



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, CCADET-UNAM

***Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos de
carbono***

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. ITZEL JAZMIN RAMIREZ CALERA

TUTOR PRINCIPAL:

Dra. ELENA GOLOVATAYA DZHymbEEVA

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO, CCADET-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dra. SANDRA RODHIL POSADA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, IIM-UNAM

Dr. STEPHEN MUHL SAUNDERS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, IIM-UNAM

Ciudad Universitaria, CDMX. Noviembre 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.

*Quando camminerete sulla terra dopo aver volato,
guarderete il cielo, perché là siete stati e là vorrete tornare.*

Leonardo da Vinci.

CONTENIDO

Agradecimientos	iv
Resumen	vi
CAPÍTULO 1: Antecedentes	1
1.1 El carbono como elemento.....	2
1.2 Nanotubos de Carbono.....	3
1.2.1 Descubrimiento.....	3
1.2.2 Estructura atómica	4
1.2.3 Propiedades Eléctricas	7
1.2.4 Propiedades Mecánicas	7
1.2.5 Propiedades Térmicas	8
1.3 Fulereo Esferoidal C ₆₀ : un enlace directo con la química de los nanotubos de carbono o fulerenos tubulares.....	8
1.3.1 Fulereo C ₆₀ : estructura	8
1.3.2 El fulereo D _{5h} (1)-C ₉₀ : el nanotubo de carbono más pequeño	11
1.3.3 Curvatura y Reactividad en C ₆₀ y CNTs.....	12
1.3.4 Principios de Reactividad Química en el fulereo C ₆₀	13
1.3.5 Funcionalización del Fulereo C ₆₀ con moléculas aminas	13
1.3.6 Fulereo C ₆₀ como molécula modelo para la reacción de aminación de CNTs.....	16
1.4 La química de los CNTs.....	16
1.4.1 Funcionalización química: Definición.....	16
1.4.2 Funcionalización de CNTs: ventajas del empleo de técnicas de química verde	18
1.4.3 Funcionalización en fase de gas libre de solventes.....	19
1.4.4 Funcionalización en fase de gas de CNTs con aminas.....	21
1.4.5 Aminación de CNTs en fase de gas: una relación directa entre la química del C ₆₀ (fulereo esférico) y la química de los CNTs (fulerenos tubulares).....	22
1.5 Buckypaper: un material nanoestructurado que permite extender las aplicaciones de los CNTs.....	24
1.6 Hipótesis.....	26
1.7 Interés científico y justificación	26
1.8 Objetivo General	27
1.9 Objetivos Particulares.....	27
CAPÍTULO 2: Desarrollo Experimental.....	29
2.1 Reactivos.....	29

2.2 Esquema General de reacción	30
2.3 Preparación de buckypaper	31
2.3.1 Oxidación.....	31
2.3.2 Fabricación de BP	31
2.4 Funcionalización de los materiales de carbono pístinos.....	32
2.5 Caracterización.....	33
CAPÍTULO 3: Fulereo C ₆₀ . Resultados y discusión	35
3.1 Mecanismo de adición nucleofílica para el fulereo C ₆₀ en fase de gas	35
3.2. Estudio Teórico.....	36
3.3 Prueba de solubilidad.....	39
3.4 Microscopía electrónica de barrido.....	40
3.5 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier de reflexión total atenuada y espectroscopía Raman	41
3.6 Análisis termogravimétrico	45
3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.....	47
3.8 Estudio adicionales sobre las muestras de C ₆₀ funcionalizadas con aminas aromáticas.....	50
3.8.1 Espectrometría de masas LDI-TOF	50
3.8.2 Desorción Térmica Programada (TPD)	52
3.8.3 Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C en sólido (RMN).....	56
3.9 Conclusiones parciales.....	57
CAPÍTULO 4: MWCNTs. Resultados y discusión	58
4.1 Pruebas de solubilidad.....	58
4.2 Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.....	59
4.3 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier y espectroscopía Raman	62
4.4 Análisis termogravimétrico	65
4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.....	67
4.6 Conclusiones parciales.....	69
CAPÍTULO 5: Buckypaper. Resultados y Discusión.....	70
5.1 Observaciones preliminares	70
5.2 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier y espectroscopía Raman	72
5.3 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial	76
5.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.....	78
5.7 Identificación de heteroátomos	80
5.8 Solubilidad.....	82

5.8 Morfología.....	82
5.8.1 Microscopía electrónica de transmisión	82
5.8.2 Microscopía de iones He ⁺	84
5.8.3 Microscopía de fuerza atómica	86
5.9 Conductividad eléctrica de BP funcionalizado en comparación con BP prístino	88
5.10 Conclusiones Parciales	90
CAPÍTULO 6: Conclusiones.....	91
ANEXO I: Publicaciones Arbitradas.....	92
ANEXO II.....	123
AII.1 Espectros FTIR de las aminas aromáticas y alifáticas empleadas (corridos en KBr).....	123
AII.2 Espectros Raman de las aminas aromáticas y alifáticas empleadas.....	125
AII.3 Termogramas de las aminas aromáticas empleadas.....	126
AII.4 Espectros FTIR y TGA correspondientes a los MWCNTs oxidados.....	128
AII.5 Espectros FTIR, y Raman de las muestras C ₆₀ prístino y C ₆₀ funcionalizadas a 250°C	129
REFERENCIAS.....	131

AGRADECIMIENTOS

Quisiera manifestar mi agradecimiento a las siguientes personas e instituciones que han hecho posible el desarrollo del presente trabajo doctoral:

A la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, por ser la institución educativa a nivel profesional número uno del país y brindarme el privilegio de prepararme profesionalmente a lo largo de 10 años dentro de sus instalaciones proporcionándome educación superior de calidad mundial.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM, por poner a mi disposición sus instalaciones y el personal calificado para realizar mis estudios de posgrado en un ambiente de cordialidad y profesionalismo.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico CCADET-UNAM, por permitirme utilizar de forma responsable sus instalaciones en donde pude poner en práctica mis conocimientos y desarrollar plenamente el presente trabajo.

A la Dra. Elena Basiuk quien me acogió en su grupo de trabajo y que durante 6 años me guió con sus valiosas enseñanzas, consejos, conocimiento, experiencia y capacidad lo que me permitió desarrollarme no solo a nivel profesional sino a nivel personal, mismos que hicieron posible imaginar, desarrollar y concluir con el presente trabajo Doctoral.

Dr. Vladimir Basiuk quien puso a mi disposición la infraestructura necesaria para el desarrollo del trabajo y quien me guió con sus comentarios y experiencia.

A mi comité doctoral conformado por el Dr. Stephen Muhl y la Dra. Sandra Rodhil quienes con sus evaluaciones orientaron y apoyaron éste trabajo fortaleciéndolo y enriqueciéndolo con sus aportaciones.

Al Dr. Victor Meza por su disposición para llevar a cabo los análisis Raman y SEM correspondientes a las muestras obtenidas, además de guiarme con su experiencia, capacidad y destreza en la preparación y manejo de los nanomateriales, sin las cuales no hubiera sido posible valirme por mi misma en el laboratorio. Gracias por su valiosa asesoría técnica en cada uno de los puntos cruciales de la investigación y por su sincera amistad.

Al Dr. Edgar Álvarez por facilitarme el uso de un equipo de caracterización TGA, así como por poner a mi disposición su laboratorio.

Al Físico Edgar Morales y a la M.C. Natalia Alzate quienes con su apoyo y destreza colaboraron en la preparación y análisis de las muestras. Gracias por su amistad y apoyo dentro y fuera del laboratorio.

Al Dr. Nicola Lovergine y a la Dra. Paola Prete por su disposición para continuar con mi investigación al formar parte su grupo de investigación en el Departamento de Ingeniería de la Innovación y permitirme continuar con el análisis de las muestras así como a la Universidad del Salento, Italia por facilitarme el uso de sus instalaciones de primer nivel.

A la Dra. Luciana Mirengh, la Dra. Marilena Re y el Dr. Leander Tapfer por facilitarme el uso de las instalaciones del ENEA Brindisi, Italia y por su disposición para realizar tanto el análisis XPS como el análisis mediante el microscopio de iones He que me permitieron completar mi investigación.

Al Dr. Fabio Marzo, la Fisica Elena Stevanato, Ing. Virginia Di Carlo, y a la Fisica Roberta Rosato por su ayuda en el adiestramiento y manejo de equipo y material de laboratorio de física y tecnología de los semiconductores en Lecce, Italia; sin cuyo apoyo no hubiera sido posible la preparación y análisis de mis muestras.

Al proyecto ERASMUS MUNDUS Action 2 que a través de su convenio 2013-2587 hizo posible mi estancia en la Universidad del Salento, Italia.

A. B.A Feara Klaren y al Dr. Hub Hermans miembros del equipo EURICA en Europa y pertenecientes a la Universidad de Groningen Países Bajos sin cuyo apoyo y confianza no hubiera sido posible mi estancia doctoral.

A. Q. María Luisa Arias y a Mtra. Tahtiali M.García Perez adscritas a la DGECEI y responsables del programa EURICA UNAM sin cuyo apoyo no hubiera sido posible mi estancia doctoral.

Al CONACYT por la beca doctoral otorgada para el estudio de un doctorado, así como para el desarrollo de ésta tesis doctoral.

A la DGAPA proyecto PAPIIT IN100815 y IN200516 y al CONACYT proyecto 250655 por su apoyo financiero para la realización de éste trabajo.

Al M.C. Jesús Alejandro y a la Q.A. Dalia Mejía por su disposición para trabajar en el laboratorio de química de materiales cerámicos que pertenece al IIM, UNAM así como por su apoyo y confianza en el día a día dentro y fuera del mismo.

RESUMEN

En el presente trabajo se explora la técnica de "funcionalización química libre de disolventes en fase de gas" en la obtención de nanomateriales híbridos con base en nanotubos de carbono (CNTs) de la siguiente forma:

- (1) nanotubos de carbono de pared múltiple prístinos (MWCNTs), en forma de polvo.
- (2) un material laminado obtenido de MWCNTs oxidados conocido como papel o "*buckypaper* (BP)" por su nombre en inglés.

Para la funcionalización de los MWCNTs se emplearon las aminas aromáticas: 2-aminofluoreno (AF) , 1-aminopireno (AP) , 1,5-diaminonaftaleno (DAN), mientras que para la funcionalización de BP además de las aminas aromáticas se completó el estudio con la amina alifática octadecilamina.

Considerando algunas limitaciones para caracterizar derivados de MWCNTs en la etapa principal de la investigación recurrimos al empleo del fulereno C_{60} como sistema modelo realizando una serie de reacciones de funcionalización preliminares cuyos resultados sirvieron para diseñar un protocolo de funcionalización para los MWCNTs en polvo para posteriormente aplicar dicha metodología a la funcionalización química de un material laminar, el "*buckypaper*", que hasta ahora no había sido reportada. El BP estudiado en esta tesis, fue fabricado a través de la recopilación y optimización de las condiciones experimentales publicadas de cierta forma incompletas, logrando mejorar algunas de sus propiedades sobre todo flexibilidad y reproducibilidad.

Al término de la funcionalización química en fase de gas de MWCNTs prístinos en polvo y de BP se obtuvieron materiales híbridos nanoestructurados de carbono que fueron caracterizados mediante las técnicas: espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS); microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido con iones He (HeIM); microscopía electrónica de transmisión (TEM); microscopía de fuerza atómica (AFM); análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA), así como pruebas de solubilidad/dispersión. Los estudios de las muestras de BP se complementaron con estudios de conductividad.

Se logró conocer más acerca de la química particular de MWCNTs prístinos al emplear un protocolo de funcionalización basado en la presencia de defectos reactivos intrínsecos a la estructura, que son sitios reactivos en la formación del enlace covalente, de una forma muy similar al observado en los fulerenos C_{60} .

El análisis de resultados arroja que la funcionalización covalente da como resultado **la aminación** de los MWCNTs prístinos con AF, AP y DAN, producto de lo cual se observan cambios notorios en los espectros FTIR, XPS y Raman, así como en la morfología resultante. Las muestras MWCNTs-amina exhiben una solubilidad menor en isopropanol en comparación con los prístinos, obteniéndose el mayor grado de funcionalización al emplear AP. Por el contrario, en los materiales BP funcionalizados con amina, de la reacción en fase de gas se forma el grupo funcional **amida** correspondiente. El mayor porcentaje de funcionalización en fase de gas se obtuvo al emplear ODA, siendo éste superior 30% en peso. Los nanohíbridos BP AP y BP ODA mostraron un aumento en la estabilidad mecánica en medios acuosos en comparación con el material prístino y las mediciones de la conductividad demostraron que la funcionalización covalente en fase de gas de buckypaper prístino no altera sustancialmente sus propiedades eléctricas.

Los resultados de investigación realizada en ésta tesis doctoral aporta evidencia acerca de la utilidad y ventajas del empleo de la técnica "*funcionalización en fase de gas libre de disolventes*" para la modificación química de nanomateriales de carbono, dando como resultado la fabricación de materiales sin contaminación con otro tipo de reactivos, especial disolventes orgánicos. Además se buscó disminuir la brecha existente entre los nanotubos de carbono y sus aplicaciones al estudiar la modificación química en fase de gas de un material macroscópico nanoestructurado de naturaleza laminar, conocido como "buckypaper", lo cual no había sido abordado hasta ahora.

Gran parte de los resultados obtenidos en esta se ha plasmado en los artículos y congresos internacionales:

1. Solvent-free functionalization of fullerene C60 and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines. Itzel J. Ramírez-Calera, Victor Meza-Laguna, Taras Yu. Gromovoyc, Ma. Isabel Chávez-Uribe, Vladimir A. Basiuk, Elena V. Basiuk. Applied Surface Science 328 (2015) 45–62
2. Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines. Elena V. Basiuk, Itzel J. Ramírez-Calera , Victor Meza-Laguna, Edgar Abarca-Morales, Luis Pérez,Nico Lovergine, Paola Prete, Marilena Re, Edgar Álvarez-Zauco, Vladimir A. Basiuk. Applied Surface Science 357 (2015) 1 355-1368.
3. Elena V. Basiuk^{1*}, Itzel J. Ramírez-Calera¹, Victor Meza-Laguna², Edgar Abarca-Morales¹, T.Yu. Gromovoy³, Vladimir A. Basiuk, "Solvent-free functionalization of carbon-based nanomaterials with amines: from fullerene C60 to buckypaper", Nanobiomat Kiev 2016 Ukrainian conference with international participation "chemistry, physics and technology of surface" and workshop "nanostructured biocompatible / bioactive materials" , 17–18 may, 2016, kyiv (ukraine)

4. Solvent-Free Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotube-Based Buckypaper with Amines I. J. Ramírez-Calera¹, V. Meza-Laguna², E. Abarca-Morales¹, V. A. Basiuk² and E. V. Basiuk¹ EMN (Energy, Material and Nanotechnology) Summer Meeting 2015 June 8 to June 11, 2015. Cancún México 2015
5. J. Ramirez-Calera, V. Meza-Laguna, E. Abarca-Morales, E. Alvarez-Zauco, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk. Solvent-free functionalization of multiwalled carbon nanotube buckypapers/ Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015), Sitge, Spain, 9-13 March 2015, Paper # P1.082.
6. I.J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, E. Abarca-Morales, V.A. Basiuk and E.V. Basiuk. Solvent-free functionalization of multiwalled carbon nanotube buckypaper with amines/ 249th ACS National Meeting & Exposition, Denver, Colorado, USA, March 22-26, 2015, Abs. # COLL 100.
7. I.J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, V.A. Basiuk and E.V. Basiuk. Solvent-Free Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Buckypaper with Aromatic Amines/ 23rd Australian Conference on Microscopy and Microanalysis (ACMM23) and International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 2014), February 2-6, 2014, Adelaide, Australia, Abs. # 275.
8. V. Meza-Laguna, I. J. Ramírez, E. V. Basiuk, and V. A. Basiuk. C60 Fullerene Covalently Functionalized with Aromatic Amine Molecules in the Gas Phase/ Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), June 10-13, 2013, Cancún, Mexico, P2.
9. I. J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, V. A. Basiuk, and E. V. Basiuk. Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Buckypaper with Aromatic Amines/ Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), June 10-13, 2013, Cancún, Mexico, P5.
10. I.J. Ramírez Calera, V. Meza Laguna, V. Basiuk, E. Alvarez- Zauco, F. F. Contreras-Torres, T. Yu. Gromovoy, E. Basiuk. Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanomaterials: Fullerene C60 and Multiwalled Carbon Nanotubes with Aromatic Amines. Abstract Number/Title: # 1125. 223rd ECS Meeting, Toronto, Ontario, Canada, May 12-16, 2013.

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

En años recientes, uno de los temas que más ha llamado la atención es el nacimiento de la *nanotecnología* y con ello, la posibilidad de crear, entre otras cosas, *nanomateriales*. Pero, ¿qué son éstos novedosos materiales?

Los nanomateriales son, tal como su nombre lo indica, materiales cuya dimensión se encuentra dentro del intervalo de los nanómetros y la razón de su atractivo radica en que su dimensión les confieren novedosas propiedades no observadas en los macromateriales. Entre las más sobresalientes podemos mencionar: un cociente superficie/ volumen elevado, sencillos procesos de obtención y propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas que obedecen a nuevos fenómenos que se presentan a nanoescala.

Dentro del amplia gama de nanomateriales, los nanomateriales de carbono han fascinado a la comunidad científica desde su descubrimiento. Por ésta razón, un amplio número de artículos sobre materiales con base en fullerenos, nanodiamante, grafeno, fibras de carbono y nanotubos de carbono, entre otros, se encuentran disponibles haciendo especial hincapié en sus potenciales aplicaciones.

Sin lugar a dudas, los nanomateriales de carbono que más han atraído la atención son los nanotubos de carbono (CNTs). Pero, ¿qué los hace especialmente atractivos?. Sin duda, el arreglo atómico, ya que éste les confiere una proporción ancho/largo (por su nombre en inglés "aspect ratio") que da como resultado propiedades eléctricas y mecánicas que no se observan en macromateriales de carbono y que los hacen particularmente atractivos para emplearse como transistores, interconectores de baja resistencia, sensores de gas; compósitos, puntas para los microscopios electrónicos; en el área de las celdas solares y la nanoelectrónica entre otras. Al estar constituidos por átomos de carbono pueden interactuar con moléculas orgánicas ya sea vía enlaces covalentes o bien, interacciones de tipo no covalente, permitiendo su adaptación y empleo en varias áreas. Además de esto, su notable estructura hace posible la fabricación de un nanomaterial laminado a base de ellos, llamado buckypaper (BP), atractivo también para su explotación.

Para conocer más acerca de la versatilidad de los CNTs es necesario ahondar en la naturaleza de su estructura, la propiedades que de ésta se derivan; los métodos de funcionalización y los mecanismos a través de los cuales ocurre.

1.1 EL CARBONO COMO ELEMENTO

El carbono (C) es un no metal que encabeza el grupo 14 de la tabla periódica y presenta la particularidad de formar compuestos mediante enlaces de tipo covalente, con otros átomos de carbono. Esta unión se da mediante la formación de cadenas o anillos estables pudiendo estar presentes enlaces sencillos, múltiples o incluso electrones deslocalizados [1].

La versatilidad del carbono no es sino una consecuencia de su estructura electrónica. Para formar un enlace, se promueve un electrón del orbital 2s a uno de los sitios desocupados 2p, es decir, las funciones de onda de los electrones presentes en dichos niveles de energía se combinan para formar orbitales híbridos. Los nuevos orbitales son equivalentes; se encuentran orientados en una dirección particular y maximizan el traslape cuando el carbono se enlaza con otros átomos, lo que se refleja en la formación de enlaces covalentes de mayor fuerza y estabilidad. [2]

Tres posibles hibridaciones pueden presentarse: sp (combinación de un orbital 2s con un orbital 2p), sp^2 (combinación de un orbital 2s con dos orbitales 2p) ó sp^3 (combinación de un orbital 2s con tres 2p). Figura 1.1

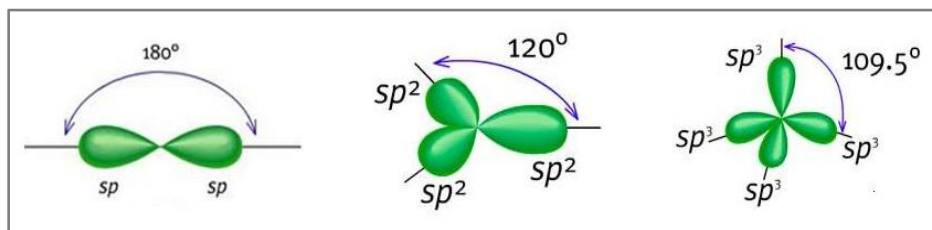


Fig. 1.1.- Geometría de los orbitales híbridos del carbono

La hibridación hace posible la existencia de diversos alótopos. La Tabla 1.1. enlista las características más sobresalientes de las formas alotrópicas del carbono cuando la dimensionalidad cambia [3].

Tabla 1.1.- Alótopos del carbono y algunas de sus propiedades estructurales				
Isómero	Fulereo C₆₀	Nanotubo	Grafito	Diamante
Dimensión	0 D	1 D	2 D	3 D
Hibridación	sp^2	sp^2	sp^2	sp^3
Densidad (g/cm³)	1.72	1.2 – 2.0	2.26	3.51
Distancia de enlace (Å)	1.40 (C=C) 1.46 (C-C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C) 1.44 (C=C)	1.54 (C-C)

La relevancia de la hibridación de los átomos de carbono en las propiedades resultantes del material se puede ejemplificar perfectamente con el grafito y el diamante. En el diamante (sp^3) los cuatro electrones de valencia se comparten con 4 vecinos de forma equivalente dando lugar a la formación de enlaces isotrópicamente estables. Por otro lado, en el grafito (sp^2) 3 electrones de valencia son compartidos mientras que el cuarto se encuentra deslocalizado, dando lugar a la formación de enlaces que son fuertes en la dirección del plano y débiles en la dirección fuera de éste [3].

Alótropos como el grafito y el diamante cuentan con un número considerable de átomos, sin embargo, existen además otras estructuras alotrópicas en las cuales el número de átomos de carbono es finito tales como fulerenos y nanotubos de carbono.

Dado que los nanotubos de carbono (CNTs) serán el objeto de estudio del presente trabajo a continuación profundizaremos en la estructura y propiedades que los caracterizan.

1.2 NANOTUBOS DE CARBONO

1.2.1 Descubrimiento

Para hablar acerca del descubrimiento de los nanotubos de carbono, resulta conveniente separar entre MWCNTs (nanotubos de carbono de pared múltiple) y los SWCNTs (nanotubos de carbono de una pared). [4]

Los SWCNTs fueron mencionados por primera vez en el tomo 17 de la revista *Nature* editada en 1993 en dos artículos que se entregaron de forma independiente. El primero de ellos y sin duda el más referenciado, pertenece a Iijima y Ichihashi [5], mientras que el segundo fue escrito por Bethune y colaboradores quienes trabajaban para la empresa IBM [6].

El interés por los MWCNTs, aunque comienza con la publicación de Iijima de 1991 [7] en la que queda demostrada la posibilidad de crecer nanotubos de carbono sin un catalizador, existen trabajos que le preceden que vale la pena mencionar.

La posibilidad de crecer filamentos de carbono a partir de la descomposición de un hidrocarburo en estado gaseoso fue reportada en 1889 por primera vez, en una patente elaborada por Edison. El mismo año, dos publicaciones más al respecto fueron presentadas ante la Academia Francesa de Ciencias [4]. A pesar de lo revolucionario de ambos trabajos, la resolución de los microscopios de la época hace difícil obtener pruebas para considerar ambos trabajos como las primeras evidencias del crecimiento de MWCNTs.

El paso de los años trajo consigo el avance en las herramientas tecnológicas y con ello la llegada de la primera imagen TEM de una estructura tubular nanométrica que fue publicada en 1952 en el *Journal of Physical Chemistry of Russia* [8]. El trabajo presentado por Radushkevich y Lukyanovich muestra filamentos tubulares de carbono con una cavidad interior vacía y cuyos diámetros son de alrededor de 50nm; pero por desgracia, las paredes no pueden distinguirse con claridad dada la pequeña resolución del equipo de microscopía electrónica de transmisión empleado en aquella época.

Aún con estas limitaciones, la imagen publicada por el equipo ruso es la primera evidencia documentada y fiable de la existencia de CNTs de pared múltiple, precediendo a la publicada por Iijima en el año 1993.

1.2.2 Estructura atómica

Pero, ¿qué son los nanotubos de carbono (CNTs)? De forma muy simplificada, puede pensarse en un CNT como una hoja de grafeno que forma un cilindro sin “costura” de un átomo de espesor, con un número reducido de átomos de carbono a lo largo de su circunferencia (entre 10-40) y cuya longitud puede incluso alcanzar las micras [9]. Son consideradas estructuras unidimensionales dada la proporción que guarda la longitud con respecto a su diámetro.

Se clasifican dependiendo de la cantidad de cilindros concéntricos que posean en: nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y nanotubos de carbono de una pared (SWCNTs). Para el primer caso, se considera que se tienen más de 2 hojas de grafeno enrolladas, con una separación de aprox. 3.4 Å; mientras que los SWCNTs están constituidos por una sola hoja de grafeno [10].

Iijima propone que un CNT tiene una conformación espiral llamada quiralidad [11-12] definida mediante el vector quiral C_h y otros parámetros que describiremos a continuación:

Si extendiéramos un nanotubo de carbono, obtendríamos la imagen mostrada en la Fig. 1.2, en la cual, se aprecia la red de hexágonos de que ésta está constituido sin considerar los extremos cerrados. Se puede apreciar que la dirección \overline{OB} corresponde al eje del CNT, mientras que la dirección \overline{OA} es el ecuador [13].

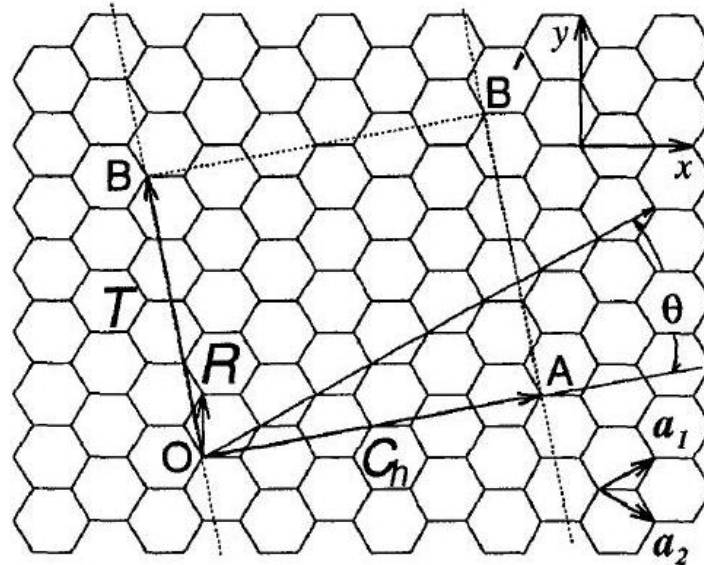


Fig. 1.2.- Red de hexágonos para un CNT desenrollado. \overline{OA} y \overline{OB} definen el vector quiral C_h y al vector de translación T respectivamente

Ya que los sitios O, A, B y B' son cristalográficamente equivalentes, al enrollar la hoja de tal forma que los puntos A y O coincidan (al igual que B y B'), estaríamos construyendo un SWCNT, en donde el vector \overline{OA} correspondería al **vector quiral** C_h , definido como:

$$C_h = na_1 + ma_2 = (n,m)$$

que comúnmente se denota mediante los índices (n,m) que hacen referencia a los vectores unitarios na_1 y ma_2 que forman la red hexagonal contenida en el vector quiral (Fig. 1.2). Dependiendo del valor que tome n ó m, podemos encontrar CNTs tipo: silla (donde $n=m$), zigzag (donde $m=0$) ó quiral (donde $n \neq m$ aunque por la geometría hexagonal n y m sólo pueden tomar los valores $0 < |m| < n$).

Estos índices en realidad denotan la orientación de los átomos de carbono con respecto al eje principal (\overline{OB} en la Fig. 1.2) que a su vez, es responsable de las diferentes estructuras observadas en los CNTs (Fig. 1.3) [14].

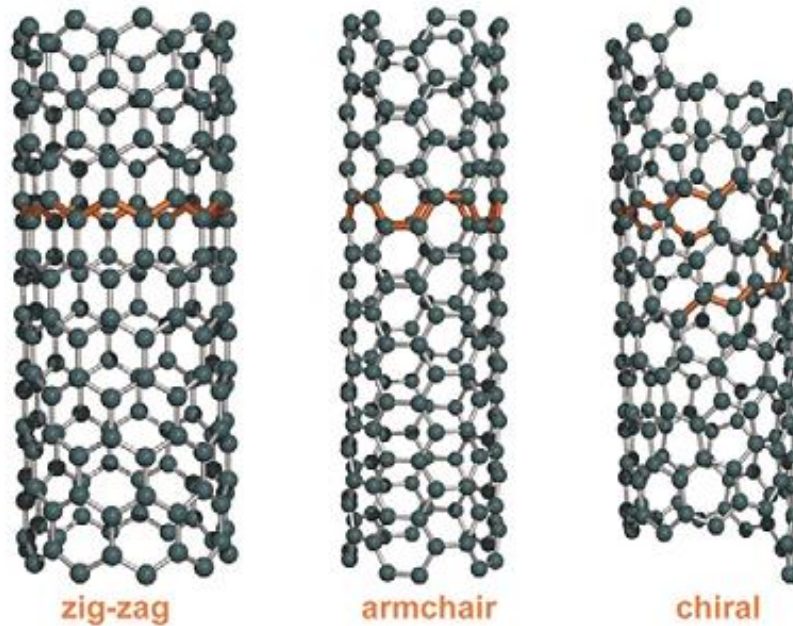


Fig. 1.3.- CNTs con diferentes estructuras: zigzag, silla y quiral.

El **ángulo quiral (θ)** se define como el ángulo que se forma entre C_h y el vector a_1 (Fig. 1.2) y sólo toma valores en un intervalo de $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$ para mantener la geometría hexagonal. El ángulo θ denota la inclinación de los hexágonos con respecto del eje del nanotubo y especifica la simetría espiral [15] [16]. Con los parámetros C_h y θ podemos clasificar los CNTs dependiendo de su estructura en:

- Quirales: Nanotubos cuya imagen especular NO puede superponerse al nanotubo original. Se observa en los nanotubos tipo quiral.
- Aquirales: Nanotubos cuya imagen especular puede superponerse al nanotubo original. Pertenecen a ésta clasificación nanotubos tipo zig-zag y silla.

El **vector de translación T** corresponde a un vector unitario que equivale a la distancia más corta repetida a lo largo del eje principal del nanotubo de carbono; es un vector ortogonal a C_h (Fig. 1.2, indicado por el segmento \overline{OB}). El vector T puede expresarse en términos de los vectores base a_1 y a_2 como se indica a continuación [13] [14]:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$$

Los parámetros C_h , θ y \mathbf{T} no sólo controlan la estructura de los CNTs, sino que además determinan el número de carbonos que se encuentran contenidos en la celda unidad, así como las dimensiones de la misma. En ese sentido, la celda unidad de un CNT corresponde al rectángulo formado por OAB'B, que aparece en la Fig. 1.2 [12-14]. Teniendo presente la estructura de los CNTs, podemos describir algunas de las propiedades que de ésta se derivan.

1.2.3 Propiedades Eléctricas

Tal como cualquier otro material, los CNTs pueden caracterizarse mediante las propiedades eléctricas como inductancia, resistencia y capacitancia. Sin embargo, al tratarse de materiales 1D el transporte eléctrico se verá afectado ya sea por el efecto dispersivo de los defectos presentes en la red como por las vibraciones de la misma. Tanto la naturaleza unidimensional de los CNTs como la fuerte unión covalente entre sus átomos influyen sobre los fenómenos de transporte de carga, haciendo posible sólo el movimiento hacia atrás y hacia adelante de los portadores. Como resultado se observa un nuevo tipo de resistencia cuantificada que no se encuentra presente en otros materiales. [19,20]

Estudios sobre la relación entre estructura y propiedades eléctricas indican que los CNTs pueden exhibir un comportamiento de semiconductor ó metal dependiendo de parámetros estructurales como θ ó el diámetro. Así mismo defectos y cristalinidad juegan un papel importante en la respuesta electrónica de dichos materiales [21] [22].

1.2.4 Propiedades Mecánicas

El estudio de los CNTs indica que son estructuras que combinan fuerza en términos de resistencia a la tracción y al mismo tiempo rigidez; es decir, poseen un módulo elástico grande. Ambas propiedades no son sino una consecuencia de las uniones covalentes C-C tipo sp^2 que se encuentran presentes en los CNTs y que hacen que el enlace a lo largo de los ejes sea notablemente estable y tenga en su dirección axial un módulo de Young elevado.

Trabajos teóricos previos estiman que para un solo nanotubo perfecto la resistencia sería 100 veces mayor a la observada para el acero por unidad de peso, mientras que la magnitud del módulo de Young sería del orden de GPa. Sin embargo estos trabajos coinciden en que las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono son dependientes de la cristalinidad (número de defectos, vacancias, pentágonos-heptágonos, etc.) diámetro y quiralidad; por ende aquellos métodos de síntesis que produzcan CNTs con mayores defectos, mostrarán un valor menor de modulo de Young al esperado. [23]

1.2.5 Propiedades Térmicas

Dada la estructura que presentan los nanotubos de carbono, se espera que éstos sean buenos conductores térmicos en el sentido del eje principal del tubo y que se comporten como aislantes en el sentido del eje ecuatorial. Al respecto se ha predicho que los CNTs serían capaces de transmitir hasta $6000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ que se encontraría por encima del valor observado en el cobre que es de $385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente.

Se sabe que la transferencia de calor en los CNTs, es gobernada por los fonones en todo el intervalo de temperaturas [24]. Se ha visto que la conductividad térmica en MWCNTs aglomerados se incrementa con la disminución del diámetro y se han reportado valores de $500 - 2800 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [25]. Para aglomerados de SWCNTs se han encontrado valores de conductividad térmica de $35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mientras que aquellos aglomerados con mayor alineación espacial, poseen conductividades térmicas mayores a $200 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [24], lo que los convierte en una opción atractiva para la fabricación de materiales compósitos que sustituyan las fibras comerciales.

1.3 FULERENO ESFEROIDAL C_{60} : UN ENLACE DIRECTO CON LA QUÍMICA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO O FULERENOS TUBULARES

1.3.1 Fulereo C_{60} : estructura

Haciendo referencia a la definición de CNTs propuesta por Iijima, éstos son nanoestructuras de carbono que se encuentran cerradas en sus extremos por medio fulereno C_{60} [9, 11], otro de los alótropos del carbono que desde su descubrimiento, [26][27] ha fascinado con sus propiedades tan particulares.

Ya que se deseaba conocer la estabilidad de la molécula de la fulereno C_{60} y la distribución espacial de cada uno de los átomos, numerosos experimentos se llevaron a cabo, entre ellos dopar moléculas “huésped” e introducirlas al fulereno para determinar cómo se acomodan los átomos en el espacio [28] [29].

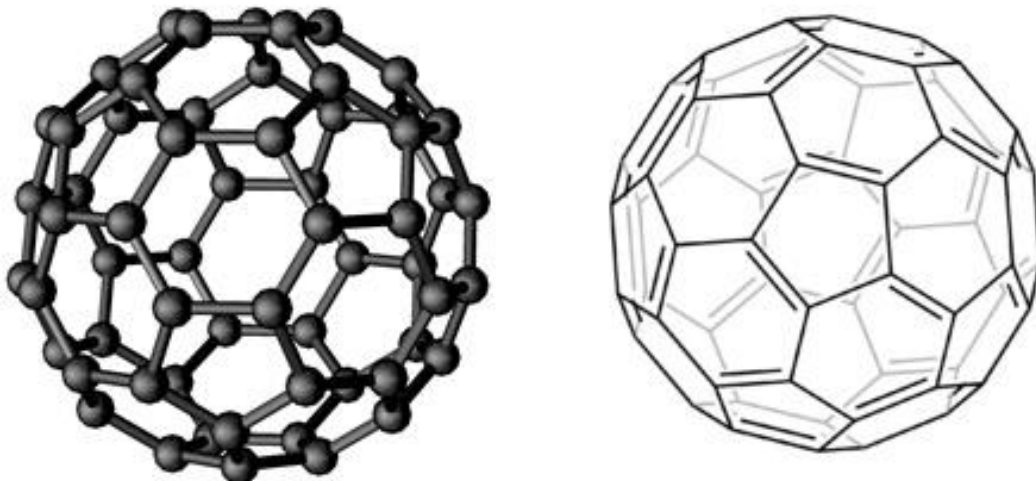


Fig. 1.4.- Derecha: estructura del fullereno. Para que los sitios sean equivalentes, los átomos deben de distribuirse en los vértices de un icosaedro truncado (izquierda)

Sin embargo, la evidencia contundente se obtuvo a partir de estudios RMN [30-32], en donde el espectro arrojó una sola línea que es indicativo de que el ambiente químico para todos los átomos que conforman la molécula es idéntico. En otras palabras, los 60 átomos de carbono son equivalentes. Siendo así, el fullereno debe ser una molécula con forma de icosaedro truncado, cuyos átomos de carbonos se ubican en los vértices y todos los sitios son equivalentes [33]. (Fig. 1.4)

Un icosaedro truncado tiene 90 aristas de igual longitud, 60 vértices y 32 caras de las cuales 20 son hexagonales y 12 pentagonales, con lo que se forma una estructura cerrada (Fig. 1.4). En el fullereno C_{60} se determinó que la distancia promedio entre cada átomo es de 1.44 \AA [34]. Tomando en cuenta que esta distancia es pequeña, es de esperarse que la molécula sea incompresible; sin embargo, en estado sólido la fuerza de van der Waals entre las moléculas de fullereno provoca que el sólido sea compresible y suave.

Considerando que se tienen caras hexagonales y pentagonales, es de esperarse que las distancias entre dos átomos de carbono varíen dependiendo de si nos encontramos situados en una cara hexagonal o pentagonal (Fig. 1.5). En la tabla 1.2 aparecen los valores obtenidos para éstas distancias atómicas, partir de diferentes técnicas.

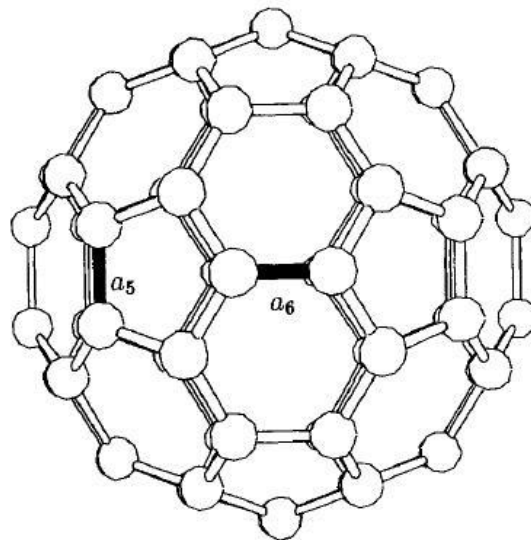


Fig. 1.5.- Aparecen los dos enlaces que se presentan en un fullereno: a_5 corresponde a un enlace presente en una cara pentagonal, mientras a_6 mantiene unidos dos átomos de carbono en una cara hexagonal. (Imagen tomada de [9])

Tabla 1.2.- Valores de longitud de enlace y de diámetro calculados para el fullereno C₆₀		
	Valor	Referencia
distancia C -C promedio	1.44 Å	[34]
distancia a_5	1.45 Å	[31]
distancia a_6	1.39 Å	[31] [35]
Diámetro C₆₀ exterior	10.34 Å	[30]

Todos los átomos de carbono que conforman la molécula satisfacen su valencia ya que se encuentran unidos a tres átomos de carbono vecinos mediante un enlace híbrido sp^2 que, a diferencia del observado en el grafito, es un enlace que se produce en una superficie curva. Esta ligera curvatura se origina a partir de una mezcla de carácter sp^2 y sp^3 que no se observa tampoco en el grafito.

Para producir fullereno C₆₀, el método más empleado es el conocido como Hufmann-Krätshmer [27], en el que mediante una descarga de arco de una fuente de carbón pura en una atmósfera controlada se produce una mezcla de fullerenos tales como C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈ y C₈₄ y donde menos del 1% del material carbonáceo resultante está compuesto por fullerenos de mayor tamaño.

1.3.2 El fullereno $D_{5h}(1)-C_{90}$: el nanotubo de carbono más pequeño

La evidencia experimental de la relación que mantienen los CNTs con la familia de los fullerenos, estructuralmente hablando, aparece con la síntesis de los isómeros I y II del $D_{5h}(1)-C_{90}$ [36].

Ambas moléculas fueron aisladas de la mezcla de isómeros mediante HPLC y caracterizadas con las técnicas de rayos X y espectroscopía UV. Para esta molécula se determinó experimentalmente la distancia entre átomos de carbono, la cual varía de 1.38 Å en los extremos, hasta 1.48 Å conforme nos alejamos de la cápside. Estudios teóricos DFT con un nivel B3LYP/6-31G, corroboran éstos datos experimentales y arrojan que las distancias C-C más pequeñas observadas, se encuentran en el enlace central de la única unidad de piracileno presente en la cápside.

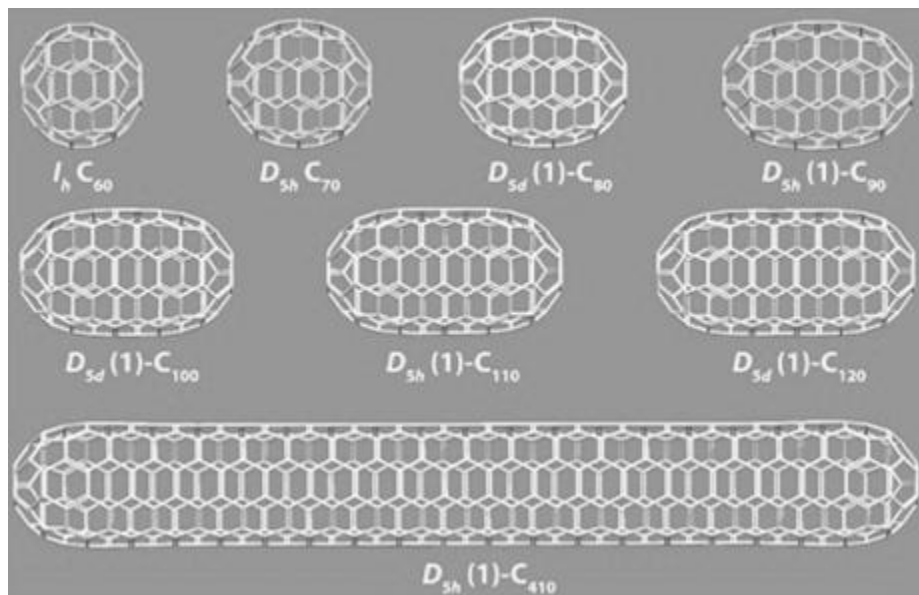


Fig. 1.6.- Estructuras de los tres fullerenos C_{60} , C_{70} y C_{90} en comparación con fullerenos de mayor tamaño, haciendo énfasis en la elongación de la estructura mediante la adición de más átomos de carbono [Tomada de 36]

La reactividad de la molécula el $D_{5h}(1)-C_{90}$ ha sido calculada a través de la medida del ángulo de piramidalización θ_p , que se ha encontrado, toma valores máximos de $\theta_p = 11.91 - 11.95$ en la parte de la cápside y disminuye gradualmente conforme nos alejamos ($\theta_p = 10.37$ y 7.2 en las zonas cercanas a la cápside) hasta alcanzar en la red hexagonal un valor de $\theta_p = 5.51$ [36], corroborando experimentalmente que es posible de obtener una estructura similar a un CNT a partir de la elongación de una molécula de fullereno.

1.3.3 Curvatura y Reactividad en C_{60} y CNTs

En la sección precedente, discutimos cómo la evidencia experimental muestra la relación estructural entre CNTs y fulerenos mediante la adición de más átomos de carbono a un fullereno, hasta obtener una estructura elongada similar a un CNT. La estructura cerrada, que se encuentra presente tanto en fulerenos como en CNTs, tiene importantes implicaciones en términos de reactividad.

La reactividad de los fulerenos y por lo tanto, de los CNTs, está gobernada principalmente por la tensión que les confiere su geometría esférica cerrada. Esta tensión se puede entender como una pérdida en el traslape efectivo de los orbitales del carbono cuando la estructura se curva, dando lugar a orbitales que presentan un carácter intermedio entre una hibridación sp^2 y sp^3 . La medida de ésta desviación se puede expresar cuantitativamente a través del **ángulo de piramidalización θ_p** .

El ángulo de piramidalización θ_p , es un término que se introduce para señalar la cantidad que se desvía el enlace tipo sp^2 de un átomo de carbono con respecto al plano que forman los otros 3 átomos adyacentes. Se considera que para un átomo de carbono un $\theta_p = 0^\circ$ corresponde a un enlace sp^2 plano, mientras que un $\theta_p = 19.5^\circ$ correspondería a un enlace tipo sp^3 . [17]

En el fullereno C_{60} el ángulo $\theta_p = 11.64^\circ$ muy cercano a un sp^3 . El valor de θ_p ayuda a entender que el fullereno es una molécula reactiva ya que energéticamente será más favorable adquirir una conformación tetragonal. Al respecto, estudios demuestran que el sitio más favorecido energéticamente para reaccionar corresponde al sitios 6,6 presente en la unidad de piracileno del fullereno C_{60} . No es de extrañar entonces que para otros fulerenos el valor de θ_p aumente al incrementarse el número de pentágonos que se encuentran en la estructura [17,18].

Para los CNTs, la curvatura se acentúa conforme nos acercamos a los extremos, lo que nos permite diferenciar entre los átomos de carbono que forman las paredes y aquellos que se encuentran cerrando el nanotubo. Siendo así, el ángulo θ_p toma valores mayores en los extremos ($\theta_p = 12.5-11.9$) y menores conforme nos acercamos a las paredes del nanotubo ($\theta_p = 8.1-5.5$). También se ha observado que θ_p aumenta para los CNTs cuyos diámetros son menores [18].

En el caso del fullereno, la piramidalización impuesta por la estructura esférica es la principal razón de su reactividad. En los nanotubos de carbono, tanto la piramidalización como la distorsión de las nubes electrónicas π , provoca que sean reactivos. Esta reactividad surge entonces de la tendencia a equilibrar la tensión intrínseca a su estructura expresada mediante el θ_p .

1.3.4 Principios de Reactividad Química en el fullereno C₆₀

A consecuencia de la estructura particular del fullereno C₆₀, su reactividad química se ve gobernada por tres propiedades que enlistamos a continuación[37].

- Distancias de enlace: los enlaces que conectan dos pentágonos, también conocidos como sitios 6,6, son de menor longitud que los enlaces que conectan dos hexágonos, también llamados 5,6. (Tabla 1.2). Desde el punto de vista de la química orgánica tradicional, podemos considerar al fullereno C₆₀ como una esfera construida a partir de la fusión de unidades de radialenos y ciclohexatrienos, que forman un sistema π -conjugado completamente deslocalizado.
- Los átomos de carbono que forman la estructura del fullereno C₆₀, tienen un ángulo de piramidalización elevado (sección 1.3.3), lo que a su vez, energéticamente hablando, se interpreta como una tensión de los enlaces debido a su curvatura.
- Finalmente, el fullereno C₆₀ es considerado una molécula electronegativa, que puede ser reducida y difícilmente oxidada.

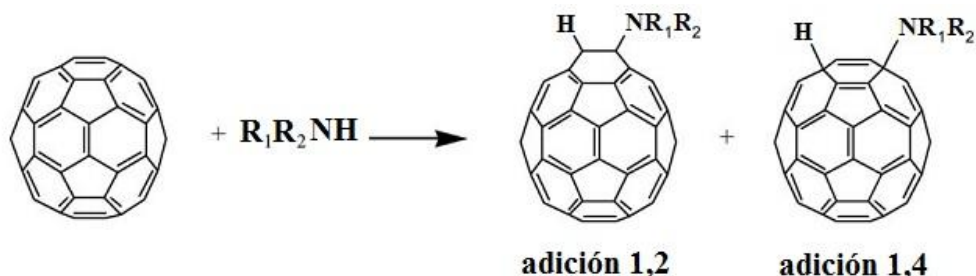
Las tres propiedades químicas antes citadas, han sido las reglas fundamentales que rigen la síntesis de la mayoría de los derivados de fullereno C₆₀ hasta ahora obtenidos. Se ha observado además que la reactividad del fullereno C₆₀ es equiparable a la de una poliolefina deficiente en electrones, *en donde el principal tipo de modificación ocurre vía adición, especialmente nucleofílica, al sitio 6,6* cuya fuerza directriz es la reducción de la tensión intrínseca a la curvatura. Reacciones como hidrogenaciones, halogenaciones, hidrometalaciones también son posibles.

Dada la versatilidad de la molécula, es posible encontrar una amplia cantidad de material bibliográfico en relación a los métodos de síntesis, caracterización y propiedades de diferentes derivados del fullereno C₆₀. Ya que el presente trabajo se encuentra enfocado sólo en el empleo de aminas, nos centraremos únicamente en los amino-derivados del fullereno C₆₀.

1.3.5 Funcionalización del Fullereno C₆₀ con moléculas aminas

Con la finalidad de investigar y ahondar en las potencialidades que tendrían los derivados de fullereno C₆₀, las reacciones con aminas alifáticas en solución, fueron unas de las primeras en ser investigadas.

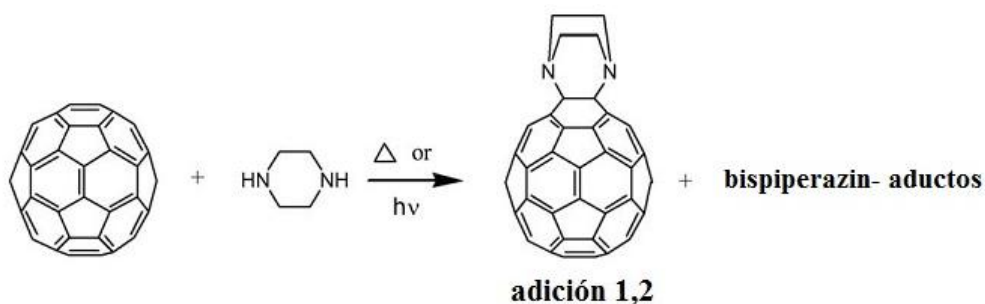
La primera de éstas síntesis fue reportada en un trabajo realizado por Wudl y colaboradores [38] en la que se emplean las aminas n-propilamina, n-dodecilamina, ter-butilamina y morfolina (Reacción 1).



Reacción 1.1.- Esquema general de la hidroaminación del fullereno C_{60} con aminas alifáticas primarias y secundarias

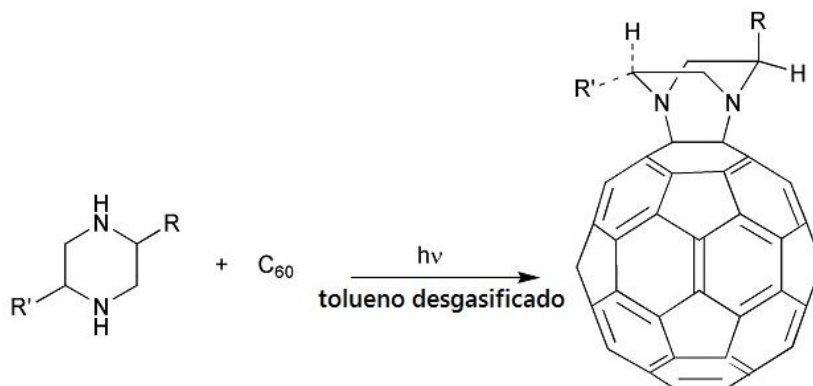
Los resultados indican que la reacción ocurre preferentemente en una conformación 1,2 ó 1,4; observándose que el número de adiciones que se producen en el fullereno C_{60} es una función de la amina empleada, las condiciones experimentales impuestas y la solubilidad del producto. El mecanismo de la reacción se piensa, ocurre en varios pasos donde la transferencia de electrones precede a la formación del enlace covalente.

Considerando que la mezcla de reacción resultante es difícil de caracterizar, Kampe [39] y colaboradores desarrollaron un método en el que las adiciones se pueden predecir con facilidad. Éste método consiste en el empleo de aminas secundarias como la N,N'-dimetilendiamina o piperidina obteniéndose porcentajes de síntesis de entre 50 y 85% de los aductos mono- y bi- sustituidos (Reacción 1.2).



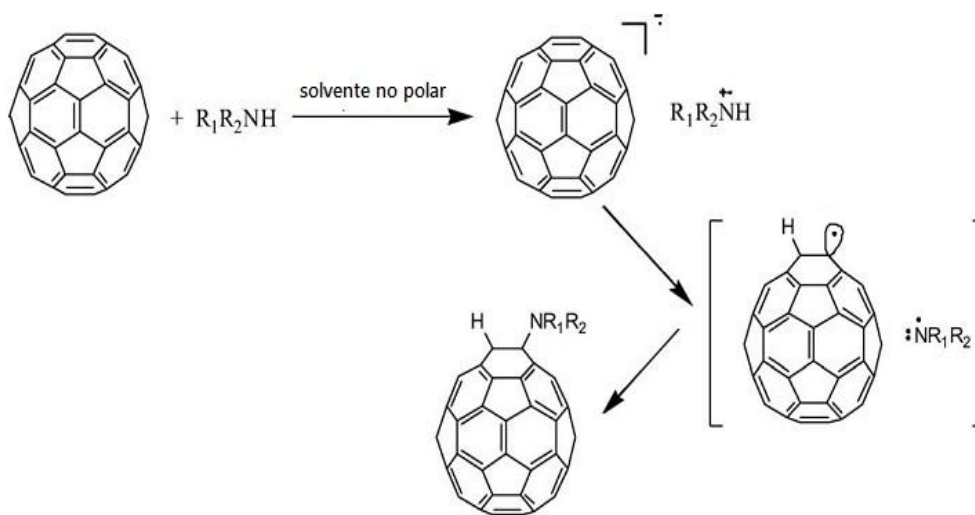
Reacción 1.2.- Adición 1,2 de la piperazina al fullereno C_{60} .

Butts y Jazdyk demostraron posteriormente que el empleo de piperazinas es de utilidad para la introducción de grupos funcionales tales como alcoholes, éteres, amidas y ésteres, con la particularidad de que los productos no poseen enlaces fulerenicos tipo C-H. (Reacción 1.3) [40].



Reacción 1.3.- Esquema general para la adición de piperazinas al fulereno C_{60} . R y R' corresponden a los grupos funcionales que desean introducirse.

El mecanismo por el cual se cree que dichas reacciones se llevan a cabo involucra una transferencia de electrones de la amina hacia el fulereno, seguida de una transferencia de un protón para formar un par iónico neutro. (Reacción 1.4) [41].



Reacción 1.4.- Mecanismo propuesto para la adición de aminas al fulereno C_{60} .

Hemos expuesto de manera muy breve algunas de las reacciones que han establecido los precedentes en la preparación de amino-derivados del fullereno C_{60} en fase líquida. Sin embargo y debido a la complejidad de la mezcla de reacción que se obtiene existen ciertas discrepancias en el mecanismo propuesto, por lo que se requiere de un mayor estudio.

1.3.6 Fullereno C_{60} como molécula modelo para la reacción de aminación de CNTs.

A lo largo de las secciones precedentes describimos la estructura del fullereno C_{60} , mostramos las implicaciones que en cuanto a reactividad presenta su particular arreglo atómico y finalmente, discutimos en forma breve su comportamiento químico frente a reacciones de aminación en fase líquida mencionando uno de los posibles mecanismos a través del cual podría ocurrir.

Con éstos datos experimentales y el avance en el conocimiento, estudio y caracterización de los fullereno-derivados, proponemos al fullereno C_{60} como un sistema extrapolable para el estudio de nanohíbridos con base en CNTs, teniendo como principal motivación la presencia de curvatura y las considerables limitaciones en el manejo de los CNTs. La versatilidad característica del fullereno C_{60} permitirá que la caracterización de sus productos de funcionalización sea más sencilla debido a su alta simetría, número finito de átomos de carbono y a los espectros característicos que arroja al emplear ciertas técnicas.

Así mismo la reactividad y curvatura presentes en el fullereno C_{60} (sección 1.3.3) así como la similitud que guarda con los CNT (sección 1.3.2), al ser éstos últimos considerados fullerenos tubulares, permiten *considerar al fullereno esférico C_{60} una molécula modelo* para el estudio de algunas reacciones de funcionalización que pueden llevarse a cabo empleando nanotubos de carbono prístinos no oxidados.

1.4 LA QUÍMICA DE LOS CNTs

1.4.1 Funcionalización química: Definición

Uno de los principales obstáculos con los que nos encontramos al trabajar con CNTs, es su manipulación. Estos al entrar en contacto con cualquier medio acuoso forman rápidamente aglomerados difíciles de romper debido a fuertes interacciones de van der Waals, limitando el empleo de medios acuosos tanto para su análisis como para su aplicación.

Como una alternativa viable para modificar sustancialmente la solubilidad/dispersabilidad de los nanotubos de carbono y así mejorar su estudio y manipulación surge la funcionalización química. Definimos modificación química o funcionalización, como el cambio en la naturaleza química de una molécula y/o material con el objetivo de ajustar a conveniencia, las propiedades químicas, físicas, mecánicas, eléctricas, resultantes [42].

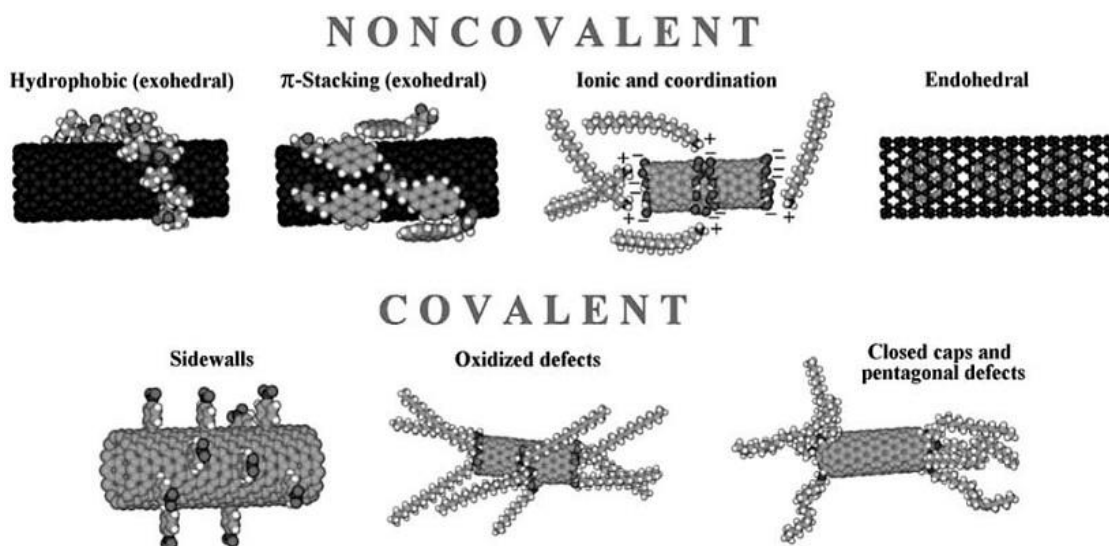


Fig. 1.7.- Clasificación de las técnicas de funcionalización de CNTs tomado de [26]

Para los nanotubos de carbono, las técnicas de funcionalización pueden agruparse en covalentes y no covalentes (Fig. 1.7). Las técnicas covalentes involucran la formación de grupos reactivos (por ejemplo COOH) ya sea en las paredes, o bien en los extremos, para una subsecuente modificación química hasta obtener la molécula de interés. Las técnicas de funcionalización no covalentes utilizan otras vías como las interacciones entre las nubes π , inserción de moléculas en las cavidades internas de los nanotubos y la adsorción de moléculas en la superficie de los nanotubos. [42, 43].

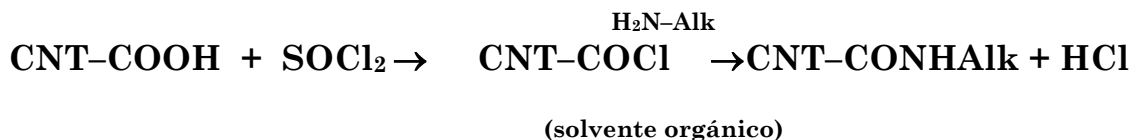
Es importante enfatizar que dichas reacciones, principalmente las de tipo covalente, hacen uso de tratamientos oxidativos para obtener la molécula de interés, con lo que se explora la química de los grupos carboxílicos en lugar de aprovechar la química rica de las nanoestructuras de carbono que poseen curvatura (sección 1.3.3) [44]

1.4.2 Funcionalización de CNTs: ventajas del empleo de técnicas de química verde

Tal como hemos mencionado a lo largo de la sección anterior, para la funcionalización covalente de los CNTs se aplican métodos basados en la química de las terminaciones oxidadas que se introducen en un ambiente de reacción ácido. Aunado a ello, éstas técnicas requieren del empleo de ácidos minerales fuertes, temperaturas elevadas que alteran la estructura de los CNTs; activación química que involucra tiempo y reactivos adicionales, disolventes diversos y largos procesos de purificación. Todo lo anterior incrementa el costo del proceso y alarga considerablemente el tiempo de éste.

Un ejemplo de ello es la reacción de aminación investigada por J. Chem [45] en donde una vez que los SWCNTs han sido oxidados se activan químicamente los grupos carboxílicos recién formados con tionil cloruro (SOCl_2) o bien con carbodiimidias, para producir grupos cloruro-anhídridos que a su vez se transforman en amidas una vez que se introduce al medio de reacción la amina deseada (Reacción 1.5).

La reacción de aminación completa para los nanotubos de carbono, por lo general, se hace en un disolvente orgánico; el SOCl_2 que es un reactivo corrosivo y que provoca que el proceso incluya etapas posteriores de purificación de los productos sintetizados, en donde también se involucran disolventes orgánicos tóxicos.



Reacción. 1.5.- *Reacción de formación de amidas empleando tionil cloruro y aminas en un medio orgánico, para funcionalizar CNTs.*

Con el objetivo de proponer una alternativa en donde se reduzcan costos y tiempo de reacción y a su vez se cumplan con los principios de "química verde" propuestos por Anastas y Warner [46], la técnica de *funcionalización en fase de gas libre de disolventes* ha sido propuesta y estudiada por nuestro grupo [29,30]. Las ventajas que ofrece un protocolo tan novedoso, pueden resumirse en la Tabla 1.3

**Tabla 1.3.- Tabla comparativa de las ventajas del empleo de una técnica de aminación de CNTs por funcionalización en fase de gas frente a las técnicas convencionales.
(Reproducida con permiso de E. BasiuK)**

	Técnicas de funcionalización en fase de gas	Técnicas tradicionales
Reactivos químicos empleados	SWCNTs / MWCNTs Aminas	SWCNTs / MWCNTs Aminas, disolventes orgánicos como medio de reacción: SOCl ₂ , DMF, THF, C ₂ H ₅ OH, CH ₂ Cl ₂
Equipo de laboratorio necesario	Equipo de vidrio, mantillas de calentamiento, sistema de vacío, ultrasonidos	Equipo de vidrio, mantillas de calentamiento, hornos o muflas, sistema de vacío, ultrasonidos, sistema de filtración, pH metro, sistemas de evaporación
Tiempo de reacción aproximado	3 h de reacción	120h reacción y tiempo adicional de purificación

1.4.3 Funcionalización en fase de gas libre de solventes

A diferencia de las técnicas de funcionalización de materiales de carbono en fase líquida ya reportadas en la literatura, la técnica de aminación empleada en el presente trabajo y conocida como "funcionalización en fase de gas" es una técnica que cumple con varios principios de química verde, tales como prescindir del uso de solventes y que se basa en la presencia de sitios reactivos (como pueden ser defectos intrínsecos a la estructura) para que ocurra la reacción química.

Dado que no se utilizan solventes, se requiere de una activación térmica controlada a presión reducida para que se produzcan vapores del precursor que entren en contacto con el material de carbono. Desde el punto de vista químico, el enlace entre el material de partida (como fulerenos o CNTs) y la molécula con la cual se funcionaliza se forma vía una adición nucleofílica una vez que inicia la reacción [42]. Con éste precedente las moléculas funcionalizantes deben cumplir con algunos requisitos tales como tener un compartamiento de nucleófilos, poseer una estabilidad térmica suficientemente alta y volatilizarse a presiones reducidas.

Esta técnica ofrece las ventajas de disminuir costos y tiempos de reacción ya que no requiere de procesos adicionales de purificación puesto que el reactivo que no ha reaccionado puede ser eliminado, bajo ciertas condiciones, de forma espontánea de la mezcla, apenas la reacción ha concluido e incluso dentro del mismo reactor. Pero sin lugar a dudas, la mayor ventaja es utilizar la química propia del material de partida, al hacer uso de los sitios reactivos intrínsecos al material prístino.

Todo ello hace de éste un protocolo que procede en una sola etapa: desgasificación de los componentes primarios de la reacción, aminación, y eliminación de los componentes sin reaccionar. [42,47]

Siguiendo con los principios de química verde, éste protocolo ofrece las bondades de modular la solubilidad/dispersión de los CNT, llevar a cabo la funcionalización de nanomateriales sin generar desperdicios tóxicos, diseñar productos cuya contaminación con agentes tóxicos es mínima, reducir el gasto innecesario de reactivos, maximizar el ahorro de energía, disminuir el uso de reactivos de preparación y químicos auxiliares entre otras.

1.4.4 Funcionalización en fase de gas de CNTs con aminas

En la Fig. 1.8 aparece la imagen TEM de un MWCNT que contiene anillos de 5 y 7 miembros en las paredes, así como terminaciones cerradas tipo fullereno C₆₀ [48].

Sabiendo que en los CNTs existen varias regiones de alta curvatura que se encuentran presentes tanto en las terminaciones como en las paredes de los nanotubos de carbono (defectos estructurales intrínsecos tales como pentágonos, heptágonos y defectos Stone Wales) y retomando las consideraciones hechas en la sección 1.3.3 en las que mencionamos que la piramidalización impuesta por la estructura esférica es la directriz principal que rige la reactividad de los CNTs [17-18], proponemos emplear el protocolo de funcionalización en fase de gas libre de disolventes, para modificarlos químicamente.

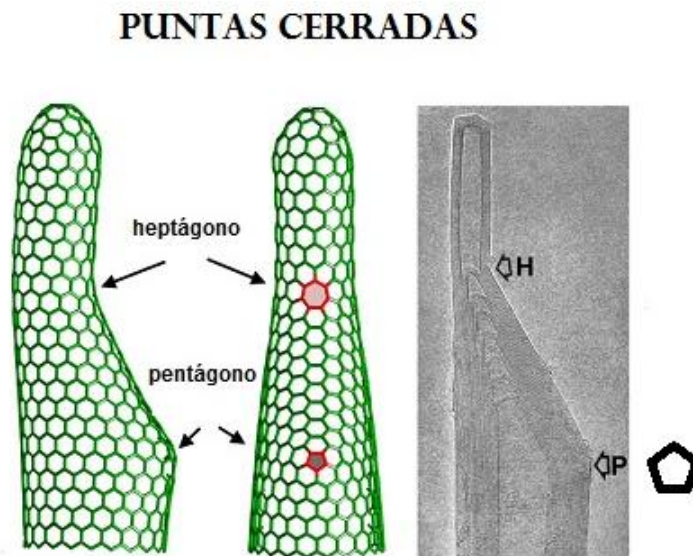


Fig. 1.8.- Imagen HRTEM de un MWCNT que tiene defectos como sitios pentagonales y heptagonales[48]

La aminación en fase de gas además de ser una técnica de química verde, NO comprometerá la estructura de los CNTs, ya que no usará tratamientos de activación agresivos, y dará como resultado CNTs funcionalizados que podrían ser de utilidad para adicionar conectores químicos para inmovilizar otros compuestos; anclar complejos y nanopartículas metálicas, conectar CNTs con sondas de Au para AFM y STM; adsorber y concentrar las trazas de iones metálicos, entre otras cosas.

1.4.5 Aminación de CNTs en fase de gas: una relación directa entre la química del C₆₀ (fulereno esférico) y la química de los CNTs (fulerenos tubulares)

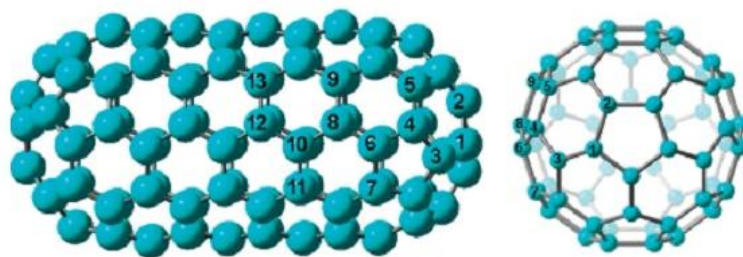
Como hemos mencionado en secciones precedentes, los CNTs presentan algunos inconvenientes en su manejo debido a la hidrofobicidad y a las fuerzas de van der Waals que los hacen formar aglomerados estables difíciles de romper. Ya que es bien sabido que la funcionalización es una alternativa para mejorar la dispersión/solubilidad, resulta atractivo pensar en el empleo de un protocolo de funcionalización que además nos permita obtener un material libre de agentes contaminantes tóxicos, que sea amigable con el medio ambiente y que al mismo tiempo reduzca los costos de la funcionalización.

Sabemos que los CNTs son buenos candidatos para el empleo de la funcionalización en fase de gas ya que su estructura particular los hace reactivos (sección 1.3.3). Dicha reactividad surge de la tendencia a equilibrar la tensión intrínseca a su estructura expresada mediante el θ_p y que queda manifestada tanto por la piramidización como por la distorsión de las nubes electrónicas π .

Un estudio publicado por nuestro grupo [49] explora la posibilidad de realizar una aminación directa de los extremos cerrados de los MWCNTs con aminas alifáticas, utilizando la técnica de funcionalización en fase de gas. La razón de utilizar éste protocolo se fundamenta en la presencia de unidades de piracileno en los extremos cerrados de los MWCNTs, que son sitios reactivos presentes en el fullereno C₆₀ que responden bien frente a ataques nucleofílicos con aminas alifáticas [50].

En el trabajo publicado se muestran imágenes HRTEM de MWCNTs funcionalizados cuyas puntas cerradas (y paredes donde se curvan) están recubiertas por una capa amorfa que puede asociarse a la amina unida covalentemente, degradada por acción del haz electrónico con el que se analiza la muestra. Así mismo, las muestras de MWCNTs funcionalizadas tienen una disminución en su temperatura de oxidación y un porcentaje de conversión del 5%.

Estudios teóricos empleando la herramienta computacional DFT se utilizaron para censar cuáles carbonos son sitios energéticamente más favorecidos para que la adición se efectúe. Por lo cual se propusieron dos modelos: 1) SWCNT tipo silla (5,5) cuyos extremos son ambos cerrados y 2) SWCNT tipo zigzag (10, 10) con un extremo abierto y un extremo cerrado.



armchair (5, 5)	
position	ΔE (kcal mol ⁻¹)
1N-2H	-4.2
1N-3H	-22.9
3N-1H	-22.9
3N-4H	-4.0
4N-3H	-3.5
4N-5H	-19.7
4N-6H	-5.2
6N-4H	-3.9

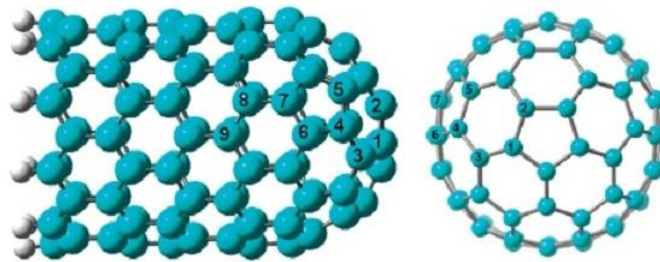
Fig. 1.9.- Modelo de un SWCNT tipo silla, en donde aparecen numerados los diferentes tipos de carbono y las energías de dichos sitios cuando se lleva a cabo la adición de una molécula amina.

El primer modelo, (Fig. 1.9) es equiparable al hemisferio de una **molécula de fullereno C₆₀** y como es de esperarse, contiene unidades de piracileno. Los cálculos indican **que el sitio energéticamente más favorable para la adición es el 6,6**, es decir, los carbonos indicados como 1N-3H y 3N-1H. (-22.9 kcal/mol) **en donde se conectan dos pentágonos**. Aquellos menos favorecidos son los sitios 5,6, por ejemplo los indicados como 1N-2H.

El segundo modelo, (Fig. 1.10) **NO contiene unidades de piracileno** y todos los pentágonos se encuentran separados por enlaces C-C que pertenecen a anillos bencénicos. Sorprendentemente **encontramos sitios muy favorables**, tales como 1N-2H, 4N-5H, 4N-6H **que corresponden a pentágonos** (más de 25 kcal/mol).

Los resultados permiten concluir que la presencia de unidades piracileno en los extremos cerrados de los CNTs no es imprescindible para que la adición de la amina sea posible. Entonces para una reacción de adición, tal como la aminación, si tenemos moléculas que contienen unidades de piracileno, como es el caso del fullereno C₆₀, la adición ocurrirá preferentemente en el sitio 6,6 mientras que si no contiene unidades de piracileno, la adición se efectuará en los enlaces C-C de los sitios pentagonales.

De ésta forma se puede pensar que también la introducción de defectos pentagonales en las paredes de los CNTs las volvería reactivas. La investigación precedente permite relacionar la química del fullereno C₆₀ con la química de los CNTs [51,52]



zigzag (10, 0)	
position	ΔE (kcal mol ⁻¹)
1N-2H	-30.4
1N-3H	-13.6
3N-1H	-11.4
3N-4H	-7.6
4N-3H	-8.5
4N-5H	-26.5
4N-6H	-26.7
6N-4H	-26.5

Fig. 1.10.- Modelo de un SWCNT tipo zigzag, en donde aparecen numerados los diferentes tipos de carbono y las energías de dichos sitios cuando se lleva a cabo la adición de una molécula amina.

1.5 BUCKYPAPER: UN MATERIAL NANOESTRUCTURADO QUE PERMITE EXTENDER LAS APLICACIONES DE LOS CNTs

Con las propiedades tan interesantes que tienen los CNTs, resulta atractivo pensar en una alternativa que nos permita manipularlos de forma más sencilla y que al mismo tiempo nos permita explotar las propiedades tan sobresalientes de los CNTs. Por supuesto que una alternativa muy atractiva propuesta recientemente resulta ser la preparación de un material macroscópico nanoestructurado a base de CNTs conocido como buckypaper (BP).

El buckypaper (BP) es un material formado por entramados de nanotubos de carbono (SWCNTs o MWCNTs) que al estar entretejidos dan lugar a una película flexible y estable. Este nuevo material de estructura laminar tiene la peculiaridad de pesar la décima parte del acero al tiempo que es 500 veces más fuerte que éste si sus hojas se apilan formando un compuesto. El BP dispersa el calor como el latón o el acero y conduce la electricidad como el cobre o el silicio.

Las redes de CNTs en el BP se mantienen unidas debido a las interacciones de tipo van der Waals entre los CNTs que lo forman. El BP prístino presenta entre otras propiedades flexibilidad; área superficial grande y porosidad que resultan atractivas para la fabricación de sensores, materiales compósitos; soportes para filtración, capacitores, electrodos en baterías, etc.

Aunque ya se han publicado diversos métodos para la fabricación del BP prístino, el estudio de dicho material se encuentra en sus inicios. Sabiendo que el BP es un material constituido por nanotubos de carbono resultaría interesante aplicar el protocolo de funcionalización química en fase de gas al BP para obtener nuevos nanomateriales abriendo paso a un área hasta ahora no explorada: nanohíbridos con base en CNTs.

1.6 HIPÓTESIS

Es posible llevar a cabo la funcionalización química de MWCNTs prístinos, que presentan defectos estructurales intrínsecos, utilizando una metodología libre de disolventes, para lo cual se requiere que las moléculas funcionalizantes (aminas aromáticas) posean una estabilidad térmica suficientemente alta y la capacidad de volatilizarse a presiones reducidas. Dado que las técnicas de caracterización más útiles presentan ciertas limitaciones de detección e interpretación cuando se estudian derivados de los CNTs, resulta crucial la búsqueda de sistemas modelo adecuados que sean extrapolables a los nanotubos. Para tal propósito es posible emplear el fullereno C_{60} , cuya química es más simple y ha sido ampliamente estudiada. Utilizando la misma metodología de funcionalización, se espera que a través de la activación térmica de los grupos carboxílicos presentes en el buckypaper fabricado a base de MWCNTs oxidados, se puedan llevar a cabo reacciones de amidación con las mismas aminas aromáticas.

1.7 INTERÉS CIENTÍFICO Y JUSTIFICACIÓN

Los nanomateriales de carbono, tales como los MWCNTs presentan propiedades notables que pueden servir como base de nuevas aplicaciones en diversas áreas. Sabiendo que dichas propiedades pueden modularse, proponemos la fabricación de novedosos nanomateriales híbridos mediante la formación de uniones covalentes entre los MWCNTs y otras moléculas. Sin embargo y como la literatura disponible al respecto es amplia consideramos de vital importancia aportar una "metodología novedosa" para estudiar las reacciones entre aminas y MWCNTs.

Por ello, el interés científico de éste proyecto Doctoral es aportar evidencia sobre la posibilidad de preparar "materiales híbridos funcionales" a partir de la modificación covalente en fase de gas de nanomateriales de carbono con aminas, abordando el tema desde un estudio sistemático que toma como punto de partida una molécula modelo de química bien conocida, el fullereno C_{60} , cuyos resultados servirán para diseñar un protocolo de funcionalización para los MWCNTs que se aplicará a un nuevo material laminar: el buckypaper, cuya modificación covalente en fase de gas no ha sido reportada hasta ahora.

La metodología de investigación propuesta en ésta tesis doctoral aportará evidencia acerca de la utilidad y ventajas del empleo de la técnica "funcionalización en fase de gas libre de disolventes" para la modificación química de MWCNTs. Los resultados serán de importancia para conocer más acerca de la química particular de éstos, al emplear un protocolo de funcionalización basado en la presencia de defectos reactivos intrínsecos a la estructura. Buscamos además disminuir la brecha existente entre los CNTs y sus aplicaciones al proponer la fabricación de un material macroscópico nanoestructurado conocido como buckypaper que será modificado químicamente en fase de gas, lo cual, no ha sido abordado hasta ahora.

1.8 OBJETIVO GENERAL

Obtener una serie de nuevos nanohíbridos empleando la funcionalización química libre de disolventes, tanto de MWCNTs prístinos como de buckypaper fabricado a partir de MWCNTs oxidados, con las aminas 2-aminofluoreno, 1-aminopireno, 1,5-diaminonaftaleno y octadecilamina y caracterizar sus propiedades.

1.9 OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la funcionalización química en fase de gas de la molécula modelo C_{60} con las aminas aromáticas: 2-aminofluoreno, 1-aminopireno y 1,5-diaminonaftaleno y caracterizar por técnicas espectroscópicas y espectrométricas los productos resultantes. A partir de los resultados obtenidos establecer las condiciones óptimas de reacción en fase de gas para los MWCNTs prístinos con las aminas aromáticas propuestas.
- Obtener una serie de nanohíbridos empleando MWCNTs prístinos y las aminas: 2-aminofluoreno, 1-aminopireno y 1,5-diaminonaftaleno utilizando la técnica funcionalización química en fase de gas libre de disolventes, donde ocurrirá, a presión reducida y a una temperatura controlada, una reacción de adición nucleofílica de las aminas seleccionadas sobre los defectos estructurales intrínsecos a los MWCNTs
- Caracterizar los materiales obtenidos mediante las técnicas: espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS); microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM); análisis termogravimétrico (TGA) y pruebas de solubilidad/dispersión.

- Obtener una serie de nuevos nanohíbridos mediante la funcionalización química en fase de gas libre de disolventes del "buckypaper" fabricado en ésta tesis a partir de MWCNTs oxidados y empleando como moléculas funcionalizantes las mismas aminas aromáticas y la amina alifática octadecilamina.
- Caracterizar las muestras resultantes mediante las técnicas antes mencionadas y completar el estudio con microscopía de fuerza atómica (AFM) microscopía electrónica de barrido con iones He (HeIM) y análisis térmico diferencial (DTA).

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo describe a detalle el procedimiento empleado para la funcionalización de los polvos de fulereno C_{60} y MWCNTs; describe las reacciones químicas que ocurren en cada caso y menciona además el protocolo de elaboración de buckypaper y su correspondiente funcionalización.

2.1 REACTIVOS

Se emplearon polvos de fulereno C_{60} provenientes de MER corp. con una pureza del 99.5%. Los polvos de MWCNTs fueron adquiridos de Nanostructured & AmorphousMaterialsInc. Su pureza es de 95% y su longitud comprende entre 0.5 y $2\mu\text{m}$; para estos mismos polvos, el diámetro interno y externo corresponde a 5-10 nm y 10-20 nm respectivamente. Estos MWCNTs son "fácilmente dispersables".

En lo que concierne a la preparación del BP, se emplearon MWCNTs largos provenientes de Nanostructured & AmorphousMaterials Inc. con una pureza de 95% y longitudes de entre 10-50 μm . Las medidas del diámetro externo se encuentran entre 8-15 nm. Así mismo se empleó HNO_3 ACS al 70% del proveedor Fermont; un surfactante aniónico grado laboratorio Tritón X-100 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ y pellets de KOH ACS 85% ambos Sigma-Aldrich. En el caso en el que fuera necesario, se empleó agua destilada así como isopropanol ACS 99.5% y etanol ACS 99.5% ambos Fermont.

Para la funcionalización tanto de los polvos como del BP, en el presente trabajo se emplearon las aminas: 2-aminofluoreno (AF, 97% p.f. $125\text{-}128^\circ\text{C}$), 1-aminopireno (AP, 97% p.f. $115\text{-}117^\circ\text{C}$), 1,5-diaminonaftaleno (DAN, 97% p.f. $185\text{-}187^\circ\text{C}$) y octadecilamina (ODA, 97% $50\text{-}52^\circ\text{C}$) todas ellas del proveedor Sigma-Aldrich. Sus estructuras se muestran en la Fig. 2.1.

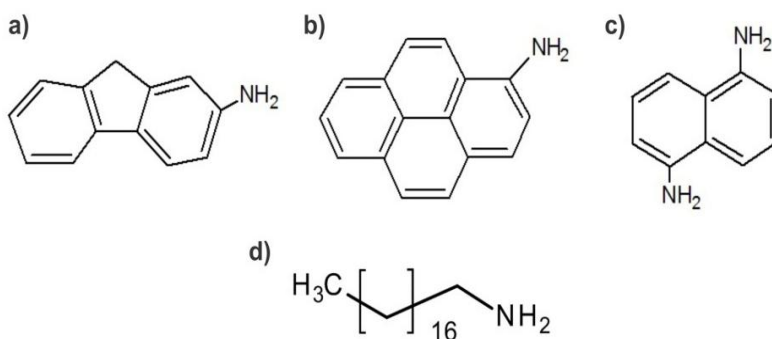
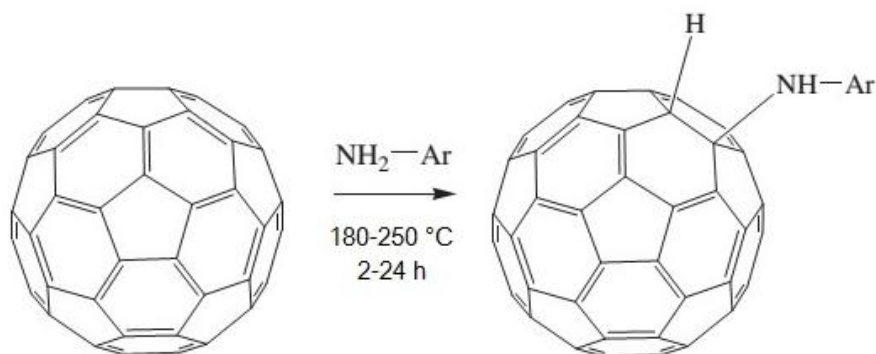


Fig. 2.1.- Estructura química de las aminas aromáticas: a) 2-aminofluoreno, AF b) 1-aminopireno, AP, c) 1,5-diaminonaftaleno, DAN y d) octadecilamina, ODA

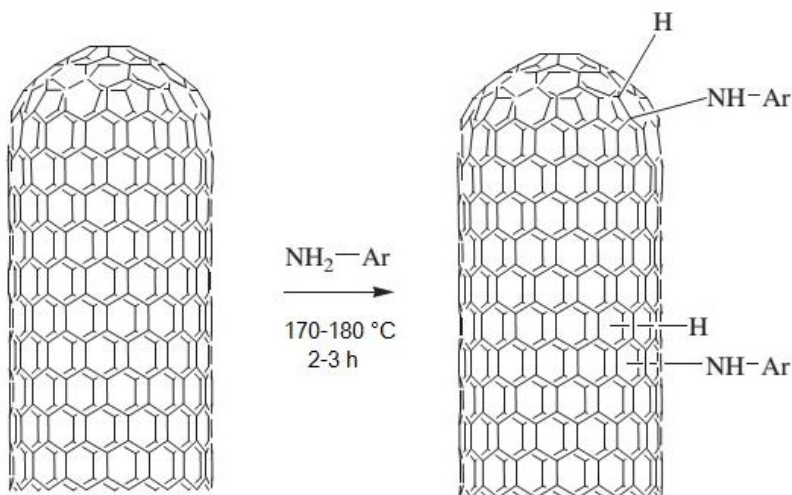
2.2 ESQUEMA GENERAL DE REACCIÓN

El esquema general de reacción entre las aminas 2-aminofluoreno (AF), 1-aminopireno (AP) y 1,5-diaminonaftaleno (DAN) y la molécula del fullereno C_{60} aparece a continuación:



Reacción 2.1.- Esquema general de la funcionalización en fase de gas entre aminas aromáticas y el fullereno C_{60} .

Para el caso de la funcionalización en fase de gas de los polvos de MWCNTs, la reacción a efectuar aparece a continuación:



Reacción 2.2.- Esquema general de la funcionalización en fase de gas entre aminas aromáticas y las paredes exteriores de los MWCNTs..

2.3 PREPARACIÓN DE BUCKYPAPER

El primer paso en la obtención de buckypaper, requiere de una oxidación de MWCNTs en una atmósfera controlada seguida de una oxidación química. Una vez limpios, los MWCNT oxidados (MWCNTs-ox) pueden ser utilizados en la obtención de la película de BP. Ambos procedimientos se describen a continuación.

2.3.1 Oxidación

Los polvos de MWCNTs largos se colocan durante 8-10h a 380°C en una mufla para eliminar impurezas orgánicas, adsorbatos e hidrocarburos de bajo peso molecular. Posteriormente a 200mg de estos MWCNTs se les agregó la cantidad suficiente de HNO₃ para humedecerlos perfectamente. Una vez humedecidos, la mezcla se llevo a reflujo a una temperatura entre 70-90°C por 3hbajo presión reducida. Los MWCNTs oxidados (MWCNTs-ox) se lavaron con una solución acuosa de KOH hasta alcanzar un pH de 7. Finalmente y para eliminar impurezas, se hicieron lavados sucesivos con un exceso de agua destilada y posteriormente se secaron en un horno.

Con la finalidad de valorar el proceso de oxidación previamente descrito, los MWCNTs-ox se analizaron mediante espectroscopia infrarroja FT-IR así como mediante análisis termogravimétrico TGA. El espectro IR indica la presencia en 2972 and 2920 cm⁻¹ de bandas debidas al movimiento asimétrico de estiramiento del enlace =C-H y la presencia en 1717 cm⁻¹de una señal atribuida a la vibración del enlace -C=O. Así mismo se observa en 3431 cm⁻¹la señal correspondiente al enlace O-H. La curva TGA de los MWCNTs-ox en oxígeno de 20°C a 900°C indica la presencia de un 2.5% de material amorfo formado después de la oxidación así como de una pérdida importante de peso entre 498-640°C atribuida a la degradación de los MWCNTs-ox.

2.3.2 Fabricación de BP

Se agregaron 50mg de MWCNTs-ox secos a 200 ml de una solución acuosa de Tritón X-100 0.2% v. La mezcla se agitó con ultrasonido por 3h hasta obtener una dispersión estable que posteriormente se centrifugada a 2700 rpm por 10 min con el fin de separar aquellos aglomerados de nanotubos remanentes. La solución resultante se filtra, con una presión de entre 50-60 KPa, empleando un filtro de nylon. La película negra obtenida, es lavada con una mezcla 1:1 etanol-agua a fin de eliminar el surfactante para posteriormente enjuagarse con un exceso de agua destilada. Una vez seco el BP prístino se desprende fácilmente del filtro de nylon.

2.4 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBONO PÍSTINOS

Para llevar a cabo las reacciones mostradas en la sección 2.2, así como la subsecuente modificación química del BP, se aplicó el protocolo descrito en la Fig. 2.2

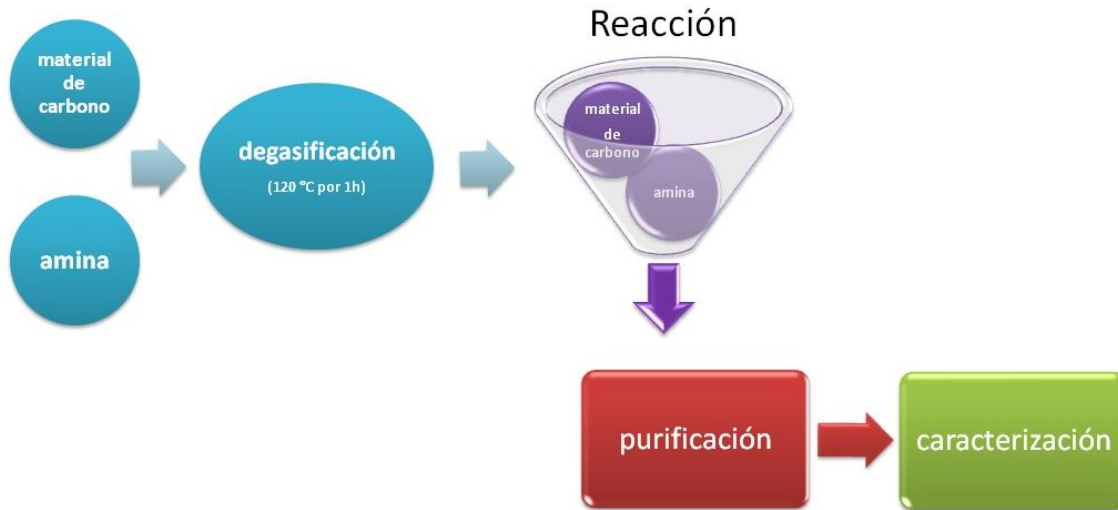


Fig. 2.2.- Esquema general del protocolo de funcionalización de materiales de carbono, con moléculas amina

Una mezcla 1:1 en peso del prístino de interés (ya sea C₆₀, MWCNTs o BP) y la amina se coloca en un recipiente de vidrio Pyrex y se desgasifica por 1h a 120°C con la finalidad de eliminar la humedad adsorbida. La mezcla se hacen reaccionar a una temperatura adecuada por un tiempo conveniente bajo vacío dinámico o estático (10⁻² – 10⁻³ Torr). Finalmente se elimina la amina que no reaccionó calentando a una temperatura controlada y en vacío continuo, dentro del mismo reactor.

Para el presente trabajo, la funcionalización de los polvos de fullereno C₆₀ se llevó a cabo con las aminas aromáticas AF, AP y DAN seleccionando dos condiciones diferentes: baja temperatura y cortos tiempos de reacción (180°C por 2h) y alta temperatura y largos tiempos de reacción (250°C por 24h) con la finalidad de encontrar las condiciones en las que se obtiene una mayor funcionalización. Una vez conocido el intervalo óptimo de reacción, los polvos de MWCNTs se funcionalizaron a 180°C por 2h con las mismas aminas.

Finalmente, el BP prístino se hizo reaccionar entre 150 - 180°C por 2h con AP y además se añadió para realizar una comparación, una amina alifática de cadena larga como ODA.

2.5 CARACTERIZACIÓN

La notación utilizada para las muestras funcionalizadas resultantes es la siguiente: para las muestras de fulereno C_{60} polvo: C_{60} -AF, C_{60} -AP, C_{60} -DAN. Para las muestras de nanotubos de carbono de pared múltiple en polvo: MWCNTs-AF, MWCNTs-AP, MWCNTs-DAN. Y finalmente para las muestras de buckypaper funcionalizado: BP-AP y BP-ODA.

Estos materiales fueron analizados mediante las técnicas:

- Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR): Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet equipado con un microscopio Olympus BX52 a temperatura ambiente y presión atmosférica
- Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier de reflexión total atenuada (FTIR-ATR): en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 con 4 scans, dentro de una frecuencia de $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$
- Espectroscopía Raman: microscopio Thermo Scientific DXR Raman con una resolución de 3 cm^{-1} y una resolución espacial de $1\text{ }\mu\text{m}$. El láser empleado tiene una energía de excitación de 532 nm y el objetivo empleado para las muestras es de $50\times$. Todos los parámetros fueron optimizados para evitar la degradación de la muestra.
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS): sistema UHV de VG Microtech ESCA2000 Multilab, con una fuente de rayos X Al K ($h = 1486.6\text{ eV}$), operado a 11.5 kV y 16 mA ; cuyo analizador es del tipo CLAM4 MCD.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM): microscopio JEOL JSM-6510LV operado a 20 kV .
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM): empleando un microscopio JEOL 4000EX operado a 200 kV .
- Microscopía de fuerza atómica (AFM): utilizando un equipo Agilent 5500 Multimode.
- Microscopía de barrido con iones He (HeIM): utilizamos un equipo Orion Plus HeIM de Zeiss cuyo voltaje de aceleración corresponde a 25 kV .
- Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA): equipo SDT-Q600 de TA Instruments. El sistema fue calibrado empleando los estándares de NIST y los espectros en aire empleando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a un flujo de $10\text{ ml}/\text{min}$

- Las pruebas de solubilidad/dispersabilidad de las muestras fueron realizadas en agua, propanol y tolueno sólo en el caso de C₆₀. Para caracterizar las muestras C₆₀-amina resultantes, fueron necesarias además:
- Resonancia magnética nuclear en sólido de ¹³C (RMN ¹³C): empleando una unidad Varian Unity de 75 MHz
- LDI-TOF (por sus siglas en inglés Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight): empleando un equipo Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics equipado con un láser pulsado de nitrógeno con una longitud de onda de 337 nm con unas pulsaciones de 3 ns. La extracción pulsada de los iones se hacía en un intervalo de 10–170 ns.
- Desorción a temperatura programada acoplada a masas (TPD-MS): espectrómetro de masas MX-7304A (Sumy, Ukraine), operado en un intervalo de masas de 2–360 Da, con una energía de impacto de 70 eV y una sensibilidad de entre 10–8 g.
- Las mediciones de conductividad del BP se empleó una corriente de –1 a 1 mA. Las muestras fueron cortadas en tiras de 5 mm x 22 mm. Las curvas reportadas I–V fueron obtenidas como una función del ancho de las tiras midiendo los valores obtenidos y haciendo con ellos un promedio. El espesor de las muestras se midió observando la sección transversal de las muestras mediante SEM.

A lo largo de los tres capítulos siguientes analizaremos los resultados arrojados por las diversas técnicas de caracterización empleadas.

CAPÍTULO 3: FULERENO C₆₀. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para facilitar la interpretación de los datos analíticos que se derivan de la reacción de funcionalización en fase de gas entre los MWCNTs y las aminas aromáticas, empleamos como sistema modelo el fulereno C₆₀ en donde los enlaces entre átomos de carbono se producen en una superficie curva. En esta molécula el ángulo $\theta_p = 11.64^\circ$. [53] [54].

Estas características así como la alta simetría y la ventaja de poseer menor número de átomos en comparación con los nanotubos de carbono, hacen del fulereno C₆₀ una molécula ideal para corroborar la eficacia de una técnica de funcionalización basada en la reactividad de los enlaces que se producen sobre una superficie curva. A lo largo de éste capítulo presentamos los resultados encontrados.

3.1 MECANISMO DE ADICIÓN NUCLEOFÍLICA PARA EL FULERENO C₆₀ EN FASE DE GAS

El fulereno C₆₀ es bien conocido por la riqueza de su química que queda en evidencia debido a la vasta cantidad de reacciones que pueden llevarse a cabo. En el caso de la modificación covalente con moléculas aminas, el mecanismo observado es la adición nucleofílica [53].

Estudios teóricos DFT previos sobre el mecanismo de adición en fase de gas entre el fulereno C₆₀ y la metilamina indican que *es más favorable la adición del grupo -NH₂ al sitio 6,6 presente en la unidad de piracileno del fulereno C₆₀* en comparación con la posición 5,6 en donde ésta no se observa [49,55]. A este respecto, el mismo estudio utiliza la amina aromática DAN (diaminonaftaleno) y arroja resultados muy interesantes acerca del mecanismo de reacción. [56]

En la Fig. 3.1 aparecen las geometrías optimizadas para: el complejo de reacción (CR), el estado de transición (ET) y el producto (P). La estructura del ET indica que el mecanismo de reacción incluye la formación de un complejo coordinado de 4 miembros que se origina cuando el átomo de N del grupo amino se aproxima a uno de los átomos de carbono que forman el enlace 6,6 presente en unidad de piracileno, mientras que al otro átomo de carbono del sitio 6,6 se transfiere un protón (parte central de la Fig. 3.1). El producto resultante tiene una variación en la distancia del enlace 6,6 de 1.4 Å a 1.61 Å.

Así mismo, los resultados corroboran que para el caso de diaminas, como lo es DAN, es energéticamente más favorable el cross-linking o entrecruzamiento de las moléculas sustituidas así como la poliadición de moléculas amina sobre el fulereno, dando como resultado una mezcla de aductos mono-, bis-, tri- sustituidos así como aductos que forman cross-linking entre ellos.

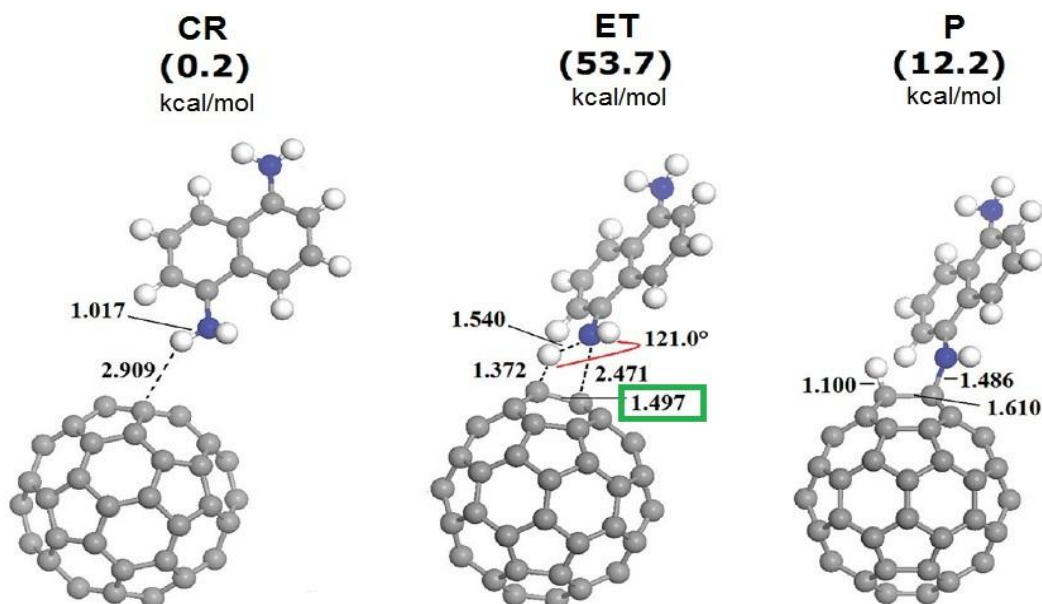


Fig. 3.1- Estructuras optimizadas con sus energías minimizadas respectivas para los CR, ET y P calculados para la reacción en fase de gas entre el fullereno C_{60} y la amina DAN mediante DFT. [56]

3.2. ESTUDIO TEÓRICO

Antes de iniciar con el proceso de funcionalización por aminación, se busca obtener información acerca de la termodinámica de la reacción entre las aminas aromáticas seleccionadas y la molécula de fullereno C_{60} . Para ello se recurrió a cálculos teóricos DFT. La herramienta computacional empleada fue el funcional PBE GGA con el conjunto base numérico DNP además se incluyó la corrección de dispersión de Grimme dado que pueden presentarse interacciones de tipo no covalente entre la amina y el fullereno C_{60} que contribuirían a la termodinámica de la reacción [57].

Para estos cálculos, tal como mencionamos en el apartado anterior, se considera que el mecanismo de reacción de adición nucleofílica entre una molécula de amina y una molécula de fullereno C_{60} (estequiometría 1:1) ocurre vía ataque nucleofílico al sitio 6,6 de la unidad de piracileno[49] [58].

Las geometrías optimizadas para cada amina empleada aparecen en la Fig. 3.2, mientras que en la Tabla 3.1 se resumen las energías de las geometrías optimizadas para los complejos de reacción (CR), estados de transición (ET) y productos.

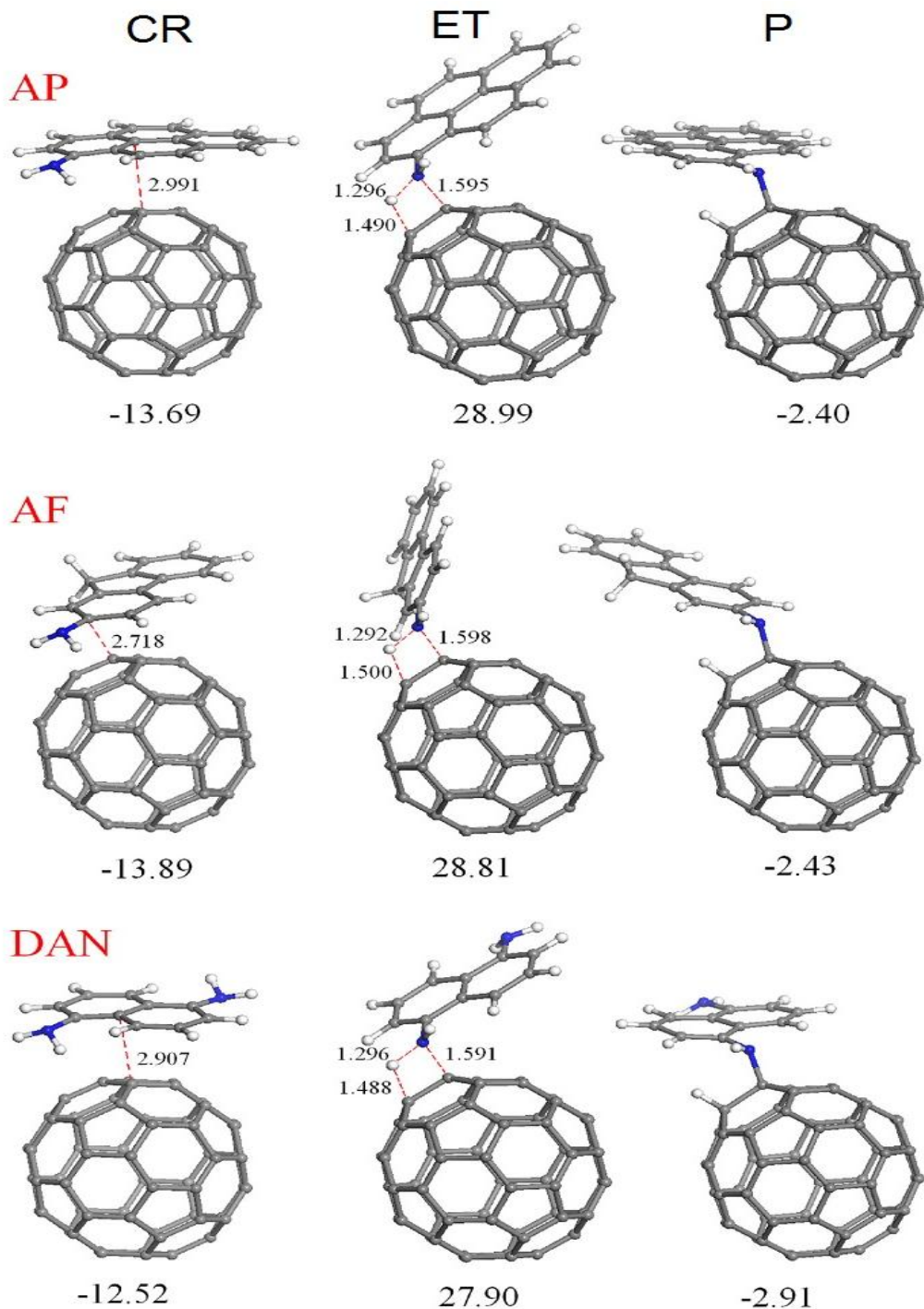


Fig. 3.2- Estructuras optimizadas con sus energías minimizadas respectivas para los CR, ET y P calculados para la reacción en fase de gas entre el fullereno C_{60} y la amina DAN por el método DFT con el funcional PBE GGA .

Tabla 3.1.- Energías de formación para los complejos de reacción, estados de transición y productos de reacción entre moléculas aminas aromáticas y el fullereno C₆₀, mostradas en la figura 3.2

	Complejo de Reacción (CR)		Estado de transición (ET)	Producto
	Energía de formación (Kcal/mol)	Distancia mínima entre C _a ---C _f (amina - fullereno) (Å)	Energía de formación (Kcal/mol)	Energía de formación (Kcal/mol)
C₆₀ AF	- 13.89	2.718	28.81	-2.43
C₆₀ AP	-13.69	2.991	28.99	-2.40
C₆₀ DAN	-12.52	2.907	27.90	-2.91

A partir de las geometrías optimizadas (Fig. 3.2) fue posible corroborar que el mecanismo sugerido en la sección precedente ocurre también para otras aminas aromáticas, ya que en la figura 3.2 se muestra la formación de un complejo de coordinación de 4 miembros en donde al mismo tiempo que se acerca el átomo de N al enlace 6,6 de la unidad de piracileno se cede un protón de la amina a la estructura del fullereno C₆₀. En el producto resultante, la amina adopta una configuración planar con respecto al fullereno.

Los valores mostrados indican que la formación del compuesto C₆₀-amina es una reacción exotérmica que procede sin que exista una diferencia de reactividad sustancial entre las aminas empleadas, ya que las energías de formación del producto varían menos de 0.5 Kcal/mol entre ellas [59].

Una vez confirmada mediante DFT, que la reacción de adición nucleofílica entre las aminas aromáticas y el fullereno C₆₀ procede, aplicamos el protocolo descrito en la sección 2.4 para la obtención de los derivados aminados del fullereno C₆₀. En las secciones siguientes se discuten los resultados.

3.3 PRUEBA DE SOLUBILIDAD

La prueba de solubilidad es una prueba cualitativa que nos permite determinar de forma rápida si existen cambios o no en el material funcionalizado respecto del material prístino.

Para realizar las pruebas de solubilidad de las muestras se empleó como solvente tolueno en donde se sabe que el C_{60} prístino tiene una solubilidad de 2.8 mg/mL [60]. De la Fig. 3.3 observamos que hay dos diferencias notables una vez que la reacción de funcionalización se ha llevado a cabo: la coloración y el tiempo de solubilización de las muestras.

Respecto al color, el prístino posee un color violeta intenso característico para el fullereno C_{60} . Por su parte, las muestras funcionalizadas después de 3h tienen tonalidades que van desde rosa en el caso de $C_{60}AF$ y $C_{60}AP$ hasta violeta en la muestra $C_{60} DAN$. Este último después de 6h adquiere una coloración violeta-café.

En lo referente a los tiempos de solubilización, el prístino tarda menos de 3h en solubilizar completamente, mientras que para las muestras funcionalizadas se observa un sedimento oscuro que se queda en el fondo del vial y que permanece insoluble aún después de varios días. El mismo comportamiento se pudo apreciar en el caso de las muestras sintetizadas a 250°C (Fig. 3.3 derecha) observándose sólo variaciones en la intensidad del color con respecto a las obtenidas a 180°C.

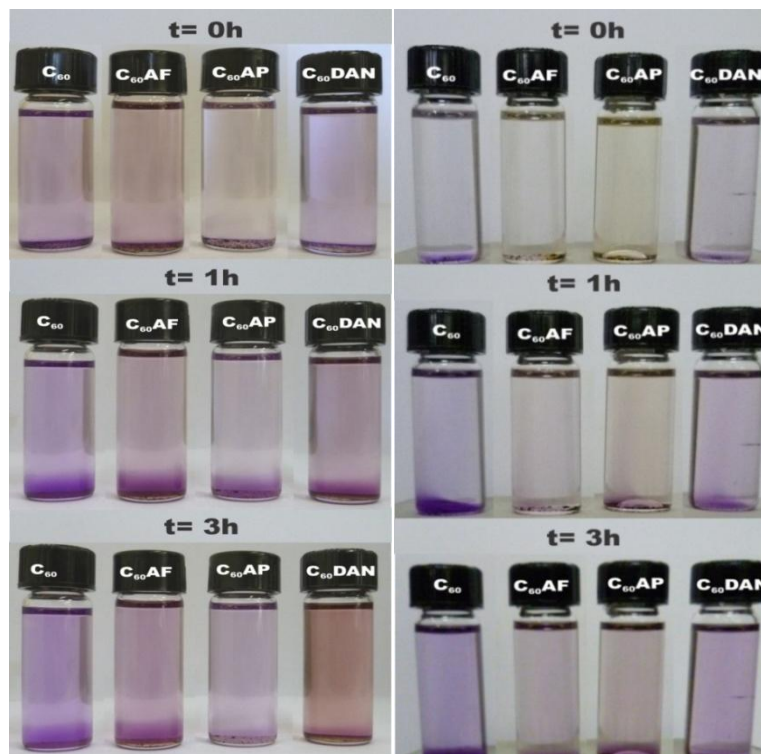


Fig. 3.3.- Pruebas de solubilidad en tolueno de las muestras C_{60} -amina, sintetizadas a 180°C (izquierda) y 250°C (derecha)

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para obtener información de la morfología de las muestras obtenidas a 180°C y 250°C, recurrimos al análisis SEM, el cual indica que tanto las muestras sintetizadas a 180°C como aquellas preparadas a 250°C exhiben la morfología característica para un sólido cristalino como lo es el fulereno C₆₀ [53].

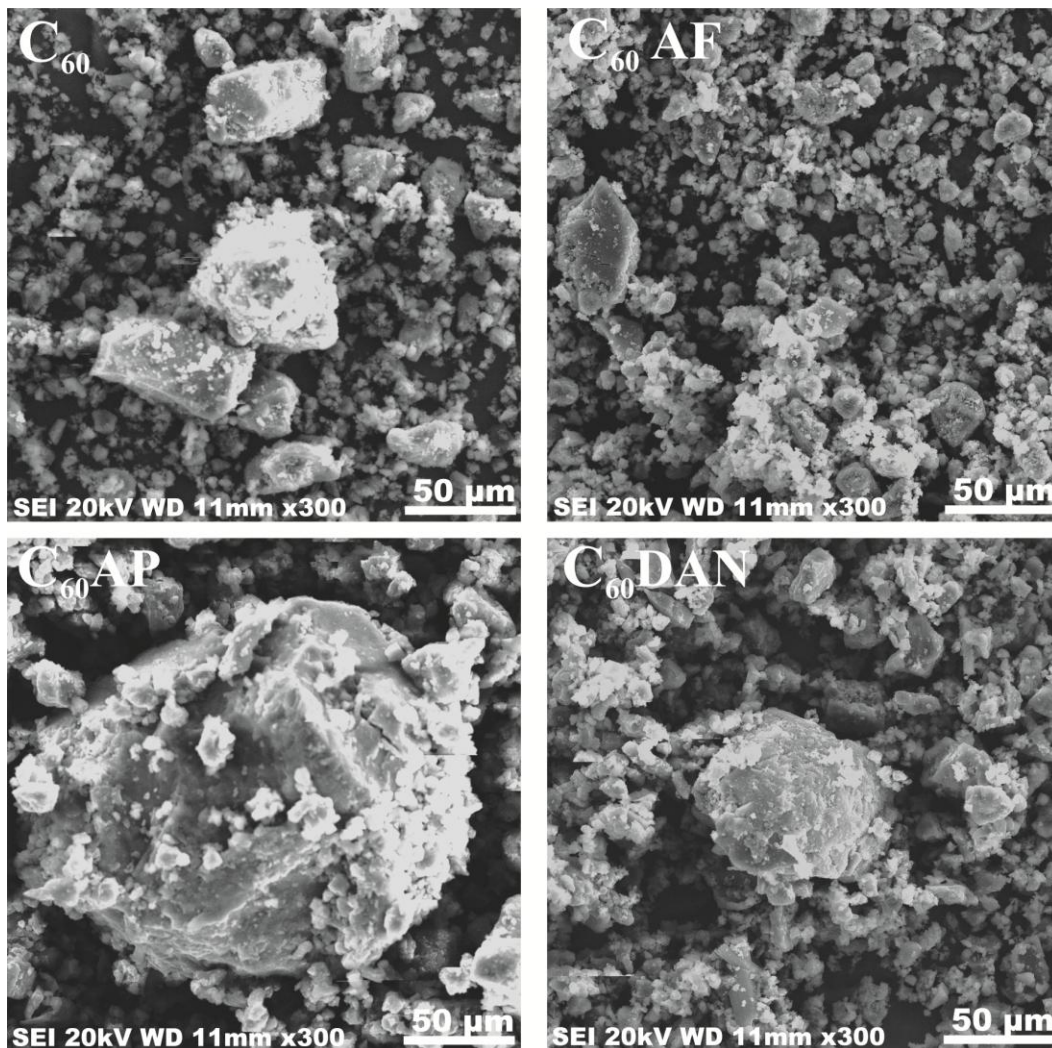


Fig. 3.4- Micrografía SEM de: C₆₀ prístino, C₆₀ AF, C₆₀ AP y C₆₀ DAN sintetizadas a 180°C.

La Fig. 3.4, corresponde a las micrografías SEM de las muestras preparadas a 180°C y sugiere que después de la funcionalización, los compuestos C₆₀-amina no muestran cambios evidentes con respecto al material prístino. Un caso particular es la muestra C₆₀-AP (Fig. 3.4 recuadro inferior izquierdo), donde se observó una frecuencia mayor de aglomerados en comparación con las muestras C₆₀ AF y C₆₀ DAN.

Las micrografías SEM obtenidas para las muestras preparadas a 250°C indican que no existen diferencias importantes en morfología con respecto al fullereno C₆₀.

3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

Con los evidentes cambios en solubilidad y la presencia de aglomerados después de la reacción en fase de gas, es necesario corroborar la formación del compuesto C₆₀-amina a través de la presencia del grupo amina una vez concluida la reacción. Para ello, analizamos las dos series de muestras mediante FTIR-ATR. El espectro correspondiente a las muestras C₆₀-amina sintetizadas a 180°C aparece en la Fig. 3.5.

Para todas las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas se observan los 4 modos de vibración esperados para la molécula de fullereno C₆₀. En el espectro FTIR-ATR aparecen dos modos vibracionales en 1180 y 1428 cm⁻¹ mientras que en el espectro FTIR se observan además dos señales en 575 cm⁻¹ y 515 cm⁻¹ [61] [62].

De la Fig. 3.5 es evidente que los espectros de las muestras funcionalizadas presentan cambios notables atribuidos a la presencia del grupo funcional amina. En primer lugar observamos señales anchas en 3227-3462 cm⁻¹ debidas al estiramiento del enlace N-H; señales en 2679-3000 cm⁻¹ por el estiramiento del enlace C-H; bandas en 1512-1625 cm⁻¹ debidas al estiramiento de C=C del esqueleto aromático y señales en 1274-1309 cm⁻¹ atribuibles al estiramiento del enlace C-N. En la zona de la huella digital, aparecen bandas en 1000-1250 cm⁻¹ debidas a la vibración de flexión en el plano del enlace C-H y señales en 712-963 cm⁻¹ debidas a la flexión fuera del plano del enlace C-H. [60,63,64]

El espectro de las muestras sintetizadas a 250°C presenta las siguientes señales: 3421-3423 cm⁻¹ debidas al estiramiento del enlace N-H; 2848-2922 cm⁻¹ debidas al estiramiento del enlace C-H; 1450-1620 cm⁻¹ debidas al estiramiento del C=C del esqueleto aromático, 1232-1263 cm⁻¹ atribuibles al estiramiento del enlace C-N y finalmente en 1100-1180 cm⁻¹ y 755-900 cm⁻¹ debidas a la vibración de flexión en el plano y fuera del plano del enlace C-H respectivamente. El espectro de las muestras obtenidas a 250°C indica que las señales son más anchas y menos definidas que las observadas en las muestras a 180°C.

Una vez confirmada mediante FTIR-ATR la presencia del grupo amina en las muestras funcionalizadas es necesario corroborar que la estructura del fullereno C₆₀ permanece después de la reacción en fase de gas. Para ello las muestra sintetizadas a 180°C y 250°C se analizaron mediante espectroscopía Raman. El espectro de las muestras C₆₀-amina funcionalizadas a 180°C se muestra en la Fig. 3.6.

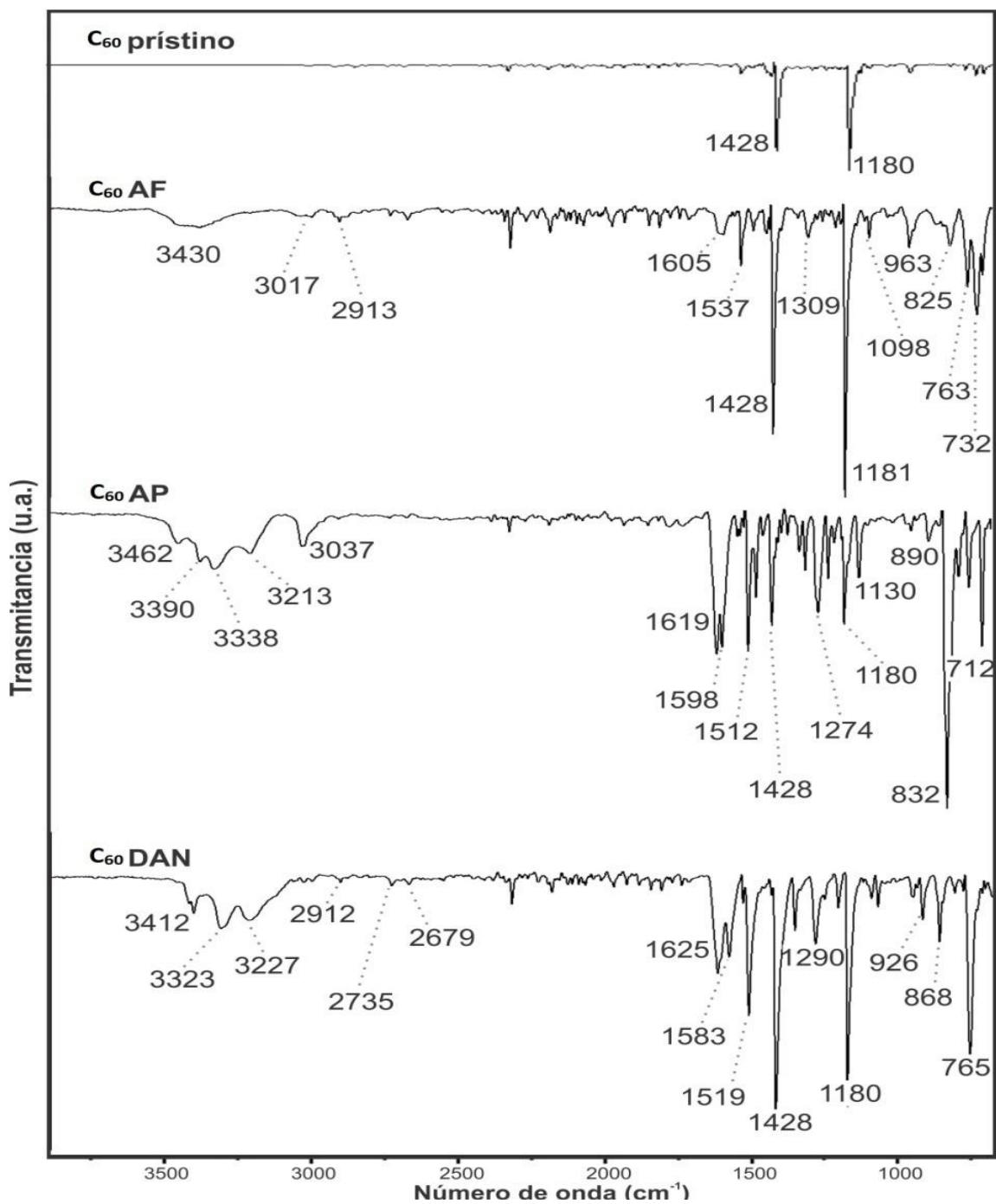


Fig. 3.5- Espectro FTIR-ATR del C₆₀prístino y de las muestras C₆₀-amina sintetizadas a 180°C.

Para la molécula de fullereno C_{60} se esperan 10 modos vibracionales activos en Raman. Dos de las señales más intensas debidas a la alta simetría de la molécula se ubican en 1472 y 503 cm^{-1} y aparecen en todos los espectros (Fig. 3.6) [53] [64]. Estos dos modos vibracionales corresponden al *modo de respiración* $A_{g(1)}$ y al *modo de estiramiento pentagonal* $A_{g(2)}$. El primero de ellos se atribuye al desplazamiento radial simultáneo de los 60 átomos de carbono, mientras que el segundo aparece como producto de la contracción de los pentágonos y la expansión de los hexágonos. [53] [65-67]. Las bandas Raman observadas para las muestras preparadas a 180°C y 250°C no presentan, en ninguno de los casos, un corrimiento significativo con respecto al valor observado en el prístino

Para las muestras sintetizadas a 180°C , además de los modos principales $A_{g(1)}$ y $A_{g(2)}$, se observan los modos complementarios $H_{g(1)}$, $H_{g(6)}$, $H_{g(7)}$ y $H_{g(8)}$ que aparecen para todos los espectros en 280 , 1252 , 1426 y 1574 cm^{-1} respectivamente. En la Fig. 3.6 se observan además los modos $H_{g(2)}$ - $H_{g(5)}$ en 430 , 715 , 780 y 1100 cm^{-1} [53] [66,67].

Por su parte, en el espectro de las muestras sintetizadas a 250°C las vibraciones Raman aparecen en las siguientes posiciones: $A_{g(1)}$ y $A_{g(2)}$ en 1469 y 497 cm^{-1} . Los modos complementarios $H_{g(1)}$, $H_{g(6)}$, $H_{g(7)}$ y $H_{g(8)}$ en 273 , 1252 , 1425 y 1574 cm^{-1} respectivamente y finalmente los modos $H_{g(2)}$ - $H_{g(5)}$ que aparecen en 433 , 711 , 774 y 1111 cm^{-1} . Cabe destacar que cuando la reacción ocurre a 250°C , ninguno de los espectros presentan señales adicionales como las observadas en la Fig. 3.6 para las muestras C_{60} AP y C_{60} DAN [53] [66,67]

Los resultados hasta ahora obtenidos son indicativo de que después de llevar a cabo la reacción de funcionalización, la estructura del fullereno se conserva aún a temperaturas altas y tiempos largos de reacción. La presencia de señales en FTIR -ATR atribuibles a la amina, así como los espectros Raman mostrados en esta sección, nos proporcionan más evidencia que respaldan la formación del compuesto C_{60} -amina correspondiente [71]. Así mismo, la presencia de señales adicionales en los espectros Raman de las muestras C_{60} AP y C_{60} DAN sugiere que existe una diferencia de reactividad entre las aminas seleccionadas que puede explicarse con la estructura que tienen, ya que AP posee un conjunto de 4 anillos aromáticos enlazados mientras que DAN tiene dos grupos amino que pueden formar cross-linking entre ellos. Estos factores las hacen más reactivas en comparación con AF quien sólo posee un anillo aromático y un grupo amino.

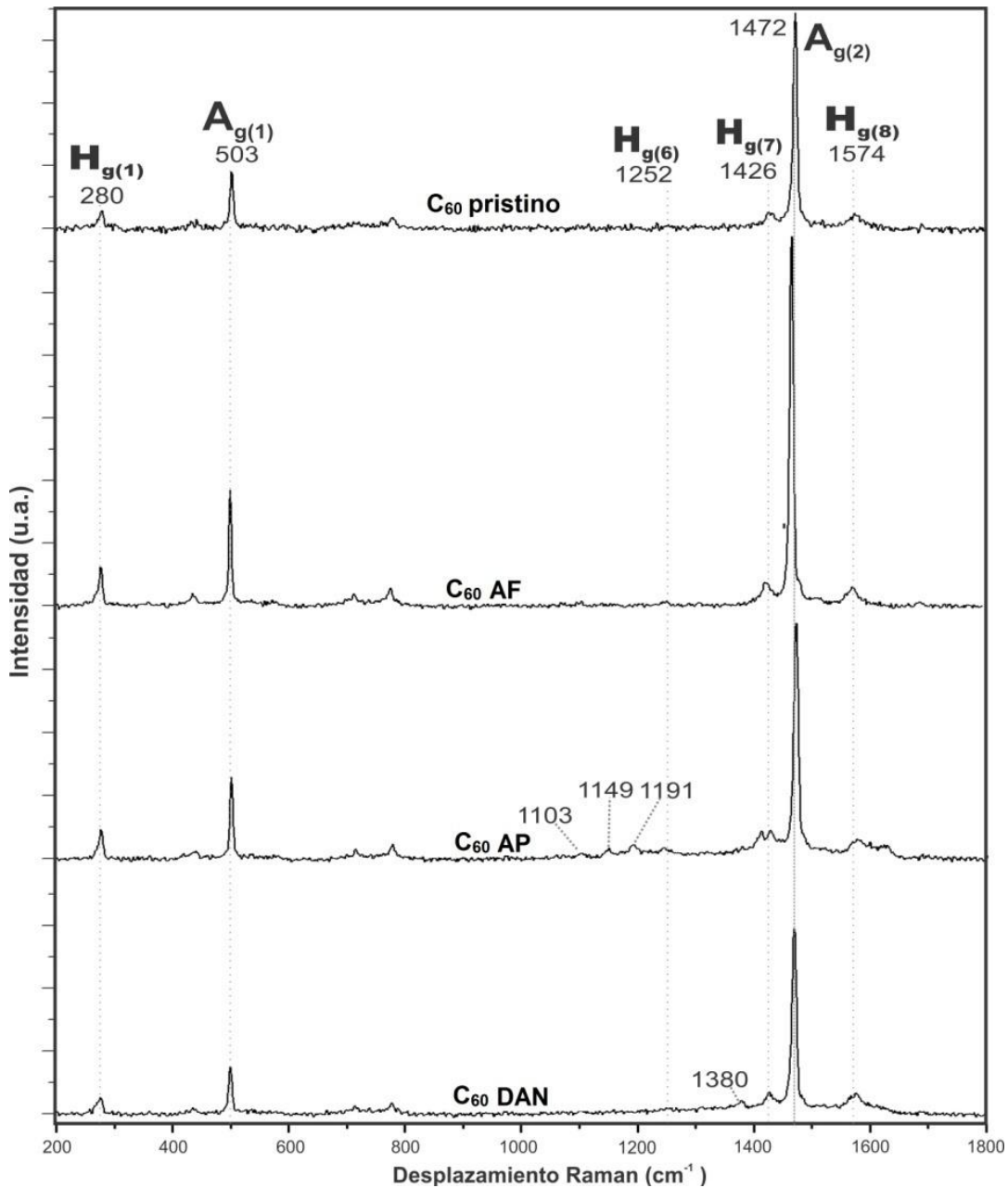


Fig. 3.6- Espectro Raman de las muestras C₆₀-amina sintetizadas a 180°C en la comparación con C₆₀prístino. Estas señales adicionales se atribuyen a un cambio en la hibridación de los átomos del fullereno C₆₀ de sp² a sp³ como resultado de la adición de la molécula de amina aromática [53][68-71]. En el espectro de la muestra C₆₀ AP sintetizada a 180°C sobresale además la deformación de las señales H_g(7) y H_g(8) que sugieren que hubo un cambio en la simetría del fullereno como producto de la unión entre éste y la molécula de 1-aminopireno.

3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Con la finalidad de corroborar la funcionalización covalente del fulereno C_{60} con las aminas aromáticas empleadas, las muestras funcionalizadas fueron estudiadas mediante análisis termogravimétrico. Este estudio nos permite cuantificar el grado de formación del compuesto C_{60} -amina correspondiente, indagar si existen diferencias en reactividad entre las aminas seleccionadas y finalmente evaluar cuál temperatura de reacción resulta más conveniente. En la Fig. 3.7 y 3.8 aparecen los termogramas en aire de las muestras C_{60} -amina sintetizadas a $180^{\circ}C$ y $250^{\circ}C$ respectivamente.

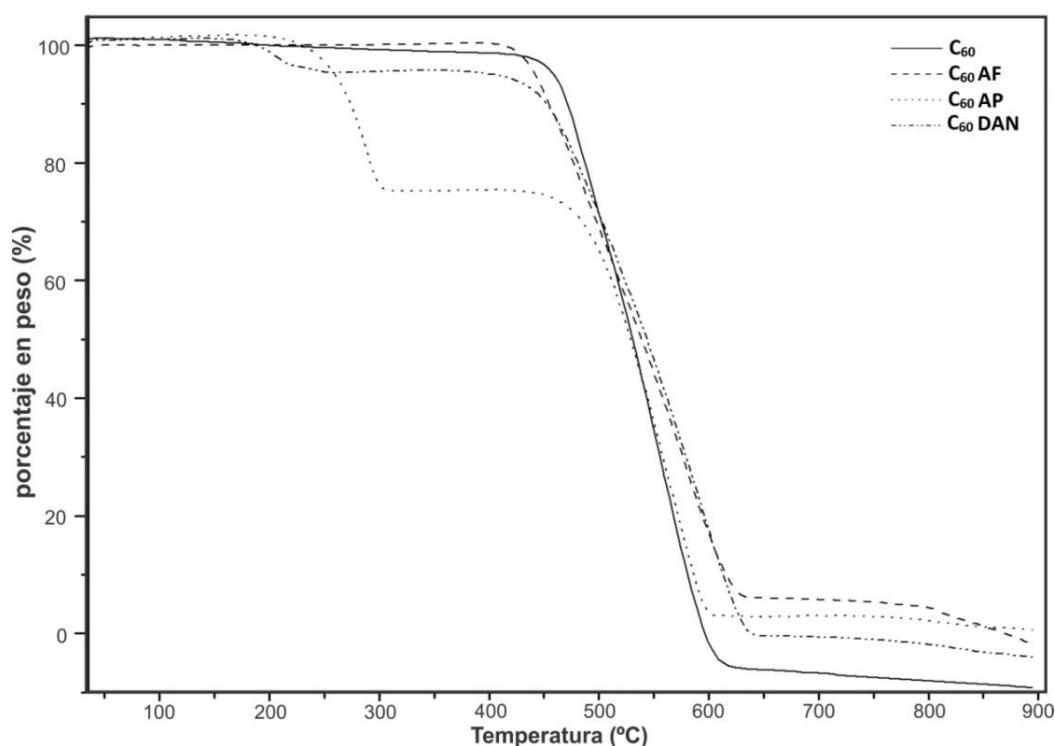


Fig. 3.7- Termogramas en aire de las muestras C_{60} -amina sintetizadas a $180^{\circ}C$ y C_{60} prístino

De las Fig. 3.7 y 3.8 resulta evidente que los termogramas del prístino C_{60} presenta una sola pérdida de peso entre $450-470^{\circ}C$, mientras que las muestras funcionalizadas tienen un corrimiento en las temperaturas de descomposición hacia valores menores que el prístino y presentan más de una pérdida de peso [72].

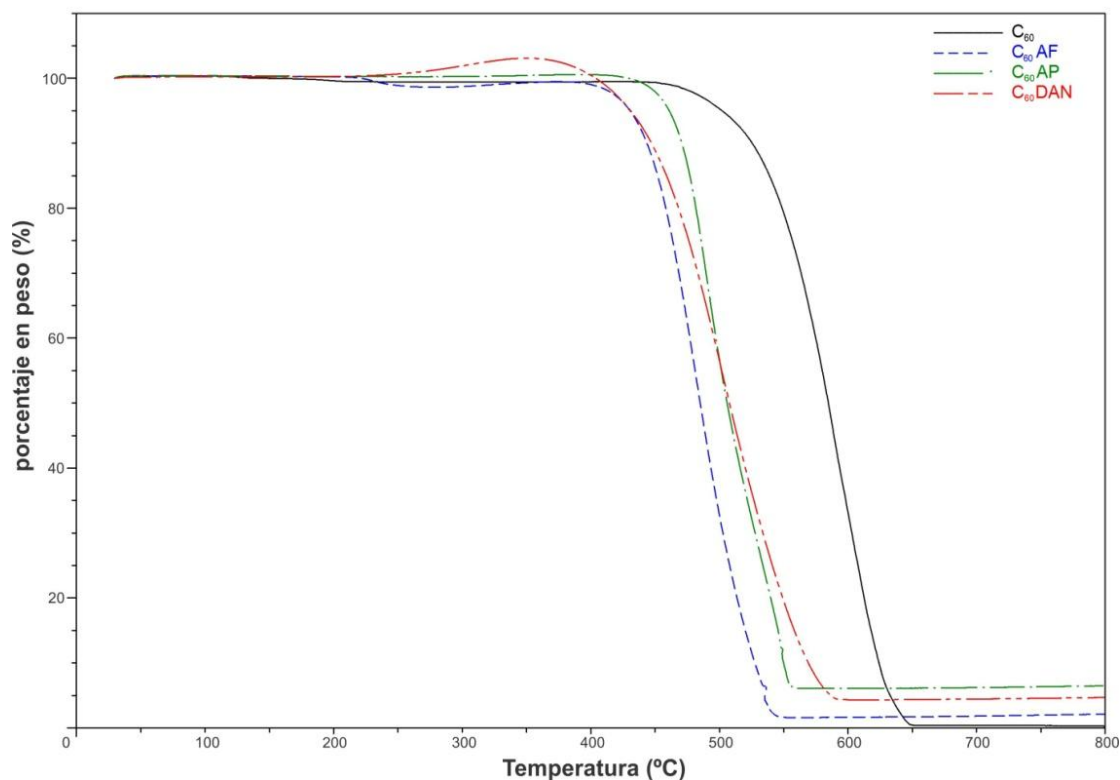


Fig. 3.8- Termogramas en aire de las muestras C_{60} -amina sintetizadas a $250^{\circ}C$ y prístino C_{60}

Cuando la reacción se lleva a cabo a $180^{\circ}C$ (Fig. 3.7) las curvas de descomposición de las muestras C_{60} AP y C_{60} DAN tienen una primera pérdida de peso en $250^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$ respectivamente, producto de la descomposición de la parte orgánica enlazada químicamente a la molécula del fullereno. Esta cantidad representa el 23% para el caso del compuesto C_{60} AP y el 5% en peso para C_{60} DAN. La segunda pérdida de peso aparece en $460^{\circ}C$ y $450^{\circ}C$, para las muestras C_{60} AP y C_{60} DAN respectivamente y es debida a la degradación de la molécula de fullereno C_{60} . En contraste, para la muestra C_{60} AF se observa una sola pérdida de peso en $420^{\circ}C$, aunque la curva TGA se observa desplazada a menor temperatura que la curva del fullereno C_{60} prístino (Fig. 3.7) [73].

En la Fig. 3.8 aparecen los termogramas de las muestras sintetizadas a $250^{\circ}C$. Después de la reacción de funcionalización se observa que las curvas de descomposición de las muestras C_{60} -amina aparecen desplazadas hacia menores temperaturas en comparación con el prístino. Sin embargo, en todas ellas se aprecia una sola pérdida de peso que comienza en $415^{\circ}C$, $430^{\circ}C$ y $360^{\circ}C$ para C_{60} AF, C_{60} AP y C_{60} DAN respectivamente.

El comportamiento que observamos para las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas nos permite entender más acerca de la reacción de funcionalización. Los perfiles de descomposición indican que una vez que procede la reacción de fase de gas, la molécula de fullereno C_{60} forma un nuevo enlace con la amina aromática. En el compuesto C_{60} -amina resultante, la parte aromática enlazada químicamente se pierde durante la primera etapa de descomposición, dando lugar a una disminución de peso, tal como se observa en la Fig. 3.7 (muestras C_{60} AP y C_{60} DAN). Si la muestra se continúa calentando, una segunda pérdida de peso puede ser observada, la cual se asocia a la descomposición del esqueleto del fullereno C_{60} .

Los termogramas de las Fig. 3.7 y 3.8 permiten corroborar que la mejor temperatura de aminación resulta 180°C ya que cuando la reacción procede a dicha temperatura se obtuvo un 23% de C_{60} AP y un 5% de C_{60} DAN. Con base en estos valores sabemos que la funcionalización procede mejor a 180°C utilizando 1-aminopireno (AP).

Los termogramas también nos permiten verificar la eficacia del método de purificación. Para las aminas puras las curvas TGA tienen las siguientes pérdidas de peso: 140°C y 470°C para AF, 170°C y 455°C para AP y 155°C y 440°C para DAN. Las Fig. 3.7 y 3.8 no muestran pérdidas de peso considerables en temperaturas inferiores a 170°C , indicando que cualquier señal del grupo amina proviene de moléculas enlazadas químicamente al fullereno y no de trazas sin reaccionar.

3.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X

Sabiendo que la temperatura óptima de reacción es 180°C y con la finalidad de verificar la naturaleza covalente del enlace formado entre la amina y el fullereno, realizamos un análisis XPS. Los espectros de la zona correspondiente a $C1s$ y $N1s$ obtenidos aparecen en la Fig. 3.9 y Fig. 3.10 respectivamente.

El análisis XPS indica que todas las muestras presentan las señales esperadas del $C1s$ centrada en 285 eV y $O1s$ situada alrededor de 530 eV . Sólo después del tratamiento en fase de gas con las aminas aromáticas, las muestras C_{60} AF, C_{60} AP y C_{60} DAN presentan la señal correspondiente al $N1s$ alrededor de 400 eV producto la formación de un enlace covalente entre la amina y la molécula del fullereno [73-76].

La deconvolución de la señal del $C1s$, mostrada en la Fig. 3.9 nos permitió asociar las diferentes energías de enlace a la presencia de especies químicas importantes. Para todas las muestras observamos las señales de átomos de carbonos con hibridación sp^2 y sp^3 en 284.68 eV y 285.35 eV . Los valores desplazados a mayores energías de enlace, situados alrededor de 285.85 eV y 287 eV se asocian a la presencia de enlaces entre el carbono y especies más electronegativas como el oxígeno y/o nitrógeno [77-79].

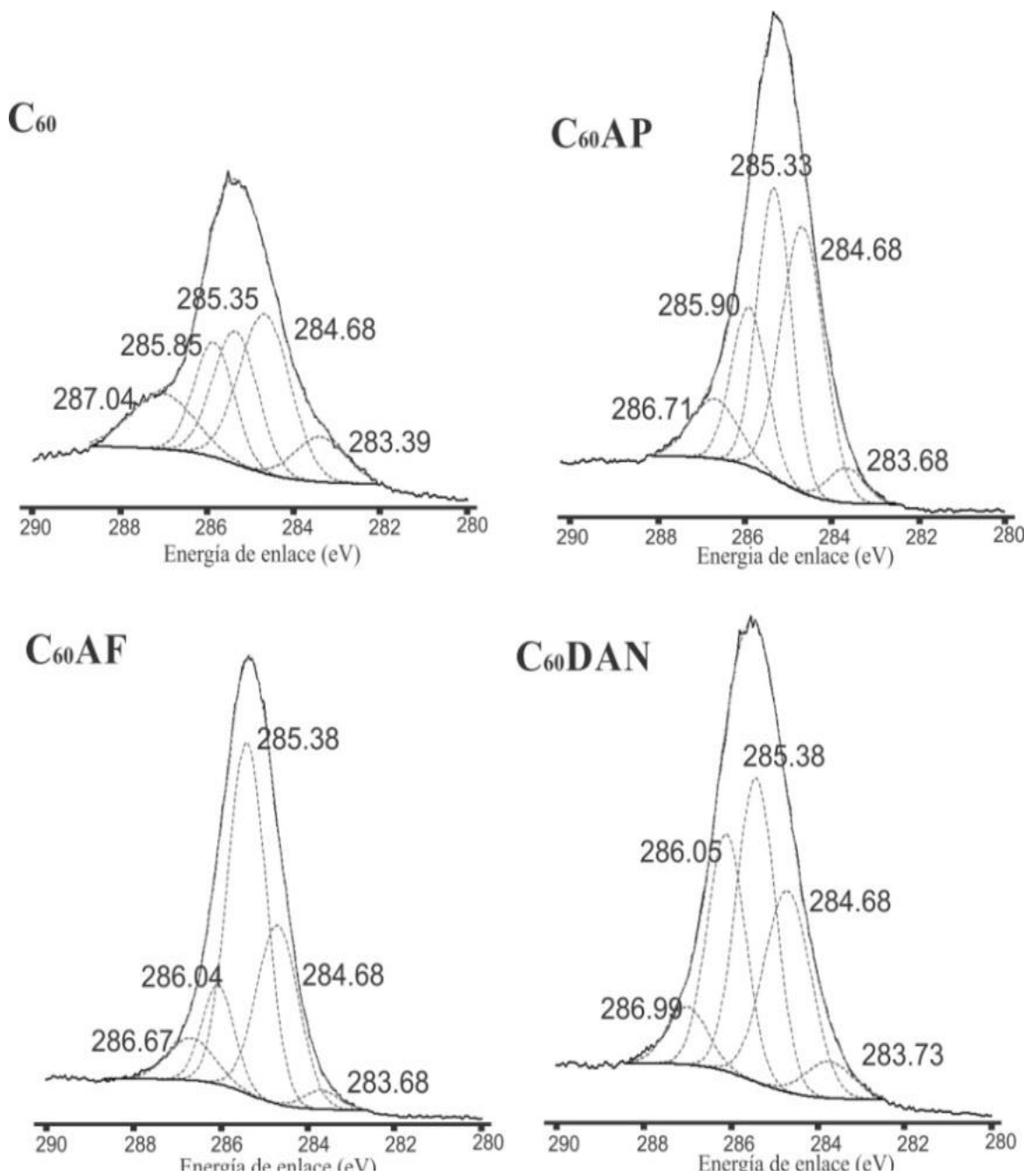


Fig. 3.9- Espectro XPS correspondiente a la zona de C1s para las muestras C₆₀-amina funcionalizadas y prístino C₆₀

La Fig. 3.10 nos indica que una vez que se lleva a cabo la reacción en fase de gas, las muestras C_{60} AF, C_{60} AP y C_{60} DAN tienen señales en 399.75, 399.07 y 400.01 eV correspondientes a la formación de un enlace de tipo C-N [75,76] [80] como resultado de la adición nucleofílica de la molécula amina.

La evidencia recabada hasta el momento nos indica que durante la reacción en fase de gas, la amina se une al enlace 6-6 de la unidad de piracileno, presente en el fullereno, vía un ataque nucleofílico. La formación del enlace covalente (C-N) rompe con la simetría de la molécula prístina provocando tanto la deformación de algunos modos vibracionales Raman como el cambios en la intensidad de las señales FTIR-ATR que aparecen en 1180 y 1428 cm^{-1} . El enlace covalente se confirma además mediante la aparición en el espectro XPS de una señal alrededor de 400eV sólo para los compuestos C_{60} -amina.

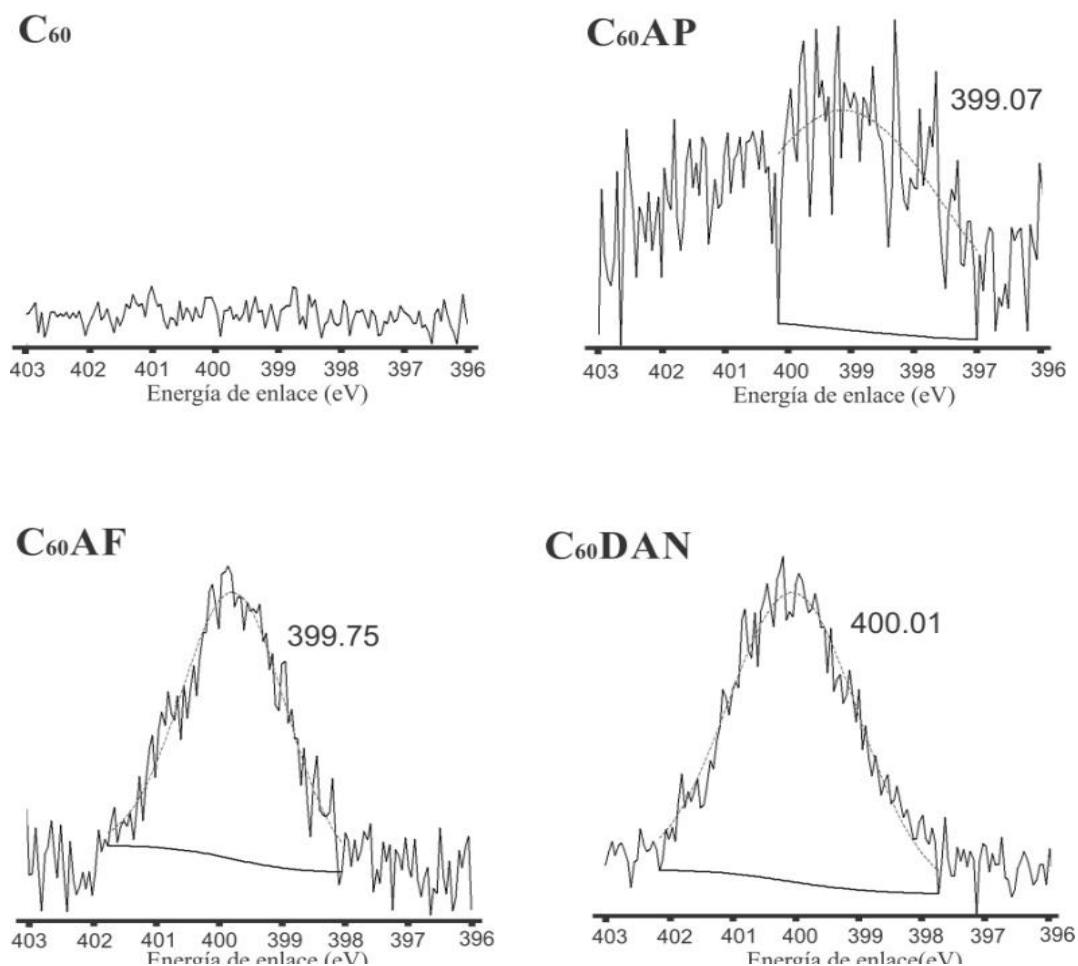


Fig. 3.10- Espectro XPS correspondiente a la zona de N1s para los muestras C_{60} -amina y C_{60} prístino

3.8 ESTUDIO ADICIONALES SOBRE LAS MUESTRAS DE C₆₀ FUNCIONALIZADAS CON AMINAS AROMÁTICAS

Las técnicas de caracterización precedentes nos permitieron corroborar de forma sistemática que al término de la reacción en fase de gas se forma un enlace covalente entre las aminas aromáticas y el fullereno. Con la finalidad de completar el estudio de los compuestos C₆₀-amina analizamos las muestras mediante espectrometría de masas LDI-TOF, desorción térmica programada (TPD) y resonancia magnética nuclear de ¹³C (CP-MAS¹³C RMN).

3.8.1 Espectrometría de masas LDI-TOF

En la Fig.3.11 aparece el espectro de masas acoplado a LDI-TOF de los compuestos C₆₀-amina. Como puede observarse, la señal con mayor intensidad corresponde a la molécula del fullereno C₆₀ que no contiene sustituyentes y que aparece en 720 m/z. Después de la funcionalización, los espectros muestran señales a mayor m/z como resultado de la fragmentación del compuesto C₆₀-amina [81] que varían dependiendo de la amina aromática empleada.

Por ejemplo, en el espectro de la muestra C₆₀ AF sobresale la presencia de la señal en 900 m/z que corresponde al aducto 1:1 C₆₀:AF y da como resultado la aparición de picos en 1056, 1071 y 1090 m/z que corresponden a la fragmentación del aducto 1:2 C₆₀:AF cuya masa calculada es 1082 Da.

Para el caso de C₆₀ AP sobresale la presencia de las señales en 923, 935 y 952 m/z que corresponden a fragmentos del aducto 1:1 C₆₀:AP (masa calculada de 937 Da). Los fragmentos de mayor m/z que se observan en el espectro negativo en 1152 y 1163 m/z están asociados a la ruptura del aducto 1:2 cuyo peso es de 1154 Da.

Para C₆₀ DAN el espectro de masas negativo tiene una señal en 877 m/z que corresponde a fragmentos del aducto 1:1 C₆₀:DAN (878 Da). El espectro positivo contiene además señales de mayores pesos que corresponden a la adición de más de una molécula de amina. Los fragmentos en 1037, 1196, 1354 y 1510 m/z corresponden a los aductos 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5 C₆₀:DAN cuyos pesos calculados son 1036, 1194, 1356 y 1510 Da [57] [73].

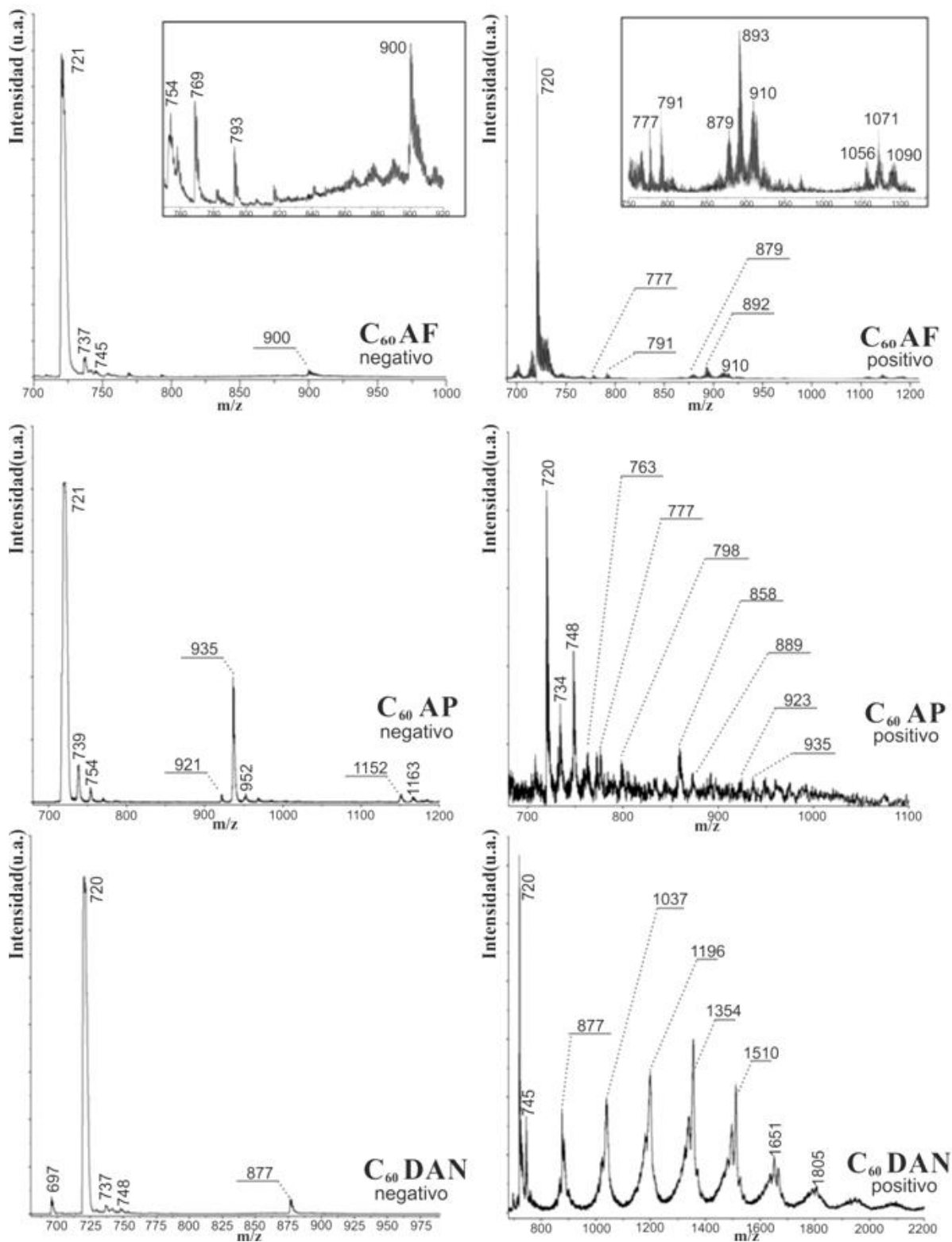


Fig. 3.11.- Espectrometría de masas acoplada LDI-TOF de los compuestos C₆₀-amina. Se muestran los espectros negativos (izquierda) y espectros positivos (derecha).

3.8.2 Desorción Térmica Programada (TPD)

Para profundizar sobre la estabilidad térmica de las muestras C_{60} -amina funcionalizadas, realizamos estudios TPD. En la Fig.3.12 aparecen los espectros de masas para una temperatura de descomposición de $360^{\circ}C$ mientras que en la Fig. 3.13 aparecen los perfiles TPD en un amplio intervalo de temperatura [82].

Los espectros de masas mostrados en la Fig. 3.12 indican que para el prístino a una temperatura de $360^{\circ}C$ se desprenden especies como H_2O (18 m/z), CO (28 m/z) y CO_2 (44 m/z) así como otros fragmentos de hidrocarburos de bajos pesos moleculares, todos ellos en cantidades bajas [83].

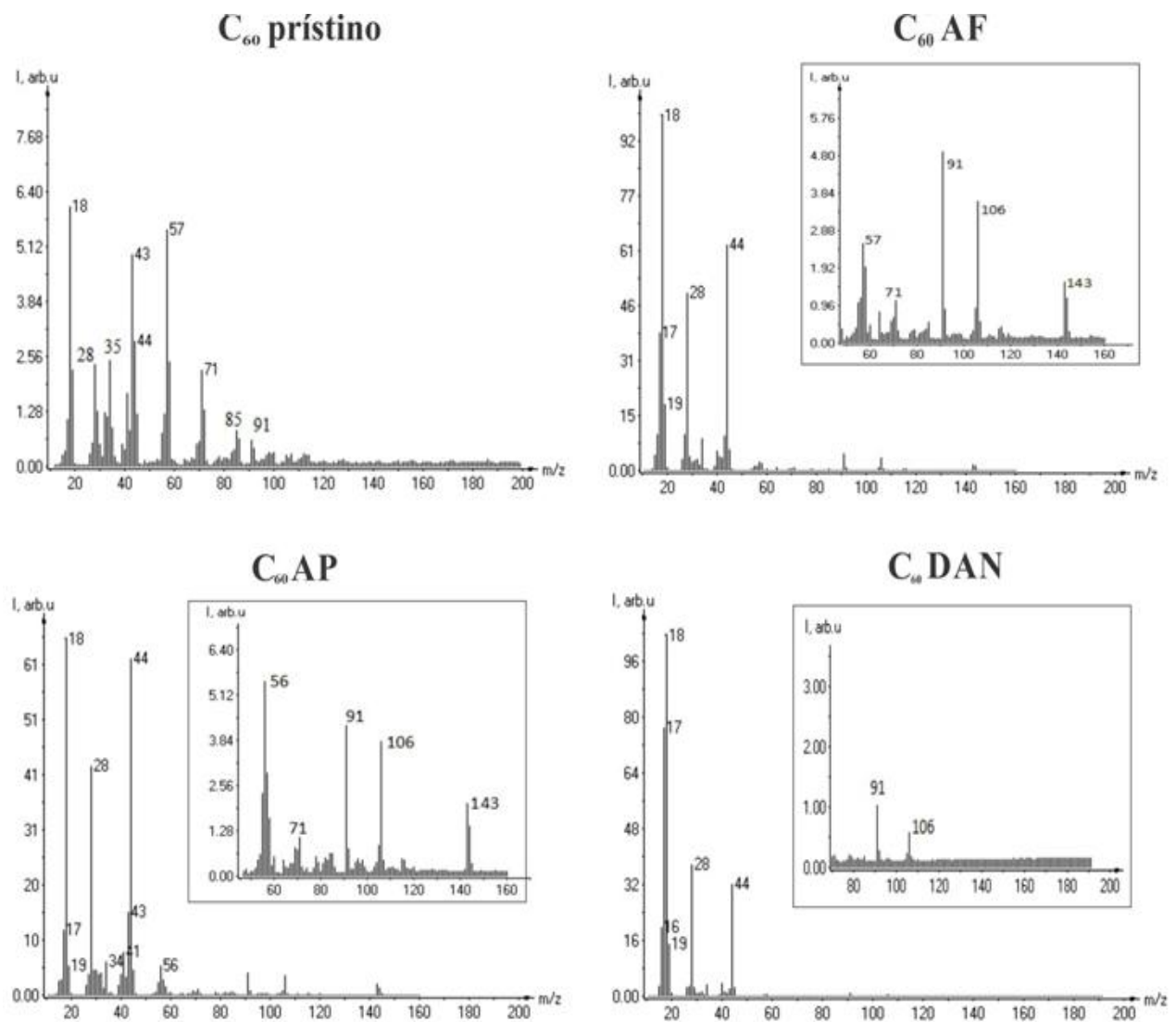


Fig.3.12.- Espectros de masas de las muestras C_{60} -amina y prístino C_{60} obtenidos a una temperatura de $360^{\circ}C$

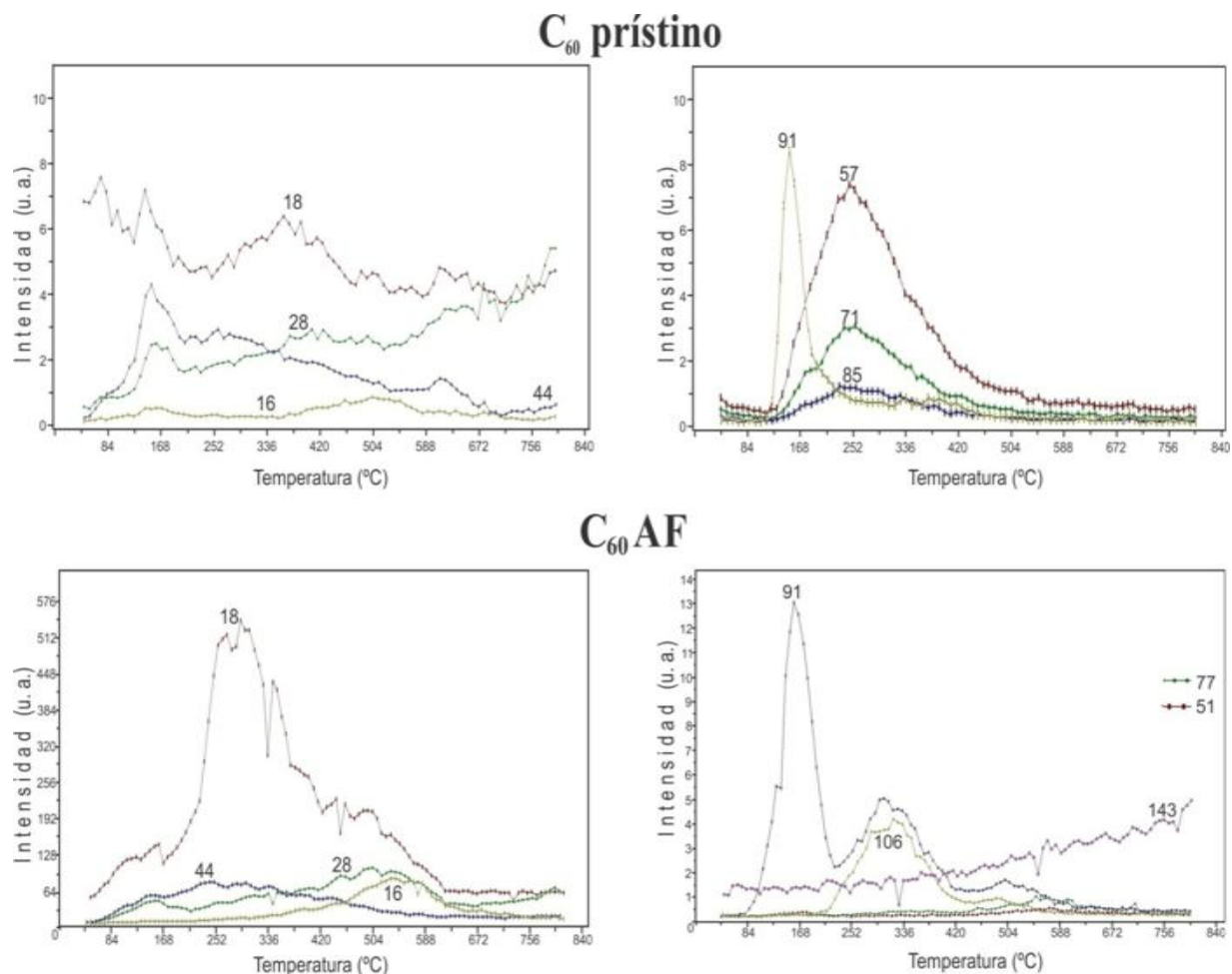


Fig.3.11.- Perfiles TPD de las muestras funcionalizadas con aminas aromáticas y del prístino, en un amplio intervalo de temperatura.

Una vez concluida la reacción, los espectros de masas para las muestras C₆₀-amina medidos a 360°C, indican un aumento en la cantidad de especies como H₂O (18 m/z), CO (28 m/z) y CO₂ (44 m/z) producto de la descomposición de la parte orgánica unida covalentemente al fullereno. En la Fig. 3.10 se observa además que para las muestras C₆₀ AF, C₆₀ AP y C₆₀ DAN se encuentran presentes especies que se generan cuando la amina se descompone, tales como los fragmentos C₂H₄ NH₂ (44 m/z), NH₂ (16 m/z), NH₃ (17 m/z), así como algunas cadenas de hidrocarburos como H₂C=CH₂ (28 m/z).

Si se analiza ahora el comportamiento de estas especies en función de la temperatura, se obtienen los termogramas mostrados en las Fig. 3.11 y 3.12. Para este análisis, seleccionamos fragmentos representativos y estudiamos su perfil de desorción en función del incremento de temperatura. Para el prístino se observa nuevamente que al aumentar la temperatura se generan especies como H₂O (18 m/z), CO (28 m/z) y CO₂ (44 m/z) tal como lo muestra la Fig. 3.11 siempre en cantidades menores a las observadas en las muestras funcionalizadas [83].

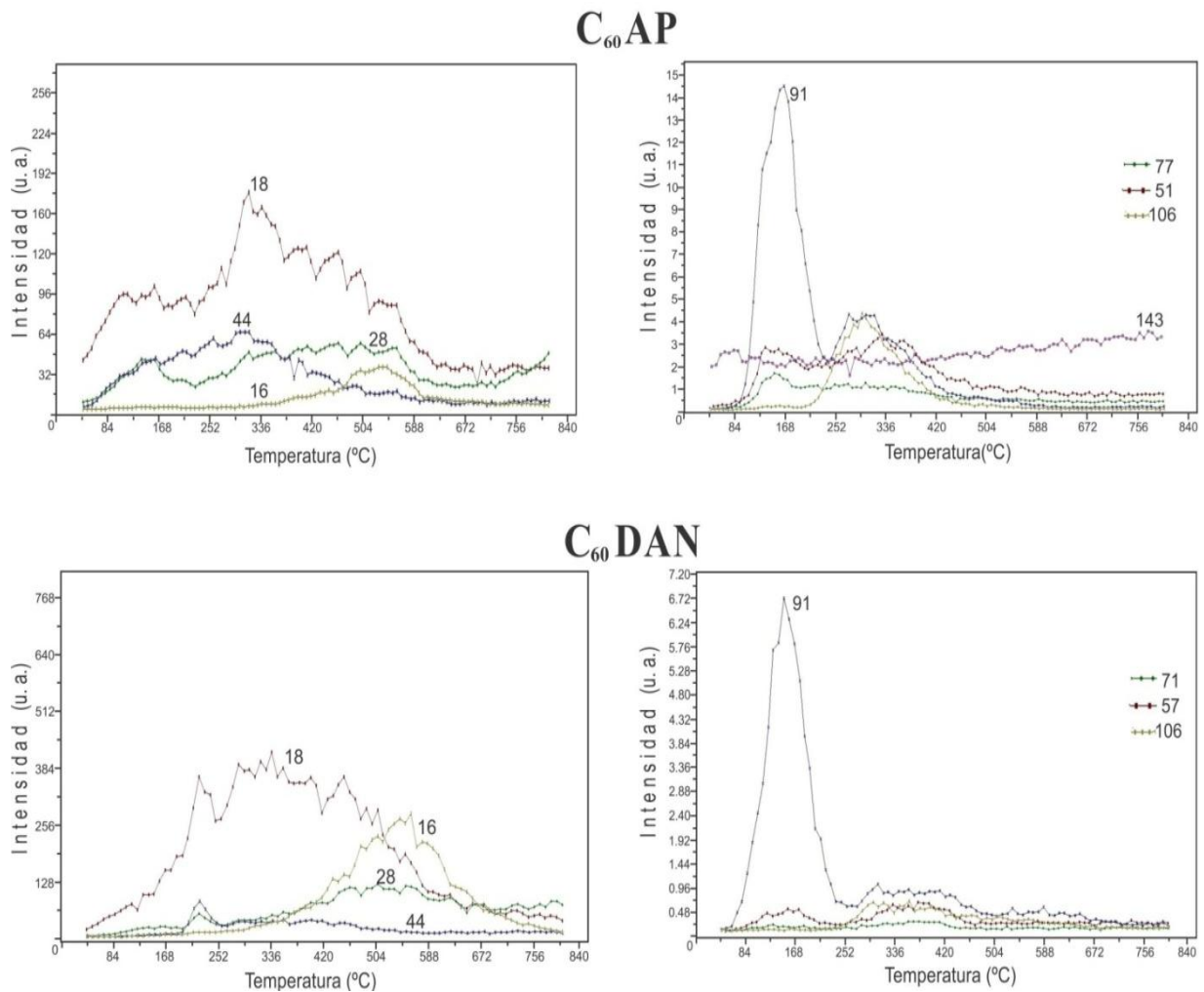


Fig.3.12.- Perfiles TPD de las muestras funcionalizadas con aminas aromáticas, en un amplio intervalo de temperatura.

En los espectros de las muestras funcionalizadas (Fig. 3.11 y 3.12), se observa un incremento en la producción H_2O (18 m/z), CO (28 m/z) y CO_2 (44 m/z). Las muestras C_{60} AF, C_{60} AP y C_{60} DAN presentan además entre 330-570°C un máximo en la señal correspondiente a NH_2 (16 m/z), que es una especie que se producen una vez que la molécula amina unida covalentemente al fullereno comienza a descomponerse. Otros fragmentos de mayor peso molecular tales como $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}$ (57 m/z), C_4H_8 (71 m/z), $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ (91 m/z), $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}$ (106 m/z) y $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NH}$ (143 m/z) alcanzan un máximo por encima de 200°C, que es la temperatura más baja en TGA a la cual comienza la fragmentación de la parte orgánica unida covalentemente al fullereno. Estos resultados corroboran que la amina no se encuentra adsorbida en la superficie del fullereno sino formando un enlace químico [84].

Cabe hacer notar que la señal en 91 m/z tiene otro máximo a una temperatura de 160°C, que asociamos a la desorción de un compuesto desconocido en el equipo, al estar presente en todos los termogramas presentados en las Fig. 3.11 y 3.12.

3.8.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C en sólido (RMN)

Finalmente, el espectro de las muestras C_{60} -amina funcionalizadas en fase de gas aparece en a Fig. 3.13

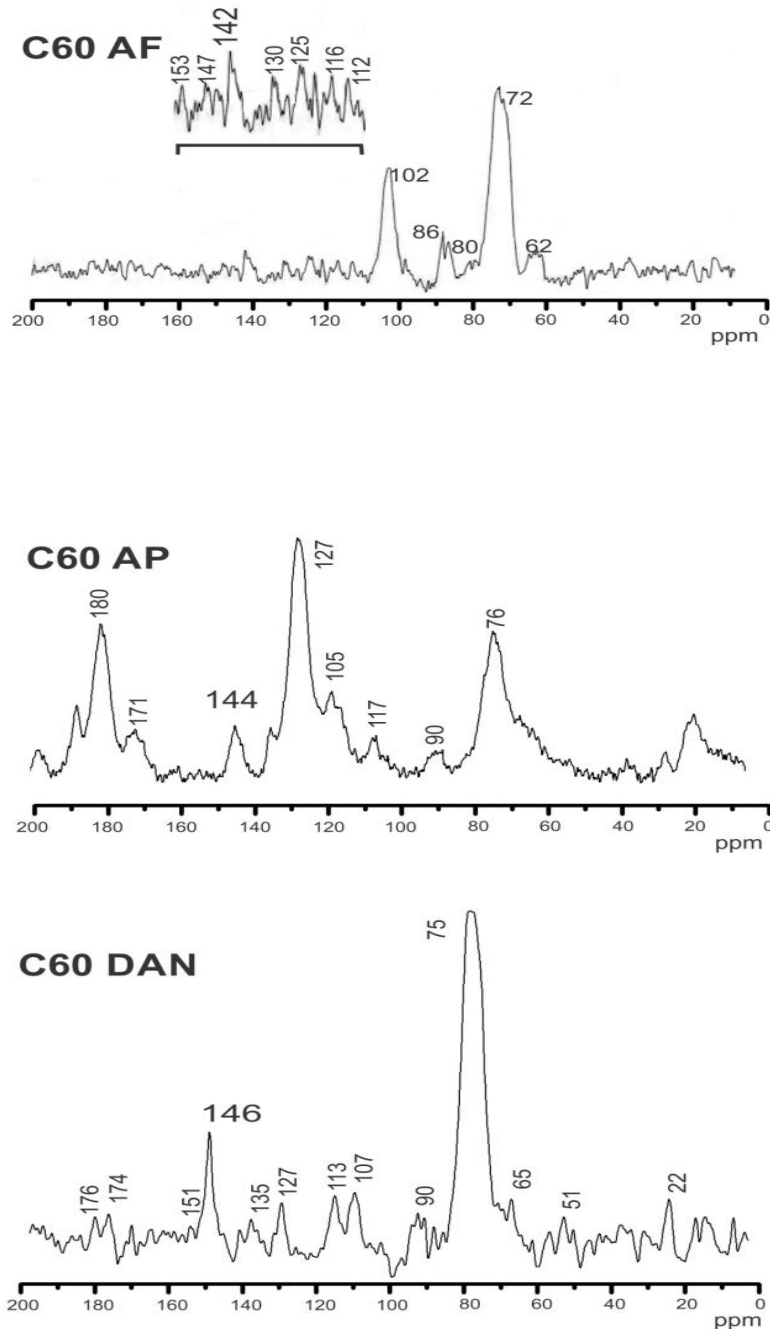


Fig.3.13.- Espectros de RMN ^{13}C en sólido para las muestras funcionalizadas de C_{60} con moléculas amina.

Debido a la alta simetría del fullereno C_{60} , el espectro RMN del prístino muestra una sola señal en 143 ppm ya que todos los átomos de carbono son equivalentes [85]. Los espectros de CP-MAS ^{13}C RMN de las muestras funcionalizadas (Fig.3.13) confirman que al término de la reacción se forma un enlace covalente entre la amina empleada y el fullereno C_{60} debido a la aparición de numerosas señales asociadas al cambio en el entorno químico de los átomos de carbono.

En los espectros de las muestras C_{60} AF, C_{60} AP y C_{60} DAN observamos que la señales en 142, 144 y 146 ppm asociadas al fullereno C_{60} sin sustituyentes han disminuido en intensidad, debido al cambio en la simetría por la unión covalente de la molécula amina [86]. La Fig. 3.12 muestra además la presencia de señales por debajo 60 ppm que corresponden a átomos de C con hibridación sp^3 . Las señales ubicadas entre 80-130 ppm, 90-127 ppm y 90-135 ppm para C_{60} AF, C_{60} AP y C_{60} DAN respectivamente corresponden a los carbonos presentes en el esqueleto aromático de la amina unida al fullereno. Mientras que las señales desplazadas hacia mayores ppm corresponden a los átomos de carbono del fullereno que están cercanos a la molécula de amina [87].

3.9 CONCLUSIONES PARCIALES

A lo largo de este capítulo hemos comprobado de forma sistemática que como producto de la reacción de funcionalización en fase de gas entre las aminas aromáticas seleccionadas y el fullereno C_{60} , se forma un enlace covalente. La evidencia obtenida nos indica que la temperatura óptima de aminación corresponde a 180°C y que dicha funcionalización procede con un 23% y 5% de grado de funcionalización para C_{60} AP y C_{60} DAN respectivamente. LDI-TOF indica la adición de hasta 5 moléculas de amina en el caso de C_{60} DAN, corroborando los resultados mencionados en la sección 3.1 en lo referente al mecanismo de reacción propuesto para di-aminas aromáticas.

CAPÍTULO 4: MWCNTs. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A lo largo de éste capítulo estudiaremos la reactividad de los MWCNTs prístinos, que fueron utilizados tal como se recibieron y sin recurrir a ningún tipo de activación química, lo que constituye una diferencia sustancial en comparación con otros métodos. En consecuencia, el mecanismo de reacción se basa en la reactividad de los defectos intrínsecos a los MWCNTs tales como: pentágonos, heptágonos y defectos Stone Wales responsables de la curvatura esférica de las terminaciones cerradas así como las torceduras de paredes de una forma muy similar al observado en el fullereno C₆₀ (sección 3.1) [52,88,89]

Aplicando el protocolo descrito en la sección 2.3 y considerando que la temperatura óptima encontrada es de 180°C, fue posible obtener las muestras MWCNTs-amina cuya caracterización será discutida a lo largo del presente capítulo.

Con los resultados obtenidos a partir del estudio sistemático de las muestras C₆₀-amina, estaremos en posibilidad de interpretar en mejor medida los resultados analíticos obtenidos al emplear la técnica de funcionalización en fase de gas para la modificación de MWCNTs prístinos. Nuestras observaciones las discutimos a continuación.

4.1 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

La prueba de solubilidad en isopropanol realizada a las muestras MWCNTs-amina en comparación con el material prístino aparece en la Fig. 4.1 para diferentes tiempos.

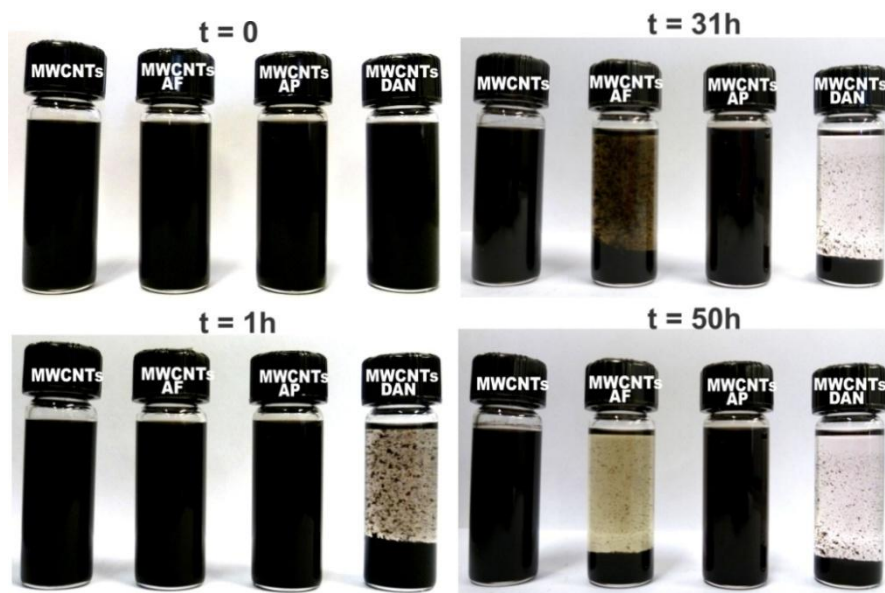


Fig. 4.1.- Pruebas de solubilidad de MWCNTs prístinos y los compuestos MWCNTs-amina sintetizados a 180°C a diferentes tiempos de sedimentación.

Los MWCNTs prístinos forman en isopropanol una dispersión estable por días, debido a la presencia de grupos como -OH y -COOH que aparecen después del tratamiento de purificación en el que se utilizan ácidos minerales fuertes para eliminar las partículas de catalizador remanentes de la síntesis. Al término de la reacción de funcionalización la dispersión de las muestras se modifica ya que los compuestos MWCNTs-amina obtenidos precipitan después de un tiempo menor.

Para el caso de las muestras MWCNTs AP y MWCNTs DAN el material comienza a precipitar después de una hora y después de 1 día ha precipitado por completo. En la Fig. 4.1 es difícil percibir con claridad lo que ocurre con la muestra MWCNTs AP debido a que se encuentra en disolución amina libre que tiñe de color violeta oscuro el vial, sin embargo a contra luz el mismo comportamiento se aprecia. Por otro lado, la muestra MWCNTs AF comienza a precipitar hasta después de 1 día y no es sino hasta después de 2 días cuando se encuentra todo el material en el fondo del vial.

La diferencia en comportamiento puede explicarse debido a dos fenómenos: 1) una baja afinidad entre las aminas empleadas y el isopropanol y 2) la estructura de las aminas: DAN es una diamina que favorece el cross-linking [56]. AP, en contraste, es un sistema de 4 anillos aromáticos conjugados en el que existen interacciones de tipo π - π que hacen posible la unión con otros nanotubos vecinos. Esto dos fenómenos explicarían la formación de aglomerados de partículas de mayor tamaño que terminan precipitando en el fondo del vial, en comparación con los MWCNTs prístinos en donde no está presente la amina.

4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Fig. 4.2 se muestran las micrografías SEM obtenidas para el material prístino y los materiales funcionalizados en donde se aprecia que todas las muestras están constituidas por estructuras que asemejan largas fibras desordenadas que se agrupan de forma caótica.

Quizá la diferencia más importante es que los compuestos MWCNTs-amina sintetizados dan la impresión de formar un material más compacto en comparación en los MWCNTs prístinos en donde se distingue una morfología en apariencia "esponjosa" [90].

Un análisis más profundo de las muestras aparece en la Fig. 4.3, en donde se presentan las micrografías TEM para las muestras MWCNTs-amina sintetizadas y los MWCNTs prístinos.

Podemos ver que para el material prístino se tiene una mezcla de nanotubos de carbono con extremos abiertos y cerrados en donde se aprecian las paredes que los constituyen así como la cavidad interna del tubo. Una vez que se lleva a cabo la funcionalización las paredes se observan recubiertas por un material amorfo que no permite distinguir las paredes con claridad e incluso, la cavidad interior se ve oscurecida.

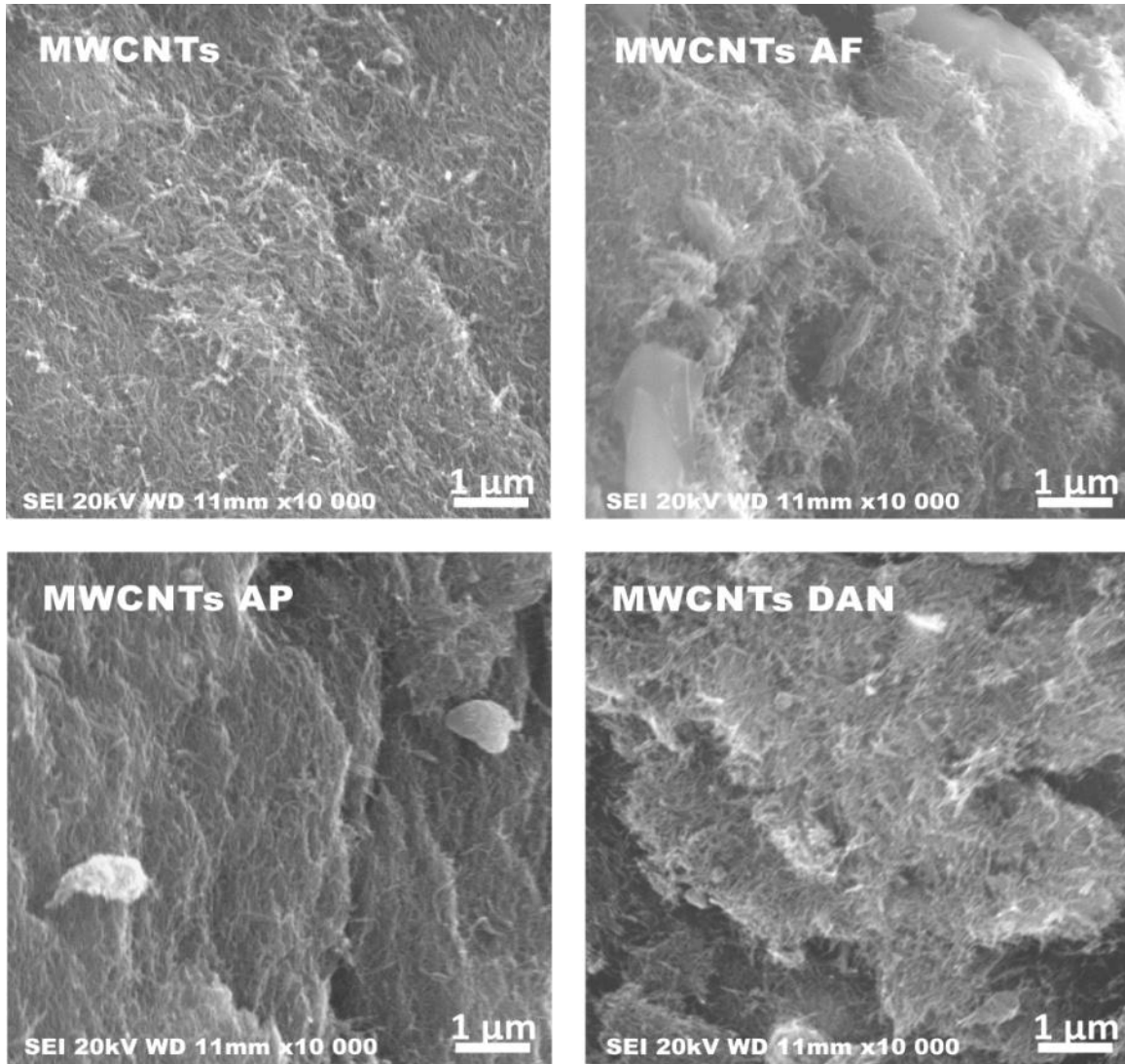


Fig. 4.2.- Micrografías SEM para las muestras MWCNTs-amina sintetizadas y los MWCNTs prístinos

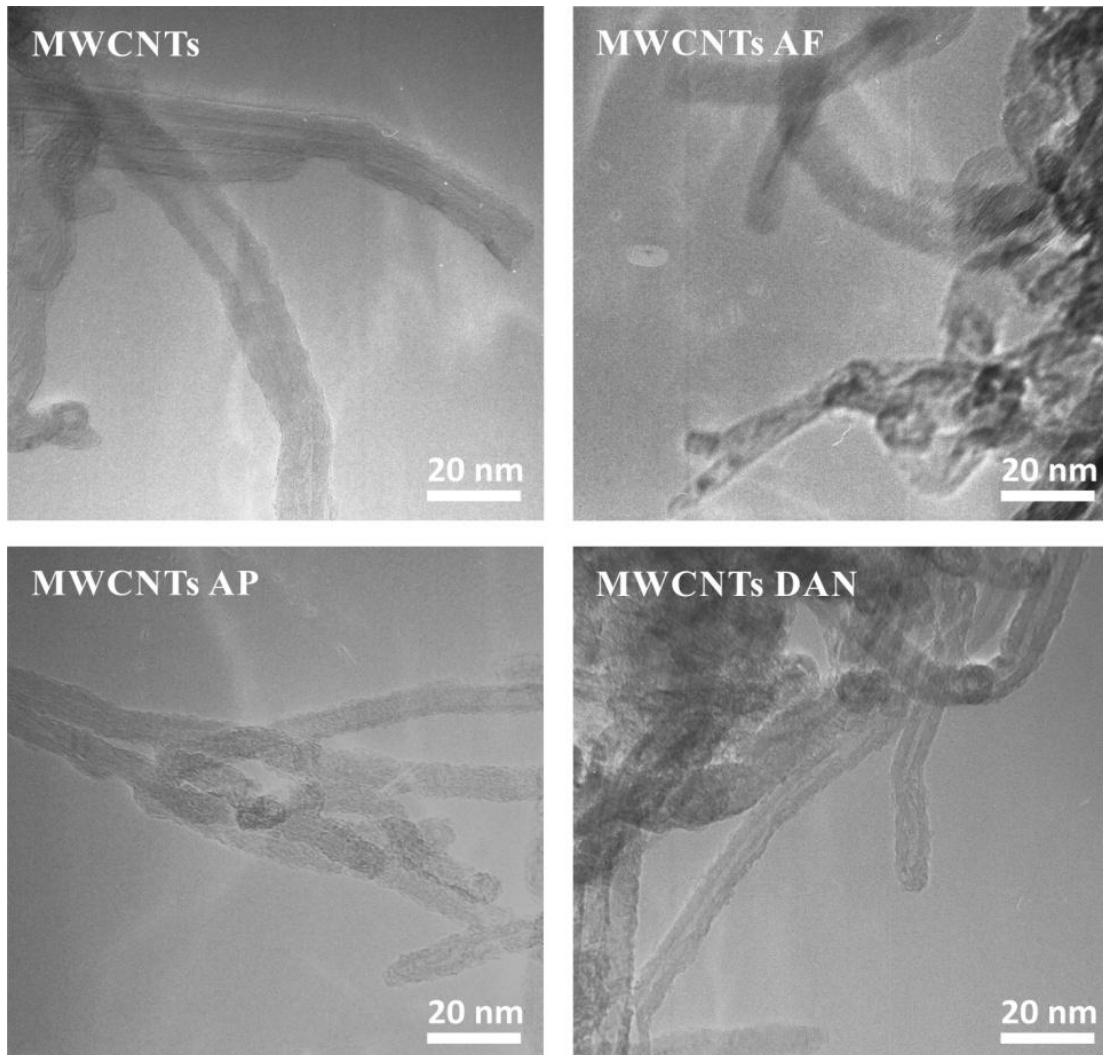


Fig. 4.3.- Micrografías TEM las muestras MWCNTs-amina sintetizadas y los MWCNTs prístinos

Esta capa de material amorfo posiblemente corresponde a moléculas de amina aromática enlazada a las paredes que ha sido dañada por la energía del haz de electrones que se utiliza para obtener la micrografía, indicando que después de la reacción en fase de gas, se logra formar el compuesto MWCNTs-amina respectivo y respaldando los resultados obtenidos mediante SEM y la prueba de solubilidad.

4.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para obtener mayor información acerca de la formación del compuesto MWCNTs-amina, se realizaron análisis espectroscópicos cuyos resultados se detallan a continuación.

En la Fig. 4.4 aparece el espectro FTIR obtenido para las muestras MWCNTs-amina y los MWCNTs prístinos. En ella son claras las diferencias que existen entre los espectros una vez que la funcionalización ha ocurrido. En primer lugar los MWCNTs sin tratar tienen una señal en 3435 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H ya sea debido a que los nanotubos de carbono adsorben agua del ambiente o bien, por la formación de grupos -OH después de los tratamientos de purificación para eliminar el catalizador metálico [91].

Por su parte, los espectros de las muestras funcionalizadas tienen mayor número de señales que debemos discutir. En primer lugar aparece una señal ancha entre $3423\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$ debida al estiramiento en el plano del enlace N-H. La señal en 3039 cm^{-1} , que resulta más evidente para la muestra MWCNTs AP, corresponde al estiramiento en el plano del enlace =C-H, mientras que las señales entre $2852\text{-}2957\text{ cm}^{-1}$ son vibraciones debidas al estiramiento del enlace C-H de carbonos sp^3 . La presencia del anillo aromático de la amina se confirma además por los sobretonos que aparecen entre $1636\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$, las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C entre $1440\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones en el plano de los enlaces C-H que se observan entre $1000\text{ y }1200\text{ cm}^{-1}$. Finalmente en la zona de la huella digital observamos vibraciones entre $750\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ que corresponden al flexión fuera del plano de los enlaces C-H [92-94]. La aparición de todas estas señales nos confirman la presencia de la amina aromática en las muestras funcionalizadas.

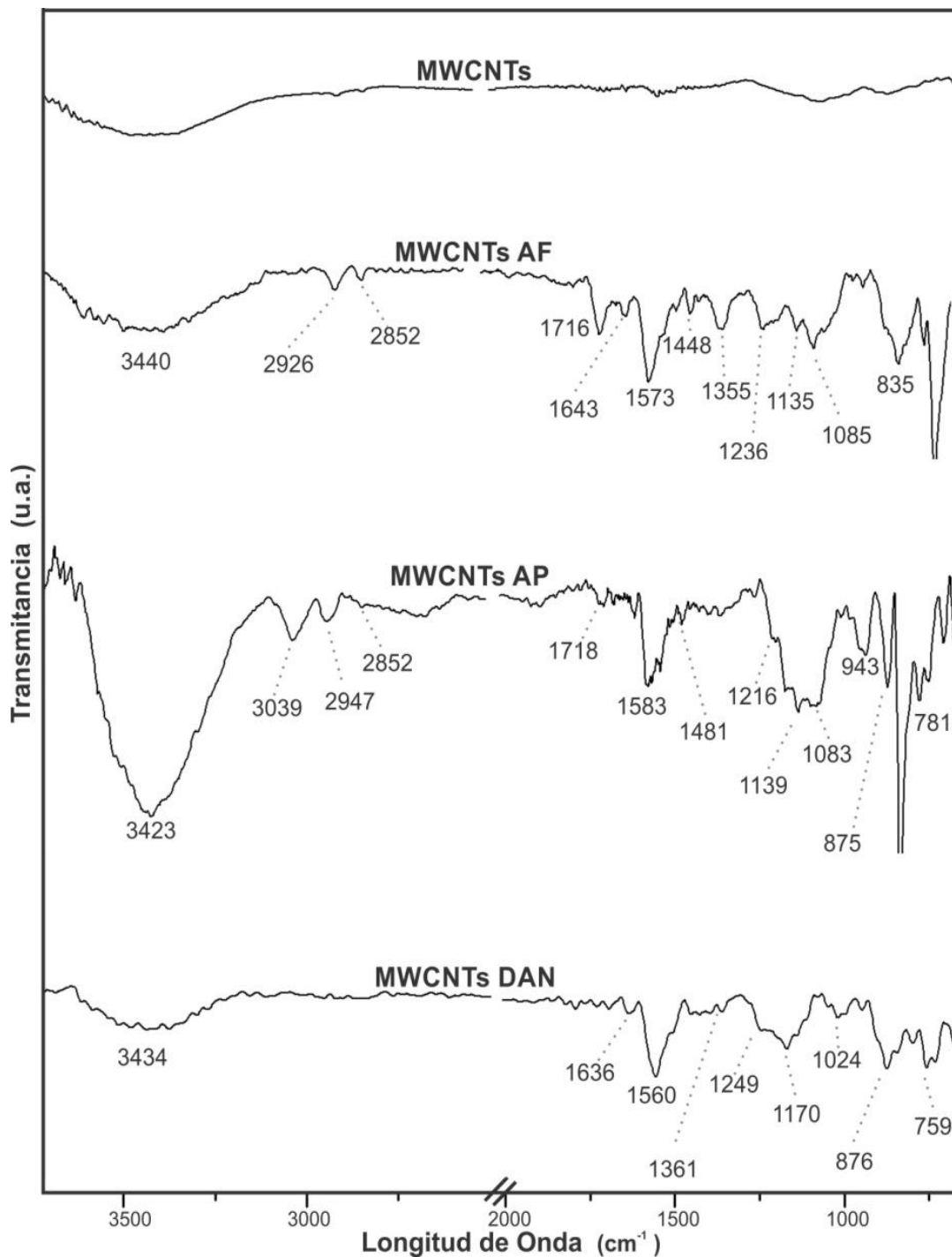


Fig. 4.4.- Espectro FTIR de las muestras MWCNTs-amina funcionalizadas mediante una reacción en fase de gas y los MWCNTs prístinos

Para profundizar en el estudio espectroscópico de los compuestos MWCNTs-amina resultantes, realizamos un estudio Raman, cuyo espectro resultante aparece la Fig. 4.5.

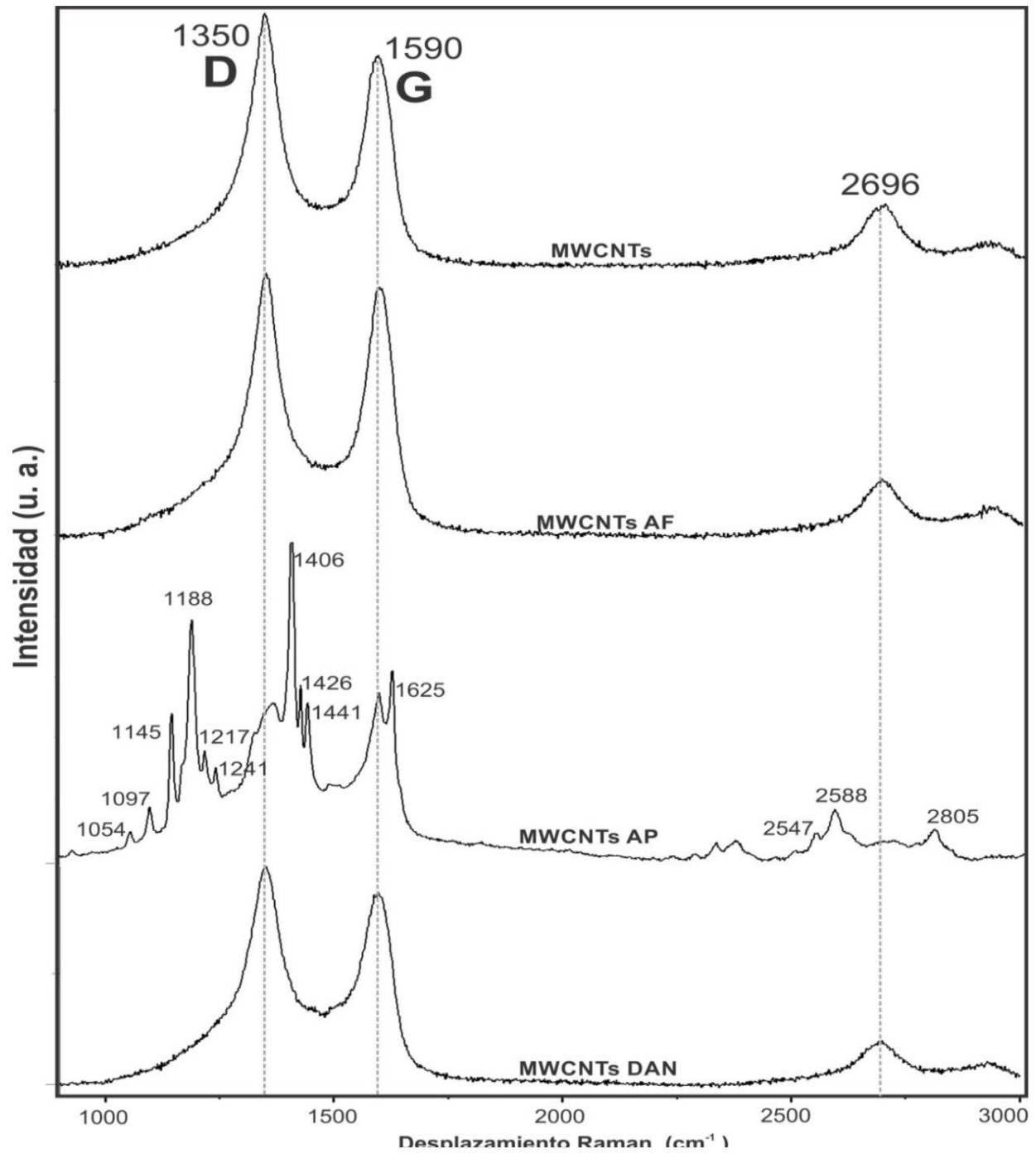


Fig. 4.5.- Espectro Raman de las muestras MWCNTs-amina funcionalizadas mediante una reacción en fase de gas y los MWCNTs prístino

Una inspección rápida de la Fig. 4.5 indica que para todas las muestras se obtiene el patrón Raman característico para los nanotubos de carbono. Para todos los casos observamos la señal G en 1590 cm^{-1} que corresponde a un momento de vibración tangencial que se vuelve activo cuando se acercan-alejan los átomos de carbono del nanotubo; la señal D alrededor de 1350 cm^{-1} que tiene su origen cuando se interrumpe la periodicidad de la red y finalmente el sobretono de la señal D, también identificado como 2D, que se ubica en 2696 cm^{-1} [52][95,96].

Respecto a las intensidad de las señales esperadas, notamos que la intensidad de la señal D es equiparable a la señal G lo que nos hace pensar que la densidad de defectos es elevada. El análisis de los índices I_d/I_g no muestra la tendencia reportada en otros trabajos, en donde después de la modificación covalente éste se incrementa. En nuestro caso los índices I_d/I_g no cambian de forma significativa respecto al valor observado en el prístino lo que se explica tomando en cuenta que la funcionalización ocurre en las paredes externas del nanotubo, reduciendo considerablemente la contribución de la funcionalización a un cambio observable en el índice I_d/I_g [97].

Aunque la frecuencia de aparición de las señales Raman en los compuestos MWCNTs-amina no cambian sustancialmente respecto del prístino, sobresalen señales adicionales en la muestra MWCNTs AP que aparecen en $1054 - 1441\text{ cm}^{-1}$ así como en $1625, 2547, 2588$ y 2805 cm^{-1} que tienen su origen en las vibraciones del anillo aromático de la molécula 1-aminopireno.

Los resultados hasta ahora discutidos respaldan la formación del nanohíbrido MWCNTs-amina una vez que se concluye con la reacción en fase de gas. Considerando la química de los MWCNTs, podemos pensar que la formación del enlace covalente tuvo lugar vía un ataque nucleofílico entre la amina y los sitios de defectos presentes en los MWCNTs de una forma similar al observado en el fullereno C_{60} [90, 96, 98].

4.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Con la finalidad de cuantificar la eficiencia de la reacción de funcionalización, se realizó un análisis TGA. Las curvas de descomposición para todas las muestras sintetizadas, así como para el prístino, aparecen en la Fig. 4.6. En el TGA no se observan pérdidas de peso a temperaturas inferiores a 180°C , corroborando nuevamente que el método de funcionalización en fase de gas aplicado, resulta efectivo para eliminar la amina sin reaccionar y que además las señales observadas en FTIR y Raman corresponden a moléculas enlazadas químicamente a los MWCNTs.

Para el prístino, la curva termogravimétrica muestra una disminución en peso que comienza en 420°C y que corresponde a la descomposición de los nanotubos de carbono. Cuando los MWCNTs se funcionalizan con aminas aromáticas esperamos observar una pérdidas de peso que comience alrededor de 200°C , asociada a la descomposición de la parte funcionalizada en la muestra MWCNTs-amina [99-101].

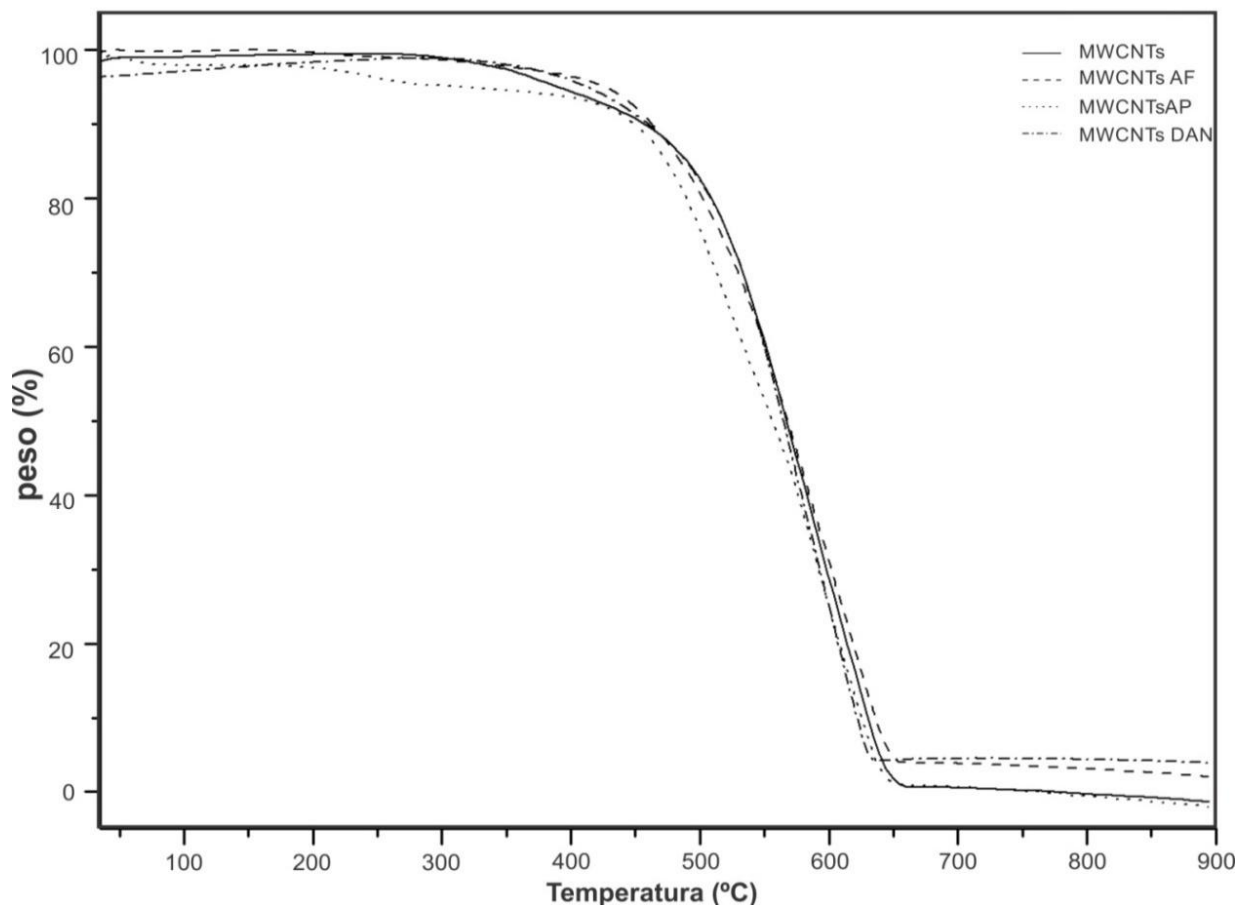


Fig. 4.6.- Termograma en aire de las muestras MWCNTs-amina y los MWCNTs prístinos

En la Fig.4.6 la pérdida de peso más evidente corresponde a la muestra MWCNTs AP en donde a partir de 240°C inicia la descomposición de la parte orgánica unida químicamente que representa entre 5-6% peso. En la muestra MWCNTs DAN la disminución en peso aparece en 220°C y corresponde al 2-3%; aunque se encuentra enmascarada en la Fig. 4.6, por el aumento en peso de la muestra cuando la molécula de DAN se oxida. La funcionalización menos efectiva resulta al emplear la amina AF, ya que la muestra MWCNTs AF no presenta una pérdida de peso considerable en el intervalo comprendido entre 200°C - 400°C en donde se descompone la molécula orgánica. Con estos resultados corroboramos que después de la reacción de funcionalización en fase de gas, se ha formado el material MWCNTs-amina como resultado de un ataque nucleofílico y que esta reacción resulta más efectiva utilizando las aminas AP y DAN.

4.5 ESPECTROSCOPIA FOTOLECTRÓNICA DE RAYOS-X

Con la finalidad de verificar que la naturaleza del enlace formado entre los MWCNTs y las aminas aromáticas es covalente, realizamos una prueba de espectroscopía XPS cuyos resultados aparecen en las Fig. 4.7. y 4.8

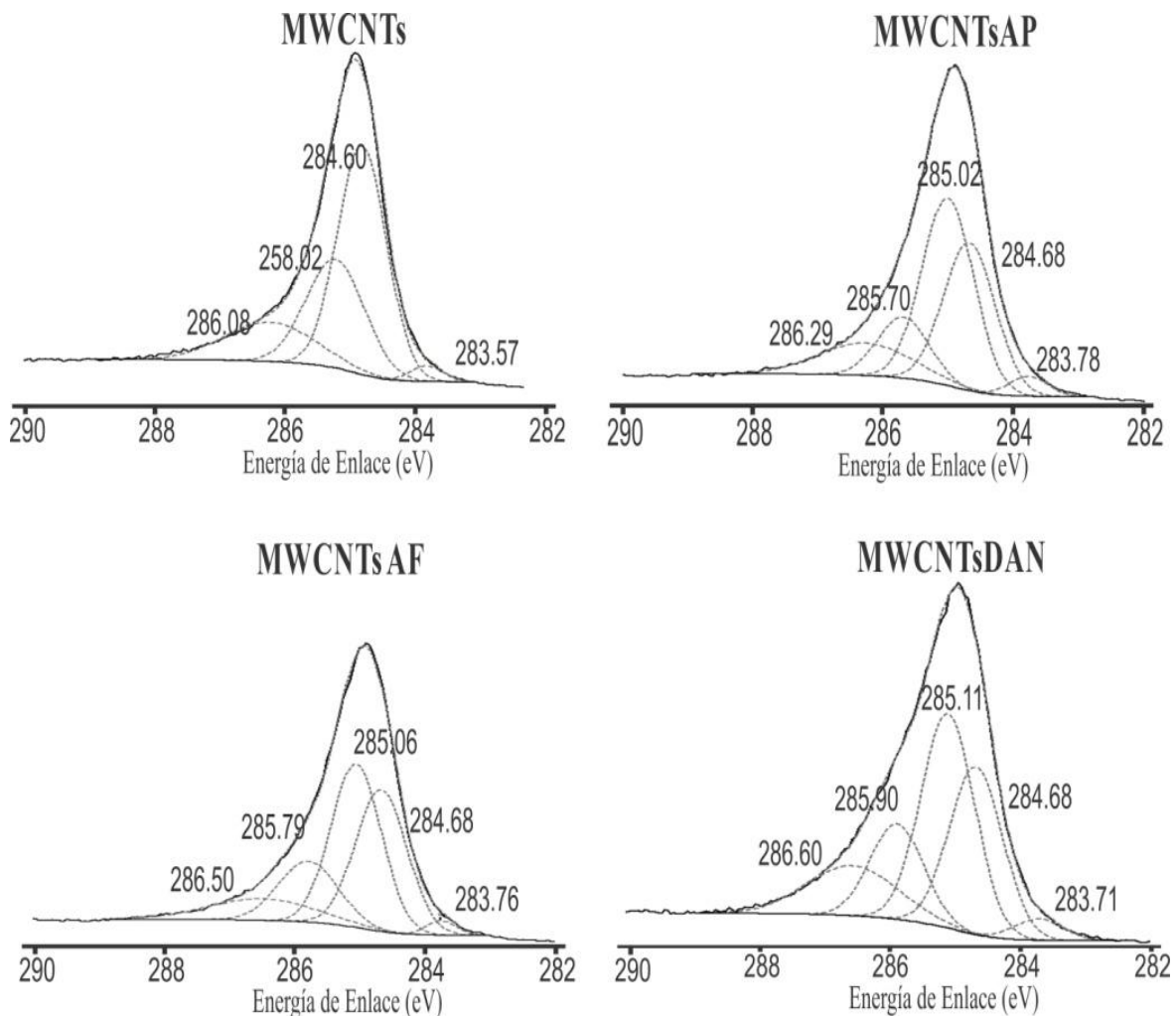


Fig. 4.7.- Espectro XPS correspondiente a la zona de C1s para los compuestos MWCNTs-amina y los MWCNTs prístinos

Los espectros obtenidos para todas las muestras presentan tres señales ubicadas en 285 eV, 530 eV y 710 eV que corresponden a las energías de C1s, O1s y Fe 2p respectivamente. Este último se encuentra presente ya que se emplea como catalizador de las síntesis de nanotubos de carbono [75] [102-104].

La deconvolución de la señal C1s da como resultado la imagen mostrada en la Fig. 4.7. Esta proporciona información valiosa acerca del entorno químico de cada muestra, lo que nos permite asociar las diferentes energías de enlace a la presencia de especies químicas importantes. Para el todas las muestras observamos dos señales presentes en 284.60 eV y 285.02 eV que corresponden a carbonos con hibridaciones sp^2 y sp^3 respectivamente. Hacia valores de energía mayor encontramos señales en 285.8 y 286.0 eV correspondientes a enlaces con especies más electronegativas como el C-O y/o C-N [77] [100, 102-106].

La presencia del enlace C-N observado en la Fig. 4.7 se confirma además con la aparición de señales en 399.25 eV, 398.98 eV y 399.26 eV que corresponden a un enlace N-C presente sólo en las muestras MWCNTs AF, MWCNTs AP y MWCNTs DAN una vez que concluye la reacción de funcionalización [74].

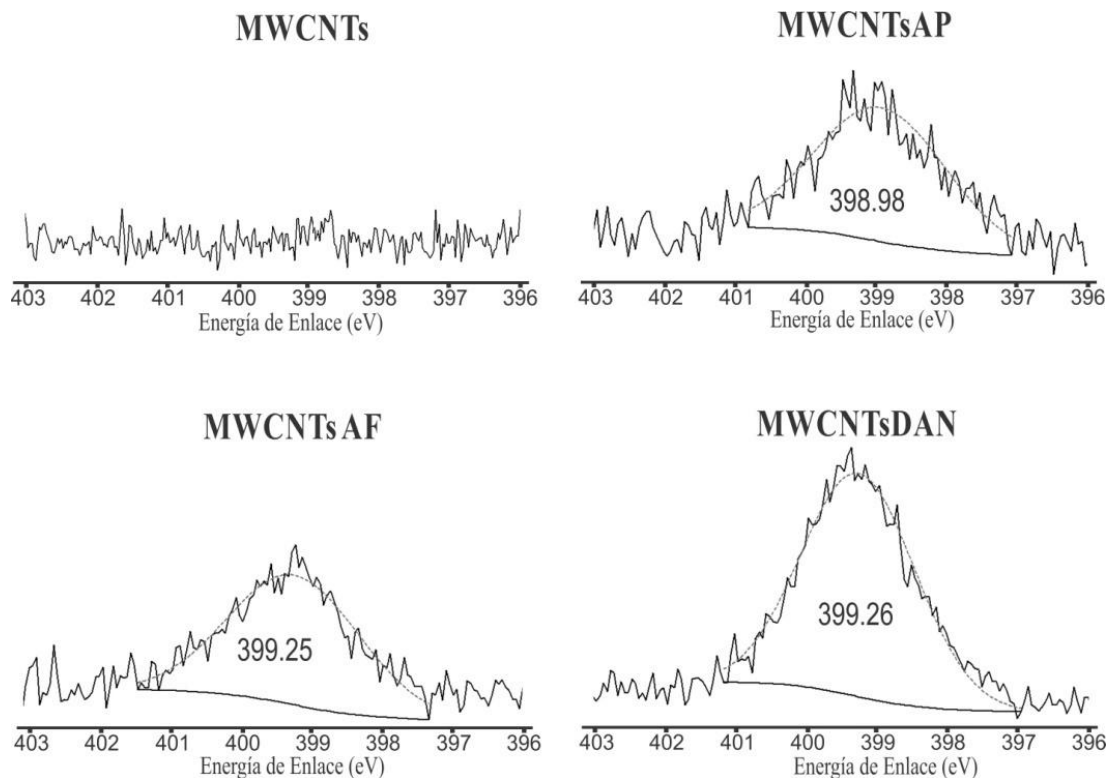


Fig. 4.8.- Espectro XPS correspondiente a la zona de N1s para los compuestos MWCNTs-amina y los MWCNTs prístinos

4.6 CONCLUSIONES PARCIALES

Verificamos que en al término de la reacción de funcionalización en fase de gas entre MWCNTs y aminas aromáticas se forma un enlace covalente entre ambas moléculas cuando se hacen reaccionar a 180°C. Aunque el mecanismo de reacción para el caso de los nanotubos de carbono aún no es claro, podemos pensar que la reacción procede gracias a la reactividad de los defectos presentes en los MWCNTs (tales como pentágonos hexágonos, heptágonos) que son los responsables de la curvatura observada en los extremos cerrados de los nanotubos, y que además pueden estar presentes en las paredes. El grado de funcionalización observado mediante TGA corresponde al 5-6% peso para MWCNTs AP y 2-3% para MWCNTs DAN. Las muestras MWCNTs-amina resultantes tienen diferente dispersabilidad con respecto a los MWCNTs prístinos en isopropanol.

Sabiendo que los MWCNTs poseen propiedades que los hacen objeto de mucho interés, se busca preparar un material a partir de ellos, para posteriormente funcionalizarlo. El estudio de las propiedades resultantes de este material conocido como *buckypaper* ó BP se detalla en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 5: BUCKYPAPER. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio sistemático de los compuestos C₆₀-amina y MWCNTs-amina nos permitió concluir que es posible funcionalizar nanomateriales de carbono en fase de gas, aprovechando su química particular.

La posibilidad de formar un enlace covalente entre las aminas seleccionadas y el fullereno C₆₀ resulta del ataque nucleofílico al sitio 6,6 presente en la unidad de piracileno del fullereno, cuya reactividad es debida a su estructura cerrada (curvatura) expresada numéricamente con el ángulo de piramidalización. Para el caso de los MWCNTs prístinos consideramos que el mecanismo de adición se lleva a cabo de una forma muy similar al observado en el fullereno C₆₀ ya que existen defectos intrínsecos en su estructura, tales como pentágonos, heptágonos y defectos Stone Wales responsables de la curvatura esférica de las terminaciones cerradas y torceduras de paredes, que los vuelven reactivos.

Buscando ampliar el campo de aplicación de los nanomateriales, preparamos un material a partir de MCWNTs oxidados que ofrece la ventaja de ser flexible y no requerir de un sustrato que lo soporte. El buckypaper (BP), es un material laminar que constituye una alternativa para estudiar y explotar las propiedades novedosas de los MWCNTs al tiempo que ofrece la ventaja de modificarse químicamente aplicando el protocolo de funcionalización en fase de gas previamente discutido, que es una alternativa hasta ahora no explorada.

5.1 OBSERVACIONES PRELIMINARES

La síntesis de BP requiere de MWCNTs individuales que mediante la aplicación de presión, formen redes de nanotubos entrelazados entre sí. Esto hace crucial la preparación de dispersiones estables [87-90]. Dado que la hidrofobicidad de los MWCNTs limita su dispersión en solventes polares, para la síntesis del BP recurrimos a un tratamiento adicional no considerado en el caso de las síntesis anteriores.

En la sección 2.2.1 se describe el proceso de oxidación al cual sometimos los MWCNTs, que tiene como finalidad la introducción de grupos funcionales oxigenados, en su mayoría COOH que reducen las fuertes interacciones de van der Waals entre nanotubos previniendo la formación de aglomerados y favoreciendo su dispersión en solventes polares como el agua [111-113]. Si la oxidación de los nanotubos se realiza a bajas temperaturas de calentamiento y tiempos cortos de exposición a los ácidos minerales, se reduce significativamente el riesgo de fragmentación de los nanotubos así como el daño a su estructura.

Para asegurar una mejor dispersión se utilizó un surfactante, que tiene la función de reducir las interacciones entre nanotubos. Esto es posible debido a la formación de enlaces no covalentes π - π entre el anillo bencénico del surfactante y las paredes de los nanotubos que permiten que la molécula anfifílica del surfactante oriente su parte hidrofílica hacia la fase acuosa, reduciendo la tensión interfacial nanotubo de carbono/agua y previniendo la formación de aglomerados de nanotubos [104].

Una vez aplicado el protocolo descrito en la sección 2.2.2, es posible obtener BP prístino flexible, en una sola pieza y que puede manipularse con mucha facilidad tal como se muestra en la Fig. 5.1. Para la funcionalización de éste nuevo material, se recurrió al protocolo descrito en la sección 2.3.

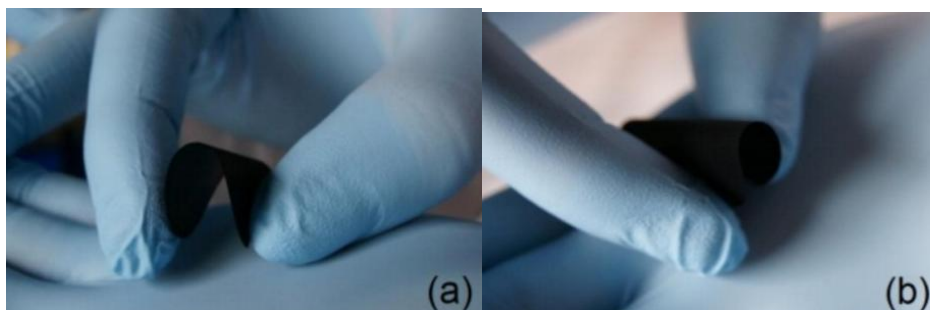


Fig. 5.1.- Buckypaper flexible sintetizado a partir de una disolución de MWCNTs-ox: a) se muestra la película doblada y b) muestra la misma película de BP completamente enrollada. Figura tomada de [115].

Con base en nuestras observaciones realizadas en las secciones precedentes, se decidió utilizar la amina aromática que ofrece mejores resultados, es decir, 1-amiopireno (AP) y además emplear una amina alifática como la octadecilamina (ODA) como comparación. Los resultados de la caracterización de los materiales híbridos resultantes los detallamos a continuación.

5.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

Una vez concluida la reacción en fase de gas, se realizó un análisis espectroscópico con la finalidad de comprobar que la amina se encuentra presente en las muestras resultantes. En la Fig. 5.2 aparece el espectro FTIR para BP AP y BP ODA con respecto al prístino BP.

Tal como se muestra en la Fig. 5.2, el espectro del BP prístino tiene señales de flexión fuera del plano de carbonos tipo sp^3 en 2849 y 2925 cm^{-1} , así como señales entre 1405-1514 cm^{-1} debidas a la vibración de estiramiento del enlace C=C que se encuentra presente en el esqueleto de los nanotubos de carbono. Adicionalmente observamos bandas de absorción en 1272, 1733 y 3100 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos oxigenados C-O-C; del grupo carboxílico C=O y del grupo OH que se forman como consecuencia del proceso de oxidación de los MWCNTs [111, 112].

Los espectros de las muestras BP-amina, por su parte, tienen cambios importantes con relación al material prístino. En primer lugar, la Fig. 5.2 muestra que después de la funcionalización aparece una señal ancha alrededor de 3400 cm^{-1} debida al estiramiento del enlace N-H. La presencia de la molécula orgánica una vez que concluye la reacción en fase de gas se corrobora además por las señales de absorción debidas a las vibraciones de la amina empleada en cada caso.

El espectro de la muestra BP AP está compuesto por señales definidas e intensas entre 700-850 cm^{-1} y 1050-1650 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de los enlaces sp^2 presentes en los anillos aromáticos del AP, así como vibraciones en 3041 cm^{-1} debidas al estiramiento del enlace C-H presente también en la molécula orgánica [71] [115-118]. Por su parte el espectro de BP ODA tiene señales en 2850 y 2921 cm^{-1} debidas a la vibración de estiramiento de la cadena alifática de carbono, que se confirma además mediante la aparición de una señal en 820 cm^{-1} atribuida al balanceo de los radicales octadecil fuera del plano [82] [92] [106-108].

El análisis FTIR también revela la formación de un grupo funcional que no se encuentra presente en las muestras de MWCNTs estudiadas en el capítulo 4: la amida. *Las señales amida I y amida II* se observan con claridad en la muestra BP ODA en 1641 cm^{-1} y 1569 cm^{-1} mismas que corresponden a las vibraciones del enlace amida C=O y N-H respectivamente [115, 116]. En las muestras BP AP éstas señales aparecen más pequeñas y sobremontadas en 1677 cm^{-1} y 1589 cm^{-1}

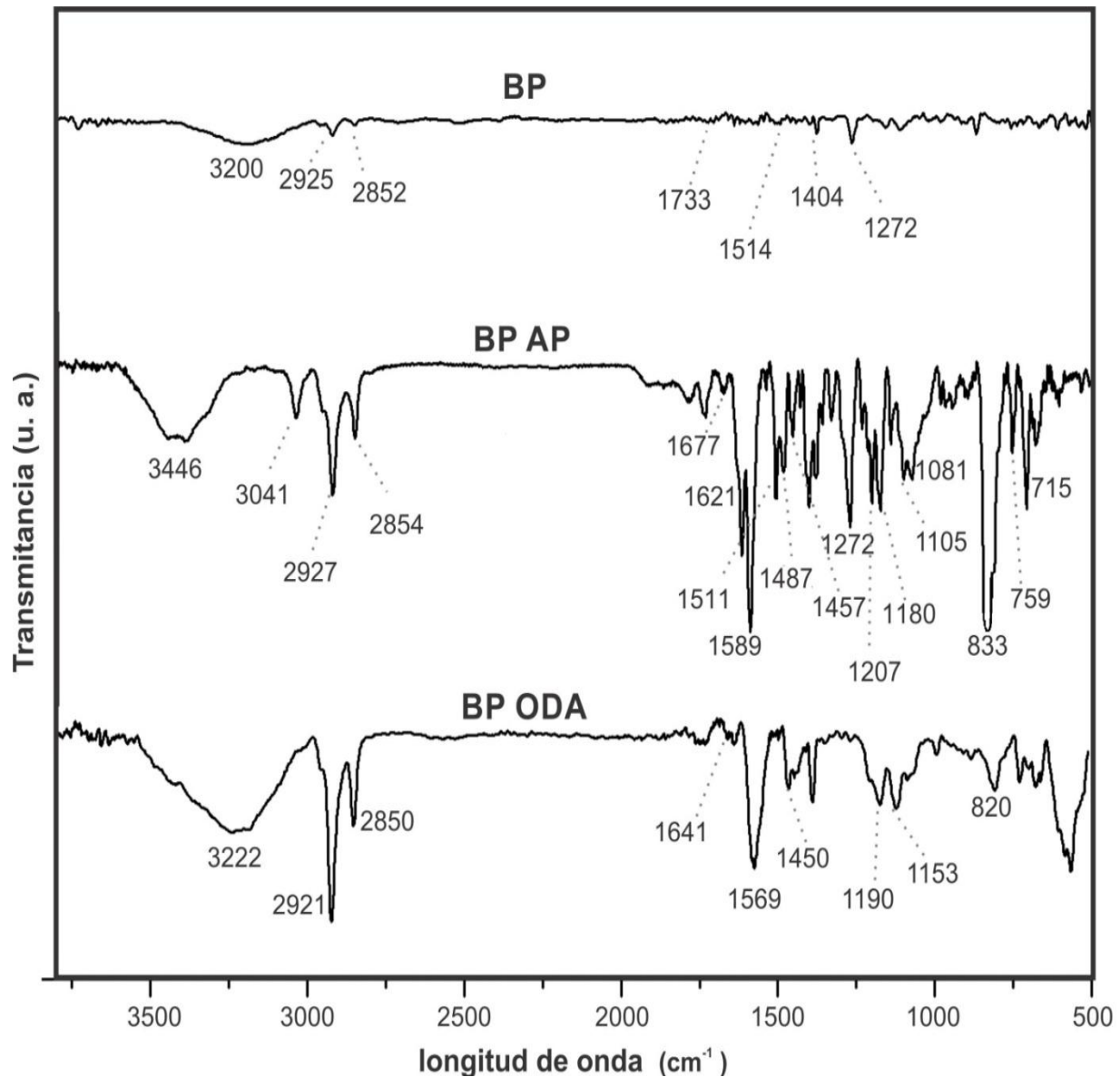


Fig. 5.2.- Espectro FTIR de las muestras BP AP y BP ODA así como del BP prístino.

Sabiendo que los nanotubos de carbono empleados para la síntesis de BP fueron oxidados, nos interesa conocer si dicho proceso tuvo un impacto importante en la estructura. Para ello realizamos un análisis Raman cuyo espectro aparece en la Fig. 5.3. Para todas las muestras se aprecian las tres señales esperadas para los MWCNTs: en 1350 cm^{-1} se observa la señal D, mientras que en 1587 cm^{-1} aparece la señal G y finalmente el sobretono de la señal D en 2696 cm^{-1} (2G).

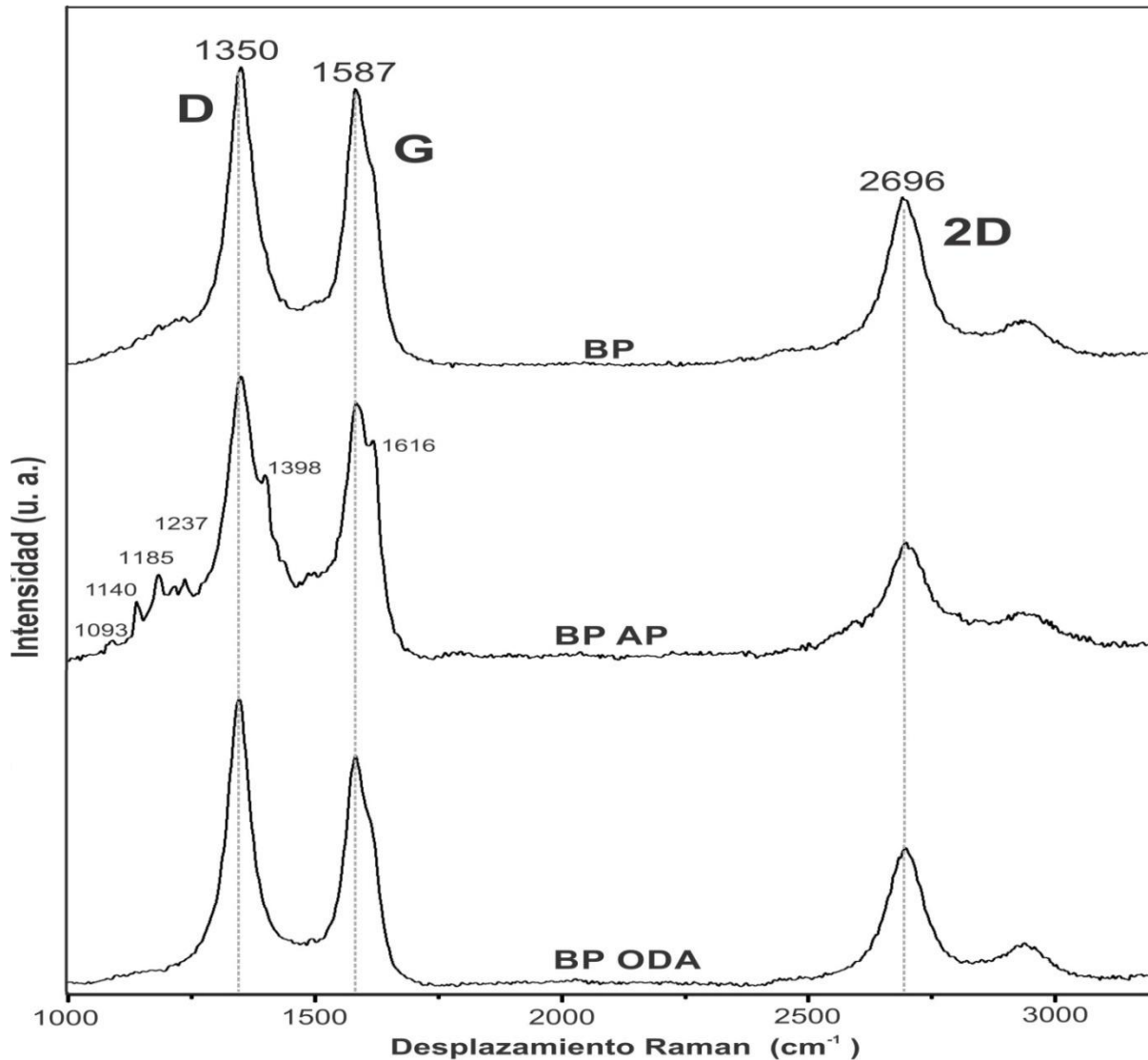


Fig. 5.3.- Espectro Raman de las muestras BP AP y BP ODA así como del BP prístino.

La presencia de estas señales indican que el tratamiento de oxidación no ha dañado de forma importante la estructura de los nanotubos de carbono, sin embargo, el incremento en la intensidad de la señal D sugiere que el BP está formado por MWCNTs con una alta densidad en defectos, producto de la formación de grupos oxigenados, mayormente grupos carboxílicos. Este resultado concuerda con el espectro FTIR obtenido para la muestra BP prístino (Fig. 5.2) en donde aparecen las vibraciones de grupos como OH, COOH, C=O [112].

Después de la funcionalización, los espectros no muestran desplazamientos importantes en la posición de las señales Raman esperadas. Aunque sobresale la aparición de señales adicionales en la muestra BP AP que son producto de la vibración de la molécula amina enlazada a los MWCNTs. Estas señales se observan en 1093, 1140, 1184, 1237, 1398 y 1616 cm^{-1} [71][91].

Un parámetro de utilidad para conocer los cambios que tuvieron las muestras una vez que éstas fueron funcionalizadas es el cociente de intensidades I_G / I_D . Este valor aparece calculado para cada muestra en la Tabla 5.1.

Tabla. 5.1.- Índices Raman de las muestras BP AP y BP ODA así como del BP prístino.

muestra	I_G / I_D
BP	0.73 ± 0.02
BP AP	0.66 ± 0.03
BP ODA	0.68 ± 0.02

El cociente de intensidades obtenido para los materiales BP-amina sintetizados muestra la tendencia esperada, es decir, disminuye después de la funcionalización aún cuando las variaciones en comparación con el prístino sean pequeñas [97] como lo muestra la Tabla 5.1.

El análisis espectroscópico de las muestras de BP funcionalizado confirma la presencia de la amina empleada una vez que concluye la reacción. Sin embargo, el análisis FTIR sugiere que la funcionalización, bajo estas condiciones produce una especie química nueva: la amida.

La amidación que se produce como resultado de la funcionalización de BP es una consecuencia del proceso al cual sometimos a los MWCNTs antes de preparar el material. Durante este proceso se formaron generalmente grupos COOH en las terminaciones abiertas y en las paredes exteriores de nanotubos, que al activarse térmicamente funcionan como centros electrófilos que en presencia de la amina forma un nuevo enlace vía un ataque nucleofílico. Esta reacción de adición tiene como resultado la formación de la amida correspondiente.

Como hemos visto, para el caso de la funcionalización del BP es necesario tomar en consideración la química de los grupos carboxílicos introducidos por el proceso de oxidación. Con la finalidad de obtener más información al respecto, sometimos a las muestras funcionalizadas a un análisis TGA-DTA, los resultados se discuten en la siguiente sección.

5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL

Sabiendo que el BP prístino se modifica químicamente mediante la reacción de fase de gas, resulta útil cuantificar el porcentaje de material que se ha funcionalizado y corroborar mediante el comportamiento térmico de los materiales BP-amina analizados, la formación del enlace covalente [118]. El espectro TGA de las muestras de BP prístino y BP funcionalizado, así como el perfil DTA para cada una de ellas aparece en la Fig. 5.4.

El termograma del material prístino indica que existen dos eventos importantes de pérdida de peso. El primero de ellos se presenta entre 243 - 435°C y el segundo entre 435 - 733°C. La primera pérdida de masa equivalente al 5% en peso, que se atribuye a la descomposición de los grupos oxigenados generados después del proceso de oxidación mientras que el segundo evento, en donde se pierde el 94% de la masa restante de la muestra corresponde la descomposición de los nanotubos de carbono [118].

El DTA del BP prístino confirma que a 344°C se alcanza un máximo exotérmico como resultado de la energía liberada cuando se descomponen los grupos oxigenados. Sin embargo, el segundo evento de pérdida de masa presenta dos picos exotérmicos muy cercanos en 635°C y 692°C. Esto indica que el buckypaper prístino está formado por átomos de carbono de diferentes tipos: los menos estables que son aquellos que se encuentran en los sitios oxidados y formando el esqueleto intrínseco del nanotubo (62.9% del total de la muestra) y aquellos más estables y que están formando las paredes ideales de los nanotubos (31.3% en peso de la muestra) [118-120].

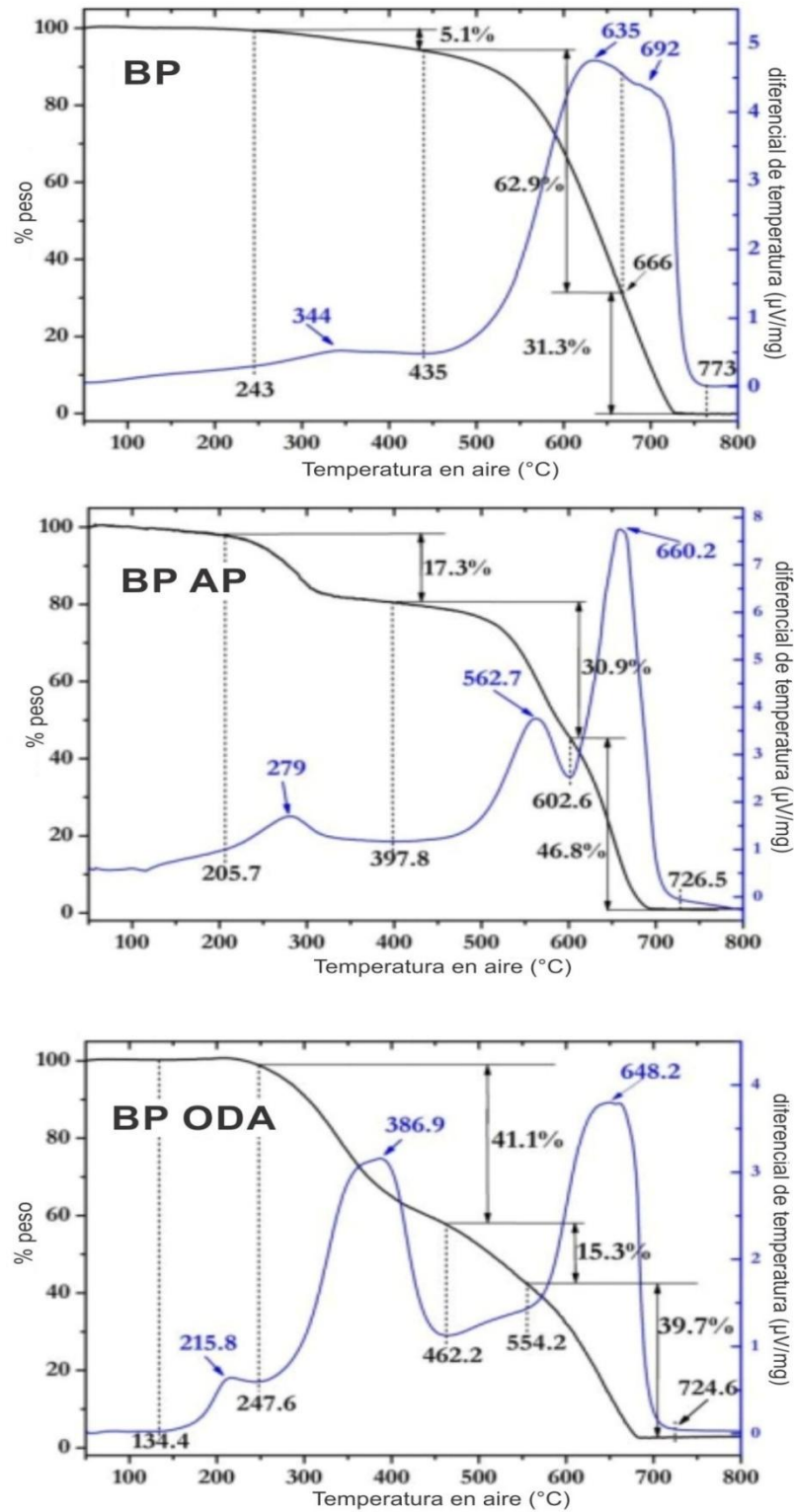


Fig. 5.4.- Perfiles TGA y DTA en aire de las muestras de BP funcionalizadas y BP prístino.

En el caso de las muestras funcionalizadas, la cantidad de eventos térmicos observados, así como su temperatura son diversos. La muestra BP AP tiene un patrón de descomposición característico para un material funcionalizado con una molécula orgánica que contiene anillos fusionados. La curva TGA indica que existen tres eventos en los que la muestra pierde peso. El primero de ellos entre 205 - 397°C, el segundo en 397 - 602°C y el tercero entre 602 - 726°C. El correspondiente espectro DTA indica que la primera pérdida representan el 17.3% y tiene un pico exotérmico en 279°C, lo cual corresponde a la oxidación de la amina AP que permanece físicamente adsorbida o en forma de sales de amonio. El segundo evento que representa el 30.9% y cuyo máximo exotérmico se ubica en 562°C, es debido a la descomposición de las capas de MWCNTs con amina enlazada covalentemente. Finalmente la tercera pérdida que representa el 46.8% y cuyo máximo exotérmico se ubica en 660.2°C corresponde a la descomposición de los nanotubos de carbono remanentes y que forman el BP. De la Fig. 5.4 se observa que al término de la reacción en fase de gas la cantidad de material funcionalizado corresponde al 30.9% empleando 1-aminopireno.

El termograma de la muestra BP ODA presenta tres eventos importantes de cambio de masa. El primero de ellos tiene un máximo exotérmico en 215.8°C y equivale a la amina que se encuentra adsorbida en la muestra. La siguiente pérdida de peso que se encuentra entre 247 - 462°C y cuyo máximo exotérmico aparece en 386.9°C, corresponde a la descomposición de aquellas capas de MWCNTs que tienen enlazada covalentemente la amina. Finalmente el máximo exotérmico observado en 648.2°C representa la descomposición del esqueleto remanente del BP formado por MWCNTs. El porcentaje de funcionalización en este caso equivale al 41.1% en peso.

5.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X

Con la finalidad de obtener mayor información acerca de la naturaleza química de los enlaces formados en las muestras BP AP y BP ODA, realizamos un análisis XPS cuyo espectro se muestra en la Fig. 5.5 y Fig. 5.6.

Para todas las muestras estudiadas, aparece una señal en el intervalo comprendido entre 283-294 eV correspondiente al C1s. La deconvolución de ésta banda permite identificar la presencia de diferentes grupos químicos en cada muestra (Fig. 5.5). Para todos los casos aparecen dos señales en 284.3 eV y 284.7 eV que corresponde a átomos de carbono con hibridaciones sp^2 y sp^3 respectivamente. Para el BP prístino aparecen además dos señales en 286 y 287 eV debidas a los enlaces C-O y C=O formados a partir del proceso de oxidación previo a la síntesis del BP [121-123].

Para las muestras funcionalizadas, podemos distinguir la presencia de enlaces con especies más electronegativas como C-O / C-N alrededor de 285.7 y 286.2 eV así como un nuevo enlace a energías mayores que aparece en 286.8 y 288 eV y que corresponde a la energía de vibración de O=C-N observado también en FTIR [71] [102-106].

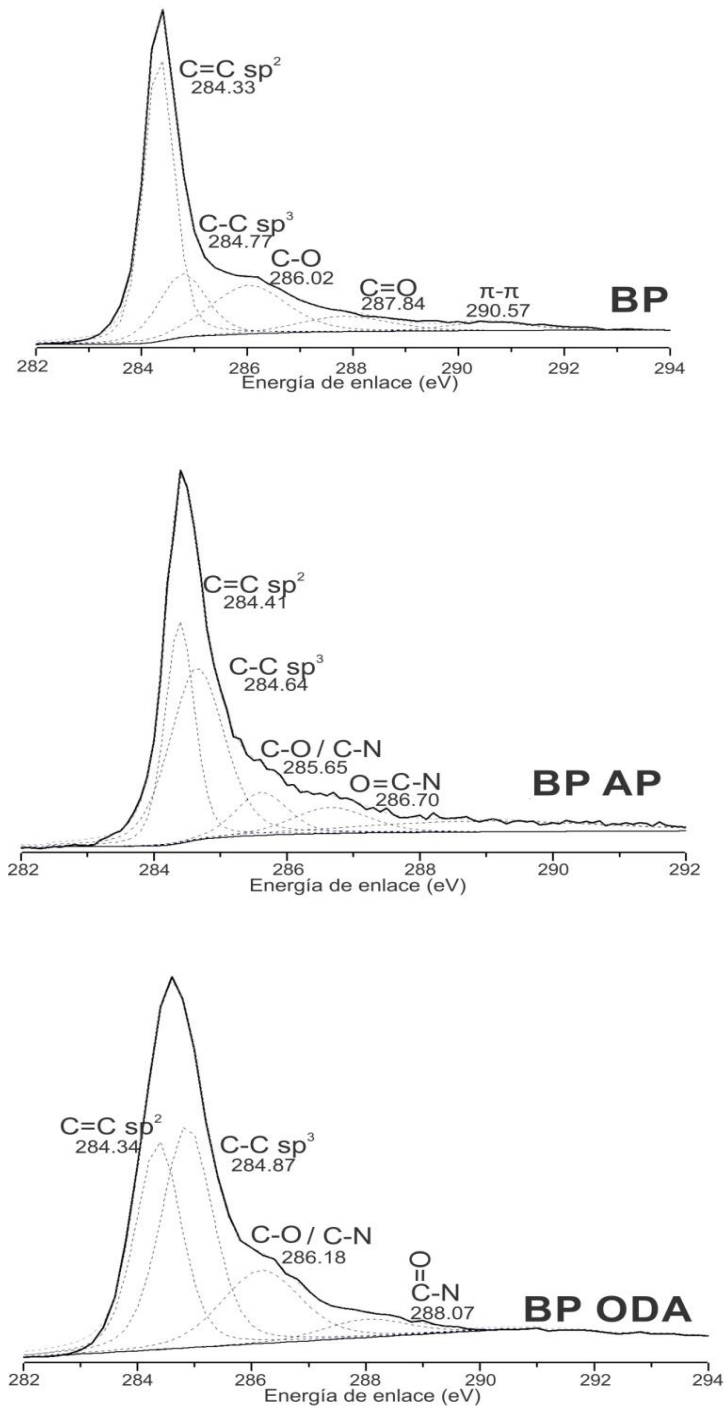


Fig. 5.5.- Espectros XPS de C1s para las muestras BP prístino las muestras de BP AP y BP ODA.

Finalmente y sólo para BP AP y BP ODA se observa una señal en 399.8 eV que es debida al enlace N-C (Fig. 5.6) [71] [124, 125], confirmando la formación de un enlace amida.

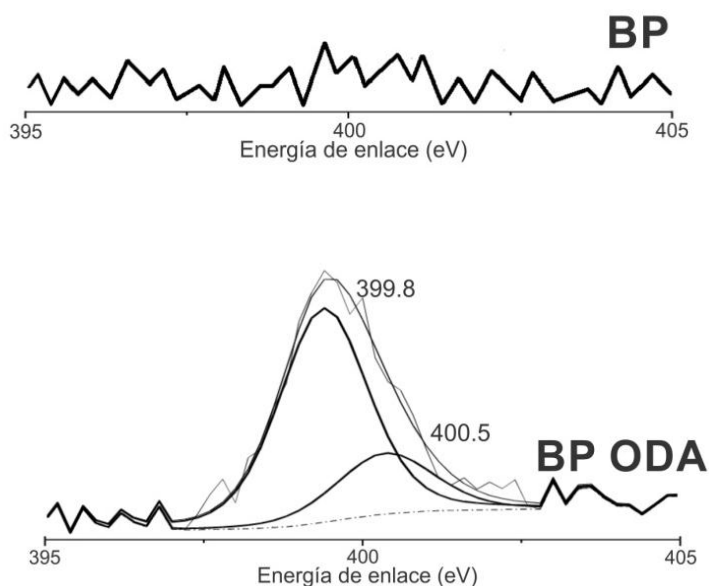


Fig. 5.6.- Espectros XPS de N1s para las muestras BP prístino las muestras de BP AP y BP ODA.

5.7 IDENTIFICACIÓN DE HETEROÁTOMOS

Un método alternativo para la identificación de centros que pueden ser susceptibles de una posterior modificación química (heteroátomos), es la formación de un enlace de coordinación con un metal, tal como el Cu^{2+} .

Sabiendo que en las muestras de BP funcionalizado están presentes grupos oxigenados -COOH, y amida o amina ($-\text{C}(=\text{O})\text{NH}$, $-\text{NH}_2$) es posible obtener evidencia de la modificación química del BP funcionalizado mediante la formación de un enlace de coordinación entre el Cu^{2+} y el grupo amino o amida presente en las muestras BP-amina aprovechado la afinidad que éstos grupos tienen frente a un metal como el cobre. Para ello, las muestras de BP prístino y los materiales BP-amina se sumergen en una solución acuosa

de CuCl_2 (1 mg/ml) por 15 minutos para posteriormente observarlas al SEM y cuantificar los elementos presentes. La Fig. 5.7 muestra la correspondiente imagen SEM de la muestra BP AP a diferentes magnificaciones y en la Fig. 5.8. aparecen los perfiles EDS.

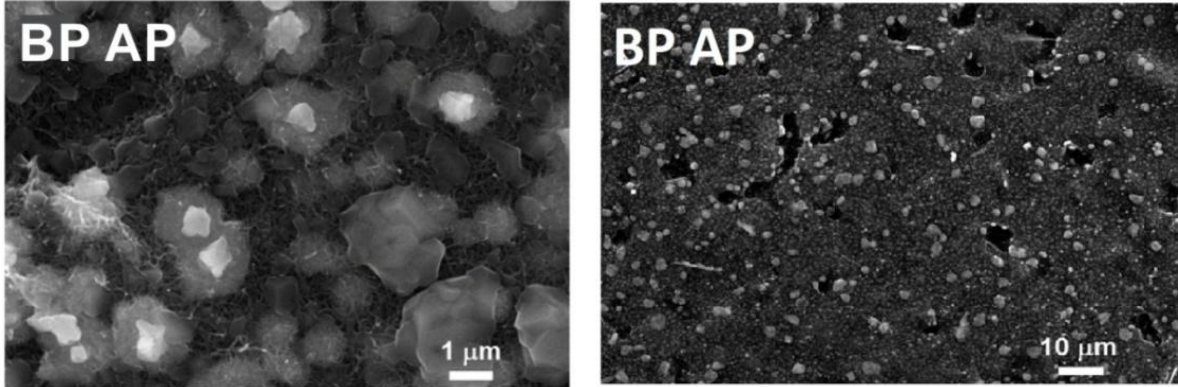


Fig. 5.7.- Imágenes de SEM para la muestra BP AP a diferentes magnificaciones después de ser sumergida en una solución de CuCl_2 .

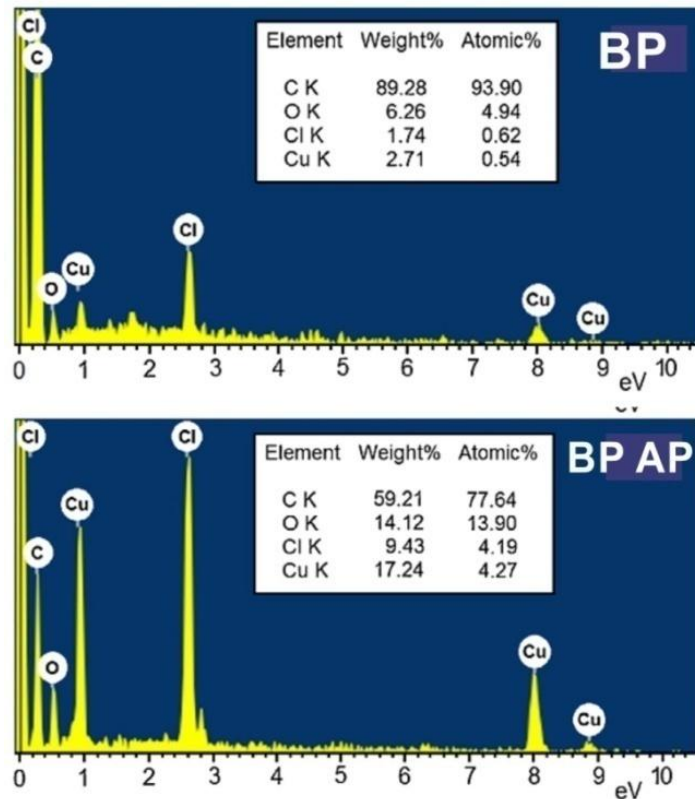


Fig. 5.8.- Perfiles EDS para BP prístino y BP AP

5.8 SOLUBILIDAD

Uno de los principales inconvenientes al trabajar con buckypaper es el comportamiento que presenta al ser introducido en un medio líquido. Sabiendo que después de la reacción de funcionalización se forma un enlace covalente, nos dispusimos a investigar cómo cambia la estabilidad mecánica de los materiales BP-amina en un disolvente polar. Para esta prueba se introdujo un pedazo de BP en un vial con agua y se llevó al baño ultrasónico durante 10 minutos, los resultados aparecen en la Fig. 5.9.



Fig. 5.9.- Prueba de solubilidad en agua para las muestras BP prístino y BP funcionalizado. La muestras permanecieron estables durante más 3 meses.

Como puede verse, el BP prístino se destruye liberando aglomerados de MWCNTs en el agua. Sin embargo, las muestras funcionalizadas a simple vista no se fragmentan. Esto sugiere que el nuevo enlace formado con la amina mejora la interacción entre nanotubos haciendo que estos se mantengan fuertemente unidos y confiriéndole estabilidad. Así mismo, las moléculas orgánicas que hemos introducido hacen que el BP funcionalizado tenga menor afinidad por medios altamente polares evitando que se "moje" y fragmente.

5.8 MORFOLOGÍA

5.8.1 Microscopía electrónica de transmisión

Con la finalidad de observar más detalladamente lo que ocurre en las paredes de los nanotubos una vez que se ha formado el enlace, los materiales BP-amina se observaron mediante TEM. La Fig. 5.10 muestra los resultados.

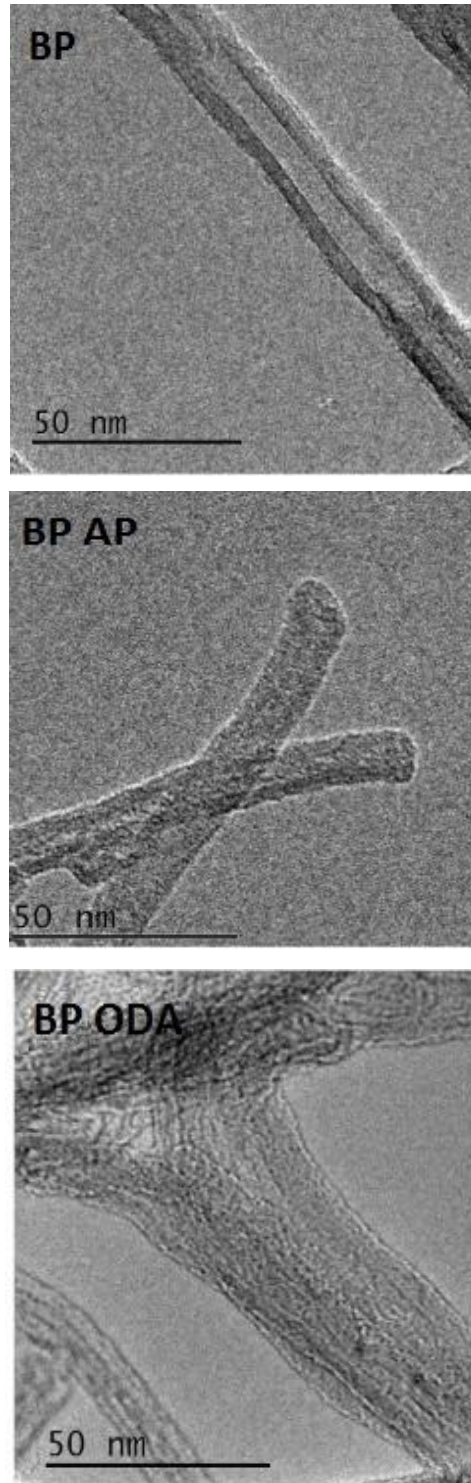


Fig. 5.10.- Imagen TEM de las muestras BP prístino (a), BP AP (b) y BP ODA (c)

De la Fig. 5.10 observamos que el BP prístino está formado por nanotubos de carbono cuyas paredes y cavidades internas pueden apreciarse con claridad pese a que es notable la presencia de algunos defectos de las paredes. Los nanotubos que forman las muestras BP AP y BP ODA parecen estar recubiertos por un material amorfo que dificulta la observación tanto de las paredes como de la cavidad interna. Este material tiene su origen como resultado de la degradación de la amina enlazada químicamente a las paredes de los MWCNT cuando el haz de electrones interactúa con la muestra.

5.8.2 Microscopía de iones He^+

Con la finalidad de hacer un análisis más detallado de la morfología de las muestras, éstas se analizaron mediante microscopía de iones He^+ (HeIM) que es una técnica similar al SEM en donde un haz de iones He^+ interactúa con la muestra. Ya que éstos tienen una longitud de onda de De Broglie 300 veces más pequeña que los electrones, el haz se puede focalizar en la muestra de forma más eficiente logrando que penetre más y exista un menor rezago en la adquisición de la señal en comparación con el SEM. Esto se traduce en una imagen con menor ruido, mejor contraste, mayor sensibilidad superficial y resolución [126].

En la Fig. 5.11 (a)-(d) se puede ver que el material prístino está compuesto por redes de nanotubos de carbono superpuestos, cuyo espesor y longitud son variables. La imagen nos permite apreciar que existe un espacio considerable entre MWCNTs vecinos. Analizando la sección transversal (Fig. 5.11 d) es posible confirmar la presencia de dicho espacio entre nanotubos al interior del material.

En la Fig. 5.11 (f) aparece la muestra BP AP. El primer cambio importante es que el espacio entre nanotubos ha disminuido y que éstos tienen en apariencia un grosor mayor. Estos cambios se atribuyen a una mejor interacción entre las capas de BP funcionalizado y los MWCNTs vecinos, reduciendo así los espacios. La muestra BP ODA que aparece en la Fig. 5.10 (i)-(l) tiene una morfología similar a la observada para la muestra BP AP, en donde los espacios entre nanotubos se han reducido y éstos tienen en apariencia un grosor mayor.

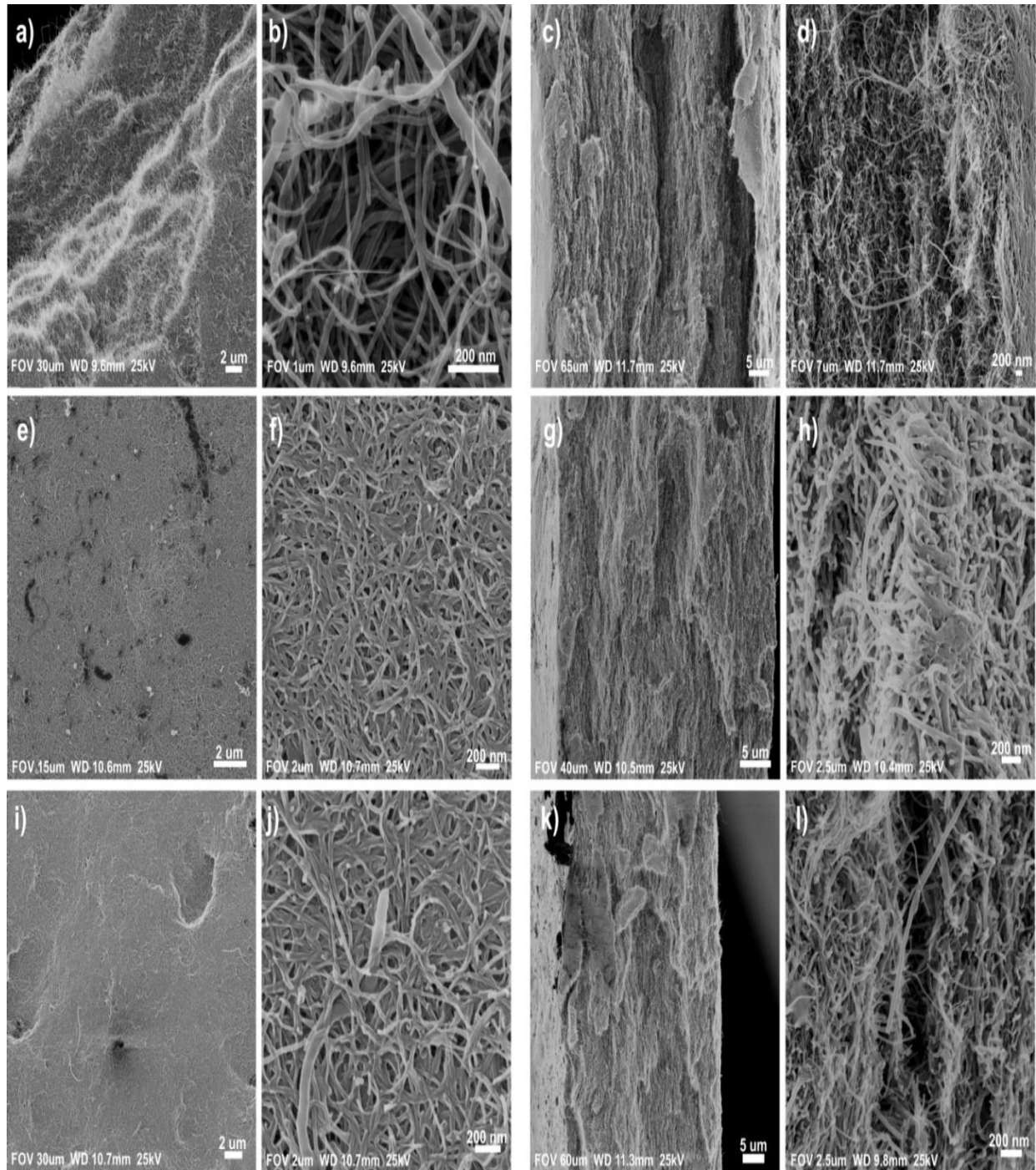


Fig. 5.11.- Imagen HeIM de la cara inferior de las muestras BP prístino (a-d), BP AP (e-h), y BP ODA (i-l) (m-p). Las dos primeras columnas muestran diferentes magnificaciones. La tercera y cuarta columna muestran las imágenes de la sección transversal.

5.8.3 Microscopía de fuerza atómica

Las muestras funcionalizadas también fueron investigadas mediante AFM que es una técnica poderosa cuando se requiere analizar la topografía de una superficie [127, 128].

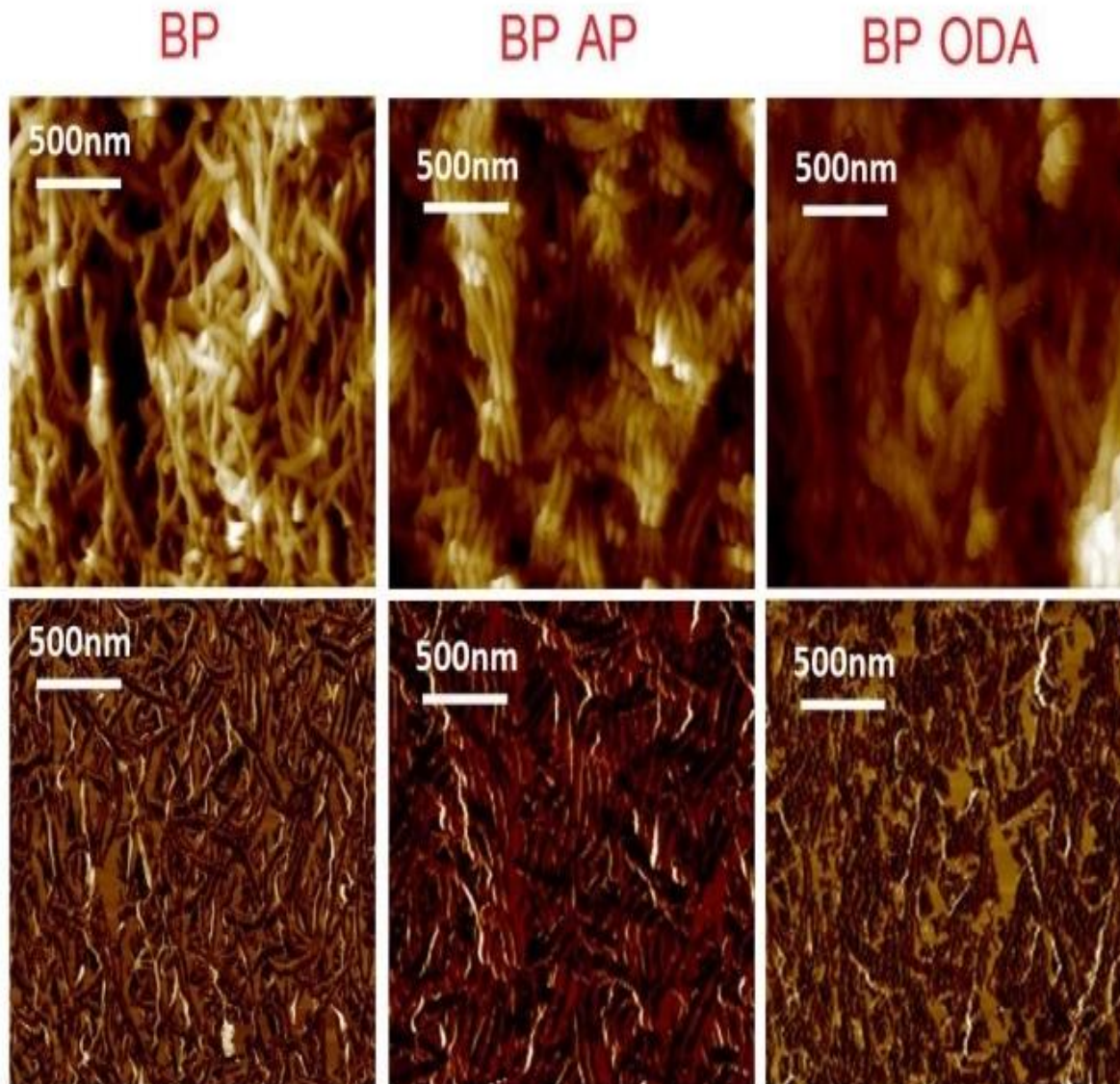


Fig. 5.12.- Imagen AFM de la cara inferior (en contacto con el filtro) para BP prístino, BP AP y BP ODA. Para cada una se muestra la Topografía 2D (parte superior) y la fase 2D (parte inferior).

La técnica AFM nos permite obtener una imagen tridimensional del BP funcionalizado. En la Fig. 5.12 aparecen los perfiles de topografía y fase para el material prístino donde se aprecian nanotubos entrelazados de forma caótica y con espacios entre ellos considerables. Para las muestras funcionalizadas la Fig. 5.12 se confirma que los nanotubos interactúan de forma más eficiente unos con otros, aproximándose más entre ellos y dándole a la red de BP cierto grado de ordenamiento. En especial, las muestras BP AP y BP ODA están formadas por nanotubos que parecen estar unidos pared con pared.

Para las muestras funcionalizadas, el diámetro de los nanotubos que forman el BP varía entre 15-60 nm lo que confirma lo observado en las imágenes HeIM (Fig. 5.11) así como TEM (Fig. 5.10) en donde se aprecian estructuras recubiertas y más gruesas. Este incremento en el espesor, tal como mencionamos, lo atribuimos a la presencia de amina aromática enlazada en las paredes de los nanotubos.

Las observaciones realizadas mediante TEM, HeIM y AFM nos permiten comprender mejor la estabilidad observada en medios acuosos que presenta el BP funcionalizado y atribuirlo a la formación de un enlace covalente con la amina que recubre los MWCNTs favoreciendo las interacciones entre éstos y evitando que sean "mojados", manteniendo la integridad del material cuando se encuentra sumergido en agua.

5.9 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE BP FUNCIONALIZADO EN COMPARACIÓN CON BP PRÍSTINO

Una vez que el BP funcionalizado fue analizado para corroborar la formación del enlace entre la amina y los MWCNTs que lo forman, nos dispusimos a estudiar el cambio en la conductividad eléctrica como producto de la modificación química mediante la técnica de funcionalización en fase de gas libre de disolvente, en una colaboración conjunta con alumnos que pertenecen a nuestro grupo investigación y con un equipo diseñado dentro del mismo [129, 130].

Para llevar a cabo estas mediciones, se diseñó y construyó un sistema de cuatro puntas que permitiera obtener para cada muestra las correspondientes curvas de voltaje (V) vs corriente eléctrica (I) empleando un equipo Keithley 2601 B Source Meter como voltímetro y fuente de corriente. Las muestras fueron cortadas en tiras de 22 mm de espesor (controlado mediante SEM) y a éstas se les aplicó una corriente comprendida entre -1 mA y 1 mA. Las curvas I-V resultantes aparecen en la Fig. 5.13.

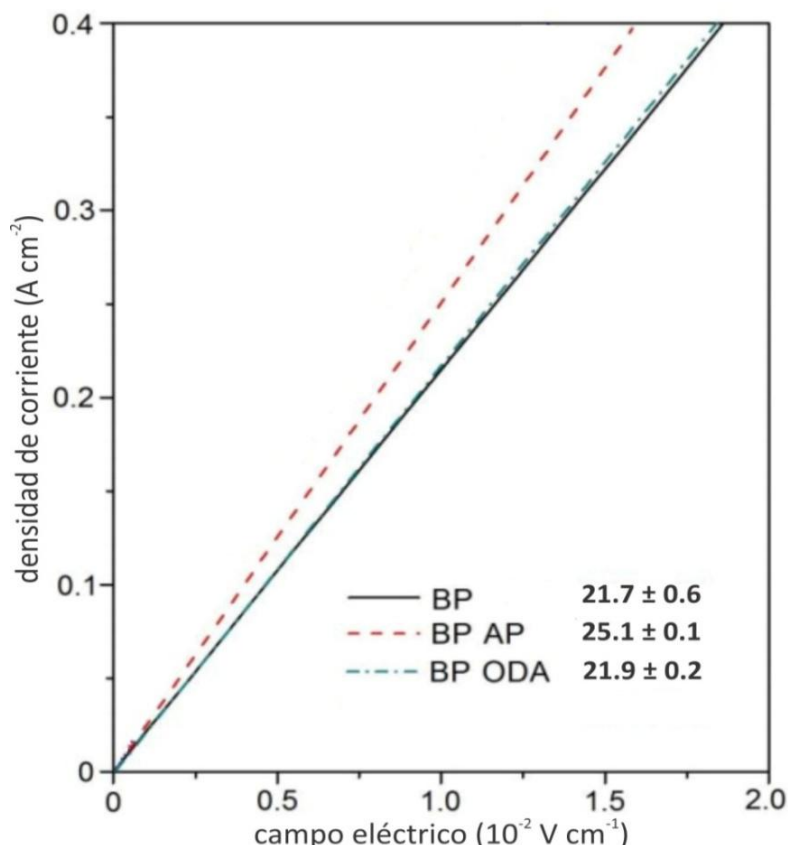


Fig. 5.13.- Gráfico I-V para las muestras de BP prístino y funcionalizado. Aparece además en $S\ cm^{-1}$ el valor de la conductividad (σ) obtenida de la pendiente.

De ésta imagen podemos apreciar que la conductividad del buckypaper presenta un comportamiento ohmico lo que contrasta con el comportamiento eléctrico de los nanotubos de carbono [131, 132] una vez que el BP prístino ha sido modificado. Sin embargo el BP es un material "en bulto" en donde el transporte electrónico se verá afectado tanto por la resistencia al contacto entre nanotubos cuando se encuentran formando la red desordenada del BP, como por el tipo de contacto que se establece entre ellos influenciado en las capas superficiales por los grupos amina enlazados covalentemente [133].

La pendiente del gráfico mostrado en la Fig. 5.13 será inversamente proporcional a la resistividad y directamente proporcional a la conductividad de cada muestra de BP. El valor de conductividad (σ) calculado a partir de la gráfica para el BP es de $21.7 \pm 0.6 \text{ S cm}^{-2}$. Por su parte observamos un ligero incremento en el caso de BP AP cuya conductividad alcanza un valor de 25.1 ± 0.1 . Para el caso de BP ODA la conductividad calculada es de $21.9 \pm 0.2 \text{ S cm}^{-2}$, un valor muy cercano al observado en el BP prístino [130]

Los valores obtenidos a partir de la Fig. 5.13 indican que la conductividad de las muestra funcionalizadas de BP no se ven modificados sustancialmente por la presencia de la amina [134]. Este comportamiento se explica debido a que la oxidación se produce en las paredes externas de las capas superficiales del BP y en consecuencia la amina enlazada covalentemente se encuentra principalmente en la superficie del material. Esto deja las paredes internas sin grupos químicos y con ello, la transferencia de electrones no se modifica sustancialmente, produciendo las variaciones pequeñas observadas en la conductividad de las muestras BP-amina en comparación con el prístino.

La tendencia observada al comparar sólo las muestras funcionalizadas, es debida a la estructura de las aminas empleadas: se observa un aumento en la conductividad al funcionalizar con una amina aromática como AP ya que las interacciones π - π entre la amina y los MWCNTs favorecen la transferencia de electrones. Si se emplea una amina alifática, que no contiene enlaces conjugados; la transferencia de electrones no se ve favorecida [135].

5.10 CONCLUSIONES PARCIALES

Es posible obtener un material elaborado a partir de redes de MWCNTs que se mantiene estable gracias a las fuerzas de van der Waals. Dado que el BP está formado por redes de MWCNTs, éste puede ser objeto de modificación química con aminas, mediante el protocolo de funcionalización en fase de gas libre de disolventes. El mecanismo de modificación química se basa en la reacción de amidación entre los grupos oxigenados formados durante el proceso de oxidación de los MWCNTs prístinos y los grupos aminas que se encuentran en las moléculas empleadas.

La cantidad de material funcionalizado obtenido al aplicar el protocolo de funcionalización en fase de gas corresponde al 30.9%, empleando 1-aminopireno y 41.1% empleando octadecilamina. La amina enlazada mejora la interacción entre nanotubos de carbono favoreciendo el acoplamiento entre vecinos. A consecuencia el BP funcionalizado tiene una mayor resistencia mecánica en agua y los MWCNTs que lo forman presentan un mayor espesor.

Los valores de conductividad obtenidos para las muestras funcionalizadas de BP no se ven modificados sustancialmente por la presencia de la amina enlazada covalentemente.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

El análisis sistemático de los productos de reacción obtenidos mediante funcionalización química en fase de gas libre de disolventes obtenidos al emplear MWCNTs y aminas, nos permite concluir que:

De la extrapolación de datos los analíticos obtenidos a partir del análisis de las muestras C₆₀-amina se determinó que la temperatura óptima de funcionalización en fase de gas de MWCNTs con aminas aromáticas oscila entre 150 -180°C. Así mismo se determinó que es posible aprovechar la química particular tanto de fulerenos C₆₀ como de MWCNTs para modificarlos químicamente aplicando el protocolo de funcionalización en fase de gas y fabricando materiales sin contaminación con otro tipo de reactivos, en especial disolventes orgánicos.

La formación de los compuestos C₆₀-amina en fase de gas es posible vía una adición nucleofílica en donde el grupo (-NH₂R) se une covalentemente al sitio 6,6 de la unidad de piracileno. Los compuestos C₆₀-amina resultantes son menos solubles en tolueno. Mediante LDI-TOF se detectaron moléculas de fullereno C₆₀ con hasta 5 aminas unidas covalentemente, sin embargo, los resultados obtenidos por TGA sugieren que la funcionalización es superficial, debido a que las moléculas de aminas aromáticas no son capaces de penetrar al bulto de las partículas cristalinas que forman el polvo C₆₀.

Para los MWCNTs, aunque el mecanismo es aún incierto, los resultados nos hacen pensar que es muy similar al observado en el C₆₀ y que en éste caso la adición ocurre en los sitios de defectos intrínsecos, tales como: pentágonos, heptágonos y defectos Stone Wales responsables de la curvatura esférica de las terminaciones cerradas y torceduras de paredes. El grado de funcionalización en éste caso es mayor, ya que se trata de un material poroso, de baja densidad y en el que solamente la capa externa de los nanotubos de pared múltiple (entre 8-15 del total) reaccionan con moléculas amina. La funcionalización covalente (aminación) de los MWCNTs prístinos con AF, AP y DAN produce cambios notorios en los espectros FTIR, XPS y Raman (para AP), y en la morfología resultante de acuerdo con las imágenes obtenidas por SEM y TEM. Las muestras MWCNTs-amina exhiben una solubilidad menor en isopropanol en comparación con los prístinos. El mayor grado de funcionalización se obtiene al emplear AP.

Se fabricó un material laminado a partir de MWCNTs oxidados, conocido como buckypaper, que se mantiene estable gracias a las fuerzas de van der Waals presentes entre éstos. Al aplicar el protocolo de funcionalización covalente en fase de gas a éste material macroscópico nanoestructurado, se obtiene buckypaper funcionalizado. En el material resultante las moléculas aminas se enlazan a los nanotubos a través de la formación del grupo amida. El porcentaje de funcionalización en fase de gas supera el 30% en peso, obteniendo los mejores resultados con BP ODA. Los materiales BP AP y BP ODA mostraron un aumento en la estabilidad mecánica en medios acuosos en comparación con el material prístino, manteniéndose estables durante meses incluso después de sonicarlos. Las mediciones de la conductividad demostraron que la funcionalización covalente en fase de gas de buckypaper prístino no altera sustancialmente sus propiedades eléctricas.

ANEXO I: PUBLICACIONES ARBITRADAS

Applied Surface Science 328 (2015) 45–62



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Solvent-free functionalization of fullerene C₆₀ and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines



Itzel J. Ramírez-Calera^a, Víctor Meza-Laguna^b, Taras Yu. Gromovoy^c,
Ma. Isabel Chávez-Uribe^d, Vladimir A. Basiuk^{b,*}, Elena V. Basiuk^{a,*}

^a Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C. U., 04510, México, D.F., Mexico

^b Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C. U., 04510 México, D.F., Mexico

^c O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of the Ukraine, Gen. Naumova 17, 03164 Kiev, Ukraine

^d Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C. U., 04510 México, D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2014
Received in revised form
19 November 2014
Accepted 22 November 2014
Available online 9 December 2014

Keywords:

Multi-walled carbon nanotubes
Pristine
Fullerene C₆₀
Amines
Functionalization
Solvent-free

ABSTRACT

We employed a direct one-step solvent-free covalent functionalization of solid fullerene C₆₀ and pristine multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with aromatic amines 1-aminopyrene (AP), 2-aminofluorene (AF) and 1,5-diaminonaphthalene (DAN). The reactions were carried out under moderate vacuum, in a wide temperature range of 180–250 °C, during relatively short time of about 2 h. To confirm successful amine attachment, a large number of analytical techniques were used (depending on the nanomaterial functionalized) such as Fourier transform infrared, Raman, X-ray photoelectron, ¹³C cross-polarization magic angle spinning NMR spectroscopy, thermogravimetric analysis, laser-desorption ionization time-of-flight mass spectrometry, temperature-programmed desorption with mass spectrometric detection, as well as scanning and transmission electron microscopy. The nucleophilic addition of the aromatic amines to C₆₀ molecule was studied theoretically by using density functional theory (PBE GGA functional with Grimme dispersion correction in conjunction with the DNP basis set). In the case of crystalline C₆₀, the solvent-free technique has a limited applicability due to poor diffusion of vaporous aromatic amines into the bulk. Nevertheless, the approach proposed allows for a facile preparation of aromatic amine-functionalized pristine MWCNTs without contamination with other chemical reagents, detergents and solvents, which is especially important for a vast variety of nanotube applications spanning from nanoelectronics to nanomedicine.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Chemical modification of carbon nanotubes (CNTs), including multi-walled CNTs (MWCNTs), broadens considerably the potential for developing new functional materials, structures, and devices, with interesting and promising applications in various fields. The modification of MWCNTs with covalently bound molecules was studied for more than one decade, using different chemical approaches (e.g., see review [1] and references cited therein). Amines are among the reagents which gained the greatest attention for covalent functionalization of all types of carbon nanomaterials. In the case of CNTs, the most convenient approach to introduce

covalently bonded amine moieties employs oxidized nanotubes with dominating carboxylic functionalities, on the one hand, and amines bearing long alkyl chains [1–4], on the other hand, where acid chloride-functionalized CNT intermediates are most commonly used for amide coupling with aliphatic amine molecules [1,5,6]. In a number of works [1,4,7–9], amide derivatization of CNTs with aromatic amines was carried out.

The functionalization strategy mentioned above (except for the thermally activated amidation proposed by us [3]) includes three essential steps. The first one is CNT oxidation with (usually) strong inorganic acids, followed by chemical activation (with thionyl chloride, carbodiimides, etc.) of COOH groups formed as a result of the oxidation treatment, and, finally, by amide coupling reaction. As a result of the very first oxidation step, the intrinsic quasi-infinite π-bond system of nanotube sidewalls is chemically attacked and partially disrupted, compromising most of the valuable electronic and mechanical properties of CNTs. All three chemical steps are

* Corresponding authors.

E-mail addresses: basiuk@nucleares.unam.mx (V.A. Basiuk), elbg1111@gmail.com (E.V. Basiuk).

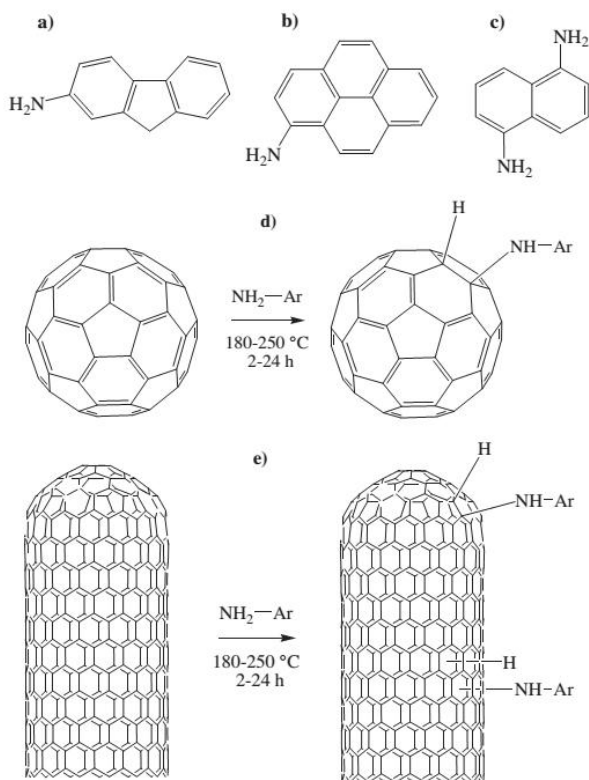


Fig. 1. Chemical structures of (a) 2-aminofluorene, (b) 1-aminopyrene and (c) and 1,5-diaminonaphthalene; (d) general scheme of the aromatic amine addition to pyracylene units of C₆₀; (e) suggested general scheme for the aromatic amine addition to defect sites of pristine MWCNTs. Ar = aryl.

performed in a liquid phase, which is usually an organic solvent medium for the second and third steps, thus requiring auxiliary operations such as ultrasonication, centrifugation, filtration, solvent evaporation, drying, etc. In turn, this implies an elevated cost due to the need for the corresponding equipment, as well as additional safety measures due to the toxicity of some reagents (e.g., thionyl chloride) and organic solvents. The last but not least is the generation of excessive chemical wastes.

Reaction routes that can provide a method for producing functionalized carbon nanomaterials in which the above-named disadvantages can be avoided are currently under development. The one-step solvent-free methodology for covalent amination of pristine MWCNTs proposed by us [10–14] relies upon the reactivity of nanotube closed caps and intrinsic sidewall defects (five-membered rings, as well as probably heptagons and other structural defects) toward nucleophilic amine addition, and thus is the most direct link between CNT and fullerene chemistry, unlike all previously designed amine functionalization techniques. The typical procedure requires no additional chemical activation, there is no need to use an organic solvent medium, and excess amine is spontaneously removed from the product under vacuum-and-heating reaction conditions. In principle, a vast variety of amines can be employed, with the condition of their sufficient thermal stability and volatility under reduced pressure. Our particular interest for the development of the solvent-free strategy is due to the fact that the tubular π -conjugated structure of pristine MWCNTs is chemically altered to a minimal degree, contrary to the traditional approach based on oxidized nanotube chemistry, and

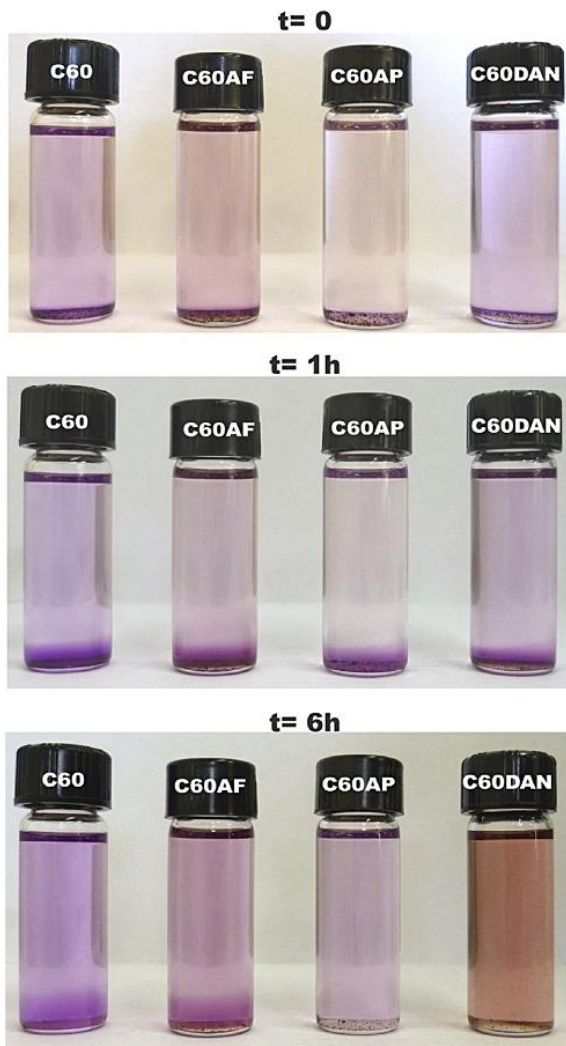


Fig. 2. Solubility test for pristine and functionalized C₆₀ in toluene at elapsed time of 1 and 6 h.

consequently, both mechanical and electronic properties of MWCNTs are maximally preserved. Furthermore, this technique helps to avoid contamination with auxiliary chemical reagents and organic solvents, which is crucial for biomedical applications. Also, it is difficult to overestimate economical considerations: in particular, that pristine MWCNTs are roughly 1–2 orders of magnitude cheaper than oxidized nanotubes and that many types of laboratory equipment are simply unnecessary (e.g., ultrasonic bath, centrifuge, filtration system and rotary evaporator). Finally, the entire solvent-free functionalization procedure is 1–2 orders of magnitude faster than the conventional liquid-phase functionalization.

The main goal of the present work is to systematically explore the possibility of using aromatic amines for the solvent-free gas-phase functionalization of pristine MWCNTs and to characterize the covalently modified nanotube materials obtained by means of a number of spectroscopic and microscopic techniques. As the representatives of aromatic amines, we employed 2-aminofluorene (AF), 1-aminopyrene (AP) and 1,5-diaminonaphthalene (DAN), whose structures are shown in Fig. 1a–c. MWCNTs, however, are

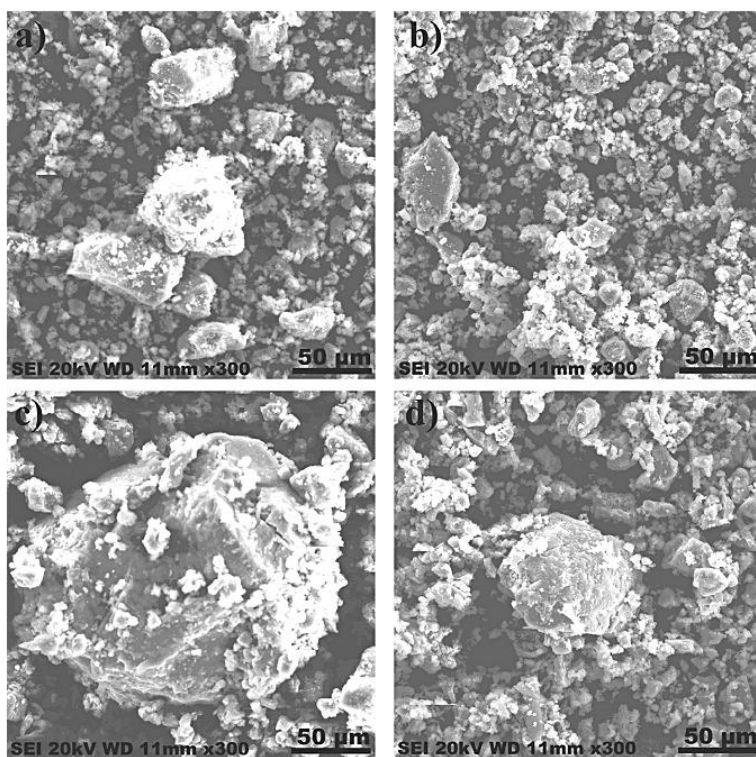


Fig. 3. Representative SEM images of pristine C_{60} (a), C_{60} -AF (b), C_{60} -AP (c) and C_{60} -DAN (d).

very 'difficult' objects for the studies of functionalization mechanisms by spectroscopic techniques, due to a general poor quality of the infrared, Raman and other spectra, which could be most informative to characterize covalent bonding. Therefore, we additionally appealed to the most appropriate model systems, which are aromatic amine-functionalized fullerene C_{60} derivatives, to confirm the nucleophilic chemical attachment of AF, AP and DAN to pentagonal ring-based defects of nanocarbons with positive curvature. As a whole, a vast variety of analytical techniques were used (depending on the nanomaterial functionalized) such as Fourier transform infrared (FTIR), Raman, X-ray photoelectron (XPS), ^{13}C cross-polarization magic angle spinning (CP-MAS) NMR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), laser desorption/ionization time-of-flight (LDI-TOF) mass spectrometry (MS), temperature-programmed desorption with MS detection (TPD-MS), as well as scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM, respectively). Besides that, the nucleophilic addition (with 1:1 stoichiometry) of the three aromatic amines to C_{60} molecule was studied theoretically by using density functional theory (DFT) calculations.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Pristine fullerene C_{60} powder from MER Corp. (99.5% purity) and short 'easily dispersible' pristine MWCNTs from CVD process (purity 95+ %, Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.) with lengths of 0.5–2 μm , outer and inner diameters of 10–20 and 5–10 nm, respectively, were used. The aromatic amines AP (m.p.

115–117 $^{\circ}\text{C}$), AF (m.p. 124–128 $^{\circ}\text{C}$) and DAN (m.p. 185–187 $^{\circ}\text{C}$) from Sigma-Aldrich, all sublime under vacuum at temperatures below 200 $^{\circ}\text{C}$. Isopropanol and toluene were employed for comparative solubility/dispersibility tests. All the chemicals and solvents were used as received from Sigma-Aldrich.

2.2. Solvent-free functionalization

For the covalent functionalization of carbon nanomaterials with aromatic amines, we used a minimalistic experimental setup very similar to the one described earlier [10–16]. The procedure was performed in a Pyrex glass reactor, in which fullerene or nanotube powder was placed together with the amine reagent at the 1:2 (amine: C_{60}) and 1:5 (MWCNTs:amine) w/w ratio. Before the reaction, the components mixed were degassed, when the reactor bottom containing amine and carbon material was heated with a heating mantle for 1 h at 120 $^{\circ}\text{C}$, with a constant evacuation at ca. 10^{-2} Torr. In order to estimate optimal reaction conditions for the functionalization, we tested the temperature range of 180–250 $^{\circ}\text{C}$, and the time span of 2–24 h. As a result, the reaction temperature of 180 $^{\circ}\text{C}$ with constant evacuation along with the reaction time of 2 h were found to be optimal parameters for obtaining a high degree of functionalization of MWCNTs with AP, AF and DAN in a short time. After the 2-h functionalization, the reactor can additionally be heated at 170–180 $^{\circ}\text{C}$ under vacuum for 1 h to be sure that the excess of amine was mostly eliminated (it is condensed above the reaction zone heated by the mantle). The functionalized samples obtained are denoted hereafter as C_{60} -AF, C_{60} -AP, C_{60} -DAN, MWCNTs-AF, MWCNTs-AP and MWCNTs-DAN.

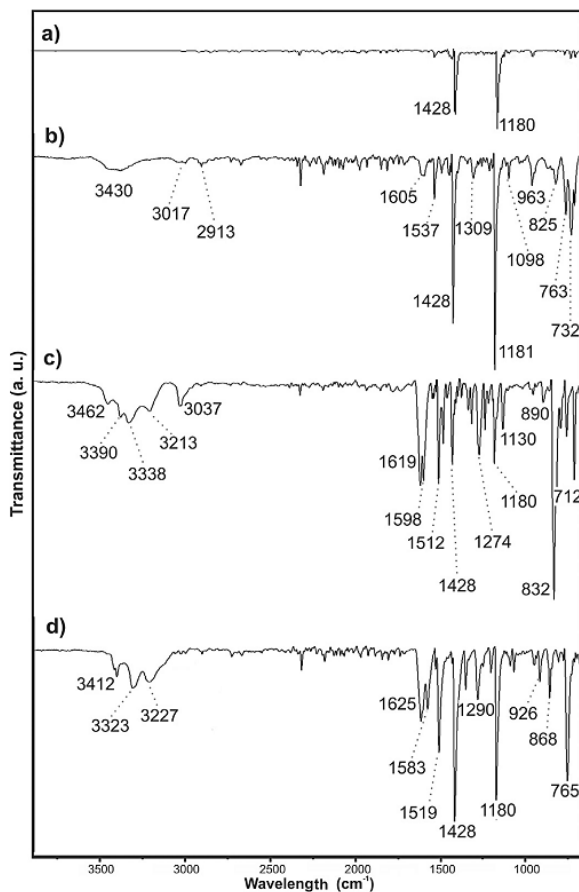


Fig. 4. ATR-FTIR spectra of pristine C₆₀ (a), C₆₀-AF (b), C₆₀-AP (c) and C₆₀-DAN (d).

2.3. Characterization

Infrared spectra measurements for MWCNT samples were performed using a Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet instrument, equipped with an Olympus BX52 microscope, under room temperature and atmospheric pressure. For fullerene samples, attenuated total reflection (ATR) FTIR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrophotometer with 4 scans, in a frequency range of 650–4000 cm⁻¹. Raman spectra were acquired by using Thermo Scientific DXR Raman microscope with a spectral resolution of 3 cm⁻¹ and a spatial resolution of 1 μm; the excitation at 532 nm and 50× objective were used, and other parameters were optimized for each sample to prevent their degradation.

¹³C CP-MAS NMR studies were performed on a Varian Unity 75 MHz instrument.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed using a UHV system of VG Microtech ESCA2000 Multilab, with an Al Kα X-ray source ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$), operated at 11.5 kV and 16 mA beam, and a CLAM4 MCD analyzer.

TGA curves were recorded on a SDT-Q600 analyzer from TA Instruments. The system was calibrated for mass with standard mass traceable to NIST.

For TEM observations, a JEOL 4000EX instrument was used, operating at 200 kV.

SEM characterization was carried out on a JEOL JSM-6510LV instrument operating at 20 kV.

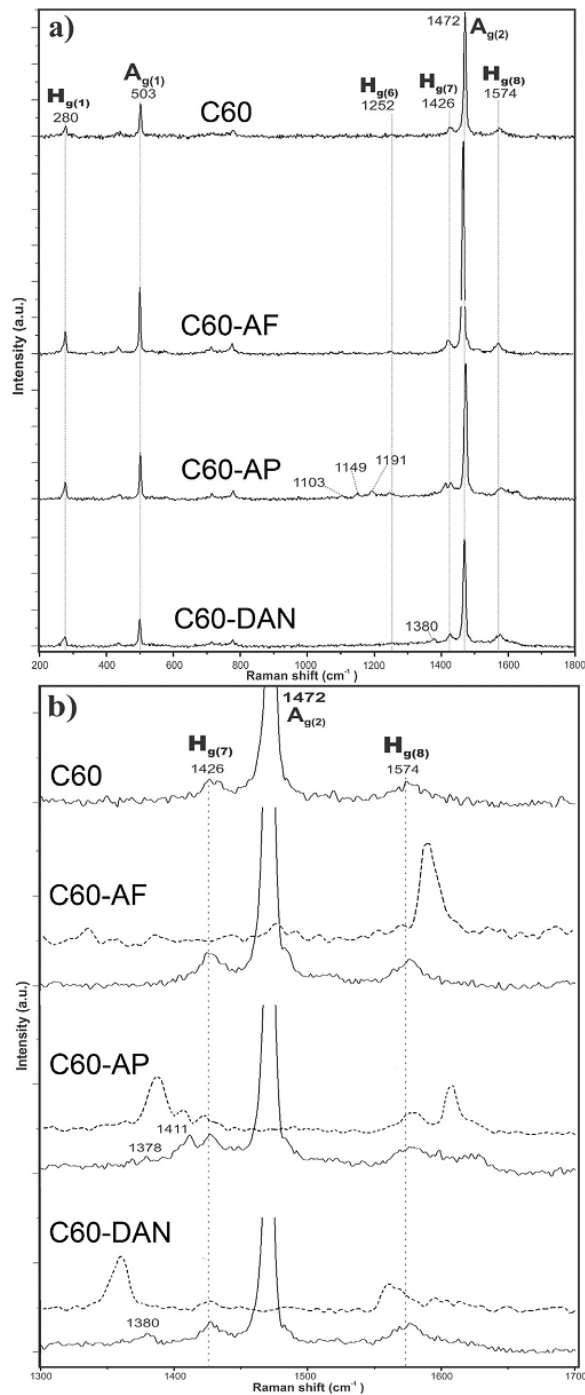


Fig. 5. Comparison of Raman spectra of pristine and functionalized C₆₀ samples: (a) general spectra; (b) expanded spectra in the characteristic region of 1300–1700 cm⁻¹ along with the spectra of neat aromatic amines (dashed lines).

For LDI-TOF mass spectrometry, the samples dispersed in methanol were deposited onto a standard steel target and dried under ambient conditions. The measurements were performed using an Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics instrument, equipped with a pulsed nitrogen laser of $\lambda = 337$ nm with a pulse width of 3 ns. Pulsed ion extraction was 10–170 ns.

TPD-MS measurements were carried out as was described earlier by us [3], for C_{60} samples of 2–3 mg, with a heating rate of $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. The system was based on a MX-7304A mass spectrometer (Sumy, Ukraine), operating in a mass range of 2–360 Da, with electron impact energy of 70 eV and sensitivity of 10^{-8} g.

2.4. Theoretical calculations

The DFT calculations were performed by using the numerical-based density-functional module DMol³ incorporated into the Materials Studio 6.0 software package from Accelrys Inc. [17–20]. The computational technique of choice was a general gradient approximation (GGA) functional PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof correlation [21]) with the Grimme's long-range dispersion correction [22] in conjunction with the double numerical basis set DNP [20], which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms as well as a polarization *p*-function added on all H atoms. This choice was made based on the results of our previous study [23], where we looked for the best calculation technique in the frame of DMol³ module for the description of interactions between polyaromatic ring systems with carbon nanoclusters (exemplified by the complex between *meso*-tetraphenylporphine and fullerene C_{60} [23]). All-electron core treatment, a global orbital cutoff of 3.7 Å and Fermi orbital occupancy (i.e., no thermal smearing) were used. Full geometry optimization of separate reagents, reaction complexes, transition states and nucleophilic addition products was performed by using the quality and convergence criteria set to 'fine'.

3. Results and discussion

3.1. Amine addition to solid C_{60}

First, we studied the products of solvent-free reaction of AF, AP and DAN with fullerene C_{60} powder. The nucleophilic addition of amines onto C_{60} molecule takes place across the 6,6 bonds of pyracylene units (Fig. 1d), as was confirmed by DFT calculations [24]. The solubility test in toluene is a simple way to see changes in the chemical structure of fullerene cage due to covalent functionalization, where the amine addition products exhibit different solubility, dissolution rate and coloration as compared to the ones for pristine C_{60} (Fig. 2). (The samples tested were not subjected to ultrasonication, contrary to MWCNT samples discussed below.) For example, the purplish coloration of C_{60} -DAN solution is very similar to that of pristine fullerene; however, after 6 h, it becomes distinctively brown. In the case of AF and AP, these changes are less pronounced.

In SEM images of all samples (Fig. 3), we observed large micrometer-sized particles, typical for crystalline fullerenes. The original morphology of pristine C_{60} powder (Fig. 3a) remains almost unchanged, except for the case of C_{60} -AP (Fig. 3c) showing notable aggregation. As a whole, one can suggest that the gas-phase reaction with aromatic amines under the selected conditions is mainly superficial, where amine reagents are unable to fully penetrate into the bulk of C_{60} crystals. (This factor is not an obstacle in the case of functionalization of CNTs, which are low-density highly-porous materials.)

At the same time, bright manifestations of the fullerene reaction with aromatic amines can be found in ATR-IR spectra (Fig. 4).

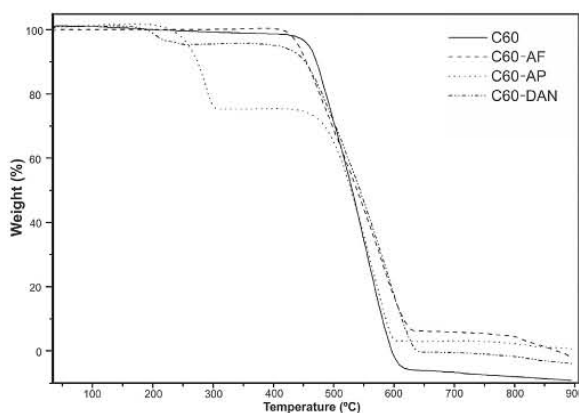


Fig. 6. TGA curves for pristine and functionalized C_{60} samples.

All of them show two most intense characteristic bands of C_{60} molecule at about 1180 and 1428 cm^{-1} . In addition, a number of sharp and/or broad absorption features are observed in the amine-functionalized samples due to the introduction of new chemical moieties and bonds into fullerene, in particular: in the regions of 3200–3470 (N–H stretching), 3000–3100 (aromatic C–H stretching), 1500–1620 (C=C stretching in the aromatic rings), 1270–1310 (C–N stretching), as well as 1000–1250 (C–H in-plane bending) and 675–900 cm^{-1} (out-of-plane C–H bending) characteristic of the aromatic substitution pattern ([24–26] and references therein).

The Raman spectra presented in Fig. 5 are typical for fullerenes and all show two prominent characteristic bands at 503 and 1472 cm^{-1} , corresponding to radial breathing mode $A_{g(1)}$ and tangential stretching mode $A_{g(2)}$, respectively ([27–29] and references therein), without any evident frequency shift. The appearance of new bands at about 1380 cm^{-1} for C_{60} -AP and C_{60} -DAN, as well as a group of bands at 1100–1200 cm^{-1} for C_{60} -AP apparently originate from the appearance of C atoms with sp^3 hybridization [30–32] as a result of nucleophilic addition of amines onto C=C bonds of C_{60} molecule. The fivefold degenerate modes $H_{g(7)}$ and $H_{g(8)}$, found around 1426 and 1574 cm^{-1} for crystalline C_{60} , appear notably broadened for C_{60} -AP: this can be explained by reduced symmetry of functionalized C_{60} compared to pristine C_{60} as a result of AP attachment. Similar results were described by Chamberlain et al. [28] for a series of fullerenes functionalized with conformationally rigid polyaromatic groups. In the case of C_{60} -AF and C_{60} -DAN, these changes are not evident. As a whole, the results of Raman spectroscopic measurements make us conclude that the reactivity of aromatic amines employed toward C_{60} powder is different. It is higher for AP and DAN as compared to AF, which can be explained by the presence of two reactive amino groups in each DAN molecule, and a presence of four aromatic rings in AP molecule, enhancing its interaction with π -electron system of C_{60} .

The results of TGA analysis (Fig. 6) support the above conclusion. Pristine C_{60} exhibits only one steep and uniform weight loss after 460°C. C_{60} -DAN and C_{60} -AP first show a slight weight gain up to about 200 and 250°C, respectively, associated with likely oxidation of the aromatic molecules. None of the amine-treated samples exhibits a weight loss due to elimination of physisorbed amine, which would be observed at the temperatures below 200°C. Then, TGA curves corresponding to C_{60} -DAN and C_{60} -AP have a weight loss after 200 and 250°C of 5 and 25%, respectively, due to the elimination of organic moieties covalently attached to C_{60} cage. The second steep weight loss for these samples is observed after 430 (C_{60} -DAN) and 470°C (C_{60} -AP), when thermal decomposition of the fullerene cage takes place. C_{60} -AF exhibited only one step of

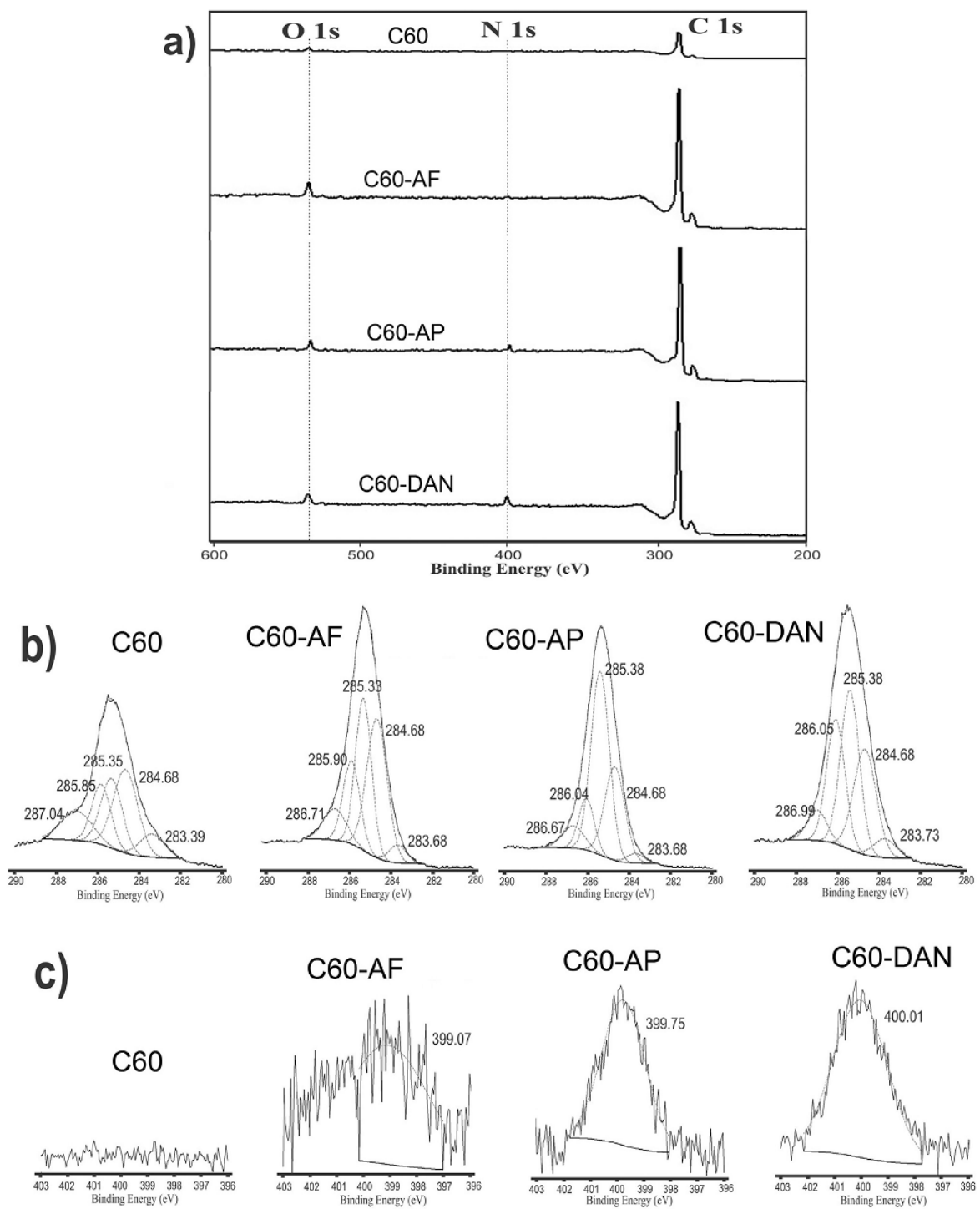


Fig. 7. X-ray photoemission spectra of pristine and functionalized C₆₀ samples: (a) general views; (b) C 1s core-level region; (c) N 1s core-level region.

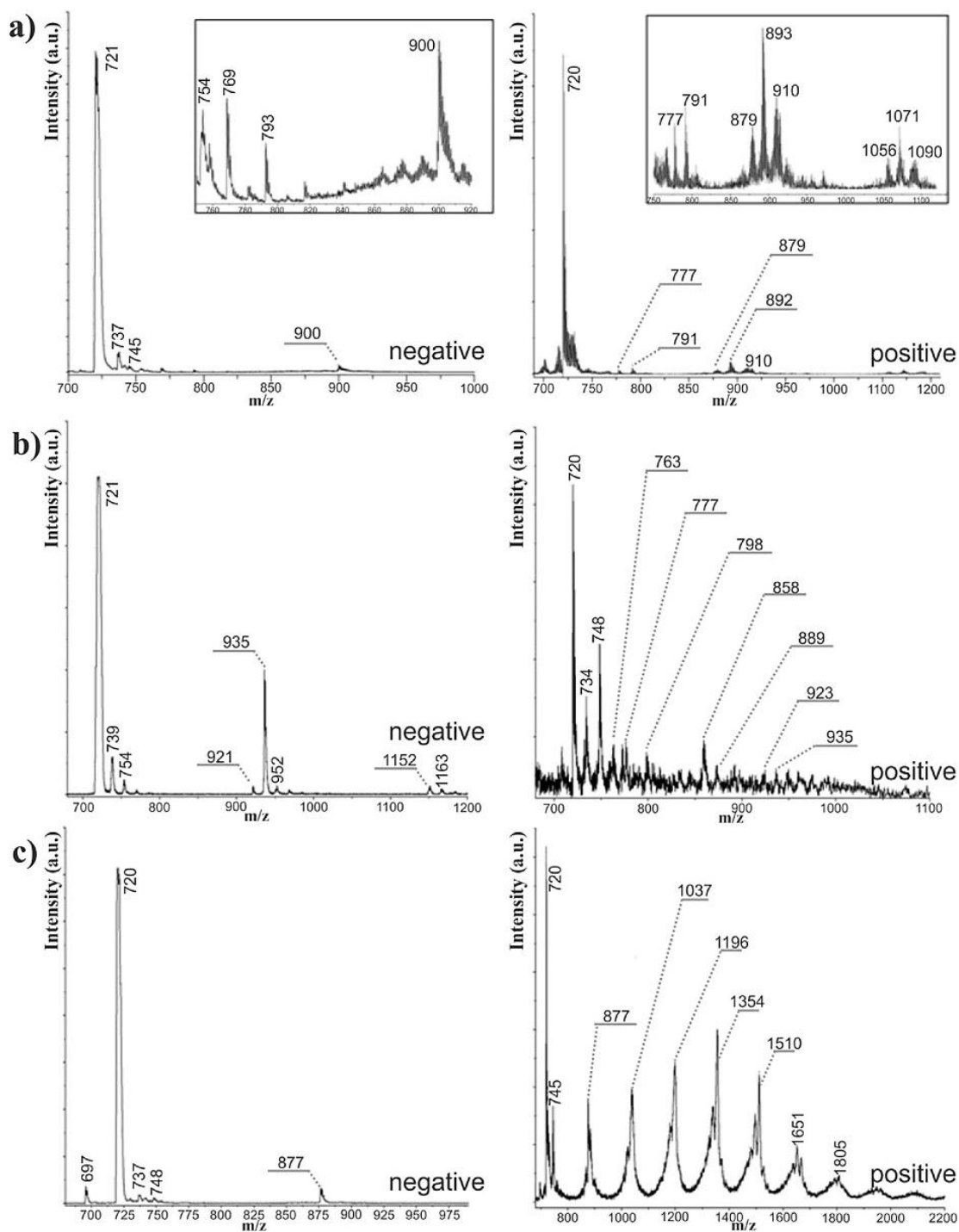


Fig. 8. Representative negative and positive ion LDI-TOF mass spectra of C₆₀-AF (a), C₆₀-AP (b) and C₆₀-DAN (c). Note two groups of peaks around m/z 901 and 1082 in the positive ion mass spectrum of C₆₀-AF (a, right inset) corresponding to mono- and diadduct, respectively.

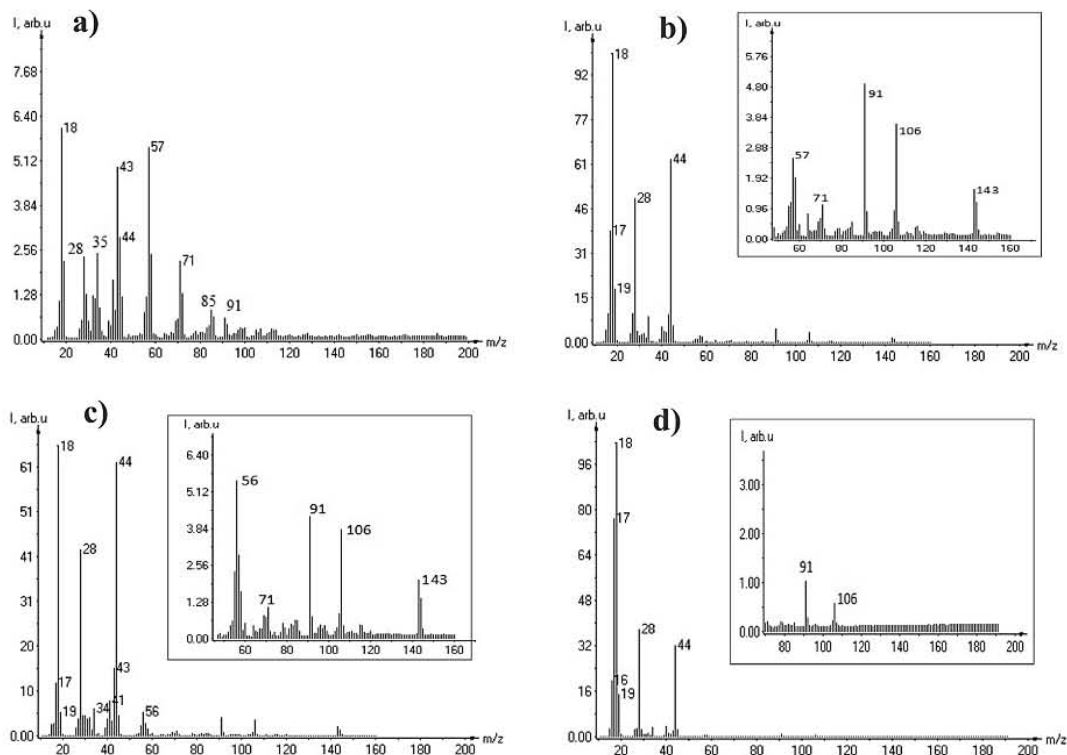


Fig. 9. Representative mass spectra of desorption products at 360°C for pristine C₆₀ (a), C₆₀-AF (b), C₆₀-AP (c) and C₆₀-DAN (d).

weight loss after 430 °C, likely due to a low degree of functionalization; nevertheless, its decomposition starts at considerably lower temperature as compared to pristine crystalline C₆₀.

XPS spectra for pristine and aromatic amine-treated C₆₀ powder are shown in Fig. 7. As expected, the C 1s and O 1s peaks were found in the spectra of all samples, whereas the N 1s core-level signal at about 400 eV is present only for C₆₀-AP, C₆₀-AF and C₆₀-DAN. The oxygen peak at 533–534 eV can be associated with the extreme sensitivity of C₆₀ to atmospheric molecular oxygen [33,34], resulting in uptake of the latter and in the formation of molecular intercalation compound with oxygen-rich surface. In this regard, it is interesting to note that the intensity of O 1s peak increased in the amine-treated samples as compared to pristine fullerene. Deconvolution of the C 1s signal for all studied samples (Fig. 7b) revealed a contribution due to sp² hybridization of carbon atoms in C–C bonds at 284.68 eV, and due to sp³ hybridization, at about 285 eV; the latter increases in the spectra of amine-treated samples. Apart from the C–C peaks, additional C 1s photoemission at higher binding energies for pristine and amine-treated C₆₀ samples indicates the presence of carbon atoms bonded to other elements and/or groups, such as the peaks at about 286 and 287 eV due to carbon atoms bound to nitrogen and/or oxygen [35–37]. The binding energy values obtained after deconvolution of N 1s peak (Fig. 7c), at 399.07, 399.75 and 400.01 eV for C₆₀-AF, C₆₀-AP and C₆₀-DAN, respectively, were attributed to the formation of a new C–N linkage as a result of nucleophilic addition of NH₂ groups to C₆₀ molecule [25,38–40], plus to the contribution of C–N bonds already existing in aromatic amines.

LDI-TOF mass spectrometry is one of very few analytical techniques capable of complementing our studies of amine addition to fullerene, by explicitly revealing the presence of molecular masses

due to different adducts. For every amine-treated sample, a sharp intense peak was observed at *m/z* 720 which corresponds mainly to unreacted fullerene (although C₆₀ regeneration due to cleaving off the amine addends is possible as well [24]). For C₆₀-AF, the calculated molecular masses for the adducts with C₆₀:AF stoichiometry of 1:1 and 1:2 are 901 and 1082 Da. Indeed, the negative ion mass spectrum (Fig. 8a) shows the presence of monoadduct at *m/z* 900, as well as a number of fragments with a lower *m/z*, but higher than *m/z* 720 of C₆₀. The positive ion mass spectrum exhibits even stronger fragmentation/rearrangement, which is quite typical, where two groups of peaks around *m/z* 901 and 1082 are observed (inset in Fig. 8a). For C₆₀-AP, the calculated molecular masses for the adducts with C₆₀:AP stoichiometry of 1:1 and 1:2 are 937 and 1154 Da, respectively. The LDI-TOF mass spectra obtained for this sample (Fig. 8b) confirm the formation of both compounds: the corresponding peaks are found at *m/z* 935 and 1152 in the negative ion spectrum, whereas the positive-ion mass spectrum shows the presence of large number of fragments between *m/z* 720 and ca. 1000. In the case of DAN, the spectral picture due to amine polyaddition is even brighter (Fig. 8c). The negative-ion mass spectrum emphasizes the formation of monoadduct due to the peak at *m/z* 877 (calculated molecular weight of 878 Da). At the same time, the latter is not dominating in the positive-ion spectrum, where additional peaks due to the products with C₆₀:DAN stoichiometries of 1:2 (calculated, 1036 Da), 1:3 (1194 Da), 1:4 (1356 Da) and 1:5 (1510 Da) at *m/z* 1037, 1196, 1354 and 1510, respectively, have similar or even larger intensities. (The peaks at higher *m/z* values of 1651, 1805, etc., suggest also the attachment of more than five DAN molecules to one C₆₀ cage, or the amine cross-linking of two or more fullerene molecules [16]).

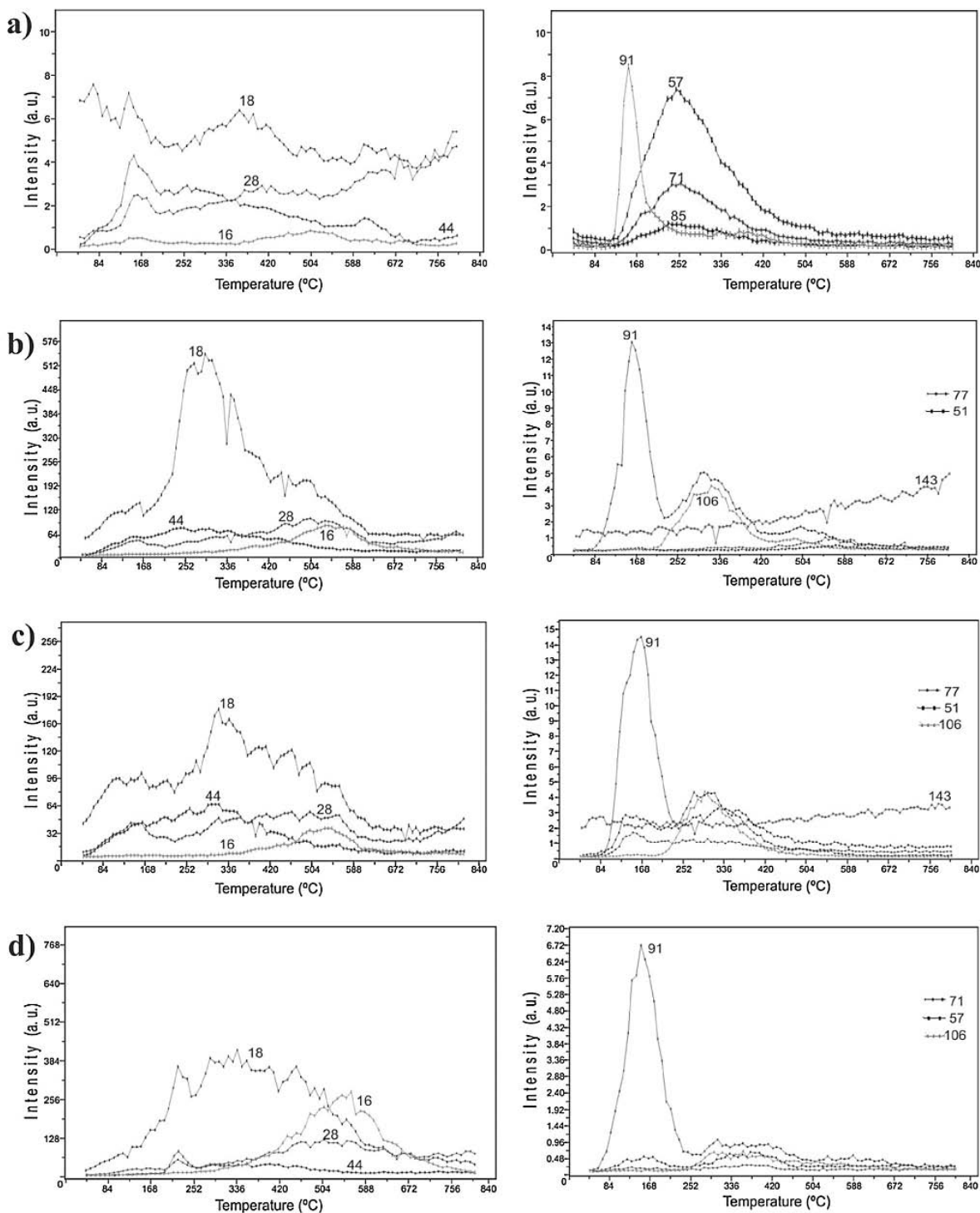


Fig. 10. TPD-MS thermograms for selected fragment ions (from the mass spectra in Fig. 9) for pristine C₆₀ (a), C₆₀-AF (b), C₆₀-AP (c) and C₆₀-DAN (d).

We also performed TPD-MS measurements in order to obtain additional (to TGA) information about thermal behavior of aromatic amine-functionalized C_{60} . As one can see from Fig. 9a, at temperatures of amine decomposition (represented here by 360 °C) pristine C_{60} does not produce volatile fragments: the peaks at m/z 16 (O), 18 (H_2O), 28 (CO), 44 (CO_2), etc., which have very low intensity (roughly by one order of magnitude lower as compared to that in Fig. 9b–d), correspond to background contamination of the TPD-MS instrumental setup. The mass spectra of all amine-functionalized samples (Fig. 9b–d) show peaks at the same m/z (but of much higher intensities), where other fragments due to the thermal decomposition of aromatic amine moieties contribute, for example, NH_2 (m/z 16), NH_3 (m/z 17), C_2H_4 (m/z 28), C_3H_8 and/or $C_2H_4NH_2$ (m/z 44). As one can see from the corresponding thermograms presented in Fig. 10, these peaks show a desorption maximum at high evolution temperatures, after 250 °C, suggesting their origin from covalently bonded (and not adsorbed) aromatic amines ([3,41] and references therein). The most distinctive feature of TPD-MS spectra of functionalized samples (Fig. 9b–d) as compared to that of pristine C_{60} (Fig. 9a) is the presence of intense peaks at higher m/z values corresponding to the following fragments: C_3H_6NH (m/z 57), C_4H_8NH (m/z 71), C_6H_4NH (m/z 91), C_7H_7NH (m/z 106) and $C_{10}H_8NH$ (m/z 143). While the high-temperature desorption maxima for most of these fragments confirm the covalent bonding of AF, AP and DAN to C_{60} , the fragment C_6H_4NH at m/z 91 exhibits another maximum at about 160 °C (Fig. 10b–d). The existence of appreciable amounts of physisorbed aromatic molecules can hardly serve as a reasonable explanation, since other fragments at high m/z values would be expected to behave in a similar way. On the other hand, the presence of this fragment with the low-temperature maximum at about 160 °C in the case of pristine C_{60} (Fig. 10a) suggests the background contamination with an unknown compound.

One more direct proof of the covalent attachment of aromatic amines to fullerene under the solvent-free reaction conditions was obtained by means of room-temperature ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy. It is well known that the ^{13}C NMR spectrum of pristine C_{60} fullerene exhibits only one narrow peak at $\delta = 143$ ppm characteristic for 60 equivalent carbon atoms of highly symmetrical C_{60} molecule [15,42]. The covalent attachment of any chemical species to C_{60} cage alters its molecular structure by lowering symmetry, and it was indeed the case for all three aromatic amines studied in the present work. As one can see from Fig. 11, after the gas-phase treatment of C_{60} powder with AF, AP and DAN, a number of new bands appeared at 100–146 ppm, indicating the broken symmetry of C_{60} molecule and the loss of equivalence of 60 carbon atoms in C_{60} molecules due to the covalent amine attachment [15,43,44]. At the same time, some of the intense peaks in this region can be assigned to aromatic C atoms in the amine addends [45]. The signals at 60–90 ppm can be attributed to the fullerene carbon atoms, which acquired sp^3 hybridization state as a result of amine attachment ([15,43] and references therein).

Unfortunately, none of the experimental techniques employed by us is capable of giving information on the relative reactivity of AF, AP and DAN in their nucleophilic addition to C_{60} . We attempted to give an insight by appealing to theoretical tools, such as DFT quantum chemical calculations. The computational technique of choice was PBE GGA functional [21] in conjunction with the double numerical basis set DNP [20]. Besides that, since non-covalent interactions between aromatic amine molecules and fullerene cage can be very significant and thus make a substantial contribution into reaction thermodynamics, we found it necessary to include the Grimme's long-range dispersion correction [22] in all calculations. We considered only the 1:1 addition of aromatic amines to C_{60} , which takes place across the 6,6 bonds of pyracylene units [24]. The calculation results are summarized in Fig. 12, which shows the optimized geometries of reaction complexes (RC), transition

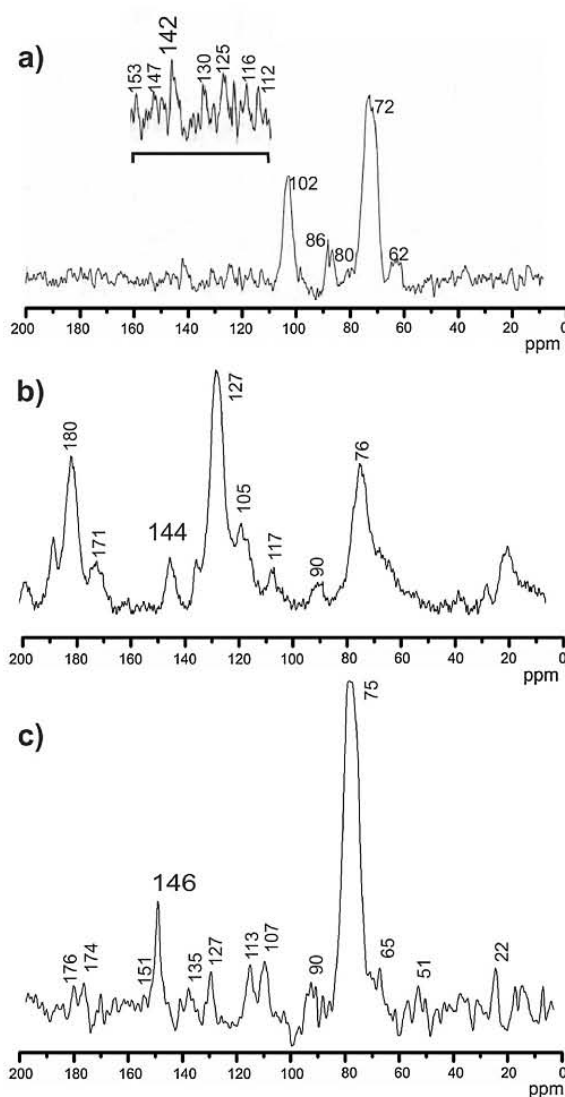


Fig. 11. ^{13}C CP-MAS NMR spectra of C_{60} -AF (a), C_{60} -AP (b) and C_{60} -DAN (c).

states (TS) and products (P) along with the corresponding formation energies. There are a number of common features found for the three amination reactions, in terms of both geometry and thermodynamics. In all RCs, the amine molecule tends to occupy a flat position with respect to fullerene cage, where the atom of amine closest to C_{60} is always a carbon atom; the corresponding C...C separation is shortest for AF (2.718 Å) and longest for AP (2.991 Å). The formation energies for RCs vary by less than 1.5 kcal/mol, from –12.52 kcal/mol for DAN to –13.89 kcal/mol for AF. The energies for TSs differ insignificantly as well, with the lowest value of 27.90 kcal/mol obtained in the case of DAN and the highest value of 28.99 kcal/mol calculated for AP; TS geometry at the addition site is also rather invariant. Finally, all three reactions are similarly exothermic, with P formation energies of –2.40 kcal/mol for AP, –2.43 kcal/mol for AF and –2.91 kcal/mol for DAN. In other words,

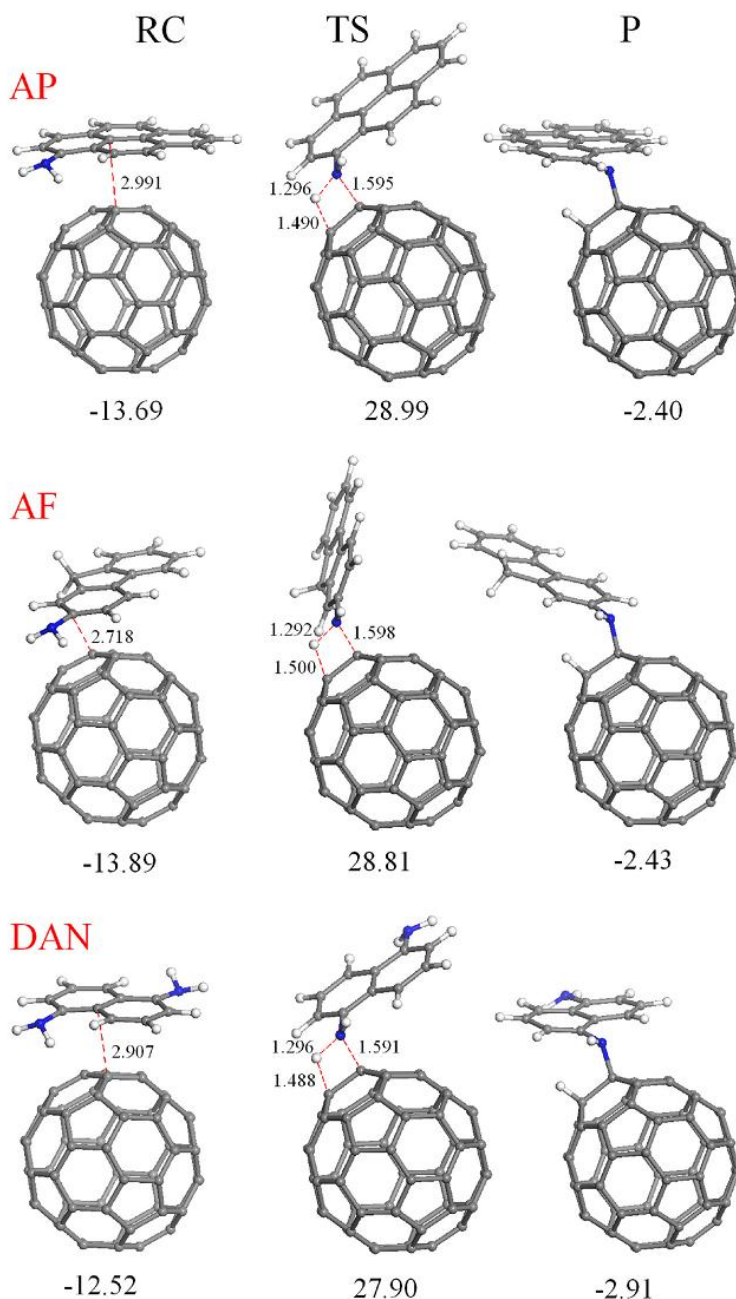


Fig. 12. Optimized geometries of reaction complexes (RC; left column), transition states (TS; central column) and products (P; right column) of 1:1 addition of aromatic amines to C_{60} , along with the corresponding formation energies in kcal/mol, as calculated with GGA PBE functional, Grimme dispersion correction and DNP basis set.

no substantial differences were found in the reactivity of AP, AF and DAN molecules in the nucleophilic monoaddition to C_{60} .

3.2. Amine addition to MWCNTs

After testing the solvent-free aromatic amine addition onto C_{60} fullerene, we attempted to implement the same approach with pristine MWCNTs. As was mentioned in Section 2.1, the CVD-grown nanotubes were used as-received, without any prior chemical

activation. This is a crucial difference from the traditional amide derivatization which requires preliminary chemical activation of CNTs by means of oxidation with strong acids, which is much more expensive, time and labor-consuming, and, what is especially important, ecologically unfriendly due to the generation of abundant wastes. The direct amination of pristine MWCNTs explores the reactivity of pentagonal (and likely other) defects at closed ends and sidewalls of the nanotubes (Fig. 1e), very similar to that of pyracylene units of C_{60} [10].

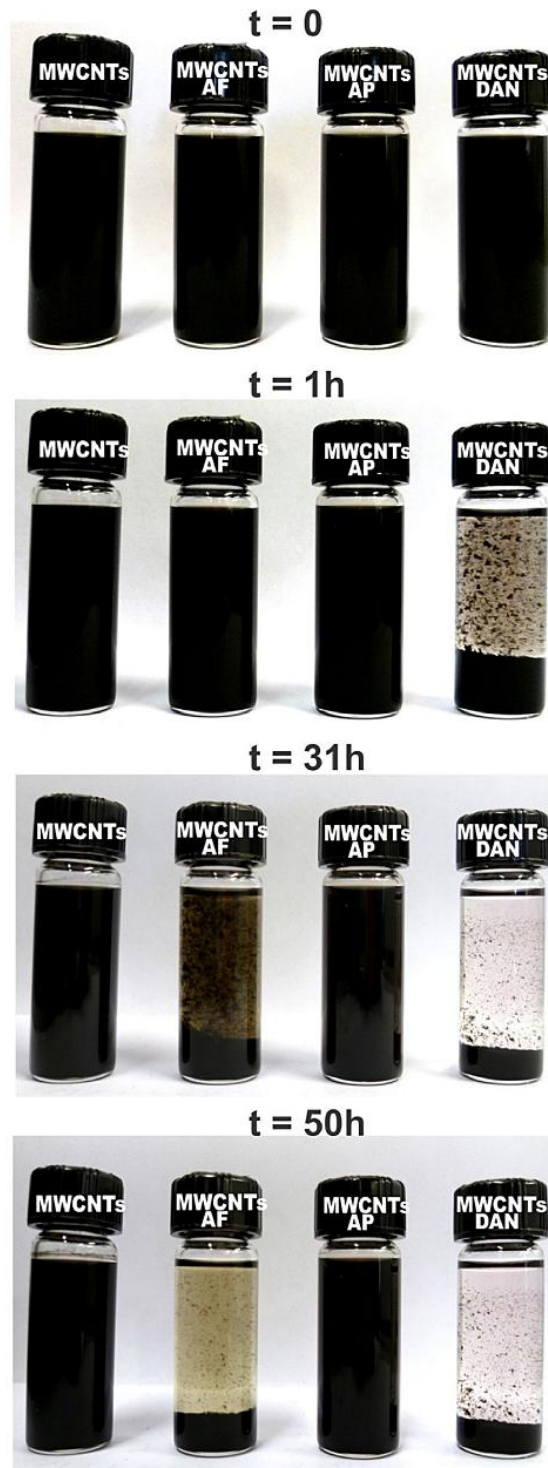


Fig. 13. Solubility test for pristine and functionalized MWCNTs in isopropanol, at elapsed time of 1, 31, and 50 h.

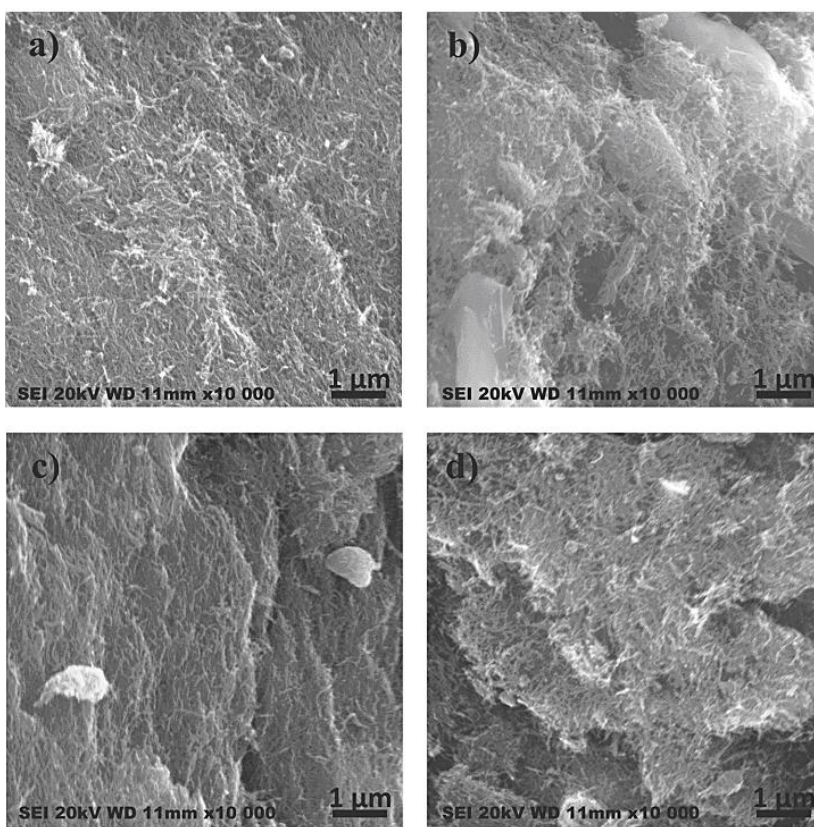


Fig. 14. Representative SEM images of pristine MWCNTs (a), MWCNTs-AP (b), MWCNTs-AF (c) and MWCNTs-DAN (d).

The results of comparative solubility/dispersibility test in isopropanol for pristine and aromatic amine-treated MWCNTs are illustrated in Fig. 13. They suggest variable changes in chemical nature of the nanotube surface, depending on the aromatic amine employed. The starting material (i.e., short pristine MWCNTs) forms dispersions in isopropanol stable for several days. MWCNTs-DAN were most contrasting with the pristine nanotubes: already after 1 h the functionalized material grossly precipitated, and completely precipitated in less than 1 day. This behavior can be explained by the nanotube cross-linking by bifunctional amine molecules [11], which increases the degree of nanoparticle aggregation and thus reduces their solubility/dispersibility. On the contrary, the test for MWCNTs-AP gave essentially the same results as for pristine MWCNTs, where the suspension was still stable after 2 days. MWCNTs-AF sample represents an intermediate case between other two amine-treated materials: its precipitation was evident after 1 day, and almost completed in one more day. To summarize, the stability of nanotube dispersions in isopropanol did not improve in any way after their treatment with aromatic amines: apart from the effect of cross-linking in the case of DAN, this can be explained by low affinity of aromatic amine moieties to an aliphatic alcohol solvent, but instead by likely π -interactions between aromatic rings attached to neighboring nanotubes, making 'stick' the latter together.

The results of SEM imaging (Fig. 14) support the above interpretation. Both pristine and all amine-treated MWCNT samples exhibit a typical 'spongy' morphology. At the same time, the one of functionalized MWCNTs appears to be more compact, where individual nanotubes are more densely packed.

Further important structural details were obtained from TEM examination (Fig. 15). The images of pristine MWCNTs (Fig. 15a) allow for a facile discrimination of coaxial nanotube sidewalls (usually 8–15), where the external sidewalls are clearly seen, even though they contain a considerable number of defects. On the contrary, the coaxial structure in the images of amine-functionalized samples (Fig. 15b–d) turns out to be partially or completely obscured, where the external sidewalls are covered with an amorphous layer, presumably formed as a result of decomposition of attached aromatic amines by the high-energy electron beam of TEM. The seemingly homogeneity of the amorphous layer evidences on a large number and uniform distribution (throughout nanotube sidewalls and closed ends) of structural defects capable of binding amine molecules. Their exact structure is not known so far, but most likely and logically they are associated with the presence of pentagonal (as well as heptagonal, octagonal, etc.) defects, responsible for spherical curvature of the closed ends and sidewall kinks [10–14].

Chemical nature of the functionalizing amine molecules manifested itself as a series of characteristic bands in FTIR spectra (Fig. 16). The spectrum of pristine MWCNTs (Fig. 16a) below 1800 cm^{-1} is generally featureless, where weak absorption at $1450\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ due to the stretching modes of C=C bonds forming the nanotube framework is barely distinguishable [46,47]. For all aromatic amine-functionalized nanotubes, a broad band (especially intense for MWCNTs-AP; Fig. 16c) is observed around $3420\text{--}3440\text{ cm}^{-1}$ corresponding to NH stretching vibrations. Two bands at 2852 and $2926\text{--}2947\text{ cm}^{-1}$ can be attributed to the

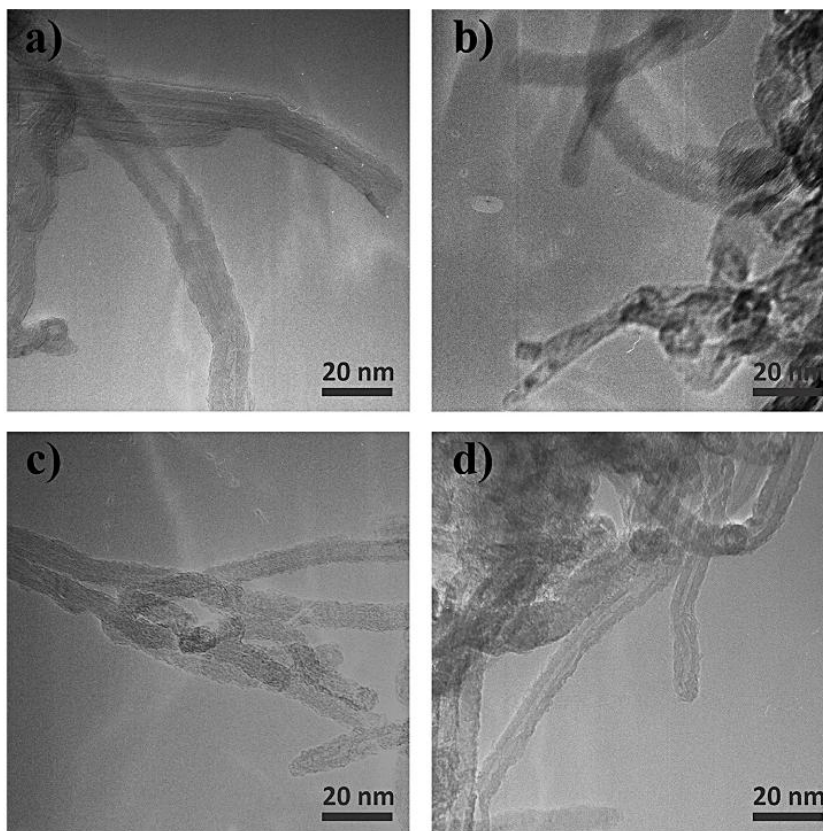


Fig. 15. Representative TEM images of pristine MWCNTs (a), MWCNTs-AF (b), MWCNTs-AP (c) and MWCNTs-DAN (d).

stretching vibrations of CH groups originating from hydrocarbons used for CVD synthesis of MWCNTs ([4] and references therein). The band at 3039 cm^{-1} corresponding to aromatic (sp^2) C–H stretching vibrations is clearly seen for MWCNTs-AP, but is not obvious in the case of AF and DAN. On the other hand, all functionalized nanotubes exhibit peaks between 1000 and 1200 cm^{-1} due to in-plane CH bending in an aromatic system, as well as at 1580 – 1600 and 1400 – 1500 cm^{-1} due to C–C stretching vibrations in aromatic rings. The characteristic overtones are seen as well, at 1600 – 1720 cm^{-1} . In the low-frequency region, the spectra show the pattern of out-of-plane CH bending at 720 – 750 cm^{-1} , which is characteristic for substituted aromatic systems [4]. The broad bands around 750 cm^{-1} might be also due to the contribution of out-of-plane NH bending mode. One should emphasize that the FTIR spectra (as well as other spectra and microscopic images) of aromatic amine-treated MWCNTs were obtained after prolonged post-synthesis heating and evacuation, which excludes the existence of appreciable amounts of physically adsorbed amine species, and thus can serve as the simplest spectral tool to confirm the covalent bonding of aromatic amines to nanotubes.

The Raman spectra of both pristine and all functionalized MWCNT samples (Fig. 17) exhibited three typical prominent features, namely the tangential mode (G) at about 1590 cm^{-1} , the disorder (D) band at about 1350 cm^{-1} , and the overtone of D band (2D) around 2696 cm^{-1} [48,49]. The only case where additional bright features appeared as a result of amine functionalization is MWCNTs-AP, whose Raman spectrum (Fig. 17c) showed a series of sharp bands in the region of 1050 – 1650 cm^{-1} due to different

vibration modes in AP molecules. Their high intensity suggests a higher degree of covalent functionalization with AP as compared to AF and DAN. The intensity of D band for pristine MWCNTs is quite typical and comparable to that for G band, indicating that the amount of defects in non-functionalized nanotubes is high. The I_D/I_G intensity ratio should increase for covalently functionalized nanotubes as compared to pristine CNTs, due to functional groups introduced into their sidewalls ([48–51] and references therein). However, this effect is minimal and usually cannot be appreciated in the case of MWCNTs composed of several or many coaxial nanotubes, where only the external one undergoes chemical transformations. Also, the appearance of amine bands close to the D and G modes of MWCNTs, as observed in the case of MWCNTs-AP (Fig. 17c), makes such a comparison impossible.

The results of TGA for pristine and functionalized MWCNT samples, presented in Fig. 18, show some differences in their thermal behavior. MWCNTs-AF, MWCNTs-AP and MWCNTs-DAN exhibit no detectable weight loss due to elimination of physisorbed aromatic amines, which might occur at temperatures below 200°C . For MWCNTs-DAN, a slight increase in sample mass was observed until $>200^\circ\text{C}$, which most likely results from air oxidation of aromatic amine. This increase masks the beginning of weight loss after 220°C due to the expected thermal decomposition of covalently attached DAN. On the other hand, the latter step is clearly observed for MWCNTs-AP and MWCNTs-AF, where functionalizing aromatic amines gradually decompose up to about 400°C . The contribution of amine species can be estimated from the temperature interval of 200 – 400°C ; in particular, the weight loss due to the chemically

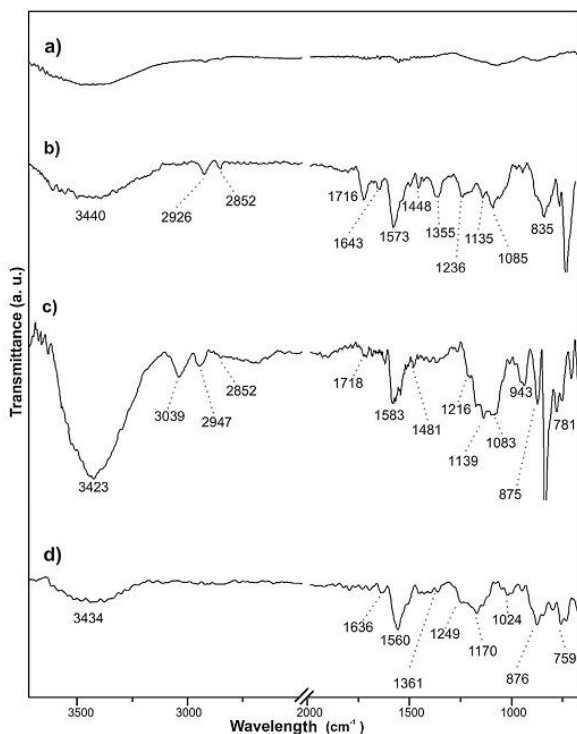


Fig. 16. FTIR spectra of pristine MWCNTs (a), MWCNTs-AF (b), MWCNTs-AP (c) and MWCNTs-DAN (d).

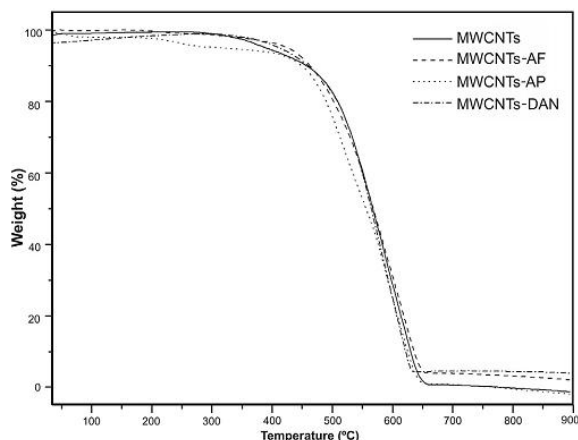


Fig. 18. TGA curves for pristine and functionalized MWCNTs samples.

attached AP is about 5–6%, and about 2–3% in the case of AF. The highest amine content found for MWCNTs-AP agrees very well with the corresponding FTIR (Fig. 16c) and Raman spectra (Fig. 17c), in which the characteristic bands were much more intense than in the spectra of MWCNTs-AF and MWCNTs-DAN. The last weight loss due to decomposition of the nanotubular framework is similar for all the samples studied, with the only difference that this step starts a few tens of degrees earlier for the functionalized samples than for pristine MWCNTs.

Information on the chemical state of carbon and nitrogen atoms in functionalized MWCNTs supporting the covalent bonding of

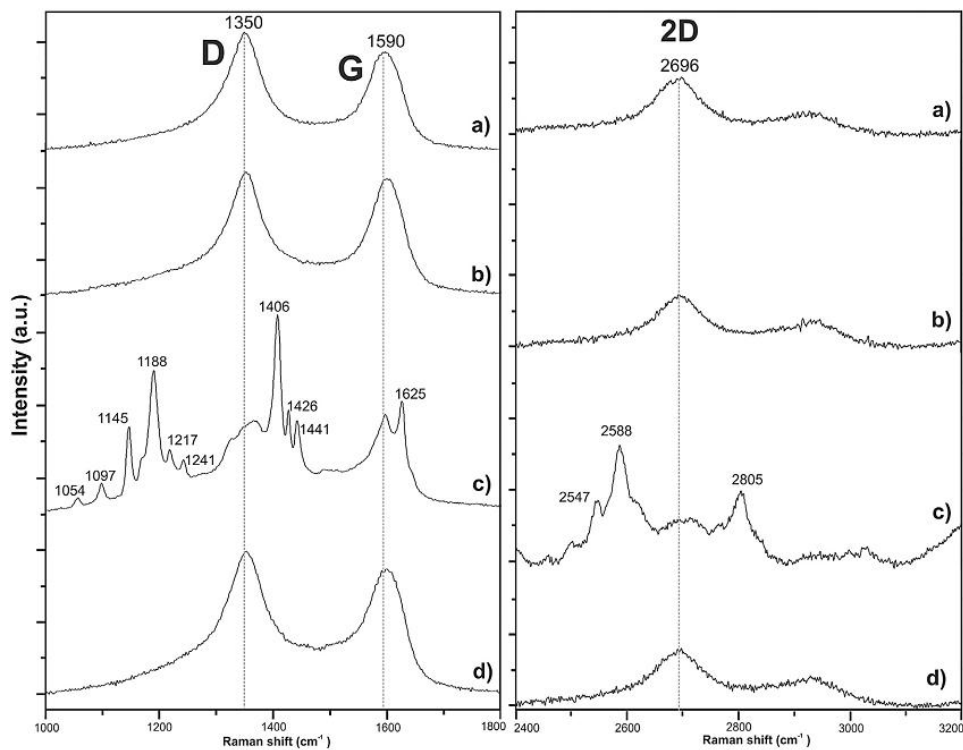


Fig. 17. Comparison of Raman spectra of pristine MWCNTs (a), MWCNTs-AF (b), MWCNTs-AP (c) and MWCNTs-DAN (d) in the characteristic regions of 1000–1800 cm^{-1} (left) and 2400–3200 cm^{-1} (right).

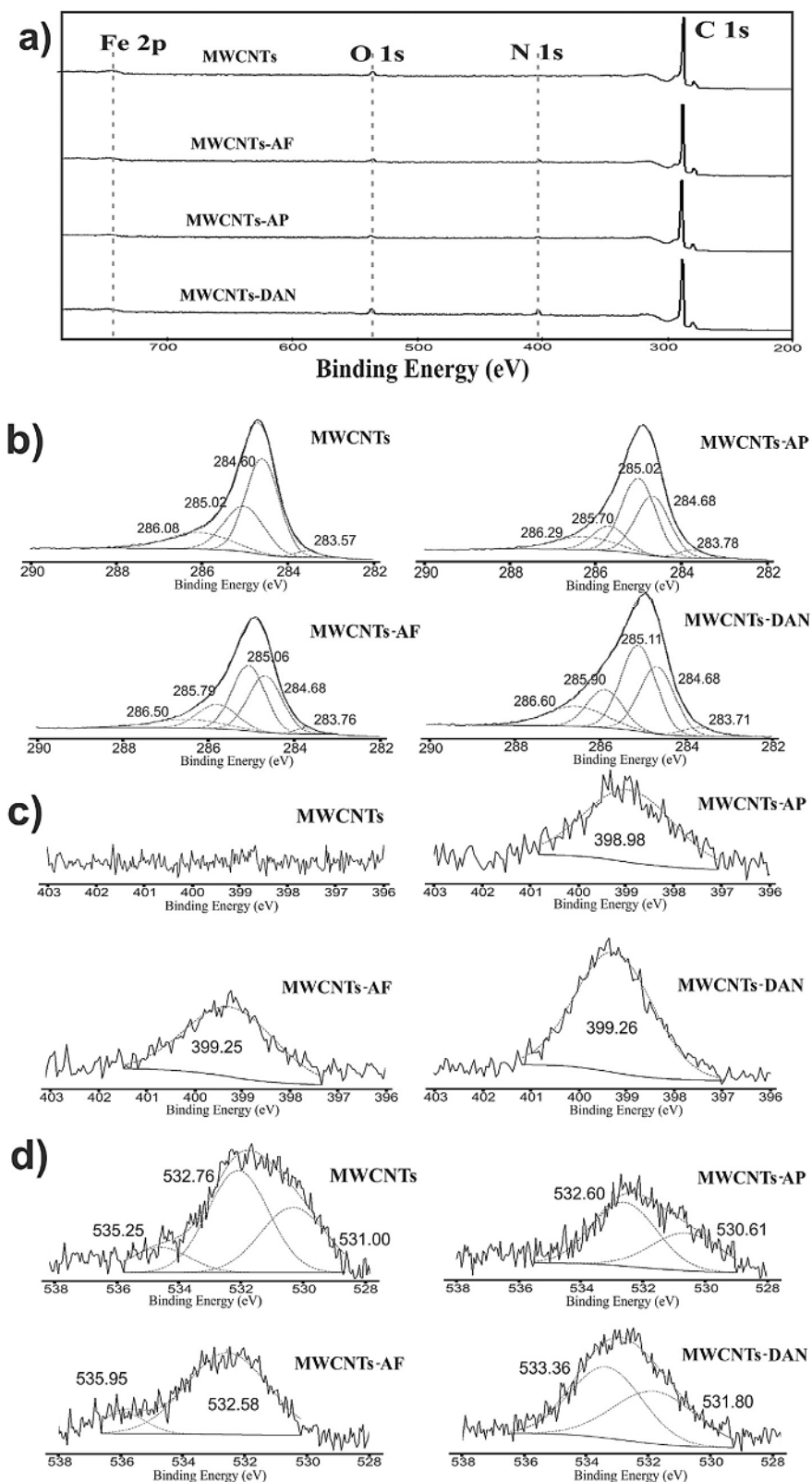


Fig. 19. XPS spectra of pristine and functionalized MWCNTs: (a) general views; (b) C 1s core-level region; (c) N 1s core-level region; (d) O 1s core-level region.

aromatic amines to nanotubes was afforded from XPS analysis. The XPS spectra of pristine and functionalized MWCNTs are presented in Fig. 19. As regard the general spectra (Fig. 19a), besides the characteristic peaks at 285, 400 and 532 eV due to C 1s, N 1s and O 1s, respectively, the presence of Fe 2p peak at 707–720 eV was detected for all samples studied, which originates from the catalyst used for CVD growth of MWCNTs [37,52]. In general, binding energy increases with decreasing electron density at the given atom, and XPS can help to determine the hybridization of C atoms on the surface of carbon nanomaterials, the nature and extent of their functionalization [37,52,53]. Fig. 19b shows deconvolution curves for the C 1s signal for pristine and amine-functionalized MWCNT samples, where the shoulder of the main peak has two main components due to sp^2 (at 284.6 eV) and sp^3 carbon atoms (at 285.0–285.1 eV) [52]. After the solvent-free reaction, the contribution due to sp^3 C atoms notably increases as a result of partial loss of sp^2 carbons due to amine attachment. Furthermore, the presence of amines manifests itself in the N 1s spectrum for all functionalized samples (see Fig. 19c), where the peak with binding energy of about 399 eV can be attributed to the formation of amine linkages on MWCNTs [38,40]. The XPS spectra also reveal the presence of oxygen in all nanotubes samples studied (Fig. 19a), similar to the case of pristine and functionalized C_{60} (Fig. 7a). This observation cannot be explained in the same way as for fullerenes, since under normal ambient conditions CNTs do not have any particular affinity toward atmospheric oxygen. At the same time, right after CVD synthesis, freshly prepared MWCNTs might have a large number of dangling bonds, capable of instantly capturing oxygen species when exposed to air. The chemical nature of the resulting oxygenated functionalities is different to that of carboxylic groups resulting from the nanotube treatment with strong acids. Indeed, while the deconvolution of C 1s peak reveals a weak contribution of C–O bonds at 286.1–286.6 eV, no component was found at 287.9–288.6 eV [54] which would suggest the formation of amide groups O=C–NH via the thermally activated reaction [3,11,12,41]. On the other hand, the O 1s band at 530–533 eV (Fig. 19d) allows for a broad interpretation of possible oxygenated functionalities present in the nanotubes studied. Since the most common oxygen-containing organic species (alcohols, ethers, ketones, esters and carboxylic acids) are detected in the range of 532.0–533.7 eV, in our samples the likely oxygenated species can be aliphatic C–O–C groups (532.5–532.8 eV), aromatic C–O–C groups (533.0–533.5 eV) or even iron hydroxides (531.3 eV) from CVD catalyst particles [54].

4. Conclusions

The covalent attachment of aromatic amines AP, AF and DAN under solvent-free conditions at 180–250 °C takes place on both fullerene C_{60} and pristine MWCNTs. On C_{60} , the nucleophilic addition of amines is known to take place at the 6,6 bonds of pyracylene units. In the case of pristine MWCNTs, the reaction mechanism is not clear so far, but most likely it relies upon the similar (to pyracylene units of C_{60}) reactivity of pentagonal (as well as heptagonal, octagonal, etc.) defects, responsible for spherical curvature of the closed ends and sidewall kinks.

The functionalization is evidently nonuniform for C_{60} powder. While LDI-TOF mass spectrometry detected the products of addition of as many as five amine molecules onto one fullerene cage (in the case of DAN), TGA results suggest a lower degree of functionalization. Based on the C_{60} powder morphology observed by SEM, one can conclude that the gas-phase reaction with aromatic amines under the selected conditions is mainly superficial, where

amine reagents are unable to fully penetrate into the bulk of C_{60} crystals.

At the same time, the latter factor does not act in the case of functionalization of CNTs, which are low-density highly-porous materials easily penetrable for gaseous and liquid reagents. According to TGA measurements, the degree of MWCNT functionalization is roughly a few per cent by weight (in particular, about 5–6% for AP, and about 2–3% for AF), which is a considerable amount given that only one (of 8–15 in total) external nanotube layer undergoes the reaction with amine. The functionalization with AP, AF and DAN produces clear changes in MWCNT morphology according to SEM and TEM imaging, in FTIR, XPS and Raman (for AP) spectra, as well as generally reduces MWCNT solubility in isopropanol.

In the case of crystalline fullerene powders (but not amorphous thin films), the solvent-free technique has a limited applicability due to poor diffusion of vaporous aromatic amines, where instead traditional liquid-phase reactions must be more efficient. Nevertheless, the approach proposed by us allows for a facile preparation of aromatic amine-functionalized pristine MWCNTs without contamination with other chemical reagents, detergents and solvents, which is especially important for a vast variety of nanotube applications spanning from nanoelectronics to nanomedicine.

Acknowledgments

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grant DGAPA-IN100112) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT, grant 127299) is greatly appreciated. I.J.R.C. acknowledges CONACyT for a PhD fellowship. The authors are also grateful to Lázaro Huerta-Arcos (Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM) for the XPS data acquisition and processing; to María Cristina Zorrilla-Cangas (Instituto de Física UNAM) for Raman spectral measurements; and to Iván Puente-Lee (Facultad de Química UNAM) for obtaining TEM images. We thank Dr. Edgar Alvarez-Zaucó (Facultad de Ciencias UNAM) for the opportunity to use TGA equipment.

References

- [1] N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes, *Chem. Rev.* 110 (2010) 5366–5397.
- [2] M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Dissolution of single-walled carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 11 (1999) 834–840.
- [3] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, J.-G. Bañuelos, J.M. Saniger-Blesa, V.A. Pokrovskiy, T.Yu. Gromovoy, A.V. Mischanchuk, B.G. Mischanchuk, Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1588–1597.
- [4] M.A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon, End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 347 (2001) 8–12.
- [5] F. Pompeo, D.E. Resasco, Water solubilization of single-walled carbon nanotubes by functionalization with glucosamine, *Nano Lett.* 2 (2002) 369–373.
- [6] L. Liu, S. Zhang, T. Hu, Z.X. Guo, C. Ye, L. Dai, D. Zhu, Solubilized multi-walled carbon nanotubes with broadband optical limiting effect, *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002) 191–195.
- [7] W.Y. Chen, C.Y. Chen, K.Y. Hsu, C.C. Wang, Y.C. Ling, *Appl. Surf. Sci.* 231 (2004) 845–849.
- [8] M. D'Este, M. Nardi, E. de Menna, A co-functionalization approach to soluble and functional single-walled carbon nanotubes, *Eur. J. Org. Chem.* 11 (2006) 2517–2522.
- [9] M.N. Kirikova, A.S. Ivanov, S.V. Savilov, V.V. Lunin, Modification of multiwalled carbon nanotubes by carboxy groups and determination of the degree of functionalization, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 57 (2008) 298–303.
- [10] E.V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, Direct solvent-free amination of closed-cap carbon nanotubes: a link to fullerene chemistry, *Nano Lett.* 4 (2004) 863–866.
- [11] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, V. Meza-Laguna, F.F. Contreras-Torres, M. Martínez, A. Rojas-Aguilar, M. Salerno, G. Zavala, A. Falqui, R. Brescia, Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: looking for cross-linking effects, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 465–476.
- [12] V.A. Basiuk, C. Salvador-Morales, E.V. Basiuk, R.M.J. Jacobs, M. Ward, B.T. Chu, R.B. Sim, M.L.H. Green, Green derivatization of carbon nanotubes with Nylon 6 and L-alanine, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 4420–4426.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines



Elena V. Basiuk^{a,*}, Itzel J. Ramírez-Calera^a, Victor Meza-Laguna^b, Edgar Abarca-Morales^a, Luis A. Pérez-Rey^a, Marilena Re^c, Paola Prete^d, Nico Lovergine^e, Edgar Álvarez-Zauco^f, Vladimir A. Basiuk^{b,*}

^a Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., México

^b Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., México

^c Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development, Technical Unit for Material Technologies, 72100 Brindisi, Italy

^d Istituto per la Microelettronica e Microsistemi, via Monteroni, 73100 Lecce, Italy

^e Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, S.P. 6 Lecce-Monteroni, I-73100 Lecce, Italy

^f Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 August 2015

Received in revised form

23 September 2015

Accepted 29 September 2015

Available online 3 October 2015

Keywords:

Buckypaper

Multiwalled carbon nanotubes

Amines

Functionalization

Gas phase

Solvent-free

ABSTRACT

We demonstrate the possibility of fast and efficient solvent-free functionalization of buckypaper (BP) mats prefabricated from oxidized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs-ox), by using three representative amines of different structure: one monofunctional aliphatic amine, octadecylamine (ODA), one monofunctional aromatic amine, 1-aminopyrene (AP), and one aromatic diamine, 1,5-diaminonaphthalene (DAN). The functionalization procedure, which relies on the formation of amide bonds with carboxylic groups of MWCNTs-ox, is performed at 150–180 °C under reduced pressure and takes about 4 h including auxiliary degassing. The amine-treated BP samples (BP-ODA, BP-AP and BP-DAN, respectively) were characterized by means of a variety of analytical techniques such as Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis, scanning and transmission electron microscopy, scanning helium ion microscopy, and atomic force microscopy. The highest amine content was found for BP-ODA, and the lowest one was observed for BP-DAN, with a possible contribution of non-covalently bonded amine molecules in all three cases. Despite of some differences in spectral and morphological characteristics for amine-functionalized BP samples, they have in common a dramatically increased stability in water as compared to pristine BP and, on the other hand, a relatively invariable electrical conductivity.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Buckypapers, which are films (or mats) consisting of randomly entangled and densely packed carbon nanotube (CNT) networks, are a subject of the worldwide research effort as advanced materials for multiple and versatile applications including thermal and electrical conductive materials, catalysts, filtration membranes, sensors, actuators, fire retardants, among others (see [1–4] and references therein). It was demonstrated that buckypaper properties are influenced by changing the conditions employed during

its assembly, in particular, the type of dispersant [5]. In terms of chemical structure, buckypaper properties are determined by the nature of CNTs (purity, number of walls, length/diameter parameters, morphology, etc.) and can be modulated by applying different experimental approaches, including those based on covalent functionalization of the starting CNT material [6]. The covalently functionalized buckypaper prepared by vacuum filtration of carboxylated, aminated and fluorinated single-walled CNT (SWCNT) dispersions showed a significant increase in electrical conductivity in the case of carboxylated buckypaper, whereas for the aminated and fluorinated materials it decreased [6]. Intercalation of polymers into buckypaper or incorporation of buckypaper into a polymer matrix gives rise to the films exhibiting improved transparency, flexibility, and conductivity characteristics [5,7–10]. Buckypaper varieties prepared by using functionalized SWCNTs

* Corresponding authors. Tel.: +52 55 5623 3374.

E-mail addresses: elbg1111@gmail.com (E.V. Basiuk), basiuk@nucleares.unam.mx (V.A. Basiuk).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.252>

0169-4332/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

and multi-walled CNTs (MWCNTs) are permeable to common gases such as oxygen, nitrogen, carbon dioxide and methane [7,8]. A correlation between the surface functionalization and wetting characteristics of buckypaper surface was studied in order to understand a variety of phenomena including anti-fogging and self-cleaning ability; the results obtained indicate that the extent of film hydrophobicity/hydrophilicity can be tuned by nanotube surface functionalization using different routes [11].

In most experimental approaches reported up to now to obtain functionalized buckypapers, CNT surface was previously modified using different oxidizing treatments, which usually involved refluxing in a strong acid mixture based on HNO_3 , followed by covalent coupling with functionalizing molecules in a solvent medium. As a result, the whole CNT functionalization sequence exhibits similar features in terms of the use of a number of auxiliary steps such as acid refluxing, dispersion/redispersion with sonication, magnetic stirring, multiple centrifugation, decantation, filtering, washing and drying. In contrast, our research reports on the covalent chemistry of powder carbon nanomaterials (CNTs and nanodiamond) systematically addressed and emphasized the possibility of employing solvent-free gas-phase techniques for both covalent and non-covalent functionalization with organic compounds [12–18]. There are several obvious advantages of the solvent-free approach, in particular: (1) it does not produce abundant wastes of organic solvents, thus being more environmentally friendly; (2) it requires a minimalistic experimental setup, generally limited to a simple vacuum system and heating mantle; (3) the thermally activated reactions (for example, amidation of carboxylic groups of CNTs and nanodiamond [13,15–18]) are fast, and the functionalization completes in a few hours; (4) the excess of functionalizing reagent is spontaneously removed by heating under dynamic vacuum.

CNTs functionalized in this way can serve as a starting material for buckypaper fabrication, alternative to the nanotubes functionalized in a traditional way. However, one might envision another approach to produce chemically functionalized buckypaper, which relies not upon the assembly of functionalized (in any possible way) CNTs, but upon the functionalization of buckypaper itself. Until now, this attractive possibility remained underexplored, for the following reason: it is difficult to perform liquid-phase chemical treatment of any sort without compromising the integrity of buckypaper. A very limited number of works related to its organic functionalization can be exemplified by the covalent cross-linking of aminated [19] and thiolated [20] MWCNT mats with benzoquinone, and co-immobilization of horseradish peroxidase and methylene blue on chitosan-treated buckypaper [21].

The main goal of the present work was to demonstrate the possibility of fast and efficient solvent-free functionalization of buckypaper mats prepared from previously oxidized MWCNTs, by using three representative amines of different structure, as well as a detailed comparative characterization of the morphological, spectral and some other properties of the functionalized samples. As the functionalizing amine reagents, we employed one monofunctional aliphatic amine, octadecylamine (ODA), one monofunctional aromatic amine, 1-aminopyrene (AP), and one aromatic diamine, 1,5-diaminonaphthalene (DAN). The covalently modified buckypaper samples were characterized by means of a variety of analytical techniques such as Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA and DTA, respectively), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM, respectively), scanning helium ion microscopy (HeIM), and atomic force microscopy (AFM). The above studies were complemented by comparative stability tests in water and current–voltage (I – V) conductivity measurements on buckypaper samples before and after functionalization.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Pristine MWCNTs from CVD process (purity 95+%, Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.) with lengths of 10–50 μm , outer and inner diameters of 8–15 and 3–5 nm, respectively, were used. Analytical grade concentrated nitric acid supplied by Fermont (HNO_3 , 70%), analytical grade methanol and laboratory grade Triton X-100 purchased from Sigma-Aldrich, were used as received. The amines AP (97%, m.p. 115–117 °C), DAN (97%, m.p. 185–187 °C) and ODA (97%, m.p. 50–53 °C) were purchased from Sigma-Aldrich; all these amines are thermally stable and sublime under moderate vacuum at temperatures below 200 °C. Isopropanol (from Sigma-Aldrich) and distilled water were employed for comparative solubility/dispersibility tests.

2.2. Preparation of buckypaper samples

The treatment of CNTs with nitric or sulfuric acid is a classical strategy to incorporate oxygen-containing groups, generally carboxylic (COOH) groups, which can behave as reactive units suitable for covalent and ionic covalent functionalization, and to increase the hydrophilic behavior and processability of nanotubes [6,18,22–24]. Moreover, the presence of COOH acid groups enhance the interactions between adjacent nanotubes through hydrogen bonding forces, and helps to produce structurally integrated mechanically stable buckypaper [25]. In order to enhance the above characteristics, the as-received MWCNT powder was previously treated with concentrated HNO_3 at 80 °C for 3 h, and the resulting oxidized nanotubes (MWCNTs-ox) were thoroughly washed with an excess of distilled water. The presence of oxidized groups was evaluated from FTIR spectra, which showed the presence of absorption bands around 1725 and 950 cm^{-1} due to carboxylic CO stretching absorption and epoxy groups, respectively, as well as a broad peak at about 3200 cm^{-1} due to OH group absorption. At the next step, nanotube suspensions were prepared by adding 60 mg MWCNTs-ox to 200 ml of an aqueous solution (0.2 wt%) of Triton X-100 non-ionic surfactant. The suspensions were mechanically stirred during 15 min followed by 3 h ultrasonication. The resulting dispersions were centrifuged for 10 min at 3000 rpm in order to remove strongly agglomerated nanotubes, and then filtered on a Nylon membrane filter with a pore size of 0.45 μm under pressure of 60–70 kPa, using a conventional Millipore filtration system. To remove surfactant residues, the buckypaper assembled on the filter was thoroughly washed with analytical grade methanol followed by distilled water, and then dried at ambient temperature and pressure. Finally, the resulting BP samples were mechanically removed from nylon filter. The nanotube mats obtained in this way from MWCNTs-ox are denoted hereafter as (pristine) BP samples.

2.3. Functionalization of BP samples

The amines selected for the present study allow for obtaining different grafted functionalities and therefore buckypapers with variable surface nature and properties. In principle, a vast variety of amines can be employed, with the condition of their sufficient thermal stability and volatility under reduced pressure. The functionalization of pristine BP samples was performed under the general conditions described in our recent report on the solvent-free functionalization of pristine MWCNTs with aromatic amines [26]. (However, the chemistry of defect-containing pristine MWCNTs is different from the chemistry of BP composed of acid-oxidized nanotubes.) Before the functionalization reactions, BP samples were degassed for 1 h at 120 °C under constant

evacuation at ca. 10^{-2} Torr. The amine treatment was performed in a Pyrex glass reactor, in which BP was placed together with the amine reagent at the BP:amine w/w ratio of 1:5. The temperature range of 175–180 °C with constant evacuation along with the reaction time of 2 h were found to be optimal parameters for obtaining a high degree of functionalization of BP with AP and DAN. The gas-phase functionalization with ODA was performed under static vacuum in a temperature range of 150–155 °C during 2 h. After the 2-h functionalization, the reactor was additionally heated at about 150 °C under vacuum for 1 h to ensure that the excess of amine was mostly eliminated (it condenses above the reaction zone heated by the mantle). The functionalized BP samples obtained are denoted hereafter as BP-AP, BP-DAN, and BP-ODA.

2.4. Characterization

FTIR spectral measurements were performed using a Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet instrument, equipped with an Olympus BX52 microscope, under room temperature and atmospheric pressure. Raman spectra were recorded on a Thermo-Nicolet Omega Dispersive Raman instrument ($\lambda = 532$ nm). TGA-DTA curves were recorded on a SDT-Q600 analyzer from TA Instruments, under air flow of 100 ml min⁻¹ and with a heating ramp of 10 °C min⁻¹.

SEM characterization was carried out on a JEOL JSM-6510LV instrument operating at 20 kV, coupled to an INCA Energy 250 Energy Dispersive X-ray Microanalysis System (EDS) from Oxford Instruments. For higher-resolution scanning microscopy imaging, an Orion Plus HelM instrument from Zeiss was employed, at an acceleration voltage of the He⁺ beam of 25 kV. For TEM observations, a JEOL 4000EX instrument was used, operating at 200 kV. AFM images were obtained on an Agilent 5500 Multimode Scanning Probe Microscope.

Conductivity measurements were carried out under ambient conditions by using an in-house designed four-point probe and a Keithley 2601B System Source Meter as a current source and voltage measuring device. Currents applied to the BP samples ranged from -1 to 1 mA. For conductivity measurements, the mats were cut into strips of 5 mm in width and 22 mm in length. Current–voltage (I – V) characteristics were analyzed as a function of width by cutting each strip and averaging the conductivities obtained. For comparison with the gas-phase functionalized samples, the I – V characteristics were measured for BP mats with physically adsorbed amines. An amount of each amine, calculated to obtain final content of 20 wt% in the mat after drying, was dissolved in 1 ml of propanol. The resulting solution was carefully deposited onto BP strip by drop casting with the aid of a micropipette at room temperature. After the solution was completely deposited, each strip was dried in a vacuumed desiccator overnight. The sample thickness was estimated from observing BP cross-section with SEM.

2.5. Molecular mechanics simulations

Theoretical simulations of the interaction of ten AP molecules with a carbon nanotube were performed with molecular mechanics (MM) using HyperChem version 7.01 software (from Hypercube, Inc.), employing the MM+ force field with Polak-Ribiere gradient algorithm and a root mean square (RMS) gradient of 0.005 kcal/Å mol. We used an open-end zigzag (15,0) SWCNT model, in which dangling bonds were filled with 30 carboxylic groups; after geometry optimization, the nanotube length was of ca. 4.9 nm (excluding COOH groups), and diameter, of ca. 1.2 nm. In total, the model contains 750 carbon, 60 oxygen and 30 hydrogen atoms (C₇₅₀H₃₀O₆₀).

The formation energies $\Delta E_{10AP+SWCNT}$ for 10AP+SWCNT adsorption complexes were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{10AP+SWCNT} = E_{10AP+SWCNT} - (10E_{AP} + E_{SWCNT})$$

where E_i is the corresponding absolute energy. In the case of ionic complexes of ten protonated AP molecules with SWCNT having ten deprotonated COOH groups (carboxylate anions) and twenty carboxylic functionalities in molecular form, the formation energy was calculated in a similar way. In the case of amides formed between ten AP molecules and ten COOH groups of SWCNT (five on each nanotube end), the product (which is 10AP+SWCNT in the case of physical adsorption) was the amidated SWCNT plus ten water molecules released as a result of the condensation reaction and remaining in the system.

3. Results and discussion

Filtration of the MWCNTs-ox dispersions produced uniform pristine BP mats, readily removed from their underlying support membranes. Fig. 1a and b shows flexible and easy to manipulate BP samples, which can be folded or rolled into cylinder, as well as cut with scissors. The mat thickness as measured by SEM and HelM varied in the range of 35–50 μm.

An extremely important characteristic of buckypapers, related to mechanical stability and often limiting their suitability for many applications in a liquid phase, is the mat behavior in solvent media. The three amines employed for functionalization have distinct chemical structure: ODA is a long-chain linear aliphatic monoamine, AP is a monoamine with four fused aromatic rings, whereas DAN is a diamine with two fused aromatic rings. Nevertheless, BP-ODA, BP-AP and BP-DAN acquire equally enhanced stability in water as compared to pristine BP, which is illustrated in Fig. 1c. While sonication for 10 min totally destroyed the latter mat, all three functionalized samples not only resisted the ultrasonic bath treatment, but remain visually intact until the present moment. The observed high stability can be explained, on one hand, by increasing BP water-repelling properties, and on the other hand, by stronger sticking between individual MWCNTs, both effects being due to the introduction of hydrocarbon substituents into the nanotube structure. An additional stabilizing factor in the case of BP-DAN might be the covalent cross-linking of neighbor CNTs with functionalizing diamine molecules [14,15,26].

The presence of functionalizing amine moieties manifested itself as a series of characteristic bands in FTIR spectra (Fig. 2). The spectrum of pristine BP exhibits the absorption of CH groups at 2852 and 2925 cm⁻¹, indicative of the presence of CH groups originating from hydrocarbons used for CVD synthesis of MWCNTs. Oxygenated groups were created as a result of strong acid treatment of the starting nanotube material, which gave rise to the appearance of C–O–C, carboxylic C=O and O–H stretching vibrations at 1272, 1733 and 3200 cm⁻¹, respectively. A series of bands between 1400 and 1600 cm⁻¹ can be attributed to the stretching modes of C=C bonds forming the nanotube framework. No signature due to possible impurities of Triton X-100, employed for dispersing MWCNTs-ox, was detected; therefore, the washing of BP mats with methanol and water removed the non-ionic surfactant completely. For all amine-functionalized BP samples, a broad band around 3400 cm⁻¹ appears due to NH stretching vibrations. In the case of BP-AP, a series of sharp bands in the ranges of 700–850 and 1050–1650 cm⁻¹ are characteristic for absorption of the fused aromatic system in aminopyrene molecule. In addition, the spectrum exhibits aromatic C–H stretching mode at 3041 cm⁻¹. The spectrum of BP-DAN shows wider absorption bands centered at 1025, 1188, 1398 and 1561 cm⁻¹ due to the contribution of aromatic system

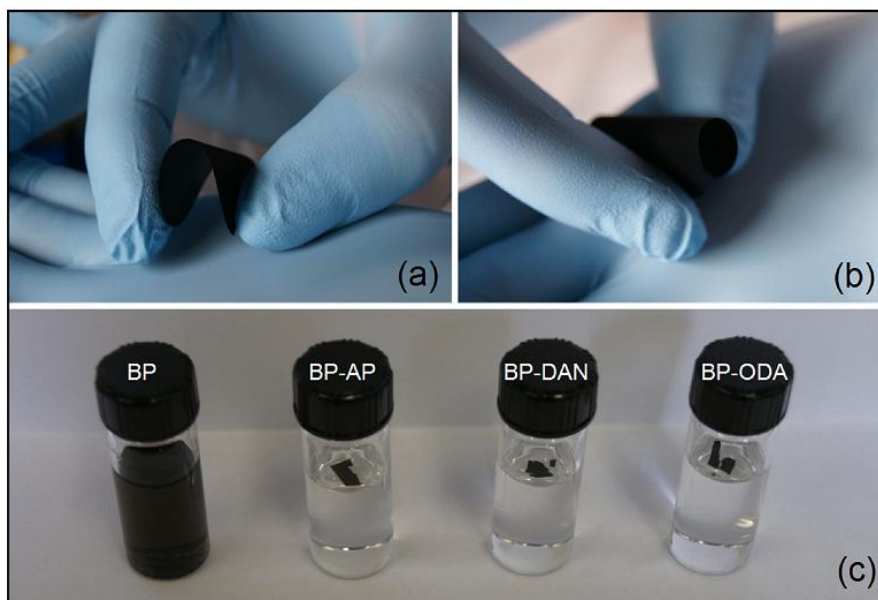


Fig. 1. Images of BP samples obtained, which can be folded (a) or rolled into cylinder (b) without breaking. (c) Stability test for pristine and amine-functionalized BP samples in water at elapsed time of 1 h after 10 min sonication. After three months, the functionalized samples remained unchanged.

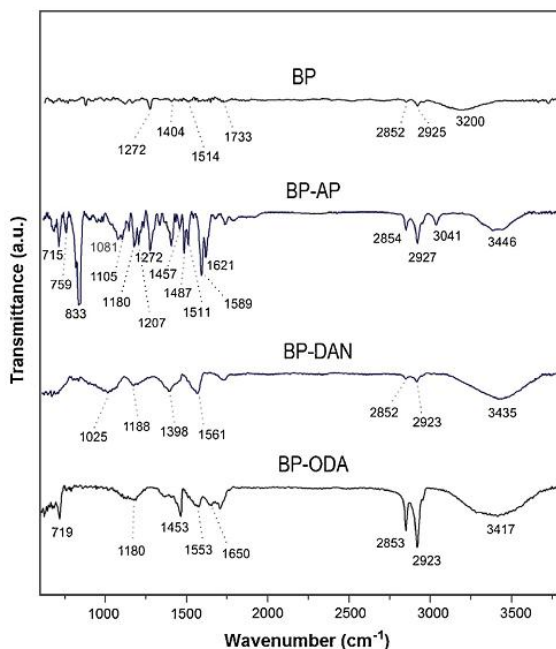


Fig. 2. FTIR spectra of pristine and functionalized BP samples.

of diamionaphthalene moieties. In the case of BP-ODA, intense bands at 2853 and 2923 cm^{-1} are attributed to the CH stretching vibrations in long aliphatic hydrocarbon chains of octadecylamine molecules; additionally, the band at 719 cm^{-1} can be due to methyl rocking vibrations in octadecyl radicals. The functionalization targeted in the present study relies upon the temperature-activated formation of amide-type species between amines and carboxylic

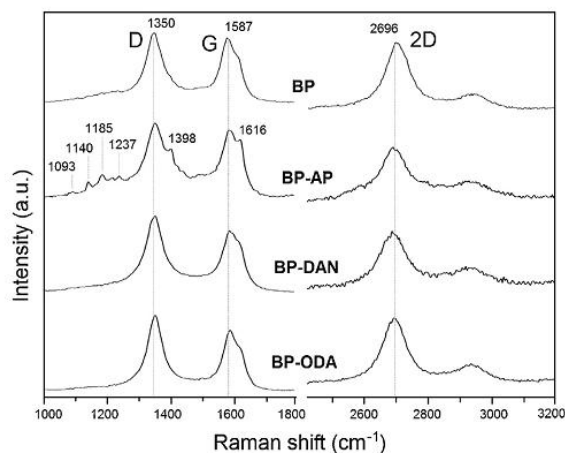


Fig. 3. Comparison of Raman spectra for pristine and functionalized BP samples for selected characteristic regions of (a) 1000–1800 and (b) 2400–3200 cm^{-1} .

groups of oxidized nanocarbon [13,15–18]. In this regard, one should note that the formation of amide bonds can be detected clearly for BP-ODA only, where C=O stretching ('amide I') absorption at 1650 cm^{-1} and NH bending ('amide II') band at 1553 cm^{-1} are evident. For its aromatic analogs BP-AP and BP-DAN, these two amide bands turn to be masked with the strong absorption due to aromatic systems.

Raman spectra of all BP samples (Fig. 3) exhibit a disorder (D) band at about 1350 cm^{-1} , a graphene (G) band at 1587 cm^{-1} , and an overtone of D band (2D) at 2696 cm^{-1} ; all these bands and their intensities are characteristic for Raman spectra of MWCNTs with high density of structural defects. A number of additional features at 1093, 1140, 1185, 1237, 1398 and 1616 cm^{-1} due to different vibration modes in aromatic AP moieties are evident for the case of BP-AP sample, whereas the spectra of BP-DAN and BP-ODA

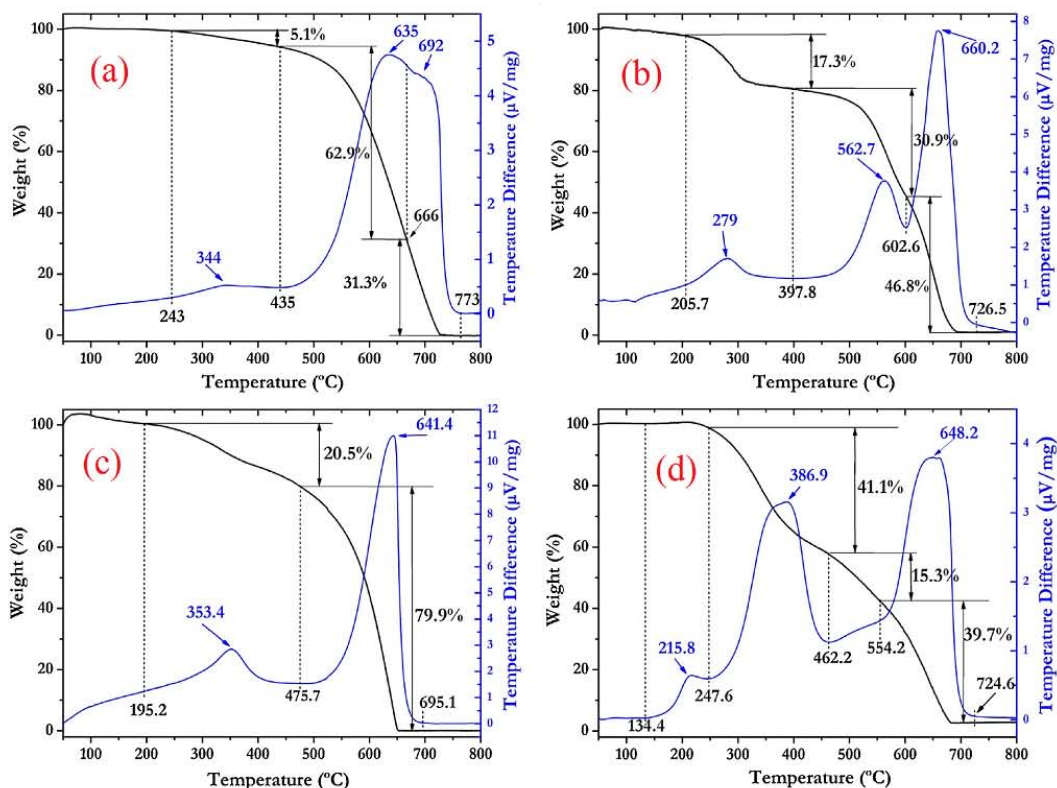


Fig. 4. Analysis of TGA-DTA curves for (a) pristine BP, (b) BP-AP, (c) BP-DAN, and (d) BP-ODA.

remained featureless. This general spectral picture correlates with the FTIR spectra discussed above (Fig. 2) in terms of band intensities. Since the intended functionalization route relied upon amidation of COOH groups, and not upon reactivity of the nanotube sidewalls, no changes in I_D/I_G intensity ratio was expected for functionalized BP samples in comparison to pristine BP.

TGA-DTA technique was employed to quantitatively characterize the degree of BP functionalization with amines. The curves obtained are presented in Fig. 4. The TGA curve for pristine BP (Fig. 4a) exhibits two degradation steps: at the first step (243–435 °C), the sample has a weight loss of about 5% due to the pyrolysis of oxygen-containing groups generated by the preliminary acid treatment of MWCNTs, whereas the second weight loss of about 94% between 435 and 733 °C is attributed to decomposition of the nanotubular framework. The corresponding DTA curve shows a very small and broad exothermic peak around 344 °C matching the first decomposition step, followed by a strong broad exothermic peak at 635 °C with a shoulder at 692 °C. The latter high-temperature processes with weight losses of 62.9% and 31.3%, respectively, can be explained by the existence of two general types of nanotube carbon atoms: the less stable (635 °C) are found in the intrinsic (formed during CVD synthesis of MWCNTs) and oxidized defects (generated by acid treatment), and the more stable (692 °C) belong to the ideal nanotube sidewalls. The TGA curves of amine-functionalized BP samples exhibit a more complex behavior. In particular, BP-AP (Fig. 4b) shows three major weight losses of 17.3% at 205.7–397.8 °C, 30.9% at 397.8–602.6 °C, and 46.8% at 602.6–726.5 °C. BP-DAN sample (Fig. 4c) first exhibits a slight weight gain up to 195.2 °C (apparently due to air oxidation

of DAN moieties [26]), followed by two weight losses of 20.5% at 195.2–475.7 °C and 79.9% at 475.7–695.1 °C. In the case of BP-ODA (Fig. 4d), a very insignificant weight loss of ca. 1% is observed at 134.4–247.6 °C, followed by one of 41.1% at 247.6–462.2 °C, one of 15.3% at 462.2–554.2 °C, and a final weight loss of 39.7% at 554.2–724.6 °C. The corresponding DTA curves help to interpret the thermal behavior of amine-functionalized BP samples in more detail. BP-AP sample (Fig. 4b) shows a small exothermic peak at 279 °C followed by two intense peaks at 562.7 and 660.2 °C, corresponding to the three decomposition steps found by TGA. The first step can be attributed to the oxidation of AP molecules, which did not form amides with carboxylic functionalities of BP and remain in the material in a physically adsorbed form or as ammonium salts with COOH groups; the second step is due to decomposition of the nanotube layer(s) containing covalently attached AP moieties; and the third step corresponds to oxidation of the remaining MWCNT backbone. The DTA curve for BP-DAN (Fig. 4c) has a very broad exothermic peak with a maximum at 353.4 °C, likely due to oxidation of both covalently and non-covalently bonded DAN molecules, followed by a very intense exothermic peak at 641.4 °C due to decomposition of the nanotube framework. The DTA curve for BP-ODA (Fig. 4d) exhibits three main exothermic peaks, similarly to the case of BP-AP: a smaller peak at 215.8 °C, which might be due to unreacted non-covalently bonded ODA species, followed by two strong and broad components at 386.9 and 648.2 °C due to oxidation of the nanotube layer with covalently attached ODA moieties and of the remaining nanotube backbone, respectively. The above data suggest that the highest amine content is obtained in the case of BP-ODA, and the lowest amine content is observed for

BP-DAN, which is in agreement with our previous results on a comparatively low reactivity of DAN in the gas-phase functionalization of fullerene C₆₀ and pristine MWCNTs [26].

The existence of amine molecules physically adsorbed on CNTs in addition to the covalently bonded ones is quite natural and was already documented and discussed previously [12,14,15,18,26]. Pristine CVD-grown MWCNTs have closed ends and tend not to adsorb [12,15,26] or adsorb very small amounts (of a few wt%) [14] of amines under the functionalization conditions employed. However, the situation changes when CNTs have open ends allowing for endohedral adsorption: in this case, the amount of physisorbed amine can be comparable or even much higher than that of covalently attached moieties [18]. Unfortunately, there is no experimental technique which could reliably identify the states of amine molecules present in a particular sample of functionalized CNTs. In the present case, BP mats were assembled from MWCNTs, which were oxidized with concentrated HNO₃. This means that the resulting MWCNTs-ox must have open ends providing amine molecules an easy access into the inner cavities. In total, given the presence of COOH groups, external sidewalls and inner cavities in MWCNTs-ox, one can expect that the possible chemical states of amine molecules can be summarized as follows: (i) amine moieties forming amides with COOH groups; (ii) protonated amines forming carboxylate salts; (iii) amine molecules physisorbed on external nanotube sidewalls (exohedral adsorption); and (iv) amine molecules physisorbed in inner nanotube cavities (endohedral adsorption). To estimate the thermodynamic feasibility and possible contribution of these four states, we appealed to molecular mechanic simulation (MM+ force field) using the models shown in Fig. 5. The nanotube was an open-end zigzag (15,0) SWCNT (Fig. 5a), whose length after geometry optimization was of ca. 4.9 nm (excluding COOH groups), and diameter, of ca. 1.2 nm. All the dangling bonds at the ends were filled with 30 carboxylic groups in total. The amine selected was AP. Forming amide bonds with all of the 30 carboxyls is impossible for steric reasons, therefore we limited the number of AP molecules to ten; the resulting model is shown in Fig. 5b. Ten H₂O molecules released as a result of the amidation reaction were included into the model as well. In the final optimized geometry (Fig. 5b), the polycyclic pyrene moieties were strongly attracted to the nanotube sidewall, which is indicative of the importance of π - π interactions in the case of functionalization with aromatic amines. In the 'ionic' model (Fig. 5c), instead of forming amide bonds, ten protonated AP molecules formed salts with ten deprotonated COOH groups (carboxylate anions) of SWCNT, and twenty carboxylic functionalities remained in molecular form. In the final optimized geometry, the pyrene rings were also strongly attracted to the nanotube sidewall due to π - π interactions, but APH⁺ cations remained close to COO⁻ anions due to electrostatic interactions. The optimized models for exohedral and endohedral adsorption of ten AP molecules on SWCNT are shown in Fig. 5d and e, respectively. It is interesting to note that while amine molecules tend to a random distribution on the external sidewall (Fig. 5d), they spontaneously formed π -stacks in the inner nanotube cavity (Fig. 5e). Cooperative combination of the π - π interactions between AP molecules and of their attraction to the surrounding nanotube makes this model the most thermodynamically favorable, with a calculated formation energy of -483.2 kcal/mol. Next in the order of stability is the exohedral adsorption model (formation energy of -242.5 kcal/mol; Fig. 5d). The 'ionic' model is somewhat less thermodynamically favorable, with a calculated formation energy of -214.6 kcal/mol (Fig. 5c). And finally, the least exothermic process seems to be the covalent amide bonding according to the model shown in Fig. 5b, whose calculated formation energy is -180.8 kcal/mol. Nevertheless, one should remember that, in order to adequately compare formation energies of the possible products, all atoms belonging to the starting reagents were kept in

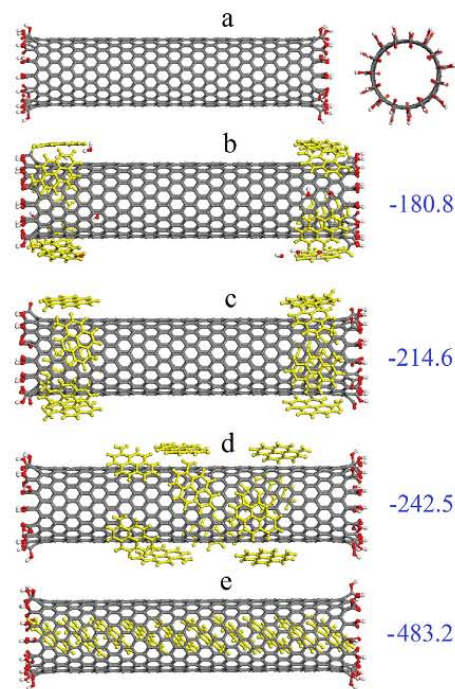


Fig. 5. Molecular mechanics (geometry optimization with MM+ force field) simulation of the interaction of ten AP molecules with an open-end zigzag (15,0) SWCNT model, in which dangling bonds were filled with 30 carboxylic groups (a; parallel and perpendicular projections with respect to the nanotube axis). The four selected models, shown along with their calculated formation energies (in kcal/mol; values in blue), exemplify the following extreme cases (in the order of increasing interaction strength): (b) ten AP molecules form amide derivatives with ten COOH groups of SWCNT (five on each nanotube end), and ten water molecules released as a result of the condensation reaction remain in the system; (c) ten protonated AP molecules form salts with ten deprotonated COOH groups (carboxylate anions) of SWCNT, and twenty carboxylic functionalities remain in molecular form; (d) exohedral adsorption of ten AP molecules on SWCNT; (e) endohedral adsorption of ten AP molecules on SWCNT. Atom colors in SWCNT and water molecules: carbon, grey; hydrogen, white; oxygen, red. AP molecules are highlighted in yellow (For interpretation of the color information in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article).

the system, and thus the latter model includes ten H₂O molecules released as a result of the amidation reaction. This does not match the experimental functionalization conditions, in which the amine treatment was carried out with constant evacuation: in this way, water molecules released are removed from the reactor, and the reaction equilibrium is shifted toward the formation of amide derivatives.

For comparative morphological characterization of pristine and functionalized BP samples we employed several microscopic techniques, namely, conventional SEM, HeIM, TEM and AFM. SEM micrographs presented in Fig. 6 reveals a typical buckypaper morphology, where individual nanotubes form a random dense interconnected network for all the samples studied. One should mention that the opposite sides of each mat look notably different: the side which was in contact with the filter membrane during BP assembly (Fig. 6, left column) is less uniform and compact. The reason can be that larger, heavier, more agglomerated and rigid nanotubes were first to precipitate onto the filter, whereas the main bulk material was subsequently formed by smaller and better dispersed MWCNTs-ox. In addition, when buckypaper is detached, its lower layer contacting the membrane can be partially damaged, since some nanotubes penetrated and stuck in the filter pores.

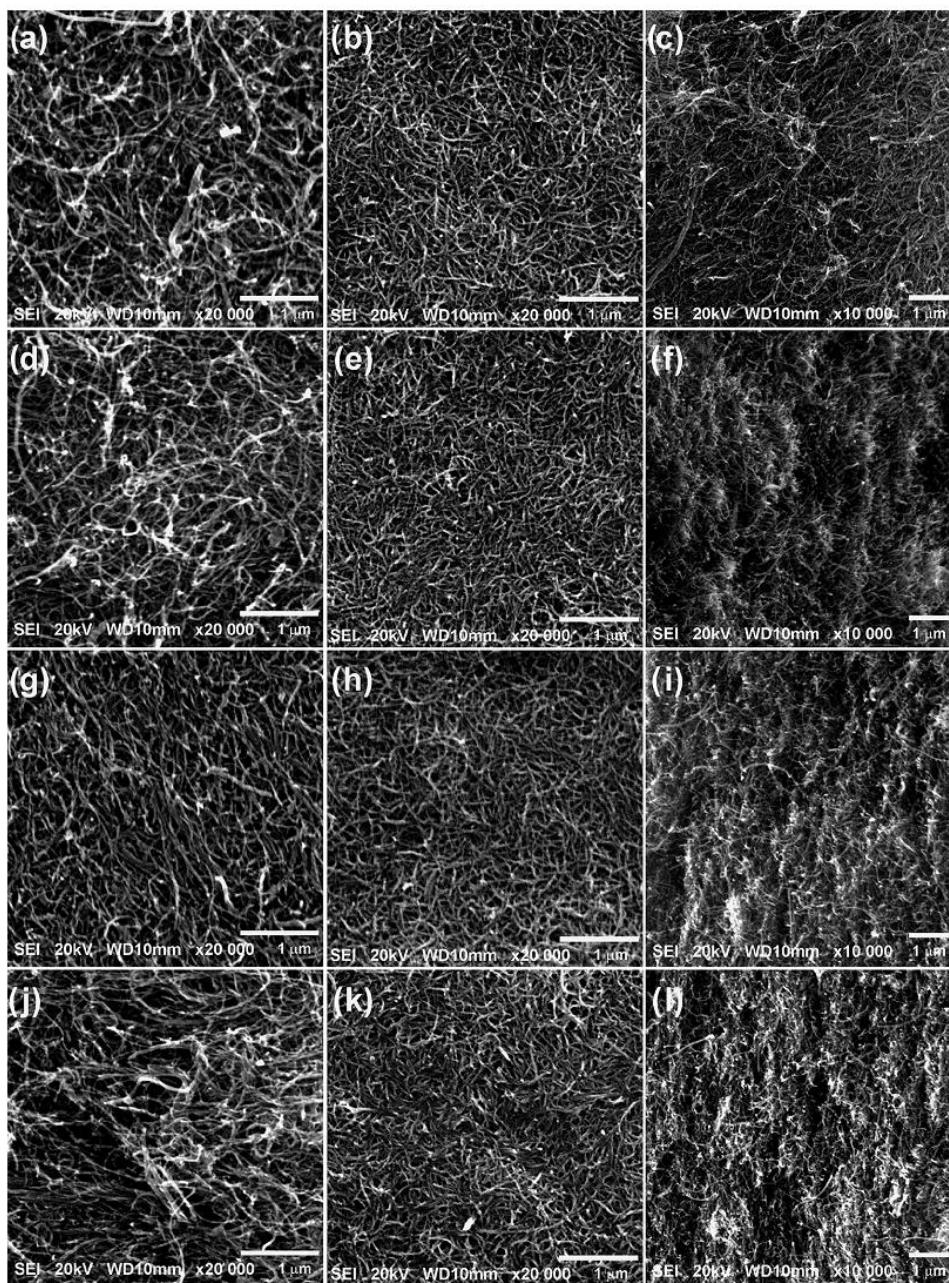


Fig. 6. Representative SEM images of pristine BP (a–c), BP-AP (d–f), BP-DAN (g–i), and BP-ODA (j–l). The left column (a, d, g, j) corresponds to the lower mat side which was in contact with the filter membrane upon BP preparation; the middle column (b, e, h, k), to the upper mat side; the right column (c, f, i, l) shows the cross-section images.

Visually, one can notice that the mat surface which was in contact with the membrane filter is more matte, whereas the upper BP side looks more glossy. Some morphological changes can be detected after the gas-phase treatments with amines. SEM images for the filter side of amine-treated samples (Fig. 6d, g, j) show a slight reduction in spaces between individual nanotubes likely due to their thickening after functionalization; it is more marked for BP-DAN and BP-ODA. It is less evident for the opposite side of all functionalized mats (Fig. 6e, h, k). The images shown in Fig. 6f, i, l correspond to the cross-sections of amine-treated mats, and here

is where more obvious differences can be found as compared to the cross-section of pristine BP (Fig. 6c). In the latter case, the appearance of individual nanotubes is very similar to how they look at any of the mat surfaces, whereas for functionalized BP samples, MWCNTs mainly look broken. The interpretation we can suggest is that amine functionalization enhances the interaction strength between individual nanotubes, and an attempt to cut a mat gives rise to breaking them, instead of pulling them apart intact in the case of pristine BP. This supposition correlates well with the stability test in water discussed above (Fig. 1c).

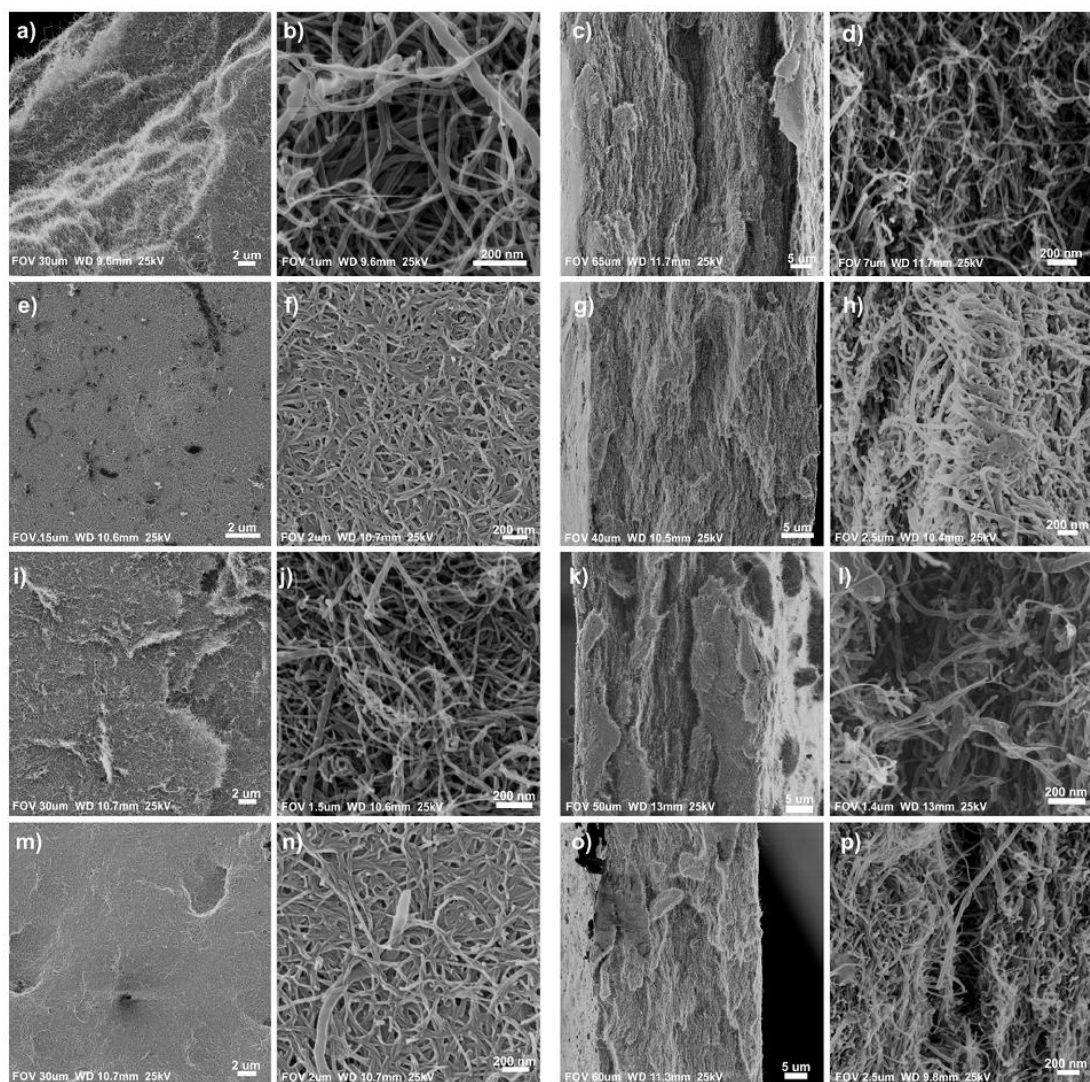


Fig. 7. HelM images of pristine BP (a–d), BP-AP (e–h), BP-DAN (i–l), and BP-ODA (m–p) samples. The first and second columns correspond to the mat side which was in contact with filter membrane, at two magnifications; the third and fourth columns show the corresponding cross-section images at different magnifications.

For a more detailed analysis of morphological changes in buckypaper mats resulting from amine functionalization, we used scanning helium ion microscopy, which is an advanced characterization technique similar to SEM but with a scanning beam of He^+ ions; among the advantages of HelM are a good signal-to-noise ratio in the image, a superior material contrast and a better surface sensibility (resolution) than those in SEM. Fig. 7a and b shows the surface morphology of pristine BP (filter side) at different magnifications. The surface looks fluffy, with a large number of individual MWCNTs-ox coming out from the mat (Fig. 7a), and the nanotube diameters are very variable, of the order of 10^1 – 10^2 nm (Fig. 7b). MWCNTs-ox of equally variable sizes form the bulk of buckypaper, as can be seen from the cross-section images in Fig. 7c and d. The nanotubes are packed non-uniformly, where voids of different extensions can be found (Fig. 7c); on the other hand, there is a possibility that the voids could have formed upon cutting the mat. The structure of BP-AP turns to be much more compact, which

can be appreciated at different magnifications in the images of both the mat surface and its cross-section (Fig. 7e–h). The diameters of individual MWCNTs look larger as compared to those in pristine BP, which can be explained by the high surface content of functionalizing aminopyrene molecules found by TGA, FTIR and Raman spectroscopy (Figs. 2–4). Furthermore, the nanotubes are packed much more densely than in pristine BP, evidently due to an increased sticking between their hydrophobic AP-functionalized sidewalls: the latter correlates well with the increased mat stability in water (Fig. 1c). All the morphological features of BP-ODA sample (Fig. 7m–p) are generally very similar to those of BP-AP, and likewise are in line with the high octadecylamine content found by FTIR spectroscopy (Fig. 2) and especially TGA (Fig. 4), as well as explain the increased stability of BP-ODA in water (Fig. 1c). As regards BP-DAN mat (Fig. 7i–l), its surface morphology, the appearance and packing of individual nanotubes represent an intermediate case between pristine BP, on one hand, and the other two

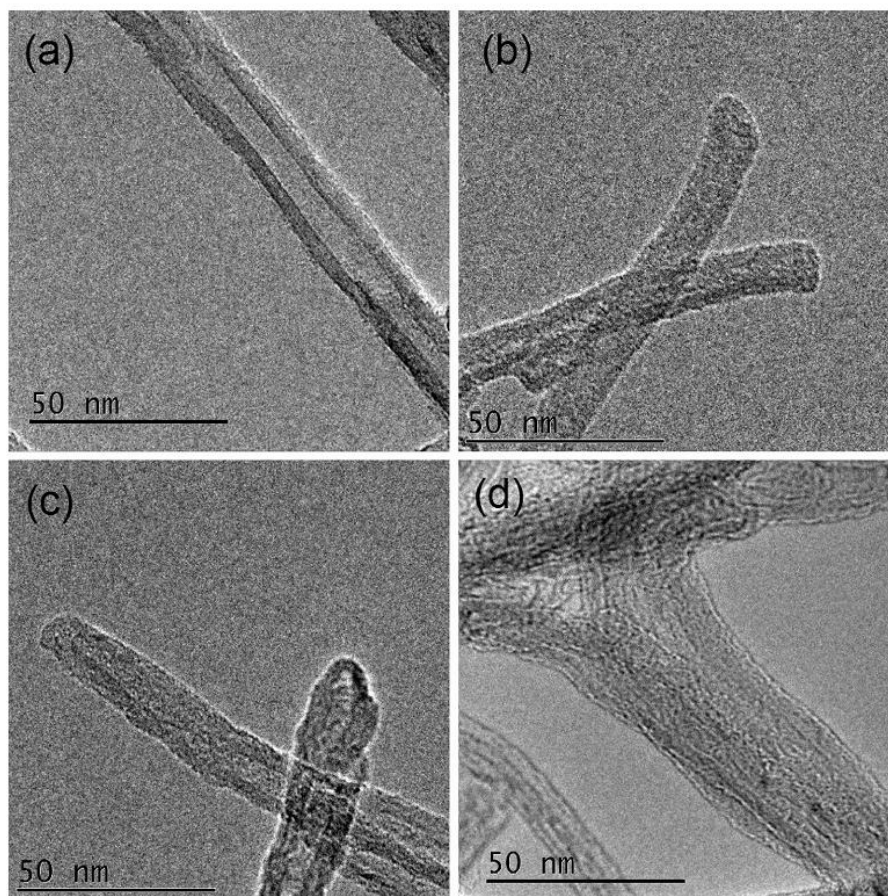


Fig. 8. Representative TEM images of pristine BP (a), BP-AP (b), BP-DAN (c), and BP-ODA (d) samples.

functionalized samples, on the other hand. In particular, the mat surface is still somewhat fluffy (Fig. 7i), the nanotubes thickening is less obvious and they are packed less densely (Fig. 7j, l) than in BP-AP and BP-ODA. Nevertheless, BP-DAN mat turned to be equally stable in water (Fig. 1c), which can result from the covalent cross-linking of neighbor MWCNTs-ox with bifunctional DAN molecules [14,15,26].

We also attempted to reveal finer structural details of MWCNTs before and after amine functionalization, by using TEM. Since the mats are opaque for the electron beam, the only possibility was to look for individual nanotubes coming out from the mat edge. In the images of MWCNTs-ox forming pristine BP (Fig. 8a), one can discriminate coaxial nanotube sidewalls, the inner cavity, and also the external sidewalls are relatively smooth. In contrast, the coaxial tubular structure and the interior cavity in the images of all three amine-functionalized samples (Fig. 8b–d) turn to be partially or completely obscured. Besides that, one can see that the external sidewalls are covered with an amorphous layer, presumably formed as a result of decomposition of attached amines by the high-energy electron beam of TEM. An apparent homogeneity of the amorphous layer suggests a large number and uniform distribution (throughout nanotube sidewalls and ends) of the reactive oxidized defects derivatized with AP, DAN and ODA, with a possible contribution of non-covalently bonded amine molecules. All the above features are more pronounced in the case of BP-ODA (Fig. 8d),

which agrees with the higher organic content found in this sample by TGA (Fig. 3d).

Further information about the morphological changes in buckypaper due to amine functionalization was afforded by means of AFM imaging, whose results are presented in Fig. 9. The first important observation is that the image acquisition did not pose a major problem even when the mat surfaces for BP and BP-DAN samples are covered with free-standing nanotube ends (Fig. 7a, i) with deep pores between MWCNTs. The topography images gave rough estimates for the diameters of buckypaper-forming nanotubes of 15–60 nm. What is especially interesting and agrees very well with HeIM images (Fig. 7) is that in BP-AP, BP-DAN and BP-ODA many nanotubes are seen stuck together, which results in a certain degree of their ordering (in particular, for BP-AP). A similar effect was observed by AFM for pristine MWCNTs functionalized with a series of diamines, where it was attributed to covalent cross-linking phenomena [15]. In the present case, the underlying chemistry is quite different (amidation of COOH groups), but the resulting changes in morphology are essentially the same.

The phase contrast AFM images, also presented in Fig. 9 for comparison, are capable of providing complementary information such as a qualitative estimation of relative stiffness of BP mat surfaces, which in turn can be correlated with the formation of functionalizing layer on MWCNT sidewalls. As it is known, the regions appearing brighter in the phase image correspond to the stiffer,

whereas the darker regions correspond to the softer parts of surfaces [27,28]. In this regard, one cannot see obvious differences in the appearance of nanotubes *per se*. However, the spaces (pores) between MWCNTs look much brighter in the case of BP-ODA as compared to all other samples. This can be explained by extending long aliphatic chains of octadecylamine (both covalently and bonded) from the functionalized nanotubes into interstitial spaces between them, which are mostly empty (filled with air) for BP, BP-AP and BP-DAN. This observation correlates with the manifestations of a high ODA content in TEM image (Fig. 8d) and TGA curve (Fig. 3d).

One more characteristics derived from AFM images is the surface roughness factor R_a of buckypaper mats. The R_a values estimated from the profiles shown in Fig. 9 are 26.7 (pristine BP), 32.4 (BP-AP), 19.9 (BP-DAN), and 25.2 nm (BP-ODA). In other words, this parameter changed insignificantly and in a random way after amine functionalization. For comparison, it is interesting to mention that all four values obtained are rather close to a value of 14 nm measured for carboxylated buckypaper mats fabricated from SWCNTs [6], which dramatically increased up to 69 nm after further amination and fluorination functionalization with aromatic diazonium salts [6].

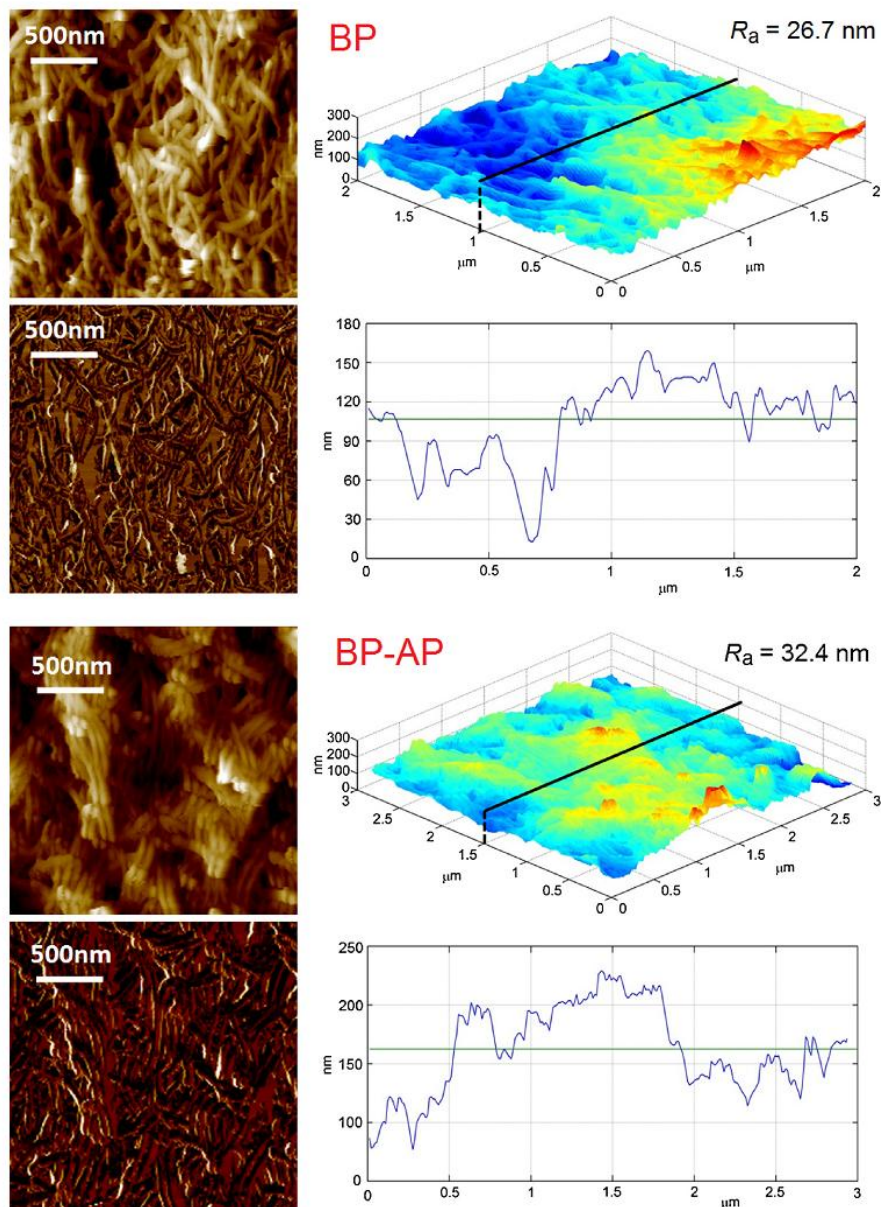


Fig. 9. AFM analysis of pristine and amine-functionalized BP samples (mat sides which were in contact with filter membrane). For each sample, the following characteristics are presented: (top left) 2D topography image, (bottom left) 2D phase contrast image, (top right) 3D topography image, (bottom right) profile along the black line in the 3D topography image, as well as roughness factor R_a estimated from the profile.

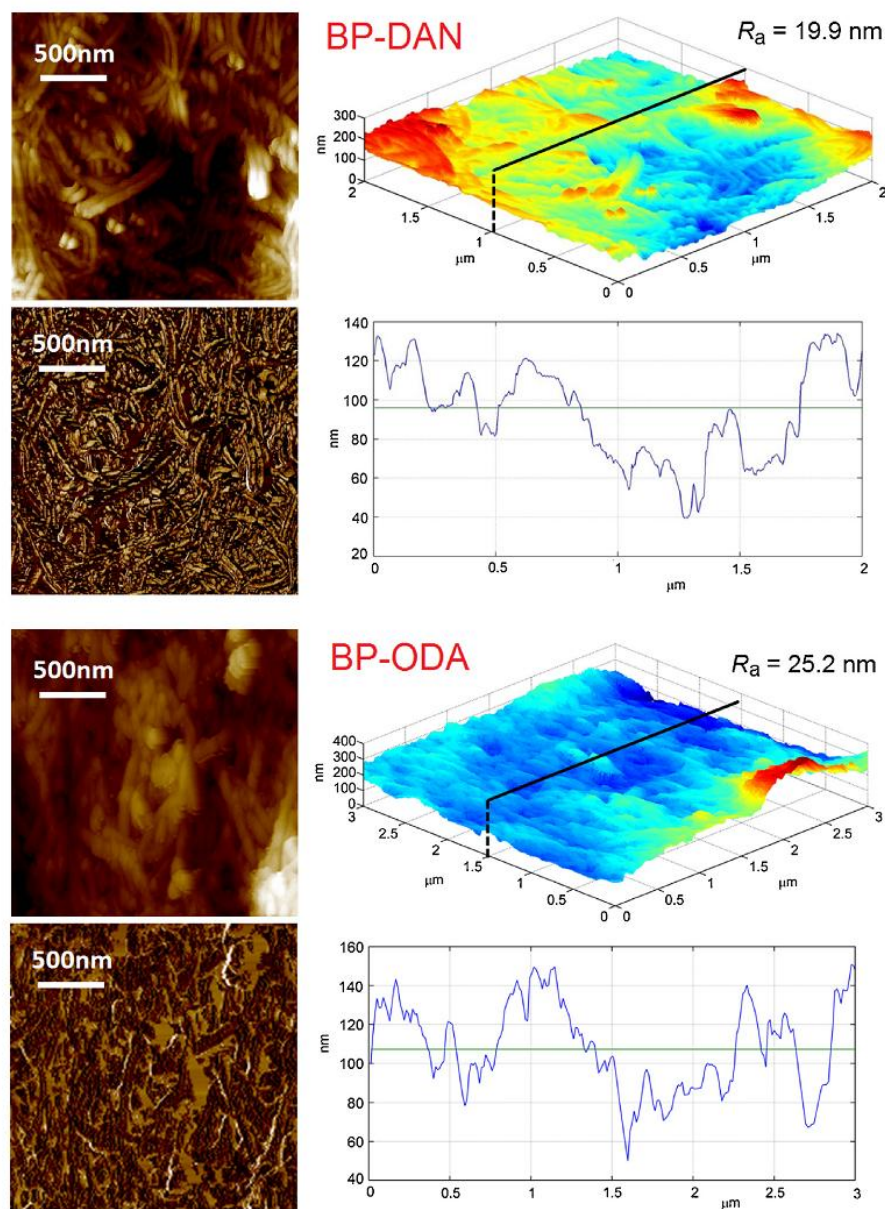


Fig. 9. (Continued).

The introduction of heteroatoms into a carbon nanomaterial makes it possible to attach metal ions and nanoparticles through coordination bonds. Besides the intentional coordination functionalization, the affinity of certain heteroatoms toward specific metals can be used for revealing the presence of these heteroatoms in the nanomaterial after its functionalization. For example, if pristine MWCNTs are covalently functionalized with aliphatic dithiols, the sulfur atoms are capable to strongly bind such metal cations as Zn^{2+} , and immersion of the functionalized nanotubes into aqueous solution of $ZnCl_2$ gives rise to the formation of zinc-containing coating easily detectable in TEM images and SEM-coupled EDS spectra [29]. In the present case of amine functionalization of MWCNTs-ox, the three types of functional groups should be accounted for are: (1) COOH and/or COO^- groups of the starting material (MWCNTs-ox)

for BP preparation; (2) amide groups $-C(=O)NH-$ formed as a result of thermal condensation of AP, DAN and ODA with COOH groups of MWCNTs-ox; and (3) NH_2 groups of non-covalently bonded amine molecules. All of them are capable of binding to, for example, copper ions Cu^{2+} , with the least interaction strength in the case of carboxylic groups. Therefore, we expected that exposing pristine and amine-treated BP to an aqueous solution of a copper(II) salt should give rise to a much stronger accumulation of Cu^{2+} ions in the functionalized samples as compared to pristine BP. For such a test, we selected $CuCl_2$ as a copper salt and BP-AP as a representative functionalized BP mat. Immersing pristine BP into 1 mg ml $^{-1}$ aqueous solution of $CuCl_2$ for 15 min did not cause any changes detectable by SEM. In contrast, after such a treatment for BP-AP sample, the mat surface was found to be densely covered with a

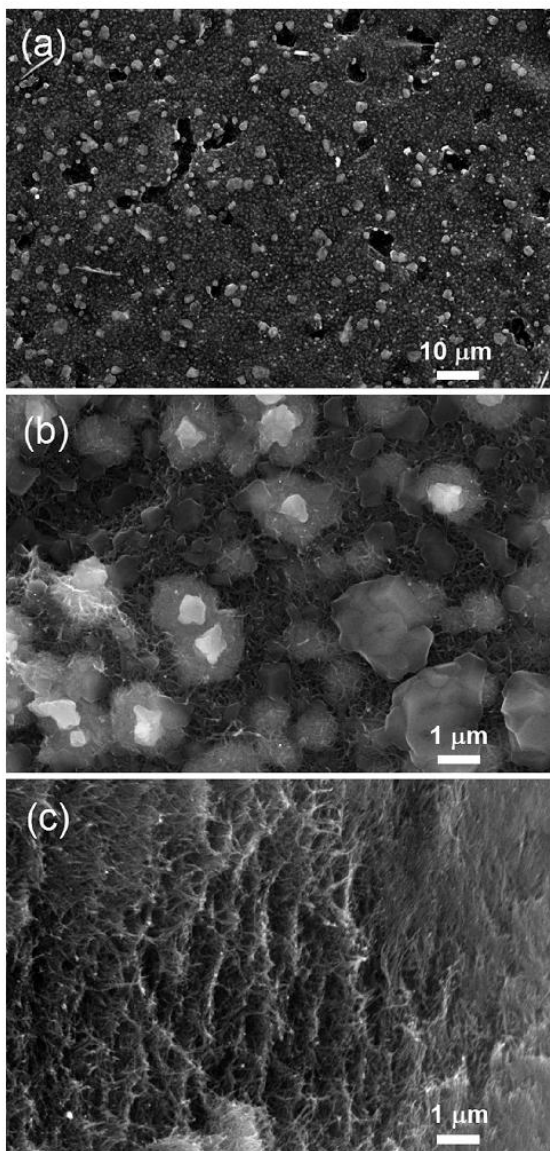


Fig. 10. SEM images of BP-AP sample after immersion into 1 mg ml^{-1} aqueous solution of CuCl_2 for 15 min: (a and b) surface of the mat at different magnifications; (c) cross-section of the mat.

large number of μm and sub- μm -sized irregularly shaped particles, as illustrated in Fig. 10a. Furthermore, SEM observations at higher magnifications (Fig. 10b) revealed that the particles are not simply attached to the mat surface, but interpenetrate the bulk of BP-AP, where nanotubes turn to be incorporated into the particles. Interestingly, no similar formations were found inside the mat, as can be seen from the SEM image of its cross-section (Fig. 10c), probably due to the very short exposure of 15 min. The information on elemental composition of CuCl_2 -treated BP samples was obtained by SEM-coupled EDS technique (Fig. 11). Pristine BP did bind some amount of copper(II), of 0.54 atomic % (as estimated from the intensities of its K lines; Fig. 11a), which can be explained by forming salts with COOH groups of MWCNTs-ox by substituting half of the

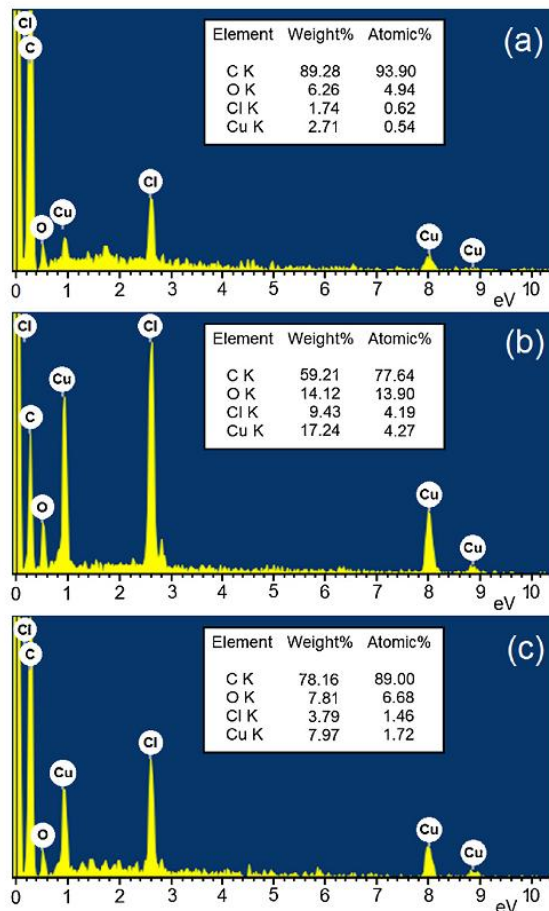


Fig. 11. EDS analysis of buckypaper samples after immersion into 1 mg ml^{-1} aqueous solution of CuCl_2 for 15 min: (a) surface of pristine BP mat; (b) surface of BP-AP mat (corresponding to SEM image in Fig. 9b); (c) cross-section of BP-AP mat (SEM image in Fig. 9c).

chloride anions (the remaining Cl content is 0.62 at%, that is, roughly equal to that of Cu). The copper content in CuCl_2 -treated BP-AP varied depending on what part of the mat was analyzed by EDS. For the mat surface (SEM images in Fig. 10a and b) it was as high as 4.27 at% (Fig. 11b), that is roughly one order of magnitude higher than for pristine BP surface, whereas for the mat cross-section (SEM in Fig. 10c) it was less significant, of 1.72 at%. In both cases, the Cl content in atomic % was comparable to that of Cu, that is, a half of Cl^- anions was substituted by N-containing functionalities of BP-AP.

An important application-related aspect of some studies on fabrication and properties of buckypapers is how the chemical functionalization of CNTs employed as the starting material influences electric conductivity of the resulting buckypaper mats [30–32]. The mechanical and electrical properties of buckypapers are known to strongly correlate with their structure [25], and understanding of these structure-properties relationships is very important for many potential applications. Since in the present study, we propose a novel approach to buckypaper functionalization, quite different from all the techniques reported before, which were based on covalent functionalization of CNT starting materials, it was interesting to estimate the effect of amine

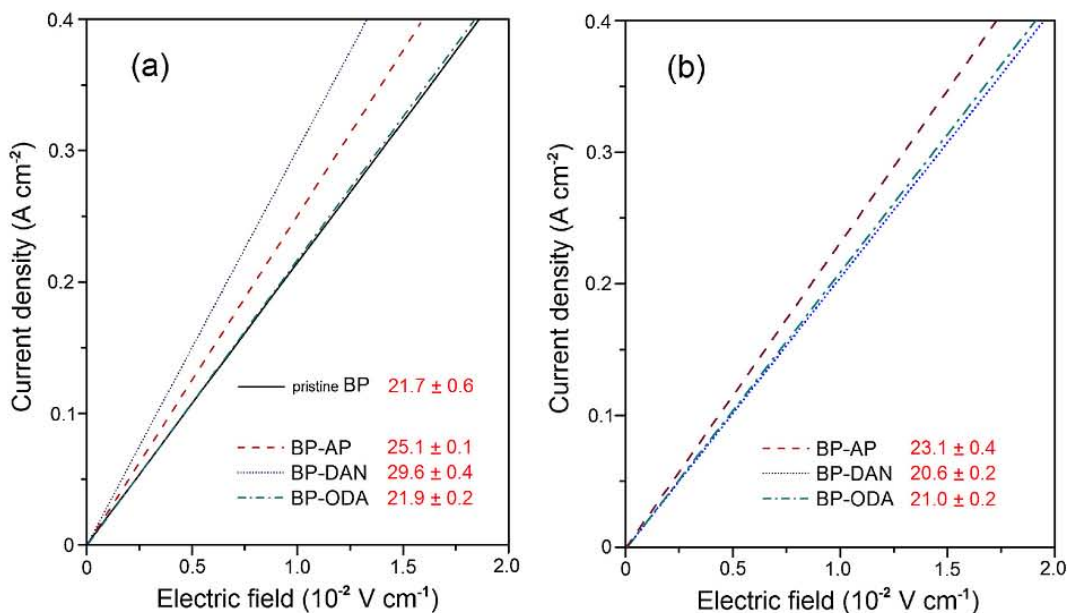


Fig. 12. *I*-*V* measurements for pristine and amine-functionalized BP samples (a) in comparison with the data for BP mats impregnated with amines (20 wt%) from propanol solutions (b). The slope is directly related to the material conductivity. The calculated conductivity values σ (in S cm⁻¹) for each sample are shown in red (For interpretation of the color information in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.).

treatment on BP conductivity properties. Measurements of the electrical conductivity for pristine BP, BP-AP, BP-DAN and BP-ODA mats showed that all the samples exhibit linear *I*-*V* characteristics, thus indicating ohmic behavior (Fig. 12a). The slope for each plot is inversely proportional to the electrical resistivity and directly proportional to the conductivity. We found that the functionalization with aromatic amines increases conductivity (σ) of BP mats as compared to that of pristine BP (21.7 ± 0.6 S cm⁻¹): the values obtained for BP-AP and BP-DAN are 25.1 ± 0.1 and 29.6 ± 0.4 S cm⁻¹, respectively. At the same time, no increase in conductivity can be observed for BP-ODA (21.9 ± 0.2 S cm⁻¹). To interpret the results obtained, one has to bear in mind that electrical conductivity of a CNT-based buckypaper depends both on the conductivity of nanotubes themselves and on the number of contact points between them [25]. Since the amine treatment employed by us modifies the chemical structure of external nanotube surface only (whereas the underlying layers are inaccessible for the functionalizing reagents), and the number of contact points in prefabricated mats remains essentially the same, it was logical to expect that the electrical conductivity of amine-functionalized BP samples does not change drastically as compared to that for pristine BP. For BP-ODA it does not change at all, since octadecylamine molecules are aliphatic and do not contain conductive double bonds. However, in the case of aromatic amines AP and DAN, the conductivity slightly increases, which can be explained by the formation of additional conductive pathways due to π - π stacking between the aromatic moieties attached to adjacent nanotubes. Besides that, in the case of BP-DAN, part of bifunctional aromatic 1,5-diaminonaphthalene molecules serve as conductive cross-links between neighbor nanotubes, thus giving rise to the highest conductivity value in the series of three functionalized BP samples. Some authors mentioned similarly insignificant variations in σ values [25], whereas others reported on much stronger changes in conductivity as a result of CNT functionalization [5,6]. In particular, Ansón-Casaos et al. [6] fabricated buckypaper mats from SWCNTs

with three different types of chemical groups: COOH (acid-oxidized SWCNTs), benzylamine (-Ph-CH₂-NH₂), and perfluorooctylaniline (-Ph-(CF₂)₇-CF₃). Electrical conductivity in the case of aminated and fluorinated SWCNTs (0.17–0.30 and 0.08–0.16 S cm⁻¹, respectively) turned to be roughly by two orders of magnitude lower than that for oxidized nanotubes (6.90–10.80 S cm⁻¹).

As a whole, our conductivity measurements demonstrate that the solvent-free amine treatment of prefabricated BP mats (instead of functionalization of the starting nanotube material) does not alter their electrical properties to a large degree. At the same time, an increase in conductivity for BP mats functionalized with aromatic amines (BP-AP and BP-DAN) is measurable, whereas the conductivity for BP-ODA functionalized with an aliphatic amine remains essentially the same as for pristine BP. Furthermore, the data obtained for BP-DAN suggest that part of bifunctional aromatic 1,5-diaminonaphthalene molecules serve as conductive cross-links between adjacent nanotubes, thus giving rise to the highest conductivity among three functionalized BP samples. A way to verify the feasibility of this conductance mechanism is to perform similar measurements on a BP mat containing the same amine (DAN) and with approximately the same weight content (estimated as about 20% from the weight loss at 195.2–475.7 °C in TGA; Fig. 4), but present in the mat in a physically adsorbed state without forming covalent bonds with MWCNTs. Accordingly, we prepared such a BP sample by means of impregnation with DAN (20 wt%) from propanol solution; for comparison, similar samples were obtained for AP and ODA as well. Like the gas-phase functionalized BP mats (Fig. 12a), the impregnated samples were found to exhibit linear *I*-*V* characteristics indicative of ohmic behavior (Fig. 12b). Again, no change in conductivity can be observed for impregnated BP-ODA (21.0 ± 0.2 S cm⁻¹) as compared to pristine BP. In the case of impregnated BP-DAN, not only there was no increase in conductivity, but it slightly decreased to 20.6 ± 0.2 S cm⁻¹, thus favoring our suggestion on the effect of covalent cross-links between adjacent nanotubes, which is definitely absent when DAN molecules are

physically adsorbed. Finally, impregnated BP-AP is the only sample for which conductivity somewhat increased (to $23.1 \pm 0.4 \text{ S cm}^{-1}$), but to a smaller degree than in the case of its covalently functionalized counterpart.

4. Conclusions

The solvent-free procedure proposed for covalent functionalization of BP with amines of variable structure (ODA, AP and DAN), which relies on the formation of amide bonds with carboxylic groups of MWCNTs-ox, is performed at 150–180 °C under reduced pressure and takes about 4 h including auxiliary degassing. The highest amine content, as estimated from TGA curves, was found for BP-ODA, and the lowest one was observed for BP-DAN, with a possible contribution of non-covalently bonded amine molecules in all three cases. In addition to the TGA-DTA results, the changes due to functionalization were especially clearly seen in FTIR spectra, HeIM, TEM and AFM images, as compared to the same characteristics for pristine BP. Despite of some differences in spectral and morphological characteristics for amine-functionalized BP samples, they have in common a dramatically increased, a few months-long stability in water (even after ultrasonication) as compared to pristine BP mats and, on the other hand, a relatively invariable electrical conductivity. In addition to its simplicity, our approach allows for obtaining stable amide-derivatized BP materials without contamination with other chemical substances (solvents, condensing reagents, etc.), which is of crucial importance for a variety of applications, from nanoelectronics to nanomedicine.

Acknowledgments

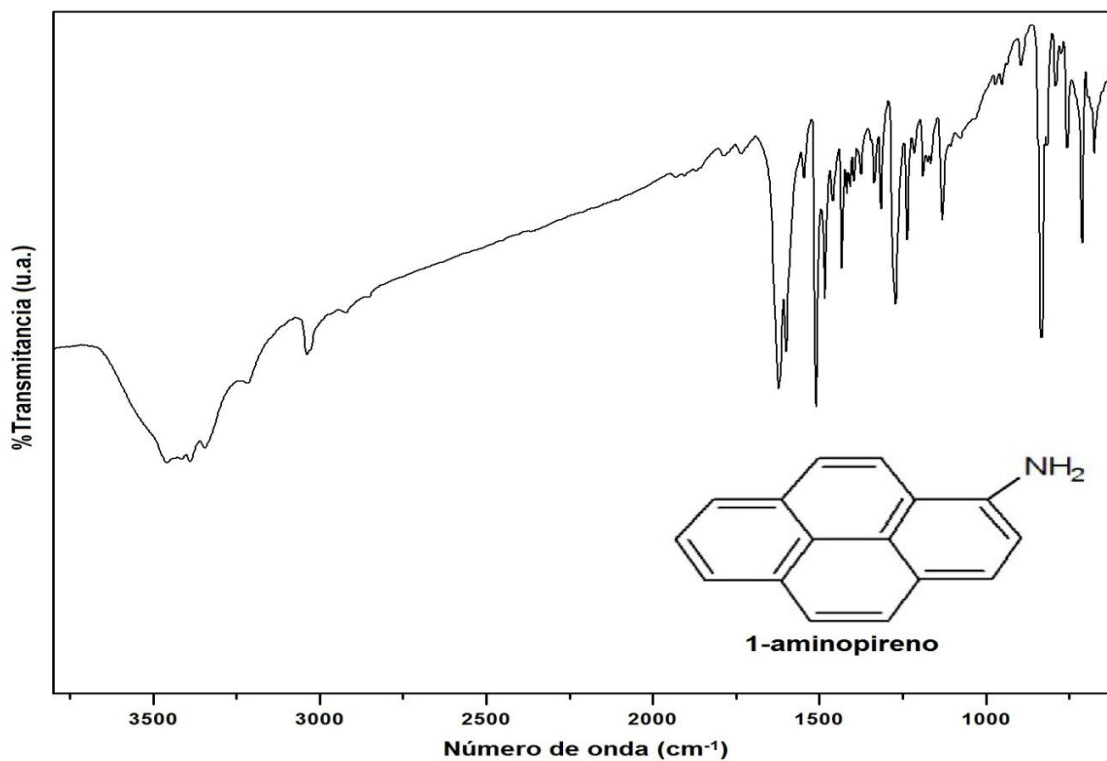
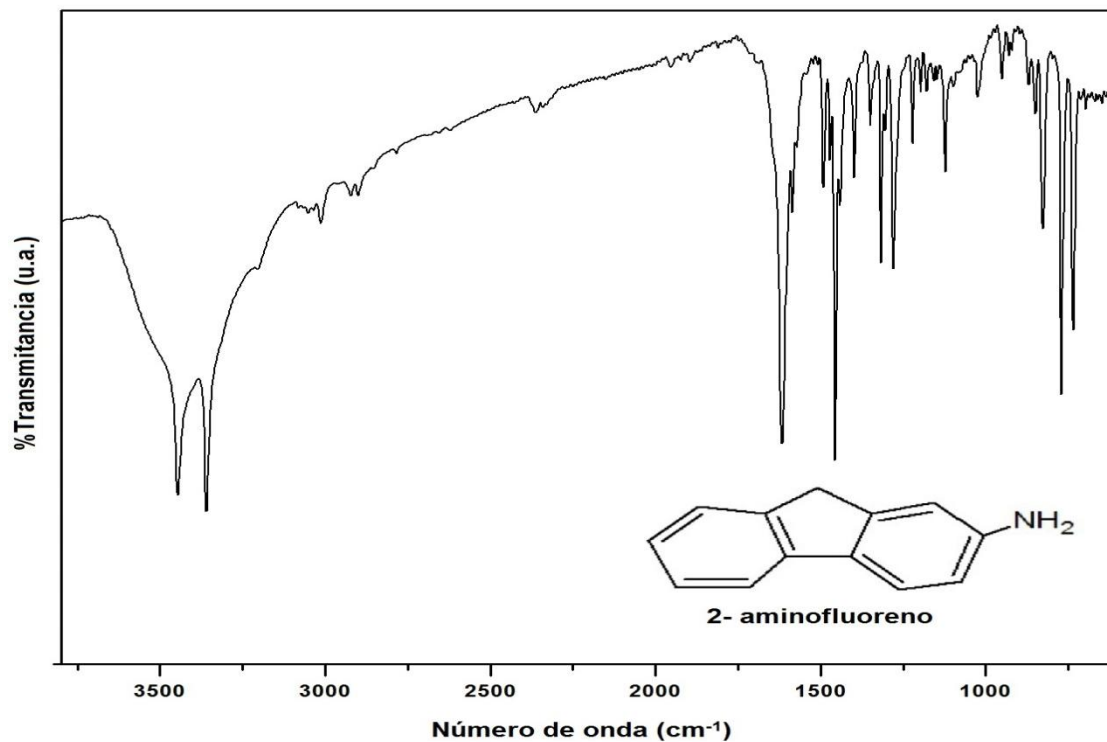
This work was supported by the National Autonomous University of Mexico (grant DGAPA-IN100815) and the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT, grant 127299). I.J.R.C. acknowledges CONACyT for a PhD fellowship and Erasmus Mundus Action 2 EURICA agreement 2013-2587 for the Doctoral grant. The authors are grateful to Iván Puente-Lee (Facultad de Química, UNAM) for TEM imaging.

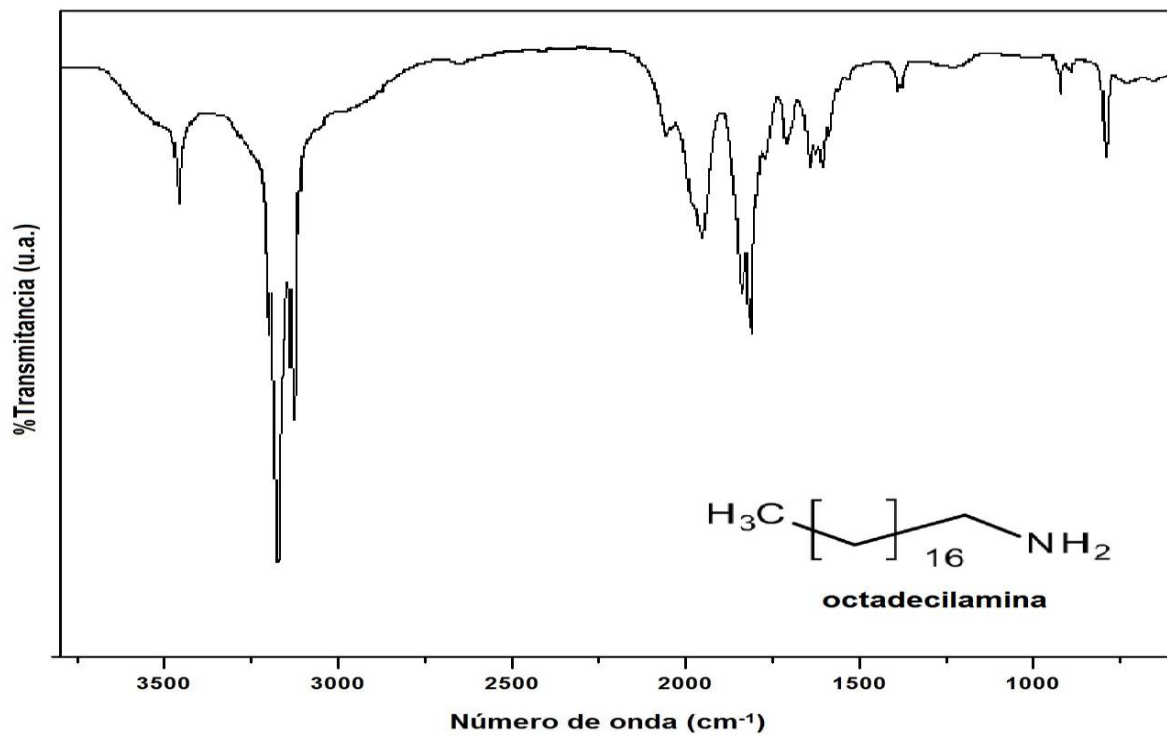
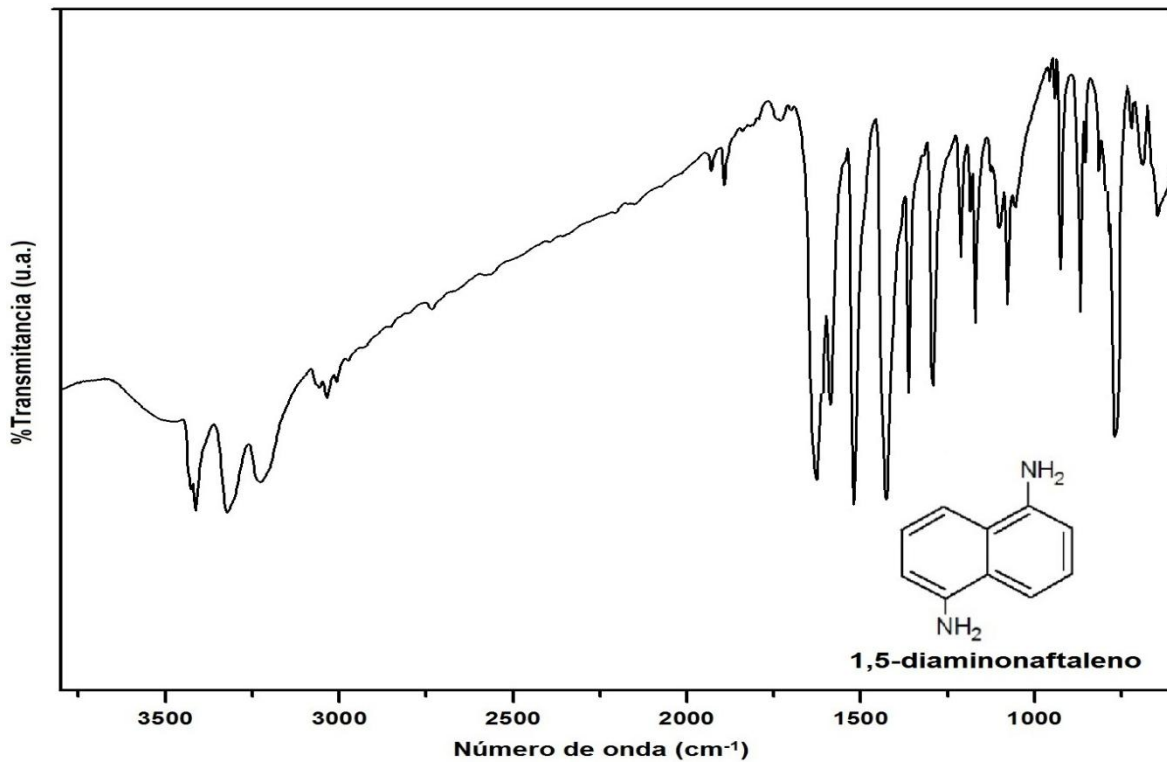
References

- [1] S.W. Cranford, M.J. Buehler, In silico assembly and nanomechanical characterization of carbon nanotube buckypaper, *Nanotechnology* 21 (2010) 265706.
- [2] A.B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman, Super-tough carbon nanotube fibres, *Nature* 423 (2003) 703.
- [3] E. Muñoz, A.B. Dalton, S. Collins, M. Kozlov, J. Razal, J.N. Coleman, B.G. Kim, V.H. Ebron, M. Selvidge, J.P. Ferraris, R.H. Baughman, Multifunctional carbon nanotube composite fibers, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 801–804.
- [4] X. Yang, J. Lee, L. Yuan, S.-R. Chae, V.K. Peterson, A.I. Minett, Y. Yin, A.T. Harris, Removal of natural organic matter in water using functionalised carbon nanotube buckypaper, *Carbon* 59 (2013) 160–166.
- [5] A. Aldalbahi, M. in het Panhuis, Electrical and mechanical characteristics of buckypapers and evaporative cast films prepared using single and multi-walled carbon nanotubes and the biopolymer carrageenan, *Carbon* 50 (2012) 1197–1208.
- [6] A. Ansón-Casaos, J.M. González-Domínguez, E. Terrado, M.T. Martínez, Surfactant-free assembling of functionalized single-walled carbon nanotube buckypapers, *Carbon* 48 (2010) 1480–1488.
- [7] R. Smajda, A. Kukovec, Z. Kónya, I. Kiricsi, Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers, *Carbon* 45 (2007) 1176–1184.
- [8] S.M. Cooper, H.F. Chuang, M. Cinke, B.A. Cruden, M. Meyyappan, Gas permeability of a buckypaper membrane, *Nano Lett.* 3 (2003) 189–192.
- [9] M.D. Rein, O. Breuer, H.D. Wagner, Sensors and sensitivity: carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 373–381.
- [10] C. Zhou, S. Kumar, C.D. Doyle, J.M. Tour, Functionalized single wall carbon nanotubes treated with pyrrole for electrochemical supercapacitor membranes, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1997–2002.
- [11] B.A. Kakade, V.K. Pillai, Tuning the wetting properties of multiwalled carbon nanotubes by surface functionalization, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3183–3186.
- [12] E.V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, Direct solvent-free amination of closed-cap carbon nanotubes: a link to fullerene chemistry, *Nano Lett.* 4 (2004) 863–866.
- [13] V.A. Basiuk, C. Salvador-Morales, E.V. Basiuk, R.M.J. Jacobs, M. Ward, B.T. Chu, R.B. Sim, M.L.H. Green, “Green” derivatization of carbon nanotubes with Nylon 6 and L-alanine, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 4420–4426.
- [14] E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), O. Ochoa-Olmos, F.F. Contreras-Torres, V. Meza-Laguna, E. Alvarez-Zauco, I. Puente Lee, V.A. Basiuk, “Green” functionalization of pristine multi-walled carbon nanotubes with long-chain aliphatic amines, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 5546–5554.
- [15] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, V. Meza-Laguna, F.F. Contreras-Torres, M. Martínez, A. Rojas-Aguilar, M. Salerno, G. Zavala, A. Falqui, R. Brescia, Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: looking for cross-linking effects, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 465–476.
- [16] E.V. Basiuk, A. Santamaría-Bonfil, V.T. Meza-Laguna, Yu. Gromovoy, E. Alvarez-Zauco, F.F. Contreras-Torres, J. Rizo, G. Zavala, V.A. Basiuk, Solvent-free covalent functionalization of nanodiamond with amines, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 324–334.
- [17] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, Solvent-free functionalization of carbon nanomaterials, in: V.A. Basiuk, E.V. Basiuk (Eds.), *Green Processes for Nanotechnology: From Inorganic to Bioinspired Nanomaterials*, Springer, New York, 2015, pp. 163–205.
- [18] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, J.-G. Bañuelos, J.M. Saniger-Blesa, V.A.T. Pokrovskiy, Yu. Gromovoy, A.V. Mischanchuk, B.G. Mischanchuk, Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1588–1597.
- [19] J. Zhang, D. Jiang, H.X. Peng, F. Qin, Enhanced mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper by in situ cross-linking, *Carbon* 63 (2013) 125–132.
- [20] D.N. Ventura, R.A. Stone, K.-S. Chen, H.H. Hariri, K.A. Riddle, T.J. Fellers, C.S. Yun, G.F. Strouse, H.W. Kroto, S.F.A. Acquah, Assembly of cross-linked multi-walled carbon nanotube mats, *Carbon* 48 (2010) 987–994.
- [21] S. Chatterjee, A. Chen, Functionalization of carbon buckypaper for the sensitive determination of hydrogen peroxide in human urine, *Biosensors Bioelectron.* 35 (2012) 302–307.
- [22] N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes, *Chem. Rev.* 110 (2010) 5366–5397.
- [23] M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Dissolution of single-walled carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 11 (1999) 834–840.
- [24] M.A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon, End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 347 (2001) 8–12.
- [25] G. Trakakis, D. Tasis, J. Parthenios, C. Galiotis, K. Papagelis, Structural properties of chemically functionalized carbon nanotube thin films, *Materials* 6 (2013) 2360–2371.
- [26] I.J. Ramírez-Calera, V.T. Meza-Laguna, Yu. Gromovoy, M.I. Chávez-Uribe, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk, Solvent-free functionalization of fullerene C₆₀ and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 45–62.
- [27] S.N. Magonov, AFM in analysis of polymers, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester, 2000, pp. 7432–7491.
- [28] H.S. Ahna, S.A. Chizhik, A.M. Dubravin, V.P. Kazachenko, V.V. Popov, Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings, *Wear* 249 (2001) 617–625.
- [29] E.V. Basiuk, I. Puente-Lee, J.L. Claudio-Sánchez, V.A. Basiuk, Solvent-free derivatization of pristine multi-walled carbon nanotubes with dithiols, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3741–3746.
- [30] J. Zhang, D. Jiang, H.X. Peng, A pressurized filtration technique for fabricating carbon nanotube buckypaper: structure, mechanical and conductive properties, *Micropor. Mesopor. Mater.* 184 (2014) 127–133.
- [31] I.W. Chen, R. Liang, H. Zhao, B. Wang, C. Zhang, Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking, *Nanotechnology* 22 (1–7) (2011), 485708.
- [32] N. Songmee, P. Singjai, M. in het Panhuis, Gel-carbon nanotube materials: the relationship between nanotube network connectivity and conductivity, *Nanoscale* 2 (2010) 1740–1745.

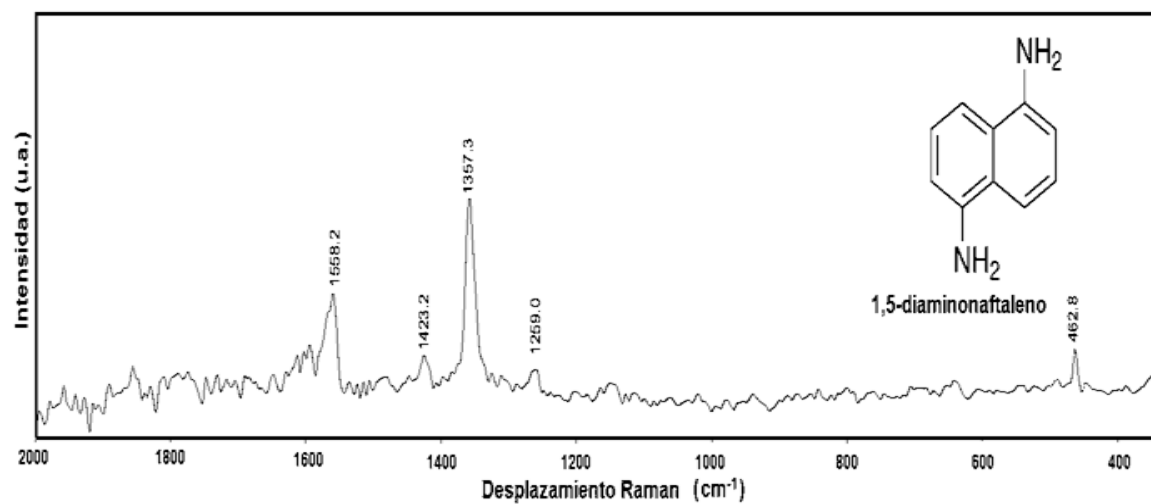
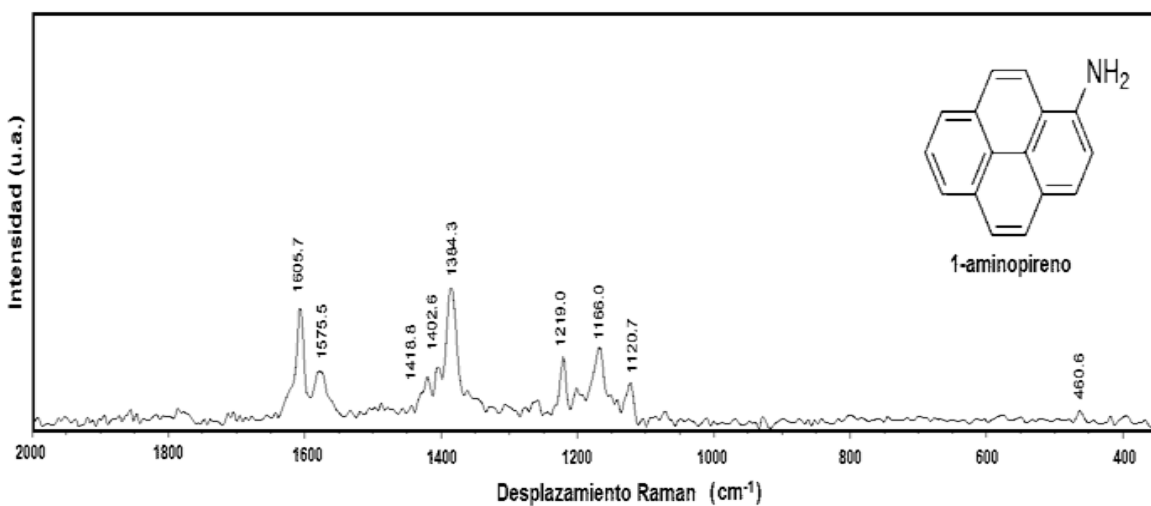
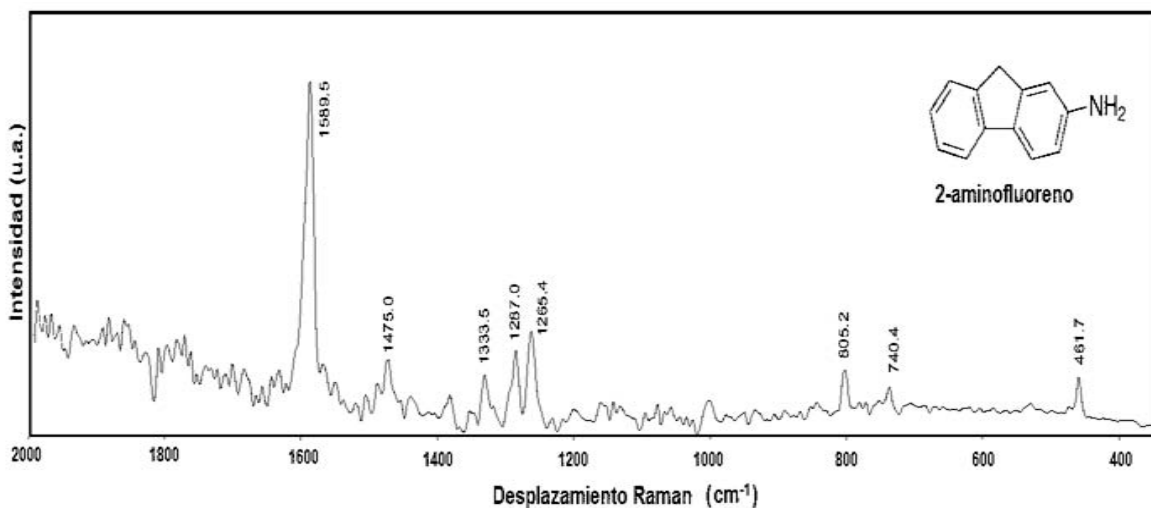
ANEXO II

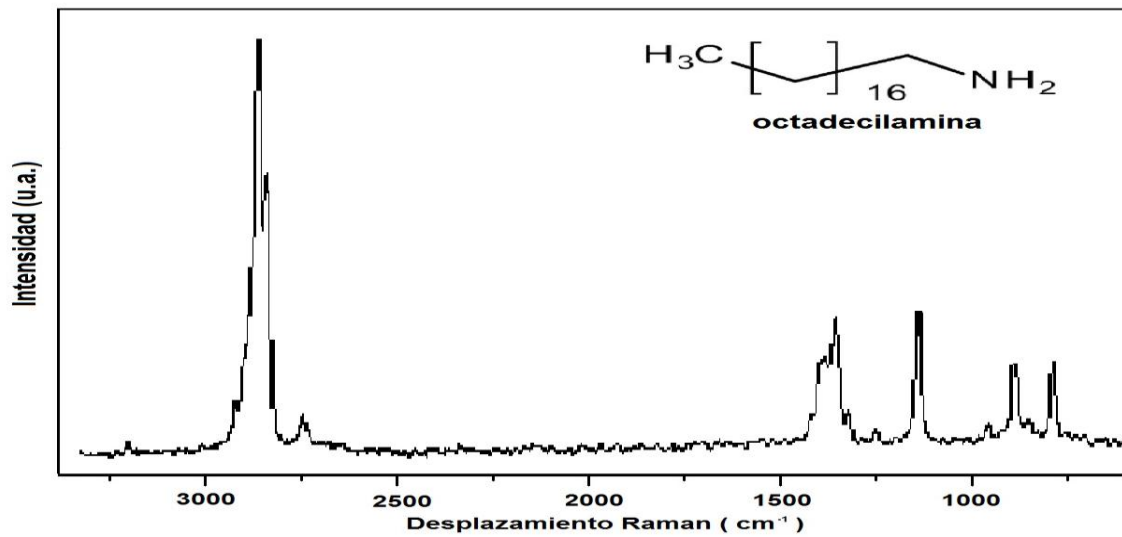
AII.1 Espectros FTIR de las aminas aromáticas empleadas (corridos en KBr)



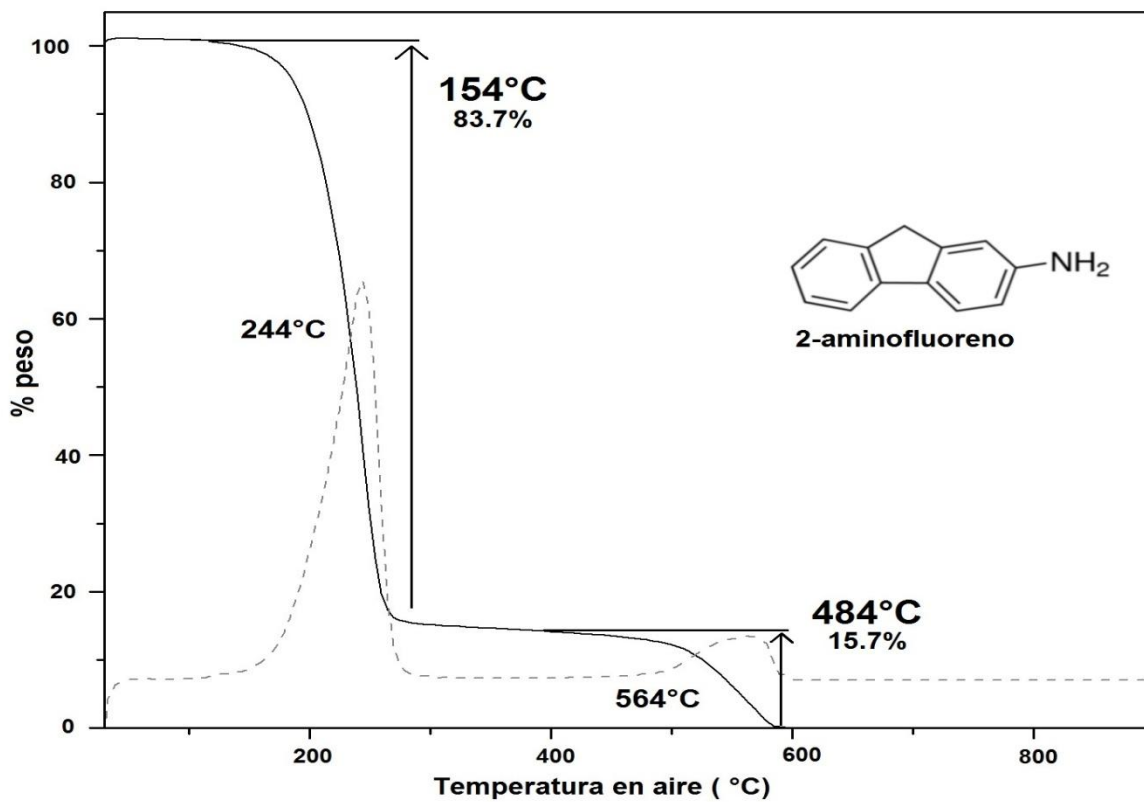


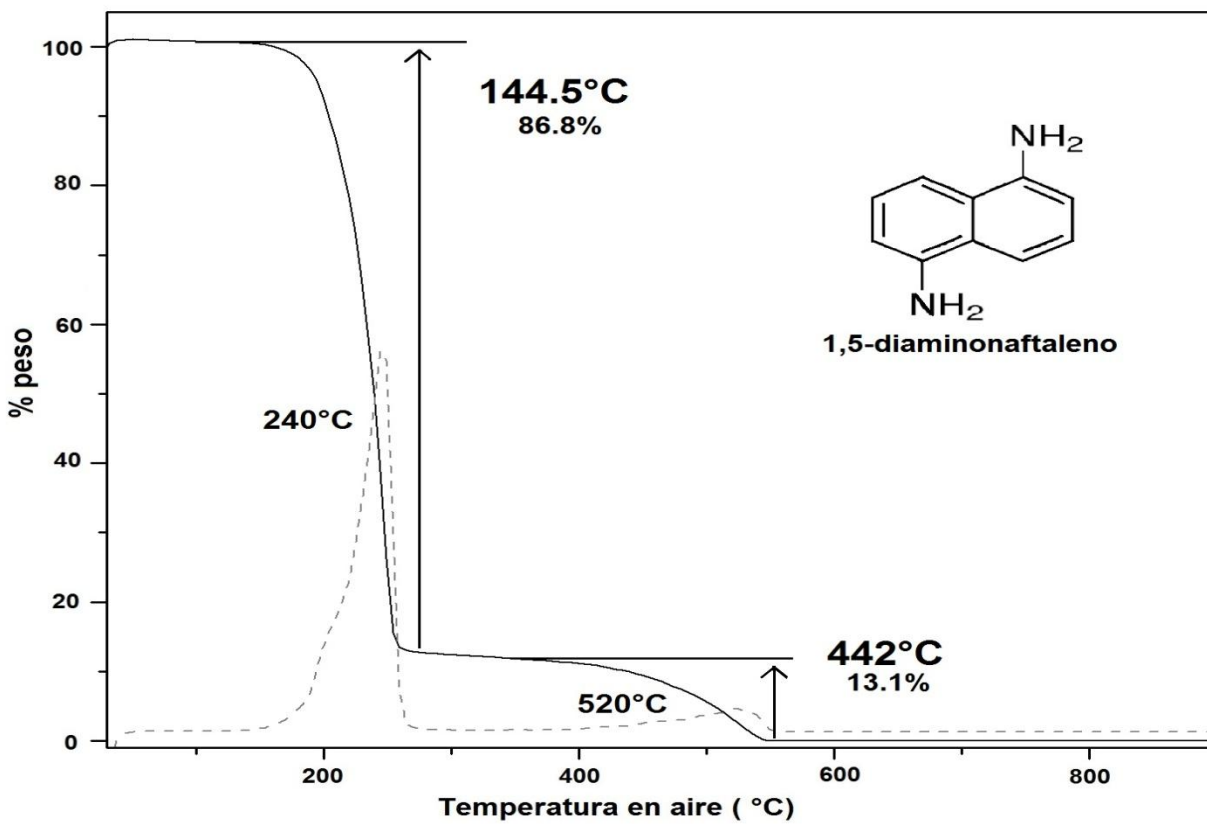
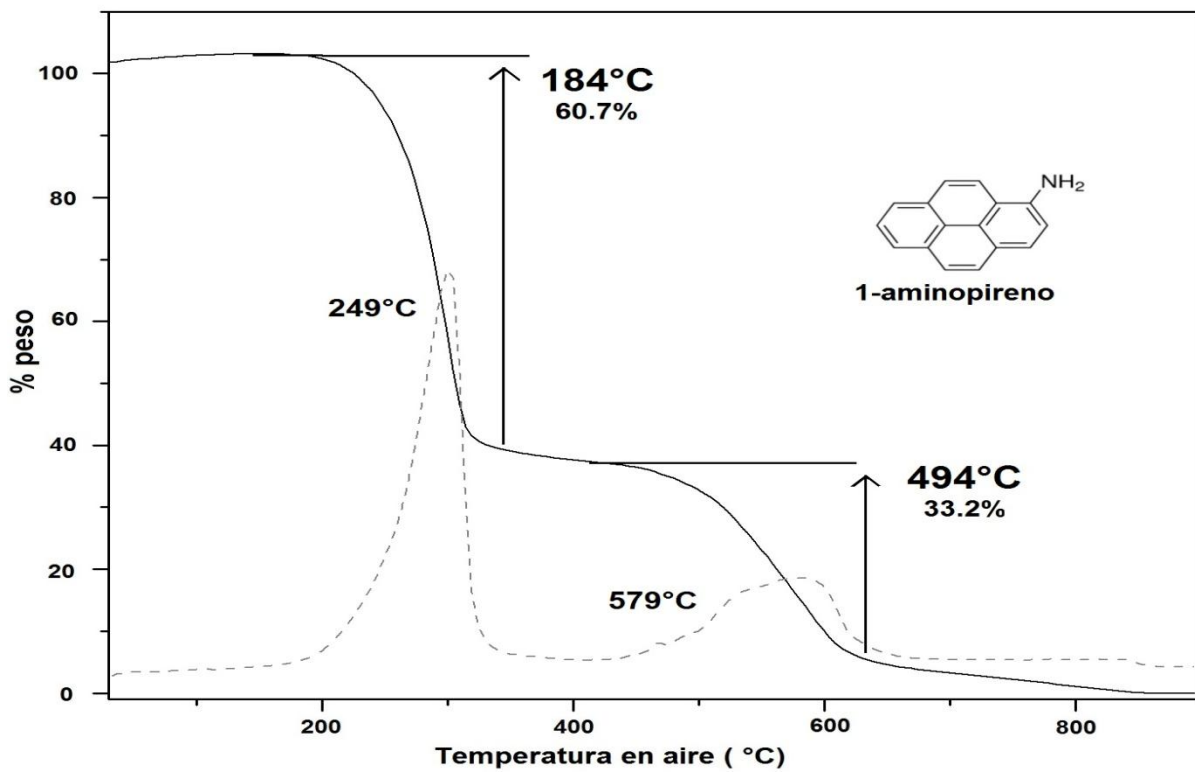
AII.2 Espectros Raman de las aminas aromáticas y alifáticas empleadas



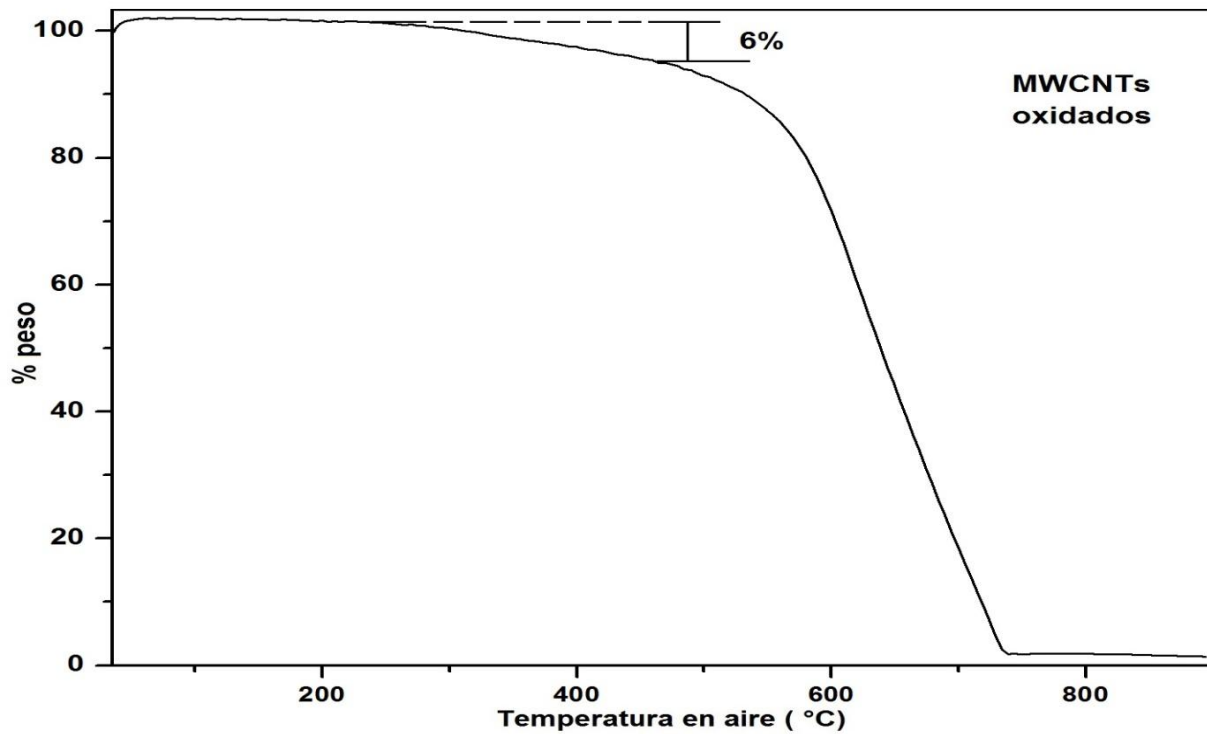
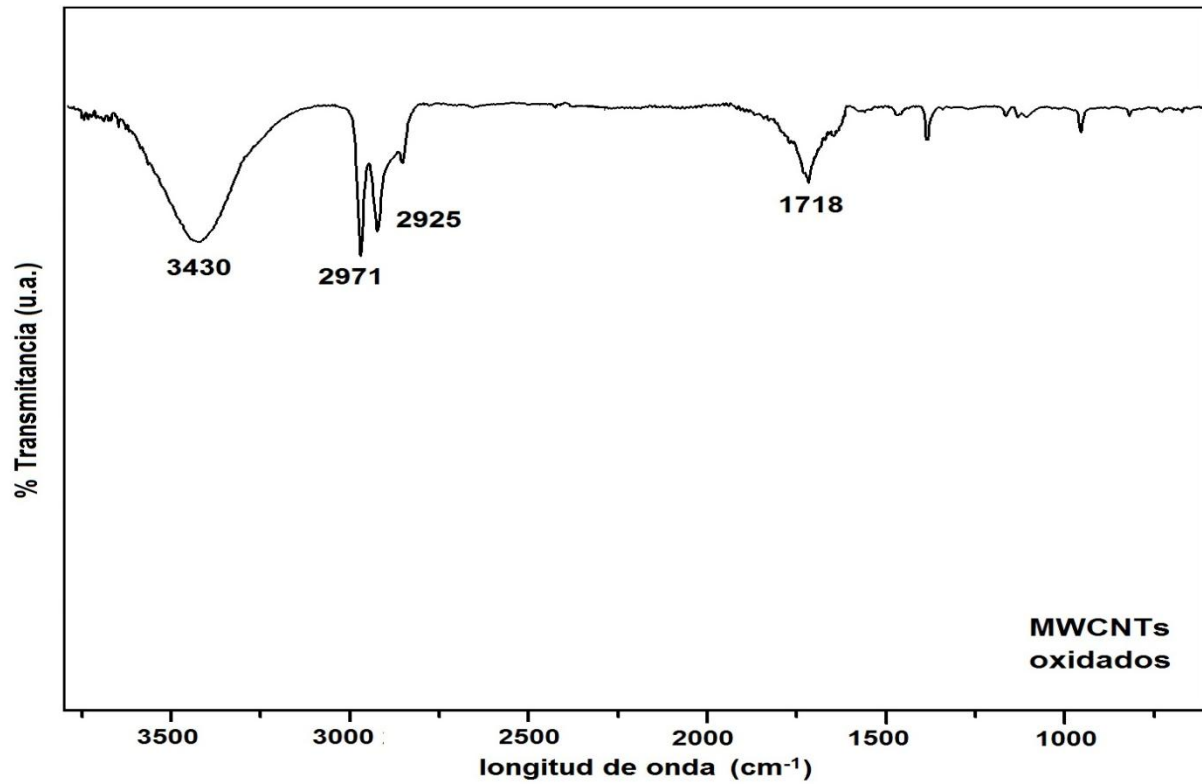


AII.3 Termogramas de las aminas aromáticas empleadas

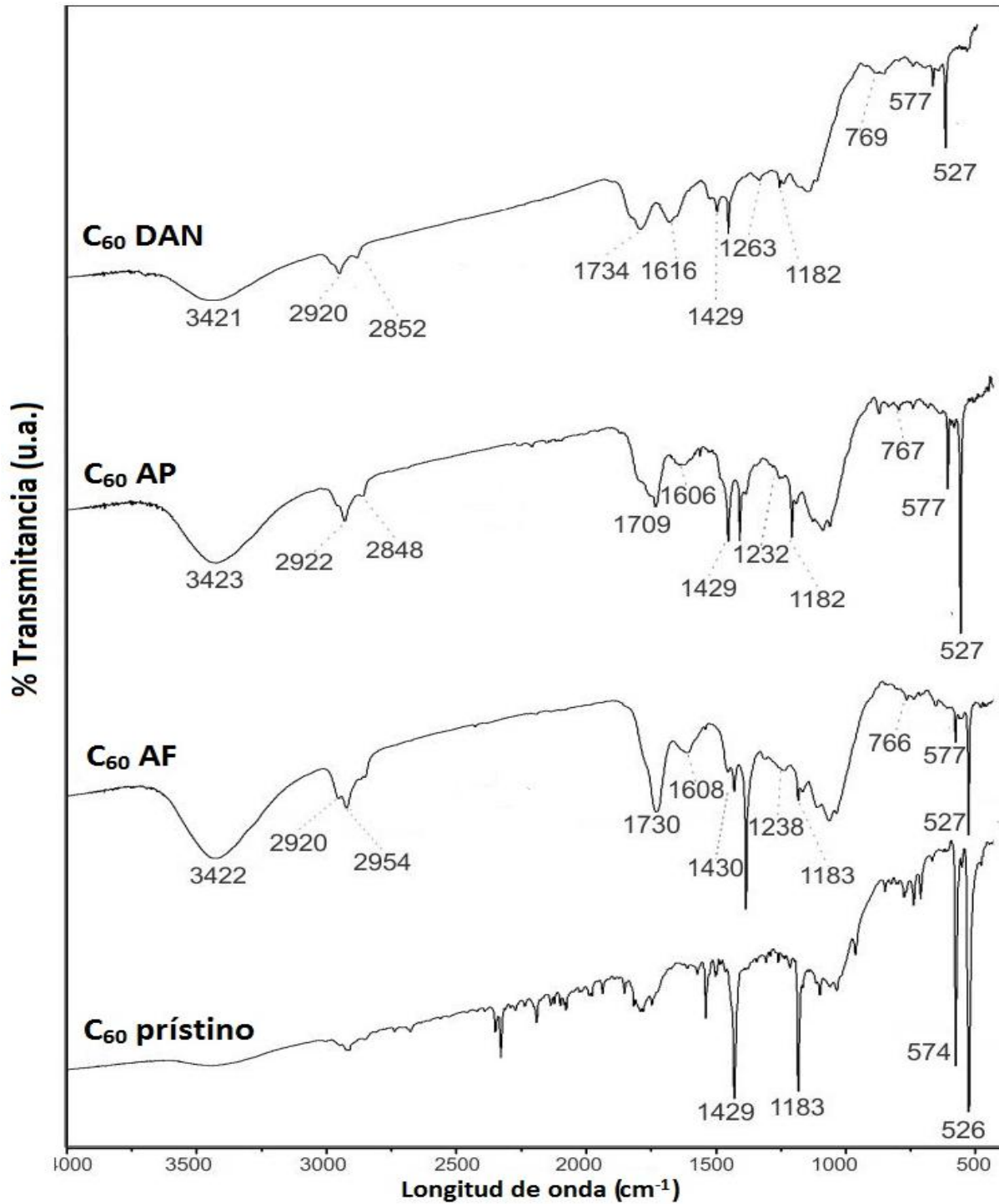


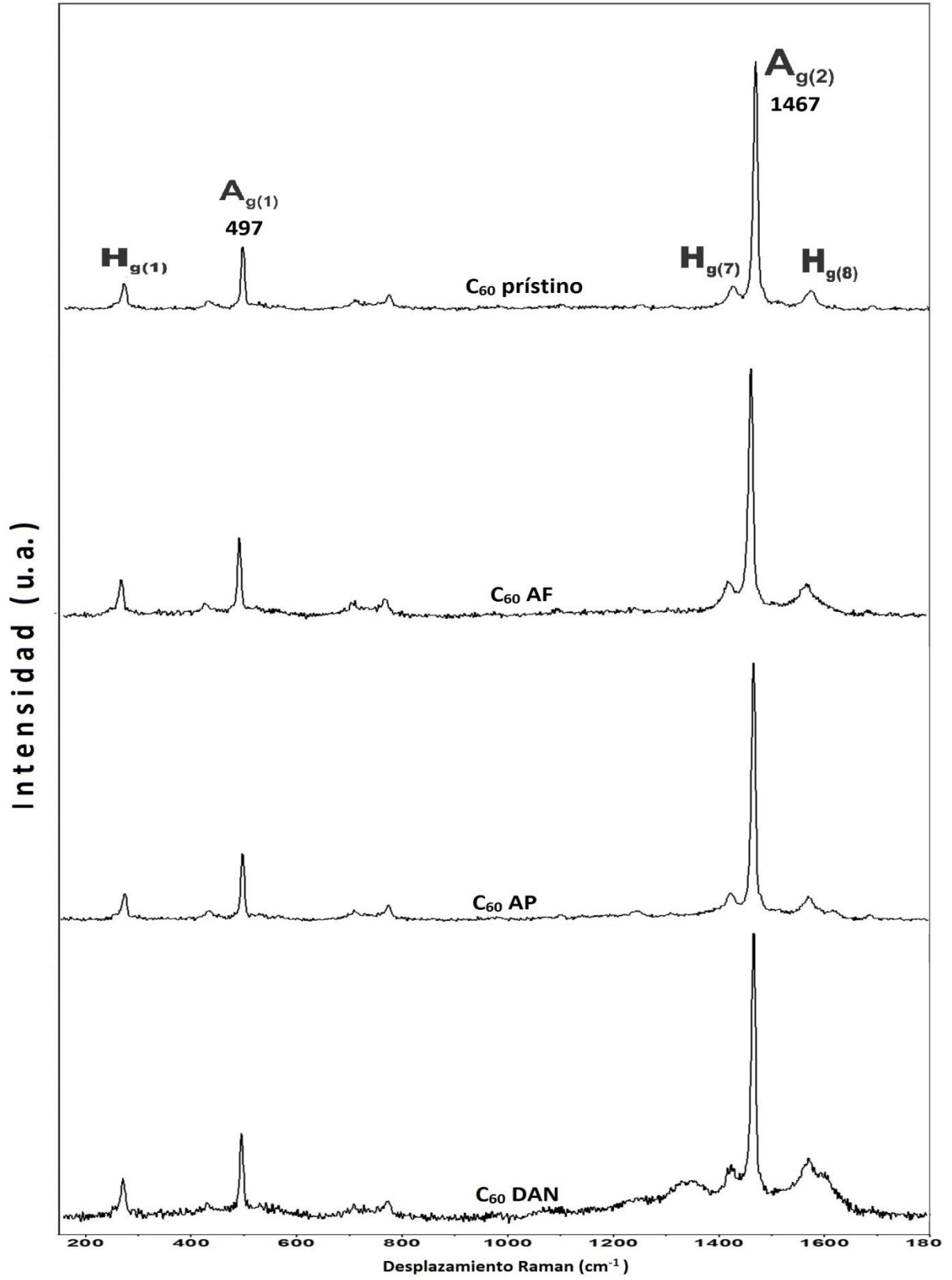


AII.4 Espectros FTIR y TGA correspondientes a los MWCNTs oxidados



III.5 Espectros FTIR, y Raman de las muestras C₆₀ prístino y C₆₀ funcionalizadas a 250°C





REFERENCIAS

- [1] Dickerson R. (1996) Principios de Química. (3^a ed.). México: Reverté.
- [2] Rayner-Canham G., Overton T. (2006). Descriptive Inorganic Chemistry. (4ta. ed.). USA: W. H. Freeman and Company.
- [3] O'Connell M. J. (2006). Carbon Nanotubes: Properties and Applications. (2a. ed.) USA: CRC Press.
- [4] Monthieux M., Kuznetsov V. L. (2006). Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?. Carbon (44) 1621-1623.
- [5] Ijima S., Ichihashi T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature (363) 603–5.
- [6] Boehm H.P. (1997). The first observation of carbon nanotubes. Carbon (35) 581-4.
- [7] Tersoff J., Ruoff RS. (1994). Structural properties of a carbon-nanotube crystal. Phys Rev Lett (73) 676–9.
- [8] Radushkevich LV., Lukyanovich VM. (1952). O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. Zurn Fisic Chim (26) 88-95.
- [9] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature (363) 605.
- [10] Rao C.N.R., Satishkumar B.C., Govindaraj A. and Nath M. (2001). Nanotubes. ChemPhys Chem (2) 78.
- [11] Ajayan P. M., Ebbesen T.W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature(362) 522.
- [12] Jorio A., Saito R., Hafner J.H., Lieber C.M., Hunter M., McClure T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. (2001). Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. Phys. Rev. Lett. (86) 1118.
- [13] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (2001). Springer Series in Topics in Applied Physics. vol. 80. Berlin: Springer.
- [14] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Physics Reports (409) 47.

- [15] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. (1992). Carbon fibers based on C₆₀ and their symmetry. *Phys. Rev. B* (45) 6234.
- [16] Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. (2004). *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Berlin: Wiley-VCH.
- [17] Niyogi S., Hamon M. A., Hu H., Zhao B., Bhowmik P., Sen R., M., Itkis E. and Haddon R. C. (2002). Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* (35) 1105-1113.
- [18] Lin T., Zhang WD., Huang J. and He. C. (2005). A DFT Study of the Amination of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Reactivity and Curvature. *J. Phys. Chem. B* (109) 13755-13760.
- [19] Dai H., Wong E. W. and Lieber C. M. (1996). Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual carbon nanotubes. *Science* (272) 523.
- [20] Ebbesen T. W., Lezec H. J., Hiura H., Bennett J. W., Ghaemi H. F. and Thio T. (1996). Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* (382) 54.
- [21] Wildo J. W. G., Venema L. C., Rinzler A. G., Smalley R. E. and Dekker C. (1998). Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* (391) 59.
- [22] Odom T. W., Huang J. L., Kim P. and Lieber C. M. (1998). Atomic structure and electronic properties of singlewalled carbon nanotubes. *Nature* (391) 62.
- [23] Wang Z. L., Gao R. P., Poncharal P., De Heer W. A., Dai Z. R. and Pan Z. W. (2001). Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes and nanowires. *Mater. Sci. Eng. C.* (16) 3.
- [24] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (2001). Carbon Nanotubes. *Topics Appl. Phys.* (80) 273–286.
- [25] Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P.L. (2001). Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters* (87) 215502-1.
- [26] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* (318), 162.
- [27] Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. (1990). Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature* (347), 354.
- [28] Heath J.R., O'Brien S. C., Zhang Q., Liu Y., Curl R. E., Kroto H. W., Tittel E K., and Smalley R. E. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* (107) 7779

- [29] Weiss E D., O'Brien S. C., Eklund J. L., Curl R. E, and Smalley R. E. (1988). Photophysics of metal complexes of spheroidal carbon shells. *J. Am. Chem.Soc.*, 110, 4464
- [30] Johnson R.D., Bethune D.S. and Yannoni C.S. (1992). Fullerene structure and dynamics: a magnetic resonance potpurri. *Accounts of Chem. Res.* (25) 169.
- [31] Johnson R.D., Meijer G., and Bethune D. S. (1990). C₆₀ has icosahedral symmetry. *J. Am. Chem. Soc.*, (112) 8983.
- [32] Tycko R., Haddon R. C., Dabbagh G., Glarum S. H., Douglass D. C., and Mujcsce A. M. (1990). Solid-state magnetic resonance spectroscopy of fullerenes. *J. Phys. Chem.*, 95, 518 (1991).
- [33] Taylor R., Hare J. P., Abdul-Sada A. K., and Kroto H. W. (1990). Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C₆₀ and C₇₀: the third form of carbon. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (20) 1423.
- [34] David E W.I., Ibberson R. M., Matthewman J. C., Prassides K., Dennis T. J. S., Hare J. P., Kroto H. W., Taylor R. and Walton D. R. M.. (1991). Crystal-Structure and bonding of ordered C₆₀. *Nature* (353) 147.
- [35] R.D. Johnson, N. Yannoni, G. Meijer, and D. S. Bethune. In R. M. Fleming et al. (eds.), Videotape of Late News Session on Buckyballs, MRS, Boston. Materials Research Society Press, Pittsburgh, PA (1990).
- [36] Hua Yang, Beavers C. M., Wang Z., Jiang A., Liu Z., Jin H., Mercado B. Q., Olmstead M. and Balch A. L. (2010). Isolation of a Small Carbon Nanotube: The Surprising Appearance of D_{5h}(1)-C₉₀. *Angew. Chem.* (122) 898 –902
- [37] Hirsch A. (1997). Aspects Of Organic Chemistry Of Fullerenes. *J. Phys. Chem Solids* (58) 1, 1729-1740.
- [38] F. Wudl, A. Hirsch, K.C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, H.E. Koch, G. Srdanov, H.M. Webb. (1992). Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters. *ACS Symp. Ser.* (48) 11, 161–175.
- [39] K.-D. Kampe, N. Egger, M. Vogel. (1993). Diamino and Tetraamino Derivatives of Buckminsterfullerene C₆₀. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (32) 1174.
- [40] Craig P. Butts and Mikael Jazdyk. (2003). The preparation and structures of non-hydrocarbon functionalised fullerene–diamine adducts. *Chem. Commun.* 1530 –1531.
- [41] Skiebe A., Hirsch A., Klos H., Gotschy B. (1994). [D_{bu}]C₆₀. Spin Pairing in a fullerene salt. *Chemical Physics Letters* (220) 1-2, 138-140.

- [42] Basiuk V.A. and Basiuk E.V. Elena. (2008). Chemistry of Carbon Nanotubes (3a ed.) USA: American Scientific Publishers Stevenson Ranch CA.
- [43] Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. (2006). Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* (106) 1106-1136.
- [44] N. Karousis and Tagmatarchis N. (2010). Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* (110) 5366–5397.
- [45] J. Chen et al. (1998). Solution properties of single-walled carbon nanotube. *Science* (282) 95-98.
- [46] Anastas P. T. and Warner J. C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press.
- [47] Basiuk E. V., Basiuk V. A. (2014). Green Chemistry of Carbon Nanomaterials. *J. Nanosci.* (14) 644-672.
- [48] Iijima S, Ichihashi T, Ando Y. (1992). Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature* (356), 6372, 776–8.
- [49] Basiuk E V., Monroy-Pelaez Marel, Puente-Lee Ivan and Basiuk V. A. (2004). Direct Solvent-Free Amination of Closed-Cap Carbon Nanotubes: A Link to Fullerene Chemistry. *Nano Lett* (4) 5
- [50] Basiuk, V. A.; Kobayashi, K.; Kaneko, T.; Negishi, Y.; Basiuk, E. V.; Saniger-Blesa, J.-M. *Nano Lett.* 2002, 2, 789.
- [51] Britz D. A. and Khlobystov A. N. (2006). Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* (35) 637–659.
- [52] Basiuk E.V., Ochoa-Olmos O., Contreras-Torres F., Meza-Laguna V., Alvarez-Zauco E., Puente-Lee I., Basiuk V.A. (2011). “Green” Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (11) 5546–5554.
- [53] Dresselhaus M.S. (1996). Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. USA: Academic Press.
- [54] Johnson R. D., Meijer G., Bethune D. S. (1990). C60 has icosahedral symmetry. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (24) 8983–8984.
- [55] Amelines-Sarria O, Basiuk VA (2009) *J Comput Theor Nanosci* (6) 73.
- [56] Contreras-Torres F F., Basiuk E V., Basiuk V A., Meza-Laguna V, and Gromovoy T Y. (2012). Nanostructured Diamine – Fullerene Derivatives: Computational density

- Functional Theory Study and Experimental Evidence for their Formation via Gas-Phase Functionalization. *J. Phys. Chem. A* (116) 1663–1676
- [57] Delley B. (2000). From molecules to solids with the DMol3 approach. *J. Chem. Phys.* (113) 7756–7764.
- [58] Basiuk V.A., Henao-Holguín L.V. (2014). Dispersion-corrected DFT calculations of mesotetraphenylporphine–C60 complex by using DMol3 module. *J. Comput. Theor. Nanosci.* (11) 1609–1615.
- [59] Basiuk E.V., Basiuk V.A., Shabelnikov V.P, Golovatayia V.G., Flores J.O., Saniger J.M. (2003) Reaction of silica-supported fullerene C60 with nonylamine vapor. *Carbon* (41) 2339–2346.
- [60] Ruoff R.S., S. D. Tse, Malhotra R. and Lorents D. C. (1993) . Solubility of C60 in variety of solvents. *J. Phys. Chem.* (97) 3379-3383.
- [61] Wang A., Rao A. M., Eklund P. C., Dresselhaus M. S., and Dresselhaus G. (1993). Observation of higher-order infrared modes in solid C60 films. *Phys. Rev. B* (41) 11375.
- [62] Gromov A., Ostrovskii D., Lassesson A., Johnsson M., Campbell E.E.B. (2003). Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of chromatographically isolated Li@C60 and Li@C70. *J. Phys. Chem. B* (107) 11290–11301.
- [63] Hare J. P., Dennis T. J., Kroto H. W., Taylor R., Wahab Allaf A., Balm S. and Walton D R. M. (1991). The IR Spectra of Fullerene-60 and -70. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (6) 412-413.
- [64] Sahoo R.R., Patnaik A. (2003). Binding of fullerene C60 to gold surface functionalized by self-assembled monolayers of 8-amino-1-octane thiol: a structure elucidation. *J. Colloid Interf. Sci.* (268) 43–49.
- [65] Bowmart P, Kurmoott M, Green M A, Raw F L, Hayest W, Days P and Kikuchi K. (1993) Raman and infrared studies of single-crystal C 60 and derivatives. *J. Phys. Condens. Matter* (5) 2739-2748.
- [66] Dong Zheng-Hong, Zhou Ping, J.M Holden, and P.C. Eklund. (1993). Observation Of higher-Order Raman Modes In C60 Films. *Physical Review B*. 48, Number 4. 15 July.
- [67] Verma P., Yamada K., Watanabe H., Inouye Y., Kawata S. (2006). Near-field Raman scattering investigation of tip effects on C60 molecules. *Phys. Rev. B* (73) 045416 (1–6).

- [68] Alvarez-Zauco E., Sobral H., Basiuk E.V., Saniger-Blesa J.M., Villagrán-Muniz M. (2005). Polymerization of C60 fullerene thin films by UV pulsed laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.* (248) 243–247.
- [69] Schwan J., Ulrich S., Batori V., Ehrhardt H., Silva S.R.P. (1996). Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.* (80) 440–447.
- [70] Nemanich R.J., Solin S.A. (1979). First- and second-order Raman scattering from finitesize crystals of graphite. *Phys. Rev. B* (20) 392–401.
- [71] Mizorogi N., Kiuchi M., Tanaka K., Sekine R., Aihara Jun-ichi. (2003). π -Molecular orbitals in fullerenes and the free electron model. *Chemical Physics Letters* (378) 598–602.
- [72] Janaki J., Premila M., Gopalan P., Sastry V.S., Sundar C.S. (2000). Thermal stability of a fullerene-amine adduct. *Thermochimica Acta* (356) 109-116.
- [73] Meza-Laguna V., Basiuk E.V. (Golovataya-Dzhymbeeva), Alvarez-Zauco E., Acosta-Najarro D., Basiuk V.A. (2007). Cross-linking of C60 films with 1,8-diaminooctane and further decoration with silver nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (7) 3563–3571.
- [74] Werner H., Schedel-Niedrig Th., Wohters M., hereIn D., Herzog B., Schlögl R., Kell M., Bradshaw A.M., Kirschner J. (1994). Reaction of molecular oxygen with C60: spectroscopic studies. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (90) 403–409.
- [75] B. Vincent Crist. A Review of XPS Data-Banks. *XPS Reports*, Vol. 1: 1-52 (2007).
- [76] Amelines-Sarria O., dos Santos Claro P.C., Schilardi P.L., Blum B., Rubert A., Benitez G., Basiuk V.A., González Orive A., Hernández Creus A., Díaz C., Salvarezza R.C. (2011). Electronic and magnetic properties of C60 thin films under ambient conditions: a multitechnique study. *Org. Electron.* (12) 1483–1492.
- [77] Benne D., Maccallini E., Rudolf P., Sooambar C., Prato M. (2006). X-ray photoemission spectroscopy study on the effects of functionalization in fulleropyrrolidine and pyrrolidine derivatives. *Carbon* (44) 2896–2903.
- [78] Jagst E. (2010). Surface functional group characterization using chemical derivatization X-ray photoelectron spectroscopy (CD-XPS). Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM-Dissertationsreihe.
- [79] Leiro A., Heinonen M.H., Laiho T., Batirev I.G. (2003). Core-level XPS spectra of fullerene, highly oriented pyrolytic graphite, and glassy carbon. *J. El. Spec. Rel. Phen.* (128) 205–213.

- [80] Jansen R.J.J., van Bekkum H. (1995). XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon* (33) 8 1021–1027.
- [81] Jin Pei Deng, Dar Der Ju, GuorRong Her, Chung Yuan Mou, Chun Jen Chen, Yann Yow Lin, Chau Chung Han. (1993). Odd-numbered fullerene fragment ions from C60 oxides. *J. Phys. Chem.*97 (45) 11575–11577.
- [82] Pokrovskiy V. A.(2000). Temperature-Programmed Desorption Mass Spectrometry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (62) 407–415.
- [83] Pokrxzovskiy V.A., Leboda R., Turov V.V., Charmas B., Ryczkowskia J. (1999). Temperature-programmed desorption mass spectrometry of carbonized silica surface. *Carbon* (37) 1039–1047.
- [84] Basiuk E.V., Santamaría-Bonfil A., Meza-Laguna V., Gromovoy T.Yu., Alvares-Zauco E., Contreras-Torres F.F., Rizo J., Zavala G., Basiuk V.A. (2013). Solvent-free covalent functionalization of nanodiamond with amines. *Appl. Surf. Sci.* (275) 324–334.
- [85] Bausch J. W., Surya Prakash G. K., Olah G. A., Tse D. S., Lorents D. C, Bae Young K., Ripudaman Malhotra (1991). Considered novel aromatic systems. 11. Diamagnetic polyanions of the C60 and C70 fullerenes: preparation, ¹³C and ⁷Li NMR spectroscopic observation, and alkylation with methyl iodide to polymethylated fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* (113) 8 3205–3206.
- [86] Panich A.M., Felner I., Shames A.I., Goren S., Ummat P.K., Datars W.R. (2004). Magnetic susceptibility and magnetic resonance study of acceptor doped fullerenes C60(MF6)2 (M =As, Sb, P). *Solid State Commun.* (129) 81–84.
- [87] Fileti E. E., Rivelino R. (2009). The ¹³C NMR properties of low hydroxylated fullerenes with density functional theory. *Chemical Physics Letters* (467) 339–343.
- [88] Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A. and Prato M. (2009). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* (467) 339–343.
- [89] Rakov E G. (2001). The chemistry and application of carbon nanotubes. *Russian Chemical Reviews* (70) 827.
- [90] Singhal S.K., Pasricha R., Jangra M., Chahal R., Teotia S., Mathur R.B. (2012). Carbon nanotubes: Amino functionalization and its application in the fabrication of Al-matrix composites. *Powder Technology* 254–263.

- [91] Bantignies J.-L. and Sauvajol J.-L. (2006). Infrared-active phonons in carbon nanotubes. *Physical Review B* (74) 195425.
- [92] Tahermansouri H., Chobfroshkhoei D., Meskinfam M. (2010). Functionalization of Carboxylated Multi-wall Nanotubes with 1,2-phenylenediamine. *Int.J.Nano.Dim* 1 (2) 153-158.
- [93] LIU, Yan-Xin, DU, Zhong-Jie, LI, Yan, ZHANG, Chen, LI, Hang-Quan. (2006). Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Poly(acrylic acid). *Chinese Journal of Chemistry* (24) 563—568.
- [94] Hu C.Y., Xu Y.J., Duo S.W., Zhang R.F., Li M.S. (2009). Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with surfactants and polymers. *J. Chin. Chem. Soc.* (56) 234–239.
- [95] Holzinger M., Vostrowsky O., Hirsch A., Hennrich F., Kappes M., Weiss R.(2001). Sidewall functionalization of carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (40) 4002–4005.
- [96] Gouadec G., Colomban P. (2007). Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* (53) 1, 1–56.
- [97] Hussain S., Shah K.A., Islam S.S. (2013). Investigation of effects produced by chemical functionalization in single-walled and multi-walled carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Mater.Sci. Poland* (31) 276–280.
- [98] Thomsen C., Reich S., Maultzsch J. (2004). Resonant Raman spectroscopy of nanotubes. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (362) 2337–2359.
- [99] Muleja A.A., Mbianda X.Y., Krause R.W., Pillay K. (2012). Synthesis, characterization and thermal decomposition behaviour of triphenylphosphine-linked multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* (50) 2741 – 2751.
- [100] Yeon-Ra S., In-Yup J., Jong-Beom B. (2012). Stability of multi-walled carbon nanotubes in commonly used acidic media. *Carbon* (50) 1465 –1476.
- [101] Azizian J., Tahermansouri H., Biazar E., Khoei D. (2010). Functionalization of carboxylated multiwall nanotubes with imidazole derivatives and their toxicity investigations. *International Journal of Nanomedicine* (5) 907–914.
- [102] Rosenthal D., Ruta M., Schlögl R., Kiwi-Minsker L. (2010). Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers. *Carbon* (48) 1835-1843.

- [103] Xia W., Wang Y., Bergstraber R., Kundu S., Muhler M. (2007). Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. *Applied Surface Science* (254) 247–250.
- [104] Ramanathan T., Fisher F. T., Ruoff R. S., and Brinson L. C. (2005). Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. *Chem. Mater.* (17) 1290-1295.
- [105] Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H., McLaughlin J., Brown N.M.D. (2005). High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon* (43) 153–161.
- [106] Datsyu V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsisa I., Galiotis C. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* (46) 833 –840.
- [107] Dumeé L., Velleman L., Sears K., Hill M., Schutz J., Finn N., Duke M. and Gray S. (2011). Control of Porosity and Pore Size of Metal Reinforced Carbon Nanotube Membranes. *Membranes* (1) 25-36.
- [108] Suppiger D., Busato S., Ermanni P. (2008). Characterization of single-walled carbon nanotube mats and their performance as electromechanical actuators. *Carbon* (46) 1085 –1090.
- [109] Suppiger D., Busato S., Ermanni P. (2008) Multi walled carbon nanotube actuators: Comparison of aqueous liquid and gelled ionic liquid electrolytes. 19th International Conference on Adaptive Structures and Technologies. October 6-9.
- [110] Wang D., Song P., Liu C., Wu W. and Fan S. (2008). Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology* (19) 075609.
- [111] Aviles F., Cauich-Rodriguez J.V., Moo-Tah L., May-Pat A., Vargas-Coronado R. (2009). Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon* (47) 2970 –2975.
- [112] Datsyu V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotisa C. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* (46) 833 –840.
- [113] Rosca D., Watari F., Uo M., Akasaka T.. (2005) Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon* (43) 3124–3131.

- [114] Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K., Sharma A. L., Kaur I., Bharadwaj L. M. (2008). Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* (328) 421–428.
- [115] Basiuk E. V., Ramírez-Calera I. J., Meza-Laguna V., Abarca-Morales E., Pérez-Rey L. A., Re M., Prete P., Lovergine N., Álvarez-Zauco E., Basiuk V. A. (2015). Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines. *Applied Surface Science* (357) 1355–1368.
- [116] Basiuk V.A., Basiuk E.V.. (2015). *Green Processes for Nanotechnology: From Inorganic to Bioinspired Nanomaterials*. New York: Springer pp. 163–205.
- [117] Basiuk E.V., Basiuk V.A., Banuelos J.-G., Saniger-Blesa J.M., Pokrovskiy V.A.T, Gromovoy Yu., Mischanchuk A.V., Mischanchuk B.G. (2002). Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines. *J. Phys. Chem. B* (106) 1588–1597.
- [118] Marcos da Silva W., Ribeiro H., Cardoso Neves J., Rezende Calado D., Gonzalez Garcia F., Goulart Silva G. (2014). Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability. *J Therm Anal Calorim* (115) 1021–1027.
- [119] Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O., Hadjiev V. G., Holmes W., Files B., Yowell L. (2004). Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon* (42) 1783–1791.
- [120] Díez-Pascual A. M. and Gascon D. (2013). Carbon Nanotube Buckypaper Reinforced Acrylonitrile – Butadiene – Styrene Composites for Electronic Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (5) 12107 –12119.
- [121] Sosa E. D., Allada R., Huffman C.B. and Arepalli S. (2009). XPS protocol for the characterization of pristine and functionalized single wall carbon nanotubes. *JSC-CN* 16923.
- [122] Martinelli A., Carru G. A., D’ Ilario L., Caprioli F., Chiaretti M., Crisante F., Francolini I., and Piozzi A. (2013). Wet Adhesion of Buckypaper Produced from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes on Soft Animal Tissue. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (5) 4340 –4349
- [123] Ramanathan T., Fisher F. T., Ruoff R. S., and Brinson L. C. (2005). Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. *Chem. Mater.* (17) 1290-1295.

- [124] Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H., McLaughlin J., Brown N.M.D. (2005). High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon* (43) 153–161
- [125] Holz T., Mata D., Santos N. F., Bdikin I., Fernandes A. J. S. and Cost F. M. (2014) Stiff Diamond/Buckypaper Carbon Hybrids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (24) 22649–22654.
- [126] Morgan J. et al. (2006). An Introduction to the Helium Ion Microscope. *Microscopy Today* 14 (4) 24.
- [127] Ahna H.S., Chizhik S.A., Dubravin A.M., Kazachenko V.P., Popov V.V. (2001). Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings. *Wear* (249) 617–625.
- [128] Meyers R.A. (2000) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley Chichester, pp. 7432–7491.
- [129] Perez Rey Luis A. Estudio espectroscópico, microscópico y de propiedades eléctricas de compuestos nanohíbridos de óxido de grafeno y nanotubos de carbono UNAM-Facultad de Ciencias (2015).
- [130] Abarca-Morales E. Síntesis, Funcionalización y Caracterización de Papel de Nanotubos de Carbono (Buckypaper) UNAM-Facultad de Ciencias (2015).
- [131] Chen I.W., Liang R., Zhao H., Wang B., Zhang C. (2011). Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking. *Nanotechnology* 22 (1-7) 485708.
- [132] Songmee N., Singjai P., Panhuis M. in het (2010). Gel-carbon nanotube materials: the relationship between nanotube network connectivity and conductivity. *Nanoscale* (2) 1740–1745.
- [133] Trakakis G., Tasis D., Parthenios J., Galiotis C., Papagelis K. (2013). Structural properties of chemically functionalized carbon nanotube thin films. *Materials* (6) 2360–2371.
- [134] Bekyarova E., Itkis M.E., Cabrera N., Zhao B., Yu A., Gao J., et al. (2005). Electronic properties of single-walled carbon nanotube networks. *J Am Chem Soc* 127 (16) 5990–

-
- [135] Jianwei Zhang, Dazhi Jiang, Hua-XinPeng, Faxiang Qin. (2013). Enhanced mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper by in situ cross-linking. Carbon (63) 125 –132.