



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

**ESTUDIO DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE  
MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN NANODIAMANTE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS FÍSICAS

P R E S E N T A:

**ADRIANA SANTAMARÍA BONFIL**

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA



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.



Dedicatorias.

# Agradecimientos.

---

A mi tutora, la Dra. Elena Golovataya, por la confianza, el apoyo y el tiempo brindado para el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Edgar Álvarez, por su apoyo en el estudio de las propiedades eléctricas y enriquecimiento de la discusión.

Al M. Juan Rizo y al Dr. Víctor Meza por la ayuda proporcionada en los experimentos de funcionalización. Al Dr. Flavio Contreras, por su apoyo con las imágenes de AFM.

A los miembros del comité tutor Dr. Vladimir Bassiouk y Dr. Stephen Muhl.

A *CONACyT* por el apoyo económico que brindo durante el periodo de la maestría así como por el financiamiento a través del proyecto 127299.

A la *DGAPA* por el apoyo a través del proyecto IN100112 y al *Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal* por su apoyo mediante el proyecto ICYTDF 333/2009.

# Resumen

---

El estudio de las nano-estructuras de carbono, entre los cuales se encuentran los fulerenos, nanotubos y nanodiamante, ha sido de creciente interés en las últimas décadas debido a las posibles aplicaciones que pueden tener cuando se encuentran en su estado prístino o cuando son enlazados con otras moléculas formando compuestos híbridos, de manera que conservan ciertas propiedades y adquieren otras nuevas características incrementando así el número de aplicaciones que pueden tener. La funcionalización de estas nano-estructuras consiste en hacer uso de los grupos funcionales que se encuentran en su superficie y también en otras moléculas, para enlazarlas.

El nanodiamante (ND) es una estructura de carbono con hibridación  $sp^3$  del tamaño de unos cuantos nanómetros ( $<10\text{ nm}$ ) que tiene la estructura cúbica cristalina del diamante, formando una especie de núcleo cuasi esférico, el cual se encuentra rodeado por carbono grafitico (de hibridación  $sp^2$ ) y grupos funcionales, producto de la síntesis por detonación de explosivos para la obtención del ND. Estos grupos funcionales promueven la funcionalización del ND con el beneficio de que la estructura tipo diamante conserva sus propiedades.

Existen diversas técnicas para la funcionalización del ND. En particular, en este trabajo se exploran las técnicas de funcionalización “en fase de gas” y “por fusión”, las cuales toman ventaja del grupo carboxilo, que se encuentra en la superficie del ND prístino, para ser reaccionados con moléculas de aminas. En la funcionalización en fase de gas el ND es reaccionado con los vapores de moléculas aminas de diferente estructura: 1,5-diaminonaftaleno (1,5DAN), una amina aromática, y 1,12-diaminododecaeno (1,12DD), amina alifática. La funcionalización por fusión se aplica a las aminas poliméricas: polietilenglicol diamina (PEGDA) y polietilenimina (PEI), las cuales no son volátiles, por lo que se modifica la técnica de fase de gas, usando el mismo principio de activación térmica y la reacción se lleva a cabo estando el ND inmerso en el polímero fundido, en lugar de estar en contacto con vapores.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por pruebas de solubilidad/dispersabilidad, espectroscopia infrarroja (IR) y microscopia de fuerza atómica (AFM); se estudió su estabilidad térmica en vacío y en aire por espectroscopia de masas por desorción térmica programada (TPD/MS) y análisis termogravimétrico (TGA), respectivamente. Se estudiaron de forma cualitativa las propiedades eléctricas aplicando un campo eléctrico a pastillas hechas con los materiales sintetizados; se investigó la influencia de la presión en la conductividad eléctrica.

La transformación de los grupos carboxílicos a grupos amida en la superficie del ND fue detectada en los espectros IR de las muestras como consecuencia del tratamiento de funcionalización. En las imágenes de AFM se observaron cambios en la morfología de los agregados primarios y secundarios del ND. En el análisis termogravimétrico se encontró que la muestra de ND-PEI tiene el mayor contenido de material orgánico (18%), seguido por ND-1,12DD para el cual se encontró una contribución de diamina covalentemente enlazada correspondiente al 10%. Los espectros de masas y curvas de termodesorción obtenidos en vacío con TPD sugieren que los fragmentos de descomposición de las aminas ocurren favorablemente en los extremos no enlazados al ND. Las medidas de densidad de corriente vs. Campo eléctrico, a presión ambiente y con aumento de presión, muestran un incremento de conductividad para ND-DAN a comparación del caso prístino; para las ND-1,12DD, ND-PEI y ND-PEGDA se observó un decremento en la conductividad.

El trabajo se divide en 5 capítulos. En el primero se proporciona una introducción al tema, se plantean los objetivos de este trabajo y así como su justificación. En el segundo capítulo se presenta una revisión de los antecedentes del ND: su síntesis, propiedades, algunas técnicas de funcionalización que han sido reportadas y sus aplicaciones. En el capítulo tercero se exponen las técnicas empleadas en este trabajo. El cuarto capítulo presenta los resultados obtenidos y su discusión. El capítulo 5 contiene las conclusiones de este trabajo de tesis y las perspectivas de trabajo futuro.

# Abstract

---

The study of carbon nanostructures, among which are fullerenes, carbon nanotubes and nanodiamonds, has been of crescent interest in the last few decades due to the possible applications that can be given to them, in their pristine state, or when they're bonded to other molecules forming hybrid compounds, so that certain properties are conserved and some other new characteristics are acquired, increasing the number of applications they can have. The functionalization of these nanostructures consists on the use of theirs surface functional groups and functional groups of other molecules.

The nanodiamond (ND) is a  $sp^3$  carbon structure of a few nanometers ( $<10\text{ nm}$ ) of size that has the diamond crystal cubic structure, forming a quasi-spherical core which is surrounded by graphitic carbon ( $sp^2$  hybridization) and some functional groups, product of the ND synthesis by detonation of explosives. These functional groups promote the functionalization of the ND with the benefit that the diamond cubic structure conserves its properties.

There exist diverse techniques for the ND functionalization. In particular, this work explores the "gas-phase" and "by melt" functionalization techniques, which takes advantage of the carboxyl group in the ND surface to react with the amine molecules. In the gas-phase functionalization the ND reacts with the vapors of amines molecules of different structures: 1,5-diaminonaphthalene (1,5DAN) an aromatic amine, and 1,12-dodecanediamine, an aliphatic amine. The functionalization by melt is applied to the polymeric amines: polyethylene glycol diamine (PEGDA) and polyethylenimine (PEI), which are non-volatile so the gas-phase technique is modified, making use of the same principle of thermic activation and by performing the reaction in polymer melt, instead of being in contact with gases.

The obtained materials were characterized by solubility/dispersibility test, infrared spectroscopy (IR), and atomic force microscopy (AFM); their thermic stability in vacuum and air was studied by thermodesorption mass spectrometry (TPD) and thermogravimetric analysis, respectively. The electric properties were qualitatively studied by applying an



electric field to pellets made of the synthesized materials; the influence of pressure on the electric conductivity was investigated as well.

The transformation of carboxylic groups of the ND surface into the corresponding amide derivatives was observed by means of infrared spectroscopy. The changes in morphology of primary and secondary ND aggregates were characterized by atomic force microscopy. TGA found the highest organic content of about 18% for ND-PEI, followed by ND-DAD, for which the contribution of covalently bonded diamine was estimated to be of ca. 10%. The presence of organic functionalizing groups changes TPD-MS characteristics of ND (both mass spectra and thermodesorption curves).

The current vs. voltage measurements under atmospheric pressure found an increased conductivity for ND-1,5DAN, as compared to that of pristine ND, whereas for ND-1,12DD, ND-PEGDA and ND-PEI a dramatic decrease in conductivity due to functionalization was observed.

The present work is divided into 5 chapters. The first one provides an introduction, sets out the objectives and its justifications. The second chapter presents a review on the background of ND: its synthesis, properties, some other reported functionalization techniques and its applications. The fourth chapter presents the obtained results and discussion. The chapter 5 contains the conclusions of this investigation thesis and the future perspectives.

# Índice

---

1. Introducción.....	10
2. Antecedentes.....	13
2.1. Carbono: estructura y tipos de enlace.....	13
2.2. Nanodiamante (ND).....	16
2.2.1. Síntesis por detonación de explosivos.....	17
2.2.2. Propiedades.....	18
2.3. Funcionalización del ND.....	20
2.4. Aplicaciones.....	21
3. Funcionalización y métodos de caracterización.....	23
3.1. Funcionalización con aminas.....	23
3.2. Prueba de solubilidad/dispersabilidad.....	27
3.3. Caracterización por espectroscopia infrarroja (IR).....	28
3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	29
3.5. Estudio de propiedades térmicas.....	32
3.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	32
3.5.2. Análisis de desorción por temperatura programada (TPD).....	34
3.6. Propiedades eléctricas.....	37
4. Resultados y discusión.....	40
4.1. Prueba de solubilidad.....	40
4.2. Espectroscopia IR.....	41
4.3. Imágenes topográficas por AFM.....	47
4.4. Propiedades térmicas.....	49
4.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	50
4.4.2. Análisis de desorción por temperatura programada (TPD).....	54
4.5. Propiedades eléctricas.....	59
4.5.1. A condiciones de laboratorio.....	61
4.5.2. Bajo la influencia de presión.....	63
5. Conclusiones.....	70
6. Referencias.....	73

# Capítulo 1

## Introducción

---

El estudio de la relación entre la estructura de la materia y sus propiedades son necesarios para el diseño de aplicaciones y el desarrollo de nuevas tecnologías. En la actualidad, existen las herramientas para el estudio de la materia a escalas muy pequeñas, las nuevas técnicas de microscopia electrónica, permiten observar las estructuras atómicas que componen a la materia, el incremento en la capacidad de cómputo ha permitido el estudio de los efectos cuánticos de la interacción entre átomos y moléculas para el desarrollo de modelos atómicos y moleculares complejos. Todos estos avances tecnológicos, han impulsado la manipulación de la materia a escalas nanométricas para el desarrollo de tecnologías que aprovechen las nuevas propiedades encontradas.

La síntesis de nuevos materiales con base en nano-estructuras de carbono mediante la funcionalización con otras moléculas, es un área de estudio de gran interés. En particular el nanodiamante (ND) tiene la característica, a diferencia de otras nanopartículas, de que muchos grupos funcionales diferentes pueden ser enlazados a su superficie sin comprometer o cambiar las propiedades del núcleo (la estructura de diamante) [1], por lo tanto, el ND provee numerosas opciones para la modificación de su superficie.

Las técnicas de funcionalización conocidas para este material, buscan que exista un solo grupo funcional en la superficie para tener mayor control sobre su modificación. Para lograr esto se emplean tratamientos químicos como la hidrogenación, la hidroxilación, la halogenación, fluoración, oxidación, entre otros [2, 3, 4, 5, 6]. Así, es de gran interés desarrollar un método de funcionalización efectivo, no destructivo con el medio ambiente y bien caracterizado, para el desarrollo de aplicaciones, por ejemplo biológicas y biomédicas. La funcionalización *en fase de gas*, es una técnica de implementación simple que usa la activación térmica en lugar de química; tiene la ventaja de que no necesita de disolventes ya que la temperatura además de evaporar la amina y favorecer la funcionalización, permite la remoción del exceso de la amina no reaccionada y así evitar la adsorción física. Esta técnica ha sido reportada para la funcionalización de fulereno  $C_{60}$  y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), por

“single-walled carbon nanotubes”) y múltiple (MWCNT, por “multi-walled carbon nanotubes”) [7, 8, 9].

En el caso de las aminas poliméricas, la funcionalización en fase de gas, no puede llevarse a cabo, puesto que antes de que estos polímeros puedan alcanzar la temperatura suficiente para evaporarse, comienza su descomposición térmica; sin embargo, su punto de fusión es alcanzado sin sufrir daño alguno. Dado este hecho, la funcionalización en fase de vapor debe ser modificada para realizar la funcionalización *por fusión* en el polímero derretido. En [10] se reporta la funcionalización de MWCNT con aminas poliméricas empleando una técnica basada en la de fase de vapor y en el calentamiento directo de los nanotubos en el polímero derretido.

Cuando se tienen moléculas diaminas, es posible el entrelazamiento de partículas, es decir, el enlace entre dos partículas de ND mediante una molécula que contiene dos terminaciones amina. El entrelazamiento, también tiene como consecuencia cambios en las propiedades de las partículas enlazadas. Se ha reportado [11] el entrecruzamiento de moléculas de fullereno C<sub>60</sub> en una película delgada, mediante la octanodiamina y se encontró un aumento en su estabilidad, así como una disminución en la conductividad, a comparación del caso prístino.

En el presente trabajo, se estudia la funcionalización de nanodiamante en fase de gas con aminas volátiles 1,12-Diaminododecaeno (1,12DD) y 1,5-Diaminonaftaleno (1,5DAN) con la intención de analizar, las repercusiones que podría tener un enlazamiento de tipo alifático y aromático. Se estudia también, el tratamiento de funcionalización del ND en los polímeros derretidos Polietilenglicol diamina (PEGDA) y Polietilenimina (PEI) ramificado.

El interés en el estudio de la funcionalización con las aminas 1,12DD y 1,5DAN se debe al posible entrecruzamiento que se puede dar al funcionalizar el ND, pues ambas moléculas, tienen terminación del grupo amino en sus extremos en el caso de la molécula lineal 1,12DD y para 1,5DAN en las carbonos con posiciones 1 y 5. Del mismo modo sucede para las moléculas poliméricas PEGDA y PEI; la primera, es una cadena larga lineal con el grupo amino en sus extremos, y la segunda un polímero ramificado con varias terminaciones del grupo amino; el interés en estas moléculas radica también en sus posibles aplicaciones biológicas como se ha reportado en [12] y [13].

Para conocer el grado de funcionalización, es necesario caracterizar los productos sintetizados y sondear la estructura interna, de modo que se puedan comparar los cambios ocurridos en sus propiedades mecánicas, ópticas, térmicas, electromagnéticas, entre otras, respecto al caso prístino. Existen diversas técnicas de caracterización usados para el estudio

de las propiedades de los materiales. Las técnicas espectroscópicas incluyen por ejemplo a la infrarroja (IR), Raman. Por otro lado, para el estudio de la morfología del material se recurre a instrumentos como el microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés); adicionalmente difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés), resonancia de espín electrónico (ESR, por sus siglas en inglés), entre otras la resultan de gran utilidad para el estudio de la morfología. Las propiedades térmicas se estudian por ejemplo mediante la espectroscopia de masa por termodesorción programada (TPD/MS, por sus siglas en inglés) y análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés). En este trabajo los materiales obtenidos a partir de los métodos de funcionalización en fase de gas y fusión se estudian a través de pruebas de solubilidad en agua e isopropanol, espectroscopia IR, AFM; su estabilidad térmica se estudia con las técnicas TPD/MS y TGA.

Las propiedades electromagnéticas del ND aún no están bien estudiadas y caracterizadas, esto se debe a que los diversos grupos funcionales en su superficie, tienen una gran influencia en estas propiedades. Incluso, en el diamante en bruto, del cual se sabe que es un buen aislante eléctrico, la superficie puede exhibir fuertes diferencias en sus propiedades eléctricas dependiendo de la naturaleza química de los grupos terminales. Por ejemplo, las superficies hidrogenadas exhiben mayor conducción, mientras que para terminación con oxígeno, la conducción eléctrica disminuye [14, 15]. En este estudio nos interesa conocer los cambios inducidos por el tratamiento de funcionalización en la conducción eléctrica; por esta razón, se hace un análisis cualitativo de las propiedades eléctricas de los materiales, mediante el estudio de la densidad de corriente eléctrica como función del voltaje aplicado a pastillas hechas con el material obtenido. Por otra parte, la banda prohibida de los materiales, además de depender de su estructura electrónica y de la temperatura, también puede depender de la presión a la cual estén sometidos, de modo que también se hace un análisis cualitativo de la influencia de la presión en la conductividad eléctrica. Ya que los diferentes grupos funcionales en la superficie implican diferentes distribuciones electrónicas, la movilidad de los electrones, se verá alterada al funcionalizar el ND. Además, cuando existe una separación intermolecular grande, el traslape de los orbitales es pequeño por lo que la movilidad de los portadores de carga también lo será, y viceversa, por lo que un aumento en la presión del material supondría un aumento en la movilidad de los electrones en el material.

# Capítulo 2

## Antecedentes

---

El estudio del carbono es, en general, de gran interés debido a su alta presencia en la materia orgánica y también, por ser un elemento que presenta diferentes características estructurales, dependiendo de las condiciones ambientales (presión y temperatura) en que se encuentre. Sin embargo, es de particular interés, debido a que se han encontrado estructuras alotrópicas nanométricas que tienen nuevas potenciales aplicaciones como es el desarrollo de materiales híbridos con estas nano-estructuras. El nanodiamante, tiene la particularidad de que contiene muchos grupos funcionales en su superficie, que pueden ser aprovechados para el diseño de nuevos materiales mediante su enlace con otras moléculas.

El presente capítulo contiene una revisión rápida de las propiedades del carbono, los antecedentes de la síntesis del nanodiamante y sus propiedades.

### 2.1. Carbono: estructura y tipos de enlace

El carbono, es un elemento importante en la naturaleza, que está contenido en toda la materia orgánica. Es uno de los elementos más versátiles, interesantes y útiles en química orgánica. Su número atómico es el 6 y su configuración electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^2$  por lo que dos de sus electrones se encuentran enlazados fuertemente con el núcleo y los otros 4 son de valencia. Los orbitales de los electrones  $2s^2$  y  $2p^2$  se pueden combinar para formar los orbitales híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . Dependiendo del tipo de hibridación, los electrones se disponen en diferentes formas geométricas: con hibridación  $sp$  los átomos de carbono forman cadenas lineales, con  $sp^2$  la hibridación da lugar a estructuras planas, mientras que la hibridación  $sp^3$  resulta en estructuras tetraédricas. De acuerdo las condiciones de temperatura y presión, uno de los tipos de hibridación es favorecido ya que es más estable que los otros (fig. 2.1).

Dependiendo del tipo de hibridación los átomos de carbono tienen a formar diferentes estructuras que se conocen como alotropos. El carbono amorfo, el grafito y el diamante son

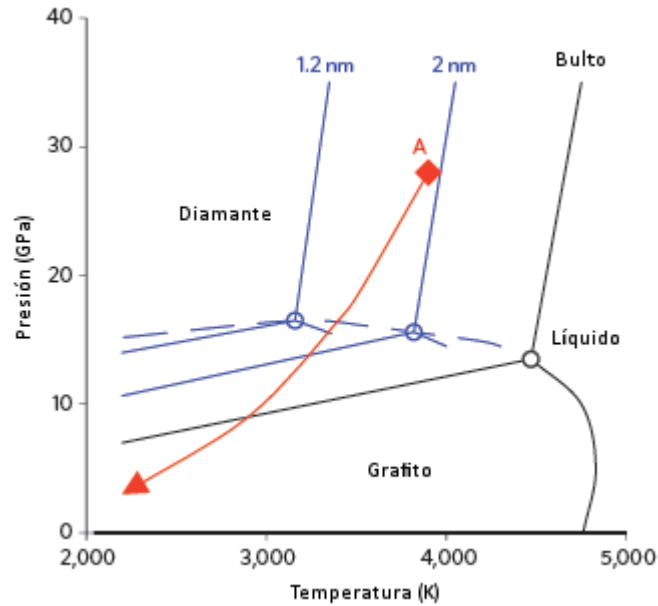


Figura 2.1. Diagrama fase del carbono [4]. Se ha encontrado que el carbono presenta diferente diagrama fase a escalas nanométricas. En la explosión para sintetizar el ND se alcanza el punto A, cayendo en la región donde el grafito es más estable, hasta llegar a condiciones normales de temperatura y presión.

los alótropos del material en bulto. En la década de 1980 se observaron otras formas alotrópicas pero del tamaño de unos cuantos nanómetros que son conocidos como fullerenos y nanotubos [16]. En la misma década, resurgió el interés en el estudio del diamante nanocrystalino (nanodiamante) sintetizado por detonación de explosivos y descubierto por primera vez en 1963 por científicos rusos, en un instituto de investigaciones en el desarrollo de armas nucleares [17]. Estas posibles modificaciones alotrópicas a escalas nanométricas hacen del carbono un tema de gran interés en la actualidad para la investigación en el desarrollo de aplicaciones y de nuevas tecnologías.

La hibridación  $sp^2$  del carbono resulta de la superposición del orbital  $2s$  con 2 de los orbitales  $2p$  (digamos  $2p_x$  y  $2p_y$ ), de tal manera que se tienen 3 orbitales híbridos formando enlaces  $\sigma$  en una orientación plana trigonal y un ángulo de enlace de  $120^\circ$ , dando lugar a una red hexagonal bidimensional. Estos planos se llaman grafenos. El otro electrón (orbital  $2p_z$ ) que no participa en la hibridación forma un enlace  $\pi$  con el orbital no hibridado de otro carbono, de esta manera, los enlaces  $\pi$  forman una nube electrónica deslocalizada por encima y por debajo de las hojas de grafeno. Esta característica hace del grafeno un buen conductor eléctrico que

cuando está perfectamente ordenado y prístino es un semiconductor de banda prohibida de 0 eV [16].

Los grafenos, se pueden enlazar entre sí, apilándose por fuerzas débiles de tipo van der Waals y forman el material conocido como grafito. Existen diferentes tipos de grafito dependiendo de cómo se acomoden las capas de grafeno, uno encima de otro, pero todos los tipos de grafito poseen una buena conducción eléctrica paralela a los planos (entre  $10^4$  y  $10^5 \Omega^{-1}cm^{-1}$ ) y una mala conducción entre planos  $0.33$  a  $200 \Omega^{-1}cm^{-1}$ .

El diamante, es la estructura que resulta de la hibridación  $sp^3$ . En este caso, los orbitales  $2s$  y  $2p$  se combinan para formar 4 orbitales híbridos con orientación geométrica tetraédrica, de tal modo que cada carbono, queda rodeado por otros 4 átomos de carbono, los cuales forman un tetraedro. La estructura cúbica cristalina del diamante es centrada en la caras ( $fcc$ , por sus siglas en inglés, con una constante de red de  $3.5768 \text{ \AA}$ ) con 8 átomos contenidos en la celda unitaria. El silicio (Si) y el germanio (Ge), ambos semiconductores, también exhiben este tipo de estructura.

Existen varios métodos para la síntesis de diamantes sintéticos. El primero de ellos fue presentado por primera vez en 1955 por la compañía General Electric, que logró la transformación del grafito mediante un proceso a muy alta temperatura y presión dentro de un prensa hidráulica. Otros métodos usados a escala industrial consisten en usar la presión producida por explosivos. También, se pueden producir películas de diamante sobre sustratos por depósito químico por vapor (CVD, por sus siglas en inglés) usando metano como la fuente de carbono.

De acuerdo al contenido de impurezas de nitrógeno (N) y boro (B) los diamantes se han clasificado de acuerdo a sus propiedades ópticas de absorción en 4 tipos **Ia**, **Ib**, **IIa** y **IIb**. Estas impurezas provocan cambios en la conductividad térmica y eléctrica. Los diamantes tipo **I** poseen un mayor contenido de N ( $5-3000$  ppm) que los tipo **II** ( $<5$  ppm). El N en el tipo **Ia** se encuentra en el cristal en sitios de la red y distribuido inhomogéneamente en pares, o con tres o cuatro N rodeando un sitio libre en la red; casi todos los diamante naturales pertenecen al tipo **Ia**. El tipo **Ib** contienen N pero la impureza se encuentra en sitios de la red y la mayoría de los diamantes sintéticos pertenecen a este tipo. Los que pertenecen al tipo **IIa** son los que exhiben mayor pureza y su banda prohibida es la mayor de todos los tipos. Por último, los diamantes de tipo **IIb** están naturalmente dopados con B y son semiconductores tipo-P. Los diamantes tipo **Ia**, **Ib** y **IIa** se consideran aislantes eléctricos con una banda prohibida de  $5.5$



$eV$  y una conductividad específica de  $8 \times 10^{-14} \Omega^{-1} cm^{-1}$  mientras que para el diamante tipo IIb es del orden de  $10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$ .

Otros alótopos son el llamado carbono amorfo y el carbino o carbono acetilénico lineal. La hibridación  $sp$  forma carbinos, que son cadenas lineales de átomos de carbono. Por otro lado, el carbono amorfo presenta una red altamente desordenada que contiene orbitales  $sp^2$  y  $sp^3$ , predominantemente; entre mayor sea el desordenamiento y la concentración de enlaces  $sp^3$ , más grande será la banda prohibida.

Los fulerenos, son nano-estructuras alotrópicas de carbono, que son parecidas al grafeno pero en lugar de estar compuestas solo por hexágonos también tienen pentágonos o heptágonos, lo que le proporciona curvatura pudiendo formar así estructuras como nanotubos y tipo esferas huecas como  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{80}$  y otros con más átomos.

El nanodiamante (ND) es otra nano-estructura del carbono que posee la estructura cúbica cristalina del diamante. Su tamaño nanoscópico le proporciona interesantes propiedades químicas debido al gran porcentaje de átomos de carbono en la superficie, por ejemplo, una partícula de ND esférica de  $4.3 \text{ nm}$  de diámetro consistirá de alrededor de 7200 átomos de carbono, de los cuales aproximadamente el 15% (alrededor de 1100) estarán localizados en la superficie [18]. Su descubrimiento estuvo motivado por los experimentos hechos para sintetizar el diamante, cuando en la década de 1960 fueron descubiertos en el hollín que resulta de detonación de explosivos.

## 2.2. Nanodiamante (ND).

Existen diversos métodos para la síntesis del ND. En 1962, los ND fueron obtenidos por compresión de grafito y carbono negro en contenedores de almacenamiento esféricos y cilíndricos. El principio básico del ND producido por detonación de explosivos, fue descubierto por los rusos Volkov y Danilenko en 1963 [17, 19]. En la década de 1980 se retomaron las investigaciones del nanodiamante obtenido por este método [20]. El estudio de este material también retomó el interés al ser encontrado en meteoritos y en partículas interestelares [21], ya que no se ha encontrado diamante en escalas nanométricas naturalmente en sustancias terrestres. Tanto en Rusia como en China se produce ND

industrialmente desde el año 1990 [17]. A continuación, se describen brevemente los métodos de síntesis y algunas propiedades de los productos que se obtienen.

### *2.2.1. Síntesis por detonación de explosivos.*

Hay dos métodos para sintetizar nanodiamante por la detonación de explosivos. El primero utiliza la onda de choque de la explosión para convertir grafito sintético en nanodiamante. El grafito, contenido en un cilindro metálico, es rodeado por explosivos de tal forma que al ser detonados, la onda de choque circular recorre el cilindro de un extremo a otro. La presión que la explosión transmite al grafito, induce la transición del carbono a diamante [20] formando partículas aproximadamente esféricas de 10 a 20 nm de diámetro. El segundo método se basa solo en la detonación de explosivos, obteniendo el nanodiamante del hollín resultante. La composición de los explosivos que se utilizan tiene balance de oxígeno negativo, de tal forma que el contenido de oxígeno es menor que el valor estequiométrico [22], por lo que el oxígeno proporcionado por las moléculas del explosivo será insuficiente para oxidar el carbono. El explosivo más eficiente para la producción del nanodiamante, es una mezcla de 40 % de TNT ( $C_7H_5O_6N_3$ ) y 60 % de hexógeno ( $C_3H_6O_6N_6$ ) en masa [1, 23]. Aunque el balance de oxígeno para el hexógeno es apenas negativo, posee gran energía para producir las altas presiones que son necesarias en la síntesis del nanodiamante. Aproximadamente, el 10 % del carbono disponible inicialmente, puede ser separado del hollín de la detonación, del cual, entre el 60 % y 80 % es recuperado como nanodiamante [24]. La presión lograda es de 20 a 30 *GPa* y se alcanzan temperaturas de 3000 a 5000 *K* [25]. Existen otras mezclas de explosivos como HMX-TNT (2:3), TATB-TNT (1:1), pero la cantidad de nanodiamante encontrado en el hollín es menor respecto a la mezcla TNT-hexógeno (2:3).

En el diagrama de fases del carbono (fig. 2.1) hay una región a altas temperaturas y presiones donde la hibridación  $sp^3$  es estable, entonces, el carbono que se libera durante la explosión puede unirse para formar pequeños grupos que darán lugar a los nanodiamantes. El tamaño de las partículas de nanodiamante, está relacionado con la duración de la explosión, el “crecimiento” se detiene cuando la presión cesa. Por otro lado, aunque se detiene la presión, la temperatura se mantiene alta y no disminuye rápidamente por lo que el carbono con hibridación  $sp^2$  se agregará en la superficie del nanodiamante (hibridación  $sp^3$ ) cubriéndolo ya que al mantenerse alta la temperatura esta fase del carbono es más estable [1, 20]. Generalmente, solo son fuerzas de Van der Waals, lo que conecta a las estructuras  $sp^2$  con el

“núcleo” del nanodiamante, por lo que se considera como una especie de cascarón. Para disminuir o prevenir la formación de esta “cáscara”, que se puede considerar como impureza del nanodiamante, se debe disminuir el tiempo de permanencia del hollín en esta condición de alta temperatura y baja presión, por lo que se requiere, el uso de refrigerantes tomando en consideración que, entre mayor sea su capacidad calorífica, menor será la formación de carbono  $sp^2$  en la superficie. En general se usan dos tipos de refrigerantes, los gaseosos para los cuales la síntesis se denomina “síntesis seca” y agua, la “síntesis húmeda” [26]. Los refrigerantes gaseosos que se usan son dióxido de carbono, argón, nitrógeno o hasta aire [22] y tienen la ventaja de no ser tan reactivos con la superficie de nanodiamante aunque su capacidad calorífica no es tan alta como la del agua, que por otro lado, reacciona fácilmente con los enlaces no saturados en la superficie del ND, causando su funcionalización.

El hollín resultante, también contiene impurezas como carbono amorfo o residuos de metal. Para removerlas, se lleva a cabo un proceso de purificación. Primero, se hace una separación física por tamizado. Las impurezas presentadas en el nanodiamante que son solubles en agua y las químicamente enlazadas a la superficie que son propensas a la ionización, pueden ser removidas por algún ácido oxidante, como ácido nítrico, sulfúrico o ácido perclórico, en un autoclave a presiones y temperaturas elevadas [22, 25, 27]. Se usa agua destilada para terminar con un pH neutro.

Al producir el ND, las partículas individuales se encuentran unidas por enlaces covalentes, para desaglomerar, se utilizan bolas de zirconia para moler en conjunto con cavitación por ultrasonido [1, 28]. Finalmente, el nanodiamante se presenta como un polvo de color gris claro.

### *2.2.2. Propiedades.*

La estructura cristalina y superficie del nanodiamante han sido caracterizadas por diversos métodos experimentales de espectroscopia y microscopía. Los estudios realizados utilizando el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) muestran que las partículas individuales de nanodiamante sintetizado por la detonación de TNT-Hexógeno (2:3), son aproximadamente esféricas y de diámetro entre 2 y 10 *nm*. Estas partículas individuales, como se menciona en la sección anterior, se aglomeran para minimizar la energía de superficie y forman agregados de 20 a 50 *nm*, los cuales se encuentran químicamente enlazados debido a los grupos funcionales que se existen en la superficie del

nanodiamante. Estos aglomerados forman a su vez otros más débilmente causados por adsorción y pueden llegar a ser del tamaño de micras [29]. Las partículas individuales consisten de un núcleo y una cáscara de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  que no cubre toda la superficie. Los grupos funcionales localizados en la superficie se encuentran en las partes no cubiertas del nanodiamante [30].

La estructura cristalina ha sido estudiada por métodos cristalográficos como difracción de rayos X (XRD). Estos estudios muestran que la red cristalina del nanodiamante es cúbica, con algunos defectos estructurales [26] como nitrógeno contenido en la red, aunque no necesariamente en las uniones de la celda unitaria, lo cual, ha sido igualmente confirmado por HRTEM. También, puede presentar estructura hexagonal cristalina o Lonsdaleíta [5].

En teoría deberían existir enlaces no saturados en la superficie, sin embargo estos enlaces son saturados por la grafitización parcial y la adhesión de grupos funcionales. Los grupos carbonilo, así como estructuras de éter y del grupo hidroxilo han sido bien detectados en la superficie por medio de espectroscopia de infrarrojo y Raman [30] (fig. 2.2). La funcionalización es inhomogénea y contribuye fuertemente a la aglomeración de los nanodiamantes individuales debido a la formación de enlaces de hidrógeno. Estos estudios muestran que la superficie está altamente oxigenada. El agua es muy fácilmente adsorbida ya que el grupo hidroxilo tiene una gran presencia en la superficie. Mayormente se encuentran los grupos carboxilos, lactonas, carbonilos y, en algunos casos, amidas y ésteres [1].

Las *propiedades químicas* del nanodiamante, están gobernadas por los grupos funcionales presentes en la superficie; además, se puede considerar como muy reactivo debido a la gran cantidad de defectos la misma, de este modo se incrementan los sitios potenciales para que los reactivos lo modifiquen químicamente al nanodiamante [2].

El nanodiamante, presenta una gran dureza, característica del carbono con hibridación  $sp^3$  la cual, sin embargo, es menor que la del diamante en bulto, ya que por su reducido tamaño y forma casi esférica, presenta una alta exposición de sus caras cristalográficas así como carbono  $sp^3$  amorfo de la superficie. No obstante, el núcleo de las partículas del nanodiamante conserva varios aspectos del diamante en bulto como la dureza, módulo de elasticidad, baja expansión térmica, resistencia al desgaste, etc. [31]

Las *propiedades eléctricas* del nanodiamante, aún no han sido totalmente caracterizadas [32] aunque se sugiere que tiene buenas propiedades dieléctricas. El carbono con hibridación  $sp^2$  que se encuentra en la superficie, tiene una gran influencia en las propiedades electrónicas

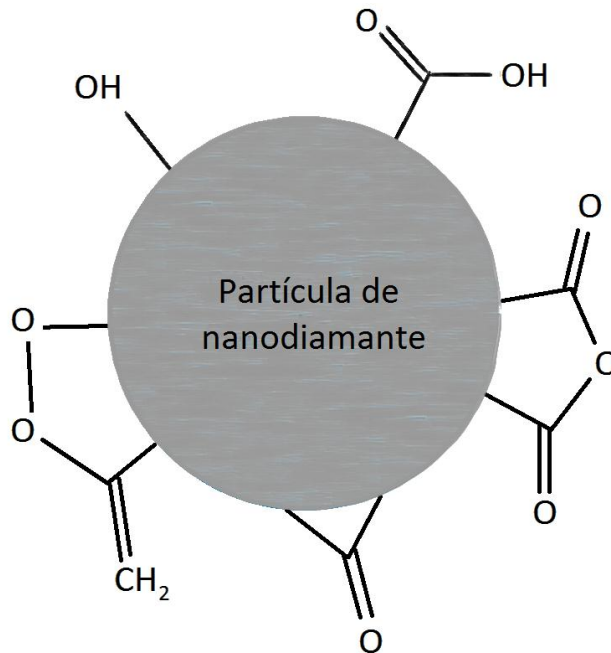


Figura 2.2. Algunos grupos funcionales que se encuentran en la superficie del nanodiamante como resultado de su producción con explosivos.

[33]. La conductividad del nanodiamante aumenta si aumenta la porción de carbono grafitico en la superficie y su magnitud tiene una dependencia importante del grado de grafitización debido a los orbitales  $\pi$  deslocalizados, producto de la hibridación  $sp^2$ . Los electrones no apareados en sitios no saturados, también juegan un papel importante, así como, las posibles impurezas o funcionalizaciones. Los defectos de este tipo pueden dar lugar a nuevos niveles de energía respecto a la banda prohibida del diamante en bulto [34].

### 2.3. Funcionalización del ND.

Se puede utilizar la gran área superficial del nanodiamante y su capacidad de enlace con diversos grupos funcionales, para funcionalizar su superficie y manipular de manera controlada el nuevo material. En la estructura del nanodiamante se tienen enlaces no saturados debido a la formación de enlaces  $\pi$ . Cuando los radicales residuales se encuentran rodeados de enlaces  $sp^2$  la funcionalización superficial es más difícil de lograr. Para mejorar la funcionalización, hay que remover estas "impurezas" que se encuentran en la superficie. En

este proceso de purificación, se aplican, por ejemplo, flúor, hidrógeno o ácidos minerales concentrados, los cuales remueven también impurezas metálicas y modifican la superficie, de tal forma que a su vez ayudan a realizar futuras funcionalizaciones con polímeros u otras moléculas orgánicas [2]. El proceso de purificación también se hace para promover que los nanodiamantes producidos sean homogéneos y reproducibles en cuanto a sus características fisicoquímicas.

La modificación de los grupos funcionales en la superficie, es de gran interés, debido al desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones mecánicas o biomédicas. La hidrogenación es el método más simple para el tratamiento de la superficie. La reacción se lleva a cabo a muy altas temperaturas con hidrógeno y como resultado el número de grupos alquilo en la superficie aumenta.

La halogenación constituye otra forma de funcionalización del nanodiamante. Usualmente los reactivos usados son flúor, cloro, e inclusive bromuro. En la reacción con el flúor (o cloro) los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  son “atacados” así como los grupos funcionales originales (por ejemplo los grupos hidroxilos son sustituidos por flúor).

Finalmente, el método de oxidación, que también es usado para la purificación, incluye ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico. El efecto oxidativo lleva a la conversión de los grupos metilo y carbonilo a grupos carboxilos, los cuales, representan buenos sitios de enlace para nuevas funcionalizaciones.

## 2.4. Aplicaciones.

Debido a sus interesantes propiedades, las aplicaciones del nanodiamante son amplias y continúan investigándose. Dependiendo de la dimensión de los aglomerados de los ND estos pueden ser usados como abrasivos o como lubricantes [69], por lo que puede tener aplicaciones en pastas de pulido, para producir un acabado preciso de las superficies, y lograr una reducción considerable de la rugosidad de la superficie, en comparación con el pulido convencional, por su tamaño nanométrico. Por otro lado, debajo de un tamaño de 100  $nm$ , su capacidad para reducir la fricción es dominante, esta característica puede ser aplicada en la formación de compósitos con menor coeficiente de fricción para reducir la abrasión de

mecanismos móviles, de tal forma que un mayor número de revoluciones podría ser llevado a cabo y en consecuencia, construir dispositivos más rápidos.

Una posible razón de esta mejora en las propiedades de los materiales puede ser el mayor grado de entrecruzamiento (*crosslinking*) y reticulación observada en los polímeros mezclados con nano-estructuras de carbono. Una correcta funcionalización del nanodiamante, puede llevar a propiedades más favorables de los materiales.

Otras propiedades del nanodiamante que son aplicables son su alta conductividad térmica, buena absorción del agua entre otras sustancias, baja toxicidad y relativa inercia química. De esta forma se puede usar como aditivo para refrigerantes, como medio secante, para extraer proteínas de un suero o remover impurezas. Es un material muy atractivo para aplicaciones biológicas [35] debido a que la superficie es ideal para el enlace covalente o no covalente de restos biológicos como proteínas, anticuerpos, enzimas, etc. Inclusive se puede preparar la superficie del ND para convertirla en vehículo de activos farmacéuticos. También es posible emplear la luminiscencia inherente de defectos en la red como en el propio diamante [36]. Dependiendo de la concentración, la composición de la superficie del ND, el tamaño de las partículas y el contenido de nitrógeno en los defectos de la red, puede ser empleado por ejemplo como filtro de rayos UV [37].

El interés en el estudio de los compósitos sintetizados son sus posibles aplicaciones en tecnología médica o electrónica ya que se ha mostrado que las superficies de nanodiamante sirven como plataformas para la administración de medicamentos pues son biocompatibles y tienen la capacidad de llevar una amplia gama de productos terapéuticos [12, 38]; también han reportado aplicaciones en componentes de aparatos optoelectrónicos [39], por mencionar algunos.

Debido a la inhomogeneidad y variabilidad en su calidad, el nanodiamante se emplea limitadamente en procesos de escala industrial, sin embargo, los métodos de producción son cada más estandarizados para asegurar síntesis de mejor calidad, así como la modificación de la superficie (ya sea por métodos oxidativos, fluoración u otros) para asegurar la homogeneidad de los grupos funcionales.

# Capítulo 3

## Experimento y métodos de caracterización.

---

En este capítulo, se describen los métodos de funcionalización empleados para enlazar las aminas a las moléculas de ND. También, se describen las técnicas de caracterización y se expone la instrumentación usada para estudiar los cambios ocurridos en sus propiedades.

### 3.1. Funcionalización con aminas.

La funcionalización, es un término que se refiere a la modificación de algún compuesto para lograr un producto con estructura química similar, pero con nuevas y diferentes propiedades como: solubilidad, punto de ebullición, punto de fusión, estado de agregación, propiedades eléctricas y magnéticas, propiedades mecánicas, etc. La funcionalización química consiste en adicionar nuevos grupos químicos funcionales a un material.

Como se mencionó anteriormente (sección 2.2.2) existen varios grupos funcionales en la superficie del ND, uno de ellos es el grupo carboxilo, que puede participar o promover una siguiente funcionalización. Es sabido que en la funcionalización, así como existen diferentes grupos que participan favoreciéndola, también existen diferentes técnicas que ayudan a lograr la síntesis de un nuevo compuesto.

Proteínas, polímeros y otras macromoléculas que contienen grupos aminas (NH) pueden interaccionar y establecer una fuerte atracción con sistemas basados en carbono, en particular con nano-estructuras de carbono como fullerenos, nanotubos de carbono o nanodiamante, a través de la formación de un enlace covalente entre el átomo de nitrógeno y los grupos oxigenados en la superficie de las estructuras [40]. En particular, se ha mostrado que las moléculas con terminaciones del grupo amina pueden interaccionar fácilmente con los grupos carboxílicos existentes en la superficie del ND [38]. De este modo, es posible que aquellas moléculas que poseen al grupo amina en sus extremos o terminaciones (bi-funcionales) puedan generar entrecruzamiento entre las moléculas de ND, actuando así como intermediarias para la asociación entre tales moléculas y el ND.



*Experimento.*

Se realizó la funcionalización del ND prístino usando la técnica “en fase de gas” y también la técnica “por fusión”, para la funcionalización con moléculas no volátiles, como se ha reportado en [7, 9, 10, 40, 41, 42], con las siguientes aminas (véanse las estructuras de aminas aplicadas en la figura 3.1):

-1,12-diaminododecaeno (1,12DD), es una amina bi-funcional alifática de cadena larga;

-polietilenimina (PEI) ramificado, el cual contiene grupos amina primarias, secundarias y terciarias;

-polietilenglicol diamina (PEGDA), que es un polímero lineal con grupo amina en ambos extremos;

-1,5-diaminonaftaleno (1,5DAN), una amina aromática bi-funcional.

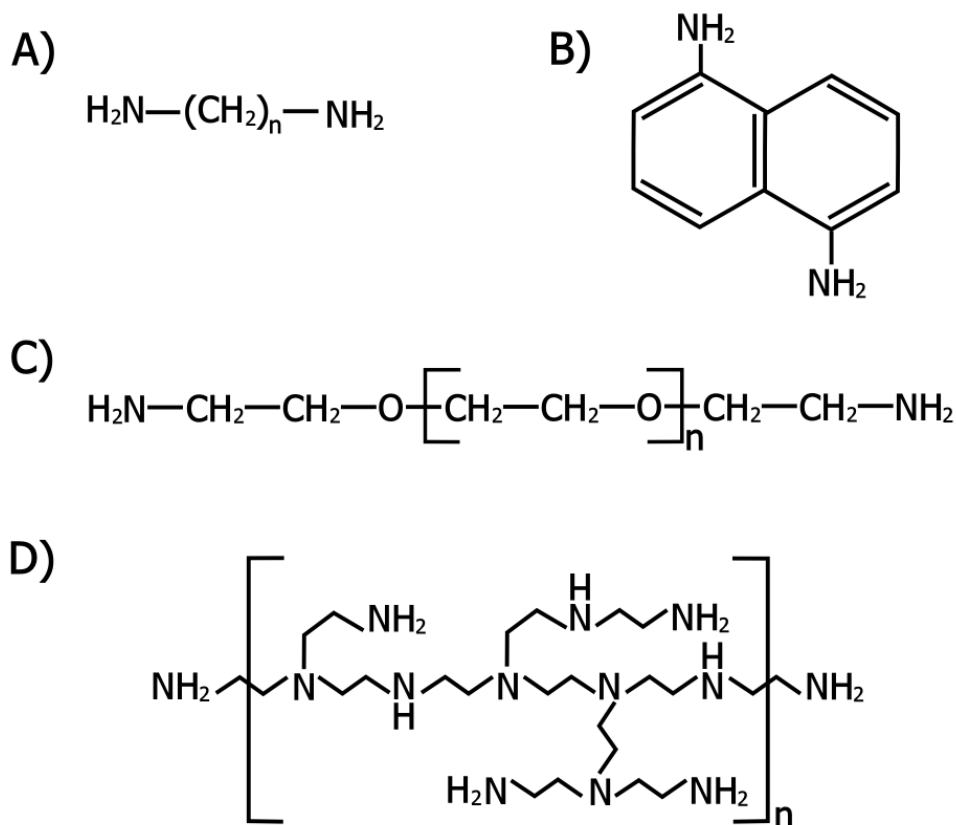


Figura 3.1. Estructuras moleculares de los compuestos: A) 1,12-diaminododecaeno (1,12DD), B) 1,5-diaminonaftaleno (1,5DAN), C) polietilenimina ramificado (PEI) y D) polietilenglicol diamina (PEGDA). Todas las aminas presentes se puede generalizar con una formula estructural  $\text{NH}_2\text{-R}$ .

Las formulas lineales de los compuestos anteriores así como algunos de datos técnicos se encuentran descritos en la tabla 3.1.

El nanodiamante prístino fue adquirido de Sigma-Aldrich (ND powder) de 97% de pureza y el tamaño promedio de las partículas es de 6 nm y densidad de 3.5 g/mL a 25 °C. El ND fue utilizado tal y como fue recibido, sin purificación adicional.

La funcionalización del ND prístino se llevó a cabo usando una técnica que se basa en la activación térmica de los componentes y no requiere de activación química previa ni uso de disolventes. Se empleó la fase gaseosa para lograr la funcionalización con las aminas 1,12DD y 1,5DAN las cuales, son volátiles a temperaturas elevadas y/o presión reducida. Para los polímeros, puesto que no se pueden evaporar como las otras moléculas sin descomponerse químicamente, la funcionalización no se hizo en la fase gaseosa, sino aplicando una técnica que se basa en el mismo principio de activación térmica en el polímero “derretido” [41], es decir, la técnica de funcionalización “por fusión”. Las reacciones se llevan a cabo con exceso de aminas para asegurar el contacto con el ND y promover la funcionalización.

El proceso de funcionalización empleado consiste de 3 etapas. En la primera se desgasifica por 1 h el ND junto con la amina, calentando a 120 °C y aplicando vacío, esto con el fin de retirar el exceso de humedad y gases absorbidos. En la segunda etapa, se lleva a cabo la reacción donde se cierra el sistema en vacío y se calienta hasta alcanzar cierta temperatura a la cual permanece por un periodo de tiempo prolongado; los detalles de esta etapa se dan más adelante. Por último, una vez hecha la reacción, el exceso de las aminas no reaccionadas fue removido calentando el producto obtenido en vacío. En el caso de la funcionalización con 1,12DD, y 1,5DAN, para la eliminación de aminas poliméricas no reaccionadas, los productos finales fueron lavados repetidamente con agua destilada, ya que estos polímeros son solubles en agua.

Tabla 3.1. Datos técnicos de las moléculas usadas para funcionalizar el ND.

<i>Molécula</i>	<i>CAS</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>	<i>Punto de ebullición (°C a 1 atm.)</i>
PEI ramificado	9002-98-6	$H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$ (Ramificado)	1.03	-	250
PEGDA	24991-53-	$NH_2(C_2H_4O)_nCH_2CH_2NH_2$	1.003	-	241
1,12DD	2783-17-7	$NH_2(C_{12}H_{24})NH_2$	0.856	67-69	274.9
1,5DAN	2243-62-1	$NH_2(C_{10}H_6)NH_2$	1.234	185-187	381.4

Para la funcionalización de ND, se usa como reactor una ampollita del vidrio Pyrex (temperatura de fusión del orden de los 900 °C) de 5 mm de diámetro interno y con una longitud de 10 cm aproximadamente, abierta por un extremo por donde se introducen los reactivos y luego se sella al vacío.

La síntesis se llevó a cabo a una proporción de peso 2:1 de la molécula orgánica y el ND, respectivamente. Se colocó una cantidad aproximada de 80 mg de ND prístino y se agregó posteriormente 160 mg de 1,12DD, 1,5DAN, PEI o PEGDA; inmediatamente después, se hizo vacío durante 30 min a 120 °C para desgasificar el material de impurezas físicamente absorbidas. Una vez terminado este periodo de tiempo de desgasificación se procedió a sellar las ampollitas aplicando vacío, también.

Las reacciones del ND se hicieron a una temperatura controlada en un horno a 190 °C para PEI y 1,12DD, mientras que para PEGDA se realizó a 170 °C, todas durante un periodo de 12 h. Adicionalmente para 1,5DAN, la reacción se hizo a 200 °C por 5 h. Posteriormente, se abrieron las ampollitas con un cortador de vidrio. Las muestras obtenidas con las aminas relativamente volátiles, ND-1,12DD y ND-1,5DAN, se introdujeron nuevamente en el reactor a una temperatura de 120 °C, y se les aplicó vacío constante durante 1.5 h, para eliminar el exceso de aminas volátiles no reaccionadas. Para eliminar el exceso de polímeros no reaccionados en las muestras obtenidas ND-PEI y ND-PEGDA, se hicieron repetidos lavados con agua destilada de la siguiente manera: primero se dispersa el material con agua destilada en baño ultrasónico por aproximadamente 2 min, luego se centrifuga durante 10 min, de esta manera el material reaccionado se decanta y los polímeros no reaccionados se disuelven en el agua la cual, por último, se retira; el procedimiento de lavado se llevó a cabo un total de 12 veces. Al terminar, el material funcionalizado se colocó en un horno a 110 °C para evaporar el agua restante. La ventaja de usar las ampollitas como reactores es que su tamaño permite introducir varias muestras al horno, por lo que se pueden llevar a cabo las reacciones simultáneamente. Por otro lado, la simplificación del proceso de la síntesis de materiales nuevos, sin aplicar reactores complejos, es un acercamiento a la Química Verde.

Una vez enfriadas las ampollitas, se colocaron los materiales en viales y se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente para posteriormente, realizar la caracterización que consistió en: pruebas de solubilidad, espectroscopia infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TGA), espectrometría de masas con desorción por temperatura programada (TPD/MS), así como, un estudio de propiedades eléctricas de las muestras

sintetizadas a través de mediciones de densidad de corriente eléctrica como función del voltaje aplicado a pastillas hechas con el material.

### 3.2. Prueba de solubilidad/dispersabilidad.

Se sabe que la funcionalización cambia algunas de las propiedades de los compuestos, como la solubilidad/dispersabilidad en diferentes medios, debido a que cambia los grupos funcionales expuestos en la superficie. Esta prueba, permite un estudio cualitativo para comprobar el proceso de funcionalización, debido a la naturaleza de los grupos funcionales presentes más importantes o significativos. El agua, por ejemplo, puede disolver rápidamente muchos compuestos iónicos, aunque si la atracción de los iones dentro del sólido es más fuerte que la atracción con los iones del agua, el compuesto no será soluble. Este tipo de pruebas se usan regularmente para hacer un análisis cualitativo de los compuestos orgánicos, el cual puede ayudar a determinar si el compuesto es una base fuerte (amina), un ácido débil (fenol, alcohol éster), un ácido fuerte (ácido carboxílico) o un compuesto neutro (aldehído, cetona).

Como ya se mencionó, en la síntesis del nanodiamante prístino, se aplica un tratamiento con ácido nítrico para purificar, es decir, para remover las impurezas innecesarias como iones metálicos, que se generan por el contenedor de la explosión, sin embargo, en este proceso, algunas de las especies químicas las convierte a grupos carboxilos los cuales contribuyen a incrementar la solubilidad del ND en disolución, ya que lo vuelve en un material hidrofílico [3]. Por otra parte, los grupos carboxilos, son los que permiten la funcionalización covalente del ND con las aminas, a través de formación del grupo amida, por lo que se espera que existan cambios en sus propiedades físico-químicas respecto al caso prístino, y por lo tanto, cambios en la solubilidad del material sintetizado.

#### *Experimento.*

Para realizar las pruebas de solubilidad se dispersaron 0.5 mg de los nanomateriales de carbono funcionalizados: ND-PEI, ND-PEGDA, ND-1,12DD y ND-1,5DAN, así como de ND

prístino, en 3 *ml* de agua e isopropanol mediante baño ultrasónico durante 20 *min*. Posteriormente se monitoreó el desarrollo de la sedimentación fotografiando en intervalos de varias horas hasta observar cambios relevantes durante un período de tiempo de 48 *h*.

### 3.3. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (IR).

La espectroscopia de infrarrojo es una poderosa herramienta para la caracterización de los grupos funcionales en la superficie del ND por lo que se puede analizar los cambios en la química de la superficie de los nanodiamantes funcionalizados [4, 43]. Esta técnica se basa en la absorción y emisión de energía de las moléculas en los compuestos en la región del espectro de luz de 4000 a 400  $cm^{-1}$ . Estos efectos ocurren cuando un fotón choca contra las moléculas, las cuales, son capaces de absorber la energía de la radiación electromagnética en el intervalo de frecuencias específicas del infrarrojo. Estas energías de absorción, características de su estructura, ocasionan un cambio en sus niveles energéticos a un nivel energético más alto; posteriormente se emite parte de esa energía en forma de radiación electromagnética (otro fotón) de longitud de onda diferente. Las absorciones están relacionadas con las frecuencias de resonancia de las moléculas, es decir, la radiación absorbida esta correlacionada con la frecuencia de vibración de los enlaces químicos o grupos dentro de la molécula. El requisito fundamental para la absorción de radiación infrarroja es que debe haber un cambio neto en el momento dipolar durante la vibración de la molécula o del grupo funcional en estudio. En general, el origen de las frecuencias características de vibración asociadas a determinadas combinaciones de átomos (por ejemplo grupos funcionales) dentro de la molécula, se pueden explicar mediante el modelo básico del oscilador armónico simple y su modificación que considera el término anarmónico [44]. El término armónico dado por la ley de Hooke, puede ser una buena aproximación a la frecuencia fundamental de vibración ya que esta ecuación proporciona una relación entre la fuerza (o elasticidad) del enlace covalente entre dos átomos, la masa de los átomos y la frecuencia de vibración:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de vibración,  $\kappa$  es la constante de fuerza y  $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$  es la masa reducida, donde son las componentes de las masas de los componentes del enlace.

En la región del espectro que comprende 1500 a 400  $cm^{-1}$  se puede considerar la huella digital de un compuesto orgánico. La mayoría de los grupos funcionales tienen bandas características de absorción en IR y no cambian de un compuesto a otro, es por esto que, podemos analizar la estructura de nuestro compuesto por la energía de vibración los enlaces de los grupos funcionales que se encuentran en superficie [45].

Para las muestras de ND funcionalizado se obtuvieron los espectros de transmitancia en la región del infrarrojo de 4000 a 400  $cm^{-1}$ . Los espectros se tomaron en un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670 FTIR. Se prepararon pastillas hechas con KBr (bromuro de potasio) y las muestras del nanodiamante (ND) prístino y del ND funcionalizado con las aminas: 1,5-diaminonaftaleno (1,5DAN) y 1,12-diaminododecaeno (1,12DD), y con los polímeros polietilenglicol diamina (PEGDA) y polietilenimina (PEI).

Las pastillas para medir el espectro de transmitancia en infrarrojo se prepararon con 0.5 *mg* de la muestra y 99.5 *mg* de KBr. Ambos compuesto se muelen en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Después se coloca el polvo en un pastillador de media pulgada de diámetro y se le aplica una presión de hasta 3000 *psi*. El KBr, se usa porque es transparente a la radiación de infrarrojo. El espectro de la atmosfera (aire) fue medido para ser usado como fondo y sustraído de los espectros de las muestras con el fin de evitar el ruido del ambiente.

### 3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM).

La microscopia de fuerza atómica, pertenece a un grupo de técnicas de la llamada microscopia de barrido por sonda (SPM, por sus siglas en inglés), la cual consiste en obtener imágenes de una muestra mediante la exploración de la superficie con una sonda puntiaguda (punta) que se mueve mecánicamente a través de la superficie, midiendo alguna propiedad que depende de la distancia entre estas. El tamaño pequeño de la sonda es lo que da a este tipo de técnicas

una gran resolución y, a diferencia de la microscopia electrónica, tiene la ventaja de que no se requiere vacío para producir las imágenes [46].

Los SPM exploran la muestra moviéndose hacia adelante y atrás en líneas cubriendo toda el área que se quiere estudiar. Para cada coordenada en el plano, digamos XY, se tiene una medida de la fuerza relativa producto de la interacción detectable entre la sonda y la muestra. Para las imágenes topográficas, el dato medido, se asocia con la coordenada Z, y es relativo a una altura en la superficie de la muestra. Las tres técnicas de SPM más comunes son la microscopia de fuerza atómica (AFM, por "Atomic Force Microscopy"), microscopia de efecto túnel (STM, por "Scanning Tunneling Microscopy") y microscopia óptica de campo cercano (SNOM, por "Scanning Near-Field Optical Microscopy").

El microscopio de AFM, puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza, de materiales que pueden o no ser conductores, así como, para la observación de moléculas biológicas. Binnig *et ál.* [47] desarrollaron esta poderosa técnica en 1986 y puede mostrar detalles tan pequeños como una red atómica [48].

Esencialmente, el mecanismo del AFM consiste en un microposicionador piezoeléctrico que mueve el voladizo flexible y un mecanismo electrónico de retroalimentación para el microposicionador (fig. 3.2). Las fuerzas que pueden ser detectadas por el AFM son del orden de  $10^{-12} N$ , magnitud que corresponde a las fuerzas de interacción entre las nubes electrónicas de la superficie de la muestra y las nubes electrónicas de la punta [46].

Las imágenes topográficas, son obtenidas al registrar la deflexión del voladizo, que es detectada por la reflexión de un rayo láser sobre el voladizo. El rayo láser, es reflejado hacia un fotodetector y la desviación se registra en voltios (fig. 3.2); la diferencia entre este valor y un punto de ajuste especificado es usada para generar la imagen.

Con AFM las imágenes se pueden obtener por el modo contacto, modo intermitente o modo de no-contacto. En el *modo contacto* la punta está en contacto físico con la superficie y se mantiene constante un parámetro que generalmente es la fuerza; el voladizo tiene una constante de resorte  $\kappa$ , la cual es conocida, por lo que el desplazamiento del voladizo puede ser conocido de acuerdo con la ley de Hooke  $F=\kappa\Delta z$ . En este modo las fuerzas interatómicas de van der Waals son repulsivas, provocando una separación entre la punta y la muestra, de manera que el sistema de retroalimentación varía la distancia para mantener constante la fuerza.

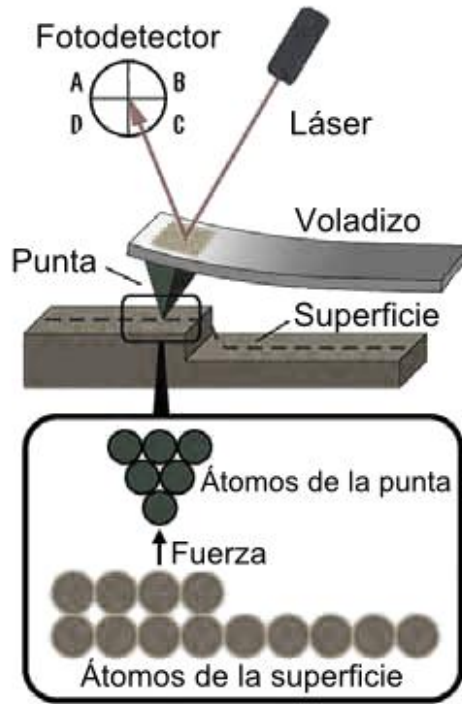


Figura 3.2. Diagrama del microscopio de fuerza atómica. Tomada y modificada de [48].

En el *modo intermitente* el microposicionador pone a oscilar al voladizo a una frecuencia cercana a la de resonancia. En cada ciclo de oscilación, la punta se acerca lo suficiente como para hacer contacto con la superficie, esta interacción provoca cambios en la amplitud, fase y frecuencia de oscilación del voladizo que son medidos y usados para producir imágenes topográficas. El sistema de retroalimentación es usado para mantener la amplitud de oscilación constante; la imagen topográfica se obtiene a partir del valor del voltaje aplicado al piezoeléctrico que requiere para mantener la amplitud de oscilación constante, multiplicada por la sensibilidad del piezoeléctrico en *nanómetros/volt*. El modo intermitente tiene dos variantes: el *modo acústico* y *modo magnético*. En el modo acústico AC (ACC, por sus siglas en inglés) la amplitud de oscilación disminuye debido a la interacción, y esta reducción es la que se usa como señal de retroalimentación para mantener constante la amplitud del movimiento del voladizo. En el modo magnético AC (MAC) con un solenoide se aplica un campo magnético el cual hace vibrar al voladizo; este modo es de particular utilidad cuando se quieren producir imágenes en líquidos.



Finalmente, el *modo de no- contacto*, es preferentemente usado para muestras suaves. El voladizo también es llevado a su frecuencia de resonancia o cercanas, pero no hace contacto físico con la muestra. Las fuerzas de interacción (por ejemplo, de van der Waals) disminuyen la frecuencia y el sistema de retroalimentación mantiene la frecuencia constante [18]. Este modo es de particular interés para puntas conductoras o magnéticas.

#### *Experimento.*

Las imágenes de microscopia de fuerza atómica fueron obtenidas usando el microscopio de sonda de barrido multimodal Agilent 5500 (Agilent Technologies, Inc., Chandler, AZ). Se usó un voladizo de silicio (Ted Pella, Inc., Redding, CA; Prod. No. TAP300AL-50) operando en el modo de contacto intermitente (modo acústico AAC). Las frecuencias de resonancia de los voladizos, se encontraron de aproximadamente 310 *kHz* en el aire. La frecuencia de muestreo usada fue de 1 *línea/segundo* usando una resolución de 1024x1024 píxeles. Todas las muestras, fueron preparadas colocando una gota del material dispersado en isopropanol sobre una oblea Si/SiO<sub>2</sub>, la cual, se dejó secar durante toda la noche dentro de un desecador, para evitar su contaminación.

El procesamiento topográfico de la imagen, se realizó mediante el software PicoView 1.8.2; no se realizó ninguna operación de procesamiento de imagen o filtrado.

## 3.5. Estudio de propiedades térmicas

### 3.5.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica que mide de manera continua la masa de la muestra como función de temperatura, la cual, aumenta en forma controlada. La termogravimetría se utiliza para determinar la estabilidad térmica de un material, su fracción de componentes volátiles y el comportamiento de la desorción de moléculas, para estimar la energía de activación de la desorción (descomposición) vía reacciones químicas durante el proceso de calentamiento en una atmósfera controlada hasta altas temperaturas (típicamente hasta 1000 °C), es decir, también puede ser usada para

caracterizar a los materiales por la pérdida o aumento de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. El análisis termogravimétrico también puede dar una estimación de la vida media de la muestra y el efecto en el material bajo atmósferas reactivas o corrosivas. Las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico se muestran normalizadas al cien por ciento en pérdida de peso y son relacionadas a la temperatura de descomposición del ND funcionalizado[49].

Del análisis termogravimétrico, se obtiene también, la curva de la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura (llamada DTG) y es muy útil debido a que muchas curvas de cambio de peso contra cambio de temperatura son muy similares, por lo que se puede requerir una transformación antes de interpretar sus resultados. Una derivada de la curva de pérdida de peso, puede ser usada para analizar con mayor profundidad todos puntos de la curva, como por ejemplo, el punto en el cual la pérdida de peso es más aparente o significativa. Estos análisis en conjunto con otros que estudian el comportamiento térmico de los materiales, por ejemplo análisis de termodesorción programada o TPD, nos pueden servir para estudiar la eficiencia de la funcionalización que llevamos a cabo.

Los instrumentos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible; un horno; un sistema de purga de gas (de vacío) para proporcionar una atmósfera inerte para prevenir la oxidación u otras reacciones no deseadas y una computadora o procesador, para el control del instrumento, adquisición y visualización de datos. Las temperaturas registradas se miden con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra.

El análisis de TGA, proporciona una visión general del comportamiento térmico y la estabilidad de las especies a estudiar. Los resultados obtenidos, se presentan en una curva TGA que muestra la pérdida de peso como función de la temperatura.

Por cuestiones fuera de nuestro alcance, los estudios de TGA no pudieron realizarse con el mismo equipo para todas las muestras, sin embargo, en todos los casos los experimentos se hicieron bajo las mismas condiciones. Se aplicó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 1000 °C, en un flujo de aire de 100 ml/min. Las curvas de TGA para ND-PEI y ND-PEGDA se obtuvieron con un instrumento *Mettler Toledo 851e TGA/SDTA* en la Facultad de Química de la U.N.A.M.; para ND-1,12DD y ND-1,5DAN se utilizó el equipo *SDT-Q600, TA Instruments*, ubicado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. El análisis de ND prístino se realizó en ambos

equipos con el fin de comparar los cambios respecto a este después del tratamiento de funcionalización con las aminas.

### 3.5.2. Espectrometría de masas con desorción por temperatura programada (TPD/MS).

La desorción por temperatura programada es una técnica muy usada en la ciencia de superficies pues es de gran utilidad para determinar los grupos funcionales que la cubren y con la cual, se puede obtener información sobre la energía de enlace de las especies o sustancias adsorbidas, así como su estabilidad térmica. Las muestras se calientan en vacío a una velocidad programada y los productos gaseosos desorbidos se registran por espectrometría de masas. Los datos que se obtienen presentan la variación de la intensidad de cada uno de los fragmentos de masa registrados (la concentración de las especies desorbidas) como función de la temperatura [50].

Esta técnica, proporciona un medio para estudiar la adsorción de grupos funcionales en la superficie y discriminar entre procesos con diferentes parámetros de activación. También, se puede estudiar una reacción, monitoreando la concentración de alguna especie como función de la temperatura, la cual aumenta linealmente en el tiempo [51]. El área bajo la curva que se obtiene es proporcional a la cantidad de la especie originalmente adsorbida y la posición del pico, está relacionada con que tan fuerte es el enlace a la superficie, aunque puede no ser necesariamente cierto si el termograma presenta 2 máximos locales (picos), o más [52]. El espectro con 2 picos puede ser interpretado de tres formas: (1) El fragmento se enlaza en dos sitios de enlace distintos; (2) las fuertes interacciones laterales representan la división del pico de desorción de un sitio de unión simple o (3) el fragmento se disocia parcialmente y el pico a baja temperatura, se debe a una simple desorción molecular, mientras que a el pico a altas temperaturas se debe a la desorción recombinante. Esto señala que el área bajo el pico no es únicamente proporcional a la cobertura inicial de ningún sitio de enlace. Es posible identificar los múltiples estados de unión de las especies adsorbidas si la curva tiene más de un pico, aunque también, es posible no ver los picos de desorción, debido a que no hay suficiente cantidad de la especie adsorbida. La elevada sensibilidad de este método permite el estudio de la adsorción de oxígeno, hidrógeno y otras moléculas en la superficie del ND.

Tabla 3.2. Productos termodesorbidos.

Grupos en la superficie.		Productos de termodesorción.
Hidruro	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\text{H}_2$ (900-1100°C)
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\   \end{array}$	$\text{CO}_2$ (200-400°C)
Hidroxilo	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C} \\   \end{array}$	$\text{CO}$ (600-700°C)
Lactona	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\   \quad \quad   \end{array}$	$\text{CO}_2$ (400-700°C)
Acido anhídrido	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\   \quad \quad   \end{array}$	$\text{CO}+\text{CO}_2$ (400-600°C)
Éster	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\   \quad \quad   \end{array}$	$\text{CO}$ (~700°C)
Carbonilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \end{array}$	$\text{CO}$ (700-900°C)
Hidrocarburos	$\text{C}_x\text{H}_y$	$\text{C}_x\text{H}_y$ (700-1150 C)

Además de la información acerca de la composición química de la superficie y su concentración este método también permite determinar la dependencia de la temperatura de la velocidad de desorción, la estabilidad térmica de los grupos en la superficie y la energía de activación de los procesos correspondientes. El método de espectrometría de masas termodesorbidas es más sensible que el de espectroscopia infrarroja en cuanto a las características que puede detectar de la estructura de los grupos funcionales [50].

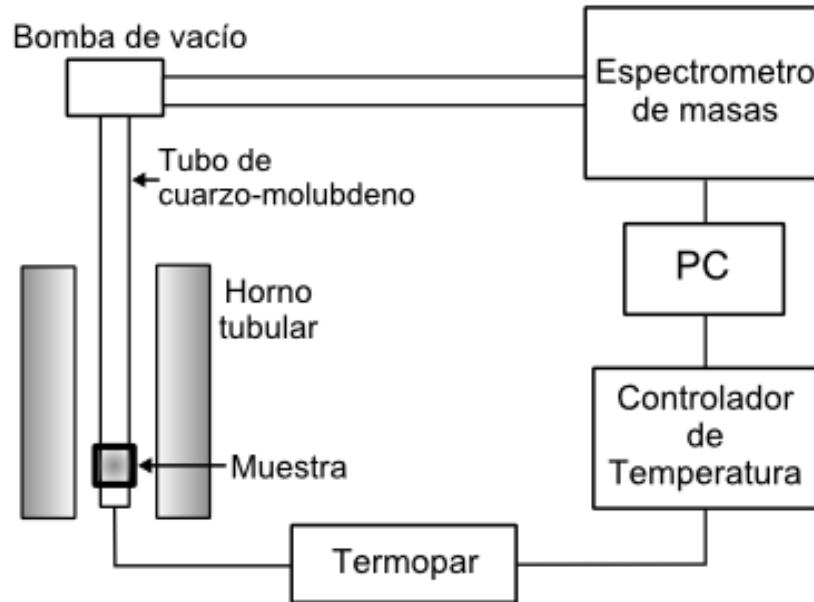


Figura 3.3. Arreglo experimental de TPD.

Este método, consiste en el calentamiento programado de la muestra a estudiar, la cual, se encuentra adsorbida en un cristal, en este caso cuarzo, que es calentado por resistividad (alambres de tantalio o tungsteno) (fig. 3.3). La temperatura se monitorea con un termopar soldado al cristal. La concentración de las especies desorbidas se mide con un analizador de masas cuadrupolar, el cual tiene la ventaja de medir el aumento de presión de la masa de manera selectiva [51, 52]. La separación de masas, se logra por la vibración de los iones desorbidos en un campo eléctrico oscilante que se crea aplicando un potencial de corriente directa y un potencial de radio frecuencia a los 4 rodillos metálicos que sirven como electrodos y que están conectados eléctricamente entre sí en pares opuestos. Bajo un conjunto de potenciales definidos (el de corriente directa y de radio frecuencia) los iones de un valor específico de  $m/z$  pasan a través del cuadrupolo. El espectro de masas se obtiene cambiando este conjunto, manteniendo su relación constante [53]. Es importante también tener un buen sistema de vacío para prevenir que las especies se vuelvan a adsorber en la superficie. Los diferentes grupos funcionales poseen diferente estabilidad térmica, por lo que se descompondrán a temperaturas distintas. En particular, los grupos que contienen oxígeno e hidrógeno, cuando se descomponen forman  $H_2$ ,  $CO$  y  $CO_2$ , como se muestra en la tabla 3.2 [50].

En estudios previos sobre la interacción del oxígeno, hidrogeno y vapor de agua a temperaturas elevadas con polvos de diamante usando esta técnica, se descubrieron diferentes tipos de enlaces C-O y C-H en la superficie. En ellos, se hace notar la diferencia esencial en la composición de los productos desorbidos en el vacío a una temperatura hasta de 400 °C que son purificados por diferentes procesos.

### *Experimento*

Las medidas de TPD/MS se llevaron a cabo en el sistema cuyo esquema se muestra en la figura 3.3. El sistema se basó en el espectrómetro de masas MX-7304A con un rango de masas de  $m/z$  hasta de 155 y una sensibilidad de  $10^{-8} g$ . La rampa de temperatura fue variable entre 0.005 a 30 °C  $min^{-1}$ . Se colocó 1 mg de las muestras dentro de un tubo de cuarzo-molibdeno y se hizo un vacío de  $10^{-1} Pa$ . El tubo con la muestra se encuentra abierto en la dirección de la fuente de iones. La interfaz entre el espectrómetro de masas y el reactor se mantuvo a alto vacío a través de un tubo de 5 mm de diámetro y 20 cm de largo calentado a 150 °C. La muestra se abrió en la dirección de la fuente de iones y fue calentado con una rampa lineal de 0.1 °C/s hasta 800°C.. La intensidad observada de la corriente de iones se espera que sea proporcional a la razón de desorción. Se asumen condiciones estacionarias cuando la forma y la posición no depende de la temperatura de la interface del espectrómetro, la masa de la muestra y sus características geométricas. La duración aproximada del experimento fue de una hora.

## 3.6. Propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas del ND aún no se encuentran bien caracterizadas, como consecuencia de las diferencias que existen en su estructura y en sus grupos superficiales; estas diferencias, son producto de las diversas técnicas de síntesis usadas para su producción. Sin embargo, es un tema de interés, debido a sus posibles aplicaciones en áreas de investigación, como la de semiconductores orgánicos, donde se implementan los

conocimientos básicos de la química orgánica como herramienta para el diseño de materiales para el transporte de carga.

Los estudios de conductividad en diamante natural, depósito químico por vapor (o CVD por sus siglas en inglés) de películas de diamante y películas de carbono tipo diamante, muestran que en estos materiales se encuentran corrientes del orden de  $mA/cm^2$  [33, 66]. Debido a la gran área superficial específica del ND, las interfaces juegan un papel importante en las propiedades electrónicas del material, ya que en la superficie, el carbono se puede encontrar en estados de hibridación  $sp^3$  o  $sp^2$ , por lo tanto, la interface puede ser considerada como una mezcla de ambas estructuras, de tal modo, que las bandas de energía correspondientes al nanodiamante pueden ser consideradas como una superposición de las bandas del carbono  $sp^3$  and  $sp^2$  [54].

Como ya se ha mencionado, contrario al material en bulto, en el nanodiamante también hay regiones con hibridación  $sp^2$  del carbono. Un nanodiamante típico se puede considerar como un núcleo con hibridación  $sp^3$  del diamante rodeado por una superficie bidimensional que contiene carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$ , carbono amorfo, ciertos grupos funcionales, así como electrones desapareados. Las propiedades electrónicas del núcleo son muy parecidas a aquellas del material en bulto, por ejemplo, la banda prohibida tiene un ancho similar al diamante que es de  $5.5 eV$  [1]. Sin embargo, la porción grafitica en la superficie tiene una gran influencia en la conductividad eléctrica, ya que los electrones del orbital  $\pi$  de los carbonos con hibridación  $sp^2$  se encuentran desapareados. En el carbono con hibridación  $sp^3$  los electrones de valencia se unen mediante enlaces  $\sigma$ , los cuales son enlaces covalentes fuertes y con una ancha banda prohibida, mientras que en la hibridación  $sp^2$  tres de los cuatro electrones de valencia están unidos por enlaces  $\sigma$  y el cuarto forma un enlace  $\pi$ , el cual es un enlace débil y de estrecha banda prohibida lo que favorece la conductividad [33].

La conductividad eléctrica de un sólido se encuentra determinada por su estructura electrónica. En materiales como el grafeno, los electrones de los orbitales  $\pi$  inducen su comportamiento metálico, ya que estos se traslapan por toda la superficie, por lo que los electrones son prácticamente libres sobre el plano. El grafeno, en un estado puro ideal tiene banda prohibida cero. Sin embargo, en el grafito, el ensamble de grafenos reduce la conductividad eléctrica a lo largo de las capas, aunque sigue teniendo una alta conductividad. En dirección perpendicular a las capas, la conductividad, es muy baja, del orden de un aislante eléctrico. En el caso del ND, se espera que la conductividad sea mayor que la del diamante en

bulto puesto que contiene carbono  $sp^2$  en su superficie y los electrones de valencia  $\pi$  se encuentran deslocalizados en partes de la molécula o sobre toda ella, lo que incrementa la conductividad de los electrones; el grado de esta porción grafitica depende de las condiciones de la síntesis al producir los ND, como se mencionó en la sección 2.2.1.

Los enlaces de hidrogeno, también pueden proveer un medio para la movilidad de los electrones en el material. Estos enlaces, se forman por la interacción electrostática tipo dipolo-dipolo entre un átomo de hidrógeno, que se encuentra unido covalentemente con un átomo electronegativo (O, N, C o F), y otro átomo electronegativo (O, N, C o F). Los grupos funcionales (en particular el grupo carboxilo) en la superficie del ND, pueden formar enlaces de hidrógeno con los grupos funcionales de la superficie de otro ND. La fuerza y la longitud de este tipo de enlaces dependen de la temperatura, la presión y el ángulo de enlace.

Se sabe que en una red con interacciones fuertes entre los átomos, el grado de traslape de los orbitales da a los electrones de valencia su grado de movilidad, por lo que, como en el caso del grafeno, si el traslape es grande los electrones serán libres de viajar por toda la red. Por otra parte, cuando existe una separación intermolecular grande, el traslape de los orbitales es pequeño y por lo tanto la movilidad de los portadores de carga también lo será y viceversa. Un aumento en la presión del material, reduce esta separación intermolecular, lo que supondría un aumento en la movilidad de dichos electrones. En este estudio nos interesa analizar cualitativamente los cambios en la conductividad eléctrica debido a la funcionalización puesto que los diferentes grupos funcionales y moléculas en la superficie implican diferentes distribuciones electrónicas y la movilidad de los electrones puede verse alterada. Así mismo también es de interes estudiar la influencia de la presión en la conductividad eléctrica.

De la literatura [22] se conoce que, a temperatura ambiente, la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de una pastilla de nanodiamante está entre de  $10^{-8}$  y  $10^{-9} \Omega^{-1}cm^{-1}$ . Los experimentos también han demostrado que la humedad en las pastillas de nanodiamante aumenta su conductividad (con 5% de agua aumenta a ordenes  $>10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ ) hasta llegar a una saturación. Por otra parte, los estudios realizados en películas delgadas [32] demuestran que la conductividad es del orden de  $10^{12} \Omega/sq$ . Los semiconductores se caracterizan por tener una conductividad que depende fuertemente de la temperatura, la cual, a temperatura ambiente, tiene valores entre  $10^{-9}$  y  $10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$  [70].



### *Experimento.*

Se realizaron medidas de conductividad del nanodiamante prístino y las muestras sintetizadas usando pastillas previamente fabricadas con 50 mg de muestra y bajo 2 toneladas de presión. Las pastillas se colocaron entre dos electrodos de acero, dentro de una “funda” de acrílico para evitar el deslizamiento de los electrodos y asegurar el contacto. Los electrodos fueron conectados a un picoamperímetro *Keithley 6487*. El barrido del voltaje se realizó linealmente de 0 a 10 V con un paso de voltaje de 0.01 V cada 0.01 s y se registró la corriente como función del mismo. El diámetro de las pastillas y de los electrodos fue de 1.27 cm (0.5 pulgadas) y la diferencia de potencial se aplicó perpendicular a la cara circular de las pastillas.

Para las medidas de la corriente bajo presión, se aplicaron presiones de 49.03 y 98.06 MPa al sistema de los electrodos con las pastillas, mediante una prensa con pesos de 0.5 y 1 toneladas, respectivamente. La corriente fue medida manteniendo la presión sobre el sistema. La intensidad del campo eléctrico ( $E$ ) se obtiene considerando el grosor ( $L$ ) de las pastillas y el voltaje usando la relación  $E=V/L$ . La densidad de corriente ( $J$ ) se calcula con la corriente medida entre área transversal a la corriente,  $J=I/A$ , donde  $A=1.2667 \text{ cm}^2$  corresponde al área circular de la pasilla.

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

---

### 4.1. Prueba de solubilidad/dispersabilidad.

En la figura 4.1 se muestran los resultados de esta prueba, la cual muestra que el ND prístino tiene una elevada solubilidad/dispersabilidad tanto en agua como en el isopropanol. En el caso del agua el ND prístino continúa dispersado aun después de 52 *h*, mientras que en isopropanol después de 48 *h* el material se encuentra altamente precipitado.

Igualmente, el ND funcionalizado con PEGDA Y PEI muestran alta solubilidad en ambos medios. Se observó que la solubilidad/dispersabilidad en agua de la muestra de ND-PEGDA es mayor a comparación de ND-PEI, lo cual es inesperado ya que se conoce que el polietilenoimina es más hidrofílico que el polietilenglicol diamina [41]. Este cambio en la solubilidad en agua de ND funcionalizado con PEI puede ser explicado por la formación de entrecruzamiento entre partículas de ND por esta amina polimérica ramificada, al reaccionar a través de sus múltiples grupos amina con grupos oxigenados.

En el caso de ND-1,12DD en agua vemos que este se precipita al fondo del vial rápidamente, lo cual sugiere una funcionalización eficiente debido a que la diamina 1,12DD es un material hidrofóbico, y al crear un enlace covalente con las partículas del material prístino disminuye su dispersabilidad de manera evidente. Por otra parte se observó que este material se precipita también en isopropanol lo que sugiere que, aparte de hacer al ND hidrofóbico, puede existir entrecruzamiento de las partículas de ND producido por la diamina resultando en la disminución de su dispersabilidad.

La muestra ND-1,5DAN, para la cual se espera aumento de propiedades hidrofóbicas, presenta precipitación evidente en agua a comparación del ND prístino. En el caso de la solución en isopropanol el material no se precipita tan rápido. Aunque en ambos casos se presenta una coloración hacia el violeta debido al sistema aromático del diaminonaftaleno, esta coloración es más evidente en el isopropanol.

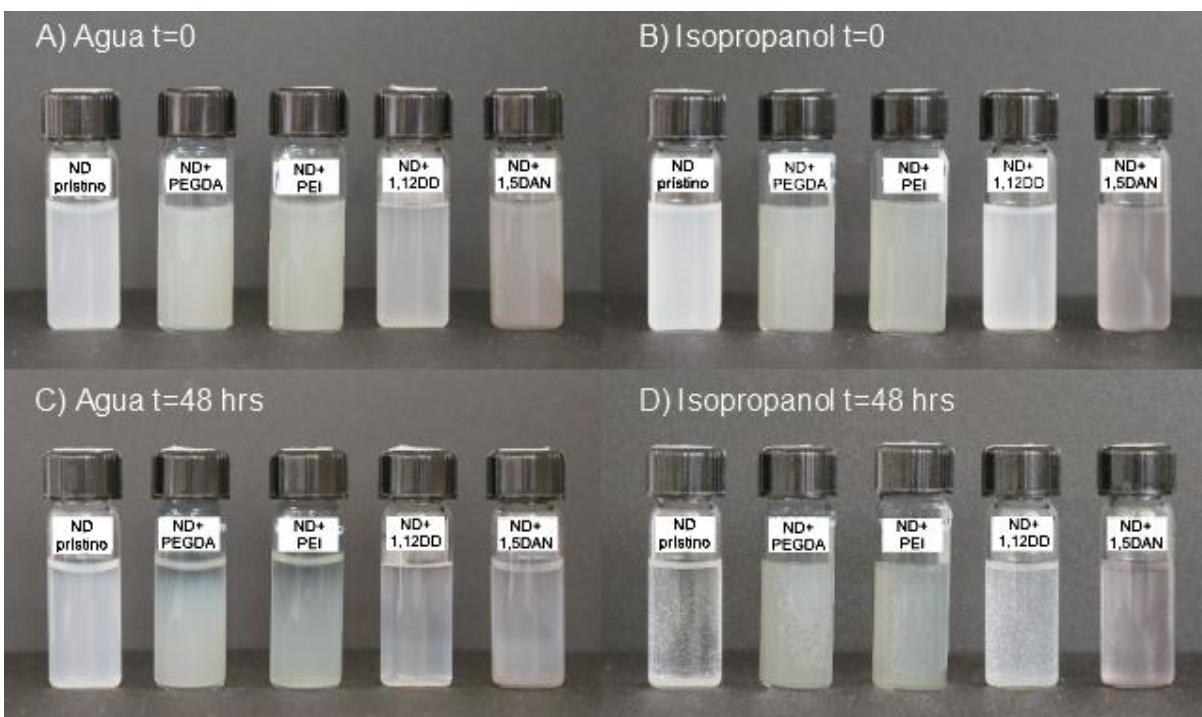


Figura 4.1. Prueba de solubilidad/dispersabilidad en disolución con agua A) a tiempo cero y C) a 48 h; disolución con isopropanol B) tiempo cero y D) a 48 h.

## 4.2. Espectroscopia IR.

Las figuras 4.2 y 4.3 presentan los espectros de IR tanto para las muestras de ND prístino como para los compuestos sintetizados. El espectro del ND prístino, presenta la banda característica de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) del agua alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , esta banda aparece casi sin excepción en todos los espectros de IR del ND debido a su capacidad de fácil y rápida de absorción de humedad que se encuentra en el ambiente [55]. También se observan dos bandas en  $2969$  y  $2923\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H en CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>; estos grupos se encuentran en la superficie debido al tratamiento de enfriamiento en el proceso de síntesis del ND [5]. Alrededor de  $2330\text{ cm}^{-1}$  se observan las vibraciones de absorción del CO<sub>2</sub>. Las vibraciones en  $1712\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del enlace C=O del grupo carboxilo y la banda en  $1619\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las

vibraciones de doblamiento del enlace C-O junto con la contribución de las vibraciones de doblamiento del O-H del agua. La banda de absorción intensa, observada alrededor de  $1118\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de doblamiento de los fragmentos C-O-C. Mientras que la vibración observada a  $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace C=C. Finalmente, la vibración en  $941\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de C-C-C y S-C-O-C [56]. Todas las vibraciones observadas son evidencia clara de que la superficie de ND está altamente oxigenada debidas a su superficie funcionalizada por la detonación y posteriores tratamientos químicos [22, 25, 56].

En el ND, la mayor parte del nitrógeno presente, está situado dentro de la red cristalina del diamante (aunque no necesariamente en las posiciones de la red), así que las bandas asociadas con los grupos que contienen este elemento, como los grupos amida, amina, nitro o ciano, no deberían de ser muy intensas o características en el espectro [1]. En algunos casos bandas indicativas de la presencia de los grupos amida y nitro en la superficie del ND aparecen debido al tratamiento de purificación, el cual se lleva a cabo con ácido nítrico a altas temperaturas.

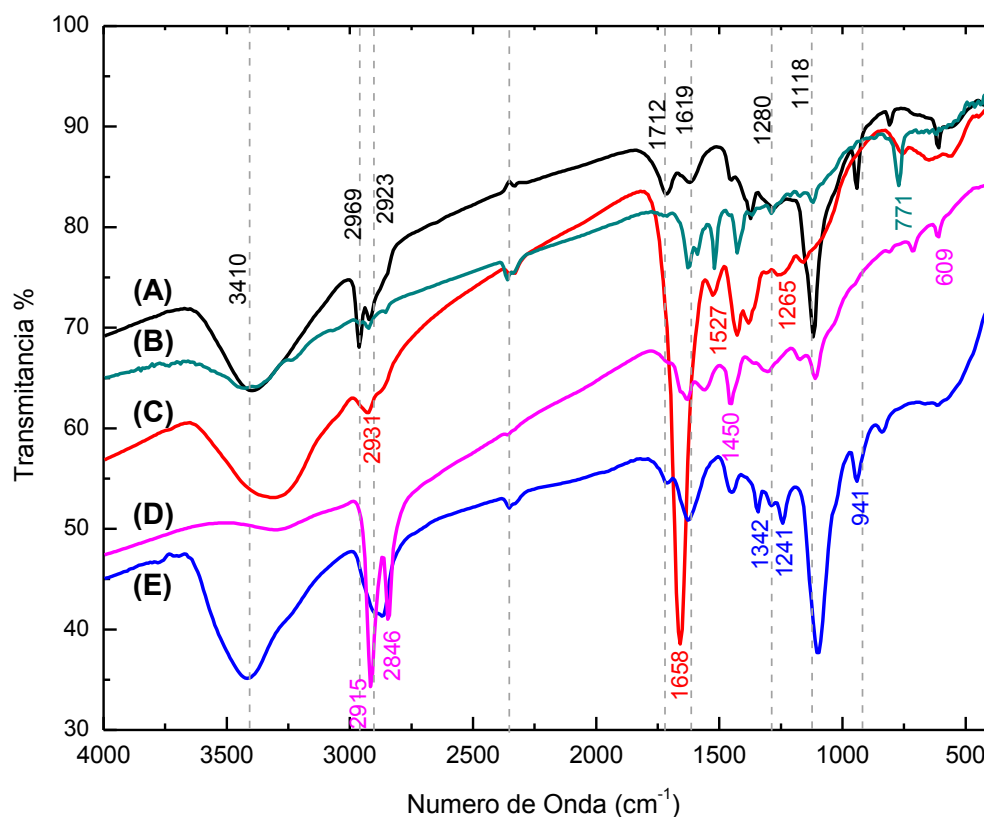


Figura 4.2. Espectro de IR del A) ND prístino, B) ND-1,5DAN, C) ND-PEI, D) ND-1,12DD Y E) ND-PEGDA.

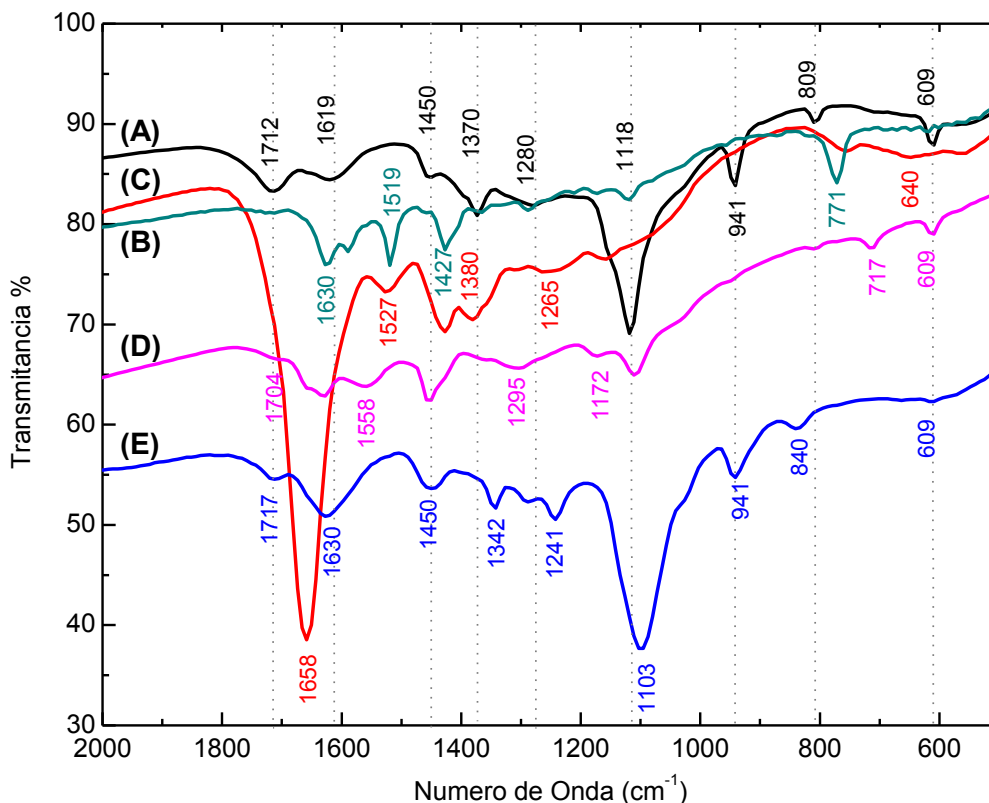


Figura 4.3. Espectro de IR en el rango de 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  para A) ND prístino, B) ND-1,5DAN, C) ND-PEI, D) ND-1,12DD Y E) ND-PEGDA. El desplazamiento de frecuencia de  $\sim 1712$  (asociada a COOH) a  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  (banda 'amida I') es un resultado directo de la formación del enlace amida.

Los espectros de IR de los materiales sintetizados muestran cambios respecto al ND prístino: se recorren algunas de las bandas características y aparecen otras nuevas, lo cual indica que la superficie del ND ha sido modificada.

En las figuras 4.2 y 4.3 se pueden apreciar, para las muestras sintetizadas algunas bandas que son características del ND prístino, como las vibraciones de estiramiento del C=O correspondientes al grupo carboxilo que se encuentra en la superficie del ND, así como otras absorciones características de su superficie, como de las vibraciones de estiramiento de C-C-C, doblamientos de C-C-O y vibraciones de los hidrocarburos CH y CH<sub>2</sub>, también se observan en el espectro del material sintetizado (ver tabla 4.1). En particular, se observa que la banda de C=O del grupo carboxilo es mucho menos intensa y también se pueden observar nuevas absorciones, como la banda alrededor  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones del grupo

amida formado por la reacción entre los grupos carboxilos y la amina durante funcionalización (fig. 4.4) siendo este un resultado directo del enlazamiento. También se aprecian las bandas con picos en  $610\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de N-C-O del grupo amida y a las vibraciones de estiramiento del C-O-C, respectivamente [56, 63].

Las curvas de transmitancia de los nuevos materiales además de presentar bandas características al ND prístino y nuevas bandas correspondientes al grupo amida, también presentan bandas de absorción características de las respectivas moléculas usadas. Para el ND-PEI la banda alrededor de  $1658\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de doblamiento de la amina primaria y secundaria. En los compuestos ND-PEGDA y ND-1,12DD las bandas alrededor de  $2900$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  corresponden las vibraciones de estiramiento y doblamiento de hidrocarburos CH y CH<sub>2</sub>. También para ND-PEGDA se observan las vibraciones de estiramiento y doblamiento del O-H del alcohol contenido en la estructura del PEGDA, alrededor de  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de la muestra de ND-1,5DAN se observan las bandas características de las vibraciones de C=C en los anillos aromáticos: alrededor de  $1627$  y  $1427\text{ cm}^{-1}$ , así como en  $3150\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ . Una descripción más detallada del espectro de transmitancia de IR se presenta en la tabla 4.1.

Finalmente, a lo largo del desarrollo de este trabajo fue necesaria la repetición de la síntesis de los compuestos ND-1,5DAN, ND-PEI y ND-PEGDA. Para fines comparativos, en la figura 4.5 se muestran los espectros de IR de los compuestos sintetizados. Se observa que ambos espectros son consistentes en la mayoría de las bandas así como en sus intensidades.

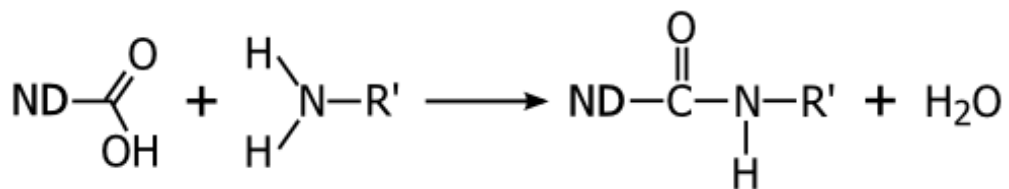


Figura 4.4. Reacción de grupo carboxilo (COOH) localizado en la superficie del ND con la amina primaria.

Tabla 4.1. Bandas de absorción del ND prístino y ND funcionalizado. Las letras griegas  $\nu$  y  $\delta$  se refieren a los modos de vibración de estiramiento y doblamiento, respectivamente [44, 56]. Los renglones sombreados indican las bandas que comparten los compuestos sintetizados con el ND prístino.

ND Prístino		ND-PEI		ND-PEGDA		ND-1,5DAN		ND-1,12DD	
3409 s	$\nu_{OH}$ agua	3420 s	$\nu_{OH}$ , $\nu_{NH}$ amina alif.	3420 s	$\nu_{OH}$	3409 s	$\nu_{OH}$	3310 m	$\nu_{OH}$ , $\nu_{NH}$ amina
2969 m 2923 m	$\nu_{CH_2}, \nu_{CH}$	2940 m 2870 m	$\nu_{CH_2}, \nu_{CH}$	2930 m 2880 m	$\nu_{CH_2}, \nu_{CH}$	2923 w 2854vw	$\nu_{CH_2}, \nu_{CH}$	2923 s 2854 s	$\nu_{CH_2}, \nu_{CH}$
1712 m	$\nu_{C=O}$ ácido carboxílico			1717 w	$\nu_{C=O}$ ácido carboxílico	1712 w	$\nu_{C=O}$ ácido carboxílico	1704 w	$\nu_{C=O}$ ácido carboxílico
1619 vw	$\delta_{OH}$ agua	1658 s 1527 w	$\nu_{C=O}$ amida I $\delta_{NH}$ amida II NH def. amida II	1630 m	$\nu_{C=O}$ amida I $\delta_{NH}$ amida II	1630 m 1589 m 1519 m	$\nu_{C=O}$ amida I $\delta_{NH}$ amida II $\nu_{C=C}$ Aromáticos	1657 w 1630w 1558 m	$\nu_{C=O}$ amida I $\delta_{NH}$ amida II NH def. amida II
1457 w	$\delta_{CH_2}, \delta_{CH}$	1427 m	$\delta_{CH_2}, \delta_{CH}$	1450 w	$\delta_{CH_2}, \delta_{CH}$	1427 m		1450 m	$\delta_{CH_2}, \delta_{CH}$
1370 m	$\delta_{CH}$	1380 m	$\nu_{CN}$ amina	1342 w	$\delta_{OH}$ alcohol				
1280 w	$\nu_{CCO}$	1265 w	$\nu_{CCO}$	1288 w	$\nu_{CCO}$	1288 w	$\nu_{CCO}$	1295 w	$\nu_{CCO}$
				1241 w	$\nu_{CO}$ alcohol			1172 w	$\nu_{CN}$ aminas alif.
1118 s	$\nu_{COC}$	1150 m	$\nu_{COC}$	1103 s	$\nu_{COC}$	1118 w	$\nu_{COC}$	1110 m	$\nu_{COC}$ , CO alif.
941m	$\delta_{CCC}$			941 m	$\delta_{CCC}$				
609 mw	$\delta_{CCC}, \delta_{NCO}$	640 w	$\delta_{CCC}, \delta_{NCO}$	609 w	$\delta_{CCC}, \delta_{NCO}$	625 w	$\delta_{CCC}, \delta_{NCO}$	609 w	$\delta_{CCC}, \delta_{NCO}$

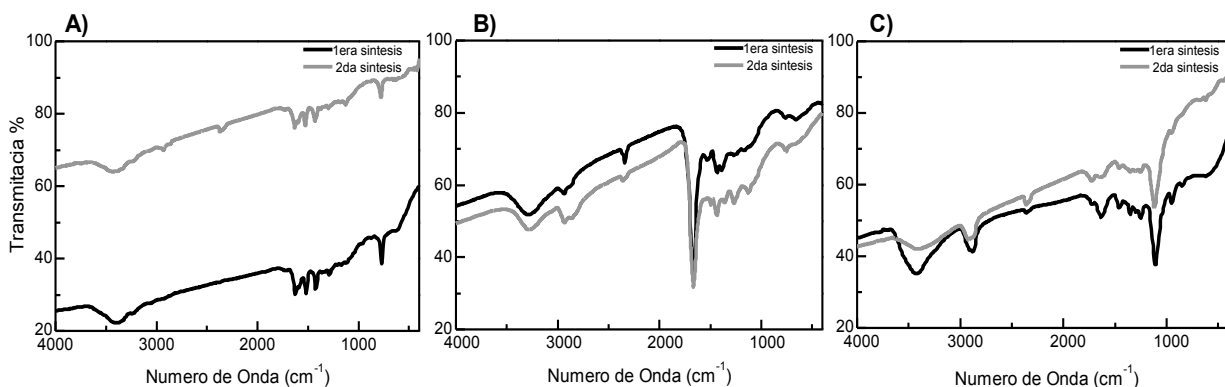


Figura 4.5. Espectros de IR. En negro se presenta la primera síntesis y en gris su repetición para A) ND-1,5DAN, B) ND-PEI y C) ND-PEGDA.

### 4.3. Imágenes por microscopia de fuerza atómica (AFM).

Las imágenes topográficas obtenidas por microscopia de fuerza atómica que corresponden a las muestras de nanodiamante prístino y las de nanodiamante funcionalizado se muestran en las figuras 4.6 y 4.7.

Los ND son propensos a enlazarse fuertemente entre sí debido a los grupos funcionales que se encuentran en su superficie. En la figura 4.6, se observa un cúmulo de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$ , que corresponde a un agregado “secundario” de nanodiamantes, compuesto por agregados más pequeños (“primarios”) de aproximadamente  $100 \text{ nm}$ . Esto se encuentra en correspondencia a lo observado en estudios anteriores sobre la morfología del nanodiamante con otras técnicas [1, 25], donde se reporta que los nanodiamantes individuales tienden a formar agregados de decenas de nanómetros y estos, a su vez, se adsorben físicamente formando los llamados agregados “secundarios” que llegan a ser del tamaño de micras. Por otro lado, como se observó en la prueba de solubilidad/dispersabilidad (fig. 4.1) las moléculas de ND no pueden dispersarse muy bien en isopropanol, por lo que también se espera observar agregados grandes como en la imagen obtenida.

Cabe mencionar que la obtención de las imágenes AFM para el ND prístino es difícil debido a que se trata de un polvo muy fino el cual se adhiere con facilidad a la punta debido a la fuerza electrostática, lo que genera ruido en la imagen.



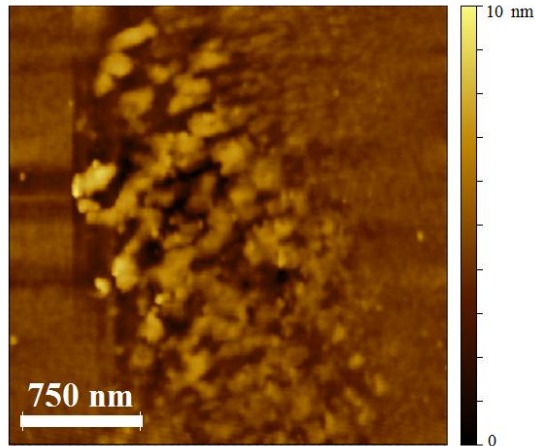


Figura 4.6. Imagen topográfica de AFM del ND prístino. Se observa un aglomerado de ND de aproximadamente  $3 \mu m$  en su parte más larga. Está formado por agregados de más pequeños de en promedio  $100 nm$  de nanodiamantes individuales.

La figura 4.7 muestra las imágenes topográficas de AFM para los compuestos sintetizados. Se pueden observar diferencias claras entre el caso prístino y los productos obtenidos después de la funcionalización del ND. Las imágenes de ND-PEGDA obtenidas (fig. 4.7(A)) presentan mucho ruido, no obstante, se pueden distinguir las partículas de ND dispersadas y cubiertas por PEGDA que se observa como “nubes” y no se aprecia claramente su morfología. Tampoco es claro en estas imágenes si existe algún enlace entre estos dos o si la amina solo se encuentra físicamente absorbida.

Las imágenes obtenidas para ND-PEI (fig. 4.7 (B)) muestra a las moléculas del polímero, las cuales son largas y ramificadas, de manera que parece que se conectan los ND. Sin embargo, en la imagen se presenta mucho ruido por lo que no se puede distinguir claramente a los ND. Se distingue más abundante el polímero que el ND, y formando estructuras alineadas.

En la topografía de ND-1,12DD mostrada en figura 4.7(C) se pueden observar a los nanodiamantes más dispersados que en el caso prístino y rodeados por la amina, sugiriendo funcionalización. Se puede ver que existe una fuerte atracción entre los nanodiamantes el 1,12DD pues estos cubren completamente la superficie del ND, creando una especie de islas las cuales a su vez pueden enlazarse entre sí, generando su entrecruzamiento o cross-linking. Lo anterior, en conjunto con los resultados observados en la prueba de solubilidad (fig. 4.1), sugiere que en efecto existe el entrecruzamiento ya que se precipita tanto en agua como en isopropanol, a diferencia del caso prístino.

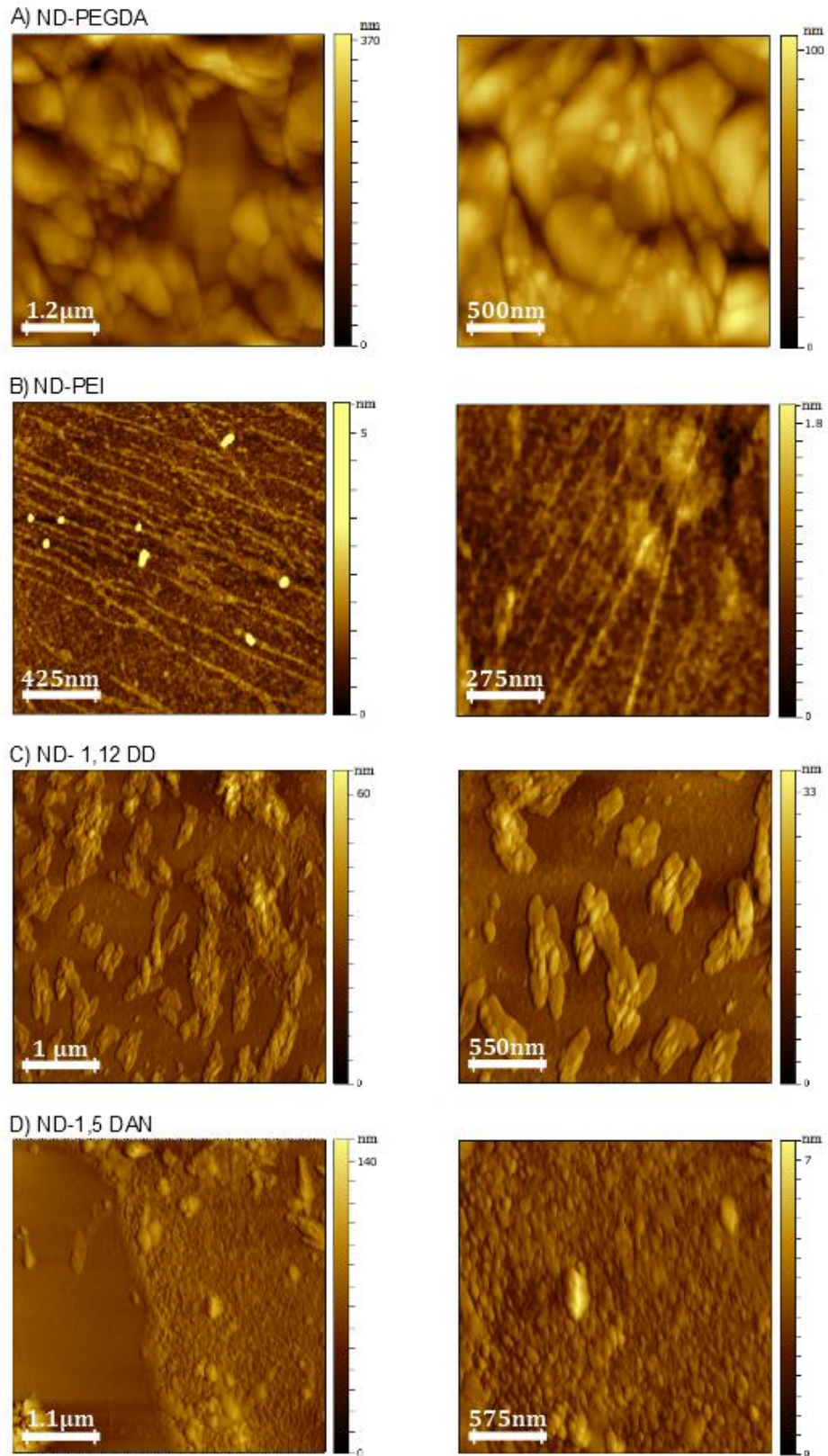


Figura 4.7. Imágenes topográficas por AFM de los materiales híbridos A) ND-PEI, B) ND-PEGDA, C) ND-1,12DD y D) ND-1,5DAN.

En la imagen de ND-1,5DAN (fig. 4.7 (D)) se puede observar que el 1,5DAN cubre la superficie de la muestra preparada, cubriendo también a los ND. A comparación de lo observado para ND-1,12DD, en esta muestra no se forman islas o agregados de un tamaño mayor, si no que los nanodiamantes se encuentran dispersos entre las moléculas de diaminonaftaleno. Se observa que el ND se encuentra altamente expuesto al contacto con 1,5DAN, lo que implica una mejor dispersión, formándose agregados pequeños ( $\sim 50\text{ nm}$ ) que pueden ser explicados por un menor contenido de diamina y en consecuencia el grado de entrecruzamiento es menor.

En general, en las imágenes del ND después del tratamiento de funcionalización, se puede observar que las partículas de ND se encuentran más dispersadas en estas muestras que en el caso prístino. Lo anterior es una prueba de que las aminas al interactuar con la superficie disminuyen la fuerza de atracción entre los grupos funcionales del ND, esto puede ser debido a que estos grupos forman enlaces con las aminas en vez de con los ND y/o porque las aminas forman una barrera física aumentando la distancia entre ellos y así disminuyen fuertemente la intensidad de la interacción entre los ND.

## 4.4. Propiedades Térmicas

### 4.4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las curvas de desorción obtenidas mediante el equipo Mettler Toledo para ND prístino, ND-PEGDA y ND-PEI se presentan en las figuras 4.8 y 4.9. Las curvas obtenidas con el equipo SDT-Q600 de TA Instruments para las muestras ND-1,12DD y 1,5DAN, así como para la muestra prístina, se presentan en las figuras 4.10 y 4.11.

Los resultados presentados en las figuras para el material prístino obtenidos en ambos equipos se aprecia que a partir de una temperatura de  $\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  comienza la descomposición del ND, esto se interpreta a partir del decremento presentado en el porcentaje de peso después de los  $500^{\circ}\text{C}$ ; la completa descomposición se alcanza a  $660^{\circ}\text{C}$ . También se observa pérdida del 2.95% de peso a una temperatura de aproximadamente  $150^{\circ}\text{C}$ , ello puede deberse

a la pérdida (evaporación) moléculas de H<sub>2</sub>O que son adsorbidas fuertemente en la superficie de los nanodiamantes y que puede ser “atrapada” entre los agregados que estos forman.

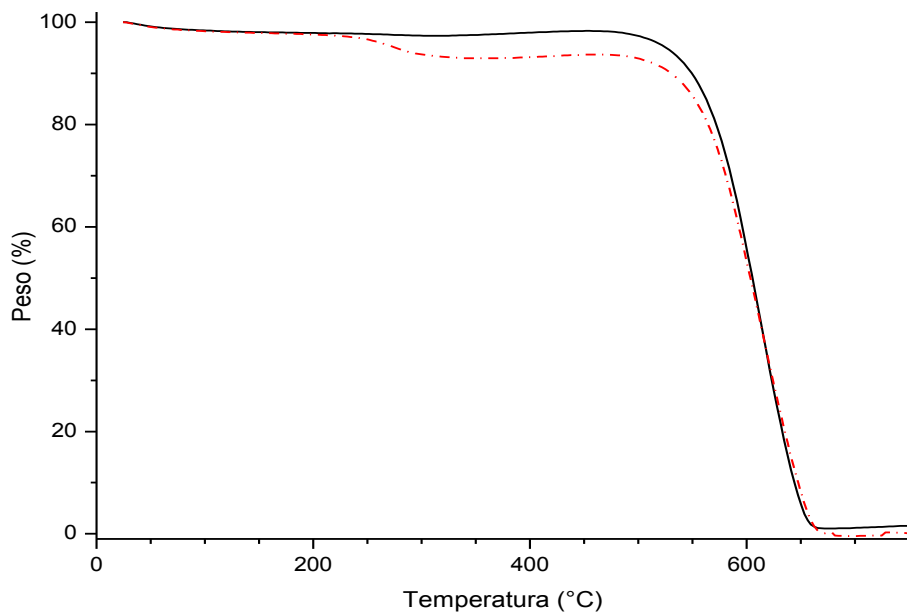


Figura 4.8. Curva termogravimétrica de TGA para ND-PEGDA (Rojo) y ND prístino

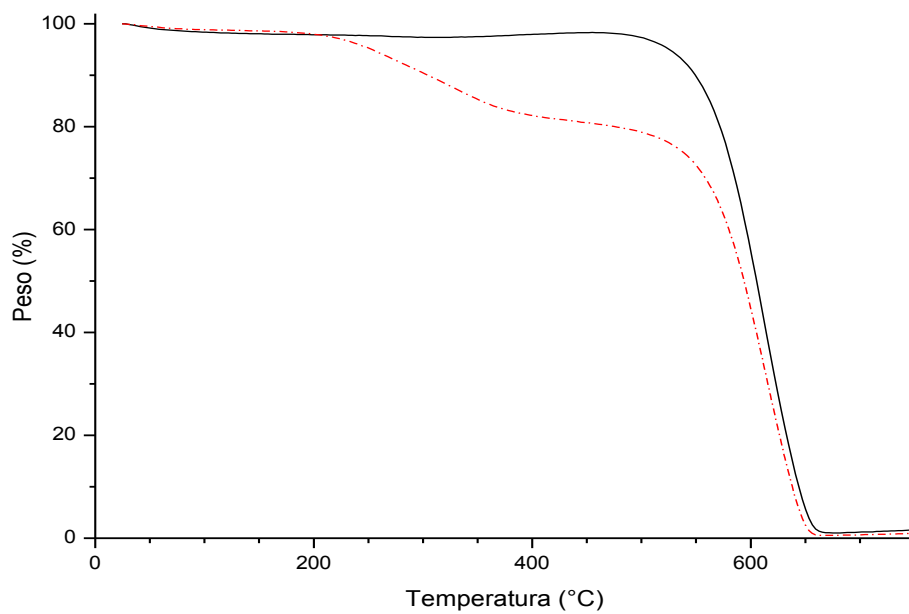


Figura 4.9. Curva termogravimétrica de TGA para ND-PEI (Rojo) y ND prístino.

Para el análisis de las muestras de ND funcionalizado con los polímeros se debe considerar que estos no son volátiles sin presentar degradación [41]. Tomando lo anterior en cuenta, en la muestra de ND-PEGDA (fig. 4.8) hay una pérdida de masa del 6.41% en el intervalo de 200 a 450°C y el resto comienza a descomponerse a 550°C hasta 660°C. Sin embargo puesto que este polímero no es volátil, nuevamente estos resultados no permiten el análisis respecto a cómo la molécula fue adsorbida por el ND debido al tratamiento de funcionalización.

Para el caso de ND-PEI (fig. 4.9) se observa una pérdida de peso significativa del 18.16% a partir de 100°C y hasta 450°C aproximadamente y un máximo en 333°C, sin embargo, puesto que PEI no es volátil hasta que se descompone, no se puede decir si PEI está fisisorbido o quimisorbido, por lo que esta pérdida de masa solo puede asociarse a la descomposición de la molécula de PEI ramificado presente en la muestra; el resto de la pérdida de peso sucede a la misma temperatura que el ND prístino.

En comparación con ND-PEI, se observa que la pérdida de peso comienza a menor temperatura esto porque la molécula de PEI es mucho más hidrofílica que PEGDA, por lo que la pérdida de masa alrededor de 100 °C corresponde a la desorción del agua.

En la curva de TGA para el ND funcionalizado con la diamina 1,12DD se observa que existen 3 intervalos de pérdida de masa. El primero (del 5%) se encuentra entre ~50 y ~200°C y la podemos asociar a la diamina físicamente absorbida, mientras que el siguiente intervalo (pérdida del 10%) entre 250 y 400°C puede corresponder a la diamina químicamente enlazada con la superficie, y el intervalo de 500 a 600°C corresponder a la descomposición del nanodiamante [8, 41].

En la figura 4.11 se muestra la curva de TGA obtenida para la muestra ND-1,15DAN. En esta curva vemos que existe muy poca desorción a bajas temperaturas (<400°C). La molécula de 1,5DAN comienza a descomponerse a ~160°C hasta 240°C, puesto que no se observa desorción significativa a estas temperaturas podemos decir que hay poco 1,5DAN fisisorbido en nuestra muestra. En el intervalo de temperaturas 400 – 470 °C la pérdida de peso es alrededor de 5%, y corresponde a diaminonaftaleno enlazado covalentemente a la superficie de ND. La descomposición térmica final de nanodiamante se observa después de 470 °C.

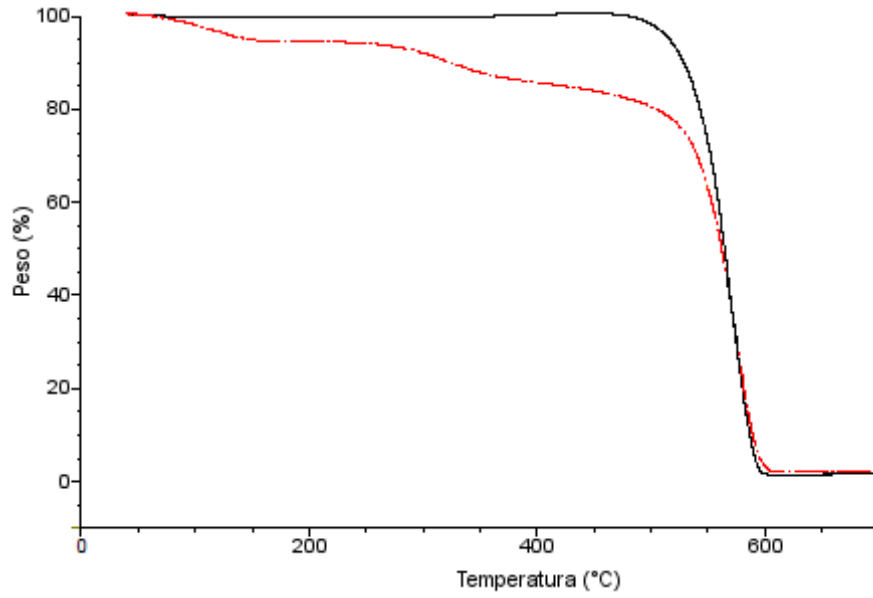


Figura 4.10. Curva termogravimétrica de TGA para ND-1,12DD (Rojo) y ND prístino.

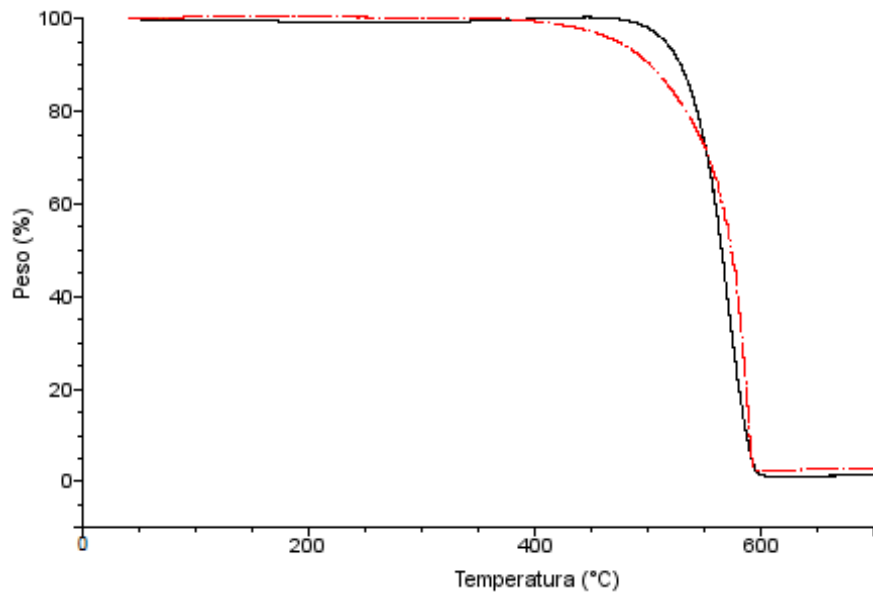


Figura 4.11. Curva termogravimétrica de TGA para ND-1,5DAN (Rojo) y ND prístino.

#### 4.4.2. Análisis de desorción por temperatura programada (TPD/MS)

*ND prístino.*

En el termograma mostrado en la figura 4.12 se observa que el mayor desprendimiento corresponde a los fragmentos  $m/z=18$  ( $H_2O$ ), 28 ( $CO$ ) y 44 ( $CO_2$ ). La curva del fragmento  $m/z=18$  ( $H_2O$ ) muestra una alta desorción durante casi todo el intervalo de temperatura; se observan máximos alrededor de 200 y 610°C, la primera región se puede asociar a la humedad desorbida ya que se sabe que el ND absorbe agua con gran facilidad y rapidez y que removerla requiere gran energía [55]; el siguiente máximo puede deberse a la condensación de los productos desorbidos de los otros grupos que existen en la superficie. Los perfiles de desorción de  $CO$  y  $CO_2$  muestran un máximo alrededor de 620°C para el primero, y 480°C para el segundo, que también presenta un hombro en 250°C, lo cual indica la descomposición de grupos carboxilos, hidroxilo, lactona y ácido anhídrido. Los resultados obtenidos con esta técnica en conjunto con el análisis de espectroscopia en infrarrojo, permiten establecer, en particular, que diferentes grupos que contienen oxígeno e hidrógeno ocurren en la superficie del ND, lo cuales poseen estabilidad térmica diferente y son descompuestos con la formación de  $H_2O$ ,  $CO$  y  $CO_2$  [50].

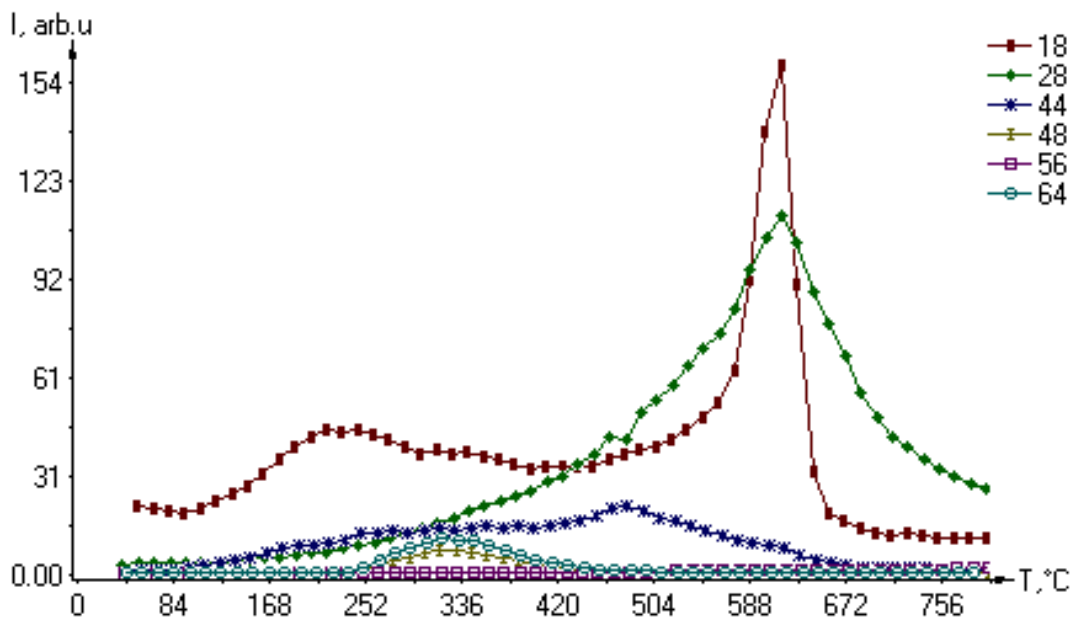


Figura 4.12. Termograma TPD de ND prístino. Existe una mayor desorción de los fragmentos correspondientes a  $m/z=18, 28, 44, 48, 64, 56$ .

Tabla 4.2. Fragmentos termodesorbidos en vacío por TPD-MS de las muestras estudiadas.

ND prístino		ND-PEI		ND-PEGDA		ND-1,12DD		ND-1,5DAN	
<i>m/z</i>		<i>m/z</i>		<i>m/z</i>		<i>m/z</i>		<i>m/z</i>	
18	H <sub>2</sub> O (200 y 610°C)	14	CH <sub>2</sub> (240 y 460°C)	16	O (42-250°C)	16	NH <sub>2</sub> (100 y 500°C)	16	NH <sub>2</sub> (550°C)
					NH <sub>2</sub> (100 y 500°C)		CH <sub>4</sub> (200 y >800°C)		CH <sub>4</sub> (180 y 800°C)
28	CO (620°C)	28	CO (610°C)	30	OCH <sub>2</sub> (100°C)	28	N <sub>2</sub> (440°C)	18	H <sub>2</sub> O (180°C)
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (230 y 800°C)		CH <sub>4</sub> N (120 y >800°C)		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (200 y >800°C)		CO (600°C)
44	CO <sub>2</sub> (480°C)	44	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N (280°C)	43	OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (100°C)	43	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (180 y >800°C)	29	HCO (630 y >800°C)
					CO <sub>2</sub> (540°C)		CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (180 y >800°C)		CONH (>800°C)
					C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N (280°C)		NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (120 y >800°C)		CONH (>800°C)
48	SO(320°C)	57	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (210 y >800°C)	44	OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (100°C)	44	CONH <sub>2</sub> (>800°C)	70	O(CH) <sub>3</sub> NH (630 y >800°C)
					C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N (100, 240 y >800°C)		NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (120 y >800°C)		OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (120°C)
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (>800°C)	71	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N (240 y >800°C)	46	OC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (130°C)	72	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (180 y >800°C)	84	OCNHC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (630 y >800°C)
					57		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH (120 y >800°C)		NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (180 y >800°C)
64	SO <sub>2</sub> (320°C)	86	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> (260°C)	71	O(CH) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (>800°C)	98	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (180 y >800°C)	120	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCO (>800°C)
				86	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ON (120°C)		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> (180 y >800°C)		
				88	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>8</sub> (120°C)				



Picos alrededor de 320°C de los fragmentos  $m/z= 48$  (SO) y 64 (SO<sub>2</sub>) que corresponden a las impurezas y contaminantes de S en la superficie del ND [51, 56]. En el espectro de masas también se puede observar la desorción poco intensa del fragmento  $m/z= 56$  ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), que aumenta conforme aumenta la temperatura, y que la curva de desorción no alcanza su máximo en el rango de temperatura usado; el comportamiento de este fragmentos se puede asociar con el de los hidrocarburos los cuales se descomponen a temperaturas por arriba de 800°C y se encuentran en la superficie del ND debido al proceso purificación en la síntesis del ND que involucra ácido nítrico.

Los resultados obtenidos de todos los materiales estudiados se resumen en la tabla 4.2.

#### *ND-PEGDA*

Los termogramas obtenidos para ND-PEGDA (fig. 4.14) muestran que su comportamiento de desorción es muy distinto al del ND prístino y se puede apreciar que los datos obtenidos presentan mucho ruido (fig. 4.14). Se observa que existe un mayor desprendimiento de los productos correspondientes a  $m/z= 16$  (O), 28 (CO, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 30 (NCH<sub>4</sub>, OCH<sub>2</sub>) y 44 (CO<sub>2</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). También hay desprendimientos significativos a altas temperaturas de  $m/z= 43, 44, 57, 71, 86$  correspondientes a los hidrocarburos OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH, O(CH)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>ON, indicando el enlazamiento químico de PEGDA al ND. Para  $m/z= 46$  y 88 los cuales pueden corresponder a los fragmentos (OC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) y (C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>) de la cadena de PEGDA tienen un máximo de desorción a no muy altas temperaturas (~120°C), indicando que son fragmentos fáciles de romper. Cabe recordar que los polímeros no se evaporan en vacío por lo que no se puede distinguir entre una adsorción química o física de esta molécula por este estudio solo podemos decir que los fragmentos registrados corresponden a la descomposición de estas moléculas.

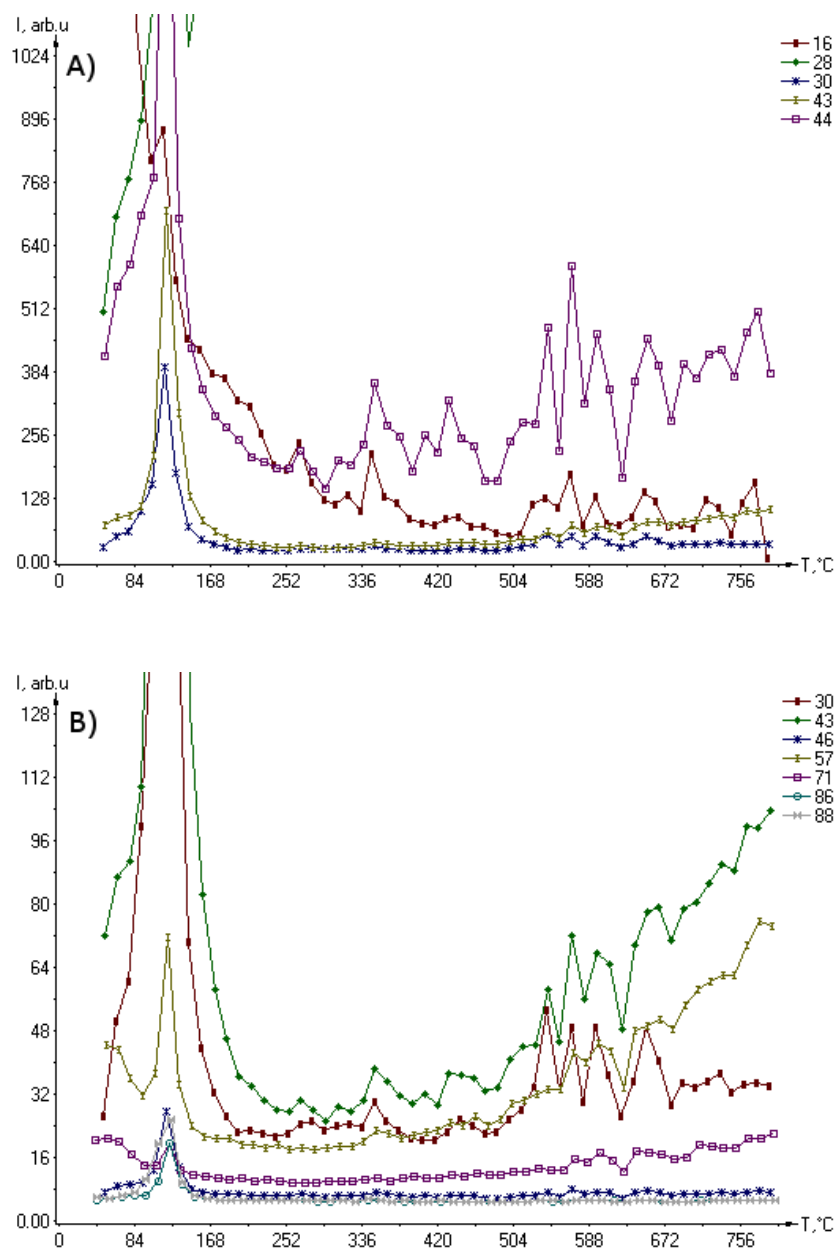


Figura 4.14. Termogramas obtenidos para ND-PEGDA correspondientes a los  $m/z$  con intensidades de desorción más significativas en dos escalas.

#### ND-PEI

Se encuentra que mucha agua ( $m/z=18$ ) es desorbida con máximo alrededor de 200°C. Los fragmentos  $m/z=28$  y 44 también presentan una gran intensidad de desorción alrededor de 210°C, así como picos menos intensos alrededor de 610 °C para el primero y 260°C y 540°C para el segundo, si comparamos con los termogramas del ND prístino podemos decir que los

segundos máximos son producto de la descomposición de grupos que contienen oxígeno como el grupo carboxilo, lactona, ácido anhídrido e, inclusive, y el grupo amida que se forma con la funcionalización del ND, produciendo gases de CO<sub>2</sub> y CO. Sin embargo, la gran concentración de elementos desorbidos alrededor de 210°C nos indica que estos fragmentos también se refieren a los hidrocarburos C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ( $m/z=28$  y 44). Otros fragmentos de hidrocarburos como  $m/z=43$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 44 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N) y 86 ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>) poseen un máximo de termodesorción a alta temperatura, así como alrededor de 260-280°C; la temperatura de desorción de estos fragmentos indica que puede existir un enlace químico de la molécula PEI a la superficie del ND. Para  $m/z=14$  (CH<sub>2</sub>) se observan dos máximos en 240°C y 460°C. Al mismo tiempo, se observan dos picos de  $m/z=57$  y 71 (que pueden corresponder a C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N) a 90°C y a ~280°C indicando fisisorción y quimisorción.

#### *ND-1,12DD*

En la figura 4.15 se puede observar que los mayores desprendimientos corresponden a los fragmentos  $m/z=18$  (H<sub>2</sub>O) y 28 (CO), el primero se debe a la evaporación de la humedad absorbida así como a la condensación de O y H de los elementos que quedan en la superficie y se recombinan. Sin embargo,  $m/z=28$  presenta un comportamiento distinto que en el termograma del ND prístino ya que se observan 2 picos a 200°C y 440°C, así como una pendiente positiva para temperaturas mayores lo que indica al menos la existencia de otro pico de desorción el cual no se puede apreciar en el rango de temperatura usado; el comportamiento mencionado es indicativo de que  $m/z=28$  corresponde a especies distintas: CO, N<sub>2</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; el máximo alrededor de 440°C es asociado a CO, mientras que el desprendimiento a altas temperaturas podría estar asociado con los fragmentos de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> de las moléculas del 1,12DD que se encuentran unidas químicamente al ND. Un comportamiento similar es presentado por los fragmentos  $m/z=30$  (NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 41 (CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 43 (CONH), 44 (CONH<sub>2</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 58 (NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 72 (NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 84 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 98 ((CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), con un pico alrededor de 200°C y luego un incremento hacia altas temperaturas; es probable que a estos fragmentos correspondan los hidrocarburos de las moléculas de 1,12DD que se encuentran químicamente unidas a la superficie del ND.

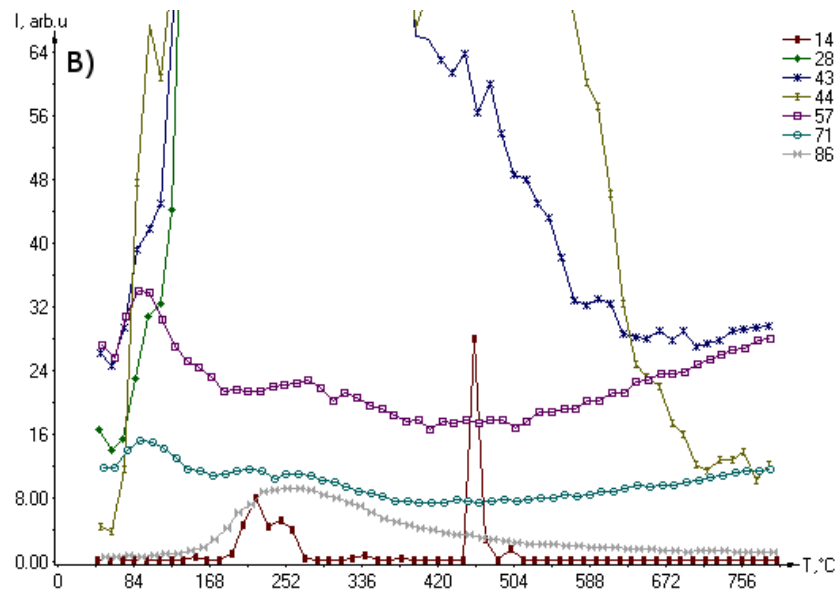
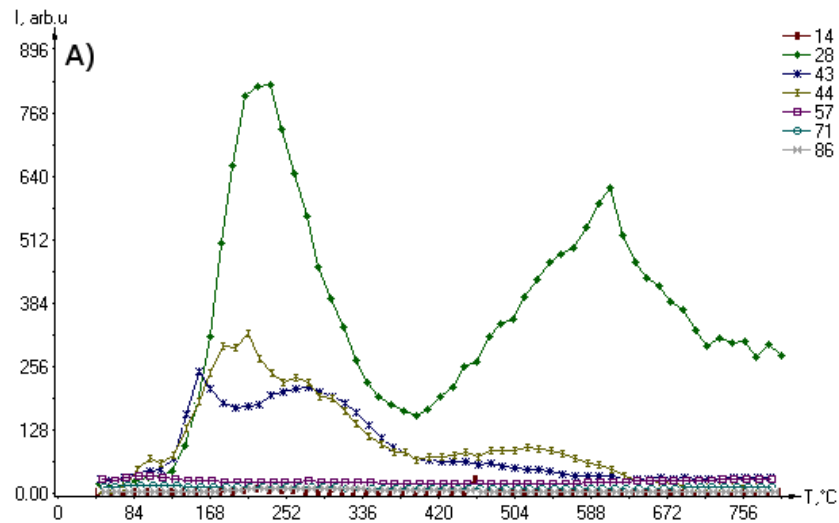


Figura 4.13. Termogramas obtenidos para ND-PEI correspondientes a los  $m/z$  con intensidades de desorción más significativas en dos escalas.

Se presenta un comportamiento particular para  $m/z= 16$  ( $\text{NH}_2$ ) ya que presenta máximos a  $\sim 100^\circ\text{C}$  y  $\sim 500^\circ\text{C}$  que pueden asociarse al grupo amina  $\text{NH}_2$  que se encuentra al final de la molécula del 1,12DD; no obstante, existe otro desprendimiento a  $200^\circ\text{C}$  seguido por un incremento hacia altas temperaturas, comportamiento que se puede asociar con el hidrocarburo  $\text{CH}_4$ . Los máximos de desorción correspondientes a hidrocarburos están

alrededor de 200°C. Se observa que para el ND funcionalizado con diaminododecaeno los fragmentos más intensos son  $m/z=16(\text{NH}_2)$  y  $30(\text{NH}_2\text{CH}_2)$ , los cuales corresponden a los pedazos finales de la “cola” de la diamina.

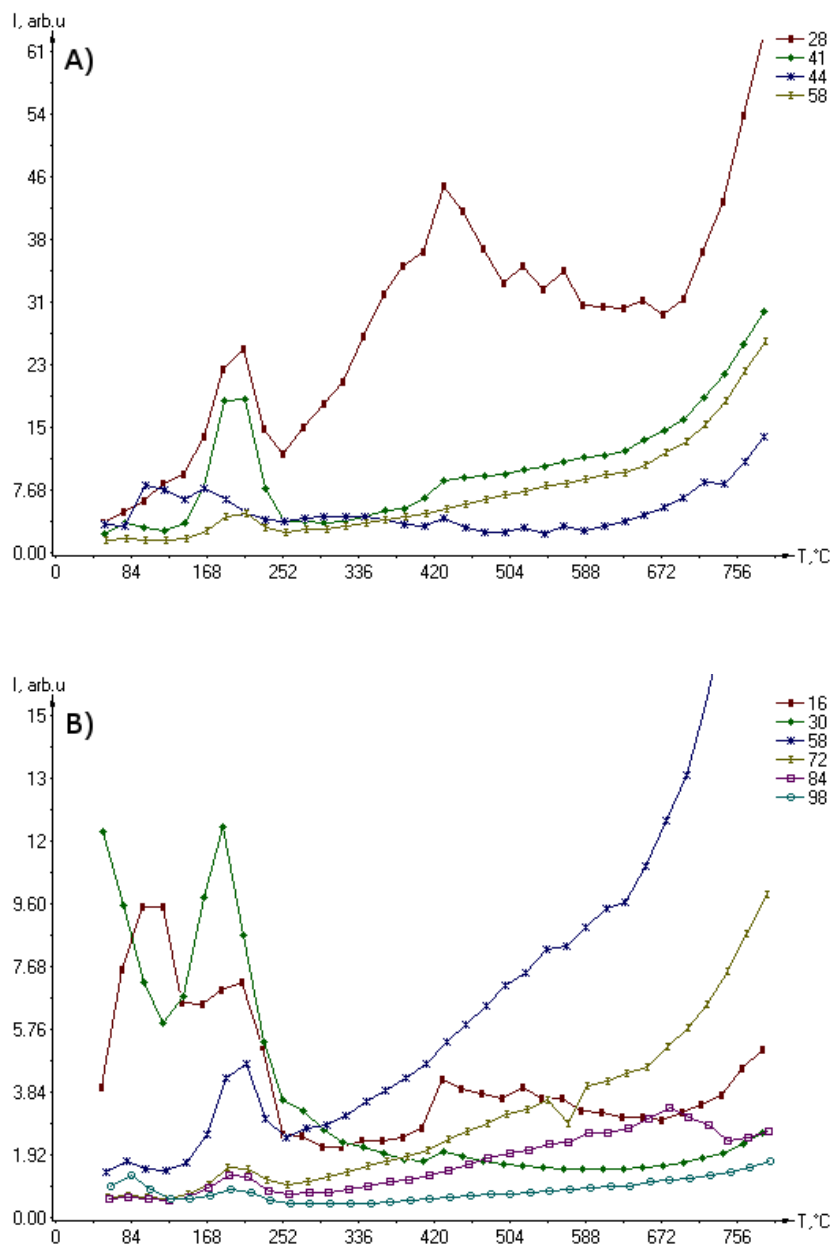


Figura 4.15. Termogramas obtenidos para ND-1,12DD correspondientes a los  $m/z$  con intensidades de desorción más significativas en dos escalas.

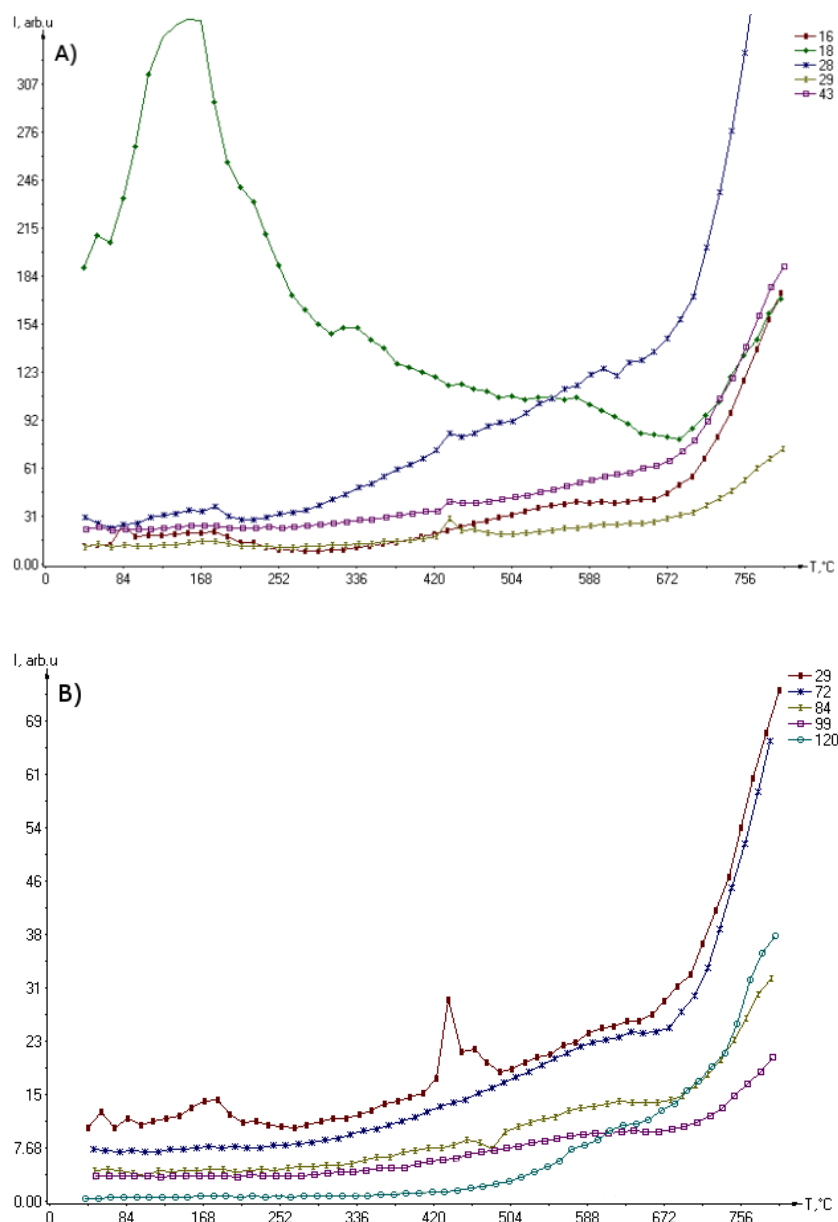


Figura 4.16. Termogramas obtenidos para ND-1,5DAN correspondientes a los  $m/z$  con intensidades de desorción más significativas en dos escalas

#### ND- 1,5DAN

Los termogramas obtenidos para el ND funcionalizado con 1,5DAN (fig. 4.16) muestran que el mayor desprendimiento ocurre para  $m/z= 16, 18$  y  $28$ . Nuevamente  $m/z=18$  corresponde al agua que se encuentra en la muestra. Para  $m/z=28$ , se puede ver que a  $T\sim 600^{\circ}\text{C}$  la intensidad de los productos detectados es alta, lo que indica el desprendimiento del CO; se observa

también un máximo local a 180°C y que a altas temperaturas la intensidad aumenta arriba de 800°C, lo que sugiere entonces que este fragmento de  $m/z=28$  también corresponde al hidrocarburo  $C_2H_4$ . El mismo comportamiento presenta  $m/z=16$ , es decir un primer pico a  $\sim 180^\circ C$  al que podemos asociar  $NH_2$  y para altas temperaturas ( $T > 800^\circ C$ )  $CH_4$ . El espectro también presenta los picos de los hidrocarburos  $m/z = 29$  (HCO), 43 (NHCO), 56 ( $OC_2NH_2$ ), 70 ( $O(CH)_3NH$ ), 72 ( $OCHNHC_2H_4$ ), 84 ( $OCNHC_3H_5$ ), 97 ( $OCNHC_4H_6$ ), 99 ( $OCNHC_4H_8$ ), 120 ( $C_6H_5NHCO$ ) y 133 ( $C_5H_6NHCO$ ). Se observa que para  $m/z > 56$ , no hay máximos locales a bajas temperaturas, pero la intensidad aumenta con la temperatura, lo que sugiere el enlace químico de 1,5DAN con el ND.

Vemos que existe una correlación entre los resultados obtenidos por TGA y TPD en cuanto a las temperaturas de desorción, aunque es posible observar que las temperaturas no coinciden del todo (están recorridas a hacia menores temperaturas en TPD) esto se relaciona a que los compuestos se volatilizan a más bajas temperaturas puesto que se encuentran en vacío [8].

## 4.5. Propiedades eléctricas.

### 4.5.1. A condiciones de laboratorio.

En la figura 4.17 se muestran las curvas de la corriente obtenida para las pastillas hechas con ND y ND funcionalizado, en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica. Se observan cambios considerables en comparación al caso prístino. El ND funcionalizado con 1,5DAN presenta un incremento en la conducción eléctrica, mientras que los otros materiales funcionalizados presentan un decremento, en comparación con el ND prístino, siendo ND-1,12DD el material con menor conducción eléctrica.

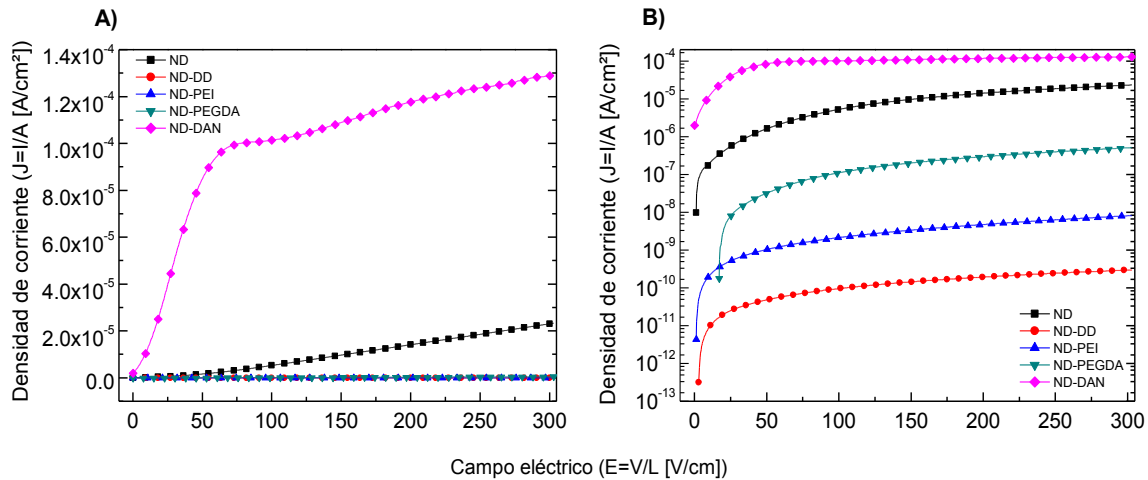


Figura 4.17. Densidad de corriente en función del campo eléctrico producido al aplicar voltaje a condiciones normales a escala normal (A) y a escala logarítmica (B).

Las curvas  $J-E$  de todos los materiales estudiados presentan un valor del voltaje que puede ser considerado como un voltaje umbral (diferente en cada muestra). Antes de este voltaje, la intensidad registrada de la corriente es muy baja en comparación a las intensidades de corriente que se miden para voltajes mayores al voltaje umbral. Este tipo de comportamiento puede ser observado en materiales semiconductores como los diodos, en los cuales siempre se presenta un voltaje umbral seguido de un comportamiento lineal en la corriente hasta alcanzar un valor máximo.

Para los casos de ND, ND-1,12DD, ND-PEI y ND-PEGDA podemos usar la ley de Ohm,  $J=\sigma E$ , para estimar la conductividad eléctrica  $\sigma$  en el intervalo de voltajes en donde la corriente presenta un comportamiento prácticamente lineal. Las conductividades calculadas se presentan en la tabla 4.3. Para el caso prístino la conductividad es del orden de  $10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , en concordancia con lo reportado en la literatura [22]; cabe mencionar que en dicho trabajo no se enuncia la presión aplicada para hacer la pastilla.

Se destaca el comportamiento de la muestra ND-1,5DAN (fig. 4.17) presentando al principio una pendiente muy inclinada la cual después disminuye drásticamente cuando se incrementa el aplicado voltaje. Esta respuesta puede considerarse como una saturación electrónica en el sistema. El comportamiento se puede aproximar como lineal en dos regiones del campo  $E$  de modo que se puede aplicar la ley de ohm ahí para hacer un estimado de la conductividad; en la



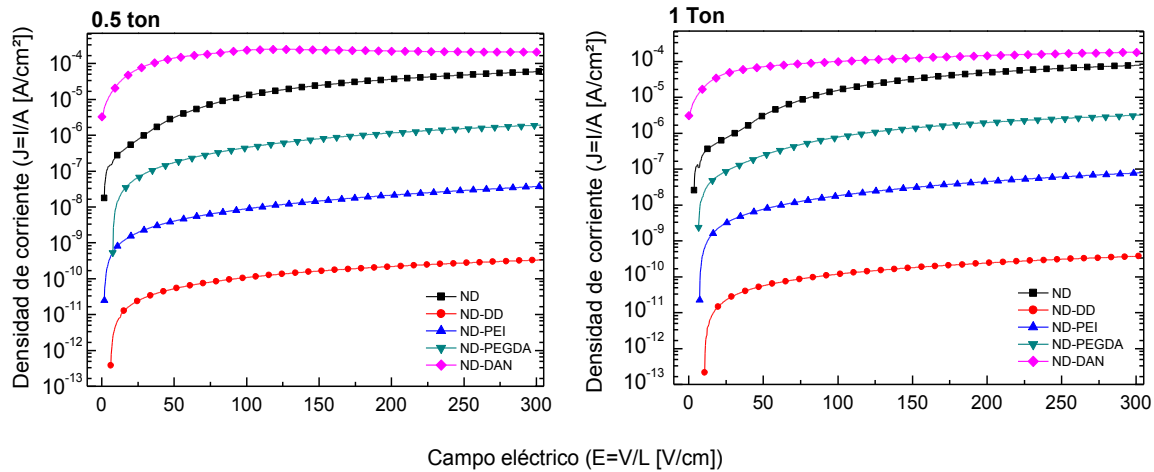


Figura 4.18. Densidad de corriente a escala logarítmica como función del campo eléctrico aplicado cuando las pastillas son sometidas a una presión con 0.5 ton y 1 ton.

primera región  $\sigma$  es del orden de  $10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$  mientras que en la segunda es de  $\sim 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , una posible explicación de este comportamiento se da en la siguiente sección.

Para una mayor introspección en el comportamiento de la corriente en el ND funcionalizado se repitió el experimento anterior pero esta vez aplicando presión (fig. 4.18), esto porque se sabe que en los materiales aislantes y semiconductores el ancho de la banda prohibida, además de depender de la estructura electrónica, también puede depender de la presión a la que estos se encuentren sometidos [57, 58]. La presión se incrementó aplicando pesos de 0.5 y 1 toneladas a las pastillas mediante una prensa, equivalentes a presiones de 483.9 y 967.8 atm (ó 49.03 y 98.06 MPa, respectivamente).

#### 4.5.2. Bajo la influencia de la presión.

En las medidas registradas para el ND prístino se observa que la conductividad aumenta con la presión (fig. 4.19 (A)). El carbono  $sp^2$  (que se forma en la superficie como consecuencia del enfriamiento después de la detonación en la producción del ND) contribuye a la conductividad mediante del traslape de los orbitales  $\pi$ , incrementando la movilidad de los electrones [33, 34].

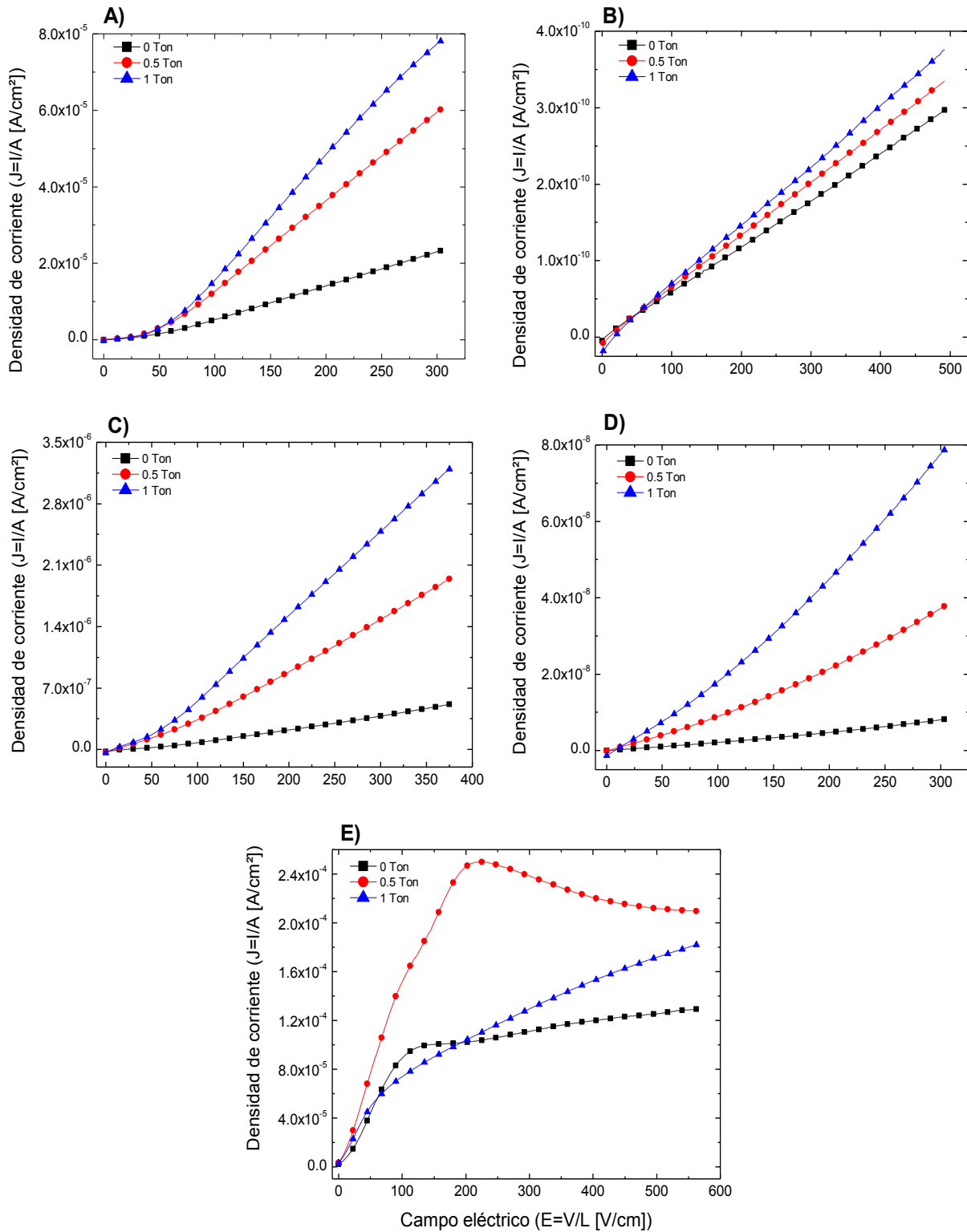


Figura 4.19. Densidad de corriente medida como función del campo eléctrico aplicado a las pastillas de A) ND Prístino, B) ND-1,12DD C) ND-PEGDA, D) ND-PEI y E) ND-DAN.

Los grupos oxigenados que cubren la superficie, en particular el COOH, pueden interactuar mediante enlaces de hidrógeno que se crean entre el hidrógeno y el oxígeno de modo que los nanodiamantes son “conectados” y también se favorece la movilidad de los electrones. Las moléculas orgánicas a través de sus grupos funcionales pueden formar enlaces intermoleculares de hidrógeno (fig. 4.20). Un enlace de hidrógeno se refiere a la fuerza atractiva entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo (su energía de enlace es normalmente 20 veces menor que la de un enlace covalente). En algunos compuestos moleculares estos enlaces de hidrógeno y las interacciones donador-aceptor funcionan como complejos de transferencia de carga.

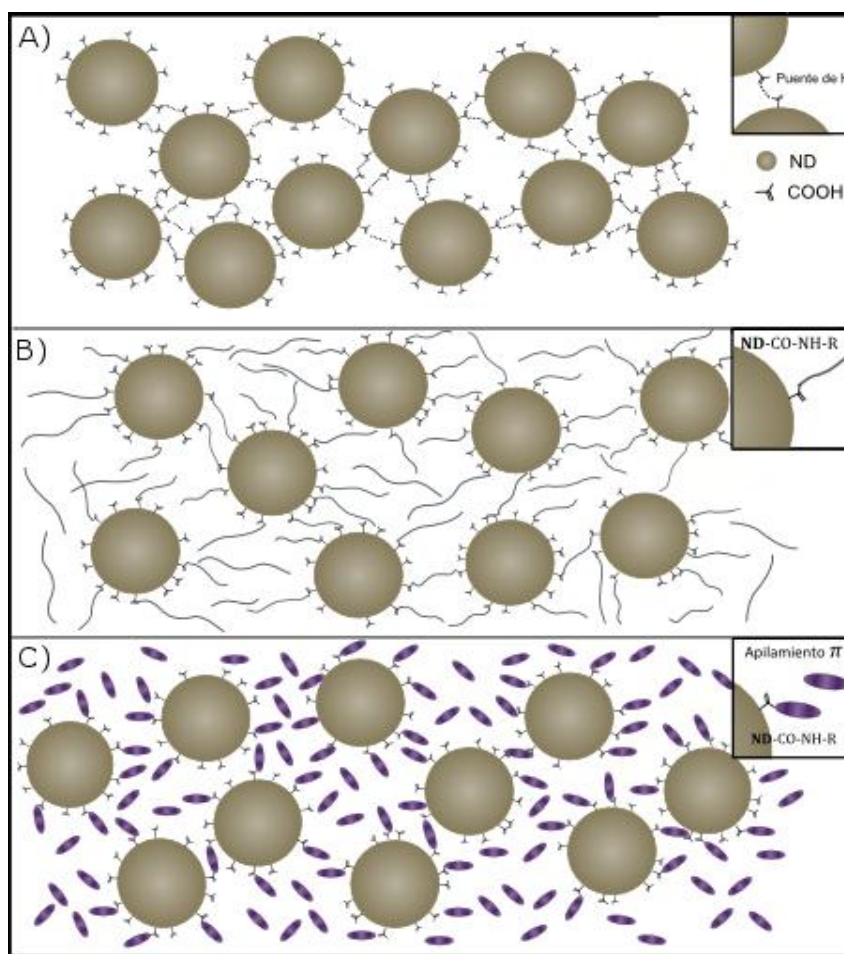


Figura 4.20. Se presentan los posibles mecanismos de conducción eléctrica más relevantes del sistema. Para A) ND prístino la movilidad de los electrones se da a través de enlaces de hidrógeno; para B) el ND funcionalizado con las aminas 1,12DD, PEI y PEGDA la conducción se ve reducida debido a la naturaleza aislante de estas moléculas además formar una barrera física entre ND; para C) ND-1,5DAN la conducción se da a través del traslape orbital  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos.

Tomando en consideración lo anterior, el incremento registrado en la conductividad eléctrica con el aumento de la presión (tabla 4.3) puede deberse a que esta última disminuye la distancia entre las moléculas, y por lo tanto también separación entre sus orbitales electrónicos, lo que incrementa la movilidad de los electrones entre moléculas.

Se observa que para valores pequeños de campo eléctrico ( $E$ ) aplicado a la pastilla de ND prístino, la corriente es poco intensa, del orden de  $10^{-6} A/cm$ , y es aproximadamente igual para todas las presiones. Cuando el campo eléctrico aumenta más allá de cierto valor umbral ( $\sim 40 V/cm$ ) la corriente detectada incrementa considerablemente siguiendo un comportamiento casi lineal.

Para la muestra ND-1,12DD se aprecia el comportamiento básicamente lineal de la curva de la corriente de un material óhmico. El aumento en la pendiente con la presión es uniforme, es decir, al aumentar la presión la conductividad del material aumenta en proporciones equivalentes (ver fig. 4.19 (B) y tabla 4.3). La conductividad de este compuesto cambia poco al aplicar presión y se mantiene del orden de  $10^{-13} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , por lo que se puede considerar como un aislante, de hecho, la molécula alifática 1,12DD es un aislante natural. Lo anterior se puede explicar porque el 1,12DD es una diamina alifática de cadena larga, por lo que no se tienen electrones que se puedan mover libremente por la molécula y no existen interacciones como puentes de hidrógeno. En la imagen de AFM (fig. 4.7) se observa como las moléculas 1,12DD rodean a los ND de manera que actúan como aislantes eléctricos ya que al ser de cadena larga forman una especie de barrera física entre los ND, por lo que los electrones de los enlaces  $\pi$  (del carbono  $sp^2$  que se encuentra en la superficie del ND), así como los posibles puentes de hidrógeno que se pudieran formar entre los grupos oxigenados no reaccionados, se ven altamente limitados para interactuar debido al aislamiento físico.

En los casos de ND funcionalizado con los polímeros se puede observar que tienen comportamientos similares entre sí, aunque ND-PEGDA presenta una conductividad mayor a ND-PEI (fig. 4.20 (C) y (D)). La conductividad es de 2 a 3 órdenes de magnitud menor que el ND prístino (ver tabla 4.3). Ambos productos presentan un comportamiento lineal después de  $\sim 1.4 V$ . Los polímeros son macromoléculas de carácter alifático que pueden crear una barrera entre nanodiamantes lo cual reduce la movilidad de electrones. PEI por su naturaleza ramificada contiene mayores compuestos alifáticos que PEGDA, por esta razón ND-PEI presenta mayor endurecimiento electrónico que ND-PEGDA, y por lo tanto una menor conductividad.

Tabla 4.3. Valores de conductividad ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ) de las muestras estudiadas a presiones de 10.13, 49.03 y 98.06 MPa, correspondientes al peso aplicado de 0, 0.5 y 1 ton, respectivamente. Se considera la densidad de corriente pasado el voltaje umbral.

Presión (MPa).	10.13	49.03	98.06
<b>ND prístino</b>	$8 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$
<b>ND-PEGDA</b>	$1 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-9}$	$9 \times 10^{-9}$
<b>ND-PEI</b>	$3 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-10}$	$3 \times 10^{-10}$
<b>ND-1,12DD</b>	$6 \times 10^{-13}$	$7 \times 10^{-13}$	$8 \times 10^{-13}$
<b>ND-1,5DAN</b>	-	-	-

Las curvas de ND-1,5DAN (fig. 4.19 (E)) presentan un comportamiento muy particular así como una densidad de corriente significativamente mayor al ND prístino, de aproximadamente un orden de magnitud. Se observa un aumento de la densidad de corriente cuando incrementamos la presión con 0.5 ton; cuando llevamos el peso aplicado a 1 ton, la densidad cambia su comportamiento respecto a las dos medidas anteriores. Estos comportamientos observados son inesperados y también son muy diferentes entre sí y a los que presentan los demás materiales. Hay dos características a resaltar de la curva de corriente: la primera es que con un peso de 0.5 ton la densidad de corriente ( $J$ ) exhibe una pendiente negativa a partir de cierto valor del campo eléctrico aplicado ( $E \sim 225V/cm$ ), es decir, cuando se incrementa el campo eléctrico la corriente obtenida disminuye; la segunda es el decremento de  $J$  con 1 ton en comparación a 0.5 ton así como el cambio de comportamiento ya mencionado. En la figura 4.21 se puede observar el cambio de la densidad de corriente respecto al cambio del campo eléctrico aplicado; para presiones con 0 y 1 ton los valores se mantienen positivos; para 0.5 ton a partir de cierto valor el cambio se vuelve negativo.

Una posible explicación de este fenómeno se da a continuación; sin embargo es necesario un estudio de mayor profundidad profundo para poder explicar este fenómeno con mayor claridad. En los compuestos orgánicos que son aromáticos existe un tipo de interacción debido al traslape de los orbitales  $\pi$  (producto de la hibridación  $sp^2$  de C) que forman enlaces no covalentes; estas interacciones se conocen como interacción  $\pi$ - $\pi$  o apilamiento  $\pi$  ( $\pi$ -stacking en inglés) [59, 60]. Cuando las moléculas tienen sistemas  $\pi$  conjugados los electrones

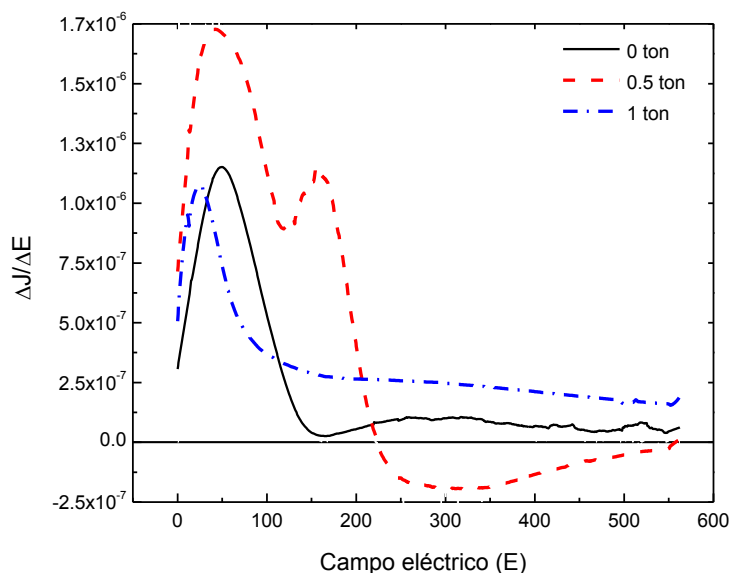


Figura 4.21. Cambio de la densidad de corriente con respecto al campo eléctrico aplicado.

pueden moverse a través de la superposición de los orbitales  $\pi$  por salto de electrones y por efecto túnel [61], aumentando así la movilidad de electrones y huecos entre moléculas.

La interacción entre orbitales  $\pi$  determina la configuración geométrica de los dímeros. Las diferentes configuraciones (orientaciones moleculares y las distancias entre ellas) gobernarán la movilidad de electrones, ya que la naturaleza de las interacciones moleculares no solo depende de la distancia entre los centros de masas entre los pares moleculares sino también de la orientación relativa entre las moléculas.

Ayan Datta *et al.* [62] reportaron que para las moléculas de naftaleno existen 3 configuraciones de mínima energía para cristales en fase de baja presión y cristales de alta presión (fig. 4.22). Para presión baja los arreglos de los dímeros son la forma-*T* y 2 con la forma de *paralelo-deslizado* (fig. 4.80 (A), (B) y (C), respectivamente); en la fase de presión alta se tienen 3 orientaciones distintas: *deslizado-paralelo*, forma-*V* y *torcido-paralelo* (fig. 4.80 (C), (D) y (F), respectivamente).

Por otro lado, la disminución de corriente con el aumento de voltaje aplicado es un fenómeno que puede estar relacionado con la disminución en la movilidad de los electrones. Como ejemplo están los diodos Esaki (o diodos túnel) los cuales están fuertemente dopados y cuando se les aplica una rampa de voltaje los electrones fluyen por efecto túnel al lado-*p*, de manera que en la unión la banda de conducción del lado-*n* se desalinea con la banda de

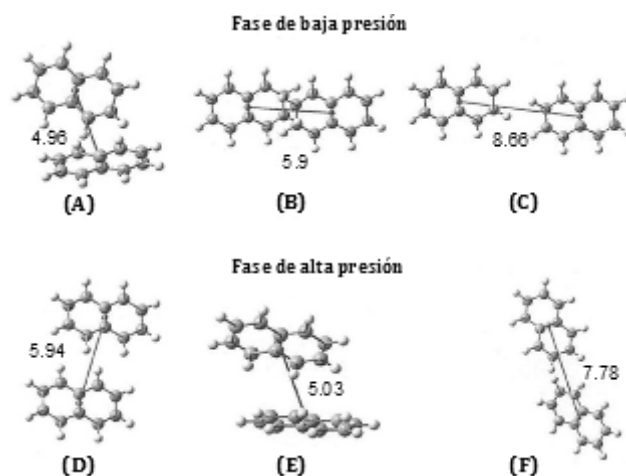


Figura 4.22. Arreglos únicos de apilamiento de las moléculas dentro de la red cristalina de naftalenos a bajas y altas presiones. Las distancias intermoleculares entre los centros de masas se presentan en angstroms. Tomado y modificado de Datta et al. [62].

valencia de los huecos en el lado-*p* y la corriente cae, generando una región donde la corriente disminuye con un voltaje que aumenta, pasando esta región el diodo comienza a operar como un diodo normal.

Por todo lo anterior se sugiere que el comportamiento observado se debe a una reorganización de las moléculas de 1,5DAN que ocurre como consecuencia de la energía cinética que ganan las moléculas por la presión a la que se encuentran sometidas. Como se muestra en la figura 4.22 las orientaciones del naftaleno de mínima energía son distintas entre la fase de alta y baja presión; la presión aplicada a las pastillas es energía por unidad de volumen, lo que les da al 1,5DAN la energía suficiente para que las moléculas se reorienten hacia un estado de menor energía de interacción entre ellas. Las diferentes orientaciones moleculares con respecto unas a otras a ciertas distancias establecen la difusión de huecos y electrones, por lo tanto esta reorganización puede disminuir la movilidad de los electrones. Para corroborar el argumento anterior es necesario hacer un modelo que considere la interacción con el grupo amina del diaminonaftaleno y a las moléculas de ND, que contenga una descripción precisa de las bandas prohibidas electrónicas y sus modificaciones debido al campo eléctrico.

# Capítulo 5

## Conclusiones

---

Se aplicaron las técnicas de funcionalización en fase de gas con las aminas 1,12DD y 1,5DAN, y la funcionalización por fusión con las aminas poliméricas PEGDA y PEI, de ND en polvo, a través de la formación del grupo amida (CONH) entre grupos amina de los compuestos 1,12DD, 1,5DAN, PEGDA, PEI y el grupo carboxilo que se encuentra en su superficie de ND prístino. Los híbridos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia IR, prueba de solubilidad/dispersabilidad y AFM; su estabilidad térmica fue estudiada por TGA y TPD-MS, en aire y en vacío, respectivamente. Sus propiedades cualitativas de conducción de corriente eléctrica fueron investigadas. Todas las pruebas se realizaron para el ND prístino a fin de poder comparar los cambios ocurridos en las propiedades del ND funcionalizado y conocer su grado de funcionalización.

En los espectros de IR para todos los materiales se encontraron cambios apreciables respecto al caso prístino. Para los nuevos materiales se observaron nuevas bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces en las aminas usadas. Se mostró un incremento en la intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento de C=O ( $1680-1630\text{ cm}^{-1}$ ) y de doblamiento N-H ( $1650-1570\text{ cm}^{-1}$ ) del grupo amida que forma por la reacción entre los grupos carboxilos y la amina, confirmando que durante el proceso de funcionalización por tratamiento en fase de gas, se produce el enlace covalente de las moléculas.

En las imágenes topográficas obtenidas por AFM se observó que en el caso prístino las partículas de ND se aglomeran formando grandes cúmulos del tamaño de micrómetros. Los ND funcionalizados se encontraron más dispersados después del tratamiento de funcionalización debido a la reducción de la interacción entre las partículas de ND. Las imágenes para ND-1,12DD se mostraron una fuerte adhesión de 1,12DD a ND, rodeándolos y generando entrecruzamiento. En el caso de ND-1,5DAN se observa que la amina cubre a los ND e incluso que forma pequeños agregados, sugiriendo funcionalización y entrecruzamiento. Para ND-PEGDA y ND-PEI se sugiere el enlazamiento de los polímeros con el ND, sin embargo,



debido a las dimensiones de estos no puede decirse nada respecto a un posible entrecruzamiento.

Los estudios de comportamiento térmico en aire con TGA muestran que en ND-1,12DD la amina fue químicamente enlazada al ND; los resultados para ND-1,5DAN mostraron que se obtuvo una funcionalización pobre, aunque covalente, del ND. Los espectros de masas y termogramas obtenidos en vacío con TPD-MS sugieren que los fragmentos de descomposición de las aminas ocurren favorablemente en los extremos no enlazados al ND. Los resultados obtenidos en estos estudios de ND-PEGDA y ND-PEI no son conclusivos respecto al grado de funcionalización ya que polímeros usados no son volátiles.

Los análisis de conducción eléctrica con pastillas muestran que el ND tiene una conductividad de  $\sim 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$  en acuerdo con lo reportado por Dolmatov [22]. Para ND-PEDGA y ND-PEI se registró una disminución de la conductividad por un orden de magnitud para el primero y 3 para el segundo ya que estos polímeros son de estructura alifática y de naturaleza aislante, además crean una barrera física que impide que se formen los puentes de hidrogeno que dan la movilidad electrónica en el caso del ND prístino. ND-1,5DAN mostró un aumento de un orden de magnitud de la conductividad eléctrica. En el caso de ND-1,12DD la conductividad disminuye por 5 órdenes, confirmando lo observado por las imágenes de AFM que los ND son totalmente rodeados por la amina creando una barrera física, convirtiéndolo en un excelente aislante eléctrico.

Al aumentar la presión se observó un incremento de corriente para todas las muestras (excepto para ND-1,5DAN) lo cual corresponde a que una disminución de la distancia intermolecular implica un aumento en la movilidad electrónica. El comportamiento observado de la corriente en ND-1,5DAN se explicó por la interacción de los orbitales  $\pi$  de las moléculas de 1,5DAN. El traslape de estos orbitales incrementa la movilidad de los electrones en el material, lo que explica el aumento de conductividad. La región de conductividad negativa se atribuye a que el aumento de presión se traduce como aumento en la energía cinética de las moléculas y debido a ello sufrirán una reorganización para minimizar su energía potencial de interacción electrostática. El sistema requiere de una modelación detallada para poder entender a profundidad el comportamiento observado y comprender las propiedades electrónicas que lo hacen potencialmente útil en el área de semiconductores orgánicos.

# Referencias

---

- [1] A. Krueger. *The structure and reactivity of nanoscale diamonds*. J. Mater. Chem. **18**, 1485 (2008).
- [2] Yu Liu *et al.*, *Functionalization of nanoscale diamond powder: Fluoro-, alkyl-, amino-, and amino acid- nanodiamonds derivatives*. Chem. Mater. **16**, 3924 (2004).
- [3] A.-Y. Jee y M. Lee. *Surface functionalization and physicochemical characterization of diamond nanoparticles*. Current Applied Physics **9**, e144 (2009).
- [4] V. N. Mochalin *et al.*, *The properties and applications of nanodiamonds*. Nature Nanotechnology **7**, 11 (2012).
- [5] A. Krueger, *New Carbon Materials: Biological Applications of Functionalized Nanodiamond Materials*. Chem. Eur. J. **14**, 1382 (2008).
- [6] J. C. Arnault, *Surface chemical modifications and surface reactivity of nanodiamonds hydrogenated by CVD plasma*. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 11481 (2011).
- [7] E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva). *Reaction of silica-supported fullerene C60 with nonylamine vapor*. Carbon **41**, 2339 (2003).
- [8] E. V. Basiuk *et al.*, *Solvent-free derivatization of pristine multi-walled carbon nanotubes with amines*. J. Nanosci. Nanotech. **X**, 1-7 (2005).
- [9] E. V. Basiuk *et al.*, *Interaction of Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes with Vaporous Aliphatic Amines*. J. Phys. Chem. B, **106**, 1588 (2002).
- [10] F. Contreras-Torres *et al.*, *Amine-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes: An Atomic Force Microscopy Study*. Journal of Scanning Probe Microscopy **4**, 100 (2009).
- [11] E. V. Basiuk. *Chemical polymerization of C60 fullerene films with 1,8-octanediamine vapor, their spectral and photoconductivity properties*. Proc. 1st Vienna Int. Conf. Micro and Nanotechnology p. 415. Osterreichische Tribologische Gesellschaft, Vienna (2005).
- [12] X.-Q. Zhang *et al.*, *Polymer-functionalized nanodiamond platforms as vehicles for gene delivery*. ACS Nano **3**, 2609 (2009).

- [13] M. Chen *et al.*, *Nanodiamond vectors functionalized with polyethylenimine for siRNA delivery*. J. Phys. Chem. Lett. **1**, 3167 (2010).
- [14] H.J. Looi *et al.*, *High carrier mobility in polycrystalline thin film diamond*. Appl. Phys. Lett. **72**, 353 (1998).
- [15] H.J. Looi *et al.*, *An insight into the mechanism of surface conductivity in thin film diamond*. Diamond Relat. Mater. **7**, 550 (1998).
- [16] Virendra Singh *et al.*, *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science **56**, 1178 (2011).
- [17] V.V. Danilenko. *On the history of the discovery of nanodiamonds synthesis*. Phys. Solid State **46**, 595 (2004).
- [18] O. Shenderova *et al.*, *Carbon Nanostructures*. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **27**, 227 (2002).
- [19] B.B. Pate. *The diamond surface: atomic and electronic structure*. Surf. Sci. **165**, 83 (1986).
- [20] C. C. Yang *et al.*, *Size dependent temperature- pressure phase diagram of carbon*. J. Phys. Chem. C, **112**, 1423 (2008).
- [21] A. P. Koshcheev. *The chemistry of the surface of modified detonation nanodiamonds of different types*. Russian Journal of physical chemistry **82**, No. 10, 1708 (2008).
- [22] V. Y. Dolmatov. *Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications*. Russian Chemical Reviews **70** (7), 607 (2001).
- [23] E. Mironov *et al.*, *Detonation synthesis ultra disperser diamond structural properties investigation by infrared absorption*. Diamond and Related Materials **11**, 872 (2002).
- [24] J. A. Viecelli y F. H. Ree. *Carbon particle phase transformation kinetics in detonation waves*. J. Appl. Phys. **88**, No. 2 (2000).
- [25] Q. Zou *et al.*, *Characterization of structures and surface states of the nanodiamonds synthesized by detonation*. Mat. Characterization **60**, 1257 (2009).
- [26] K. Iakoubovdkii *et al.*, *Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond*. Diamond and related materials **9**, 861 (2000).
- [27] V. L. Kuznetsov *et al.*, *Onion-like carbon from ultra-disperse diamond*. Chem. Phys. Lett. **222** (4), 343 (1994).
- [28] M. Belvilacqua *et al.*, *Electrical properties of aggregated detonation nanodiamonds*. Appl. Phys. Lett. **93**, 132115 (2008).

- [29] K. Xu y Q. Xue, *A new method for deaggregation of nanodiamond from explosive detonation: graphitization-oxidation method*. Phys. Solid State **46**, No. 4, 649 (2004).
- [30] A. Dementjev *et al.*, *State of C-atoms on the modified nanodiamond surface*. Diamond & Related Materials **16**, 2083 (2007).
- [31] O. A. Shenderova *et al.*, Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. **27**, 227e356 (2002).
- [32] A. Chaudhary *et al.*, *Electrical properties of monodispersed detonation nanodiamonds*. Appl. Phys. Lett. **96**, 242903 (2010).
- [33] D. He *et al.*, *Electron transport and electron electric field emission of nanodiamond synthesized by explosive detonation*. Diamond and Related Materials **9**, 1600 (2000).
- [34] H. Hirai *et al.*, *Estimating band gap of amorphous diamond and nanocrystalline diamond powder by electron energy loss spectroscopy*. Diamond Relat. Mater. **8**, 1703 (1999).
- [35] S. C. Hens *et al.*, *Nanodiamond bioconjugate probes and their collection by electrophoresis*. Diamond & Related Materials **17**, 1858 (2008).
- [36] Aure'lien Cuche, *"Deterministic" Quantum Plasmonics*. Nanolett. **10**, 4566 (2010).
- [37] O. Shenderova *et al.*, *Detonation nanodiamonds as UV radiation filter*. Diamond & Related Materials **16**, 2003 (2007).
- [38] L. Lai *et al.* *Stability of nanodiamond surfaces exposed to N,NH and NH<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. **115**, 6218 (2011).
- [39] P. Achatz *et al.*, *Structural, optical, and electronic properties of nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond thin films*. Phys. Status Solidi A **204**, No. 9, 2874 (2007).
- [40] E. V. Basiuk *et al.*, *Direct Solvent-Free amination of closed-cap carbon nanotubes: a link to fullerenes chemistry*. Nano Lett. **4**, No. 5, 863 (2004).
- [41] E. V. Basiuk *et al.*, *"Green" Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines*. J. Nanosci. Nanotechnol. **11**, 1 (2011).
- [42] E. V. Basiuk *et al.* *Interaction of Oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous amines*. J. Phys. Chem. B. **106**, 1588 (2002).
- [43] I. Larionova. *Properties of individual fractions of detonation nanodiamond*. Diamond & Related Materials **15**, 1804 (2006).
- [44] J. Coates. *Interpretation of infrared Spectra, a practical approach*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Wiley & sons, Chichester (2000).

- [45] McMurry. *Organic Chemistry*. Septima edición. Thomson Learning, ISBN 0-495-1 1258-5 (2008).
- [46] F. F. Contreras-Torres *et al.*, *Atomic Force Microscopy of Extraterrestrial Samples*. Journal of Advanced Microscopy Research **5**, 1 (2010).
- [47] G. Binnig *et al.*, *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [48] Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope *User's Guide*. Manual Part Number N9410-90001. Edición Rev A (2008).
- [49] C. M. Earnest. *Compositional analysis by thermogravimetry*. ASTM- Special Technical publications, Baltimore E.U.A. (1988).
- [50] A.P. Koshcheev, *Thermodesorption mass spectrometry in the light of solution of the problem of certification and unification of the surface properties*. Russian Journal of General Chemistry, **79**, No. 9, 2033 (2009).
- [51] J. W. Niemantsverdriet. *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. Segunda edición revisada, Wiley-VHC, Alemania (2000).
- [52] Kurt W. Kolasinski. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. Segunda edición. Wiley-VCH, 2000. ISBN 3-527-30200-X.
- [53] Dass, Chhabil. *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0-471-68229-5.
- [54] J. Robertson, *Amorphous carbon*. Adv. Phys. **35**, 317 (1986).
- [55] Shengfu Ji *et al.*, *FTIR study of the adsorption of water on ultradisposed diamond powder surface*. Appl. Surf. Scien **133**, 231 (1998).
- [56] E. Jiang. *FTRI study of ultradisposed diamond powder synthesized by explosive detonation*. Carbon **33**, 1663 (1995).
- [57] D. Olguin. *Effect of pressure on structural properties and energy band gaps of g-InSe*. Phys. Stat. Sol. B **235**, No. 2, 456 (2003).
- [58] M. Ueno. *Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN*. Phys. Rev. B **49**, 14 (1994).
- [59] S. Sun y E. R. Bernstein. *Aromatic van der Waals Clusters: Structure and Nonrigidity*. J. Phys. Chem. **100**, 13348 (1996).
- [60] Georgia B. McGaughey, *Pi-Stacking Interactions Alive And Well In Proteins*. The Journal of Biological Chemistry **273**,15458 (1998).

- [61] L. G. Kaake *et al.*, *Intrinsic Charge Trapping in Organic and Polymeric Semiconductors: A Physical Chemistry Perspective*. J. Phys. Chem. Lett. **1**, 628 (2010).
- [62] Ayan Datta *et al.*, *Electron and hole mobilities in polymorphs of benzene and naphthalene: Role of intermolecular interactions*. J. Chem. Phys. **126**, 144710 (2007).
- [63] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy: methods and applications*. Ed. VCH. Nueva York, E.U.A. (1995).
- [64] Guojie Wang. *Optical and electrochemical investigation of diamionaphthalene derivatives*. Synthetic Metals **160**, 599 (2010).
- [65] C. E. Nebel *et al.*, *Low temperature properties of the p-type surface conductivity of diamond*. Diamond and Related Materials **11**, 351 (2002).
- [66] M. Belvilacqua *et al.*, *Electrical properties of aggregated detonation nanodiamonds*. Appl. Phys. Lett. **93**, 132115 (2008).
- [67] R. Bittl *et al.*, *Electron conduction along aliphatic chains*. Antennas and Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria - Structure, Interaction and Dynamics, Springer (1985).
- [68] D. He *et al.*, *Electron transport and electron field emission of nanodiamond synthesized by explosive detonation*. Diamond Relat. Mater. **9**, 1600 (2000).
- [69] A. Kruegar. *Carbon material and nanotechnology*. Wiley-VHC. Gran Bretaña, 2010. ISBN 978-3-527-31803-2.
- [70] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. 7<sup>ma</sup> edición. Wiley-VHC, 1996. ISBN 0471111813