



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DEL MATERIAL  
HIBRIDO BUCKYPAPER NYLON 6**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA :**

**Juan Sergio Garduño Castillo**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. Víctor Hugo Meza Laguna**

**CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2017**





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.

**ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor:** Dra. Guillermina González Mancera.

**VOCAL:**                   **Profesor:** Dr. José Martín Enrique Carreto Cortes.

**SECRETARIO:**       **Profesor:** Dr. Víctor Hugo Meza Laguna.

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor:** Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas.

**2º SUPLENTE:**         **Profesor:** M. Octavio Lozada Flores.

EL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN SE DESARROLLÓ DENTRO DEL LABORATORIO DE NANOMATERIALES DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES (ICN).

**ASESOR DEL TEMA: DR. VÍCTOR HUGO MEZA LAGUNA.**

**SUPERVISOR TÉCNICO: VLADIMIR A. BASIUK.**

**SUSTENTANTE: JUAN SERGIO GARDUÑO CASTILLO.**

## Resumen

La presente tesis está dedicada al estudio e investigación en ciencia de materiales para la fabricación, funcionalización química y medición de algunas propiedades físicas (mecánicas y eléctricas) del material híbrido buckypaper nylon/6. El proyecto fue desarrollado a partir de las investigaciones preliminares realizadas por el equipo de trabajo de Basiuk et al., sobre la funcionalización de nanotubos de carbono a partir de la funcionalización en fase de gas [33], el cual es un método libre de disolventes (ecológicamente amigable) con aminas y  $\epsilon$ -caprolactama, molécula clave para la síntesis de nylon 6, no obstante no se tenía una estandarización sobre las condiciones de síntesis en buckypaper<sup>1</sup>, sino con una serie de mediciones diseñado sobre los parámetros a controlar para la obtención del híbrido nylon 6 con nanotubos de carbono en bulto [34,35].

Las grandes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas que presentan los nanotubos de carbono de forma individual son de gran interés para el desarrollo e investigación y su aplicación en la industria, sin embargo, para algunas aplicaciones dichas propiedades solo se pueden aprovechar si se pueden trasladar a una escala macroscópica. La síntesis y modificación de Buckypaper (papel de nanotubos de carbono) es una excelente aproximación para lograrlo. Para ello se fabricó buckypaper con nanotubos de pared múltiple sin el uso de surfactantes, por el método de filtración al vacío, diseñado por el doctor Víctor Hugo Meza Laguna, que consiste en una serie de pasos de dispersión ultrasónica y aglomeración de nanotubos de carbono. Este método fue diseñado con la finalidad de mantener intactos los sitios reactivos de los nanotubos de carbono<sup>2</sup>. Tras la síntesis de buckypaper por este método y su factible reproducción, la funcionalización de nanotubos de carbono se adaptado a la funcionalización de buckypaper en fase de gas con ampolletas selladas al vacío, primeramente, con una diamina (1,12 diaminododecano) para anclar grupos amida y grupos carbonilo a los sitios reactivos de los nanotubos de carbono a partir de una reacción de derivatización, dichos grupos fueron aprovechados para el proceso de polimerización a partir de una segunda funcionalización en fase de gas en una ampolleta sellada al vacío con  $\epsilon$ -caprolactama.

Tras el proceso de funcionalización se pasó a caracterizar cada una de las muestras (material prístino, funcionalizado con amina, e híbrido buckypaper/nylon 6, 3:1 y 5:1 en masa) por dos técnicas espectroscópicas: IR y Raman, por microscopias SEM y AFM y por TGA (Análisis Termogravimétrico). Por último, se pasó a medir propiedades mecánicas (módulo de Young) y propiedades eléctricas

---

<sup>1</sup> Podemos describir al buckypaper como una película de papel autosostenida o membrana formada a partir de nanotubos de carbono entrelazados aleatoriamente o hacia una sola dirección (dependiendo del método de síntesis).

<sup>2</sup> Sitios reactivos de los nanotubos de carbono, los cuales pueden ser: tapas las tapas abiertas, defectos pentagonales, grupos oxigenados tras la oxidación de nanotubos de carbono (principalmente grupos carbonilo e hidroxilo)

(conductividad) con programas de computación desarrollados por nuestro grupo de investigación creados en las referencias [36] y [37].

Para el caso del buckypaper funcionalizado con amina los espectros de IR mostraron que hubo funcionalización química, lo mismo sucedió para la funcionalización con  $\epsilon$ -caprolactama mostrando señales típicas de nylon 6 poliamida, por lo que la síntesis del material híbrido se llevó a cabo con éxito. No obstante, en los espectros Raman mostraron que la estructura de los nanotubos no sufrió daño durante el proceso de preparación del material híbrido buckypaper + Nylon, los espectros normalizado mostraron un ligero aumento de la banda D debido a la formación de enlaces covalentes.

Las imágenes SEM mostraron cambios evidentes en la topografía del buckypaper prístino en comparación con la de los materiales híbridos, lo cual también se pudo constatar por AFM. En cuanto a la conductividad no se observó un cambio en la primera funcionalización, sin embargo, con la funcionalización con  $\epsilon$ -caprolactama los cambios en la conductividad fueron evidentes, reduciendo esta en relación al material prístino y funcionalizado con amina. Para el módulo de Young también se observaron cambios, siendo el más evidente en la relación 5:1 en el material híbrido.

## Índice

<b>Abreviaturas</b> .....	2
<b>1. Introducción</b> .....	3
<b>1.1 Materiales: De ciencia e ingeniería de materiales hasta la nanociencia y nanotecnología.</b> .....	3
<b>1.2 Materiales híbridos</b> .....	6
<b>2. Marco teórico</b> .....	7
<b>2.1 Carbono</b> .....	7
<b>2.2 Nanomateriales de carbono</b> .....	13
<b>2.2.1 Nanodiamante</b> .....	14
<b>2.2.2 Fullerenos</b> .....	14
<b>2.2.3 Grafeno</b> .....	16
<b>2.2.4 Nanotubos de carbono</b> .....	17
<b>2.3 Buckypaper</b> .....	32
<b>2.3.1 Síntesis de buckypaper</b> .....	32
<b>2.4 Técnicas de modificación química en NTC´s</b> .....	36
<b>3 Antecedente de materiales basados en NTC´s + polímeros</b> .....	41
<b>4 Técnicas de caracterización de CNT y materiales basados en ellos.</b> .....	49
<b>4.1 Espectroscopias</b> .....	49
<b>4.2 Microscopias</b> .....	51
<b>5 Objetivos</b> .....	56
<b>5.1 Hipótesis</b> .....	56
<b>6 Diseño experimental síntesis y funcionalización de Buckypaper</b> .....	58
<b>7 Análisis y Resultados</b> .....	64
<b>Conclusiones</b> .....	96
<b>Bibliografía</b> .....	98

# Abreviaturas

<u>NTC's</u>	Nanotubos de Carbono.
<u>SWCNTs</u>	(Single Wall Carbon Nanotubes), nanotubos de pared sencilla.
<u>MWCNTs</u>	(Multi Wall Carbon Nanotubes), nanotubos de pared múltiple.
<u>Bky</u>	Buckypaper testigo (pristino).
<u>BkyDDC</u>	Buckypaper funcionalizado con 1,12 diaminododecano.
<u>Bky-NIn3</u>	Buckypaper funcionalizado con $\epsilon$ -caprolactama en relación 3:1 en masa.
<u>Bky-NIn5</u>	Buckypaper funcionalizado con $\epsilon$ -caprolactama en relación 5:1 en masa.
<u>TGA</u>	(Thermogravimetric analysis), análisis termogravimétrico .
<u>AFM</u>	(Atomic force microscopy), microscopia de fuerza atómica.
<u>DRIFT</u>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
<u>nm</u>	nanómetro.
<u><math>\mu</math>m</u>	micrómetro.
<u>Å</u>	Armstrong.
<u>0D</u>	cero dimensional.
<u>1D</u>	una dimensión.
<u>2D</u>	dos dimensiones.
<u>3D</u>	tres dimensiones

# CAPÍTULO 1

## 1. Introducción

### **1.1 Materiales: De ciencia e ingeniería de materiales hasta la nanociencia y nanotecnología.**

La ciencia e ingeniería de materiales se ha desarrollado a pasos agigantados en el último siglo, particularmente en las últimas décadas. Estos avances han tenido gran repercusión en la sociedad. Históricamente el desarrollo y evolución de los materiales está relacionada con la capacidad del ser humano para producir y conformar los materiales necesarios para sus necesidades y subsistencia [1, 2]. Desde la aparición del ser humano sobre en la faz de la tierra se vio obligado a luchar por su supervivencia explotando los recursos naturales y transformándolos a su conveniencia, para entender más este desarrollo los historiadores dividen en etapas que corresponden a la utilización de diversos materiales que significaron mucho en su evolución y avance [3][4]: Era de Piedra (Paleolítico, Mesolítico, Neolítico), era del Cobre: 6000 A.C. (comienzo), era del Bronce: 2500 A.C (comienzo), era del Hierro: 1000 A.C. (comienzo), era del Carbón: 1600 D.C. (comienzo), Revolución Industrial: 1750-1850 D.C, era del acero, era de la electricidad, etc.

Así en la década de 1850-1900 surge el paradigma que hoy día sigue dando sentido filosófico al quehacer de producir y transformar los materiales para beneficio de la humanidad: estructura–procesamiento–propiedades–desempeño. (Ver Figura 1).

Así mismo conociendo esta relación entre estructura–procesamiento–propiedades–desempeño se estudiará y construirá el siguiente proyecto de tesis.

Aunque en el presente aun vivimos en la época de los metales, se ha pasado por la etapa de los polímeros, cerámicos y composites y desde hace ya algunos años por el desarrollo de nuevos materiales a nivel atómico y molecular lo cual nos ha introducido en el mundo de los nanomateriales y la nanotecnología, donde entran los materiales híbridos para los cuales hay grandes expectativas para aplicaciones en comunicación, construcción, catálisis, medicina, etc.

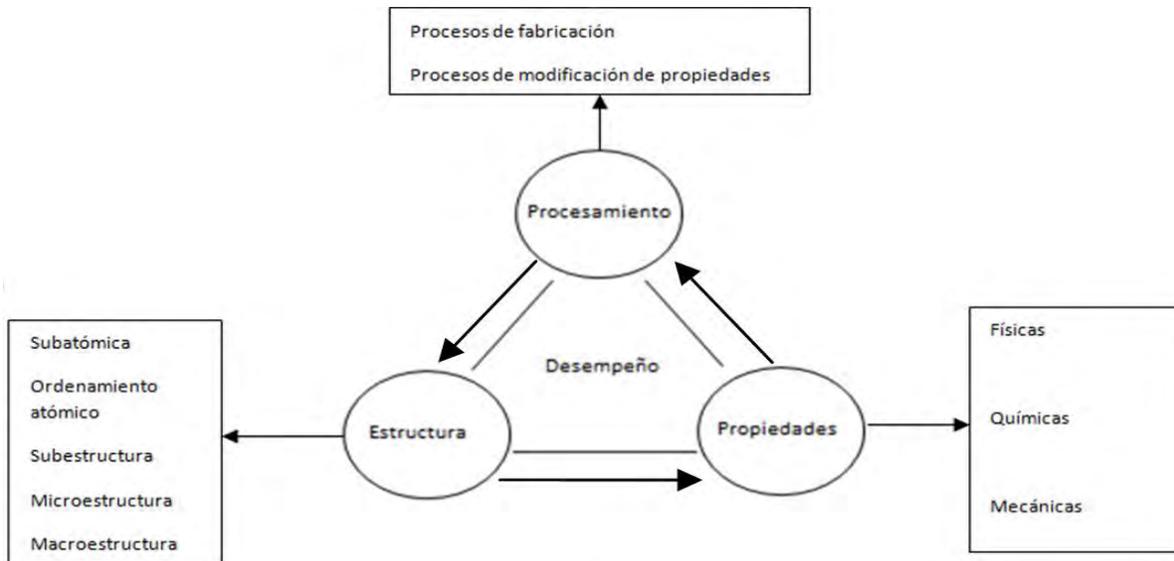


Figura 1: relación entre estructura-procesamiento-propiedades-desempeño

Para entender más acerca de que lo que es la nanociencia y nanotecnología a continuación se dan algunas definiciones:

La palabra "nanotecnología" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nana escala, esto es unas medidas extremadamente pequeñas denominadas "nanos" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis, lo anterior nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman Premio Nóbel de Física en 1965 [4].

La nanociencia es el estudio del control de sistemas cuyo tamaño es de unos pocos nanómetros (1-100). Un nanómetro (nm) es  $10^{-9}$  metros, alrededor de 10 átomos de hidrógeno. "Nano" es un prefijo griego que significa "mil millones" (una mil millonésima parte de un metro es la unidad de medida que se usa en el ámbito de la Nanotecnología). Un átomo es más pequeño que un nanómetro, pero una molécula puede ser mayor. Un leucocito tiene alrededor de 10.000 nm de diámetro. La nanociencia trata de comprender qué pasa a estas escalas, y la nanotecnología busca manipularlo y controlarlo. Es un campo de las ciencias e ingenierías aplicadas, dedicado al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales) [5]. Una dimensión de 100 nanómetros es importante en la Nanotecnología, porque bajo este límite se pueden observar nuevas propiedades en la materia, principalmente debido a las leyes de la Física Cuántica. Ver figura 2.

La nanotecnología se caracteriza por ser un campo esencialmente multidisciplinario, y cohesionado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja. Para comprender el potencial de esta tecnología, es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, la conducción de calor, la resistencia mecánica, la elasticidad, la reactividad entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala. Las nuevas estructuras con precisión atómica, tales como nanopartícula metálicas y su aplicación pueden introducirnos en una nueva era [5].

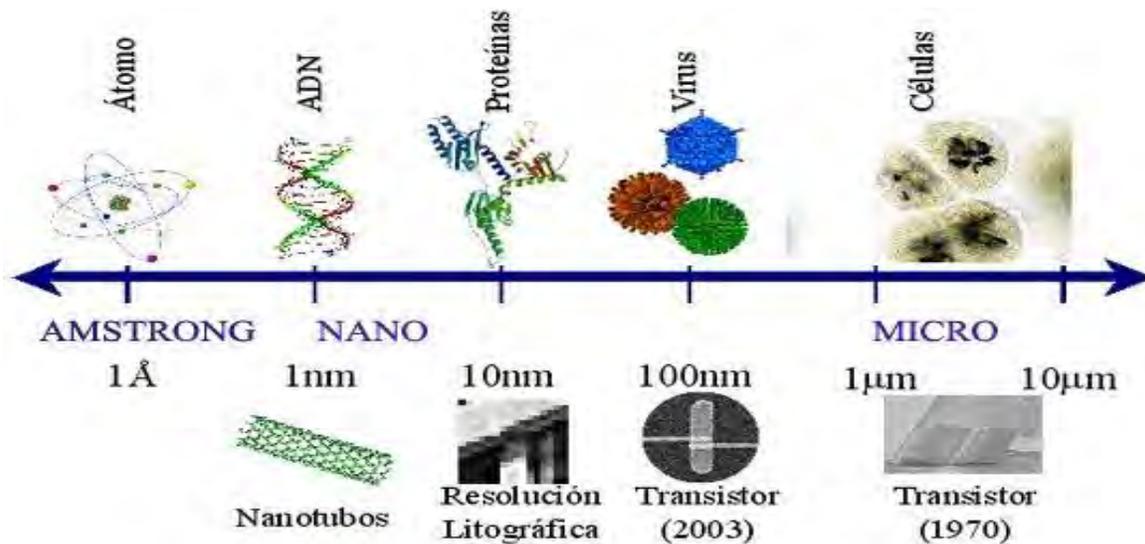


Figura 2. Escala métrica de la nanotecnología

En la actualidad, importantes progresos tecnológicos se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales híbridos nanoestructurados y han llamado la atención debido a sus prometedoras aplicaciones. Uno de los principales protagonistas han sido los materiales basados en carbono, en especial los nanomateriales de carbono (nanodiamante, fullereno, grafeno y nanotubos de carbono), debido a sus excelentes propiedades. En el presente trabajo de tesis nos centraremos en el estudio de los nanotubos de carbono (CNT's, por sus siglas en inglés), para la síntesis, caracterización y medición de algunas propiedades del material híbrido constituido por los nanotubos de carbono y el polímero (nylon 6-6).

A continuación, se hace una breve descripción de los materiales híbridos y su definición.

## 1.2 Materiales híbridos

La investigación y descubrimiento de nuevos materiales híbridos es una de las temáticas más atractivas dentro de la ciencia e ingeniería de materiales en los últimos años. La razón de esta tendencia viene dada por la existencia en estos sólidos (híbridos) de la adecuada combinación entre los diferentes componentes que constituyen su entramado estructural, conjugándose las propiedades que cada uno de ellos exhibe de manera individual e incluso mejorándolas. La óptima unión de unidades estructurales funcionales de naturaleza físico-química variada permitiría la preparación de materiales originales con propiedades características y, en algunos casos, únicas, con múltiples aplicaciones.

Concepto general:

El término material híbrido es muy amplio y engloba a un elevado número de sólidos, tan diferentes entre sí como polímeros de coordinación de alta cristalinidad o compuestos amorfos obtenidos a través de procesos sol-gel. En su sentido más general, un material híbrido se define como aquel que incluye en su composición al menos dos tipos de fracciones o unidades de diferente naturaleza, siendo, normalmente, una orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica [6].

Así en la última década ha aumentado la demanda de materiales con propiedades físico-químicas específicas, este hecho ha motivado a los investigadores a dirigir sus esfuerzos hacia el diseño de materiales sólidos nanoestructurados híbridos, en este sentido, se ha estudiado NTC funcionalizados con moléculas macrocíclicas orgánicas, complejos metálicos y polímeros, para su aplicación en diferentes campos, que van desde los más convencionales como catálisis, adsorción y separación, hasta los más nanotecnológicos como en microelectrónica, fotoluminiscencia y como sensores [6] [7] [8].

En los sólidos orgánicos-inorgánicos se combinan las ventajas de los materiales inorgánicos, como son su elevada estabilidad mecánica, térmica y estructural, sin perder las características de las moléculas orgánicas, es decir, flexibilidad y funcionalidad todo ello hace que la preparación de nuevos sólidos híbridos sea una de las prioridades en el campo de la nanociencia debido a que son múltiples las combinaciones que se pueden establecer entre fragmentos orgánicos diferentes, con una o varias funcionalidades activas en cada uno de ellos, pudiéndose diseñar, a priori, materiales estructurados con propiedades y aplicaciones específicas [9].

# CAPÍTULO 2

## 2. Marco teórico

### 2.1 Carbono

El carbono es uno de los elementos más abundantes del universo, después del hidrógeno, oxígeno y helio, pero ninguno de los tres mencionados anteriormente posee las cualidades de este elemento para formar estructuras. Todos los elementos importantes de este mundo contienen carbono, es crucial para la formación de los enlaces que conforman los seres vivos. ¿Pero qué hace a este elemento único?

La clave reside en la configuración y tamaño del átomo de carbono.

Lo que hace que sea tan versátil son 2 cosas:

La primera es la cantidad de electrones que tiene en la capa externa, su valencia es +4. El átomo de carbono se une a elementos mayores como metales cediendo sus electrones de valencia, a temperaturas elevadas un gran número de metales se combinan para formar carburos y a elementos más pequeños como gases ganándole sus electrones. Como resultado el carbono forma una enorme variedad de compuestos.

La segunda es que se encuentra en la primera fila de la tabla periódica de los elementos, lo que significa que es muy pequeño lo que le permite formar enlaces múltiples.

Es el elemento químico ideal, es lo suficientemente estable para formar moléculas complejas, pero a la vez es bastante inestable por lo que no requiere de grandes cantidades de energía para reaccionar. Esta combinación ideal de estabilidad y reactividades es lo que convierte al carbono en la columna vertebral de todos los seres vivos (de ahí la frase, forma de vida basada en carbono) y de casi todos los materiales que nos rodean [11].

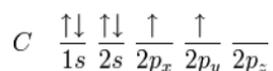
En conjunto estas características es lo que convierte al carbono en un elemento único, más aún, es su fascinante propiedad de larga catenación. Para alcanzar dicha propiedad son necesarias dos cosas:

- La estabilidad del sistema cuántico que forma la cadena, con base en su distribución de carga. Esta propiedad nos dice si es posible que una cadena se forme.
- La energía de enlace de los elementos de la cadena sea mayor a la energía vibracional o rotacional a la que se somete la cadena. Esta nos determina

su fragilidad a modo de estabilidad térmica, la cual es responsable de la formación de cadenas largas de carbono a temperatura ambiente [12].

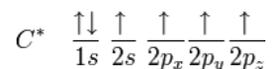
Aunque sabemos que otros elementos poseen propiedades de catenación, estos suelen ser inestables si no se encuentran enlazados con sustituyentes orgánicos [10].

Mediante el modelo matemático de la solución para el átomo de hidrogeno con el principio de exclusión de Pauli, la configuración electrónica del átomo de carbono es:  $1s^2 2s^2 2p^2$  cuando el átomo se encuentra aislado y en su estado fundamental de mínima energía.



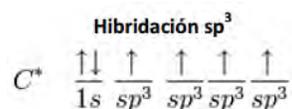
Estado fundamental

En principio solo los dos electrones que ocupan el orbital 2p están disponibles para formar enlaces, si lo entendemos de esta manera el carbono sería divalente, no obstante, debido a que la diferencia de energía entre el orbital 2s y el orbital 2p es mínima son posibles distintos tipos de hibridación cuando se produce una interacción del átomo de carbono con otros átomos cercanos dado que la energía total al formarse los enlaces resulta menor que la del átomo aislado, de este modo el carácter tetravalente del carbono se encuentra distribuido en los orbitales s y p (número cuántico azimutal 0 y 1 respectivamente). El proceso de hibridación se inicia cuando uno de los electrones del orbital 2s interactúa con un orbital 2p, de esta manera el átomo de carbono se encuentra excitado previo a la hibridación.



Estado excitado

Por último, se produce una mezcla de orbitales puros en un estado excitado formando orbitales híbridos equivalentes. Dependiendo de la cantidad de orbitales que intervengan en el proceso de mezcla existen varios tipos de hibridación posibles, en los que los orbitales híbridos resultantes poseen orientaciones espaciales muy bien definidas, dando lugar a fuertes enlaces covalentes denominados  $\pi$  (orbitales  $\pi$ ), los cuales se explicaran más adelante. En la hibridación  $sp^3$  o tetragonal, en donde un orbital s y tres orbitales p forman cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  [12] [13]:



orientados en el espacio, formando un tetraedro para minimizar la repulsión, este proceso de hibridación se muestra en la figura 3.

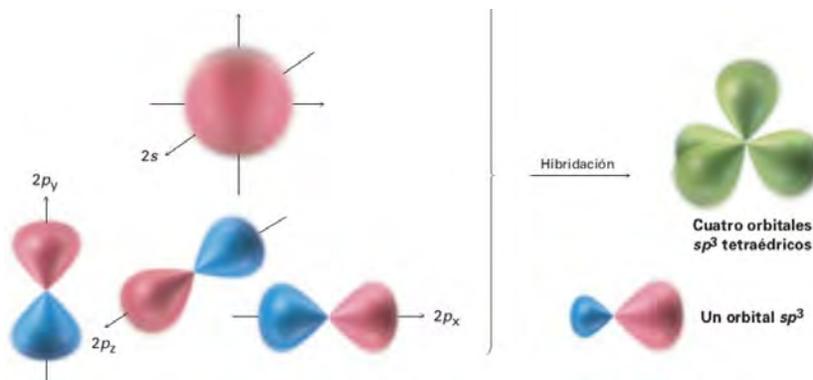


Figura 3. Hibridación  $sp^3$  se forman 4 orbitales híbridos  $sp^3$  (verde) orientados hacia los vértices de un tetraedro regular, por la combinación de un orbital atómico s (rojo) y tres orbitales atómicos p (rojo/azul). Los orbitales atómicos  $sp^3$  tienen dos lóbulos asimétricos respecto al núcleo, dándoles direccionalidad y les permite formar enlaces fuertes con otros átomos.

Los orbitales híbridos  $sp^3$  forman enlaces más fuertes que los no hibridados como los s o p debido a que cada orbital híbrido tiene la capacidad de admitir uno de los cuatro electrones de valencia. Esta hibridación es la base de la formación de compuestos alifáticos y de la estructura de diamante, una de las formas alotrópicas del carbono. La formación de un ligando que se da por el traslape de un orbital  $sp^3$  se conoce como enlace simple, distintos átomos de carbono pueden interactuar de manera estable a partir de este tipo de hibridación y son capaces de formar enlaces simples entre ellos para generar compuestos como los alcanos. Figura 4.

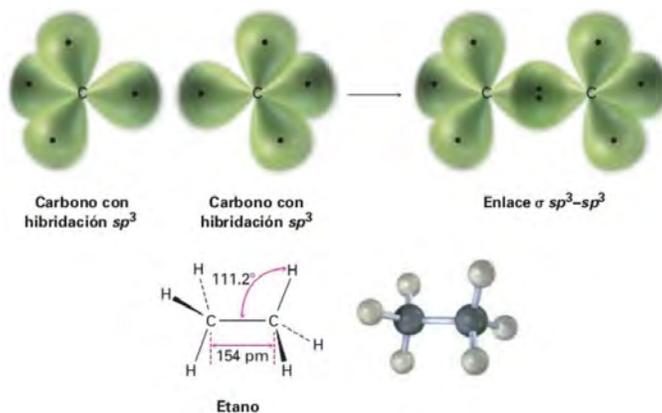


Figura 4. Estructura del etano, enlace c-c. entrelazamiento de 2 orbitales híbridos  $sp^3$  que se conoce como enlace  $\sigma$ .

Los enlaces en el etano son similares a los de metano, aunque un poco más débiles: 423 kJ/mol para el etano, con una longitud de enlace C-C es de 154 pm y 436 kJ/mol para el metano, con una longitud de enlace C-H 109 pm.

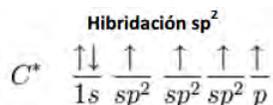
Si hacemos una comparación entre las diferentes energías de enlace, podemos decir que la hibridación  $sp^3$  es suficientemente estable para contrarrestar la actividad térmica incluso a temperaturas mayores al ambiente, permitiendo que las cadenas de carbono por enlace simple sean estables respecto a otros elementos. Ver tabla 1.

Tabla 1. energía de enlace simple para distintos elementos del grupo IVA.

Energía de enlace	KJ/mol
C-C	354
Si-Si	222
Ge-Ge	167
Sn-Sn	155

De esta manera la hibridación  $sp^3$  explica de manera clara la geometría, propiedad de catenación y estabilidad de muchísimos compuestos orgánicos. No obstante, existen otras formas de combinar los orbitales s y p de la capa de valencia del carbono en la formación de moléculas estables.

La segunda forma de hibridación se la conoce como  $sp^2$  o trigonal, e involucra la formación de tres orbitales híbridos. Éstos se encuentran formando un plano con una separación angular de  $120^\circ$  entre sí, origen de la estructura en forma de panal de abeja característica de los materiales grafiticos. El electrón p deslocalizado que permanece sin hibridar ocupa un orbital perpendicular al plano formado por los orbitales hibridados, y se halla disponible para la formación de un enlace  $\delta$  con otros átomos.



La hibridación  $sp^2$  da lugar a la estructura más estable del carbono a temperatura y presión ambiente, el grafito, siendo además la base de todas las estructuras grafiticas y compuestos aromáticos.

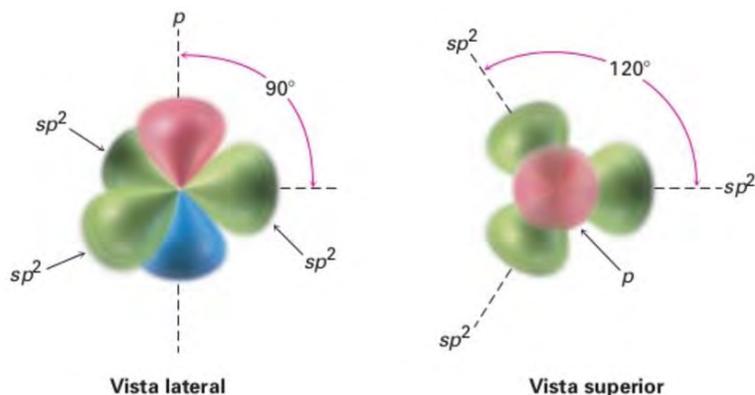
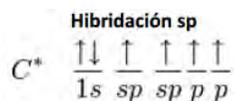


Figura 5. Carbono con hibridación  $sp^2$  los tres orbitales híbridos  $sp^2$  equivalentes (verde), están en plano en ángulos de  $120^\circ$  respecto al otro y solo un orbital  $p$  no hibridado (rojo/azul) esta perpendicular al plano  $sp$ .

En un tercer tipo de hibridación, conocido como  $sp$  o digonal, se producen dos orbitales híbridos formando entre sí un ángulo de  $180^\circ$  debido a la repulsión mutua. Esto hace que las moléculas que se formen sean lineales. Esta combinación lineal de un orbital  $s$  y uno  $p$  da lugar a esta hibridación, la cual está definida por:



En este caso los orbitales  $p_y$  y  $p_z$  no participan en la hibridación—. Los orbitales  $s$  y  $p_x$  hibridan generando dos orbitales  $sp$  los cuales aceptan los dos electrones restantes. Ver figura 6.

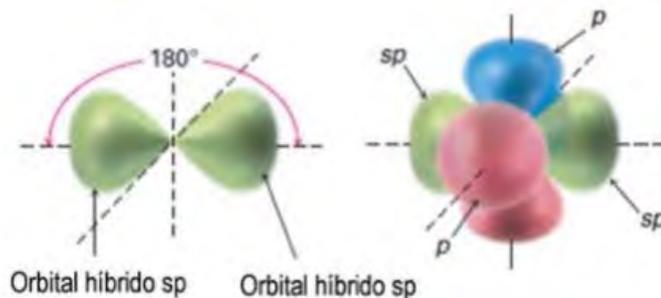


Figura 6. Hibridación  $sp$ , los dos orbitales híbridos  $sp$  (verde) se orientan a  $180^\circ$  entre sí, perpendicular a los dos orbitales prestantes (rojo/azul).

La hibridación  $sp^2$  y  $sp$  interactúan entre sí para la formación de estados ligados más energéticos que los enlaces simples descritos por la hibridación  $sp^3$ . En los dos casos los orbitales  $p$  que han quedado excluidos interactúan en la configuración de enlace, aportando energía adicional a la interacción C-C, entonces para a hibridación  $sp^2$  dos átomos de C interactúan a través del entrelazamiento de un orbital  $sp^2$  y un orbital  $p_x$  excluido dando lugar a un enlace doble. Ver figura 7.

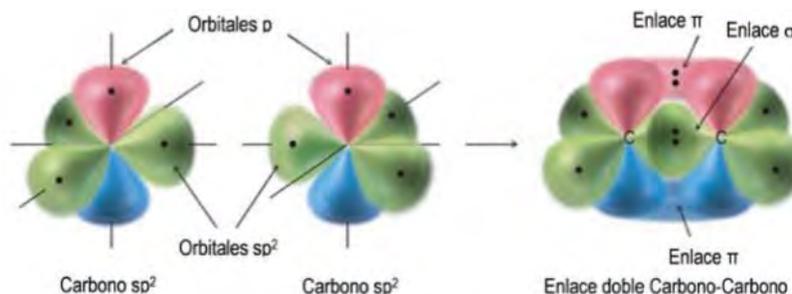


Figura 7. Enlace doble. Resultado de la interacción de orbitales  $sp^2$  (enlace  $\sigma$ ) y dos orbitales  $p$  (enlace  $\pi$ ).

La interacción de orbitales  $p$  se conoce como enlace  $\pi$ , el enlace doble no es más que un orbital  $\sigma$  y un orbital  $\pi$  superpuestos, donde cada uno aporta un electrón.

Si dos átomos de la hibridación  $sp$  interactúan mediante traslape de sus orbitales con los  $p_y$  y  $p_z$  excluidos, se formará un enlace triple. Ver figura 8.

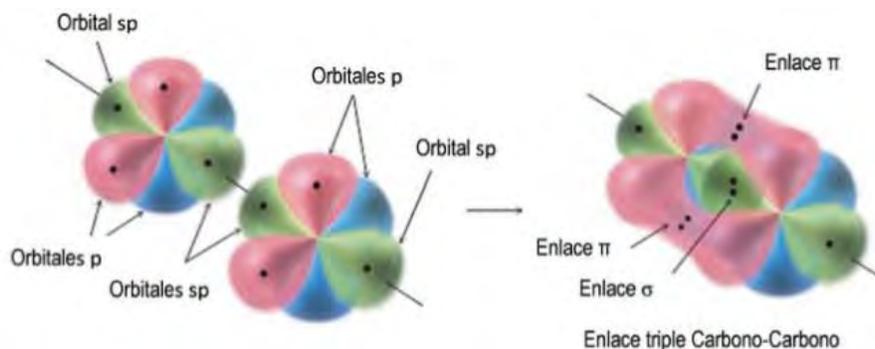


Figura 8. Enlace triple mediante la interacción de un enlace  $\delta$  y un par de enlaces  $\pi$ .

Estos últimos casos de hibridación  $sp^2$  y  $sp$  explican un gran número de compuestos orgánicos en cuanto a su existencia y geometría, ya que con la hibridación  $sp^3$  es difícil o incluso imposible de entender. Como ejemplo tenemos a

los alquenos (enlace doble) con hibridación  $sp^2$  y alquinos (enlace triple) con hibridación  $sp$ .

Así un enlace doble, por ejemplo, de una molécula de etileno tiene una energía de 728 kJ/mol y una longitud de 134 pm mientras que una molécula de enlace triple como el acetileno tiene una energía de 765 kJ/mol y una longitud de 120 pm. De ello podemos observar que conforme aumenta el orden de enlace aumenta la energía y disminuye la longitud de enlace, aunque estos se encuentran restringidos por la libertad rotacional con respecto al enlace simple.

De esta manera a través de la teoría de orbitales moleculares se explica la existencia de los diferentes compuestos orgánicos, cabe aclarar que muchos compuestos presentan en su estructura más de un tipo de enlace, con la restricción de que cada átomo de carbono comparta un máximo de cuatro electrones. Así mismo esta teoría nos ayuda a entender la formación de moléculas lineales hasta la formación de complejas estructuras tridimensionales, como son los fullerenos, nanodiamante, grafeno y nanotubos de carbono [13].

## 2.2 Nanomateriales de carbono

Desde principios del siglo XX las formas alotrópicas<sup>3</sup> del carbono son de gran interés de estudio. Después de que fueran identificados los primeros alótropos de este elemento (diamante y grafito) gracias a las teorías de enlace de Pauli y al descubrimiento de la difracción de rayos X fue que pudo explicarse de manera concreta la estructura poliatómica del carbono [15]. Ver figura 9.

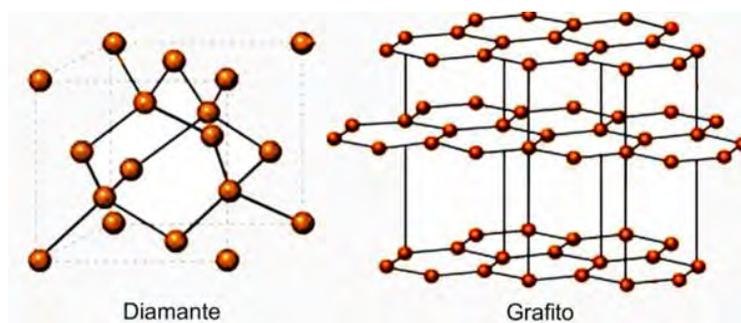


Figura 9. Del lado izquierdo se puede observar la celda unitaria del diamante con una geometría tetraédrica característica de la hibridación  $sp^3$ . Del lado derecho la estructura del grafito, la cual consiste en láminas de carbono tipo panal de abeja características de la hibridación  $sp^2$  estas láminas interactúan por fuerzas de van der Waals.

<sup>3</sup> La alotropía es la cualidad de algunos elementos que en el mismo estado físico pueden presentarse con dos o más estructuras diferentes, razón por la cual sus propiedades serán también diferentes.

Después del descubrimiento y caracterización del grafito y diamante, varios científicos hicieron predicciones teóricas acerca de otras posibilidades de hibridación del carbono, sin embargo, fue hasta la década de 1980 que los investigadores pudieron materializar dichas predicciones, desde entonces y hasta nuestros días se ha originado un boom en la investigación de los nanomateriales de carbono a lo que muchos autores llaman a esta época la nueva era del carbono [16].

De manera concisa se dará una breve descripción de los nanomateriales de carbono, profundizando en los nanotubos de carbono, ya que estos últimos son los empleados en este proyecto de tesis.

### **2.2.1 Nanodiamante**

El nanodiamante es un diamante con tamaño del orden de nanómetros (entre 4 nm y 5 nm), tienen una estructura cristalina FCC, con una hibridación  $sp^3$  en el núcleo y una hibridación  $sp^2$  en la superficie. Los nanodiamantes han sido encontrados en los granos presolares que conforman a un meteorito, esto es debido a que hubo condiciones de presión y temperatura elevadas las cuales favorecieron a la síntesis.

En 1962 un grupo de científicos soviéticos sintetizaron nanodiamantes mediante detonación, por el cual se pueden formar nanocristales de diamante, a menudo también conocidos como (UDD) del inglés *ultradispersed diamond*. Se trata de nanodiamantes que se originan a partir de una detonación, cuando una mezcla de explosivos de TNT/RDX con deficiencia de oxígeno es detonada en una cámara cerrada, se forman partículas de nanodiamante en la parte delantera de la onda de detonación al cabo de varios microsegundos, estos nanodiamantes fueron utilizados como lubricantes en los tanques de guerra. Tras la caída de la URSS se dieron a conocer las publicaciones en todo el mundo y la NASA comenzó a emplearlos como lubricante espacial.

Las principales aplicaciones son en lubricantes, como soporte en materiales poliméricos y la parte funcionalizada también puede ser soporte para catalizadores [16,19,20].

### **2.2.2 Fullerenos**

Son estructuras de carbono tridimensionales huecas, de manera informal las podríamos visualizar como una forma de balón de fútbol, estas estructuras pueden estar o no cerradas. Generalmente se construyen a partir de la hibridación  $sp^2$ . Su descubrimiento fue en 1985 por Harold Kroto y Richard Smalley cuando

estudiaban la formación de cúmulos de carbón con técnicas de ablación laser sobre un blanco de grafito lo que les valió ganar el premio nobel de química en 1996 [17]. Existen diversos métodos para la obtención de fullerenos los cuales son relativamente sencillos, entre los que destacan 2 métodos para la producción en masa:

1) Método original por Harold Kroto y Richard Smalley el cual consiste en la evaporación de grafito a 1200°C en un cilindro de cuarzo todo inmerso en una cámara con un gas inerte donde al enfriarse se van depositando aglomerados en un ánodo de cobre.

2) Método de Kroto (Sussex) en el cual se calientan varillas de carbón con una fuente de poder de soldadura, donde se utilizan placas de recolección de hollín fabricadas de bromuro de potasio, posteriormente se inyecta helio y por último el hollín es recolectado en una campana de vidrio.

A los fullerenos han vuelto a ser noticia importante en 2010, al haber sido detectados en varias nebulosas por el telescopio espacial Spitzer.

Bajo condiciones adecuadas de temperatura, los fullerenos se ponen a vibrar con unas frecuencias muy características. Esta vibración da lugar a su vez a radiación infrarroja, que se emite dando lugar a espectros de emisión o absorción muy particulares. Estos espectros constituyen una auténtica “huella” de la molécula, que es lo que ha detectado el telescopio. Estos fullerenos han sido encontrados en lugares diferentes del espacio, en general ligados a nebulosas creadas en torno a estrellas moribundas, ricas en carbono. Este número de diferentes observaciones lleva a pensar en la ubicuidad de los fullerenos, y en que éstos pueden jugar un papel importante en la química del carbono en el espacio [21, 22]. En la figura 10 se muestran las estructuras de fullerenos más estables.

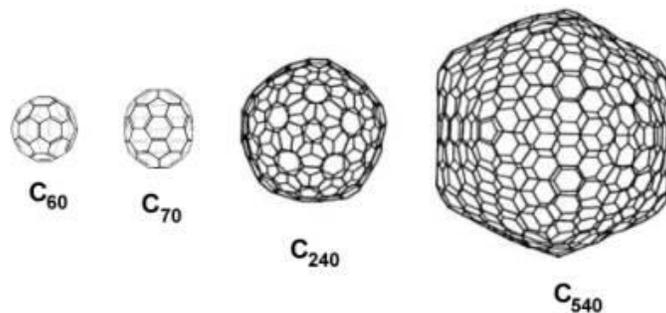


Figura 10. Moléculas de fullereno C<sub>60</sub> (conocida como buckyball), C<sub>70</sub>, C<sub>240</sub> y C<sub>540</sub>

### 2.2.3 Grafeno

Este material surge cuando pequeñísimas partículas de carbono se agrupan de forma muy densa en láminas de carbono de dos dimensiones muy finas (tienen el tamaño de un átomo) tipo panal de abeja características de la hibridación  $sp^2$ , y en celdas hexagonales, ver figura 11. Pese a que el grafeno se conoce desde la década de 1930, fue abandonado por considerarlo demasiado inestable. No fue hasta muchos años después, en 2004, cuando los científicos de origen ruso Novoselov y Geim consiguieron aislarlo a temperatura ambiente a partir de la exfoliación mecánica de grafito empleando cinta adhesiva [23, 24].

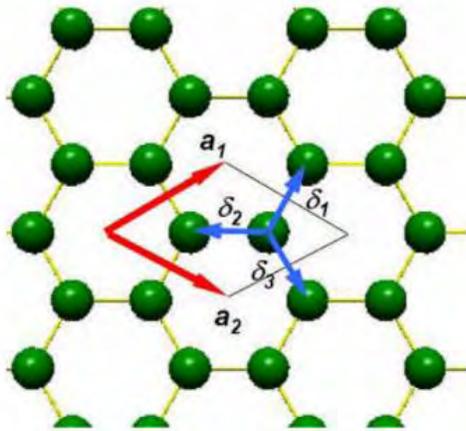


Figura 11. Imagen de la estructura hexagonal, característica del grafeno

A continuación, se resume en la tabla 2 los parámetros importantes de los nanomateriales de carbono

Tabla 2 Parámetros importantes de los nanomateriales de carbono [25]

Dimensión	0D	1D	2D	3D	3D
Alótropo	Fullereno	NTC	Grafeno	Grafito	diamante
Hibridación	$Sp^2$	$Sp^2$	$Sp^2$	$Sp^2$	$Sp^3$
Densidad $g/cm^3$	1.72	1.2-2	2.26	2.09-2.23	3.51
Longitud de enlace, Å	1.40 (C=C) 1.46 (C-C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C)	1.42 (C=C)	1.54 (C-C)
Propiedad electrónica	Semiconductor	Metal/semiconductor	Semiconductor Banda-cero	semiconductor	aislante

## **2.2.4 Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono (NTC's) son moléculas formadas a partir de redes hexagonales de carbono unidos covalentemente entre sí, como lo es en el grafeno y enrollados sobre su propio eje. Desde el descubrimiento de los nanotubos hasta la actualidad han sido de gran interés de estudio debido a las grandes y únicas propiedades que posee este material, las cuales se explicaran a detalle más adelante. Por ejemplo, en cuanto a sus propiedades mecánicas, los NTC's tienen un módulo de Young cien veces mayor que las mejores aleaciones de acero, una conductividad térmica del doble de la del diamante, conducen hasta 1000 veces mejor la corriente eléctrica que el cobre y tienen una estabilidad térmica de 2800°C en el vacío, es por esto que son de gran interés de estudio en el campo de la nanociencia y nanotecnología. Conociendo estas propiedades se han hecho números estudios teóricos y prácticos para tratar de fabricar nuevos materiales con base en los NTC's, en los que se intentan combinar estas propiedades con otros compuestos para formar materiales con capacidades específicas que van desde dispositivos electrónicos, capacitores, celdas de combustibles, baterías, pantallas de emisión de campo, solenoides, sensores químicos y biológicos, como fuente de electrones y como material composito e hibrido en la industria automotriz y aeroespacial. Para ello la síntesis es un paso importante, ya que de ello dependen las propiedades que tendrán los nanotubos, los cuales pueden tener un carácter metálico o semiconductor, ser de una sola capa o tener muchas capas concéntricas, donde cada una de estas características dan un comportamiento físico-químico diferente a los NTC's [24] [27].

En esta sección, se describe brevemente la historia, estructura y métodos síntesis más comunes para la obtención de los NTC's en masa.

### **2.2.4.1 Evidencia experimental**

El descubrimiento de los nanotubos de carbono es un tema controversial, se tiene evidencia desde el año 1889 donde se describe la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor, este descubrimiento se atribuye a Hugues y Chambers, que patentaron en EE. UU un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro.

La evidencia más importante data de 1952 donde L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich, publicaron imágenes claras de 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico en el diario oficial de físico-química en la ex Unión Soviética. Este descubrimiento fue en gran medida inadvertido, ya que el artículo fue publicado en

idioma ruso, para los científicos occidentales y el acceso a la prensa soviética era muy difícil, y más aún fue hecho casi imposible durante la guerra fría [22].

No obstante, las primeras observaciones de imágenes de estructuras cilíndricas de carbono con diámetros manométricos empleando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) fueron llevadas a cabo entre 1991 Y 1992 por Iijima, al examinar los materiales de carbono generados por descarga de arco eléctrico [29]. Figura 12.

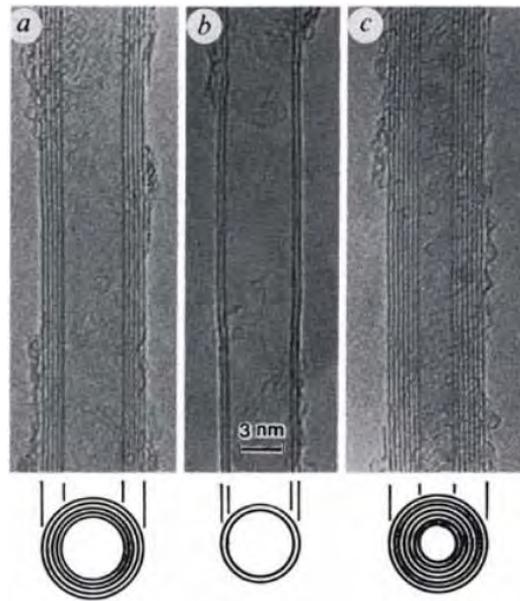


Figura 12. Micrografía de NTC llevada a cabo por lijima en 1991, obtenida por HRTEM en los 3 casos los nanotubos son de pared múltiple: 5 capas en a, 2 en b y 7 en c.

#### 2.2.4.2 Estructura

Coloquialmente podemos describir a los NTC como una hoja de grafeno enrollada sobre su propio eje, ver figura 13, pero es imposible cerrar una hoja de grafeno debido a la quiralidad<sup>4</sup>, aunque esta representación nos sirve para explicar de manera sencilla a partir de redes de grafeno la estructura de los nanotubos. Un nanotubo ideal es una red hexagonal de átomos de carbono unidos covalentemente entre sí, como ya se había mencionado anteriormente, la cual está enrollada y forma un cilindro hueco de diámetros del orden de 1 nm y longitudes de decenas de micras. Esta deformación del grafeno da lugar a una deformación estructural, dando como resultado defectos locales para la formación de curvaturas, los cuales consisten en un cambio de hibridación de algunos

<sup>4</sup> propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular.

átomos de carbono de  $sp^2$  a  $sp^3$  aumentando la energía del sistema, entonces en los bordes de la estructura de grafeno se une a dos átomos aumentando la densidad electrónica y la energía, como resultado hay un aumento de átomos, lo cual favorece a la formación de estructura cerradas, como son los nanotubos de carbono. También ocurre que el tamaño de los orbitales  $\pi$  se exprime desde dentro hacia a fuera, dentro el tamaño del orbital  $\pi$  disminuye y aumenta hacia arriba (de ello se explica porque las paredes de los nanotubos son sitios más reactivos que las hojas de grafeno para la introducción de grupos funcionales).

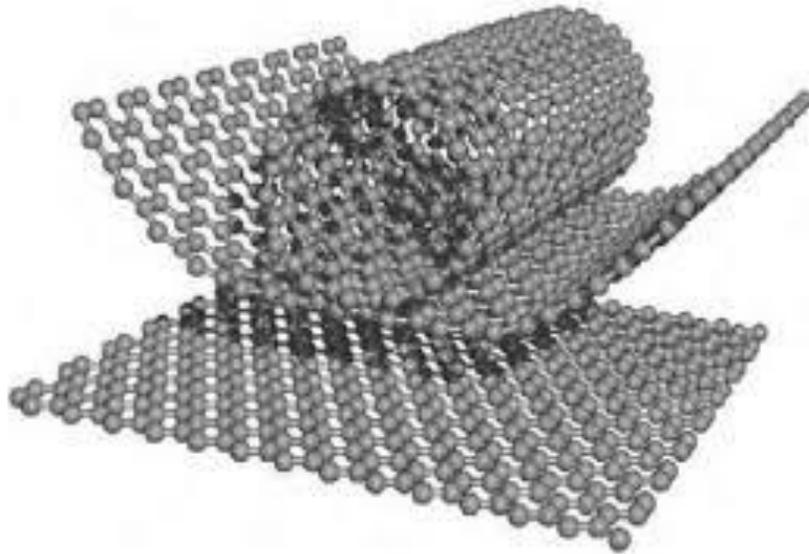


Figura 13. Representación de un NTC, a partir de una hoja de grafeno.

La estructura cilíndrica y disposición cristalográfica conllevan importantes consecuencias a sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas. A continuación se describe en función de su estructura la formación de los tres diferentes tipos de nanotubos.

En la figura 14 se muestra una representación esquemática de una malla rectangular tipo panal de abeja (red de grafeno). En ella se puede observar dos vectores de red  $a_1$  y  $a_2$  y un vector conocido como zigzag (línea negra). Hay un vector llamado quiral (línea azul) que pasa por dos zonas cristalográficas equivalentes el cual interseca con el vector zigzag con un ángulo  $\theta$ . Al trazar líneas perpendiculares (líneas punteadas rojas) de igual longitud al inicio y final de los vectores, se forma un rectángulo, que al doblarse y unir los segmentos da lugar a un nanotubo de carbono. Se puede apreciar claramente que la magnitud del vector quiral definirá el diámetro del nanotubo y la longitud estará definida por el largo del segmento en dirección de T, que se conoce como vector de red de la celda unidimensional tubular y comienza en las coordenadas (0,0).

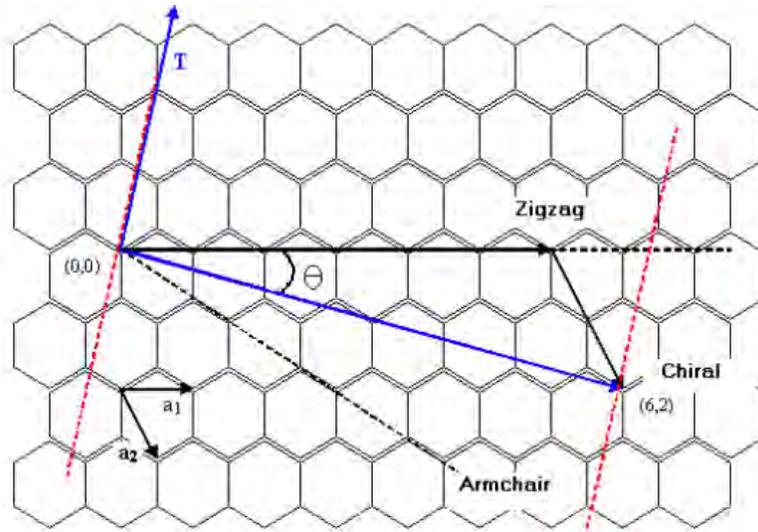


Figura 14. Se muestra la construcción de un nanotubo de carbono de pared simple a partir de una hoja de grafeno enrollada, de tal modo que coincidan los sitios cristalográficamente equivalentes de la red hexagonal. A demás dependiendo de la forma de envolverse se puede representar los tres tipos de nanotubos (zigzag, armchair o silla y quiral).

Podemos decir que distintas direcciones del vector quiral dan lugar a distintas estructuras, las cuales están acotadas dentro de dos casos límites:

Zigzag: el vector quiral coincide con el vector zigzag, dando lugar a un nanotubo de esta configuración.

Armchair o silla: el vector quiral forma un ángulo mayor a  $30^\circ$  respecto al vector zigzag. Ver figura 15.

Estas estructuras (zigzag y armchair) presentan simetría especular respecto al plano perpendicular del eje del nanotubo, si se da el caso donde tenemos una configuración de  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  el nanotubo toma una estructura quiral. Este vector puede definirse en términos de los vectores de red  $a_1$  y  $a_2$ :

$$C_h = na_1 + ma_2$$

Donde  $n$  y  $m$  tienen que ser números enteros. De esta manera podemos identificar a los NTC como parejas de  $(n,m)$ .

Siendo así, la configuración zigzag adopta la forma  $(n,0)$  y armchair o silla  $(n,n)$ . de la misma manera que se puede demostrar que el diámetro y el ángulo quiral de un nanotubo está dado por:

$$d = \frac{ch}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a}{\pi} [m^2 + nm + n^2]$$

$$\theta = \tan^{-1} \left[ \frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right]$$

Donde  $a$  = distancia promedio entre átomos de carbono (del orden de 1.421 Å).

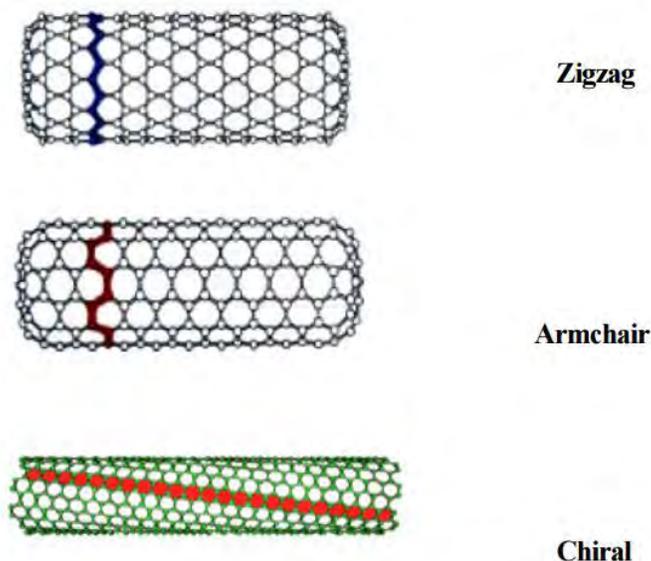


Figura 15. Tipos de nanotubos de carbono.

Los NTC's en sus extremos pueden ser abiertos o cerrados. Cerrados mediante estructuras tipo fullereno, estas estructuras cerradas son sitios reactivos gracias a la contribución de la hibridación  $sp^3$  presente, aunque generalmente estas tapas en los NTC's tienden a perderse en el proceso de purificación debido al ataque con ácidos fuertes:

En los nanotubos abiertos estos pueden tener enlaces libres o grupos funcionales. Los nanotubos cerrados, estarán sellados por estructuras en forma de fullerenos, donde estas tapas pueden tener distintas geometrías que dependen del vector quiral y del diámetro definido. Ver figura 16.

La quiralidad, número de capas y estructura del nanotubo son de gran importancia, ya que estas dictaminan las propiedades físicas [30, 31].

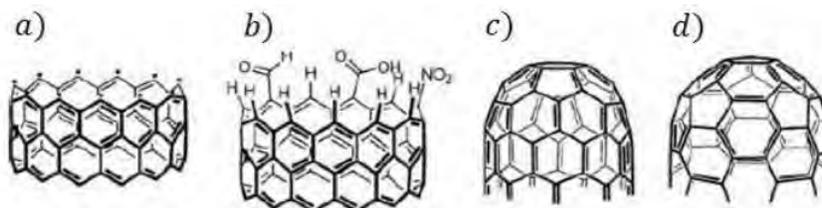


Figura 16. Diferentes formas en los extremos de los NTC. a) enlaces libres b) grupos funcionales c) tapa de nanotubo en zigzag d) tapa de nanotubo armchair.

### 2.2.4.3 Clasificación

Por el número de capas los nanotubos de carbono se pueden clasificar en:

Nanotubos de pared sencilla, SWCNT's (por sus siglas en inglés, single wall carbón nanotubes) - se describen como una capa bidimensional de grafito "enrollada" formando un cilindro de décimas de micrones de longitud y radio del orden de los nanómetros. Ver figura 22 de la izquierda

Nanotubos de pared múltiple, MWCNT's (por sus siglas en inglés, multi wall carbón nanotubes) - son aquellos formados por capas concéntricas de forma cilíndrica, las cuales están separadas aproximadamente una distancia similar a la distancia interplanar del grafito y unidas por interacciones  $\pi$ - $\pi$ , el cual tienen un valor cercano a 3.5 Å ver figura 17 de la derecha [31].

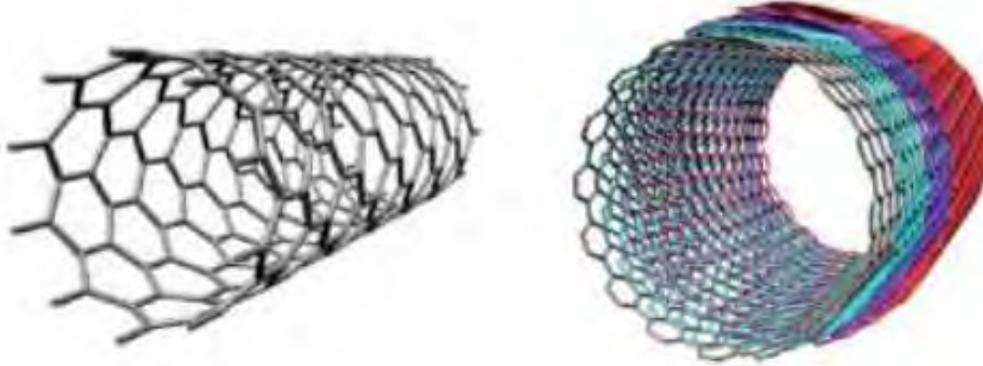


Figura 17. Izquierda: nanotubo de una sola capa (SWCNT). Derecha: nanotubo de capas múltiples (MWCNT)

### 2.2.4.4 Síntesis

Se han desarrollado métodos para su producción que han permitido mejores resultados en cuanto a la calidad del producto, tanto por disminución de las impurezas como por el mayor control del tipo y orientación de los nanotubos producidos. Existen varios métodos de síntesis para la fabricación de nanotubos, con sus pros y contras cada uno de ellos, en cuanto a costos, control de propiedades, impacto ambiental y gasto energético, sin embargo, en ninguno de estos métodos ha sido posible controlar la estructura de los nanotubos debido a que no se conoce a ciencia cierta el mecanismo de crecimiento de los mismos. Tres han sido los métodos de producción de nanotubos más utilizados en la actualidad para la producción en masa, estos son:

- 1- Descarga de arco.
- 2- Ablación laser.
- 3- Deposición química de vapor (CVD) por sus siglas en ingles.

### **Arco eléctrico.**

Es la técnica más antigua que se conoce y la menos eficiente; consiste en hacer pasar una corriente continua (DC, de unos 50 – 100 A) a través de dos electrodos de grafito de elevada pureza de 6 – 12  $\mu\text{m}$  de diámetro, refrigerados con agua y separados entre sí unos pocos milímetros, en una cámara hermética y con una presión que puede variar entre 4,000 y 65,000 Pa. Entre los electrodos se forma un plasma de átomos de carbono, sublimados del electrodo positivo (ánodo), que se condensa en el electrodo negativo (cátodo) formando nanotubos de carbono y partículas grafitizadas, carbón amorfo y fullerenos. A medida que se forman los tubos disminuye la longitud del electrodo positivo y se forma un depósito de carbono en el electrodo negativo. Diferentes factores químicos y físicos influyen en el proceso, como son la concentración y dispersión del vapor de carbono, la temperatura en el reactor, el uso de catalizadores, la adición de promotores o la presencia de otros gases. Estos factores afectan a la nucleación y el crecimiento de los nanotubos, sus diámetros interno y externo y el tipo de nanotubos formados.

Generalmente se emplea una atmósfera de un gas noble, habitualmente helio o argón, pero se han descrito procesos exitosos con hidrógeno, amoniaco, metano y otros compuestos orgánicos [38]. De esta manera pueden obtenerse fácilmente nanotubos de pared múltiple (MWNT). Se ha comprobado que su tamaño es mayor cuando se emplean atmósferas de compuestos orgánicos, ya que pueden ionizarse y producir átomos de carbono e hidrógeno, que contribuyen a la síntesis de MWNT, aumentando el rendimiento tanto más cuanto mayor sea la presión.

La síntesis de nanotubos de pared sencilla (SWNT), de 1 – 2 nm de diámetro, requiere la participación de catalizadores metálicos, como Ni, Fe, Co, Cu, Ti, Y, Pd, Ag o Pt, empleados solos o combinados en la construcción del ánodo. Por ejemplo, empleando un ánodo con un contenido del 1 % en hierro en una mezcla gaseosa de hidrógeno y argón se obtienen SWNT con una gran cristalinidad y mediante tratamiento oxidante con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para eliminar los restos de catalizador se alcanza una pureza de más del 90 %.

Hay variaciones de esta técnica utilizando electrodos rotatorios de grafito y otro como un colector de  $\text{N}_2$  liquido como medio para una descarga de arco. Todo con el fin de aumentar el rendimiento [38]. Ver figura 18.

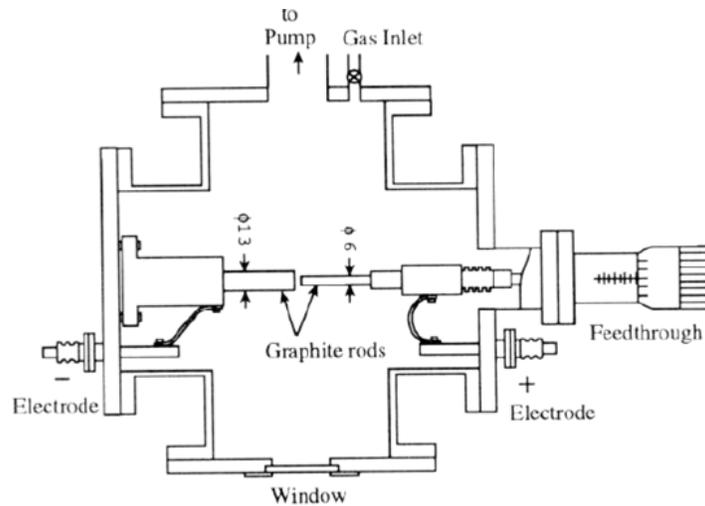


Figura 18. Esquema simple del equipo de síntesis de NTC por descarga de arco eléctrico.

### Ablación laser

Sus principios y mecanismos son similares a los del arco de descarga, con la diferencia de que la energía procede del impacto de un láser pulsado contra un blanco de grafito que contiene catalizadores metálicos (como Ni, Cu o Co), que actúan como centros de nucleación permitiendo el crecimiento del nanotubo. El blanco se encuentra dentro de un tubo de cuarzo, que se calienta a 1.200 °C, y junto al cual se sitúa un colector de algún metal de transición enfriado con agua sobre el que se condensan los átomos de carbono evaporados del grafito que irán formando los nanotubos. Permite obtener SWNT de gran calidad y pureza, la desventaja es que el costo es demasiado elevado [39]. Ver figura 19.

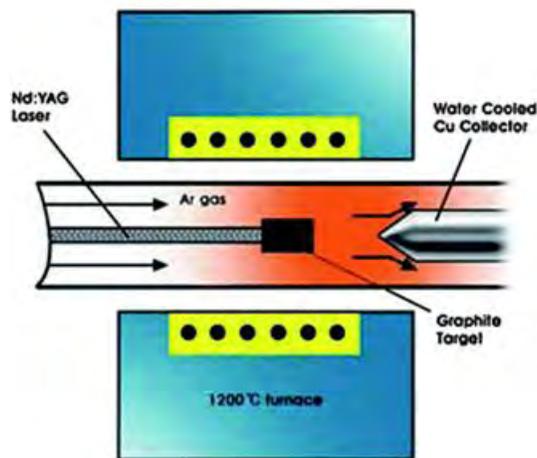


Figura 19. Esquema simple del equipo de síntesis de NTC por ablación laser.

## Deposición química de vapor (CVD)

La deposición química de vapor es la descomposición catalítica de compuestos de carbono arrastrados por un flujo continuo de gas que atraviesa un horno a presión atmosférica. El flujo, vertical u horizontal, arrastra el compuesto carbonado y un gas inerte sobre una superficie catalizadora a una temperatura de 500 – 1200 °C. Un enfriamiento posterior hasta temperatura ambiente provoca la deposición de los átomos de carbono, obtenidos por descomposición térmica, sobre las partículas metálicas, que actúan como sitios de nucleación. Ver figura 20.

Las características de los nanotubos dependen de las condiciones:

- Presión: desde la atmosférica de las técnicas clásicas hasta muy bajas presiones de las técnicas LPCVD (low-pressure CVD) o UHV (ultra high-vacuum). Al disminuir la presión se reducen las reacciones secundarias en la fase gaseosa, se evita la inclusión de gases y se consigue una mayor uniformidad del producto.
- Compuesto carbonado: se usan desde gases ligeros, como el acetileno, hasta compuestos aromáticos líquidos más pesados, como el xileno o el benceno (previamente vaporizados). Recientemente también se han empleado algunos polímeros como precursores de ciertas nanoestructuras de carbono [40].
- Gas inerte: generalmente nitrógeno, helio o argón (la ausencia de oxígeno es importante para evitar la oxidación del hidrocarburo).
- Catalizador y sustrato: el soporte catalítico permite controlar el tamaño y la estructura de la nanopartícula. Los sustratos habitualmente empleados son geles de sílice, alúminas, zeolitas o matrices de cobre. Como catalizador se emplean nanopartículas metálicas, como Fe, Co y Ni, los cuales se depositan en el sustrato. El diámetro de los nanotubos de carbono depende del grosor de la película metálica depositada sobre el sustrato, lo que constituye un factor determinante en la síntesis de SWNT (grosos de 2, 5 o 10 nm conducen a diámetros de 5 – 8, 20 y 80 nm, respectivamente). En algunos casos, el catalizador metálico se introduce en la fase gaseosa, junto al hidrocarburo, favoreciendo una operación de reacción continua que permite la aplicación a gran escala.
- Tiempo de reacción: cuanto mayor sea, mayor será la longitud del nanotubo.
- Temperatura: un aumento de temperatura conduce a un aumento en el rendimiento.
- pH: suele observarse un mejor resultado a  $\text{pH} > 7$ , pues en medios ácidos la cantidad depositada de catalizador metálico se reduce.

Otra variante de este método es por pirolisis, donde se tiene un gas hidrocarburo que es arrastrado hacia un tubo de cuarzo donde se tienen dos etapas; la primera etapa se tiene un horno a cierta temperatura el cual contiene un material precursor, normalmente se utiliza ferroseno que es una molécula organometalica que contiene un átomo de hierro por molécula  $(C_5H_5)_2Fe$ .

En esta primera etapa comienza a descomponerse la molécula por medio de la pirolisis: donde el hierro sirve como catalizador, posteriormente se pasa a una segunda fase en un horno que se encuentra a otra temperatura menor donde se lleva a cabo el crecimiento de los nanotubos [39]. Ver figura 8.

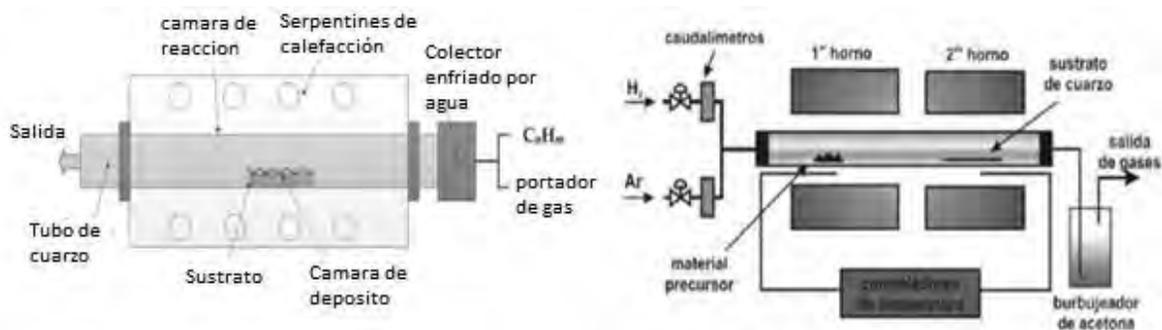


Figura 20. A la izquierda esquema del equipo de síntesis de NTC por CVD en 1 etapa y a la derecha esquema del equipo de síntesis de NTC por CVD en dos etapas (pirolisis).

### Mecanismo de crecimiento en el proceso de CVD

Los nanotubos crecen sobre una superficie con propiedades catalíticas, en el momento en que empieza a formarse el primer cinturón de hexágonos ahí se define como va a crecer y que quiralidad tendrá el nanotubo.

En un catalizador con metales de transición hay dos formas generales de crecimiento, inicialmente en ambos mecanismos está en la superficie, pero después todo depende de donde se inicia la formación de nanotubos, arriba y hacia los lados o debajo de la nanopartícula. Ver figura 21.

1a El fragmento del nanotubo se mete entre la partícula y el sustrato. Es difícil lograr acceso si queremos funcionalizar del lado del sustrato.

2a La partícula del catalizador se queda pegada en el sustrato.

Lo que se forma en el proceso de CVD se llama nanoforest, si se utiliza como catalizador un sustrato de cerámica y se hace un proceso de fotolitografía sobre el sustrato, podemos controlar el diámetro de los NTC. Ver figura 16.

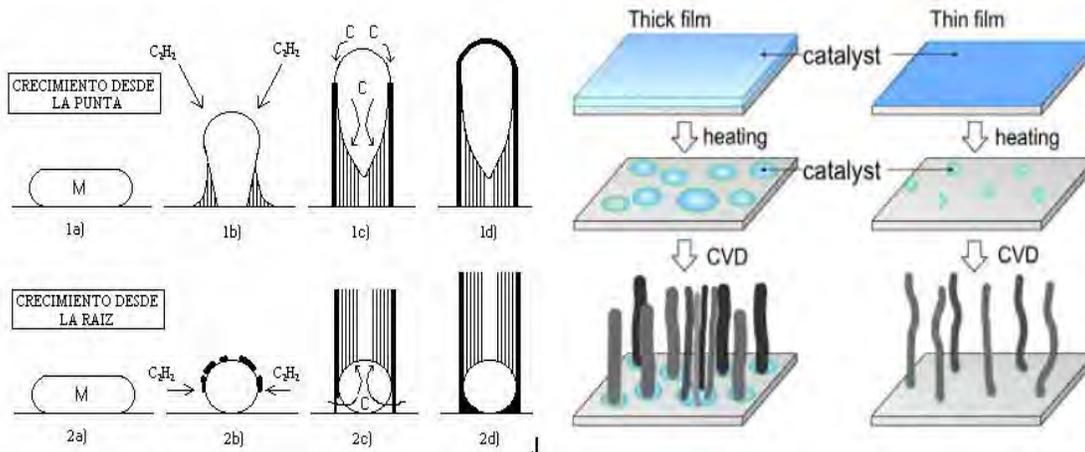


Figura 21. Mecanismo de crecimiento de NTC's. Izquierda: mecanismo general de crecimiento sobre un catalizador metálico. Derecha: mecanismo de formación sobre un sustrato cerámico.

Una vez terminada la síntesis de los NTC's es necesario someterlos a procesos de purificación para eliminar las partículas contaminantes (partículas de catalizador, carbón amorfo, partículas grafitizadas y fullerenos). Básicamente consiste en dos etapas que a continuación se describen brevemente:

#### 2.2.4.5 Técnicas de purificación

Purificación en fase gas. Las impurezas que se formaron en el proceso de síntesis, como carbón amorfo, partículas grafitizadas y fullerenos tienen una reactividad más alta, suelen oxidarse con más facilidad que los NTC's. Los agentes oxidantes suelen ser aire y ozono a altas temperaturas, 400°C, carbón amorfo se oxida primero y algo de las partículas grafitizadas. Sin embargo, no sirve al 100% pues las partículas del catalizador metálico no se eliminan, para ello se recurre a la oxidación en fase líquida, que consta de los siguientes pasos:

- Filtrar, para quitar partículas grandes.
- Dispersar en disolventes orgánicos para quitar fullerenos y en ácidos fuertes para disolver los metales del catalizador
- Centrifugar
- Micro-filtración con otro tamaño de poro
- Cromatografía de líquidos para separar NTC de pared sencilla y pared múltiple
- Secar con bombas de vacío, hornos y muflas.

Las cantidades de disolvente que se utilizan, son litros por gramo a purificar, se generan muchos residuos [40].

### **2.2.4.6 Propiedades físicas**

En estado sólido los átomos están densamente empaquetados con fuertes interacciones entre ellos, estos efectos de interacción son los responsables de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas y ópticas en los sólidos. Cuando los átomos se encuentran en un arreglo cristalino y alguno de los átomos es desplazado de su posición de equilibrio se libera una onda o fonón<sup>5</sup> el cual comienza a recorrer todo el material, esto se puede explicar de manera sencilla partiendo de la solución del modelo elástico de Hook, donde los modos normales de vibración<sup>6</sup> de los átomos dependen de la masa y la elasticidad de los mismos. Así todos los materiales están llenos de fonones de diferentes frecuencias viajando en diferentes direcciones e interactuando entre sí, este tipo de interacciones dan como resultado la producción de sonido, la conductividad térmica y eléctrica en los materiales.

Los NTC's poseen grandes propiedades físicas, por ejemplo, gracias al tipo de enlace  $sp^2$  y a que son unidimensionales son considerados como un cable cuántico unidimensional [41].

A continuación, se resumen las principales propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de los nanotubos de carbono

#### **Conducción térmica**

Los NTC'S tienen una conductividad térmica superior a cualquier otro material, incluso que el diamante (la cual se encuentra en  $1000W/mk$ ), siendo estos valores de conductividad térmica medidos experimentalmente de SWCNT Y MWCNT los cuales varían en un intervalo de 20 a  $3000W/mk$  en nanotubos alineados, por otro lado, estos valores disminuyen cuando se miden en nanotubos desalineados, lo cual nos dice que los NTC presentan anisotropía como en el grafito [41].

#### **Propiedades eléctricas**

Para explicar las propiedades eléctricas en los NTC's de pared simple como ya se ha hecho anteriormente, podemos partir de la lámina de grafeno, donde una hoja de grafeno aislada es un semiconductor con un valor de brecha igual a cero. Así mismo podemos estudiar esta propiedad en los NTC's de pared múltiple donde cada pared puede tener un carácter eléctrico distinto, en general las propiedades

---

<sup>5</sup>cuasi partícula o modo cuantizado vibratorio que tiene lugar en redes cristalinas como la red atómica de un sólido.

<sup>6</sup>es la frecuencia a la cual la estructura deformable oscilará al ser perturbada.

eléctricas dependen directamente del diámetro y la helicidad en los nanotubos [41].

Estructura de bandas del grafeno:

como ya se había descrito en la sección. La hibridación  $sp^2$  en la lámina de grafeno genera una estructura bidimensional hexagonal de un átomo de grosor, así junto con otros átomos de carbono forman una lámina. Esta estructura se describe como un semiconductor que presenta efecto de campo porque la banda de valencia y la banda de conducción se tocan en el punto K de la zona de brillouin<sup>7</sup> como se ve en la figura 22.

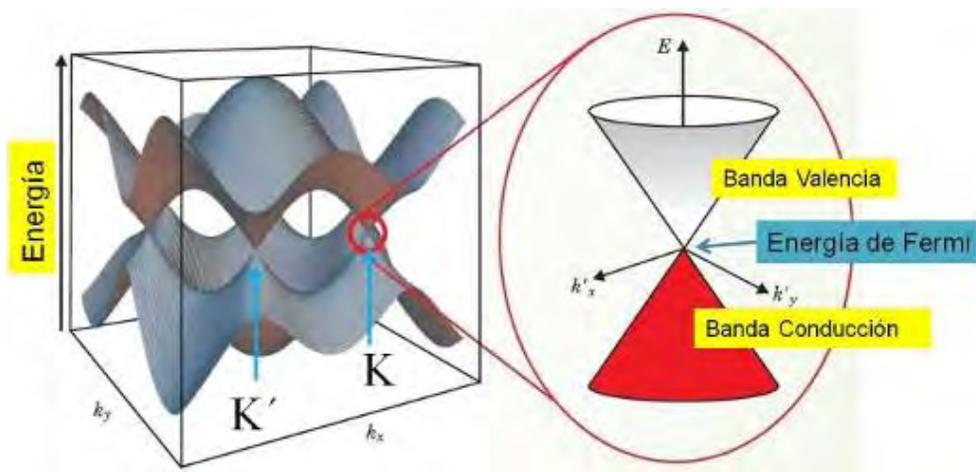


Figura 22. estructura de bandas del grafeno

Esta zona de Brillouin en el grafeno resulta tener forma hexagonal y como se puede observar, en la figura 23, las bandas de valencia y conducción se tocan en 6 puntos correspondientes a las esquinas de la primera zona de Brillouin. Dada la periodicidad de la red recíproca el número de puntos independientes se reduce a dos, estos puntos donde las bandas se tocan se conocen como puntos de Dirac, donde cada átomo de carbono sede un electrón del orbital 2p a las bandas, entonces la banda de valencia se encuentra totalmente llena y la de conducción totalmente vacía, situándose en el nivel de fermi para el material neutro en los puntos de Dirac y las excitaciones electrónicas a baja energía se encontrarán en el entorno de dichos puntos.

---

<sup>7</sup> Físicamente representan los límites de los planos de Bragg que difractan ondas, que tienen vectores de onda particulares, de modo que causen interferencia constructiva. En otras palabras, está definida por una celda primitiva de la red recíproca en el dominio de frecuencias.

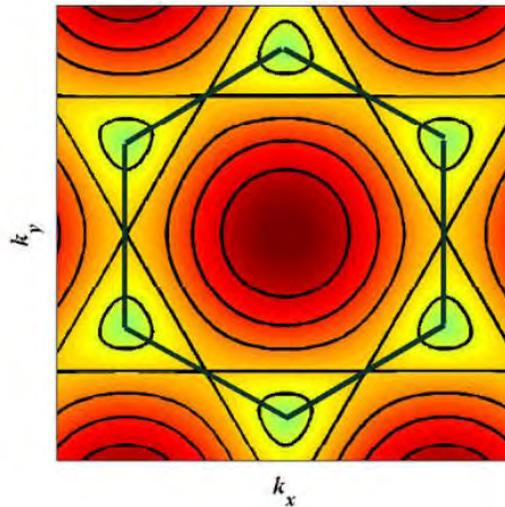


Figura 23. Mapa del contorno de la banda de mayor energía del grafeno, mostradas en la primera zona de Brillouin en función de  $K=(K_x, K_y)$ .

Al formarse un nanotubo a partir de la hoja de grafeno la condición de borde periódica permite ciertos vectores de onda en algunas líneas de la zona de Brillouin, La consecuencia es que ya no están permitidas todas las  $k$ 's de la estructura de bandas de la lámina de grafeno sino solo las que se ven como rayas negras en la figura 24.

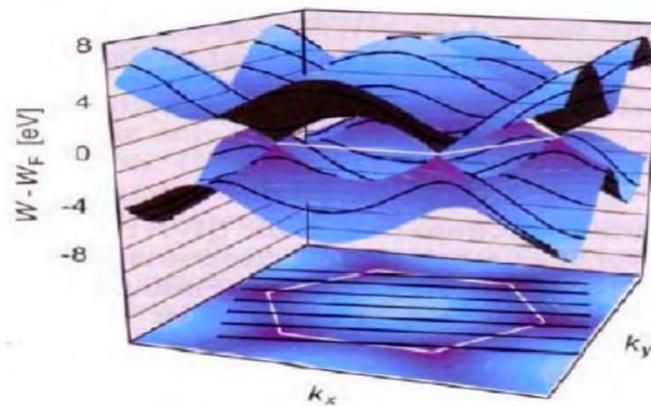


Figura 24.

Si los estados permitidos incluyen al punto "K" (donde se tocan la banda de valencia y la banda de conducción del grafeno), el nanotubo tiene un comportamiento metálico [42].

Como se mencionó anteriormente los NTC's pueden tener un carácter metálico o semiconductor, el cual está ligado directamente con la estructura. En la figura 25

se muestra el esquema de la formación de los NTC's tipo zigzag, quiral y silla o armchair.

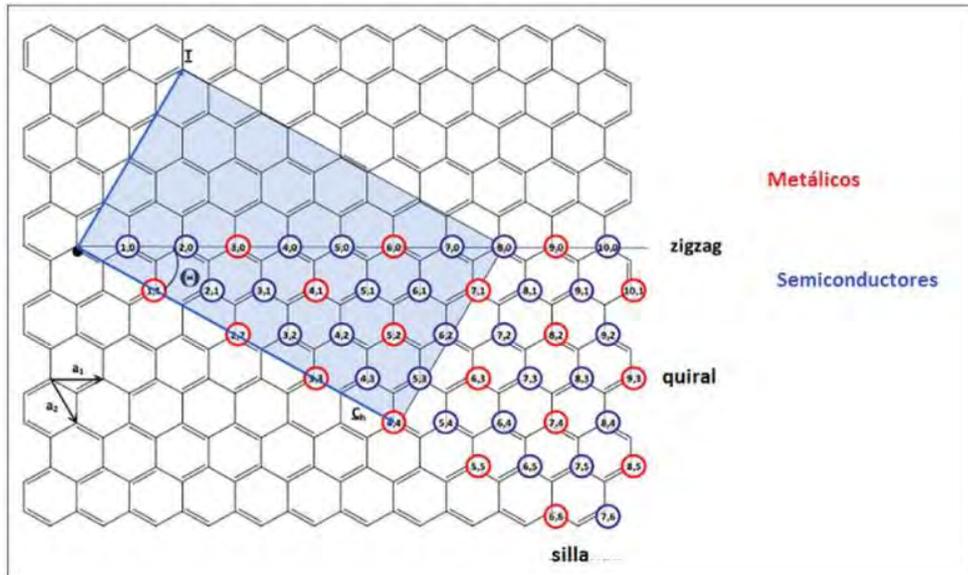


Figura 25. Esquema de la estructura de NTC's tipo zigzag, quiral y silla (armchair).

Donde el tipo zigzag  $(n, 0)$  tiene un comportamiento metálico, cuando  $n/3$  es un número entero, de no ser así es un semiconductor.

Si se varia el ángulo  $\theta$ , da lugar a nanotubos de la estructura quiral  $(n,m)$  el cual tiene un comportamiento igual a la estructura zigzag si  $(2n+m)/3$  es un número entero, de lo contrario el nanotubo es semiconductor.

Si el ángulo  $\theta$  es de  $30^\circ$  es un nanotubo armchair o silla, el cual tienen un carácter metálico.

Experimentalmente se encontró que los NTC's individuales (de una sola capa o capas múltiples) tienen valores de conductividad entre 10000 y 30000 s/cm.

### Propiedades mecánicas

El enlace covalente C-C en una capa de grafeno es la unión más fuerte que se conoce en la naturaleza, por ende, se espera que las propiedades mecánicas en los nanotubos de carbono tengan un gran potencial en las diferentes aplicaciones, en el aumento del esfuerzo de materiales composites e híbridos.

Experimentalmente se encontró que el valor del módulo de Young en NTC's aislados de una sola pared se encuentra en el orden de los Tera pascales (entre

0.4 y 4.5 TPa), cien veces mayor que las mejores aleaciones del acero, sin embargo, en NTC's de pared múltiple este valor del módulo de Young se ve reducido debido a los esfuerzos de corte que existe entre las paredes de los nanotubos, registrándose un valor aproximado de 1.8 TPa, estos valores fueron medidos en nanotubos con un diámetro menor a 10nm, ya que para NTC's con un diámetro mayor estos valores se ven disminuidos, obteniéndose valores entre 14.2 y 0.8 GPa [43,44].

## 2.3 Buckypaper

Podemos describir al buckypaper como una película de papel autosostenida o membrana formada a partir de nanotubos de carbono entrelazados aleatoriamente o hacia una sola dirección (dependiendo del método de síntesis). Esta tendencia a juntarse se debe a la interacción por medio de fuerzas de van der Waals ente los NTC's.

Originalmente la síntesis de buckypaper fue elaborada para manipular de manera sencilla los nanotubos de carbono para la medición de sus propiedades físicas, posteriormente se utilizó para el estudio de nanotubos en bulto y sus correspondientes aplicaciones en la industria [45]. Ver figura 26.

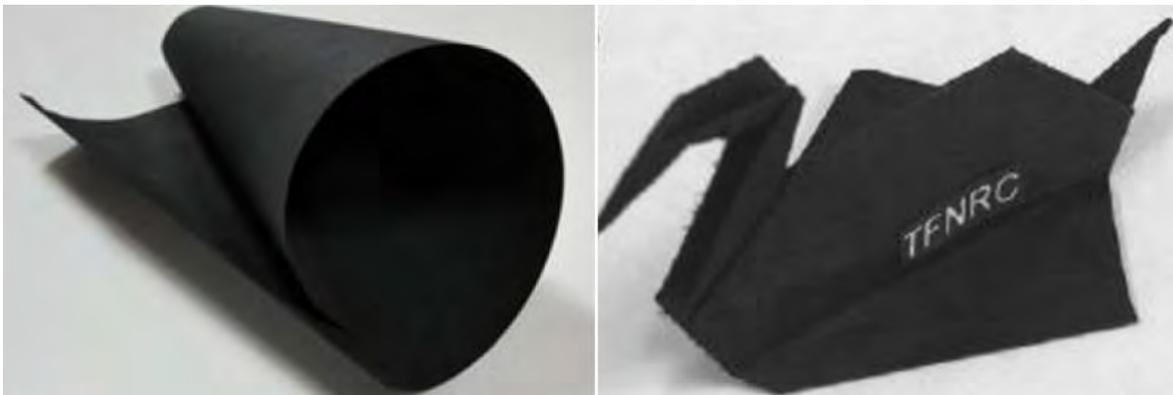


Figura 26. Izquierda: Película de buckypaper MWCNT's fabricado por NanoTechLabs.Inc. Derecha: un cisne de origami hecho de Buclypaper de MWCNT's alineados por el método de síntesis compresión en dominio auxiliada por CVD.

### 2.3.1 Síntesis de buckypaper

El método generalmente utilizado para formar tales películas de nanotubos de carbono envuelve el uso de surfactantes no-iónicos, tales como el Triton X-100 y lauril sulfato de sodio, que aumentan su dispersabilidad en solución acuosa, se ha

observado que la presencia de cúmulos de nanotubos de carbono en la suspensión se traduce en notables efectos estructurales en el buckypaper. Estas suspensiones pueden entonces ser filtradas por una membrana bajo presión positiva o negativa de modo para generar películas uniformes. La interacción de fuerzas de Van de Waals entre la superficie del nanotubo y el surfactante puede frecuentemente ser mecánicamente fuerte y razonablemente estable, aunque no hay como garantizar que todo el surfactante es removido de la película de nanotubos de carbono tras la formación.

Se ha reportado que lavar con metanol, un eficiente solvente en la remoción de Triton X, causa grietas y deformaciones en la película. Fue constatado también que el Triton X puede causar destrucción celular y accionar respuestas inflamatorias aún en bajas concentraciones, por lo que su utilización en el campo biomédico no es aceptable [46].

Existen 3 métodos convencionales para la fabricación de buckypaper:

- 1- comprensión en dominio auxiliada por CVD
- 2- compresión de Frit
- 3- filtración al vacío

### **Comprensión en dominio auxiliada por CVD**

Primeramente, consiste en un arreglo de nanotubos sintetizados por CVD, donde una membrana con poros micrométricos se coloca a presión constante sobre el arreglo de nanotubos con la ayuda de un rodillo, los nanotubos que se encuentran alineados en forma vertical, se compactan horizontalmente por fuerzas de van der Waals. El buckypaper y la membrana se desprenden como una sola pieza del sustrato, posteriormente se pone en una solución de etanol, la cual se absorbe a través de la membrana para separarlos. La ventaja de este método es que se genera un buckypaper de alta calidad y debido a que los nanotubos están alineados mejoran mucho sus propiedades tanto mecánicas como de conductividad eléctrica y térmica. La desventaja es que es muy poco accesible debido a la complejidad para adaptar este método. Ver figura 27.

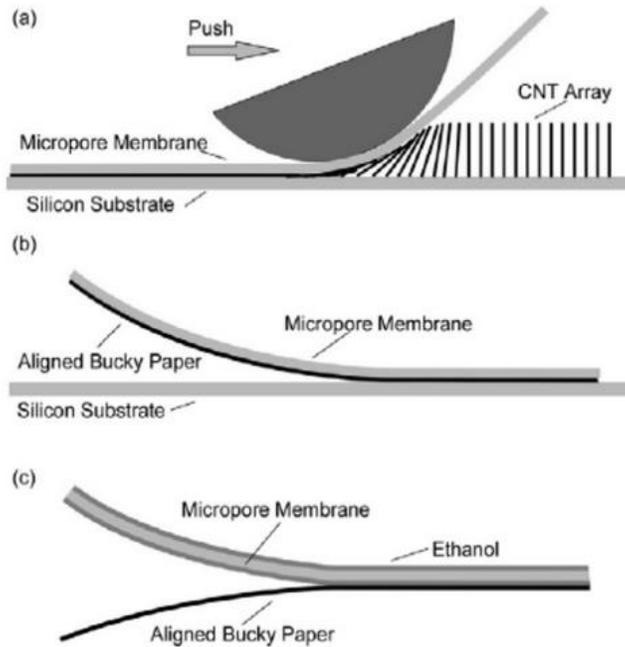


Figura 27. Síntesis de buckypaper por compresión en dominio. (a) los nanotubos se alinean horizontalmente bajo presión. (b) el buckypaper y la membrana se desprende del sustrato. (c) el buckypaper se desprende de la membrana por la adición de etanol.

### Compresión de Frit.

Se tiene una suspensión de nanotubos de carbono entre dos émbolos que se mueven en el tubo de una jeringa. Se ejerce presión sobre los émbolos para comprimir la suspensión de nanotubos, La estructura de poro del frit permite una salida rápida del disolvente dejando que los nanotubos de carbono sean presionados juntos. La presencia del disolvente controla la interacción entre los nanotubos permitiendo la formación de uniones; Su tensión superficial afecta directamente a la superposición de los nanotubos adyacentes, ganando así el control sobre la porosidad y la distribución del diámetro de los poros de buckypaper. Una vez que el sistema se comprime el buckypaper se retira del alojamiento de la jeringa y se deja secar. Ver figura 28.

Una ventaja de usar este método es que no se requiere el uso de surfactantes para dispersar los nanotubos de carbono, aunque una limitante sería el tamaño y la calidad del buckypaper para el estudio o aplicación en diferentes campos de investigación [47].

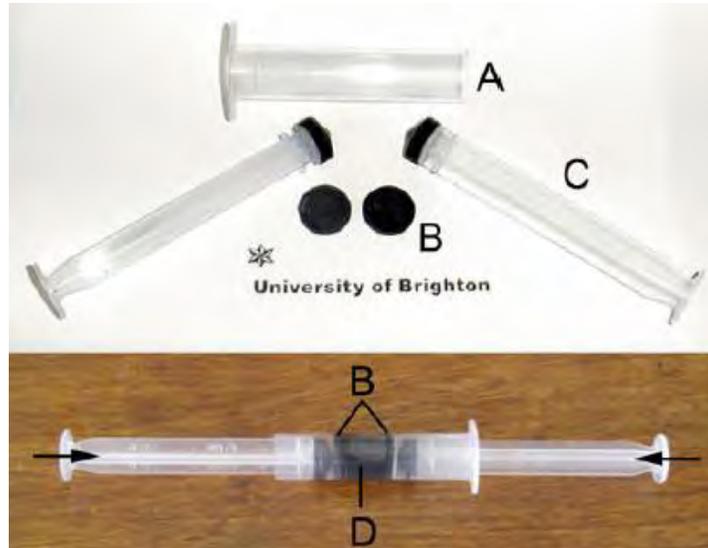


Figura 28. Compresión Frit. A) tubo de la jeringa. B) émbolos. c) columnas de empuje. D) suspensión de nanotubos.

### Filtración al vacío.

Este método fue el que se empleó en el presente trabajo.

Es un método accesible, el cual es comparable a la compresión en dominio auxiliada por CVD, aunque involucra un gran número de variables que pueden afectar la calidad del buckypaper en cuanto a sus propiedades físicas y eficiencia de funcionalización [48]. Este método consiste en los siguientes pasos:

Se hace una dispersión de nanotubos en un disolvente polar, puedo no involucrar el uso de surfactantes, posteriormente se emplean distintas etapas de agitación ultrasónica y mecánica. El siguiente paso es hacer una centrifugación para separar los residuos pesados, a través de un sistema la solución es filtrada al vacío con la ayuda de una membrana micrométrica, al ser filtrada paulatinamente los nanotubos van depositándose sobre la membrana generando el buckypaper, por último, se deja secar para su posterior desprendimiento. La desventaja de este método es que no se tiene un control sobre la direccionalidad de los nanotubos al depositarse en la membrana, produciendo cambios en sus propiedades mecánicas, y de conducción eléctrica y térmica.

Como ya hemos hablado en secciones anteriores las grandes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas que presentan los nanotubos de carbono de forma individual son de gran interés para el desarrollo e investigación y su aplicación en la industria, sin embargo, para algunas aplicaciones dichas propiedades solo se pueden aprovechar si se pueden trasladar a una escala macroscópica. La síntesis y modificación de Buckypaper (papel de nanotubos de carbono) es una excelente aproximación para lograrlo [48]. Las aplicaciones de los

NTC que actualmente están en desarrollo e investigación pueden dividirse en 4 grandes campos:

- Membranas
- Compositos e híbridos
- Energía
- Biomédicas

A continuación, se enlistan algunas de estas aplicaciones;

Como membranas, para la desalinización y purificación de agua y para la separación y almacenamiento de gases [49].

Como compositos e híbridos, para la fabricación de polímeros avanzados para la industria aeroespacial y automotriz [50,51].

En energía, para la fabricación de celdas de combustible y para la fabricación de electrodos para supercondensadores [52].

En aplicaciones biomédicas, como elemento actuador en la fabricación de músculos artificiales y en la radiación localizada en células cancerígenas. [53,54]

El éxito de estas aplicaciones está íntimamente relacionado con la calidad de los nanotubos de carbono y/o Buckypaper, por lo que el método de síntesis nos dará la optimización de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, esto siendo un objetivo primordial de la investigación en nanomateriales de carbono.

## **2.4 Técnicas de modificación química en NTC's**

La importancia de la modificación química en los NTC's reside en obtener nanomateriales con características específicas, donde se busca combinar diferentes moléculas o nanopartículas mediante enlaces químicos en los sitios reactivos de los NTC's, estos sitios reactivos puede ser: Paredes laterales, dentro de los NTC's, Tapas cerradas, defectos pentagonales y defectos oxidados, o bien por procesos de adsorción. En contexto podemos hablar de tres aspectos para la modificación química de los nanotubos de carbono: modificación, funcionalización y derivatización.

**Modificación:** cambia las propiedades de los NTC mediante la introducción de otras entidades químicas en la superficie o dentro de la cavidad.

**Derivatización:** consiste en modificar químicamente un compuesto para producir un derivado con nuevas propiedades, por lo general se aprovecha un grupo funcional en la reacción transformándolo en un derivado que posee una reactividad química, solubilidad, punto de ebullición, punto de fusión, estado de agregación o polaridad diferentes a las originales.

Funcionalización: La funcionalización es la modificación de la estructura gráfica de las partículas carbonosas mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie. La funcionalización se puede dar en varias zonas: los extremos, la pared cilíndrica o el interior de la nanopartícula. La reactividad de este tipo de partículas es mayor en los extremos y defectos. En el caso de los nanotubos de carbono una mayor curvatura favorece el cambio de los átomos de carbono de su hibridación original  $sp^2$  a una hibridación  $sp^3$ <sup>8</sup>. Por la misma razón, los nanotubos de menor diámetro son más reactivos, mientras que el interior de los mismos presenta una reactividad despreciable, posibilitando el almacenamiento de especies reactivas.

En la funcionalización de los nanomateriales se solucionan las mayores dificultades que se presentan al trabajar con los mismos: dispersión, caracterización y manipulación. Además, también tiene otras ventajas:

- 4- Los grupos funcionales sirven como puntos de anclaje para otras moléculas.
- 5- Se logra una mayor afinidad con el medio (por ejemplo, una matriz polimérica).
- 6- Puede facilitar la separación/purificación de los mismos (por tamaños, etc...)

Estas modificaciones se pueden clasificar en dos grupos, de acuerdo a la interacción y los sitios de unión empleados, como son: no covalente y covalente.

No covalente. Se dan por interacciones van der Waals, iónicas o por apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Este tipo de interacción se da por las paredes de los nanotubos, dentro de ellos o por el encapsulamiento de partículas. Estas interacciones mantienen la estructura electrónica intacta en los NTC's, por lo que se mantienen intactas las propiedades eléctricas y conductoras.

Covalente. En este tipo de funcionalización, que es el usado en este proyecto de tesis, se forman enlaces covalentes entre los átomos de los nanotubos y la molécula con la que se funcionaliza, produciendo enlaces fuertes, sin embargo, produce cambios en la estructura electrónica de los NTC's. esta interacción se da preferentemente en las tapas (abiertas o cerradas) o en los defectos estructurales en las paredes de los nanotubos. En la figura 29, se ilustran los diferentes tipos de funcionalizaciones descritos [55].

---

<sup>8</sup> El tamaño del orbital  $\pi$  se exprime desde dentro hacia afuera, dentro el tamaño del orbital  $\pi$  disminuye y aumenta hacia arriba, entonces aumenta la reactividad de la pared externa.

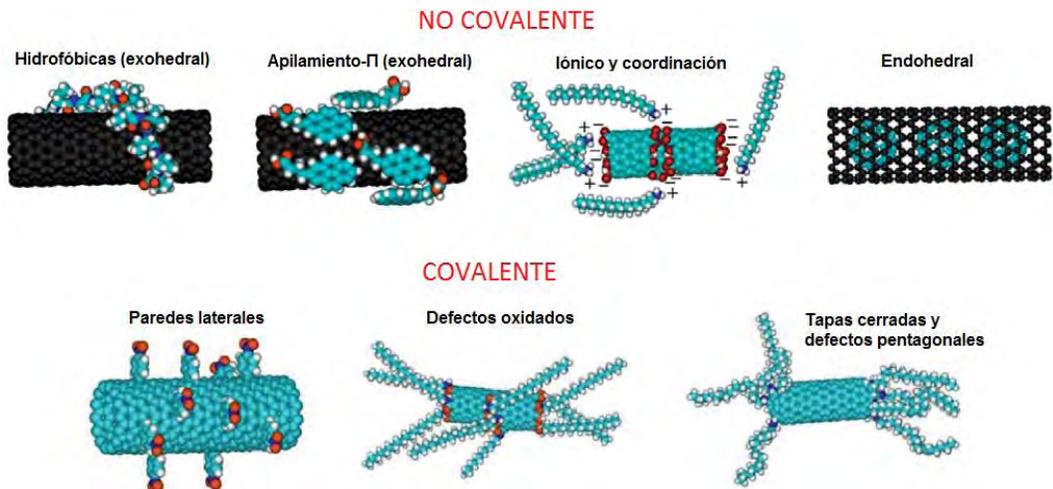


Figura29. Clasificación general de los métodos de modificación química de nanotubos de carbono, basado en los diferentes tipos de interacciones y sitios de unión empleados [56].

La funcionalización covalente de nanotubos de carbono ha permitido formar una variedad de grupos funcionales, por ejemplo, a través de reacciones de derivatización un grupo funcional de tipo ácido carboxílico (-COOH) puede ser convertido en amida (-CO-NH), éster (-CO-OCH) o tiol (-CH-SH).

Existen diferentes técnicas de funcionalización de NTC's con distintos tipos de moléculas, aunque la mayoría de ellos involucra procesos largos y con un fuerte impacto ambiental, por ejemplo, las técnicas donde se hace recircular disolventes son muy comunes e implican el uso de reactivos que son perjudiciales para el medio ambiente. A continuación, se describe un proceso con una reacción típica de funcionalización covalente de NTC's.

Funcionalización covalente en tapas abiertas y defectos superficiales:

Hasta el momento, ha sido difícil tener un control adecuado de la cantidad y posición de estos grupos funcionales sobre el nanotubo. Por otro lado, la oxidación de los nanotubos puede entenderse como una funcionalización. Al interactuar el agente oxidante la red del carbono  $sp^2$  se rompe localmente dando lugar a la formación de grupos carboxilo e hidroxilo principalmente unidos por enlace covalente en la superficie del nanotubo y en los extremos. Ver figura 30.

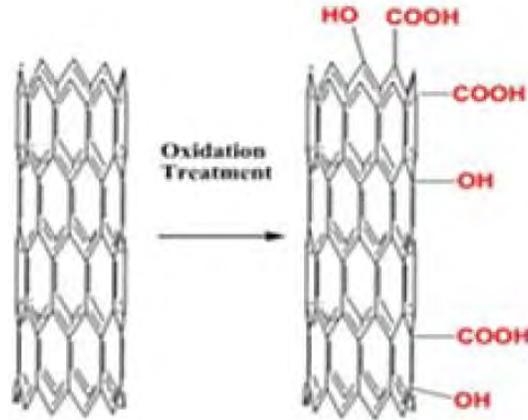
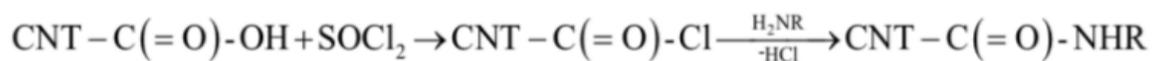
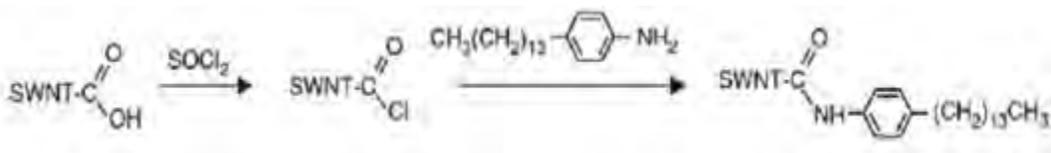


Figura 30. Representación esquemática de algunos grupos carboxilo (-COOH) e hidroxilo (-OH) formados sobre la superficie del nanotubo tras su oxidación [56].

Siendo la reacción más común la amidación, dado que los grupos hidroxilo y carboxilo no son reactivos a temperatura ambiente, se da un tratamiento de activación con cloruro de tionilo  $C(=O)-Cl$  (disolvente orgánico aprótico) formándose cloruro acido los cuales se ponen a reaccionar con aminas alifáticas o aromáticas, dando como productos amidas de acuerdo a la siguiente reacción: [57].



Este disolvente orgánico es tóxico y corrosivo, y por ello ha sido sustituido por carbodiaminas y aunque estas son compuestos menos tóxicos el producto que forman al final de la reacción son ureas, como se muestra en la siguiente reacción:



Esta reacción de acoplamiento de la urea conlleva a procedimientos largos de purificación [58].

Una alternativa motivada por esta política científico ambientalista, conocida como química verde de nanomateriales y utilizada en este proyecto se describe a continuación:

## **Funcionalización en fase de gas**

Tras la necesidad de eliminar el empleo de disolventes orgánicos en la funcionalización de nanomateriales de carbono Basiuk et al. desarrollaron métodos de funcionalización de nanotubos de carbono libres de disolventes con base en reacciones de amidación y adición nucleofílica térmicamente activadas por compuestos que son estables y volátiles entre 150°C y 200°C a presión reducida con aminas y tioles de 1 a 3 horas.

Entre los métodos desarrollados por este grupo de investigación destaca la funcionalización en fase de gas, la cual utiliza los defectos estructurales generados por la oxidación de nanotubos que son empleados como puntos de reacción, como ya se había mencionado anteriormente. Cabe mencionar que dichos defectos generalmente grupos carboxilo no es necesario activarlos químicamente (generalmente inertes a temperatura ambiente) ya que estos se activan térmicamente, esta temperatura es suficiente para que se lleve a cabo la interacción covalente entre los grupos funcionales y las moléculas empleadas. Siendo esta temperatura la responsable de eliminar el exceso del compuesto volátil que no reacciono aplicando vacío al terminar la reacción. Las ventajas de este método es que es 100% libre del uso de disolventes orgánicos, siendo un proceso amigable con el medio ambiente, es más rápido, económico y eficiente que los convencionales [59]. Así mismo por este método en el presente año Basiuk et al., realizaron un trabajo en que se funcionalizaron tres diferentes tipos de aminas, dos aromáticas y una alifática (Aminopireno, 1,5 diaminonaftaleno y octadecilamina) en buckypaper, donde se caracterizó y se midió algunas propiedades de cada material híbrido [36].

# CAPÍTULO 3

## 3 Antecedente de materiales basados en NTC's + polímeros

### 3.1 Polímeros.

La ciencia macromolecular se enfoca a la creación, entendimiento y manejo de los polímeros, los cuales están formados a partir de moléculas de alto peso molecular y cuya estructura se caracteriza por la repetición de unidades de bajo peso molecular llamados monómeros. Los polímeros son indispensables para una gran variedad de aplicaciones. En la mayoría de los casos, estos compuestos representan cadenas lineales muy largas, sin embargo, pueden tener arreglos cíclicos, ramificados, entrecruzados o arquitecturas dendríticas. Debido a que su masa molar es alta, estas macromoléculas muestran propiedades particulares que no son observadas en ninguna otra clase de materiales. Los polímeros pueden ser clasificados de acuerdo a diferentes criterios. Una clasificación general de los polímeros de acuerdo a su origen se da en la Tabla 3 [60].

Tabla 3. Clasificación de los polímeros naturales y sintéticos.

	origen	Grupos
	naturales	Polipéptidos, proteínas Polinucleotidos Polisacáridos Gomas y resinas
<b>Polímeros</b>		
	Sintéticos	Elastómeros Termoplásticos Termofijos

La nanoestructuración de polímeros con nanotubos de carbono ha permitido mejorar drásticamente las propiedades de los polímeros, tales como: resistencia a la tensión, compresión, capacidad para conducir la corriente eléctrica, baja densidad, mayor temperatura de degradación y características morfológicas particulares. Para que un material híbrido polimérico exhiba una mejora en las propiedades físicas, debe cumplir con dos requisitos importantes, dispersión e interacción con la matriz [61,62,63].

Entre los métodos más importantes para la funcionalización de NTC's con polímeros destacan los siguientes:

### 3.2 Método injerto a:

En general este método implica la reacción de las cadenas poliméricas con la superficie del NTC prístino, oxidado o pre-funcionalizado. El principal enfoque que se le ha dado es la funcionalización de radicales o carbocationes, así como en la cicloadición en los dobles enlaces, siendo principalmente los sitios con defectos de los nanotubos donde se anclan las moléculas poliméricas covalentemente a los NTC's. como ejemplo en la figura 31 se observa la reacción de cicloadición de azida terminada en poliestireno en la superficie del nanotubo [64].

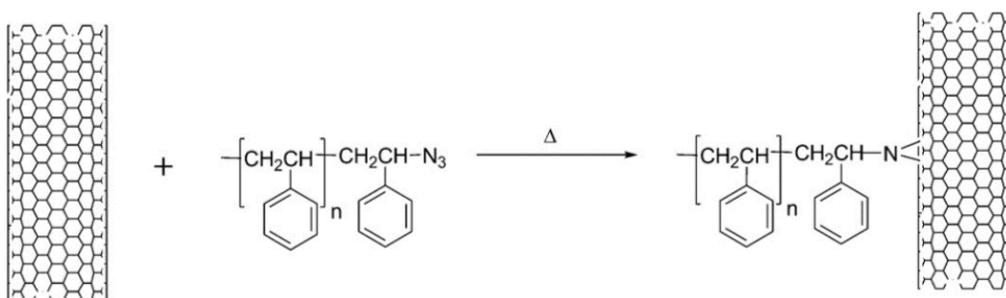


Figura 31. Reacción de cicloadición de azida terminada en poliestireno en la superficie del NTC.

### 3.3 Método injerto de:

Este método involucra la polimerización de monómeros a partir de un derivado sobre la superficie en NTC'S de pared simple o múltiple. Estos derivados son covalentemente unidos utilizando diversos grupos funcionales. La ventaja de este método es que el crecimiento del polímero no está limitado por impedimento estérico, permitiendo que los polímeros de alto peso molecular sean injertados eficientemente, Sin embargo, este método requiere un estricto control de las cantidades de sustrato, así como un control preciso de condiciones necesarias para la reacción de polimerización. Un ejemplo de este método sería Polimerización de radicales de transferencia de átomos (Atom transfer radical polymerization ATRP) por sus siglas en ingles. Un proceso de polimerización in situ utilizando NTC's modificados, este método fue desarrollado por Yao et al [64]. Inicialmente, las paredes laterales de los NTC's fueron funcionalizadas con restos de bromuro de alquilo usando un procedimiento de dos etapas implicando primero una cicloadición 1,3-dipolar para introducir fenol, seguido de una esterificación con 2- bromoisobutil bromuro. Ver figura 32 [64].

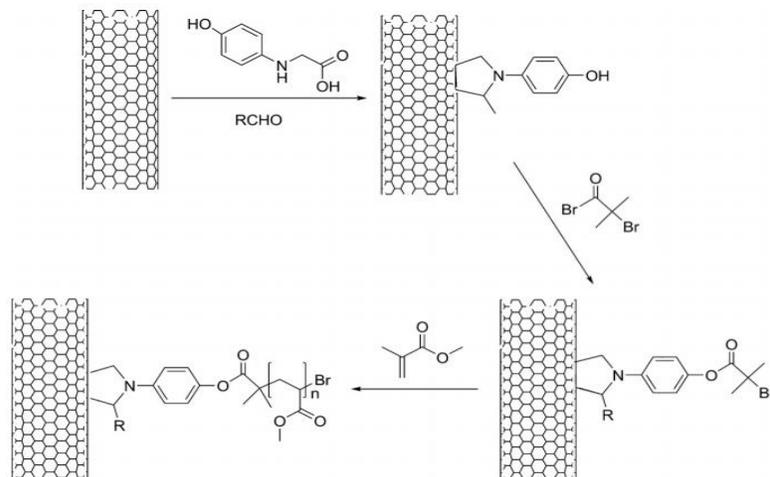
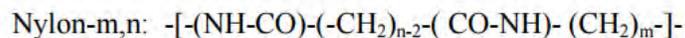
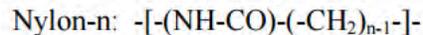


Figura 32. ATRP "injerto de".

### Hibrido de CNT+ Nylon 6

Dentro de los termoplásticos se encuentran las poliamidas, preparadas mediante la reacción de condensación de un ácido carboxílico y una amina. Estas resinas son conocidas con el nombre común de nylon. Estos polímeros fueron los primeros plásticos de ingeniería y son la familia más grande en número de aplicaciones y en volumen de producción [65]. Como se muestra a continuación, este tipo de polímeros consisten de unidades de metileno separadas por unidades del grupo amida, los cuales pueden ser paralelos o antiparalelos.



Los grupos amida proveen un puente de hidrógeno entre las cadenas del polímero, las cuales proporcionan sus propiedades únicas. Las poliamidas que se producen en mayor volumen son el nylon 6 y el nylon 6,6. El nylon 6 tiene una combinación única de rigidez, dureza, lubricidad y resistencia a la abrasión, fatiga y temperatura, características que lo colocan como uno de los polímeros más versátiles. Sus propiedades como punto de fusión, módulo de elasticidad, resistencia al impacto, absorción de humedad y resistencia química pueden ser modificadas cambiando la densidad de los grupos amida [65].

Generalmente el nylon 6 se obtiene a partir de una sola clase de monómero, llamado caprolactama. En cambio, el nylon 6,6 se sintetiza a partir de dos monómeros, el cloruro de adipilo y una diamina. Ver figura 34.

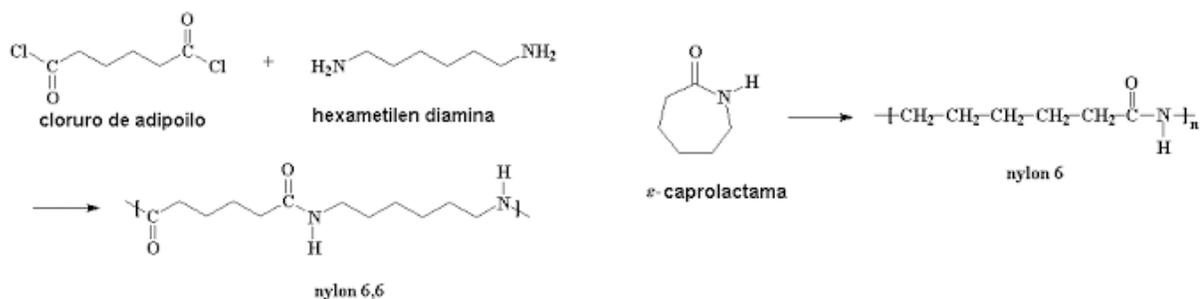
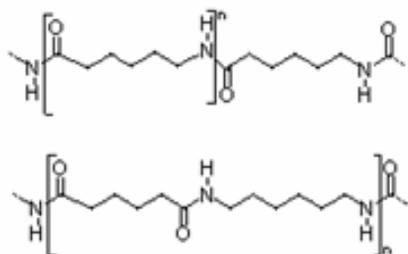
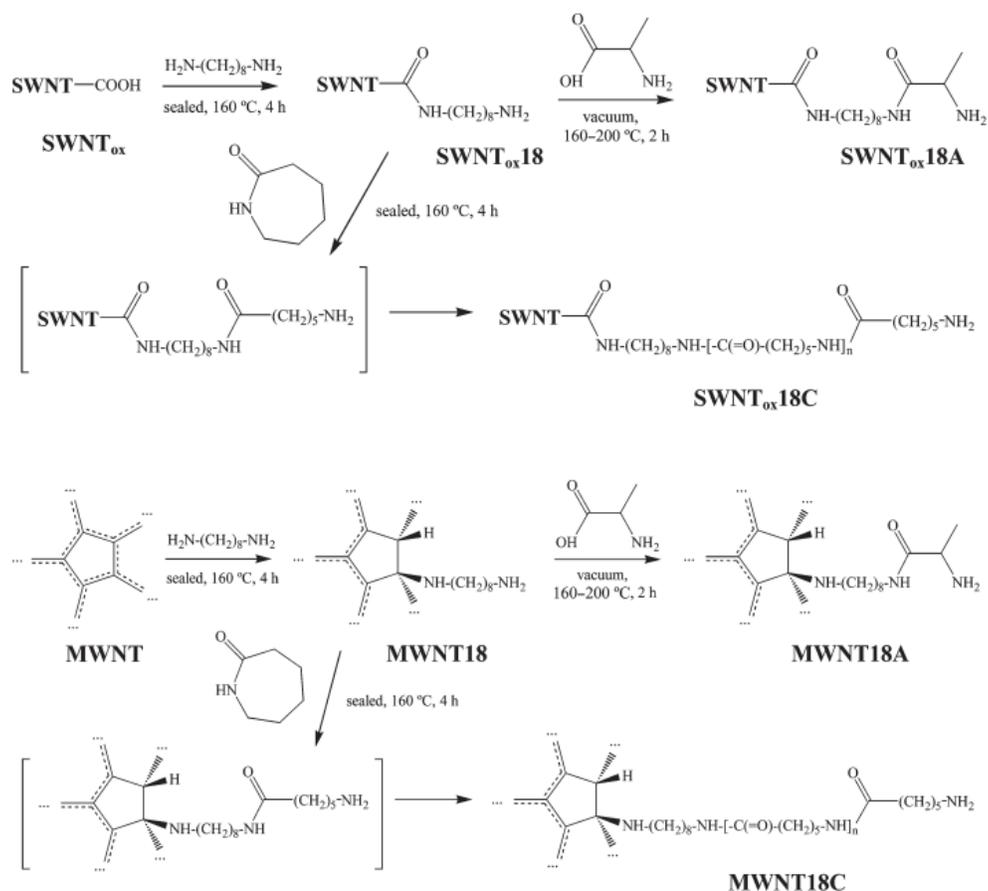


Figura 34. Izquierda Síntesis de nylon 6,6. Derecha síntesis de nylon 6.



Nylon 6 y nylon 6,6, mostrando la dirección de los enlaces peptídicos, única diferencia estructural entre ellos.

En el año 2006 Basiuk et. al., desarrollaron un método “verde” por derivatización de NTC’s de pared simple y múltiple con nylon 6 y L-alanina, a partir de la adición de moléculas amina y L-alanina a una temperatura de 160°C aprovechando los defectos oxidados en los nanotubos como puntos de anclaje, para posteriormente hacer reaccionar con  $\epsilon$ -caprolactama ((CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C(O)NH)) para iniciar la polimerización a temperaturas entre 160-200°C, todo ello en funcionalización en fase de gas [34]. Esto está representado en la siguiente reacción para NTC’s de una sola pared y pared múltiple:



La unión química de 1,8-diaminooctano a SWNTox y MWNTs y reacciones de derivatización adicionales con L-alanina y  $\epsilon$ -caprolactama.

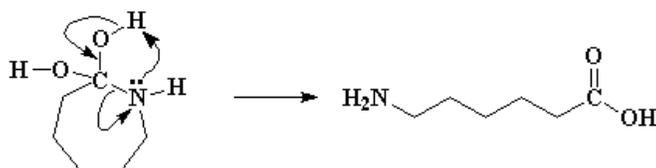
Posteriormente en el año 2008 el mismo grupo de investigación probó diferentes condiciones experimentales para la formación del material nanohíbrido nylon 6/NTC's de pared múltiples, a partir de la funcionalización solo con amina y  $\epsilon$ -caprolactama a presión reducida, temperaturas entre  $160$  y  $2010\text{ }^\circ\text{C}$ , tiempos de 1-8 horas y con diferentes relaciones en peso entre los NTC's y  $\epsilon$ -caprolactama ( $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}$ ), donde se encontró que las mejores condiciones para la formación del nylon 6 en los NTC's fue a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y 6 horas, relación en peso 1:1 [35]. Donde se pudo observar que el crecimiento del Nylon se dio envolviendo a los aglomerados de NTC's.

Partiendo de estos resultados, en el presente proyecto de tesis la funcionalización en fase de gas de NTC's se adaptó a la funcionalización de buckypaper en fase de gas, con ampollas selladas al vacío, primeramente, con una diamina (1,12 diaminododecano), para anclar covalentemente grupos nitrogenados en los sitios reactivos de los NTC's y posteriormente funcionalizar con  $\epsilon$ -caprolactama e iniciar la polimerización. Este mecanismo se describe a continuación:

Partiendo de los sitios reactivos en los NTC's como son los grupos carboxilo (-COOH) e hidroxilo (-OH), se hace reaccionar con una diamina (1,12 diaminododecano) donde estos grupos reaccionan térmicamente para formar amida y grupos carbonilo de acuerdo a la siguiente reacción de derivatización:

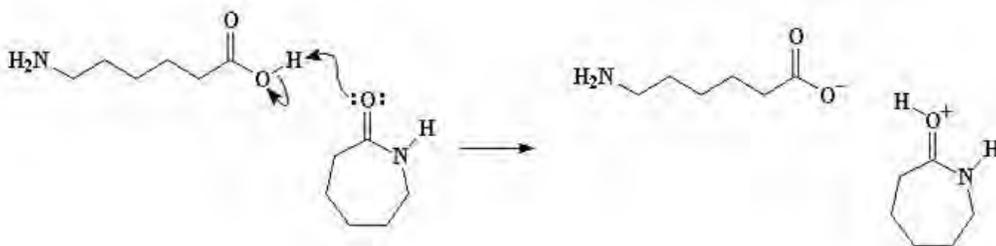


Teniendo grupos nitrogenados y grupos carbonilo en los sitios reactivos de los NTC's, se pasa a funcionalizar con  $\epsilon$  - caprolactama, donde sucede lo siguiente: el nitrógeno del anillo toma un hidrógeno del nitrógeno de la amida rompiéndose el enlace entre el carbono y el nitrógeno y abriendo el anillo. Roto el anillo no hay más caprolactama, quedando un aminoácido lineal. El oxígeno del carbonilo dona un par de electrones a ese hidrógeno, separándolo del aminoácido.

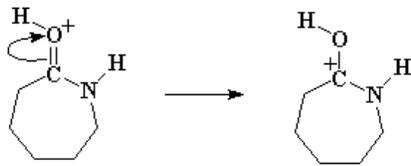


**Le relocalización de los electrones genera la ruptura de la estructura cíclica y forma un aminoácido lineal**

El anillo se rompió y no hay más caprolactama. Ahora nos quedamos con un aminoácido lineal. Ese aminoácido lineal puede reaccionar con otra molécula de caprolactama. El oxígeno del carbonilo dona un par de electrones a ese hidrógeno, separándolo del aminoácido.

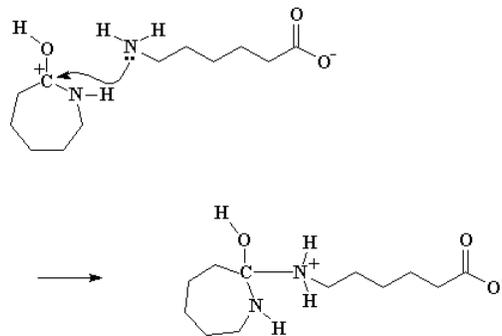


Tal como se esperaba, los electrones se reordenan para formar un carbocación:



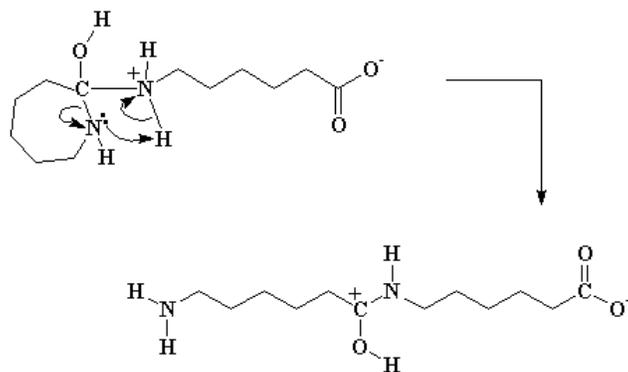
La deslocalización del electrón del doble enlace genera un carbocatión susceptible de un ataque de un nucleófilo

Este carbocatión es susceptible al ataque de un nucleófilo. En este caso el aminoácido que acaba de perder su hidrógeno ácido reacciona con el carbocatión.



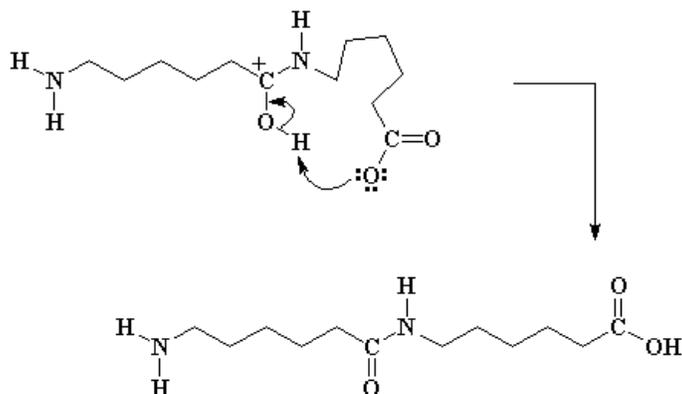
El aminoácido lineal ataca y da este compuesto de amonio

Esto nos da un derivado de amonio y éste en particular es sumamente inestable. Por lo tanto, los electrones hacen su "juego". El nitrógeno del anillo toma un hidrógeno del nitrógeno del amonio. Además, el enlace entre el carbono y el nitrógeno se rompe, abriendo el anillo.



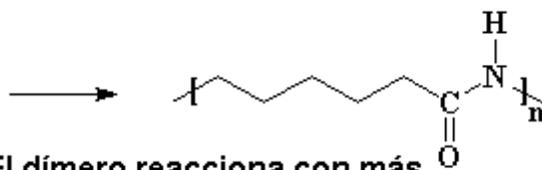
Otra deslocalización de los electrones abre el anillo del monómero formándose una molécula lineal

Ese grupo carboxilato en el extremo de la molécula va a robar el hidrógeno del alcohol.



El oxígeno del carboxilato pierde un hidrógeno formándose un dímero completo

Esto origina un nuevo grupo carbonilo en la mitad de la molécula y regenera el ácido carboxílico. Es una polimerización por crecimiento de cadena. Ahora que tenemos otra vez el ácido, es seguro que reaccionará con otra molécula de caprolactama, y luego con otra y otra, hasta que obtengamos largas cadenas de nylon 6 [66,67].



El dímero reacciona con más monómeros y eventualmente se forma nylon 6

# CAPITULO 4

## **4 Técnicas de caracterización de CNT y materiales basados en ellos.**

Las técnicas de caracterización de nanotubos de carbono son diversas y cada una de ellas aporta información específica, ya sea para verificar la pureza y observar su estructura o para caracterizar sus propiedades químicas y físicas de nanotubos modificados químicamente. Cabe mencionar que las técnicas de caracterización se eligen en función del tipo de muestra e interés particular que se tenga sobre ella, donde en conjunto una con otra se complementan para dar información concreta y específica de la muestra. Si bien en un principio la herramienta fundamental para la caracterización de los nanotubos de carbono fue la microscopía electrónica de transmisión, pronto se lograron también importantes descubrimientos con otras técnicas. Entre todas ellas, destaca la espectroscopia Raman de SWNTs y MWNTs, ya que las señales del espectro Raman presentan dependencia respecto del diámetro y del carácter metálico o semiconductor de los SWNTs [68]. Por otra parte, la microscopía de fuerzas atómicas ha sido ampliamente utilizada para la medida de las propiedades físicas de los nanotubos a escala nanoscópica, aunque su uso más común es para determinar morfología.

A continuación, se hace una descripción de las técnicas utilizadas en este proyecto de tesis.

### **4.1 Espectroscopias**

#### **Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT)**

El requerimiento fundamental para que la actividad infrarroja dé lugar a la absorción de esta radiación es que debe de haber un cambio neto en el momento dipolar durante la vibración o rotación de la molécula o grupo funcional bajo estudio [69]. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, estas pueden ser simétricas o asimétricas. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión [70]. Los grupos funcionales muestran vibraciones características a las que les corresponden bandas de absorción en regiones definidas del espectro. Además, los enlaces de estas moléculas o grupos funcionales pueden

experimentar diferentes tipos de vibración, por lo que absorben energía en más de una longitud de onda. La región del infrarrojo más comúnmente utilizada es la que abarca de 4000 a los 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es complementaria a la Infrarroja. En esta espectroscopia un cambio neto en la polarizabilidad de un enlace puede ser observado por una transición Raman activa [68]. Esta técnica se basa en la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. Es así como una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Si la molécula asciende de un estado fundamental a uno virtual y cae a un estado vibracional de menor energía, el fotón dispersado tiene menor energía que la del fotón incidente y por lo tanto longitud de onda más grande. Este fenómeno se le conoce como dispersión Stokes. Si la molécula está en un estado vibracional inicial y después de la dispersión se encuentra en su estado fundamental el fotón dispersado posee más energía, lo anterior se le conoce como dispersión anti-Stokes [69].

Estos cambios debido al efecto Raman están determinados por el espaciamiento en los estados vibracionales y los estados fundamentales. La luz dispersada inelásticamente será movida a una distancia igual a los lados opuestos de la luz dispersada Rayleigh. Por lo tanto, el espectro es simétrico a lo largo de la longitud de onda de la luz usada, independientemente de la diferencia de intensidades. Los cambios en el número de onda son usados para determinar los modos de la muestra. Estos modos pueden ser vibracionales (fonones), rotacionales y otros modos de baja frecuencia [70,71].

Esta espectroscopia es sensible a enlaces covalentes altamente simétricos o aquellos que carecen de momento dipolar. Por lo que los enlaces C-C presentes en los nanomateriales de carbono se ajustan a este criterio y permite la obtención de valiosa información sobre su estructura [72]. A través de esta técnica se puede determinar la morfología molecular de los materiales de carbono, en donde los enlaces de carbono con diferentes energías se presentan a diferentes frecuencias.

La espectroscopia Raman es una técnica adecuada para estudiar las estructuras cristalinas ordenadas/desordenadas de los materiales carbonosos. Estos materiales muestran características similares en la región 800-2000  $\text{cm}^{-1}$ , que es de interés para los NTC's. Las características habituales de los materiales de carbono en los espectros Raman son las bandas G y D. La banda G ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) se atribuye generalmente al fonón  $E_{2g}$  de los átomos C  $\text{sp}^2$  y la banda D ( $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$ ) se debe al modo de respiración de los fonones del punto k de simetría  $A_{1g}$ , donde la banda D refleja los defectos y trastornos locales [73].

## 4.2 Microscopias

### Microscopia electrónica de barrido (SEM) por sus siglas en ingles

Esta microscopia surge a partir de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), siendo en 1965 cuando se comercializó el primer microscopio electrónico de barrido<sup>9</sup> (SEM).

El microscopio SEM (scanning electron microscope) figura 35. Es un equipo de alta resolución (hasta 1 nm). El SEM se basa en el monitoreo de electrones secundarios emitidos desde la muestra como consecuencia de su interacción con el haz principal. En general el SEM consta de 5 elementos:

- Una fuente de electrones enfocada
- Lentes electromagnéticas
- Una montura para la muestra
- Un detector de electrones secundarios
- Unidad de visualización

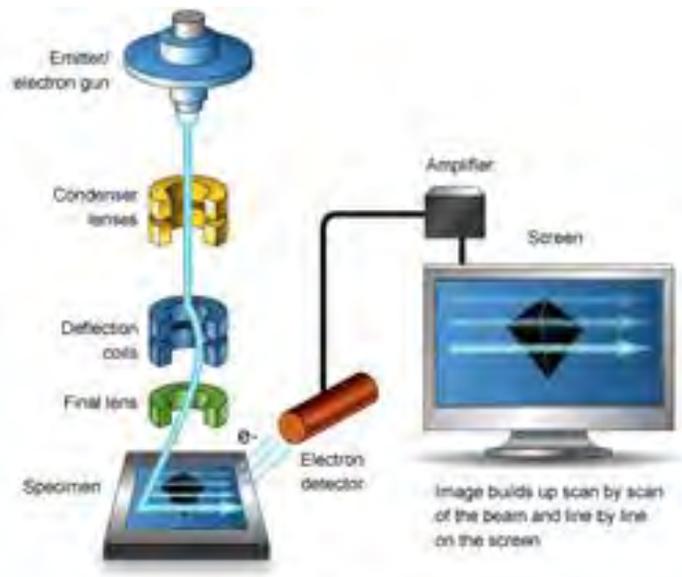


Figura 35. Esquema general del microscopio electrónico de barrido

La fuente se compone de una cámara de vacío y un filamento que puede ser de tungsteno, aunque existen otros tipos de filamentos hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>) y cátodo de emisión por campo, este último mejora la resolución y los aumentos

<sup>9</sup> 1965 la compañía Cabridge Scientific Instruments comercializó el primer microscopio electrónico de barrido (SEM)

significativamente con respecto al filamento de hexaboruro de lantano y tungsteno. En la figura 36 se describen las características de cada uno de estos filamentos.

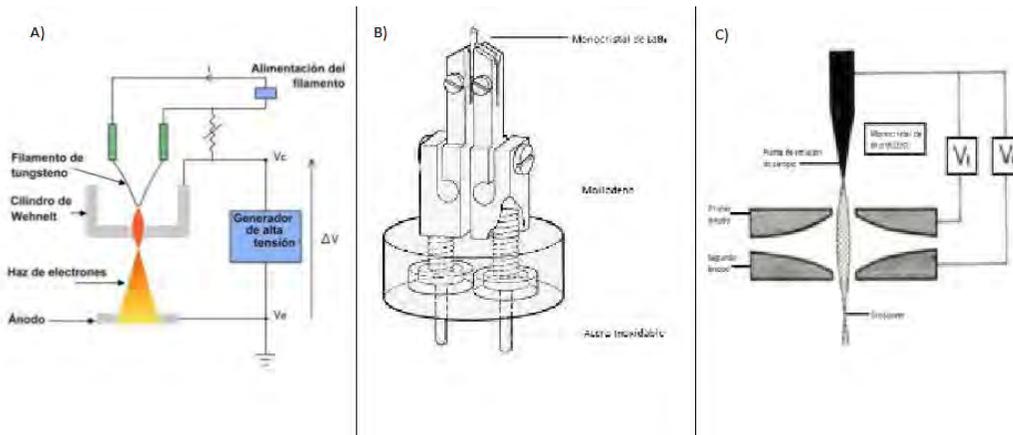


figura 36. A) cañón con filamento de tungsteno resolución de 3-4nm con un mínimo de aumentos de 10x y un máximo de 300,000x. B) filamento de hexaboruro de lantano con las mismas características que el filamento de tungsteno, pero con un tiempo mayor de vida útil. C) cátodo de emisión por campo resolución 1nm con un mínimo de aumentos de 25x y un máximo de 1,000,000x.

Los filamentos (tungsteno y hexaboruro de lantano) se calientan para emitir electrones por efecto termoiónico, mientras que el de emisión por campo no desprende electrones por efecto termoiónico, sino que funciona a través de dos placas paralelas que funcionan como ánodos y cuando el cátodo es conectado a un potencial negativo relativo al ánodo, el campo eléctrico en la punta del filamento es tan fuerte que se reduce la barrera que evita que los electrones salgan de la punta y como resultado los electrones salen fuera del cátodo sin necesidad de energía térmica [74]. En los filamentos de tungsteno y hexaboruro de lantano una diferencia de potencial de entre 1 a 30 keV es aplicada entre el filamento y un ánodo dirigiendo los electrones a lo largo de la cámara, tras pasar por un agujero en el ánodo, el haz con un diámetro entre 15 y 20  $\mu\text{m}$  es reducido empleando una lente magnética condensadora. El haz se hace pasar por un sistema de deflexión capaz de posicionarlo en un plano (x, y) y es enfocado sobre la muestra usando un lente objetivo (obteniéndose un diámetro de hasta 1 nm). La muestra se encuentra sobre una platina anti impacto de alta precisión la cual permite moverla en direcciones (x,y,z) e inclinarla para cambiar el ángulo de incidencia. Cuando el haz incide sobre la muestra se generan distintos procesos dispersivos entre los que destacan los siguientes:

- Generación de rayos x: se producen cuando un electrón de las capas más internas es expulsado del átomo dejando a los átomos excitados, después algunos electrones de niveles superiores caen a niveles de energía inferiores, remplazando a los electrones perdidos, emitiendo energía de una longitud de onda característica, liberando un haz de rayos x. Por el cual se puede conocer la composición química de la muestra con un sistema

detector llamado EDS, el cual se caracteriza por analizar todos los elementos de la tabla periódica con un número atómico  $Z > Be$ , donde la concentración mínima del detector varía desde 0.1% a 1% en peso.

- Electrones secundarios: son no direccionales, el número de electrones secundarios es muy alto en comparación de todos los demás, se generan a diferentes profundidades de la muestra y debido a que son de baja energía (50 eV), solo los electrones que estén cerca del detector podrán ser colectados.
- Electrones retrodispersados: son direccionales, con más energía que los  $e^-$  secundarios (>50eV) solo revelan detalles que están en línea con el sistema de detección. Esta señal se genera cuando los electrones interactúan con el núcleo del átomo, rebotando hacia afuera de la muestra sin pérdida de energía, su número aumenta cuando  $Z$  aumenta, entonces se puede obtener contraste debido a la composición de la muestra.

Los  $e^-$  secundarios son dirigidos mediante una diferencia de potencial hacia un detector (scintillador), que consiste en un tubo centellador, un tubo fotomultiplicador y amplificador, así se obtiene una señal característica de la interacción entre la muestra y el haz en el punto de incidencia. Mediante la acción programada del sistema de deflexión es posible obtener un barrido de la superficie de la muestra. Por consiguiente, la intensidad de la señal eléctrica (asociada con la intensidad de  $e^-$  secundarios) es monitoreada para cada punto de la muestra, generándose una imagen en la unidad de visualización [74,75,76].

### **Microscopia de fuerza atómica (AFM)**

AFM (atomic force microscope, por sus siglas en inglés) nos permite observar características de la muestra tan pequeña como la red atómica. Nos proporciona imágenes tridimensionales de alta resolución, las cuales nos permite determinar algunas características mecánicas y estructurales en la muestra.

Su funcionamiento se describe a continuación: una punta de tamaño de menos de 1nm en el extremo de un cantiléver es puesto en contacto con la muestra, donde la interacción provoca que este se doble, un haz de laser es reflejado sobre el cantiléver hacia un fotodiodo sensible a la posición, entonces la deflexión es registrada por un cierto voltaje. La diferencia entre el voltaje de deflexión y un valor definido puede calibrarse para proporcionar un valor de  $Z$  (altura) relativa sobre la superficie de la muestra, así con la ayuda de actuadores de alta resolución (por lo general un material piezoeléctrico), se puede barrer toda un área de la muestra y asignar un valor  $Z$  para cada coordenada (x,y) definido por la resolución del

actuador, es decir, se crea un mapa tridimensional que coincide con la topología de la muestra.

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir, a continuación, se describe brevemente algunos de estos métodos:

- Contacto: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie.
- Tapping: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.
- Imagen de Fase: Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.
- No Contacto: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.

En la figura 37 del lado izquierdo se ilustra el esquema general del AFM, mientras que del lado derecho una tabla que hace referencia a las ventajas y desventajas de los tres métodos descritos anteriormente [77,78].

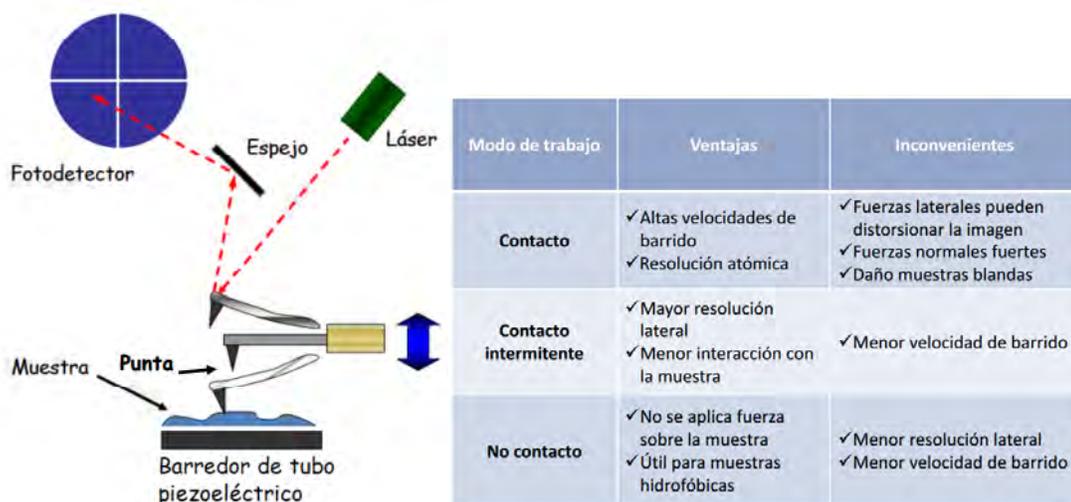


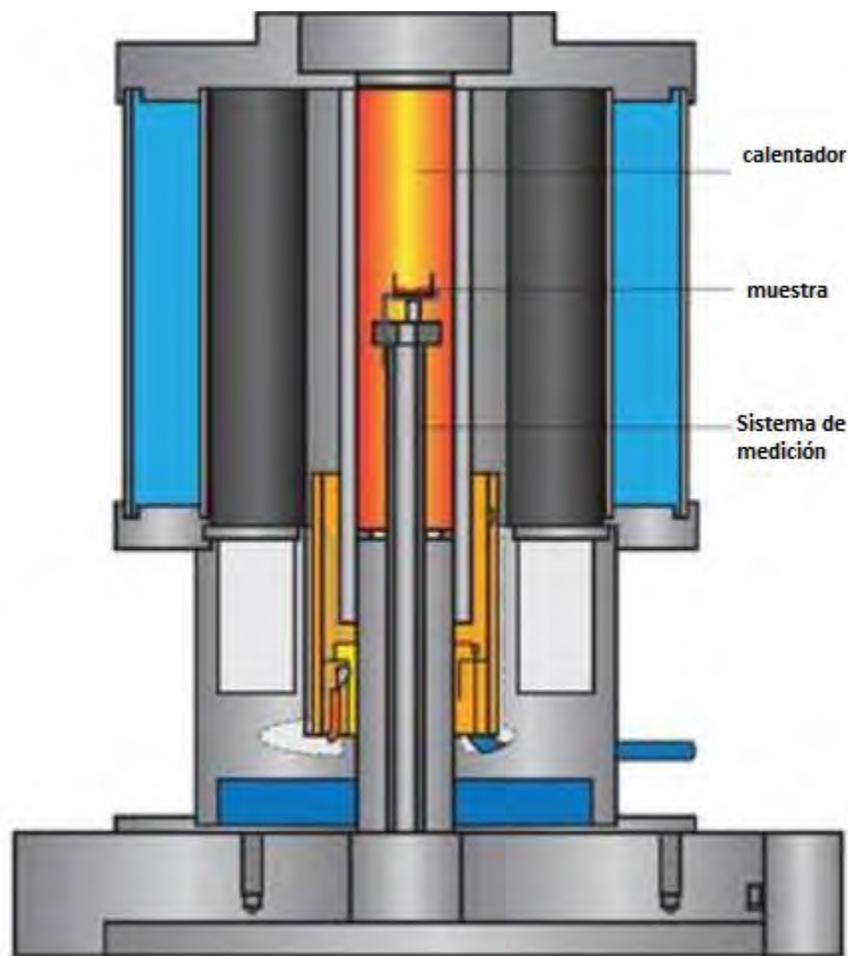
Figura 37. Izquierda, esquema general del AFM. Derecha tabla comparativa de los tres métodos descritos en esta sección.

## TGA.

A través de este análisis se pueden determinar los cambios en la masa del material como función de la temperatura o el tiempo, lo cual permite el análisis de los procesos de desorción, degradación y descomposición. En esta técnica se mide continuamente el cambio de la masa de una muestra bajo condiciones

isotérmicas o durante el calentamiento o enfriamiento dinámico, por ejemplo, a una velocidad de calentamiento constante. Un equipo de TGA está constituido de los siguientes elementos [79]:

- Porta muestra (crisol de cerámica)
- Micro balanza
- Calentador programable
- un sistema de flujo de gases
- sistema de obtención de datos para graficar las curvas del porcentaje de masa vs temperatura o porcentaje de masa vs tiempo



Equipo de TGA

# CAPÍTULO 5

## 5 Objetivos

### Objetivo general 5.1

*“Obtener el material híbrido buckypaper + Nylon mediante la metodología de funcionalización en fase de gas, realizando un estudio metodológico en cada paso del proceso de obtención del material, así como el cambio que sufren algunas propiedades físicas cuando se incrementa el contenido de Nylon”.*

### Objetivos particulares 5.2

Obtener un buckypaper sin el uso de surfactantes para mantener libres los sitios reactivos de los nanotubos. La obtención del buckypaper se realizará por el método de filtración en vacío a partir de una dispersión en alcohol de nanotubos de carbono de pared múltiple.

Producir el material híbrido buckypaper + Nylon a partir de una doble funcionalización del buckypaper, la primera con una diamina (con relación en masa 1:3 respectivamente) y la segunda con  $\epsilon$ - caprolactama con dos relaciones en masa (1:3 y 1:5) para variar el contenido de Nylon.

Caracterizar los cambios inducidos por los diferentes procesos de la obtención del material híbrido buckypaper + Nylon.

Determinar el cambio en las propiedades físicas (mecánicas y eléctricas) del material híbrido sintetizado en cada paso del proceso obtención y particularmente como función del contenido de Nylon.

Realizar el análisis de los diferentes estudios y determinar la viabilidad de la técnica de funcionalización en fase de gas para modular las propiedades del material híbrido buckypaper + nylon cambiando el contenido de Nylon.

### 5.1 Hipótesis

Los nanotubos en polvo forman aglomerados muy compactos por lo que es de esperar que su modificación química por el método de funcionalización en fase de gas suceda principalmente en la superficie de los aglomerados, resultando en un material no homogéneo. Aunado a esto, el polvo resultante se tendría que someter a un proceso adicional para aplicaciones macroscópicas y sus propiedades no podrían ser controladas debido a la funcionalización inhomogénea. Esto presenta

una limitación de los polvos. Como una alternativa se propone realizar la funcionalización en fase de gas en buckypaper.

*“El buckypaper es un material ligero y poroso en donde los nanotubos de carbono se encuentren dispersos de manera individual o casi individual, sus sitios reactivos pueden ser aprovechado para la fabricación de materiales avanzados. Debido a la naturaleza porosa del buckypaper, este material es ideal para realizar su modificación química en fase, en donde las moléculas que se encuentran en fase de gas podrían penetrar el material a través de los poros logrando la modificación química tanto en el interior como en su superficie, logrando con ello una funcionalización homogénea. El control en grado de funcionalización nos permitiría modular las propiedades resultantes del material las cuales dependerían de las propiedades del material con el cual se realizó la funcionalización”.*

Para comprobar esto, se ha propuesto estudiar el material híbrido Buckypaper + Nylon sintetizado por la técnica de funcionalización en fase de gas.

# CAPÍTULO 6

## 6 Diseño experimental síntesis y funcionalización de Buckypaper

### 6.1 Síntesis de Buckypaper

La síntesis de buckypaper se llevó a cabo con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT'S) con 98 % de pureza, diámetro en el rango de 8 – 15 nm y longitudes de entre 10 – 15  $\mu\text{m}$ . Los nanotubos con numero de producto (#1204YJ) fueron comprados a la compañía Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. El alcohol etílico, con pureza superior al 98%, fue adquirido de la compañía Meyer.

Para la obtención del buckypaper utilizó el método de filtración al vacío con una variación que nos permite no hacer uso de surfactantes, éste método fue desarrollado por el equipo de trabajo y se describe a continuación:

- ✚ **Dispersión:** se pesan 20 mg MWCNT y se mezclan con 100 ml de alcohol etílico en un matraz. El alcohol etílico se puede intercambiar por alcohol propílico.
- ✚ La mezcla se coloca 15 minutos en baño ultrasónico.
- ✚ Se pone a enfriar la suspensión de MWCNT hasta alcanzar la temperatura de  $-21^{\circ}\text{C}$ , en un tiempo aproximado de 30 minutos en la nevera un refrigerador convencional.
- ✚ La mezcla fría se pone nuevamente en baño ultrasónico por 15 minutos.
- ✚ Se vierte la mezcla en un vaso refrigerante y se vuelve a enfriar la suspensión hasta alcanzar  $-21^{\circ}\text{C}$ .
- ✚ Se agita la suspensión con una punta ultrasónica durante 15 minutos en modo continuo con una amplitud del 90 %.
- ✚ El proceso de enfriamiento y agitación con punta ultrasónica se repite tres veces.
  
- ✚ **Filtración:** la suspensión de MWCNT's se vierte en un sistema de filtración de vidrio el cual contiene un tapón poroso. La filtración se realiza con una membrana de nylon con tamaño de poro de  $0.45\ \mu\text{m}$  y un diámetro de 47 mm.
- ✚ Se evacua el sistema de filtración mediante una bomba de diafragma hasta alcanzar una presión aproximada de 20 psi.
  
- ✚ **Secado y desprendimiento:** esta etapa es importante, se debe dejar secar muy bien el buckypaper, ya que de no hacerlo al intentar despegarlo este

puede romperse o arrugarse. Una vez seco el buckypaper se puede despegar por acción mecánica.

La síntesis de buckypaper se ilustra a continuación en la figura 38. Y en la figura 39 se presenta el buckypaper obtenido por este método.



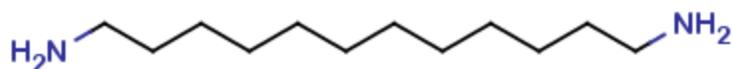
Figura 38. Síntesis de Buckypaper. A) Izquierda agitación en baño ultrasónico. B) En medio agitación en punta ultrasónica. Abajo C) sistema de filtración de nanotubos de carbono.



Figura 39. Buckypaper de diámetro de 3.45 cm obtenido por el método de filtración al vacío.

## 6.2 funcionalización de buckypaper con amina

Como se describió en la sección 1.8 la funcionalización con amina en fase de gas desarrollado por Basiuk et al., se adaptó a la funcionalización con amina en fase de gas para buckypaper sellado al vacío en ampollitas de vidrio pyrex. Cabe resaltar que al hacer vacío la temperatura de ebullición de la amina baja considerablemente para ello se utilizó una diamina (1,12 diaminododecano) adquirida de la compañía Aldrich con una pureza del 98%.



Molécula de 1,12 diaminododecano.

A continuación, se describe el proceso de funcionalización:

- ✚ Se cortaron 4 tiras de buckypaper de aproximadamente el mismo grosor, se pesaron y se introducen en un tubo de vidrio pyrex. Una de las tiras se quedó como testigo (prístino), los tres restantes se funcionalizaron.
- ✚ Se pesa la amina en relación 3:1 en masa y se introduce en el tubo pyrex junto con el buckypaper. Ver figura 39.



Figura 39. Buckypaper y amina en un tubo pyrex antes del sellado.

- ✚ El tubo pyrex se sellan al vacío, obteniéndose una ampolleta. Este proceso se ilustra en la figura 40.



Figura 40. Proceso de sellado de las ampolletas. A) montaje del sistema. B) sellado del tubo. C) ampolleta obtenida.

- ✚ Se introducen las ampolletas en una mufla para llevar a cabo la reacción a una temperatura de 170°C por 3 horas, procurando que la amina y el buckypaper no se toquen directamente.
- ✚ Terminado el proceso de funcionalización se rompen las ampolletas, aquí se debe tener cuidado, ya que si las ampolletas se abren de golpe el buckypaper se romperá debido al cambio de presión.
- ✚ Por último, se pasa a un proceso de desgasificación a una temperatura de 150°C a presión reducida por 30 minutos, para eliminar el exceso de amina (lo que no reacciona), en un sistema como el que se ilustra en la figura 41.

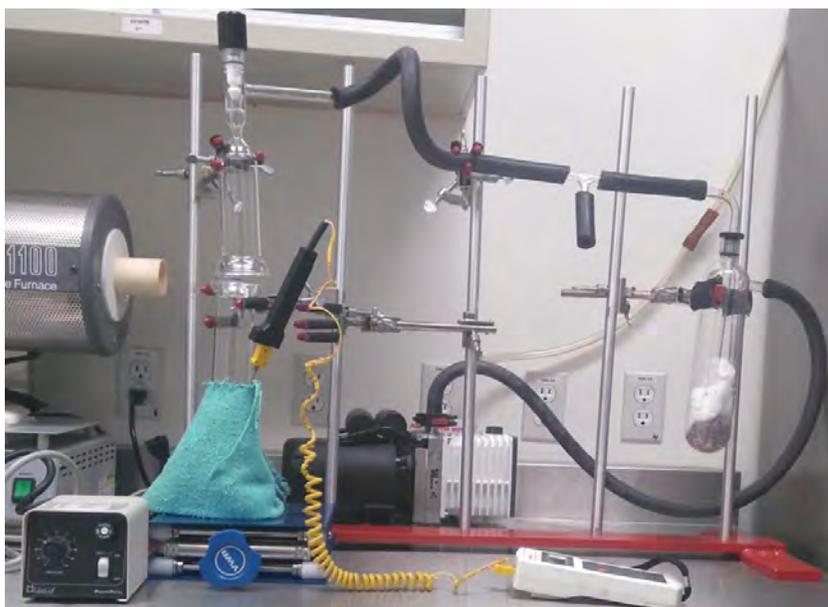
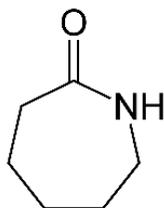


Figura 41. Sistema para desgasificación

### 6.3 Funcionalización con $\epsilon$ - caprolactama

Para ello se utilizó  $\epsilon$  - caprolactama adquirida de la compañía Aldrich con una pureza del 99%.



molécula de  $\epsilon$ - caprolactama.

Básicamente el proceso de funcionalización se repite, como se hizo con la amina:

- ✚ Pesar el buckypaper funcionalizado con la amina.
- ✚ A partir del peso del peso del buckypaper, pesar la caprolactama en relación 3:1 y 5:1 en masa, para la síntesis del material híbrido buckypaper/nylon 6.
- ✚ Poner cada pedazo de buckypaper con la caprolactama en tubos de vidrio pyrex.
- ✚ Sellar los tubos al vacío.
- ✚ Poner a reaccionar en la mufla a 190°C cuidando que el buckypaper y la caprolactama no se toquen directamente.
- ✚ Sacar el buckypaper de las ampollitas.
- ✚ Pasar al proceso de desgasificación a 170°C a presión reducida por 30 min.

Así tendremos un juego de 4 piezas de buckypaper:

- 1) Buckypaper prístino al cual se denotara como “Bky” de aquí en adelante.
- 2) Buckypaper funcionalizado con amina al cual se denotara como “Bky-DDC” de aquí en adelante.
- 3) Buckypaper funcionalizado con amina y  $\epsilon$ - caprolactama relación 3:1 en masa al cual se denotara como “Bky-Nln3” de aquí en adelante.
- 4) Buckypaper funcionalizado con amina y  $\epsilon$ - caprolactama relación 5:1 en masa al cual se denotará como “Bky-Nln5” de aquí en adelante.

# CAPÍTULO 7

## 7 Análisis y Resultados

La primera serie de experimentos que se realizó en relación 2:1 en masa con amina, 3:1 y 5:1 en masa con  $\epsilon$ -caprolactama tuvieron una ganancia en peso como se muestra en la tabla 4, lo que nos indica que hubo reacción química entre los nanotubos, las aminas y la caprolactama.

Tabla 4. Registro de masas en mg en el proceso de obtención de Bky-nylon 6.

Buckypaper	Peso	Peso amina	Peso final amina	Peso final $\epsilon$ -caprolactama
Bky	4.12			
Bky-DDC	5.22	10.67	<u>6.12</u>	
BKY-NIn3	6.25	12.84	6.95	<u>7.55</u>
BKY-NIn5	6.59	13.98	7.51	<u>8.31</u>

### 7.1 Pruebas de dispersión

Se realizaron pruebas de solubilidad en alcohol n-propílico para el buckypaper prístino, funcionalizado con amina y  $\epsilon$ -caprolactama (relación 3:1 y 5:1 en masa).

La prueba se hizo de la siguiente manera:

- Se cortó un pedazo de buckypaper del material prístino, con amina y con  $\epsilon$ -caprolactama (relación 3:1 y 5:1 en masa).
- Cada pedazo de buckypaper se colocó en un vial de vidrio con la solución de alcohol n-propílico y se cerró el vial con una tapa de plástico.
- Se colocaron los viales en un baño ultrasónico por 5 minutos.
- Por último, se tomó una fotografía y se dejó reposar los viales por 1 hora.

#### Resultados: de dispersión.

El primer indicio de que la funcionalización se llevó a cabo, fue el cambio en la dispersabilidad del buckypaper respecto al prístino

Después del ultrasonido el buckypaper prístino se destruyó dejando una solución oscura, el buckypaper funcionalizado con amina se fragmentó y decantó al terminar el baño ultrasónico, mientras que el buckypaper en relación 3:1 en masa dejó un leve tono gris en la solución de alcohol n-propílico permaneciendo completo en el fondo, y en la muestra con relación 5:1 de igual manera permaneció completo en el fondo. Ver figura 41.

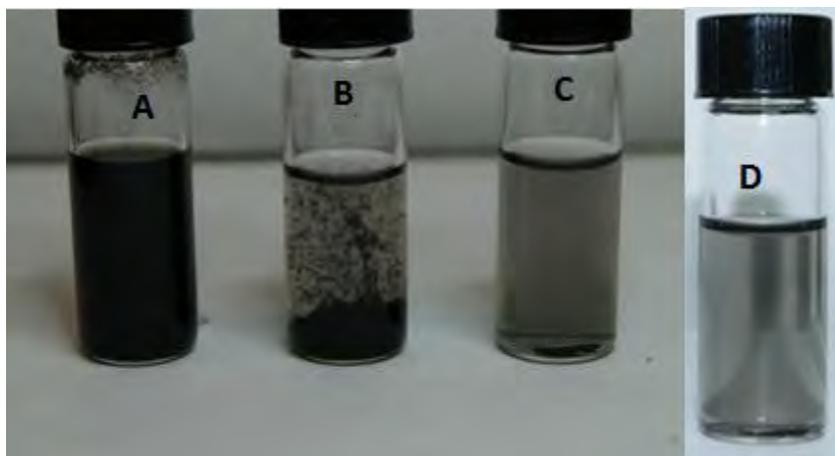


Figura 41. Izquierda A) buckypaper prístino. B) buckypaper funcionalizado con amina. C) buckypaper funcionalizado con  $\epsilon$ - caprolactama 3:1. D) buckypaper funcionalizado con  $\epsilon$ - caprolactama 5:1.

### **Análisis de resultados de la prueba de solubilidad**

El buckypaper prístino se dispersó totalmente en el alcohol debido a que el esfuerzo aplicado por el baño ultrasónico fue suficiente para romper las interacciones débiles entre los nanotubos.

El buckypaper funcionalizado con amina se dispersa en el alcohol debido a la naturaleza de las aminas de disolverse en solventes orgánicos, como alcoholes, tioles y bencenos, no obstante, la decantación es un indicio de que hay una diferencia estructural con respecto al prístino, esto puede deberse a un efecto de entrecruzamiento de nanotubos.

El buckypaper funcionalizado con  $\epsilon$ - caprolactama 3:1 mostros ser estable a la dispersión en el alcohol debido a los fuertes enlaces que se presentan entre los nanotubos de carbono y el nylon como se observa en la figura 42. No obstante se observó que en este hubo una pequeña solubilidad del buckypaper, lo cual dice que la funcionalización no se dio de manera homogénea, dejando pequeños sitios sin reaccionar con la caprolactama y estos fueron los que se disolvieron en el alcohol n-propílico.

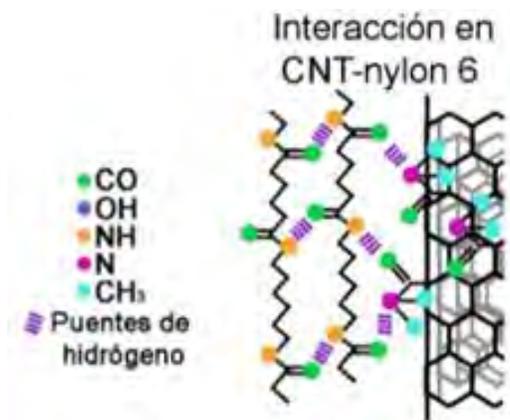


Figura 42. Interacciones moleculares entre un NTC y el nylon 6,6.

En cuanto al buckypaper funcionalizado con  $\epsilon$ - caprolactama 5:1 mostro las mismas características que el funcionalizado 3:1 pero con el tono grisáceo menos intenso en la solución de alcohol. Esto nos indica que la funcionalización en esta relación en masa produce un material más estable a esfuerzos mecánicos, evitando con ello el daño estructural que producen las ondas ultrasónicas.

## 7.2 Espectroscopia infrarroja

Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro Perkin Elmer 100 en modo ATR, ver figura 43. donde a cada buckypaper (prístino, funcionalizado con amina y funcionalizado con caprolactama) se le tomaron espectros a lo largo y por cada cara (pegada al filtro y sin filtro) en zonas diferentes, para ver si la funcionalización fue homogénea. Los espectros obtenidos y graficados en origin lab para el material prístino se muestran en la figura 44.



Figura 43. Espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer 100

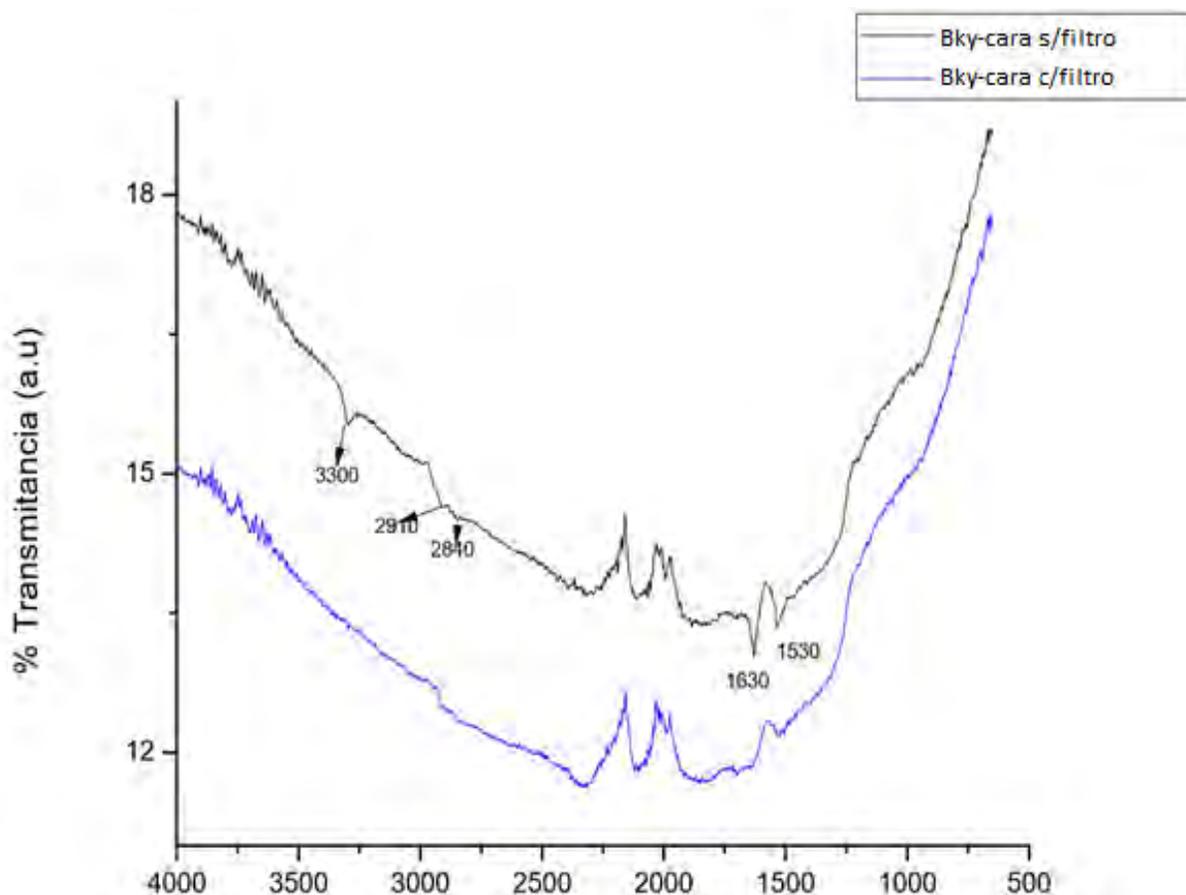


Figura 44. Espectro IR de buckypaper prístino correspondiente a la cara pegada al filtro (negra) y sin filtro (azul).

### Análisis de espectros IR en Buckypaper prístino

Solo se tomó un espectro representativo de los tomados por cada cara del Buckypaper, ya que en todas las zonas estos espectros resultaron ser iguales.

En la figura 44 se puede observar vibraciones de estiramiento (-CH) de las bandas características en de los restos orgánicos unidos a los NTC's en  $2840\text{ cm}^{-1}$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$ , su presencia se atribuye a los hidrocarburos empleados en el proceso de síntesis por CVD. Hay un par de bandas en  $1530\text{ cm}^{-1}$  atribuidas al enlace N=O y  $1630\text{ cm}^{-1}$  atribuidas al enlace C=O. Mientras que en la banda  $3300\text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración correspondiente al estiramiento del enlace hidroxilo (OH) aunque en la parte del buckypaper pegado al filtro esta señal casi desaparece, esto puede atribuirse a que los nanotubos que presentaban una oxidación quedan suspendidos en la solución, depositándose del lado que no está pegado al filtro.

Del mismo modo para la funcionalización con amina solo se tomó un espectro representativo de los tomados por cada cara del Buckypaper, ya que en todas las zonas estos espectros resultaron ser iguales, por lo cual podemos decir que la

funcionalización covalente entre el buckypaper y la amina se dio de manera homogénea. En la figura 46 se muestran los dos espectros de IR para esta funcionalización.

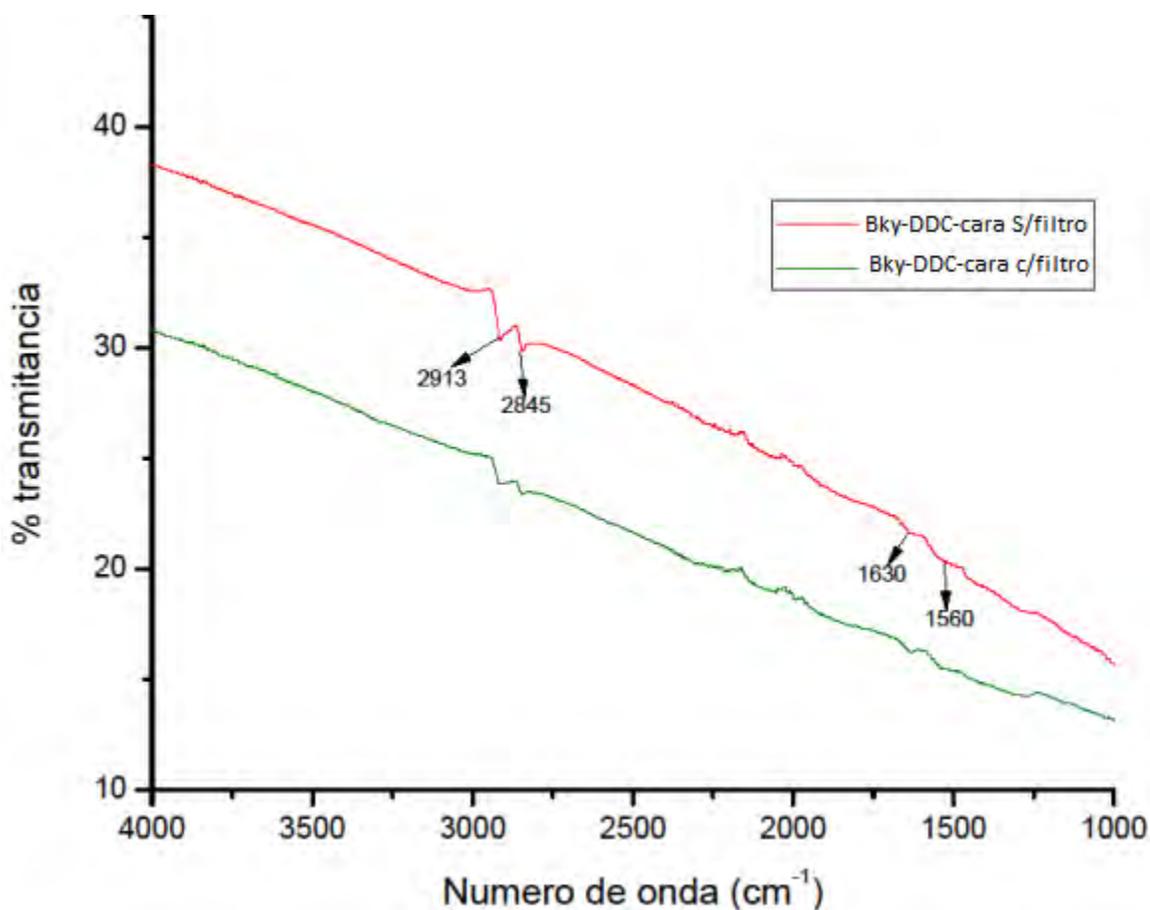


Figura 46. Espectros de IR de la funcionalización de Buckypaper con 1,12 diaminododecano.

### **Análisis del espectro de IR de Buckypaper funcionalizado con 1,12 diaminododecano.**

Los espectros IR mostraron bandas en  $2845\text{ cm}^{-1}$  y  $2913\text{ cm}^{-1}$  debido a las vibraciones de estiramiento C-H y las bandas de flexión de N-H (amida II) en  $1630\text{ cm}^{-1}$  y (amida I) en  $1560\text{ cm}^{-1}$ , lo cual nos dice que la reacción de derivatización se realizó con éxito, el cambio en la línea base se puede deber a que la amina que se pegó a los nanotubos cambio las propiedades ópticas en el sistema.

## Funcionalización con caprolactama.

Siguiendo el mismo procedimiento de la funcionalización con amina, se obtuvieron los siguientes espectros para la funcionalización con caprolactama en relación 3:1 en peso. Ver figura 47.

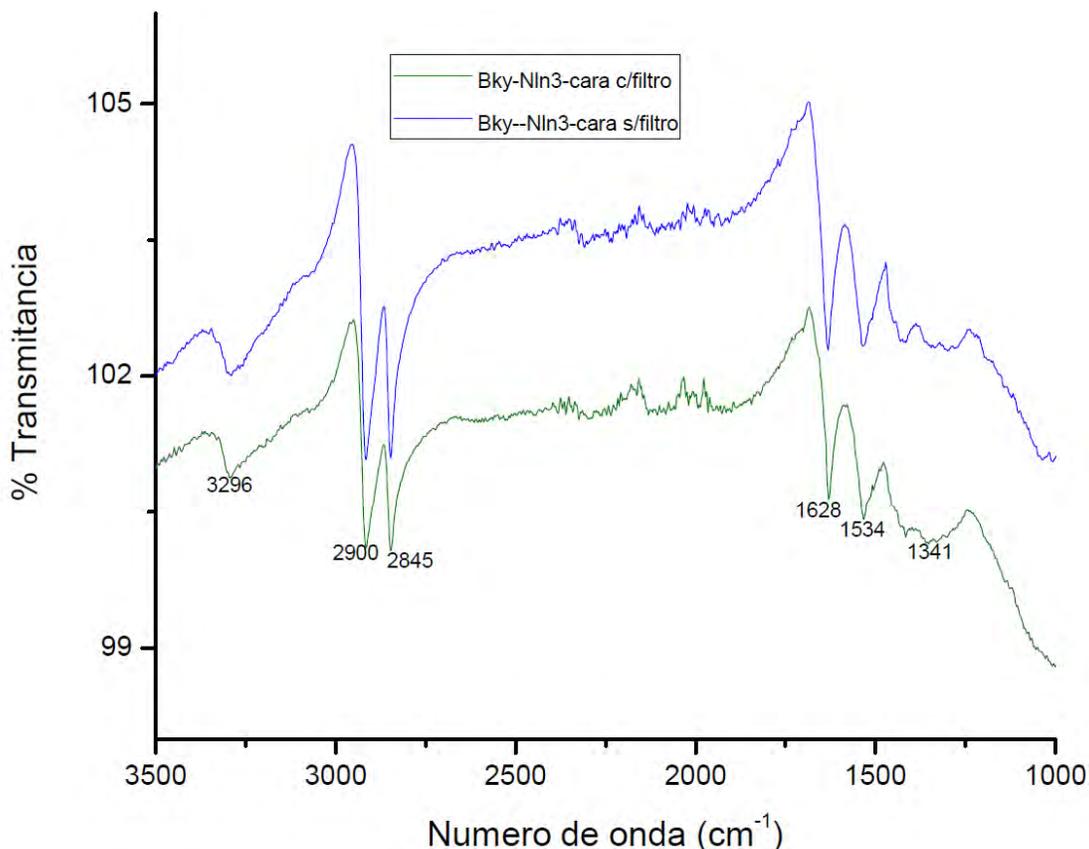


Figura 47. Espectros de IR de la funcionalización de Buckypaper con caprolactama en relación 3:1 en masa.

## Análisis de IR de Funcionalización con caprolactama

El análisis por IR en esta etapa de la funcionalización reveló las bandas características del nylon 6 poliamida en ambas caras del buckypaper como son, amida II (CO-N-H) en 1628 cm<sup>-1</sup> y 1534 cm<sup>-1</sup> estiramiento C-N otras bandas características reportadas en [34] se encuentra en 2845 cm<sup>-1</sup> estiramiento simétrico de C-H, 2900 cm<sup>-1</sup> estiramiento asimétrico C-H y en 3296 cm<sup>-1</sup> vibración del grupo N-H

En la figura 48 se muestran los espectros de la funcionalización con caprolactama en relación 5:1 en masa. De igual manera se tomaron espectros en cada cara del buckypaper.

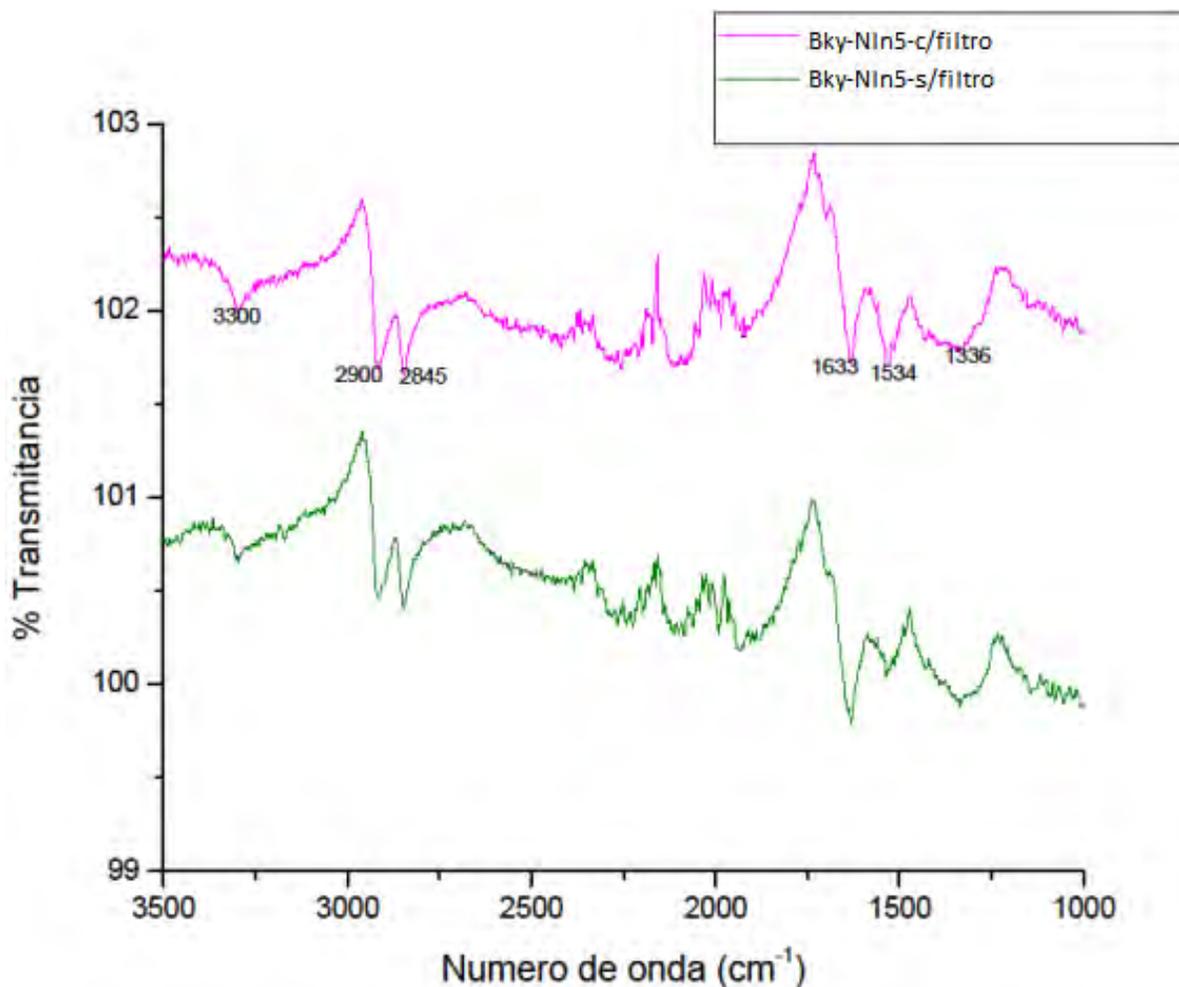


Figura 48. Espectros de IR de la funcionalización de Buckypaper con caprolactama en relación 5:1 en masa.

Se observan las mismas bandas características de la formación de nylon 6, como en el espectro anterior, lo cual nos indica la eficiente formación de nylon 6 poliamida.

### 7.3 Espectroscopia Raman

Como ya se había descrito en la sección 1.9 la espectroscopia Raman e IR son complementarias entre sí, las bandas IR fuertes están relacionadas con grupos funcionales polares mientras que los grupos funcionales no polares dan lugar a fuertes bandas Raman.

Los espectros se obtuvieron con un equipo Termo-Nicolet Almega Dispersive Raman con longitud de onda de 532 nm, ver figura 49. Para ello se cortó un pedazo de cada una de las muestras (prístino, funcionalizado con amina y

funcionalizado con caprolactama) y con la ayuda de un microscopio óptico se eligió la zona de interés a estudiar.



Figura 49. Espectrómetro Raman.

En la figura 50 se muestran los espectros para cada material.

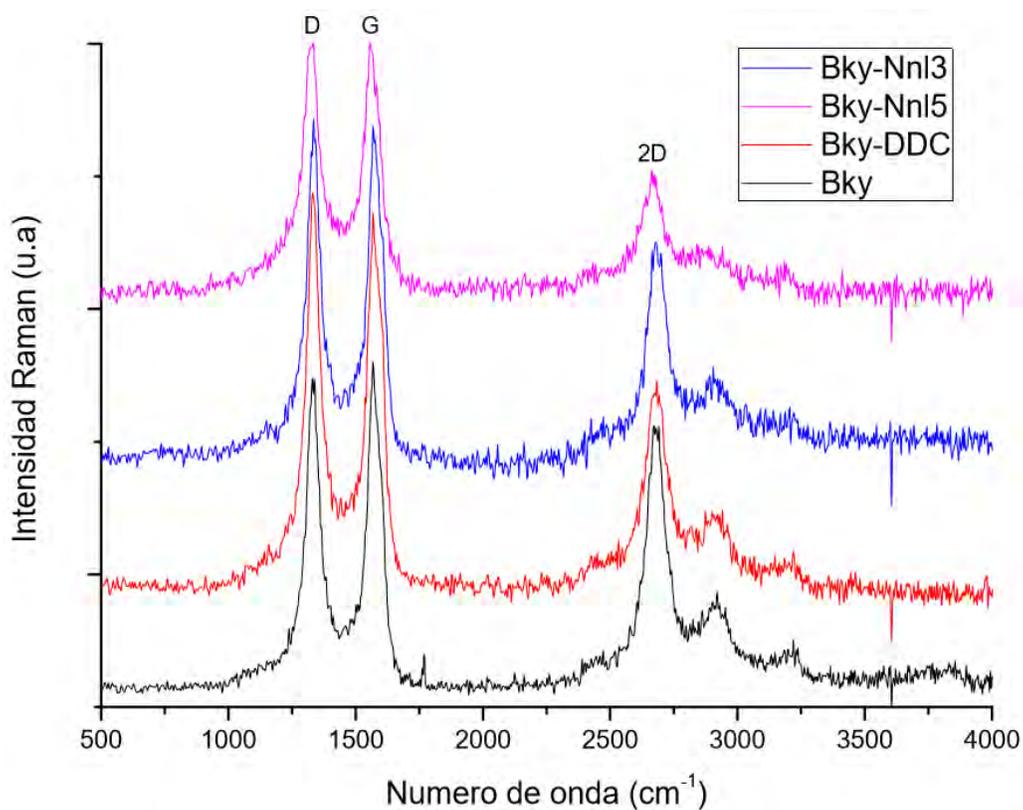


Figura 50. Comparación de bandas Raman: Bky (negro), Bky-DDC (rojo), BkyNY3:1 (azul), Bky5:1 (rosa).

## **Análisis de Raman**

Los espectros Raman permitieron la identificación de las bandas características de los nanotubos de carbono. La banda G atribuida al fonón  $E_{2g}$  de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (asociada a las vibraciones de los átomos de carbono en el plano bidimensional del grafeno que compone a los nanotubos) localizada en  $1580\text{ cm}^{-1}$  y la banda D correspondiente al modo respiratorio de los fonones del punto  $\kappa$  de simetría  $A_{1g}$ , que se encuentra en  $1330\text{ cm}^{-1}$ . Además, se aprecia otra banda característica con un pico bien definido en  $2671\text{ cm}^{-1}$  (banda 2D) característica de MWCNT. No se observa un cambio en las intensidades de las bandas, esto nos dice que la estructura de los nanotubos no sufrió daño durante el proceso de preparación del material híbrido buckypaper + Nylon, No se observa un cambio en la funcionalización con amina debido a que las bandas están solapadas, por ejemplo, en la funcionalización con amina, la banda G esta solapada en la zona entre  $1480\text{ cm}^{-1}$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  donde presenta señales la banda amida I.

### **7.4 Obtención de imágenes de AFM**

Para realizar el estudio morfológico superficial de las muestras se utilizaron dos equipos de AFM con capacidades diferentes. El primero fue el equipo AFM Raman confocal modelo: Alpha 300 AR wn de la compañía Wltec, el cual puede realizar barridos de hasta  $150 \times 150\ \mu\text{m}$ , sin embargo su resolución para barridos por debajo de  $20\ \mu\text{m}$  es muy pobre. Por ello se empleo un segundo microscopio, un JEOL modelo JMP5200, el cual cuenta con un escáner de  $20 \times 20\ \mu\text{m}$  y con una mejor resolución para barridos pequeños. Las imágenes se obtuvieron en el modo de operación de contacto intermitente o Tapping, con una constante de fuerza de  $42\text{ N/m}$  y una frecuencia de resonancia de  $330\text{ KHz}$ .

Las imágenes que se presentan son representativas de lo que se observo en distintas zonas de las muestras. En la figura 51 se muestran las imágenes de buckypaper Bky (A), Bky-DDC (B), Bky-NIn3 (C) y Bky-NIn5 (D) en funcionalización con la caprolactama. En todas las imágenes que se muestran el área escaneada fue de  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ .

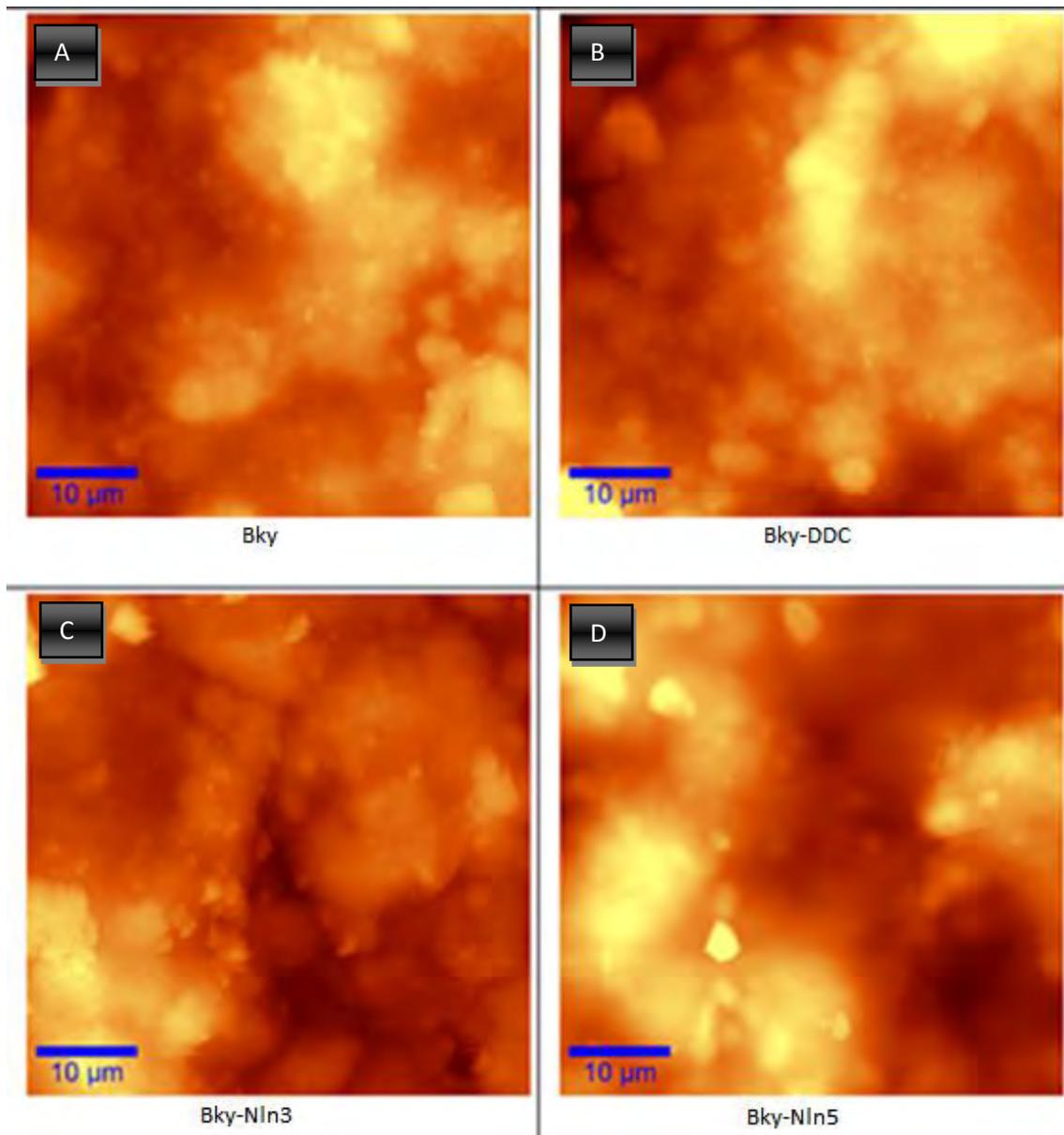


Figura 51. fotos de AFM. Bky (A), Bky-DDC (b), Bky-NIn3 (c) y Bky-NIn5 (D) Área escaneada 50  $\mu\text{m}$  X 50  $\mu\text{m}$ .

En la figura 52, se muestra la imagen del mapeo tridimensional de cada una de las imágenes anteriores.

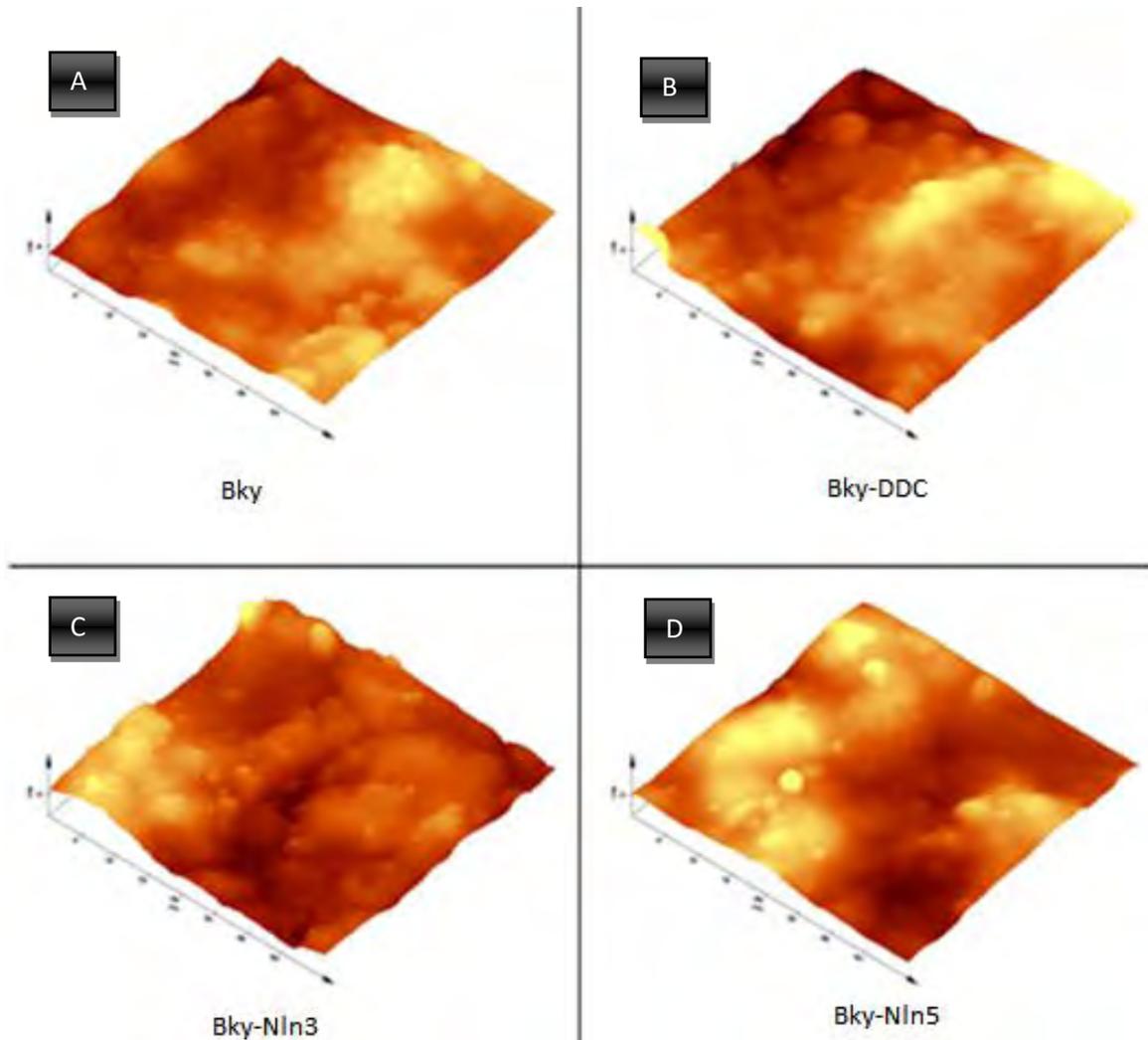
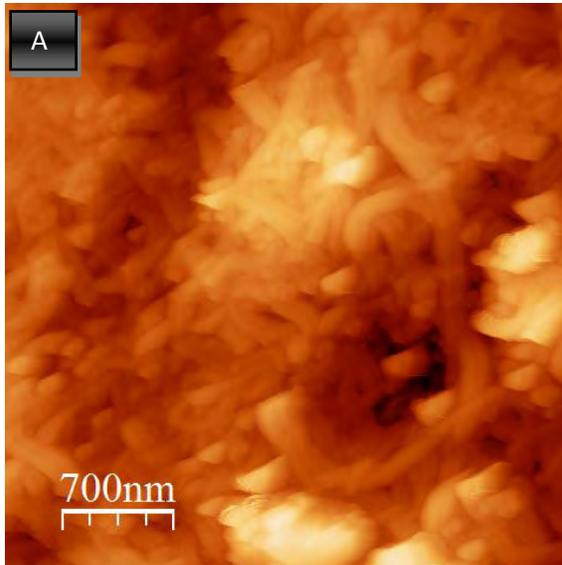


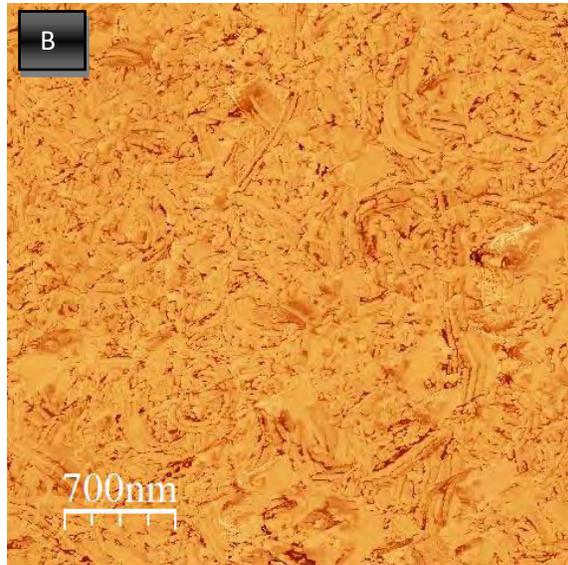
Figura 52. Fotos de AFM del mapeo tridimensional del material Bky (A), Bky-DDC (B), Bky-NIn3 (C) y Bky-NIn5 (D) (para la formación del material híbrido nylon 6). Área escaneada 50  $\mu\text{m}$  X 50  $\mu\text{m}$ .

Para obtener imágenes más detalladas de la estructura del buckypaper y sus respectivas funcionalizaciones, se realizó un barrido con un escáner más pequeño (5 $\mu\text{m}$ ). Cabe resaltar que obtener una buena imagen a esta escala es muy difícil debido a la rugosidad de la muestra, y por esto no fue posible obtener una buena imagen del material prístino y de la funcionalización 3:1 con  $\epsilon$ -caprolactama.

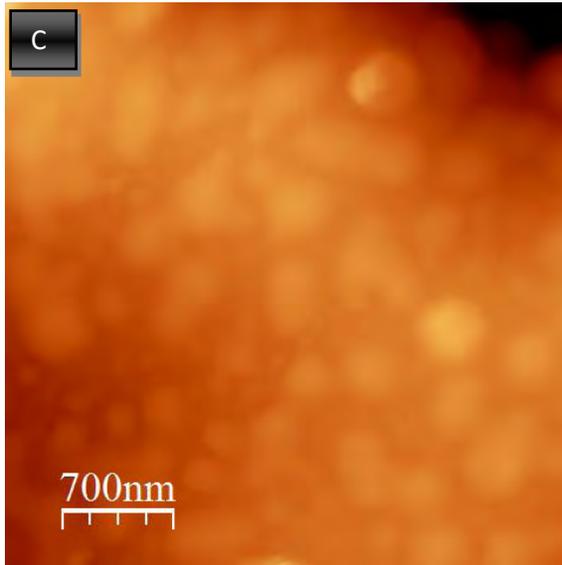
En la figura 53 se muestran fotografías del buckypaper con amina: (A) topografía, (B) fase, y con nylon 5:1 (C) topografía y (D) fase, para todas las imágenes se utilizó un barrido de 3.5 x 3.5  $\mu\text{m}$ .



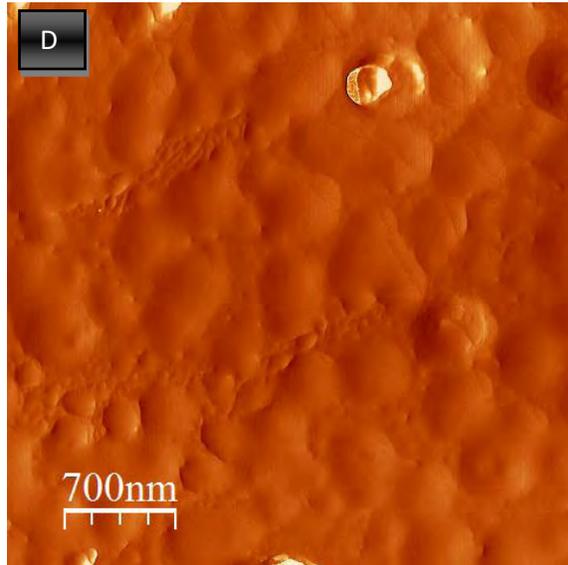
Bky-DDC(topografía)



Bky-DDC (Fase)



Bky-NIn5(topografía)



Bky-NIn5(Fase)

figura 53. Imágenes de AFM de alta resolución de la muestra Bky-DDA en 2D (A) tomografía (B) fase. (C) nylon topografía (D) nylon fase.

En la figura 54-1. Se muestran las Imágenes AFM de alta resolución de la muestra Bky-DDC en 2D(A) y 3D (B), perfil de profundidad (C) y análisis de rugosidad (D). Así mismo la figura 54-2. Imágenes AFM de alta resolución de la muestra Bky-Nylon en 2D (A) y 3D (B), perfil de profundidad (C) y análisis de rugosidad (D).

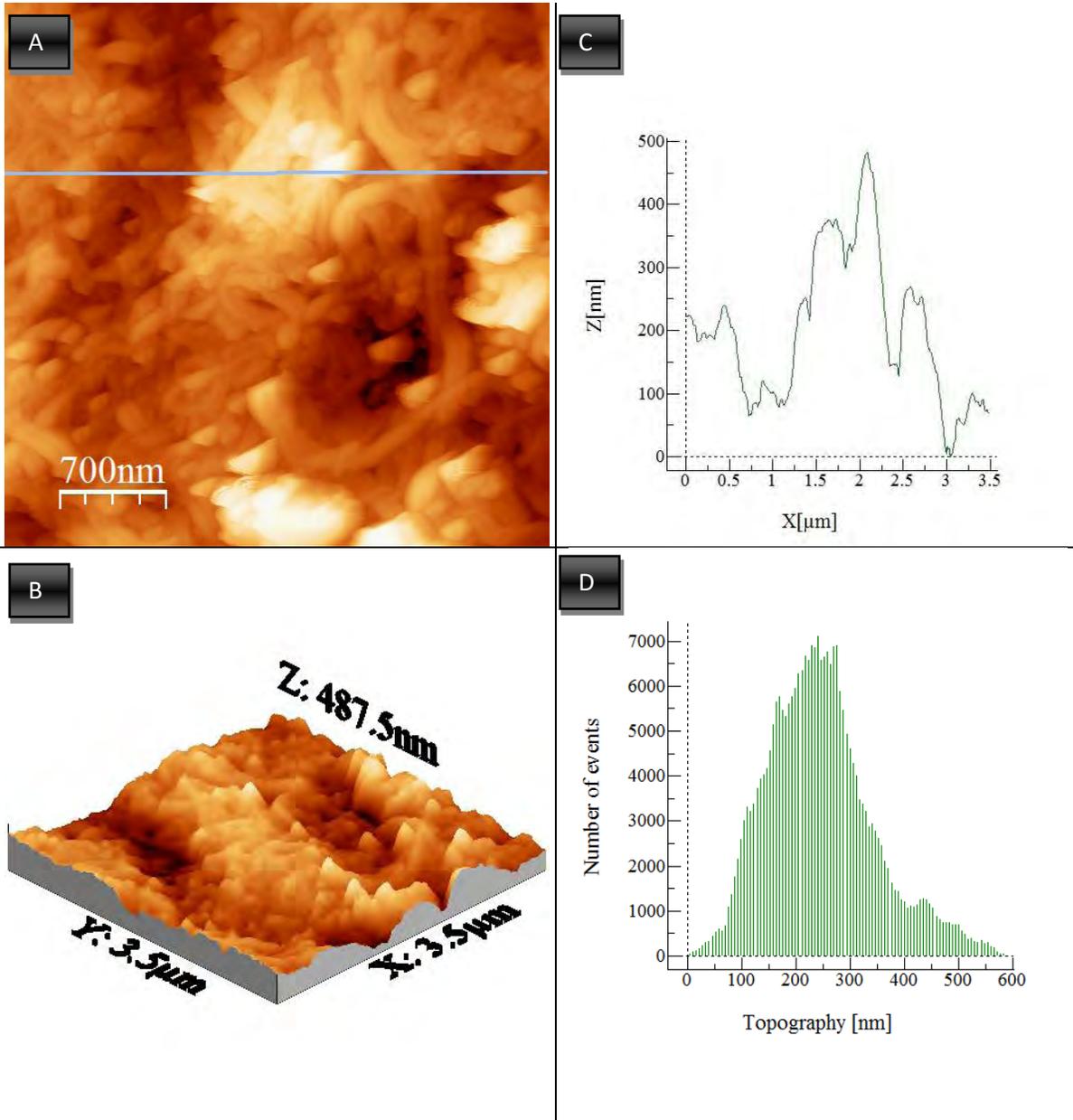


figura 54-1. Imágenes AFM de alta resolución de la muestra Bky-DDC en 2D(A) y 3D (B), perfil de profundidad (C) y análisis de rugosidad (D).

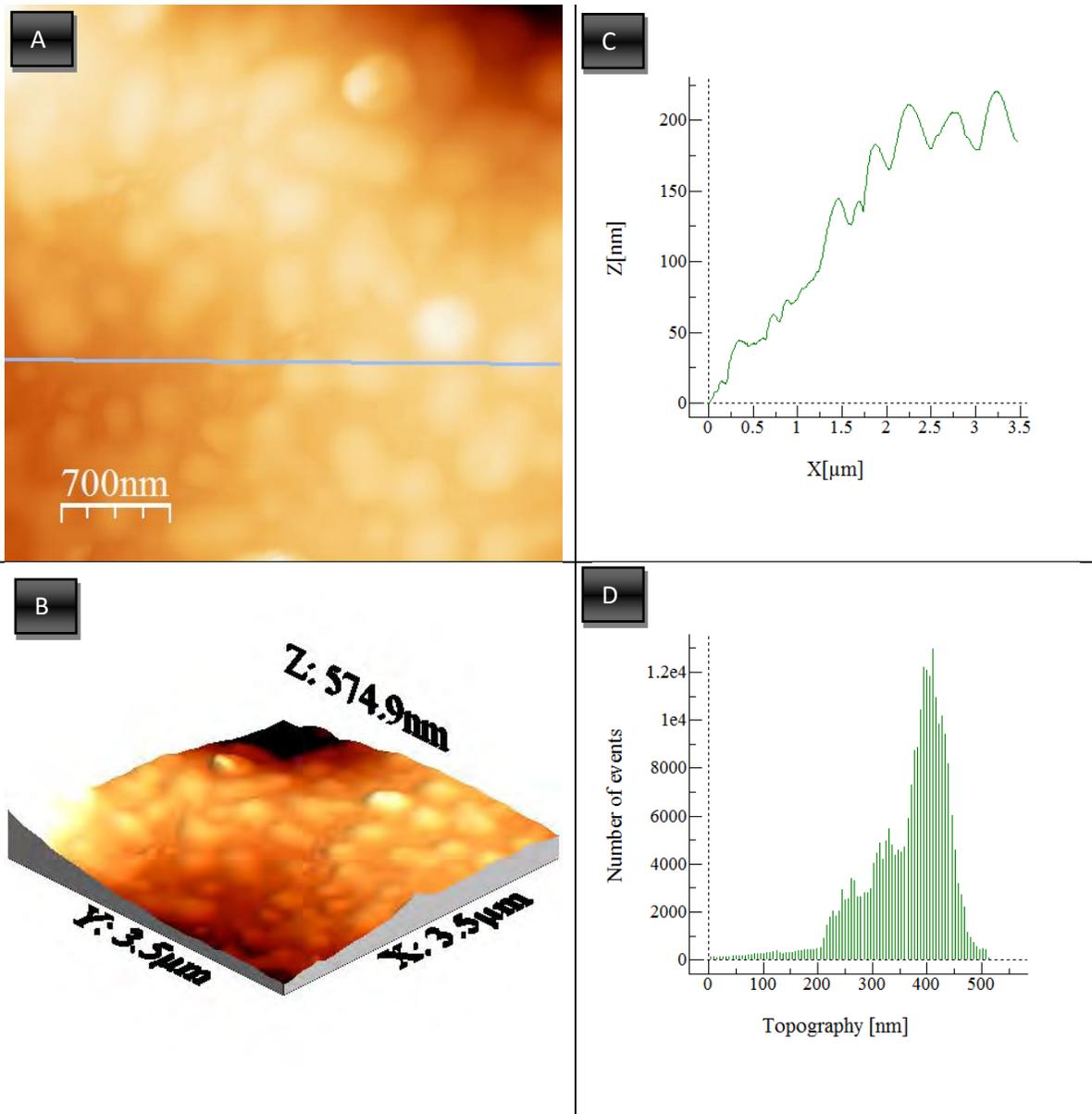


figura 54-2. Imágenes AFM de alta resolución de la muestra Bky-NIn5 en 2D(A) y 3D (B), perfil de profundidad (C) y análisis de rugosidad (D).

### Análisis de AFM

Al observar las figuras 51 A) y 52 A) se observa que la estructura del buckypaper prístino está compuesta por aglomerados de diferentes tamaños, algunos con dimensiones mayores de  $10\ \mu\text{m}$  y otros menores a  $5\ \mu\text{m}$  y con una diferencia de alturas considerable. Estos aglomerados están compuestos por pequeñas estructuras finas apenas perceptibles que podrían ser los nanotubos de carbono, sin embargo debido a la baja resolución del barrido no es posible determinarlo con precisión. La morfología de la muestra funcionalizada con amina (figura 51 y 52 b)

es muy parecida a la prístina con la estructura fina apenas perceptible, por lo cual podemos decir que se conserva la estructura del buckypaper. Las muestras funcionalizadas con nylon (ver figuras 51 c), d) y 52 c) y d)) presenta un cambio drástico en su morfología superficial, en ellas se pueden apreciar los aglomerados grandes y pequeños, pero con estas estructuras difuminadas, este efecto es más pronunciado en la muestra con relación 5:1, en donde desaparece por completo la estructura fina que podría asociarse con los nanotubos. Más aún si se observa la diferencia entre el buckypaper prístino y el buckypaper con nylon 5:1 la estructura casi desaparece por completo. En la topografía tridimensional los nanotubos se ven aglomerados, similar a las imágenes de la figura 51, pero aquí es evidente el cambio en la morfología respecto al buckypaper prístino.

En la figura 53 y 54-1 y 54-2, que corresponden a las imágenes de alta resolución de las muestras funcionalizada con amina y con nylon en relación 5:1, respectivamente. En ellas se puede observar inmediatamente que la topografía del buckypaper con amina (fig. 53 a)) está mucho mejor definida, se ven los nanotubos aglomerados y es difícil observarlos individualmente, mientras que en la funcionalizada con nylon (figura 54-2)) esta estructura desaparece completamente, por lo cual esto lo podemos atribuir a la formación de nylon en el buckypaper. Los perfiles de profundidad y el análisis de rugosidad ambas muestras se pueden observar en las figuras 51. C) y D) y en la figura 54-2. C) y D), en ellos se observa que la curva de la rugosidad y profundidad en buckypaper con amina muestran un carácter fuertemente encapado debido a los defectos locales, mientras que en las curvas de buckypaper con nylon estas se ven suavizadas debido a la formación del nylon el cual cubre los defectos estructurales que existe en el material.

## **7.5 Microscopia de barrido electrónico**

Para estudiar la superficie del buckypaper prístino, funcionalizado con amina y con caprolactama se utilizó un microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-6510LV. Ver foto 55. Todas las muestras se obtuvieron Operando a 5 keV.



Figura 55. Microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-6510LV.

En la figura 56 se muestran las imágenes del buckypaper prístino, a la izquierda con la cara pegada a la membrana que sirvió como filtro y a la derecha sin ella a 1000X.

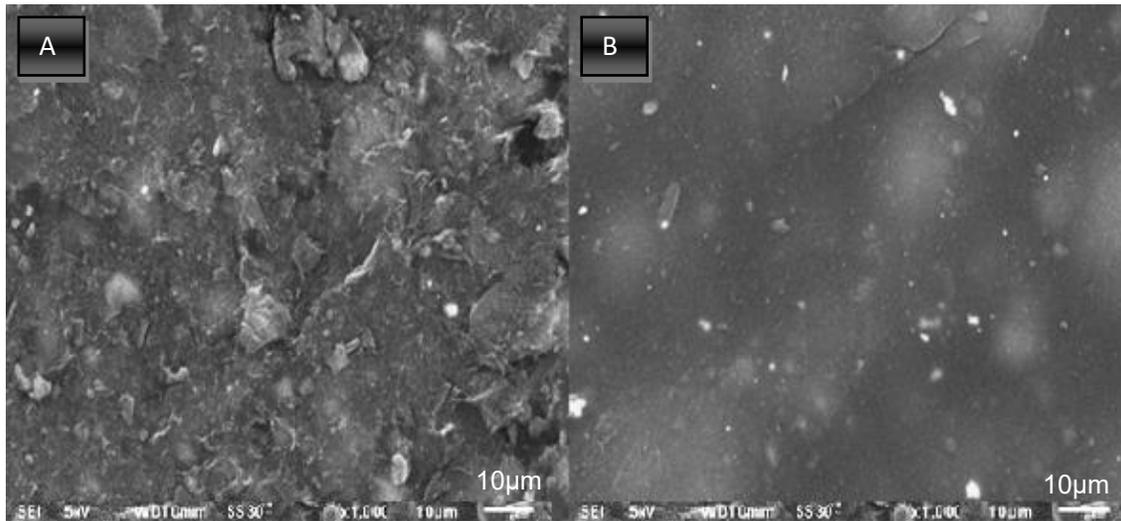


Figura 56. Bky, A) a la izquierda con la cara pegada a la membrana que sirvió como filtro y a la derecha sin ella a 1000X.

En la figura 57 se muestran las ampliaciones del buckypaper prístino con la cara que esta pegada al filtro con aumentos de 1000X, 5000X, 10000X, 30000X, 50000x respectivamente, asimismo en la parte de abajo en la figura 58 . se muestran las fotos con la cara que no esta pegada al filtro a las mismas ampliaciones.

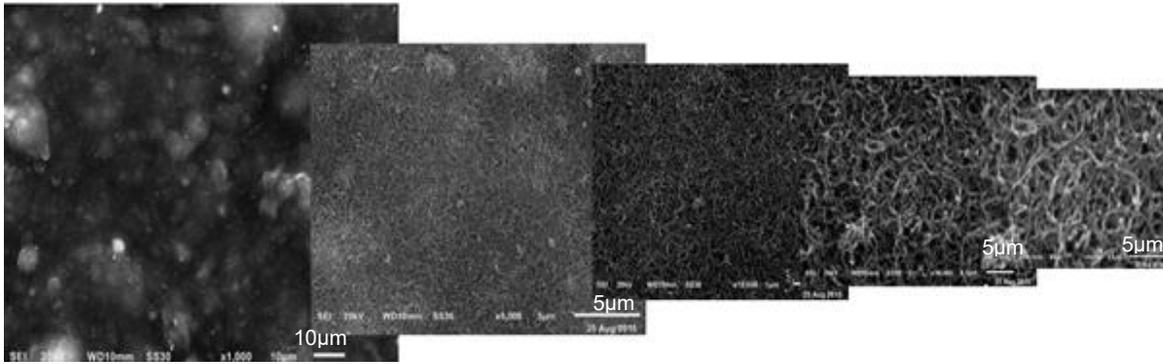


Figura 57. Amplificaciones de Bky con cara pegada al filtro de 1000X, 5000X, 10000X, 30000X, 50000x de izquierda a derecha respectivamente.

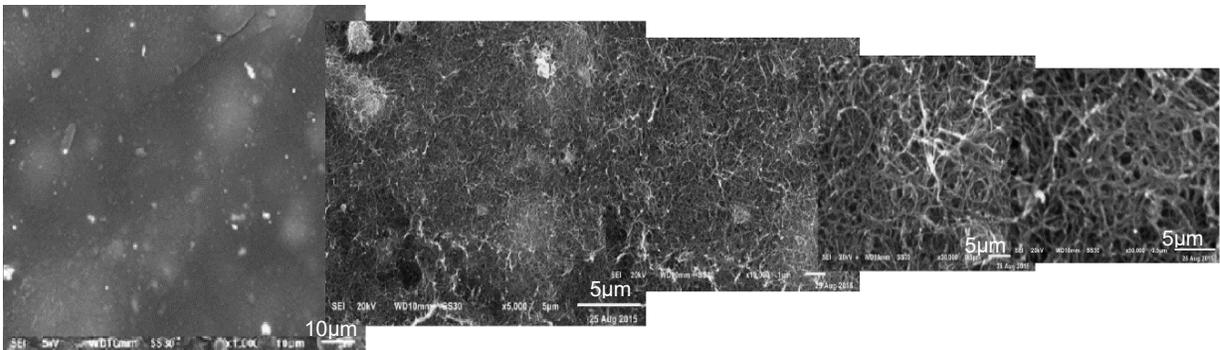


Figura 58. Amplificaciones de Bky con cara que no está pegada al filtro de 1000X, 5000X, 10000X, 30000X, 50000x respectivamente.

En la figura 59. se muestran las imágenes seleccionadas para buckypaper prístino, con amina y con nylon 3:1 y 5:1 con la cara pegada al filtro, cabe mencionar que la funcionalización, como ya se constató por IR y Raman, se dio de manera homogénea por ambos lados de la cara del buckypaper.

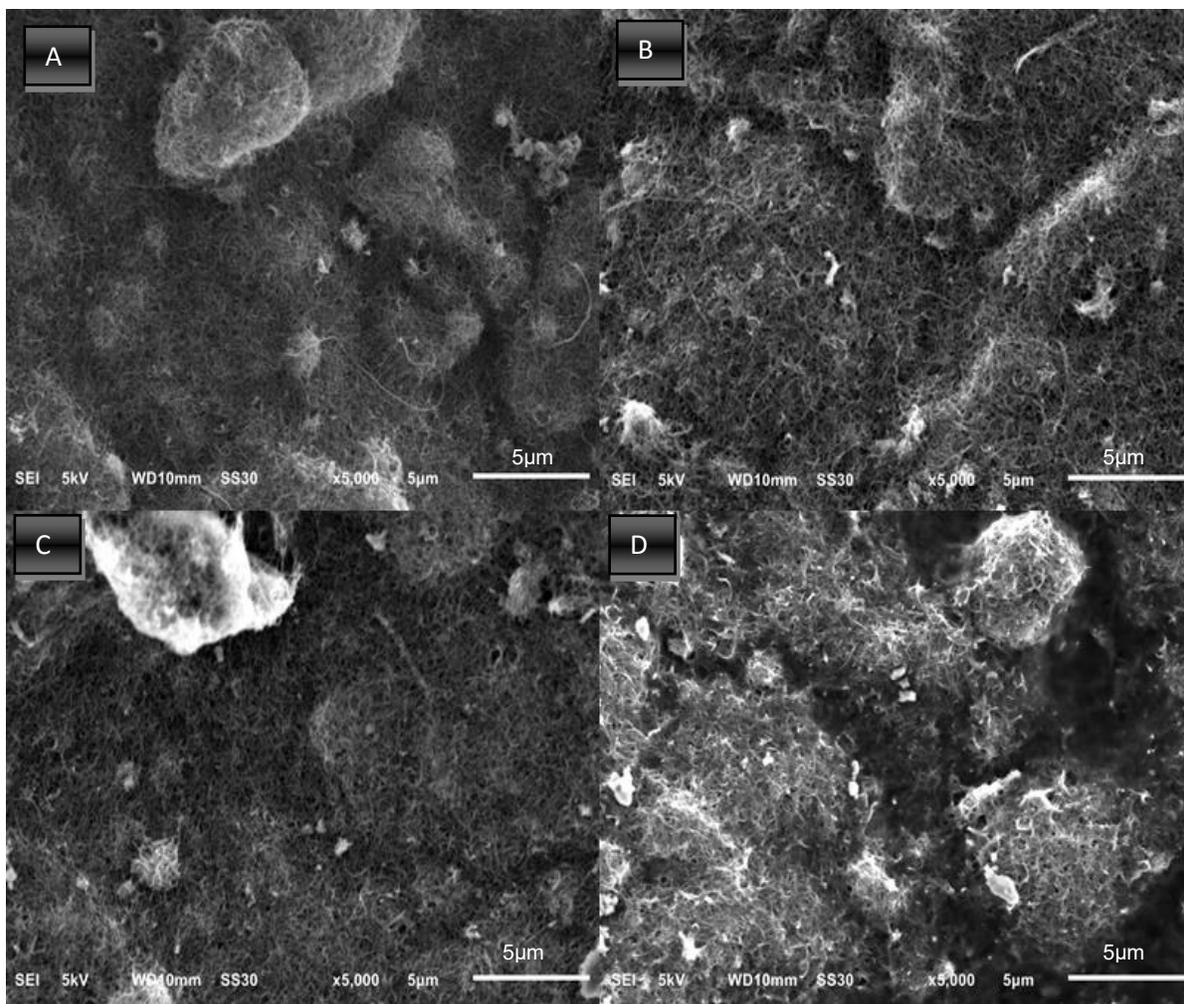


Figura 59. Análisis por SEM del Buckypaper con la cara pegada al filtro. Arriba y a la izquierda A) Bky. Arriba a la derecha B) Bky-DDC. Abajo a la izquierda C) Bky-NIn3. Abajo a la izquierda D) Bky-NIn5

En la figura 60. se muestran las imágenes seleccionadas para buckypaper prístino, con amina y con nylon 3:1 y 5:1 con la cara que no está pegada al filtro.

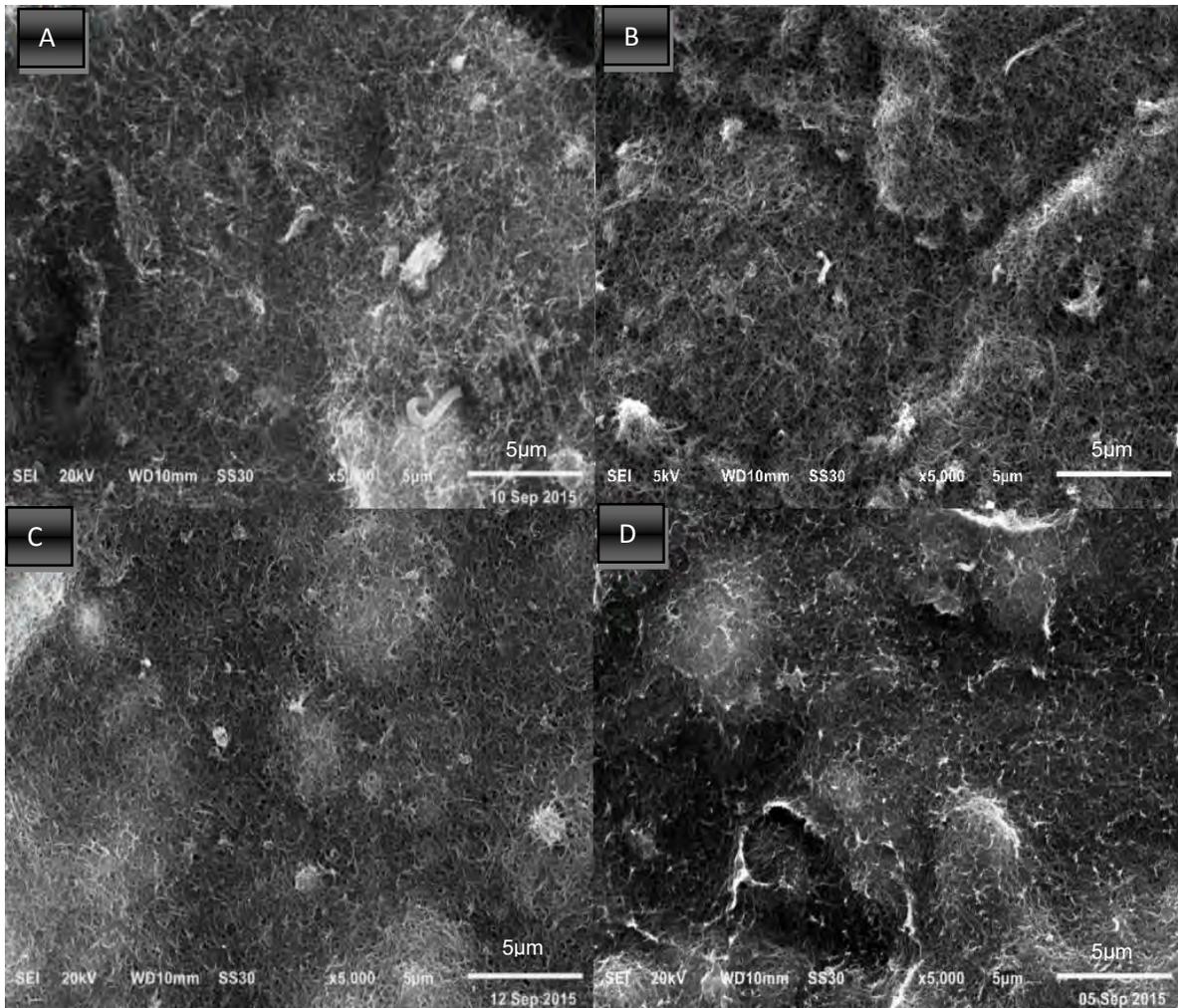


Figura 60. Análisis por SEM del Buckypaper con la cara que no está pegada al filtro. Arriba y a la izquierda A) Bky. Arriba a la derecha B) Bky-DDC. Abajo a la izquierda C) Bky-NIn3. Abajo a la izquierda D) Bky-NIn5

En la figura 61-1 Y 61-2. se muestran las secciones transversales para buckypaper prístino, con amina y con nylon 3:1 y 5:1. En las imágenes de arriba con una amplificación de 300X y para cada material se muestra su amplificación en la parte de abajo a 10000X.

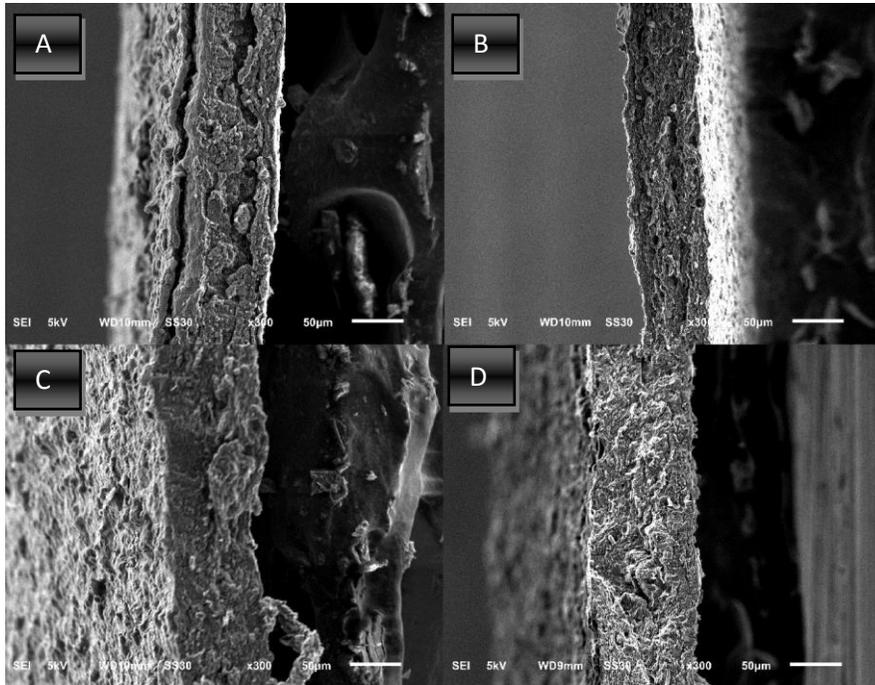


Figura 61-1. Sección transversal A 3000X. A) Bky. B) Bky-DDC. C) Bky-NIn3 D) Bky-NIn3.

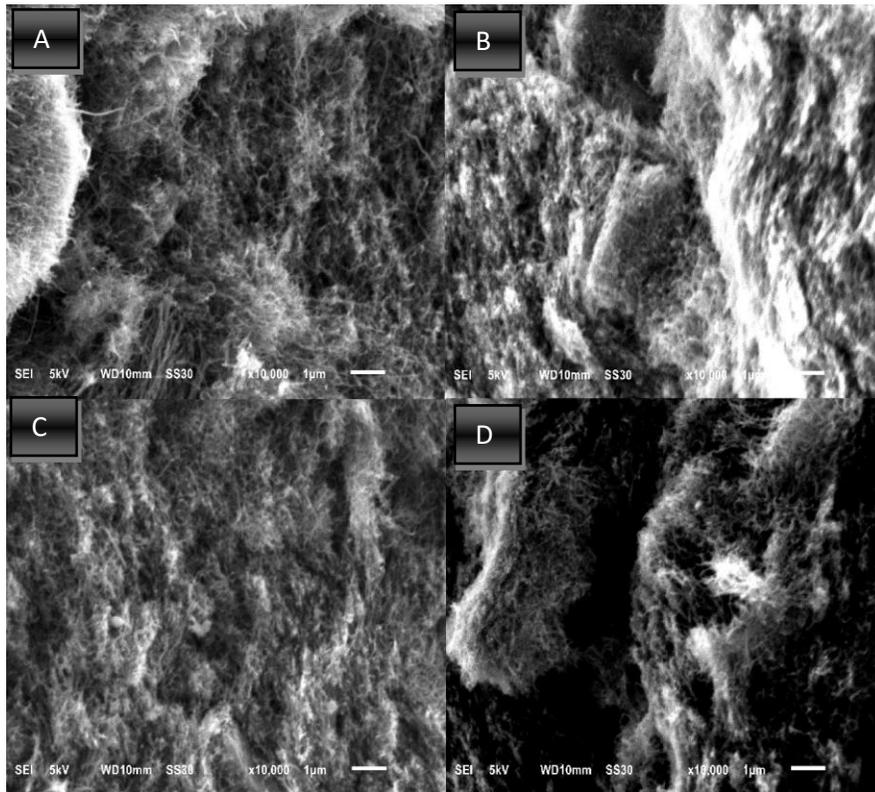


Figura 61-2. sección transversal a 10000X A) Bky. B) Bky-DDC. C) Bky-NIn3 D) Bky-NIn5.

## **Análisis de resultados de SEM**

En la imagen 56 del bKY a 1000X se aprecia claramente que hay una diferencia estructural entre la cara que está pegada al filtro y la que no estuvo en contacto con él, dándonos un material más rugoso (izquierda) y una más lisa (derecha). Esto es debido al proceso de desprendimiento del buckypaper, donde la cara que está pegada a la membrana al momento de ser desprendido el buckypaper se quedan pegados algunos nanotubos, dando como resultado una cara más rugosa, sin embargo, a ampliaciones mayores (30000X y 50000X) la morfología entre ambas caras es muy parecida. En ella se puede ver el buckypaper está compuesto por nanotubos de carbono distribuidos aleatoriamente formando una red.

En la figura 57 y 58 se observan las ampliaciones de buckypaper cara c/filtro y s/filtro. en ella se puede ver la diferencia estructural debido a dicho proceso de desprendimiento, donde se observa que del lado de la cara con filtro hay nanotubos más gruesos, esto es porque al momento de filtrar los NTC's que caen primero son los más pesados (los de mayor diámetro).

En la figura 59 se hace la comparación del material prístino con las funcionalizaciones de amina y nylon 3:1 y 5:1, aquí podemos constatar lo visto en AFM donde no hay diferencia entre el material prístino y funcionalizado con amina, mientras que en la relación de nylon 3:1 hay diferencia solo en algunas zonas del buckypaper, debido a que la polimerización no se dio de manera homogénea, sino que dio localmente, en algunos sitios hay una mayor cantidad de nylon y en otros aunque también hay (constado por IR) este es menos evidente.

En la figura 5:1 nylon 6 de la figura 59, es donde se observa un mayor cambio, como lo visto por AFM, hay zonas donde parece que el nylon envuelve a los nanotubos, (como si el nylon creciera de dentro hacia afuera del material), incluso los poros que conforman el material parecen ser cubiertos por el nylon 6.

De igual manera en la figura 60. Se hace la misma comparación que en la figura 58, pero ahora con la cara que no está pegada al filtro, donde se observa el mismo comportamiento, aunque es menos notorio debido a que la estructura es más homogénea y compacta que en la figura 59, donde en la relación 5:1 nylon 6 los nanotubos parecen envueltos por la fase polimérica.

En la figura 61-1 y 61-2 se aprecian las imágenes de la sección transversal para cada material: prístino, y funcionalizado con amina y el híbrido nylon 6 en relación 3:1 y 5:1 en masa, lo más relevante en estas imágenes es que se pudo observar que la funcionalización no solo se dio en las caras del buckypaper, sino que la funcionalización también ocurrió en medio del material. Esto es más evidente en la figura 62 que corresponde a las mismas muestras pero con mayor resolución, en ellas se puede apreciar cómo se va perdiendo la estructura de los nanotubo con

las diferentes modificaciones. Los espesores determinados para cada material se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Espesor del buckypaper

Buckypaper	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
Bky	$65 \pm 3.14$
Bky-DDC	$68 \pm 1.06$
Bky-NIn3	$72 \pm 3.11$
Bky-NIn5	$90 \pm 0.05$

### 7.6 TGA (análisis termogavimetrico)

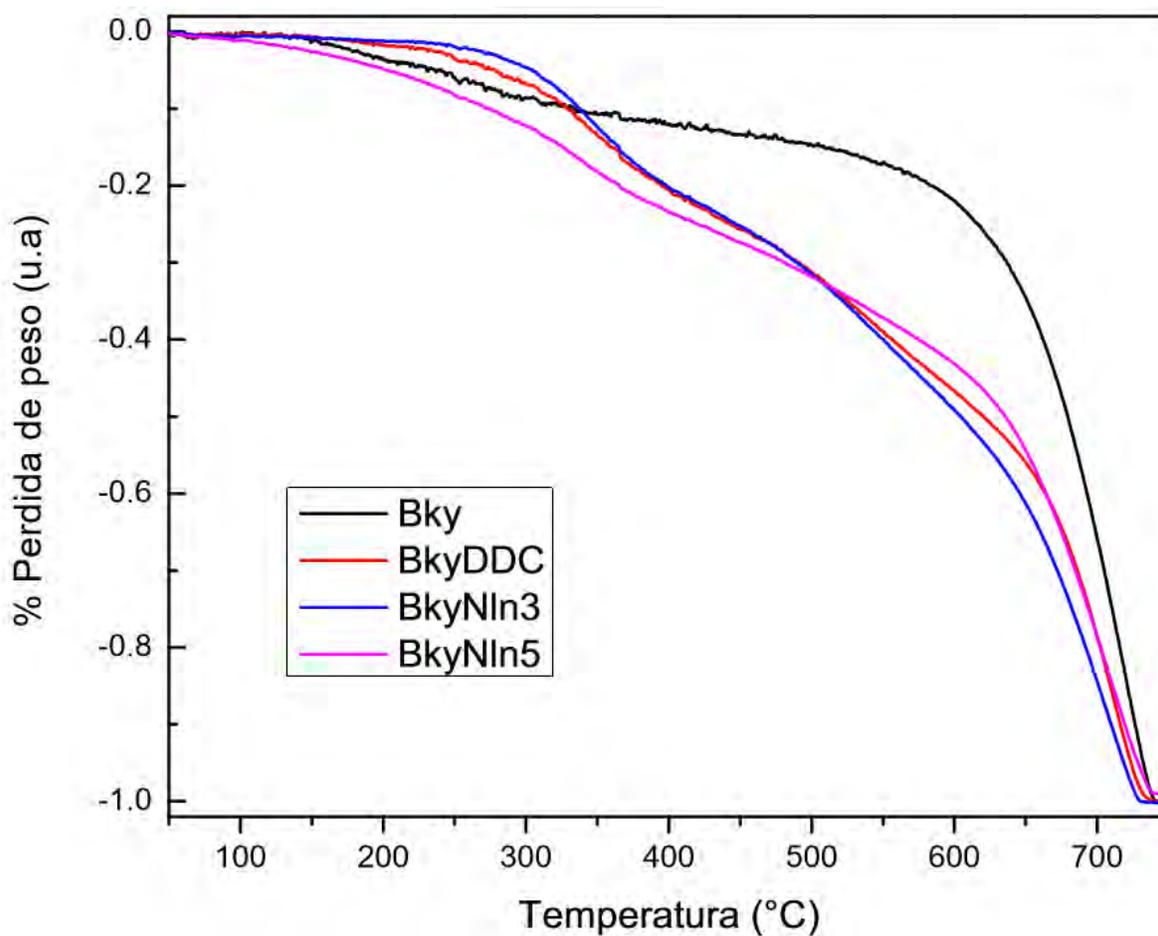


Figura 62. Comparación de las descomposiciones térmicas de: Bky, Bky-DDC, Bky-NIn3 y Bky-NIn.

## **Análisis de TGA**

Analizando la curva de buckypaper prístino se observa claramente la pérdida de masa en 2 regiones:

La primera pérdida de 15% de masa comprendida en 180°C y 465°C y la segunda con una pérdida del 85% en 465°C y 753°C. la primera correspondiente a la eliminación de los grupos oxigenados y la segunda característica de la descomposición de los nanotubos de carbono de pared múltiple [33].

Analizando la curva con la funcionalización de 1,12 diaminododecano (DDA) cambia con respecto al prístino, dando evidencia de nuevos compuestos funcionalizados en los nanotubos, estas pérdidas se pueden observar en tres etapas:

La primera pérdida de 18% de masa comprendida entre 169°C y 380°C, la segunda pérdida de masa 35% entre 380°C y 580°C y el último con una pérdida de masa del 47% entre 580 y 753°C. lo que sugiere la descomposición de aminas depositadas o la interacción covalente sobre el cuerpo de los nanotubos.

Las curvas de TGA para el nylon 3: muestra un comportamiento similar a la funcionalización con amina, aunque aumenta un poco entre 169°C y 380°C, esto puede deberse a la oxidación de la molécula de amina anclada en la superficie del buckypaper y que solo en ciertas zonas se dio la polimerización. No obstante, en la curva de BkyNln5 se nota un cambio con respecto a las 3 anteriores donde la primera pérdida de masa del 30% comienza desde los 98°C hasta los 350°C, la segunda entre 350°C y 530°C y el último entre 530° y 753°C. donde la primera pérdida se atribuye a la descomposición de las impurezas de la caprolactama, el segundo, aunque no está bien definido, puede deberse a la interacción covalente entre los nanotubos y el nylon 6 y el último a la descomposición de los nanotubos de pared múltiple.

## **7.7 Propiedades mecánicas. Medición del módulo de Young**

Para la medición del módulo de Young se utilizó como modelo la teoría clásica de vigas de Euler- Bernoulli, realizado en [36]. Esta teoría es una simplificación, usando la teoría lineal de la elasticidad, del estudio de la deflexión producidos por cargas y/o momentos actuando sobre vigas, es muy aproximada para pequeñas deflexiones de la viga (desplazamientos de piezas deformadas) y cargas aplicadas en el mismo plano que contiene la viga, la cual esta definida por la ecuación diferencial:

$$q(x) = EI \left( \frac{d^2w(x)}{dx^2} \right)$$

En donde  $E$  es el módulo Young,  $I$  es el momento del área de la sección transversal de la viga (esta ecuación siendo válida solo para deformaciones pequeñas) donde el espesor y ancho de la viga está contenida en el segundo momento del área, definida por una función de  $x$  a lo largo de la viga ( $0 \leq x \leq L$ ).

Resolviendo esta ecuación diferencial para el caso de la viga con esfuerzo puntual en el extremo libre (ver figura 63) se llega a una expresión de la siguiente forma:

$$y''(x) - ay^3 = fx$$

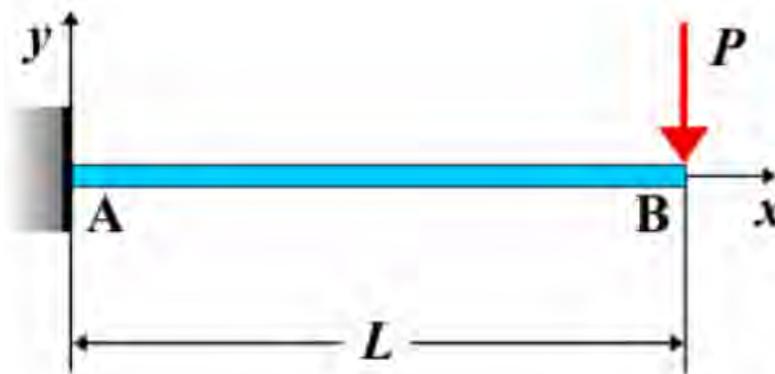


Figura 63. Esquema de una viga sujeta a una carga puntual en el extremo libre.

A la cual se le aplica un cambio de variable:

$$y = \frac{dw}{dx}$$

Y una sustitución por definición de:

$$a = 2I \quad \text{y} \quad f(x) = \frac{1}{EI} \int q(x)$$

Posteriormente la ecuación diferencial de segundo grado se resuelve por un método numérico, de esta manera puede calcularse el módulo de Young. El desarrollo de esta ecuación puede consultarse en [36].

A partir de lo anterior para la obtención del módulo de Young consideramos un pedazo rectangular de buckypaper cortado de forma rectangular y con una longitud definida sometida a flexión de longitud  $L$  y sección rectangular constante de base  $b$  y altura  $h$ , empotrada en un extremo y sometida a una fuerza vertical  $F$  en el extremo libre.

Donde se considera que:

- La barra tiene una longitud  $L$  mucho mayor que las dimensiones de su sección transversal, y que la deformación debida a su propio peso es despreciable.
- Que la sección de la barra no cambia cuando se dobla. Cuando el espesor de la barra es pequeño comparado con el radio de curvatura, la sección transversal no cambia.

Se toman fotos con la ayuda de un microscopio óptico antes y después de la deflexión para cada muestra de Buckypaper: Bky, Bky-DDC, Bky-NIn3 y Bky-NIn5 Posteriormente con la ayuda de un programa hecho en Matlab que analiza las imágenes mediante un algoritmo creado en [36]. El cual digitaliza la viga (buckypaper) y analiza la descomposición en RGB<sup>10</sup>, así como el buckypaper es negro y el fondo es más claro, se puede medir la deflexión de la viga en pixeles y extraerse el módulo de Young.

### Resultados:

En la figura 64 se muestra la deflexión del buckypaper prístino antes y después de la deflexión, para ello se utilizó una carga en el extremo de 21.99 mg

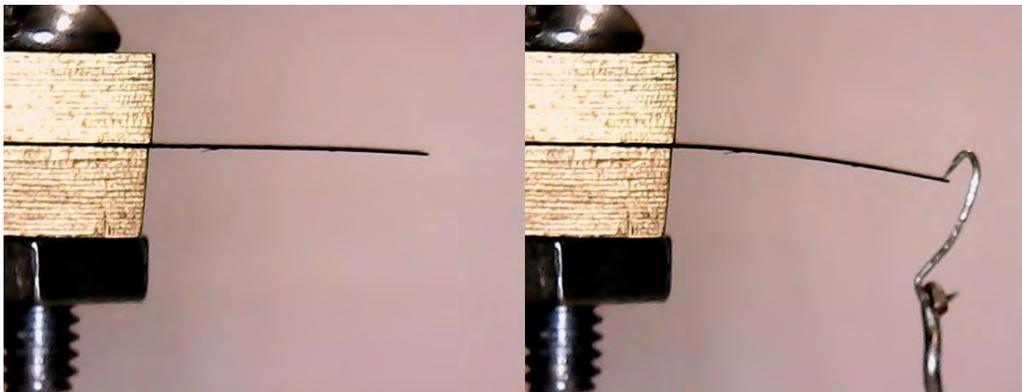


Figura 64. Bky. Izquierda buckypaper previo a la deflexión. Derecha después de la deformación

<sup>10</sup> RGB (sigla en inglés de red, green, blue), es la composición del color en términos de la intensidad de los colores primarios de la luz.

Figura 65. deflexión del buckypaper funcionalizado con 1-12 diaminododecano antes y después de la deflexión, para ello se utilizó una carga en el extremo de 21.99 mg

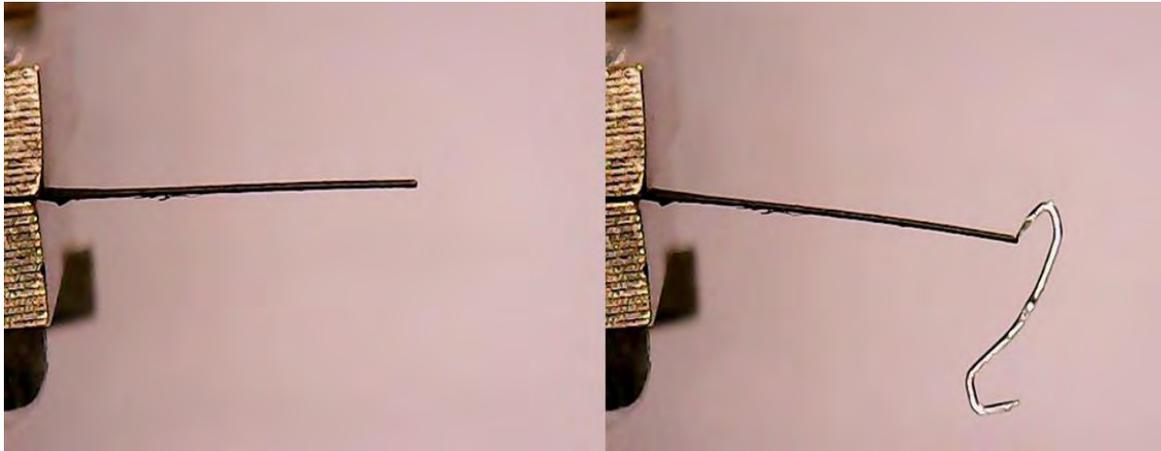


Figura 65. Bky-DDC. Izquierda buckypaper previo a la deflexión. Derecha después de la deformación

Figura 66. Deflexión del buckypaper/nylon 6 3:1 antes y después de la deflexión, para ello se utilizó una carga en el extremo de 21.99 mg

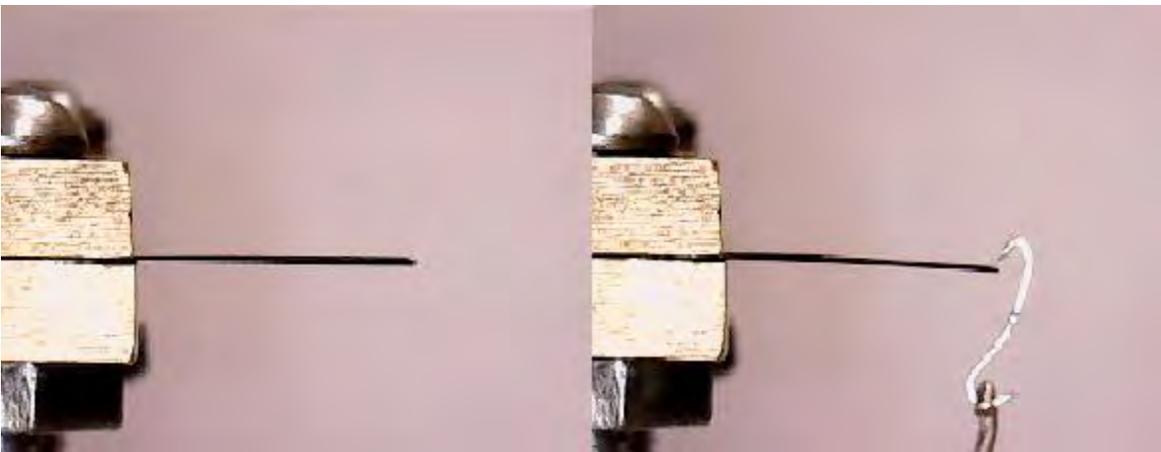


Figura 66. Bky-NIn3. Izquierda buckypaper previo a la deflexión. Derecha después de la deformación

Figura 67. deflexión del buckypaper/nylon 6 5:1 antes y después de la deflexión, para ello se utilizó una carga en el extremo de 21.99 mg

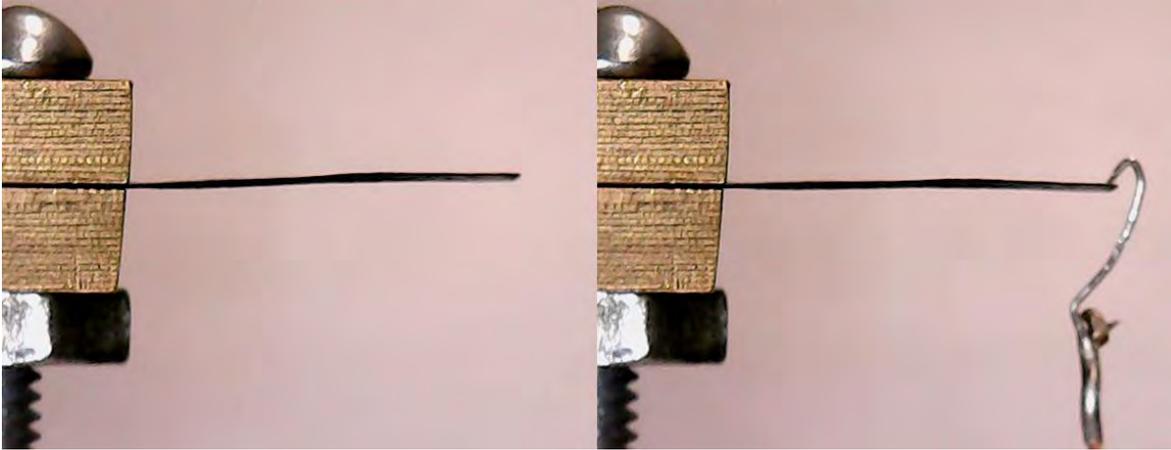


Figura 67. Bky-NIn3. Izquierda buckypaper previo a la deflexión. Derecha después de la deformación

### Análisis de resultados

En la tabla 6 se muestran los resultados del módulo de Young para cada material.

Tabla 6. Resultados de las mediciones del módulo de Young

Buckypaper	Peso de la viga (mg)	Módulo de Young (GPa)
Bky	1.2	1.046
Bky-DDC	3.0	2.085
Bky-NIn3	1.1	2.956
Bky-NIn5	2.1	9.894

Para poder hacer una comparación de estos resultados, pondremos en contexto lo siguiente: como se mencionó en la sección 1.4 el módulo de Young para nanotubos individuales oscila entre 1.4 y 4.5 TPa, por lo que el buckypaper prístino de NTC's de pared múltiple baja drásticamente el módulo de elasticidad, esto es lógico, pues no estamos midiendo nanotubos individuales (escala nanoscópica), sino que los esfuerzos de flexión se concentran en el material a escala macroscópica, donde estos esfuerzos se ven reducidos debido a que tenemos un material en donde los nanotubos están unidos por fuerzas de Van Der Waals que son relativamente débiles y permiten el desplazamiento de los nanotubos [40]. Más aun, como tenemos un material formado por nanotubos de carbono orientados aleatoriamente el esfuerzo de flexión se puede dar en dirección cortante a los nanotubos.

En cuanto a la funcionalización con amina mostro un incremento del módulo de Young en comparación con el prístino, esto se puede deber a que las fuerzas de interacción entre los nanotubos se ven incrementadas por los nuevos enlaces covalentes que se forman durante la funcionalización, donde la amina tiene un entrecruzamiento entre los nanotubos, dando como resultado un material híbrido con mayor resistencia.

Donde hubo un mayor cambio fue en buckypaper con nylon 6. Esto debido a la polimerización en el buckypaper, ya que como se mencionó en las fotos de SEM, el polímero cubre los poros formados en el buckypaper, dando como resultado un material que ya no es tan poroso y por lo tanto con un módulo de elasticidad mayor. Si comparamos el módulo de Young reportado para el nylon con los materiales híbridos obtenidos, vemos que para bajas concentraciones de  $\epsilon$ -caprolactama el módulo de Young es parecido al nylon para altas concentraciones es superior al nylon. El recubrimiento que genera el nylon sobres los nanotubos produce un efecto de refuerzo sobre el buckypaper.

### 7.8 Medición de Conductividad

Para tomar la conductividad en el buckypaper prístino, funcionalizado con amina y con nylon 6 poliamida, se utilizó un sistema basado en el trabajo sobre el estudio espectroscópico, microscópico y de propiedades eléctricas de compuestos nanohíbridos de óxido de grafeno y nanotubos de carbono [37].

Para ello se realizaron mediciones de conductividad empleando un montaje experimental con un equipo Keithley 2061 B System Source Meter como el que se muestra en la figura 68. El cual está diseñado para dar curvas de voltaje (V) vs corriente (I) por el método de cuatro puntas. Se cortaron tiras de cada muestra de aproximadamente 20mm y su espesor fue determinado por microscopia SEM. Se hizo pasar una corriente por las muestras la cual variaba en un rango de -1 mA a 1 mA.



Figura 68. Montaje experimental para las pruebas de conductividad

Si el flujo de corriente es uniforme a través de las muestras y se conoce el valor de su sección transversal, la conductividad de cada material puede ser calculo a partir de las gráficas de voltaje (V) vs corriente (I) a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R * A}$$

Donde:

$\sigma$ = conductividad       $\rho$ = resistividad

R=resistencia eléctrica

l= distancia entre los electrodos (2.8mm) por los cuales se mide el voltaje

A= sección transversal de cada tira

A partir de ello la resistencia se obtiene de la pendiente de cada curva. Estas curvas se presentan a continuación para cada material de la figura 69 - 72:

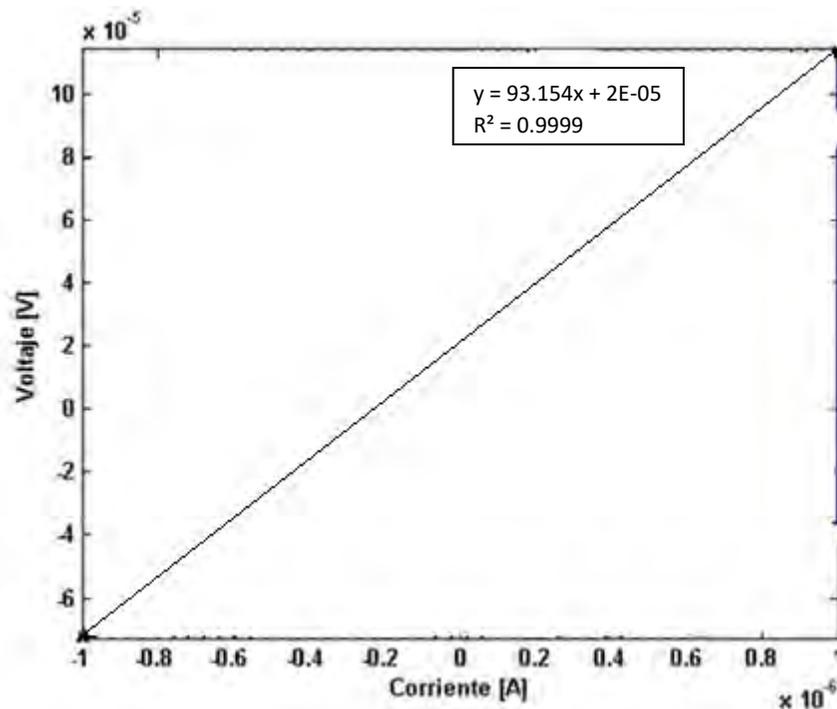


Figura 69. Curva voltaje vs intensidad de corriente para el Bky.

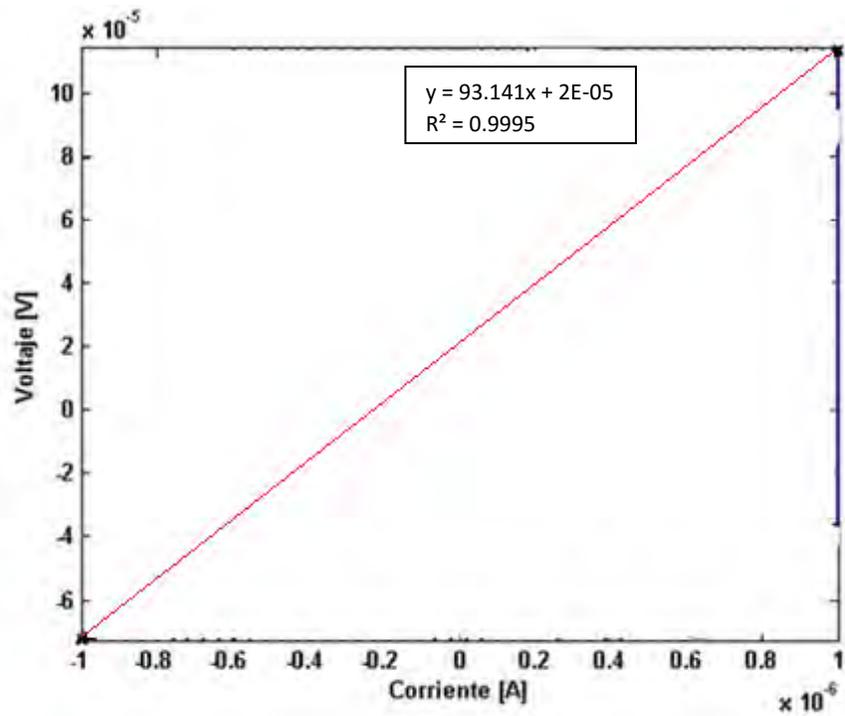


Figura 70. Curva voltaje vs intensidad de corriente para el buckypaper funcionalizado con amina.

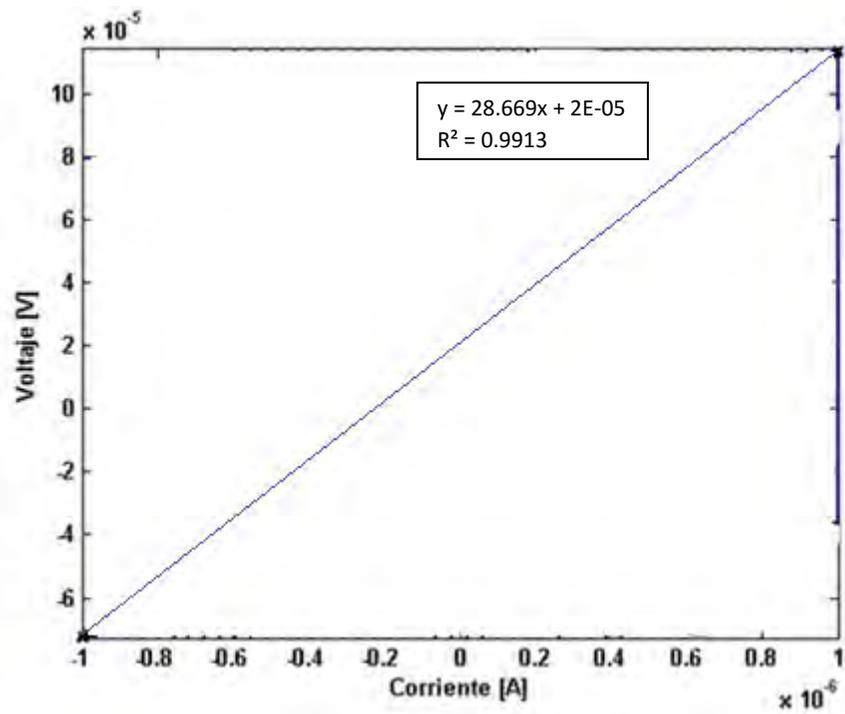


Figura 71. Curva voltaje vs intensidad de corriente para el buckypaper con nylon 6 3:1 en masa.

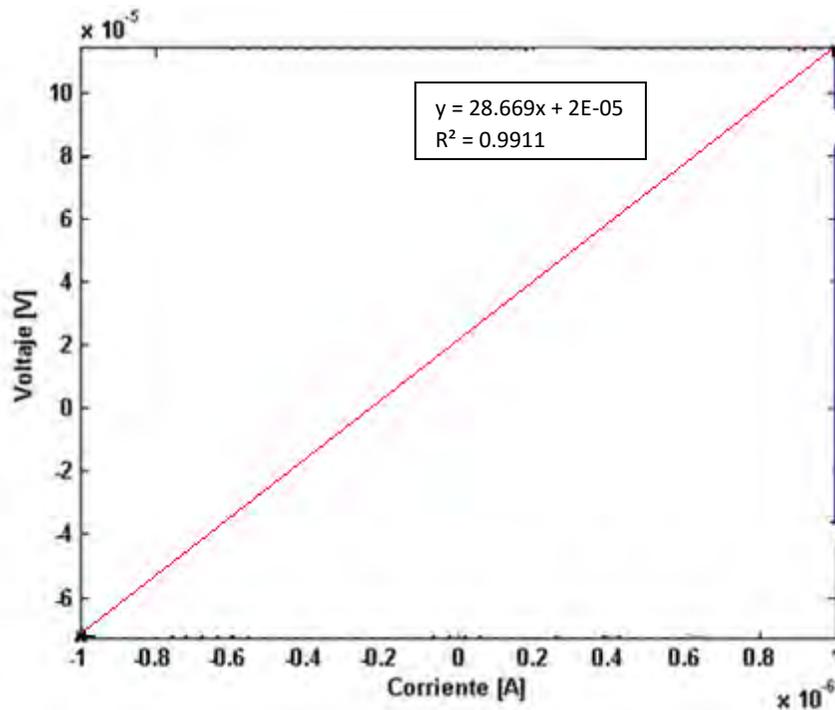


Figura 72. Curva voltaje vs intensidad de corriente para el buckypaper con nylon 6 5:1 en masa.

En la tabla 7 se muestran los valores de conductividad para cada muestra:

Tabla 7. Valores de conductividad para cada material.

Material	Conductividad [s/cm]	Coefficiente de correlación
Bky	$11.3474 \pm 0.054$	99.999
Bky-DDC	$10.1668 \pm 0.022$	99.995
Bky-NIn3	$7.08324 \pm 0.046$	99.913
Bky-NIn5	$1.96772 \pm 0.066$	99.9911

### Análisis de resultados

Las cuatro graficas figuras 69-72 (prístino, amina, nylon 6 3:1 y 5:1) mostradas de voltaje vs corriente tienen un comportamiento lineal, es decir, tienen un comportamiento óhmico.

Observando la tabla 2 el valor de conductividad del buckypaper prístino se encuentra en 11.3474 s/cm, este valor concuerda con los reportados en la literatura (10-100 s/cm) [43], no obstante, el carácter electrónico de los nanotubos individuales que se encuentra entre (10000 - 30000 s/cm) no se ve reflejado en el buckypaper, esto debido a que se tienen un material en bulto con nanotubos orientados aleatoriamente y las interacciones entre estos deben afectar el

transporte de electrones en el material, más aun la presencia de moléculas en los sitios reactivos puede afectar también el transporte de electrones.

Para el buckypaper funcionalizado con amina se ve una ligera disminución en la conductividad, esto puede deberse a la interacción covalente entre los nanotubos y las aminas. Hay un cambio más significativo en la el buckypaper nylon 6, 3:1 debido a la naturaleza aislante del polímero que se formó en zonas localizadas en el material, donde es más evidente es en el cambio de conductividad en la formación del híbrido buckypaper nylon 6, 5:1 comportándose casi como aislante, esto se debe como ya se había visto por SEM a la formación del polímero en superficial, pero también entre el material, así disminuyendo de forma significativa la conductividad.

# CAPÍTULO 8

## Conclusiones

La funcionalización en fase de gas resulto ser un método conveniente para la funcionalización y obtención del material híbrido Buckypaper + Nylon, el cual permite modular las propiedades del material dependiendo del contenido Nylon. Este método de modificación química produjo un material homogéneo tanto en el interior como en la superficie. A continuación, se resaltan algunos de los puntos más relevantes del presente trabajo de tesis.

- Las caras del buckypaper presentan morfologías y naturaleza química diferentes. Esto fue confirmado por IR en donde se observó que para el material antes de la funcionalización, el lado que está pegado al filtro los grupos hidroxilo (OH) casi no están presentes, contrario a lo que sucede en la otra cara. Esto se debe a que los nanotubos que presentan grupos oxigenados quedan suspendidos en la solución por más tiempo, depositándose del lado que no está pegado al filtro. Este hecho tuvo cambios también en la morfología en donde se observó que los nanotubos de mayor dimensión y menos oxidados se encuentran en la cara pegada al filtro.
- La metodología desarrollada para la funcionalización covalente el buckypaper con nylon 6 mediante el método de funcionalización en fase de gas, fue capaz de realizar la modificación del buckypaper a través de todo el material donde resulto ser homogénea y eficiente.
- La obtención del material híbrido fue confirmado por espectroscopia infrarroja, en donde se observaron las señales características del Nylon, mientras que la espectroscopia Raman mostro que la estructura de los nanotubos no sufrió daño durante el proceso de preparación del material híbrido buckypaper + Nylon, los espectros normalizado mostraron un ligero aumento de la banda D debido a la formación de enlaces covalentes.
- La funcionalización en fase de gas produjo cambios morfológicos en el interior y la superficie del buckypaper, los cuales fueron evidenciados por SEM y AFM. En ellos se observó que la estructura de los nanotubos de carbono se va perdiendo gradualmente conforme se incrementa el contenido de Nylon, hasta perderse casi por completo para la muestra con mayor contenido de Nylon. Estos cambios fueron observados para ambas caras del buckypaper.

- Las propiedades del buckypaper pueden ser moduladas dependiendo del contenido de Nylon, lo cual abre un amplio rango de aplicaciones para el material desarrollado, por ejemplo, material con menor contenido de Nylon el cual mantiene las propiedades eléctricas del buckypaper, y es mecánicamente más estable, lo cual fue confirmado en la prueba de solubilidad, por lo que se podría utilizar para el desarrollo de biosensores ya que la presencia del nylon hace al material biocompatible. Para el material con mayor contenido de nylon, las propiedades mecánicas mejoraron siendo casi un orden de magnitud que la reportada para el nylon en bulto. Este material es ligero y se puede considerar material de refuerzo.

## Bibliografía

1. Guillermo Aguilar Sahagún. Salvador Cruz Jiménez y Jorge Flores Valdés. Fondo de cultura económica, s. a. de c. v. Primera reimpresión 1995. Una ojeada a la materia Edición (La Ciencia desde México).
2. Guillermo Aguilar Sahagún. La Ciencia para todos 1997 Fondo de cultura económica, S. A. DE C. V.
3. Guillermo Aguilar Sahagún. El hombre y los materiales 1ª. Edición (La ciencia desde México), 1988 Fondo de cultura económica, S. A. de C. V
4. Mehra, J. «Richard Phillips Feynman. 11 May 1918 - 15 February 1988». *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* 97-128.
5. Crandall, B.C. y Lewis, J. (1992). *Nanotechnology: research and perspectives*. Boston, MA: Massachusetts Institute of Technology.
6. M. Stöcker, *Studies in Surface Science and Catalysis* 1994, 85, 429.
7. G. Engelhart, *Studies in Surface Science and Catalysis* 1991, 58, 285; b) A. D. H. Clague, N. C. M. Alma, Eds. J. Wiley Sons 1989.
8. C. A. Fyfe, Y. Feng, G. T. Kokotailo, H. Grondey, H. Gies, Bruker Report 1993, 139, 29; b) W. S. Veeman, A. P. M. Kentgens, R. Janssen, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1987, 327, 63.
9. M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Chemical Communications* 1996, 2365.
10. J. Datka, W. Kolidziejewski, J. Klinowski, B. Sulikowski, *Catalysis Letters* 1993, 19, 159
11. Gasque, L. (2001) Elementos con múltiples personalidades ¿Cómo ves? *Revista de divulgación científica de la UNAM*, (31), 28
12. Adrian P. Sttan, *Electronic structure of materials*, Oxford university press, 1993
13. R.E. Peirls, *quantum theory of solids*, oxford University Press, 1995
14. John E. McMurry, *organic Chemistry*, 8<sup>th</sup> Ed., Brooks/Cole Cengage Learning, 2012.
15. William B. Jensen, The Origin of the Term Allotrope, *journal of Chemical Education* 2006, 83 (6), 838, DOI: 10.1021/ed083p838.
16. Lavoisier (1772), *Frist memoir on the destruction of diamond by fire*, *History of the Royal Academy of Sciences. With the Memoirs of Mathematics and Physics*, part 2, 564-591
17. J.D. Bernal, The Structure of Grfite, *Proc. R. Soc. Lond. A* 1924 106 749-773; Published 1 Dcember 1924, DOI: 10.1098/rspa.1924.0101

18. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., Science of fullerenes and carbon nanotubes, San Diego Academic press, 1996.
19. Binette (2005) Nanodiamond Dust and the Far-Ultraviolet Quasar Break, *ApJ*, 631, 661-677
20. Dubrovinskaia, Natalia; Dub, Sergey; Dubrovinsky, Leonid (2006). «Superior Wear Resistance of Aggregated Diamond Nanorods». *Nano Letters* 6: 824
21. *The Most Beautiful Molecule: The Discovery of the Buckyball* by Hugh Aldersey-Williams (John Wiley & Sons, 1995)
22. NASA, 2010. Spitzer: studying the universe in infrared. [http://www.nasa.gov/mission\\_pages/spitzer/news/spitzer20100722.html](http://www.nasa.gov/mission_pages/spitzer/news/spitzer20100722.html)
23. Murray Tortarolo, G. y Murray Prisant, G. (julio 2012). Grafeno: ¿La siguiente revolución tecnológica? ¿Cómo ves? *Revista de Divulgación de la Ciencia de la Universidad Nacional*. Año 14, no. 164, pp. 22-25. ISSN 1870-3186
24. Mihnev, Momchil T.; Tolsma, John R.; Divin, Charles J.; Sun, Dong; Asgari, Reza; Polini, Marco; Berger, Claire; de Heer, Walt A. *et al.* (24 de septiembre de 2015). «Electronic cooling via interlayer Coulomb coupling in multilayer epitaxial graphene». *Nature Communications* 6: 8105. doi:10.1038/ncomms9105. PMC 4598362. PMID 26399955. Consultado el 15 de octubre de 2016.
25. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1), 5-25.
26. Joselevich, E., Dai, H., Liu, J., Hata, K., Windle, A. H. (2008). Carbon Nanotube Synthesis and Organization en Jorio. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus M. S. Carbon Nanotubes Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, Topics in Applied Physics., (pp. 101-164).
27. Martínez-Hernández, A. L., Velasco-Santos, C., Castaño, V. M. (2010). Carbon nanotubes composites: Processing, grafting and mechanical and thermal properties. *Current Nanoscience*, 6(1), 12-39.
28. Marac Monthieux, Vladimir L Kuznetsov, Who should be give the credic for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon* 44(9), 1621-1623, August 2006. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.03.019.
29. S. Iijima. *Nature* (London), 354,56 (1991)
30. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avourios (Eds.): Carbon Nanotubes, Topics in applied physics, 80, 1-9. Springer - Verlag Berlin Heidelberg (2001).
31. Huhtala, M.; Kuronen, A.; Kaski, K. (2002). «Carbon nanotube structures: Molecular dynamics simulation at realistic limit»

32. Balaji Sitharaman., Lalwani, Gaurav, Andrea Trinward Kwaczala, Shruti Kanakia, Sunny C. Patel, Stefan Judex (2013). «Fabrication and characterization of three-dimensional macroscopic all-carbon scaffolds.». *Carbon* 53: 90-100.
33. Bassioui, E. V et al. interaction of Oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic Amines j. Phys.chem.B 106, 1588-1597 (2002)
34. Bassioui, et al. green derivatization of carbon nanotubes with Nylon 6 and L-alanine. First published as an Advance Article on the web 25th September 2006 DOI: 10.1039/b611562
35. Bassioui, et al. Nanohybrids of Nylon 6 with Multi-Walled Carbon Nanotubes: Solvent-Free Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam Under Variable Experimental Conditions. Copyright 2008 American Scientific Publishers All rights reserved Printed in the United States of America
36. Edgar Abarca Morales. Síntesis, funcionalización y caracterización del papel de nanotubos de carbono (buckypaper). (2016)
37. Luis Armando Pérez Rey. Obtención de papel de Oxido de grafeno pristine y funcionalizado. Diseño e implementación de un Sistema para estudio de conductividad eléctrica de nanomateriales de carbono en forma de papel. (2016)
38. COLBERT Daniel T. Smalley Richard E. Past, Present and Future of Fullerene Nanotubes: Buckytubes. Carbon Nanotechnologies, Inc., 16200 Park Row, Houston, TX. (2002) 1 – 8.
39. ALCCA Quispe Fernando. estructura y síntesis de nanotubos de carbono. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima 2005
40. CAPAZ, Rodrigo B., Física de Fullerenos y Nanotubos de carbono, cap.7 (2000).
41. Odom, T. W. Huang, J. I., Kim, P and Lieber, C, M. Atomic structure and electronic properties of single and multi walled carbon Nanotubes. Nature 391,62-64 (2002)
42. Alberto Cortijo Fernández, “Propiedades físicas de grafeno en presencia de desorden topológico”, Leganés, Madrid, 2007.
43. Physical properties of sea water, kaye and laby tables of physical and chemical constants, national physical laboratory, copyring 2015
44. Elastic properties and Young modulus for some materials, the engineering toolbox, retrieve 2012-01-16
45. in het Panhuis M, Salvador-Morales C, Franklin E, Chambers G, Fonseca A, Nagy JB (2003). "Characterization of an Interaction between Functionalized Carbon Nanotubes and an Enzyme". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **3** (3): 209–13. doi:10.1166/jnn.2003.187. PMID 1450340

46. Harris, p. (2010, April 20). Carbon Nanotubes. Retrieved from 31TUhttp://www.personal.rdg.ac.uk/~scsh aris/tubes.htmU
47. Seetharamappa, J., Yellapa, S., D'Souza, F., "Carbon Nanotubes: Next Generation of Electronic Materials", The Electrochemical Society Interface, 15(2), 23-26,(2006).
48. Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K., Dai, H. X, "Thermal Conductance of an Individual SingleWall Carbon Nanotube above Room Temperature", Nano Letters, (2006)
49. Sears, K dumme, L; schutz, j; she, M Huynh,c: Hawkins, S: ducke, M: Gray. S. developments in carbón nanotube membranes for wáter purification and gas separaqtion. Materials 2010, 3,127-149.
50. Jianwei Zhang, dazhy jiang, huag-xing peng. Structure mechanical and condcutive propieties, microporus and mesoporus materials, volumen 184,15 january 2014, pages 127-133
51. Qiang wu, wei zhu, Chuck Zhang, zhiyoung liang, Ben Wang, study of fire retardan behavior of carbón Nanotubes membranes and carbón naofibre paper in carbón fiber reinforce epoxy composites, carbón, volumen 48, issue 6. May 2010, pages 1799-1806
52. J Frasey, A.I Minett, O jaschinsky, G.S Duesberg, S Roth, Carbon Nanotubes acting like actuators, carbón, volumen 40, issue 10, aungus 2002, pages 1799-1806, ISSN.
53. Laith Hussein, Gerald Urban and Michel Kruger, fabrication and characteritaton of buckypaper-besed nanoestructured electrodes as a novel material for biofuel cell aplications, Phys. Chem. Phys., 2011,13.
54. Do QH, Zhen C, Zhang C, Wagn B, Zheng j. supercritical fluid depositium of vanaduim oxide on multi Wall carbón nanotube buckypaper for supercapasitor electrode aplication, nanotechnology.2011. sep 7.
55. Elena V. Basiuk<sup>1</sup> and Vladimir A. Basiuk. Green Chemistry of Carbon Nanomaterials. Copyright © 2014 American Scientific Publishers All rights reserved Printed in the United States of America
56. In-Yup Jeon<sup>1</sup>, Dong Wook Chang<sup>2</sup>, Nanjundan Ashok Kumar<sup>1</sup> and Jong-Beom Baek. Functionalization of Carbon Nanotubes. Interdisciplinary School of Green Energy/Institute of Advanced Materials & Devices, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan, <sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, <sup>1</sup>South Korea <sup>2</sup>USA
57. Lin, T., Bajpai, V., Ji, T and Dai, L. chemistry of carbón naotubes. Auste j. chem. 56,635-651 (2003)
58. Torre, G. D. La, Blau, W. and torres, T. A survey on the funtionalization of single-walled Nanotubes. The chemical attachment of phothalocyanine moleies. Nanotechnology.

59. Elena V. Basiuk<sup>1</sup> and Vladimir A. Basiuk. Green Chemistry of Carbon Nanomaterials. Copyright 2014 American Scientific Publishers All rights reserved Printed in the United States of America
60. Zhao, J. H. , Liu, S. L., Yu, S. Z., Chen, G., Juay, Y. K. (2008). Effects of process conditions on properties of polymer nanocomposites. SIMTech technical reports, 9(1), 1-6.
61. Bernasconi, A., Rossin, D., Armani, C. (2007). Analysis of the effect of mechanical recycling upon tensile strength of a short glass fibre reinforced polyamide 6,6. Engineering Fracture Mechanics, 74(4), 627-641
62. Konishi, Y., Cakmak, M. (2005). Structural hierarchy developed in injection molding of nylon 6/clay/carbon black nanocomposites. Polymer, 46(13), 4811-4826
63. Murthy, N. S., Wang, Z. G., Hsiao, B. S. (1999). Interactions between crystalline and amorphous domains in semicrystalline polymers: Small-angle X-ray scattering studies of the Brill transition in nylon 6,6. Macromolecules, 32(17), 5594-5599.
64. Zdenko Spitalskya, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. FORTH/ICE-HT, Stadiou Str., 265 04 Rion Patras, Greece b Department of Materials Science, University of Patras, 265 04 Rio Patras, Greece. Received 8 January 2009 Received in revised form 9 September 2009 Accepted 15 September 2009 Available online 25 September 2009
65. Jones, N. A., Atkins, E. D. T., Hill, M. J. (2000). Investigation of solution-grown, chainfolded lamellar crystals of the even-even nylons: 6 6, 8 6, 8 8, 10 6, 10 8, 10 10, 12 6, 12 8, 12 10, and 12 12. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 38(9), 1209-1221
66. [http://www.ides.com/generics/Nylon/Nylon\\_applications.htm](http://www.ides.com/generics/Nylon/Nylon_applications.htm)
67. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/nylon>
68. T. Belin, F. Epron. Laboratorio de catalysie en chimis organique- LACCO UMR6503. Characteritation methods of carbón Nanotubes: a review.2005. pagas 112-115.
69. José Luis Pérez, Rogelio Murillo y Raúl Gómez. Espectroscopias infrarroja y Raman.2010
70. A Jorio 1,6, M A Pimenta 1,AGSouza Filho2, R Saito 3, GDresselhaus4 and M S Dresselhaus5 1 Departamento de F´ısica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 30123-970, Brazil. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering
71. S. Costa<sup>1</sup>, E. Borowiak-Palen<sup>\*1</sup>, M. Kruszyńska<sup>1</sup>, A. Bachmatiuk<sup>1</sup>, R J. Kaleńczuk<sup>1</sup>. Characterization of Carbon Nanotubes by Raman

- spectroscopy, Centre of Knowledge Based Nanomaterials and Technologies, Institute of Chemical and Environment Engineering, Szczecin University of Technology, Poland.
72. L. Bokobza\*, J. Zhang. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. Université Pierre et Marie Curie-Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles –Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 7615, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France, Received 9 December 2011; accepted in revised form 9 February 2012
  73. Theory of Infrared Absorption and Raman Spectroscopy.
  74. Joseph I. Goldstein. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists. First Printing-November 1981 Second Printing - April 1984
  75. Ludwig Reimer. Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis
  76. Debbie J Stokes. Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). This edition first published 2008 □ 2008 John Wiley & Sons Ltd.
  77. Wenjie Mai. Fundamental Theory of Atomic Force Microscopy. 2009
  78. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. (1986). "Atomic-Force Microscope". *Physical Review Letters*. 56: 930–933.
  79. Coats, A. W.; Redfern, J. P. (1963). "Thermogravimetric Analysis: A Review". *Analyst*. **88** (1053):906924. Bibcode:1963Ana.88..906C. doi:10.1039/AN9638800906