H₂Pc y b) CNTs-H₂Pc

La espectroscopía infrarroja, comprobó la interacción no covalente entre Pcs y CNTs, además de que permitió observar el cambio de configuración de las moléculas Pcs, tras la funcionalización.

4.5. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman obtenidos de los materiales funcionalizados, en comparación con el espectro del material sin funcionalizar, se presentan en la **Figura 4.20**.

La presencia de una señal de RBM a 174-179 cm^{-1} indica que hay SWCNTs mayormente en la muestra⁵⁷⁻⁶⁰.

Mediante la relación, utilizada por ⁵⁹:

$$\omega_{RBM} = \frac{227\text{cm}^{-1}\text{nm}}{d}$$

Se obtuvo que el diámetro de los SWCNTs variaba entre 1.32 y 1.47 nm, lo que concuerda con los datos del proveedor NanoLab^V.

La forma de la banda G (cerca de 1590 cm^{-1}), en la cual la contribución de G^- es menor a la contribución de G^+ , indica que los nanotubos son, en su mayoría, semiconductores^{57,58}.

La banda D (cerca de 1350 cm^{-1}), está asociada a la hibridación sp^3 de los átomos de carbono. La baja intensidad de esta señal en los CNTs prístinos, indica que existen pocos defectos estructurales en los nanotubos. Al no observarse un cambio notorio en la banda D tras la

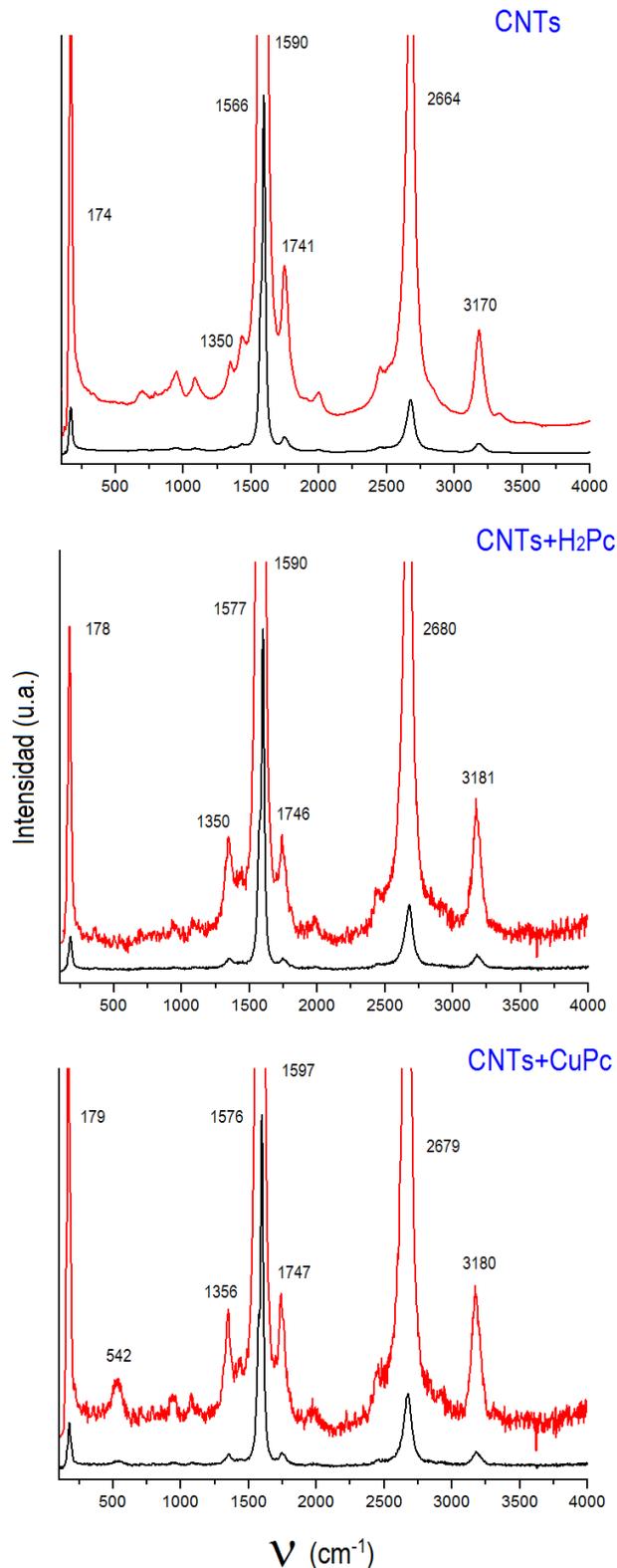


Figura 4. 20. Espectros Raman

funcionalización, se propone que el proceso de funcionalización no promueve la formación de nuevos defectos estructurales ⁵⁵⁻⁵⁷. Esto indica que, o bien la interacción es meramente covalente, o si existe una interacción covalente, esta se da únicamente en los sitios de los defectos ya existentes.

4.6. Espectroscopia UV-Vis

Las bandas de absorción de las ftalocianinas han sido estudiadas en películas delgadas ^{61,62} y en disolventes donadores como DMF y DMSO ⁶³. En este trabajo, se prepararon dispersiones en isopropanol.

Las ftalocianinas presentan bandas de absorciones intensas entre 380-500 nm, llamadas Soret o bandas B. Estas bandas presentan coeficientes de extinción molar de $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y son el resultado de la transición del estado basal (s_0) al segundo estado excitado (s_2). Además, a mayores longitudes de onda (500-700 nm), su espectro de absorción presenta un conjunto de señales débiles, intensas, llamadas bandas Q. Estas señales son el resultado de la transición al primer estado excitado (s_1)²⁹.

En la **Figura 4.21** se presentan los espectros UV-Vis de los materiales prístinos y los compuestos híbridos. Se observa que los CNTs solos, presentan señales únicamente entre 200 y 400 nm.

Las señales de las Pcs que se encuentran entre 200 y 450 nm, se denominan bandas Soret, y están asociadas a la transición $s_0 \rightarrow s_2$. Para H₂Pc la banda Soret tiene dos señales, mientras que para CuPc, la banda Soret tiene tres. La señal extra en CuPc, es asignada a la transición $\pi \rightarrow d$, debido a los orbitales d parcialmente vacíos del Cu ^{61,62}. También se observan las dos señales Q, ubicadas entre 600-800 nm, las cuales están desplazadas a mayores longitudes de onda, por efecto del disolvente polar utilizado. Los valores para estas bandas son 608 y 670 - 680 nm ^{64,65}. La primera, pertenece a la absorción de las Pcs en agregados, mientras que la segunda, corresponde a la absorción de Pcs como monómero. Para el compuesto CNTs-CuPc se observa que la banda de agregado desaparece por completo, mientras que para CNTs- H₂Pc solo

disminuye de tamaño. Este efecto también ha sido observado en compuestos CNTs-CoPc⁶⁵, CNTs-CoPc⁶⁶, CNTs-tBuPc (*tetra-terbutilftalocianina*)².

El estudio UV-Vis, respalda lo observado en las pruebas de dispersibilidad y la espectroscopía infrarroja, confirmándose que la interacción entre H₂Pc y CNTs es débil ya que ninguno de los componentes se dispersa del todo para interactuar con el otro. De esta manera, en CNTs-H₂Pc, existen aglomerados de CNTs y moléculas H₂Pc formando aglomerados de conformación α y monómeros H₂Pc depositados sobre los CNTs, presentando entre sí y con los CNTs, el arreglo espacial β .

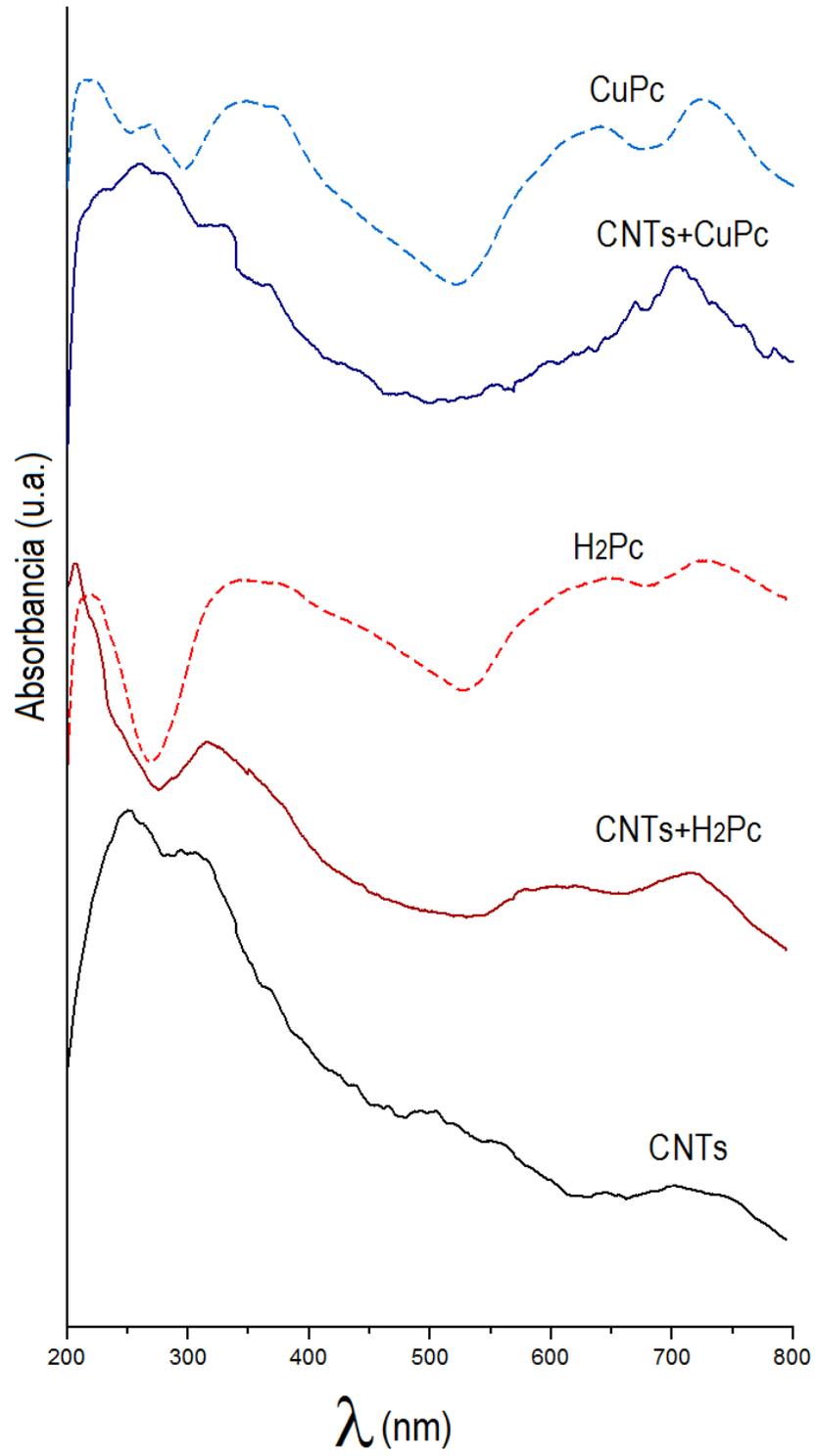


Figura 4. 21 Espectros UV-Vis de CNTs-H₂Pc, CNTs-CuPc y materiales prístinos correspondientes.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

- ❖ Se desarrolló un protocolo para la funcionalización no covalente de CNTs con moléculas ftalocianinas, adaptando la técnica de funcionalización no covalente en fase de gas.
- ❖ Utilizando el protocolo desarrollado, se sintetizaron los nanomateriales híbridos CNTs-H₂Pc y CNTs-CuPc.
- ❖ Los compuestos híbridos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HR-TEM), análisis termogravimétrico (TGA), y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y espectroscopía UV-Vis. Utilizando estas técnicas, se confirmó la presencia de las moléculas CuPc y H₂Pc en los materiales híbridos, así como la naturaleza no covalente de su interacción con CNTs. Además, las pruebas de dispersibilidad en conjunto con FTIR y UV-Vis determinaron que la interacción entre H₂Pc y CNTs es débil, por lo que ocurre una interacción entre aglomerados de ambos componentes.

Bibliografía

1. Basiuk, E. V., Monroy-Peláez, M., Puente-Lee, I. & Basiuk, V. A. Direct solvent-free amination of closed-cap carbon nanotubes: A link to fullerene chemistry. *Nano Lett.* **4**, 863–866 (2004).
2. Wang, X., Liu, Y., Qiu, W. & Zhu, D. Immobilization of tetra-tert-butylphthalocyanines on carbon nanotubes: a first step towards the development of new nanomaterials. *J. Mater. Chem.* **12**, 1636–1639 (2002).
3. Basiuk, E. V *et al.* Interaction of Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes with Vaporous Aliphatic Amines. *J. Phys.Chem. B* **106**, 1588–1597 (2002).
4. Bassiouk, M. *et al.* Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with porphyrins. *Appl. Surf. Sci.* **275**, 168–177 (2013).
5. Schulte, K. *et al.* Assembly of Cobalt Phthalocyanine Stacks inside Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **19**, 3312–3316 (2007).
6. Yang, Z., Pu, H., Yuan, J., Wan, D. & Liu, Y. Phthalocyanines–MWCNT hybrid materials: Fabrication, aggregation and photoconductivity properties improvement. *Chem. Phys. Lett.* **465**, 73–77 (2008).
7. B.H. Ahn, B.K. Paul, C.Karnati, D.S. Mainardi, D.S. Yoon, E.A. Zauco, E.V. Basiuk, G. Manzoni, H. F. Ji, J.H. Lee, J.A. Polo, J.A. Preece, K.K. Tan, M.M. Alkaisi, N.P. Mahalik, P.M. Mendes, Q. Chen, R.J. Blaikie, R.A. Lee, S. K. Bag, S.N. Huang, S. Jeong., *Micromanufacturing and nanotechnology.* (Springer, 2006).
8. Monthieux, M. & Kuznetsov, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon N. Y.* **44**, 1621–1623 (2006).
9. Marx, W. & Barth, A. Carbon nanotubes - A scientometric study. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **245**, 2347–2351 (2008).
10. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
11. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).

12. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, P. *Carbon nanotubes*. (Springer International Publishing Switzerland, 2000).
13. Lin, T., Bajpai, V., Ji, T. & Dai, L. Chemistry of carbon nanotubes. *Aust. J. Chem.* **56**, 635–651 (2003).
14. Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P. & Lieber, C. M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* **391**, 62–64 (1998).
15. Stemmler, I. & Backes, C. Absorption Spectroscopy as a Powerful Technique for the Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *PerkinElmer GmbH* 1–6
16. Hamada, N., Sawada, S. I. & Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579–1581 (1992).
17. Velázquez-Arriaga, a., Rosendo-Francisco, P. & López-Lemus, J. Zonas de Brillouin del grafito. *Rev. Mex. Fis.* **55**, 180–184 (2009).
18. Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W. & Gibson, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **381**, 678–680 (1996).
19. Charles M. Lieber. One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications. *Solid State Commun.* **107**, 607–616 (1998).
20. Yu, M. *et al.* Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Sci. Mag.* **287**, 637–640 (2000).
21. Sato, M. Elastic and plastic deformation of carbon nanotubes. *Procedia Eng.* **14**, 2366–2372 (2011).
22. Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C. & Zettl, a. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **59**, R2514–R2516 (1999).
23. Hone, J. *et al.* Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **74**, 339–343 (2002).
24. Basiuk, E. V. & Basiuk, V. A. Green Chemistry of Carbon Nanomaterials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 644–672 (2014).
25. Kumar, M. & Ando, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 3739–3758 (2010).

26. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. C. and R. E. S. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49–54 (1995).
27. Ángel, L., Rodríguez, G. & Kharisov, B. I. Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas: Obtención y propiedades. *Ingenierías XI*, 43–51 (2008).
28. de la Torre, G., Claessens, C. G. & Torres, T. Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. *Chem. Commun. (Camb)*. 2000–2015 (2007). doi:10.1039/b614234f
29. Giovannetti, R. in *Macro To Nano Spectroscopy* (ed. Uddi, J.) 87 – 109 (2012). doi:10.5772/38797
30. Assour, J. M. On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines. *J. Phys. Chem.* **69**, 2295–2299 (1966).
31. Matsumoto, S., Matsuhama, K. & Mizuguchi, J. β Metal-free phthalocyanine. *Acta Crystallogr. Sect. C-Crystal Struct. Commun.* **55**, 131–133 (1999).
32. Seoudi, R., El-Bahy, G. S. & El Sayed, Z. a. FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. *J. Mol. Struct.* **753**, 119–126 (2005).
33. Hunter, C. a & Sanders, J. K. M. The Nature of pi-pi Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525–5534 (1990).
34. de laTorre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. & Torres, T. Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds. *Chem. Rev.* **104**, 3723–3750 (2004).
35. Wang, Z. *et al.* Morphological, electrical, thermal and mechanical properties of phtalocyanine/multi-wall carbon nanotubes nanocomposites prepared by masterbatch dilution. *J Polym Res* **19**, 19:9969 (2012).
36. Bottari, G., de la Torre, G., Guldi, D. M. & Torres, T. Covalent and noncovalent phthalocyanine-carbon nanostructure systems: synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics. *Chem. Rev.* **110**, 6768–6816 (2010).
37. Basiuk, E. V., Basiuk, V. A. & (Eds). in (ed. Basiuk v.a., B. E. V.) 163–205 (Springer International Publishing Switzerland, 2015).
38. Valentini, L., Puglia, D., Armentano, I. & Kenny, J. M. Sidewall functionalization of single-

- walled carbon nanotubes through CF₄ plasma treatment and subsequent reaction with aliphatic amines. *Chem. Phys. Lett.* **403**, 385–389 (2005).
39. Yudanov, N. F. *et al.* Fluorination of Arc-Produced Carbon Material Containing Multiwall Nanotubes. *Chem. Mater.* **14**, 1472–1476 (2002).
 40. Park, S.-J., Jeong, H.-J. & Nah, C. A study of oxyfluorination of multi-walled carbon nanotubes on mechanical interfacial properties of epoxy matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* **385**, 13–16 (2004).
 41. Brunetti, F. G. *et al.* Reversible Microwave-Assisted Cycloaddition of Aziridines to Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14580–14581 (2007).
 42. Davarpanah, M., Maghrebi, M. & Hosseinipour, E. Microwave-induced high surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes for long-term dispersion in water. *Appl. Phys. A* **115**, 167–175 (2014).
 43. Ye, Y. *et al.* Solvent-free functionalization and transfer of aligned carbon nanotubes with vapor-deposited polymer nanocoatings. *J. Mater. Chem.* **21**, 837–842 (2011).
 44. Felten, A., Bittencourt, C., Pireaux, J. J., Van Lier, G. & Charlier, J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O₂, NH₃, and CF₄ treatments. *J. Appl. Phys.* **98**, (2005).
 45. Kónya, Z. *et al.* Large scale production of short functionalized carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **360**, 429–435 (2002).
 46. Torre, G. D. La, Blau, W. & Torres, T. A survey on the functionalization of single-walled nanotubes. The chemical attachment of phthalocyanine moieties. *Nanotechnology* **14**, 765–771 (2003).
 47. Basiuk, V. A., Henao-Holguín, L. V., Álvarez-Zauco, E., Bassiuk, M. & Basiuk, E. V. Gas-phase noncovalent functionalization of carbon nanotubes with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex. *Appl. Surf. Sci.* **270**, 634–647 (2013).
 48. Schulte, K. *et al.* Encapsulation of cobalt phthalocyanine molecules in carbon nanotubes. *Journal of Physics: Conference Series* (2008). doi:10.1088/1742-6596/100/1/012017
 49. Cao, L. *et al.* Photoconductivity Study of Modified Carbon Nanotube/Oxotitanium Phthalocyanine Composites. *J. Phys. Chem. B* **106**, 8971–8975 (2002).

50. Agboola, B. O., Mocheke, A., Pillay, J. & Ozoemena, K. I. Nanostructured cobalt phthalocyanine single-walled carbon nanotube platform: electron transport and electrocatalytic activity on epinephrine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **12**, 1289–1299 (2008).
51. Dong, G., Huang, M. & Guan, L. Iron phthalocyanine coated on single-walled carbon nanotubes composite for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 14, 2557–2559 (2012).
52. Fengying, C., Kezhi, L. & Hejun, L. Catalytic activity of tetranitro-copper phthalocyanine supported on carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction. *Adv. Mater. Res.* **706-708**, 15–19 (2013).
53. Jha, P. *et al.* Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry Functionalization Of Carbon Nanotubes With Metal Phthalocyanine For SELECTIVE Gas Sensing Application. *Met. Nano-Metal Chem.* **44**, 1551–1557 (2014).
54. Jha, A., Ghorai, U. K., Banerjee, D., Mukherjee, S. & Chattopadhyay, K. K. Surface modification of amorphous carbon nanotubes with copper phthalocyanine leading to enhanced field emission. *RSC Adv.* **3**, 1227–1234 (2012).
55. Adebayo Akinbulu, I. & Nyokong, T. Fabrication and characterization of single walled carbon nanotubes-iron phthalocyanine nano-composite: surface properties and electron transport dynamics of its self assembled monolayer film. *New Journal of Chemistry* **34**, 2875–2886 (2010). doi:10.1039/c0nj00395f
56. Sharp, J. H. & Miller, R. L. Kinetics of the thermal .alpha.-> .beta. polymorphic conversion in metal-free phthalocyanine. *J. Phys. Chem.* **72**, 3335–3337 (1968).
57. Costa, S. *et al.* Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Environment* **26**, 1–9 (2008).
58. Chowdhury, A. A., Rahman, M. & Mominuzzaman, S. M. Raman Spectral Analysis of Metallic Single Wall Carbon Nanotube. 18–20 (2010).
59. Thomsen, C. & Reich, S. Raman Scattering in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **232**, 115–234 (2007).
60. Pimenta, M. *et al.* Diameter dependence of the Raman D-band in isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B* (2001). doi:10.1103/PhysRevB.64.041401

61. El-Nahass, M. M., Abd-El-Rahman, K. F. & Darwish, a. a. Fourier-transform infrared and UV-vis spectroscopies of nickel phthalocyanine thin films. *Mater. Chem. Phys.* **92**, 185–189 (2005).
62. Davidson, a T. The effect of the metal atom on the absorption spectra of phthalocyanine films. *J. Chem. Phys.* **77**, 168–172 (1982).
63. Bheki Goodson Mbatha. Synthesis and characterisation of porphyrazines with chiral recognition motifs. /Chapter 4: UV-visible spectral characterization , partition coefficients and photophysical studies of porphyrazines. (University of Johannesburg, 2006).
64. Wang, Y. *et al.* Single-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine derivative hybrid material: preparation, characterization and its gas sensing properties. *J. Mater. Chem.* **21**, 3779 (2011).
65. Ray, A., Goswami, D., Chattopadhyay, S. & Bhattacharya, S. Photophysical and theoretical investigations on fullerene/phthalocyanine supramolecular complexes. *J. Phys. Chem. A* **112**, 11627–11640 (2008).
66. Xu, Z., Li, H., Sun, H., Zhang, Q. & Li, K. Carbon nanotubes with phthalocyanine-decorated surface produced by NH₃-assisted microwave reaction and their catalytic performance in Li/SOCl₂ battery. *Chinese J. Chem.* **28**, 2059–2066 (2010).

Links

- I. <http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/history-of-green-chemistry.html>
- II. <http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>
- III. <http://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CM0:0002240&MSID=b9nr00104b>
- IV. <http://www.aerogel.org/?p=1918>
- V. <http://www.nano-lab.com/single-walled-carbon-nanotubes.html>
- VI. http://reflexions.ulg.ac.be/upload/docs/image/png/2013-12/forms_phtalocyanine.png