

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTABILIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE
EN AGUA Y EN SOLVENTES ORGÁNICOS A PARTIR DE LA
FUNCIONALIZACIÓN CON SALES DE ARIL DIAZONIO.**

PRESENTA:

HÉCTOR MANUEL LEIJA GUTIÉRREZ

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN INGENIERÍA FÍSICA
INDUSTRIAL**

CD. UNIVERSITARIA, N.L.

DICIEMBRE 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOMATEMATICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité recomendamos que la tesis titulada **“Estabilización de nanotubos de carbono de pared simple en agua y en solventes orgánicos a partir de la funcionalización con sales de aril diazonio”** realizada por Héctor Manuel Leija Gutiérrez, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial.

El comité de tesis

Asesor
Dra. Oxana Vasilevna Kharissova

Secretario
Dr. Moises Hinojosa Rivera

Revisor
Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar

Revisor
Dr. José Rubén Morones Ibarra

Revisor
Dr. Carlos Luna Criado

Vo.Bo.
Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar
División de estudios de posgrado

Agradecimientos

Primeramente a Dios por darme la vida y los medios necesarios para lograr mis metas.

A mi directora de tesis la Dra Oxana Kharisova, por todo su apoyo y la dirección que me brindó para la realización del presente trabajo de investigación. Así como también por impulsar mi desarrollo profesional y académico.

A mis compañeros por el apoyo brindado: Edgar de Casa, Osiel Lucas, Rubén Garcia, Azael Candía, Martin Miranda y el Dr. Boris Kharissov.

Al Dr. James Tour por haberme aceptado en su grupo de investigación para hacer una estancia en la Universidad de Rice en Houston Texas.

Al Dr. José Miguel Yacamán por permitirnos caracterizar nuestras muestras en el SEM, TEM y Raman en la Universidad de San Antonio Texas.

Agradezco a los miembros de mi comité de tesis, Dr. Moises Hinojosa, Dr. Carlos Luna, Dr. Romeo Selvas y el Dr. Rubén Morones por sus sugerencias e interés en la revisión de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el financiamiento de la beca brindada a mi persona durante el periodo de realización de este proyecto. También a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas por su apoyo económico.

Finalmente agradezco profundamente a mi familia por su gran apoyo, paciencia y motivación

Dedicatoria

*A mi esposa Cecilia por su incondicional apoyo, comprensión e inspiración
durante todo este proyecto de vida.*

*A mis padres, por haberme inculcado la importancia de la educación y por su
ilimitado amor y sacrificio.*

A mis hijos Alejandra y Emiliano, por ser mi máxima alegría.

A mis hermanos que en las buenas y en las malas siempre estamos juntos.

RESUMEN

Los nanotubos de carbono son una nueva forma alotrópica del carbono la cual están hechos de una lámina de grafeno enrollada y forma una estructura cilíndrica. Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) están constituidos por una sola capa, mientras que los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) están formados por dos o más capa concéntricas. Los nanotubos de carbono de pared única presentan una serie de propiedades físicas y químicas que los convierten en materiales muy prometedores para aplicaciones en nanotecnología. Por ejemplo la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y sus excelentes propiedades de conducción de la electricidad son superiores a la de cualquier material conocido.

Los investigadores y las industrias están enfocadas a la investigación de esta nanoestructura porque ven las perspectivas de grandes aplicaciones: por ejemplo reforzamiento en diferentes materiales, tales como, polímeros (para defensas de coches), esmaltes (para recubrimientos de los cables eléctricos), en el cemento (para tener mejoría en el producto), en masa biológicas tal como papel (para reforzar las bolsas por ejemplo sacos de cemento o hacer hojas de papel más delgadas).

Pero los nanotubos de carbono monocapa tienden a agruparse en paquetes “honeycomb” debido a las fuerzas electrostáticas que existen entre ellos. Por esta razón, los nanotubos muestran una baja estabilidad de dispersión en agua y

en solventes orgánicos comunes, lo que significa, un obstáculo para trabajar o manipular los SWCNTs en las aplicaciones antes mencionadas. Para cambiar esto y poder aplicarlos con mayor eficiencia se requieren desarrollar métodos o procesos que ayuden a incrementar la estabilización de los nanotubos en agua y disolventes orgánicos.

Los métodos de funcionalización estudiados actualmente tienen la ventaja de aumentar la dispersión de los nanotubos de carbono en soluciones acuosas y en solventes orgánicos sin afectar las propiedades de los SWCNT pero la mayoría de ellos están basados en las reacciones químicas usando soluciones ácidas. Estos métodos de funcionalización son agresivos para el medio ambiente y al final de la funcionalización no cuentan con el pH neutro por lo que no pueden ser usados en aplicaciones biológicas, médicas o en reforzamiento de los materiales basados a biomasa.

En el presente trabajo se realizó el proceso de funcionalizar los nanotubos de de carbono monocapa con sales de aril diazonio a partir de dos métodos uno bajo un medio ácido y el otro bajo un medio no agresivo y ecológico. Se desarrolla un estudio de la dispersión de nanotubos de carbono ya funcionalizados en agua y en cinco disolventes orgánicos: acetona, DFM, etanol, tolueno y etilenglicol. Mejorando la dispersión y la estabilidad de los nanotubos en cada solución en comparación con el material sin funcionalizar.

Además de las aportaciones antes descritas se alcanzaron los objetivos específicos:

- Funcionalización de SWCNTs con sales de aril diazonio a partir de anilinas (diferentes 6 grupos funcionales: 4-Anisidina; ácido 4- aminobenzoico; ácido 4-

aminobenzoico; 1,3 dimetil, 5 aminobenceno - 1,3 -dicarboxilato; 4-Aminopiridina; 2- Aminotiazol; 4- Sulfanilamida), llevando a cabo la reacción *in situ* en ácido nítrico fumante.

- Funcionalización de SWCNTs con sales de aril diazonio a partir de anilinas (diferentes 6 grupos funcionales: 4-Anisidina; ácido 4- aminobenzoico; ácido 4-aminobenzoico; 1,3 dimetil, 5 aminobenceno - 1,3 -dicarboxilato; 4-Aminopiridina; 2- Aminotiazol; 4- Sulfanilamida, llevando a cabo la reacción *in situ* en urea fundida.

- Caracterización de los SWCNTs funcionalizados obtenidos por ambos métodos por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (HRTEM), por las técnicas de espectroscopía Raman, espectroscopía de IR y análisis termo gravimétrico (TGA).

- Estudio de la estabilidad de los SWCNTs funcionalizados obtenidos por ambos métodos dispersados en agua y solventes orgánicos (acetona, DFM, etanol, tolueno y etilenglicol).

Para cumplir dichos objetivos fue investigado dos métodos de funcionalización el primero fue a través de un tratamiento oxidativo empleando una mezcla ácida de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Este proceso se utiliza para añadir covalentemente grupos carboxilos (-COOH) a las paredes de los nanotubos de carbono monocapa y a través de estos grupos se funcionalizan con las sales de aril diazonio. El segundo método investigado consiste en un proceso ambiental (nanotecnología verde) empleando urea fundida como un medio para funcionalidad los nanotubos de carbono de pared sencilla. En ambos métodos se

empleó la formación *in situ* de sales de aril diazonio a partir de anilinas, las cuales presentan una combinación de interesantes propiedades intrínsecas. La unión covalente agrupada a las paredes de los nanotubos, abre la puerta a una gran cantidad reacciones de acoplamiento y de modificación.

Con la ayuda de las técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis tales como el microscopio electrónico de barrido (SEM), el microscopio electrónico de transmisión (TEM), termogravimetría, espectroscopía Infrarroja (IR) y Raman fue confirmado que es posible reducir las aglomeraciones de los SWCNT y añadir los grupos funcionales.

La contribución científica del presente trabajo fue el estudiar el uso de urea fundida como medio para dispersar, desagregar y funcionalizar los nanotubos de carbono de pared simple con sales areno diazonio en un periodo de 15 min. Esta técnica proporciona una rápida y económica ruta viable para producir nanotubos funcionalizados covalentemente en grandes cantidades a nivel industrial ya que se considera un método a bajo costos, rápido, amigable. Además, al utilizar urea fundida como disolvente es considerado un método ecológico (nanotecnología verde) comparado con el método ácido.

El proceso de funcionalización de los nanotubos de carbono con sales de aril diazonio también ha contribuido a generar una estabilidad en dispersiones coloidales como soluciones acuosas y en disolventes orgánicos, sin afectar las propiedades de los SWCNTs. Con el objetivo de incrementar aplicaciones en la ciencia de los materiales ejemplo: el reforzamiento mecánico de polímeros y el incremento en las propiedades eléctricas de celdas solares.

También se logró hacer la comparación de la eficiencia de los métodos tradicionales (uso de ácidos) y los métodos con el uso de urea (método “verde”).

Los resultados de esta investigación fueron publicados en 3 revistas internacionales (ver Anexo I).

El contenido desglosado por capítulos de la presente tesis es el siguiente:

En el **capítulo I** se describe el marco teórico de esta tesis mostrando una breve descripción de nanociencia y nanotecnología.

El **capítulo II** ofrece una visión general de los alótropos de carbono nanoestructurados. Describiendo una introducción a las propiedades de los nanotubos de carbono, incluyendo sus características estructurales, eléctricas y mecánicas.

En el **capítulo III** se analiza las técnicas de síntesis de nanotubos de carbono desarrollados a lo largo de las dos últimas décadas (Descarga de arco eléctrico, Ablación por láser y Deposición química de vapor). También se describen la purificación de los SWCNTs empleadas comúnmente y las principales técnicas de separación.

En el **capítulo IV** se exponen las estrategias para la modificación y dispersión de los nanotubos de carbono en agua y en solventes orgánicos. Y se describe las distintas formas de funcionalizar los nanotubos de carbono monocapa.

El **capítulo V** se describe la Hipótesis y Objetivos de esta tesis.

El **capítulo VI** describe la metodología de la preparación y las técnicas de caracterización empleadas en los 2 métodos de la funcionalización de nanotubos de carbono monocapa con sales de aril diazonio.

Todos los detalles experimentales de los dos métodos de funcionalización se dan en el **capítulo VII**.

En el **capítulo VIII** se presentan los resultados sobre la funcionalización covalente de los nanotubos de carbono de pared única (SWNT) con sales de aril diazonio mediante las 2 estrategias de funcionalización. También se muestra los resultados de caracterización. Y el estudio de la estabilidad de los nanotubos de carbono de pared simple dispersados en agua y solvente orgánicos.

En el **capítulo IX** se presenta las conclusiones y recomendaciones generales extraídas del presente trabajo de tesis.

ANEXO I: Contiene una lista de contribuciones científicas generadas durante la realización de la presente tesis.

Índice

Capítulo I: Marco teórico.....	1
1.1 Nanotecnología.....	1
1.2 Nanociencia.....	2
1.3 Nanotecnología verde.....	3
Capítulo II: Propiedades y estructuras atómicas de nanotubos de carbono.....	4
2.1 El carbono, su hibridación y sus formas alotrópicas.....	4
2.2. Nanomateriales basados en carbono.....	6
2.3 Nanotubos de carbono.....	9
2.4. Tipos y estructura de nanotubos de carbono.....	10
2.5. Clasificación de los SWCNT de acuerdo a los índices de Hamada (n,m).....	12
2.6 Propiedades de los nanotubos de carbono.....	16
2.7 Propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono.....	16
2.8 Propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono.....	19
2.9 Propiedades térmicas de los nanotubos de carbono.....	21
2.10 Aplicaciones de los nanotubos de carbono.....	26
2.10.1 Instrumentación para la caracterización mecánica y química.....	27
2.10.2 Electrónica molecular (Nanoelectrónica).....	29
2.10.3 Transistores de nanotubos de carbono.....	29
2.10.4 Almacenamiento de energía.....	30
2.10.5 Almacenamiento de hidrógeno.....	30
Capítulo III: Síntesis y métodos de purificación de los nanotubos de carbono.....	32
3.1 Descarga de arco eléctrico en medio catalítico.....	32
3.2 Ablación por láser.....	35
3.3 Deposición química de vapor.....	37
3.4 Deposición química por fase de vapor con plasma mejorado.....	39
3.5 Deposición química por fase de vapor térmico.....	40
3.6 Método de alta presión (HiPCO).....	41
3.7 Procedimientos de purificación y separación de nanotubos.....	44
Capítulo IV: Funcionalización y estabilidad coloidal de nanotubos de carbono de pared simple.....	48

4.2 Metodologías de dispersión de los nanotubos de carbono monocapa.....	51
4.2 Funcionalización de nanotubos.....	53
4.3 Funcionalización endoédrica.....	55
4.4 Funcionalización no covalente con surfactantes o polímeros.....	57
4.5 Funcionalización covalente en las paredes de los CNTs.....	62
4.6 Reacciones de halogenación.....	62
4.7 Reacciones de cicloadiciones.....	63
4.8 Adiciones de radicales en nanotubos de carbono.....	67
4.9 Funcionalización a través de defectos producidos por oxidación.....	69
4.9.1 Oxidación grupos hidroxilo.....	70
4.9.2 Esterificación – amidación.....	71
Capítulo V: Hipótesis y Objetivos.....	73
5.1. Hipótesis.....	73
5.2. Objetivos.....	75
5.2.1 Objetivo general.....	75
5.2.2 Objetivos secundarios.....	75
6.1 Funcionalización de los SWCNTs con sales de arildiazonio en ácido nítrico fumante.....	77
6.1.1 Proceso de oxidación de los SWCNTs.....	78
6.1.2 Preparación de sales de arildiazonio.....	80
6.1.3 Proceso de funcionalización de los SWCNTs bajo ácido nítrico fumante.....	82
6.2. Funcionalización de los SWCNTs en urea fundida.....	83
6.2.1 Descomposición térmica de la Urea.....	84
6.2.2 Proceso de funcionalización de SWCNTs bajo urea fundida.....	85
6.3.1 Técnicas microscópicas.....	88
6.3.2 Técnicas espectroscópicas.....	94
7.1 Funcionalización de SWCNTs con sales de arildiazonio en ácido nítrico fumante.....	109
7.2 Funcionalización de SWCNTs con sales de aril diazonio en urea fundida.....	117
7.3 Estudio de la dispersión de los nanotubos de carbono monocapa funcionalizados.....	121
Capítulo VIII: Resultados.....	122
8.1 Caracterización de los SWCNTs simples utilizados como materia prima.....	122

8.1.1	Análisis de microscopía TEM de los SWCNTs simples.....	122
8.1.2	Análisis de microscopía SEM de los SWCNTs utilizados como materia prima.	123
8.1.3	Espectroscopía de Raman de los SWCNTs utilizados como materia prima. ...	125
8.1.4	Análisis termo gravimétrico (TGA) de SWCNTs utilizados como materia prima.	127
8.2	Caracterización de los SWCNTs oxidados.....	130
8.2.1	Rendimientos teóricos de obtención de los SWCNTs oxidados.....	130
8.2.2	Rendimiento experimental de los SWCNTs oxidados.	131
8.2.3	Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los SWCNTs oxidados.....	132
8.2.4	Análisis IR de los SWCNTs oxidados.	134
8.2.5	Análisis Raman de los SWCNTs oxidados.	136
8.2.6	Análisis termogravimétrico en los SWCNTs oxidados.	138
8.3	Resultados y análisis de los SWCNTs los cuales fueron funcionalizados en medio ácido.....	140
8.3.1	Resultados teóricos de los SWCNTs funcionalizados en medio ácido.	140
8.3.3	Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.	145
8.3.4	Caracterización de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizada en medio ácido.....	152
8.3.5	Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido.	160
8.3.6	Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.....	168
8.3.7	Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT- A5) sintetizada en medio ácido.	175
8.3.8	Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4 sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.....	181
8.4	Resultados y análisis de los SWCNTs los cuales fueron funcionalizados en urea fundida.....	188
8.4.1	Resultados teóricos de los SWCNTs funcionalizados en urea fundida.....	188
8.4.2	Resultados experimentales de la funcionalización de los SWCNTs con sales de aril diazonio los cuales fueron sintetizados en urea fundida.	190

8.4.3 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-U1) sintetizada en urea fundida.	192
8.4.4 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-U2) sintetizada en urea fundida.	198
8.4.6 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.	210
8.4.7 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-U5) sintetizada en urea fundida.	216
8.4.8 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-U6) sintetizada en urea fundida.	222
Capítulo IX: Conclusiones y recomendaciones.	229
9.1 Conclusiones.	229
9.2 Recomendaciones.	230

Índice de figuras.

Figura 1	Modelación de los tres alótopos del carbón.	5
Figura 2	El grafeno base de todas las formas alotrópicas del carbono.	9
Figura 3	Estructura de los nanotubos de carbono a partir de fullereno.	10
Figura 4	Tipos de nanotubos de carbono según el número de capas.	11
Figura 5	Imágenes con el Microscopio electrónico de transmisión (TEM) de los SWCNT y MWNT.	12
Figura 6	Vectores unitarios de la lámina de grafeno denominados a_1 y a_2 .	13
Figura 7	Estructuras de los SWCNTs en función de la configuración de la lámina de grafeno.	14
Figura 8	Carácter electrónico del SWCNT.	19
Figura 9	Defecto en la topología del nanotubo de carbono, Stone Wales.	21
Figura 10	Conductividad Térmica de un SWCNT (10,10), debajo de 400K.	23
Figura 11	Aplicación de los SWCNT como puntas de microscopio de fuerza atómica.	28
Figura 12	Esquema de los sitios posibles de absorción de hidrógeno en un SWCNT.	31
Figura 13	Cámara empleada en los procesos de descarga de arco.	32
Figura 14	Dispositivo empleado en los procesos de ablación por láser.	35
Figura 15	Cámara empleada en los procesos deposición química de vapor.	38
Figura 16	Esquema de un CVD de plasma mejorado.	40
Figura 17	Esquema de un CVD térmico.	41
Figura 18	Diagrama del método de alta presión (HiPCO).	42
Figura 19	Principales reacciones de funcionalización de los nanotubos de carbono.	54
Figura 20	Imagen de HRTEM de un nanotubo de carbono de pared única lleno de C_{60} (Peapods).	56
Figura 21	Solubilización/dispersión de nanotubos por recubrimiento con tensioactivo.	58

Figura 22	Imagen SEM de paquetes de nanotubos envueltos bajo polivinilpirrolidona.	59
Figura 23	Interacción de nanotubos de carbono monocapa con derivados pireno.	60
Figura 24	La inmovilización de ferritina utilizando funcionalización no covalente con derivados de pireno.	61
Figura 25	Esquema de reacción para la fluoración de nanotubos.	63
Figura 26	Funcionalización del SWCNT con carbenos [2+1] a partir de la reacción de cicloadición.	64
Figura 27	Reacción de derivatización por cicloadición [2+1] entre la funcionalización de los SWCNTs con nítrenos.	64
Figura 28	Reacción de derivatización por cicloadición <i>dipolar</i> [1,3] obteniendo la funcionalización de los SWCNTs con anillos de pirrolidina.	65
Figura 29	Reacción de derivatización por cicloadición <i>dipolar</i> [1,3] obteniendo la funcionalización de los SWCNTs con iminas de nitrilo.	66
Figura 30	Reacción de Bingel en nanotubos.	66
Figura 31	La alquilación de los nanotubos de carbono mediante la adición radical.	67
Figura 32	Funcionalización de SWCNTs con sales de aril-diazonio en presencia de líquidos iónicos.	68
Figura 33	Funcionalización de SWCNTs con sales de aril diazonio a través de una reducción electroquímica.	68
Figura 34	Ilustración esquemática de los defectos oxidativos y su localización en un SWCNT.	69
Figura 35	Oxidación de SWCNTs en HNO ₃ y H ₂ SO ₄ (3:1) produciendo ácidos carboxílicos.	70
Figura 36	Procedimientos de funcionalización de los SWCNT a través de los grupos carboxílicos.	71
Figura 37	Proceso de oxidación parcial de los nanotubos de carbono monocapa.	79
Figura 38	Proceso de diazotación.	80
Figura 39	Mecanismo de esterificación con diazometano.	81

Figura 40	Síntesis de funcionalización de los SWCNTs bajo ácido nítrico fumante.	83
Figura 41	Subproductos de la descomposición de la urea.	84
Figura 42	Funcionalización in situ de SWCNTs con sales de diazonio en urea fundida.	86
Figura 43	Adición de grupos ureido a partir de SWCNTs que presentan grupos carboxílicos en urea fundida.	87
Figura 44	Componentes de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).	91
Figura 45	Espectro Raman del grafito (a) y del grafito altamente orientado (b).	98
Figura 46	Espectro Raman de los nanotubos de carbono.	98
Figura 47	Modo de respiración radial o RBM.	100
Figura 48	Diagrama de Kataura.	101
Figura 49	Espectros Raman de los SWCNTs.	102
Figura 50	Espectro Raman de nanotubos de pared simple (SWCNT), nanotubos de pared múltiple (MWCNT), grafito (HOPG) y grafito policristalino.	105
Figura 51	Proceso de oxidación parcial de los SWCNTs, generando ácidos carboxílicos en las puntas y paredes.	110
Figura 52	Funcionalización de nanotubos de carbono de pared simple con sales de arildiazonio a 80°C por 3 horas, en ácido sulfúrico fumante bajo atmósfera de nitrógeno.	113
Figura 53	Purificación de los nanotubos funcionalizados.	114
Figura 54	Equipo de filtración para los SWCNTs.	115
Figura 55	Película de nanotubos de carbono funcionalizado.	115
Figura 56	Equipo de ultrasonido de baja potencia.	116
Figura 57	Proceso de funcionalización de los SWCNTs con sales de arildiazonio en urea fundida.	118
Figura 58	Experimento fallido y correcto del proceso de funcionalización en urea fundida.	119
Figura 59	Proceso de filtración para obtener los SWCNTs por el tratamiento	120

en urea fundida.

Figura 60	Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los nanotubos de carbono de pared sencilla simples (SWCNTs).	123
Figura 61	Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una muestra de nanotubos de carbono de pared sencilla.	124
Figura 62	Imagen SEM de una muestra de SWCNT de nanoestructura de "honeycomb" cuyo diámetro varia de 4.5 a 28.4 nm.	124
Figura 63	Espectro Raman de los SWCNT de materia.	126
Figura 64	Análisis termogravimétrico registrado bajo atmósfera de aire para SWCNT comerciales.	128
Figura 65	Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de SWCNTs cortos u oxidados.	133
Figura 66	Espectro infrarrojo de una muestra SWCNT oxidado.	135
Figura 67	Espectros Raman de los SWCNTs oxidados.	136
Figura 68	Análisis Raman de las proporciones de I_D/I_G tanto de los SWCNTs iniciales y los SWCNTs oxidados.	137
Figura 69	Análisis termogravimétrico registrado para los SWCNTs oxidados.	139
Figura 70	Rendimiento de los SWCNTs funcionalizados los cuales fueron sintetizados en medio ácido.	143
Figura 71	Porcentaje de funcionalización de los SWCNTs con sales de arildiazonio los cuales fueron sintetizados en medio ácido.	144
Figura 72	Funcionalización del SWCNT con 4-anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.	145
Figura 73	Microscopía electrónica de transmisión de la muestra del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.	146
Figura 74	Análisis elemental (SEM-EDX) de la muestra SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.	146
Figura 75	Imagen TEM de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1). Sintetizada en medio ácido.	147
Figura 76	Imagen TEM de la funcionalización del SWCNT con 4-anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.	149
Figura 77	Análisis de los espectros Raman de la muestra inicial SWCNT y la muestra SWCNT con 4-anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en	150

medio ácido.

Figura 78	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.	151
Figura 79	Pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido en agua.	152
Figura 80	Funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizado en medio ácido (SWCNT-A2).	152
Figura 81	Micrografías SEM de una región de la muestra SWCNT funcionalizada con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizado en medio ácido.	153
Figura 82	Imagen TEM de un agregado en grandes bloques de nanotubos de la muestra SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2).	155
Figura 83	Espectro Raman de SWCNT simples y SWCNT con ácido 4-aminobenzoico la cual fue sintetizada en medio ácido.	156
Figura 84	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizada en medio ácido.	158
Figura 85	Pruebas de dispersion de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizada en medio ácido.	159
Figura 86	Funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido.	160
Figura 87	Micrografía SEM de mayor magnificación de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido.	161
Figura 88	Análisis elemental de la muestra SWCNT con grupo funcional 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido.	162
Figura 89	Imagen de TEM de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido.	163
Figura 90	Imagen de TEM de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido con diámetros del orden de 10 nm. SWCNTs de partida donde se observa haces de 10.7 nm.	163
Figura 91	Espectros Raman de los SWCNTs de materia prima y SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido.	164

Figura 92	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido.	166
Figura 93	Pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido.	167
Figura 94	Funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.	168
Figura 95	Micrografía electrónica de barrido de la muestra SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.	169
Figura 96	Análisis elemental (SEM-EDX) de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina sintetizada en medio ácido.	169
Figura 97	Imágenes de TEM de la muestras de SWCNT con 4-Aminopiridina las cuales fueron sintetizadas en medio ácido.	171
Figura 98	Espectros Raman de las muestras de SWCNT, de SWCNT con 4-Aminopiridina sintetizada en medio ácido.	172
Figura 99	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.	174
Figura 100	Pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.	174
Figura 101	Funcionalización de los SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido.	175
Figura 102	Análisis SEM de una de las capas activas del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido y análisis elemental por (SEM-EDX).	176
Figura 103	Imágenes obtenidas mediante TEM del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido.	177
Figura 104	Espectros Raman de las muestras SWCNT comercial y SWCNT con 2- aminotiazol.	178
Figura 105	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido.	179
Figura 106	Pruebas de dispersón de SWCNT-A5 en a) acetona, b) agua, c) DMF y d) Tolueno. Después de 12 horas de reposo.	180

Figura 107	Funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.	181
Figura 108	Micrografía SEM de una región de la muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.	182
Figura 109	Micrografías TEM de una región de la muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.	184
Figura 110	Los espectros de Raman de las diferentes muestras contienen las tres señales características previsibles para los SWCNTs.	185
Figura 111	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4 Sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.	187
Figura 112	Pruebas de dispersión de la muestra de SWCNT-A6 en a) Tolueno, b) DMF, c) Etilenglicol.	187
Figura 113	Rendimientos de los SWCNTs funcionalizados en urea fundida.	191
Figura 114	Porcentaje de funcionalización de los SWCNTs con sales de arildiazonio en urea fundida.	191
Figura 115	Funcionalización del SWCNT con 4 -anisidina (SWCNT-U1) sintetizada en urea fundida.	192
Figura 116	Análisis por microscopía TEM de las muestras de SWCNT con 4-anisidina sintetizada en urea fundida.	193
Figura 117	Análisis por microscopía TEM de las muestras del SWCNT simples y la muestra de SWCNT con 4-anisidina sintetizada en urea fundida.	194
Figura 118	Espectros Raman de los SWCNTs de materia prima y el espectro correspondiente a la muestra SWCNT con 4-anisidina sintetizada en urea fundida.	195
Figura 119	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-U1) sintetizada en urea fundida.	196
Figura 120	Pruebas de dispersión de SWCNT-U1 en a) acetona, b) agua, c) etanol y d) DMF. (Periodo de reposo 12 horas).	197
Figura 121	Funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminoisoftálico (SWCNT-U2) sintetizada en urea fundida.	198
Figura 122	Micrografía electrónica de barrido (SEM) de la muestra SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida.	199
Figura 123	Análisis por microscopía TEM de las muestras de SWCNT con	200

	ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida.	
Figura 124	Análisis por microscopía TEM de las muestra SWCNT y la muestra de SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida.	201
Figura 125	Espectros Raman de SWCNT materia prima y el espectro de la muestra del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida.	202
Figura 126	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-U2) sintetizada en urea fundida.	203
Figura 127	Pruebas de dispersión de SWCNT-U2 en a) Acetona, b) Agua, c) Etilenglicol y d) DMF (periodo 12 horas de reposo).	203
Figura 128	Funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-U3) sintetizada en urea fundida.	204
Figura 129	Micrografía SEM de mayor magnificación de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno sintetizada en urea fundida.	205
Figura 130	Imágenes obtenida mediante TEM de SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno sintetizada en urea fundida.	207
Figura 131	Espectros Raman de SWCNT de materia prima y el espectro correspondiente a la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno.	208
Figura 132	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-U3) sintetizada en urea fundida.	209
Figura 133	Pruebas de dispersión de SWCNT-U3 en a) etanol y b) DMF (Periodo 12 horas de reposo).	209
Figura 134	Funcionalización del SWCNT con 4 Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.	210
Figura 135	Análisis por microscopía SEM de las muestra SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.	211
Figura 136	Análisis por microscopía TEM de las muestra SWCNT con 4 - Aminopiridina sintetizada en urea fundida.	212
Figura 137	Espectros Raman de SWCNT sin funcionalizacion y espectro Raman de los nanotubos funcionalizados con con 4-Aminopiridina sintetizados en urea fundida (SWCNT-U4).	213

Figura 138	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.	214
Figura 139	Pruebas de dispersión de SWCNT-U4 en a) Etanol, b) Etilenglicol, c) Tolueno y d) DMF (periodo de reposo 12 horas).	215
Figura 140	Funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-U5) sintetizada en urea fundida.	216
Figura 141	Análisis por microscopía SEM de las muestra SWCNT con 2-aminotiazol sintetizada en urea fundida.	217
Figura 142	Análisis por microscopía TEM de las muestras de SWCNT con 2-aminotiazol sintetizada en urea fundida.	217
Figura 143	Análisis por microscopía TEM de la muestra de SWCNT simple y la muestra de SWCNT con 2-Aminotiazol sintetizada en urea fundida.	218
Figura 144	Espectros Raman de SWCNT de partido y el espectro de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol sintetizada en urea fundida.	219
Figura 145	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-U5) sintetizada en urea fundida.	220
Figura 146	Pruebas de dispersión de SWCNT-A5 en a) acetona, b) agua, c) Etanol (12 horas de reposo).	221
Figura 147	Funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-U6) sintetizada en urea fundida.	222
Figura 148	Micrografía SEM de mayor magnificación de la muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida sintetizada en urea fundida.	223
Figura 149	Análisis por microscopía TEM de las muestra SWCNT con 4- Sulfanilamida sintetizada en urea fundida.	224
Figura 150	Análisis por microscopía TEM de las muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida donde presentan una morfología nanométrica tubular y protuberancias en las paredes laterales de los agregados, indicando la funcionalización.	225
Figura 151	Espectros Raman del SWCNT y el espectro correspondiente a la muestra SWCNT con 4- Sulfanilamida sintetizada en urea fundida.	227
Figura 152	Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-U6) sintetizada en urea	228

fundida.

Figura 153 Pruebas de dispersión de SWCNT-U6 en a) acetona, b) DMF y c) 228 etanol (12 horas de reposo).

Índice de Tablas.

Tabla 1.	Angulo y vector quiral de las diferentes estructuras de nanotubos de carbono.	16
Tabla 2.	Principales propiedades de los nanotubos de carbono y sus valores.	24
Tabla 3.	Esquema de los principales procesos de síntesis de nanotubos de carbono.	43
Tabla 4.	Principales técnicas usadas en la caracterización de nanotubos.	108
Tabla 5.	Anilinas usadas en la funcionalización con SWCNT.	111
Tabla 6.	Cantidad de reactivos para la funcionalización de SWCNTs con sales de aril diazonio en ácido sulfúrico fumante.	112
Tabla 7.	Reactivos para la funcionalización de nanotubos de carbono en urea Fundida.	119
Tabla 8.	Rendimientos teóricos de SWCNTs oxidados.	131
Tabla 9.	Rendimiento experimental de SWCNTs oxidados.	132
Tabla 10.	Productos teóricos de la funcionalización de SWCNTs con sales de arildiazonio en medio ácido. Donde los cálculos teóricos se basan en la reacción molar del 3% ,5% y el 10% del SWCNT	141
Tabla 11.	Resultados experimentales de la funcionalización de los SWCNTs con sales de aril diazonio los cuales fueron sintetizados en medio ácido.	142
Tabla 12.	Productos teóricos de la funcionalización de SWCNTs con sales de arildiazonio en medio ácido. Donde los cálculos teóricos se basan en la reacción molar del 3% ,5% y el 10% del SWCNT.	186
Tabla 13.	Resultados de nanotubos funcionalizados sintetizados bajo urea fundida.	190
Tabla 14.	Posiciones e intensidades asociadas a los picos visibles en el espectro Raman de los SWCNT comerciales y funcionalizados SWCNT con 4- Sulfanilamida.	226

Nomenclatura

a_1	Vector unitario.
ADN	Ácido desoxirribonucleico.
AFM	Microscopio de fuerza atómica.
C_{60}	Fulereo.
C_h	Vector chiral.
CNT	Nanotubo de carbono.
Co-Y	Cobalto –Iodo.
CVD	Deposición química de vapor.
D	Banda D del desorden del grafito en el espectro Raman.
DMF	N,N-dimetilformamida.
EDX	Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos X
G	Banda G del grafito en el espectro Raman.
$H_2SO_4 \cdot xSO_3$	Ácido sulfúrico fumante (Oleum).
HIPCO	Método de alta presión.
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
IR	Espectroscopía infraroja
KrF	Fluoruro de kriptón.
MWCNT	Nanotubos de carbono multicapa.
$NaNO_2$	Nitrito de sodio.
Ni-Co	Niquel - cobalto
Ni-Y	Niquel – Iodo.
PDTB	Peróxido de terbutilo.
PECVD	Deposición química por fase de vapor con plasma mejorado.
PTFE	Politetrafluoroetileno

RBM	Modos de respiración radial
RMN	Resonancia magnética nuclear.
SDS	Dodecilsulfato sódico
SEM	Microscopio electrónico de barrido.
SWCNT	Nanotubos de carbono monocapa
TEM	Microscopio electrónico de transmisión.
TGA	Análisis termogravimétrico.
XeCl	Cloruro de xenón.
λ	Longitud de onda.

Capítulo I: Marco teórico.

1.1 Nanotecnología.

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, se manifiestan fenómenos y propiedades totalmente nuevas, por lo que científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos con propiedades únicas.

En síntesis, lo anterior nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman premio nobel de física en 1965 [1].

Richard Feynman fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología en el célebre discurso que dio en el Caltech (Instituto Tecnológico de California) el 29 de diciembre de 1959 titulado "*Al fondo hay espacio de sobra*" (There's Plenty of Room at the Bottom). En aquella conferencia, Feynman trató sobre los beneficios que supondría para la sociedad el que fuéramos capaces de manipular la materia y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos, lo que corresponde a una dimensión de 1 nm, aproximadamente. Feynman pronosticó correctamente, por ejemplo, el impacto que tendría la miniaturización sobre las capacidades de los ordenadores electrónicos; también predijo el desarrollo de los métodos que se emplean en la

actualidad para fabricar circuitos integrados, y la aparición de técnicas para trazar figuras extremadamente finas mediante haces de electrones. Incluso planteó la posibilidad de producir máquinas a escala molecular, que nos permitirían manipular moléculas.

Eric Drexler promovió el estudio de nanotecnología, introduciendo el término en 1986 para describir la visión de Richard Feynman sobre la miniaturización a escala molecular. Considerado el padre de la nanotecnología, predijo que la nanotecnología podría usarse para solucionar muchos de los problemas de la humanidad, pero también podría generar armas poderosísimas y basura a nanoescala que podrían causar daños ambientales a largo plazo.

1.2 Nanociencia.

La nanociencia consiste en el estudio de las propiedades de sistemas cuyo tamaño es de unos pocos nanómetros. Un nanómetro (nm) es 10^{-9} metros, alrededor de 10 átomos de hidrógeno. "Nano" es un prefijo griego que es empleado en física para designar una mil millonésima parte de una unidad. Un átomo es más pequeño que un nanómetro, pero una molécula puede ser mayor.

La nanociencia trata de comprender qué pasa a estas escalas, y la nanotecnología busca conseguir manipular y controlar sistemas de estas dimensiones. Ambos campos de las ciencias aplicadas están dedicados al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales) [2]. Una dimensión de 100 nanómetros constituye un límite importante en la nanotecnología, porque bajo

este valor se pueden observar nuevas propiedades en la materia, principalmente debido a las leyes de la física cuántica.

La nanotecnología se caracteriza por ser un campo esencialmente multidisciplinar unificado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja. Para comprender el potencial de esta tecnología, es clave tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala *nanométrica*, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad entre otras propiedades, se comportan de manera diferente en sistemas de nanopartículas que en los mismos materiales cuando están constituidos por partículas de mayor escala. [3]

1.3 Nanotecnología verde.

La nanotecnología verde se refiere al uso de la nanotecnología para mejorar el medio ambiente. Se refiere también a la utilización de nanoproductos para mejorar la sostenibilidad de los procesos industriales y fomentar la sustitución de los productos existentes con nanoproductos que respeten el medio ambiente durante todo su ciclo de vida. La Nanotecnología verde es también el desarrollo de tecnologías limpias, para minimizar los potenciales riesgos ambientales y de salud humana, asociados con la fabricación y el uso de los nanoproductos [4] [5]. Por lo tanto la Nanotecnología Verde tiene dos objetivos:

1. La producción de nanomateriales y nanoproductos que no dañen el medio ambiente o la salud humana, por ejemplo: membranas, catalizadores, sensores a nanoescala y el uso de energías alternativas [6].

2. El desarrollo de productos que benefician al medio ambiente, ya sea directa o indirectamente, por ejemplo los nanomateriales o nanoproduitos que se pueden emplear para limpiar sitios de residuos peligrosos , desalinizar el agua , ahorrar combustibles ayudando a conservar los combustibles fósiles y la nanotecnología en pilas de combustible y diodos emisores de luz (LED) para reducir la contaminación de la generación de energía [7].

La Nanotecnología verde se ha basado en los principios existentes del campo de la química verde y la Ingeniería Verde, en la fabricación de nanomateriales y nanoproduitos sin ingredientes tóxicos, a temperaturas bajas usando menos energía e insumos renovables siempre que sea posible, y utilizar el pensamiento del ciclo de vida en todas las etapas de diseño e ingeniería [8].

Capítulo II: Propiedades y estructuras atómicas de nanotubos de carbono.

2.1 El carbono, su hibridación y sus formas alotrópicas.

El diamante y el grafito eran conocidos hace mucho tiempo como las formas elementales de carbono en estado sólido. En estos casos, la organización de los átomos tiene lugar con hibridación tetraédrica sp^3 (diamante) o trigonal sp^2 (grafito) (ver figura 1).

En el año 1968 [9] se observó la existencia natural de otra forma alotrópica de carbono, el carbino, en la que el átomo de carbono presenta geometría de enlace lineal sp . Los carbinos son una rareza en el mundo natural y su aparición en experimentos de laboratorio únicamente se ha podido demostrar en contadas ocasiones [10] [11]. Así pues, el diamante, el grafito y los carbinos son, además de formas alotrópicas de carbono, sólidos en los que el átomo de carbono

adopta hibridaciones sp^3 , sp^2 y sp puras. Existen también muchos sólidos en los que el carbono presenta hibridaciones intermedias, aunque sólo en el caso de los fullerenos se trata de formas elementales de carbono.

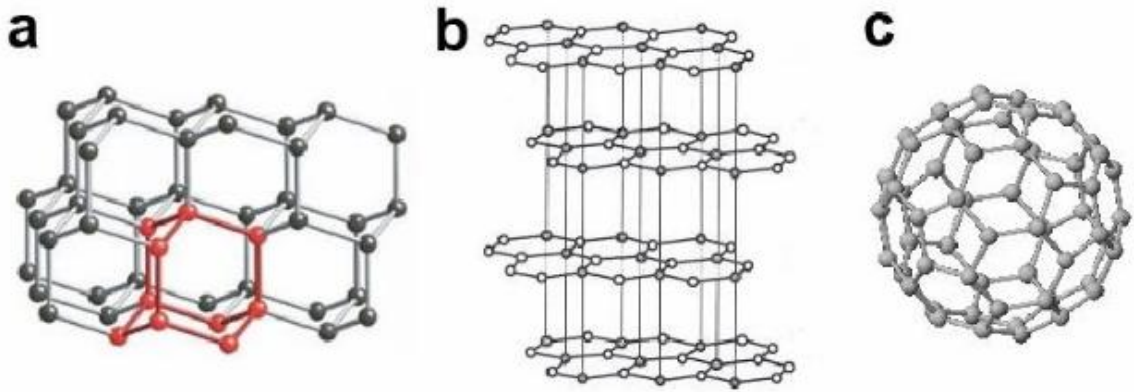


Figura 1. Modelación de los tres alótropos del carbón: (a) diamante, (b) grafito, (c) fullereno C_{60} .

El descubrimiento de los fullerenos en 1985 [12] supuso un gran avance en la física y química de los últimos años del siglo XX. Su descubrimiento les valió a Harold W. Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl la concesión del Premio Nobel de Química de 1996. La existencia de moléculas como los fullerenos hizo necesaria la revisión y adaptación de los conceptos básicos de la química del carbono porque sus características de simetría y enlace eran desconocidas hasta entonces. En particular, la posibilidad de formar estructuras huecas cerradas constituidas sólo por átomos de carbono, para lo cual es necesario que el enlace se deforme hasta permitir la existencia de anillos pentagonales, hubiera resultado inimaginable.

En los fullerenos, la hibridación está entre sp^2 y sp^3 , aunque más próxima a sp^2 cuanto mayor es el número de átomos de la molécula. Así, el fullereno más

pequeño posible, el C_{20} , es prácticamente sp^3 , mientras que el más común de la familia, el C_{60} , presenta hibridación sp^2 (ver figura 1c).

2.2. Nanomateriales basados en carbono.

Desde el desarrollo en 1951 del primer transistor, el silicio ha demostrado ser el elemento químico dominante en la industria de la electrónica, con un progreso inexorable siguiendo las predicciones proféticas de Gordon Moore [13] cofundador de la empresa Intel. En la actualidad, este crecimiento está próximo a los límites físicos, en lo que a la tecnología de silicio se refiere. Dadas las necesidades de miniaturización a las que se enfrenta la industria electrónica, es necesario el desarrollo de nuevos materiales que permitan crear dispositivos basados en la organización adecuada de moléculas.

Un buen candidato para ello es el carbono, el cual presenta una amplia variedad de formas alotrópicas con interesantes propiedades físicas y químicas. Aunque las propiedades del diamante y grafito se han investigado ampliamente, son las otras formas alotrópicas (fulereno, grafeno y nanotubos de carbono) las que tienen actualmente un mayor interés. Los materiales agregados (clústers) y moléculas de un número limitado de átomos basadas en carbono presentan propiedades únicas. Una distinción importante relaciona las múltiples posibles configuraciones de los estados electrónicos de un átomo de carbono con el tipo de enlace que pone en juego con sus vecinos más próximos. Dado que la diferencia energética entre los niveles $2p$ y $2s$ es pequeña, las funciones de onda electrónicas para los cuatro electrones de valencia pueden mezclarse unas con otras produciéndose cambios en la ocupación de los orbitales atómicos $2s$ y los

tres 2p, aumentando así la energía de enlace del carbono con los átomos vecinos. Los cuatro electrones dan lugar a formas de enlace utilizando para ello distintas hibridaciones sp^n con $n=1,2,3$. [14] [15] Así, tres posibles hibridaciones ocurren en el carbono: sp , sp^2 y sp^3 , mientras que otros elementos del grupo 14 tales como el silicio y el germanio enlazan mayoritariamente con hibridación sp^3 . Esta variedad de enlaces que exhibe el carbono proviene de la ausencia, con la excepción del orbital 1s, de orbitales atómicos internos cercanos. La posibilidad de diferentes tipos de enlace origina una amplia variedad estructural. Así, con los enlaces híbridos sp se consiguen estructuras tipo cadena, con los sp^2 estructuras planas y con los sp^3 estructuras tetraédricas. Todo ello conlleva una variedad de formas alotrópicas, que se suman a los ya conocidos diamante y grafito.

El descubrimiento de los fullerenos en 1985 por Kroto y colaboradores [12], de los nanotubos de carbono descubiertos en 1991 por lijima [16] y del grafeno en 2004 por Geim y Novoselov [17] ha originado nuevos campos de investigación en física y química encaminados a estudiar las inusuales propiedades asociadas a cada uno de estos nanomateriales. El conocimiento de estas propiedades ha creado numerosas expectativas en cuanto a las posibles aplicaciones de estas nuevas formas alotrópicas de carbono.

Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono, presentan estructuras que se pueden construir a partir de una lámina de grafeno. La lámina de grafeno se define como una única lámina (bidimensional) de grafito (tridimensional), de tamaño finito, constituida por multitud de átomos de carbono. Por todo ello es el

material de partida que formalmente podría originar los fullerenos y nanotubos de carbono (ver figura 2).

Los nanotubos de carbono de pared única (SWCNTs) pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno [18].

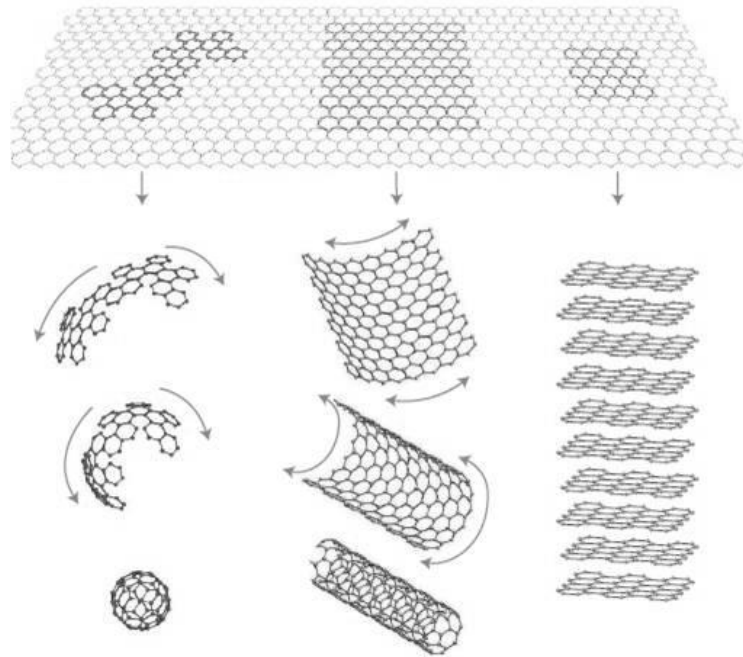


Figura 2. El grafeno se considera la base de todas las formas alotrópicas del carbono encontradas desde 1985. Puede envolverse en 0D formando los fullerenos, enrollarse en 1D generando los nanotubos de carbono o apilarse en 3D formando el grafito [19].

2.3 Nanotubos de carbono.

El origen de los llamados nanotubos de carbono data de 1991 cuando Iijima [16], fascinado por los trabajos de Krätschmer-Huffman de síntesis de fullerenos mediante procesos de descarga eléctrica [20], decidió estudiar con microscopía electrónica de transmisión (TEM) los subproductos generados en el proceso. En dichos estudios, Iijima observó la presencia de estructuras cilíndricas de carbono sobre el cátodo de grafito a las que llamó microtúbulos helicoidales de carbono grafitico constituyendo una nueva forma alotrópica del carbono [16].

Estas moléculas cilíndricas que hoy en día conocemos con el nombre de nanotubos de carbono (CNTs), se caracterizan por sus pequeñas dimensiones y su estructura grafitica. De hecho, como se observa en la figura 3, la estructura de los nanotubos puede considerarse el resultado de cortar por la mitad una molécula de fullereno o C_{60} y unir estas mitades con una lámina de grafeno. Por ello, algunos autores definen los nanotubos de carbono como fullerenos alargados. En esta nueva forma alotrópica la morfología del material se considera que deriva del plegamiento de una única lámina de grafeno formando un cilindro que puede estar cerrado en las puntas.

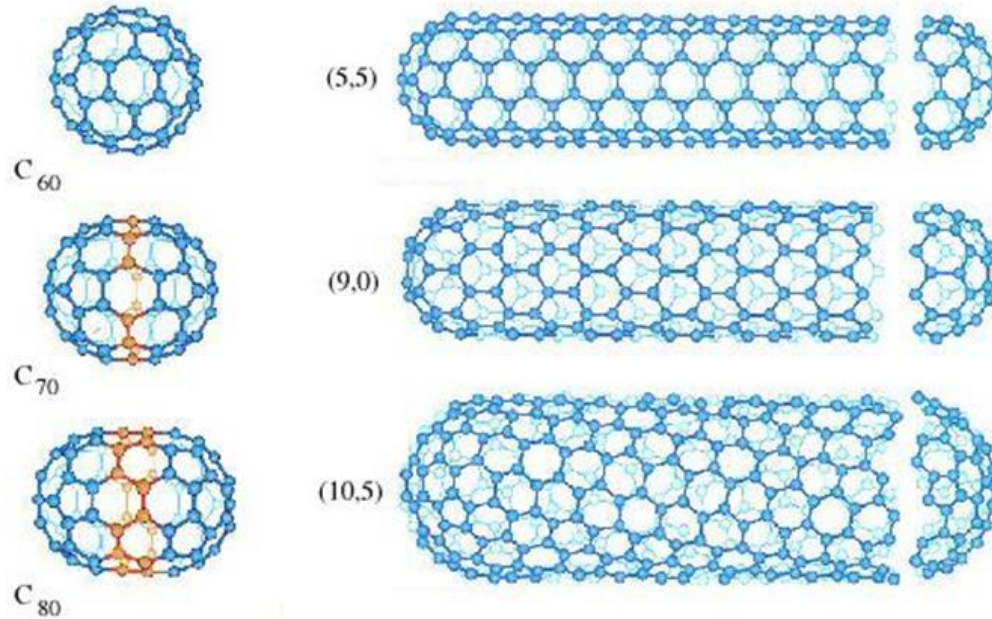


Figura 3. Estructura de los nanotubos de carbono a partir de fulereno.

2.4. Tipos y estructura de nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos tipos diferentes según sea el número de capas, los nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNT de las siglas del inglés Multi Walled Carbon Nanotubes), son aquellos formados por capas concéntricas o láminas de grafeno, generalmente entre 5 y 20, con una separación entre láminas de aproximadamente 0.34 nm una distancia similar a la distancia interplanar del grafito. Los nanotubos de carbono de capa única, que se puede describir como una capa bidimensional de grafito “enrollada” formando un cilindro de diámetro nanométrico (SWCNT, abreviaturas derivadas de la denominación inglesa Single Wall Carbon Nanotube) [21], en la figura 4 se

muestran los ejemplos representativos. Cabe señalar que la síntesis de este tipo de nanotubos aún no es selectiva y por lo tanto su precio es todavía elevado.

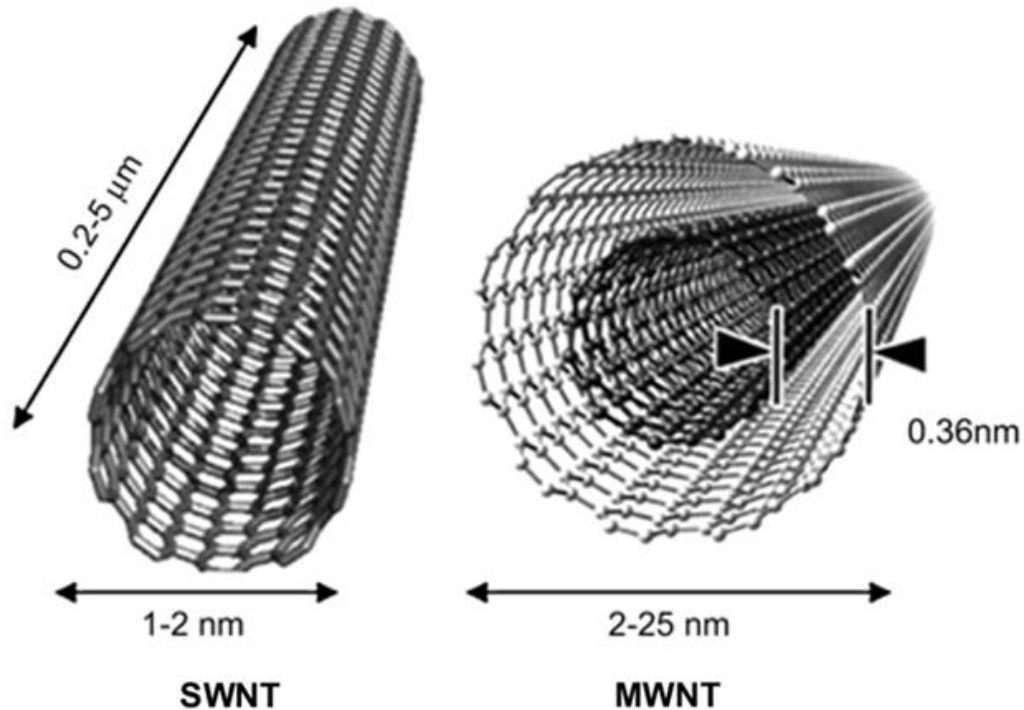


Figura 4. Tipos de nanotubos de carbono según el número de capas.

En la figura 5 se muestran imágenes de Microscopio electrónico de transmisión (TEM) de los principales tipos de nanotubos de carbono. En la parte superior de la imagen, se pone de manifiesto la gran tendencia de los nanotubos de carbono monocapa a formar hebras o diferentes agregados (bundles). En la parte inferior de la imagen se muestra las distintas capas que forman los nanotubos de carbono multicapa.

Los nanotubos más comúnmente sintetizados presentan una longitud que abarca el intervalo comprendido entre varios cientos de nanómetros a varios micrómetros con un diámetro externo que varía desde 0.7 a 2 nm para los SWCNTs y desde 2 a 100 nm para los MWNTs [22].

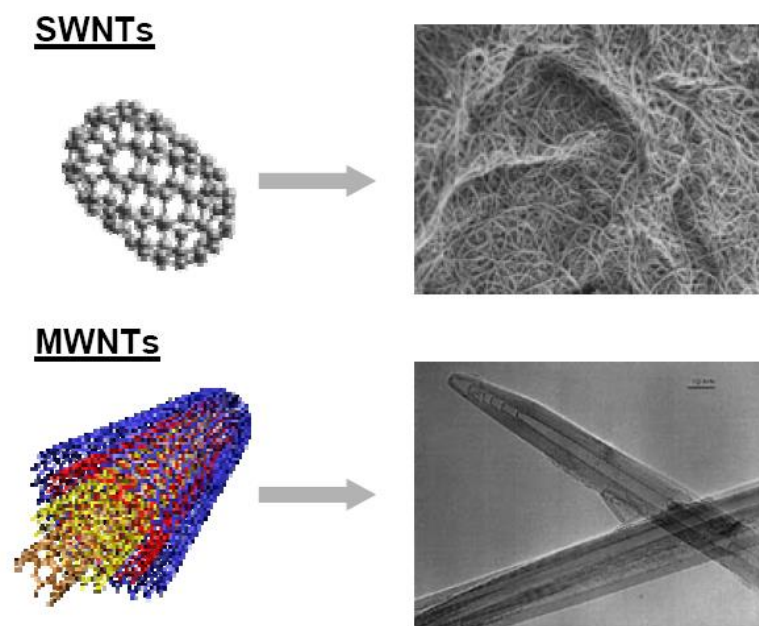


Figura 5. Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) de los SWCNT y MWCNT.

2.5. Clasificación de los SWCNT de acuerdo a los índices de Hamada (n,m).

La figura 6 muestra los distintos arreglos atómicos que pueden darse en los nanotubos de carbono y que derivan del diferente ángulo en el que la lámina de grafeno se pliega alrededor del eje.

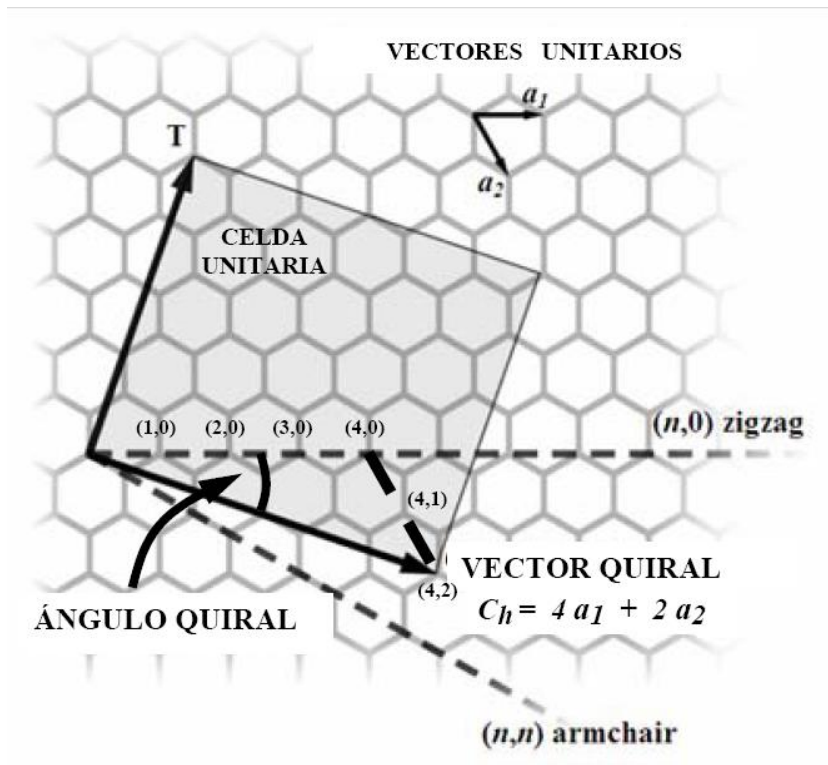


Figura 6. Lámina de grafeno con sus vectores unitarios denominados a_1 y a_2 . Las flechas largas son los vectores quirales, es decir, son la repetición de los vectores unitarios en la dirección del tubo y perpendicular al eje del tubo. Estos vectores indican la dirección de enrollamiento para un nanotubo en zigzag $(6,0)$, un nanotubo armchair $(4,4)$ y un nanotubo quiral $(4,2)$.

Como resultado del plegamiento de la lámina de grafeno se obtiene un material constituido por elementos con aspecto de tubo que se caracteriza por un diámetro pequeño comparado con la longitud.

Estudios efectuados mediante microscopía electrónica demuestran que pueden observarse tres arreglos de nanotubos de carbono atendiendo la configuración o direccionalidad de la lámina de grafeno que constituye el bloque central o estructura cilíndrica de los nanotubos. Concretamente se distinguen

dos estructuras aquirales, denominadas sillón (armchair) y zigzag, y una estructura helicoidal, denominada chiral [23].

Estos, vienen caracterizados por su diámetro (d_t) y ángulo de quiralidad (θ) que les confieren propiedades diferentes. Así mientras que los tipos armchair son conductores, los de tipo zigzag y chiral son semiconductores. La figura 7 muestra esta diferencia estructural.

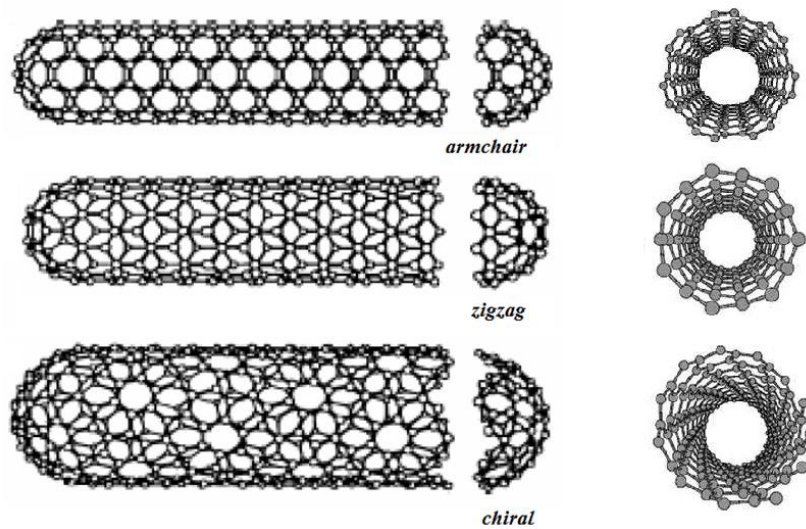


Figura 7. Diferentes estructuras de SWCNTs en función de la configuración de la lámina de grafeno.

Las propiedades de los SWCNTs, dependen del diámetro y del ángulo quiral, también llamado helicidad, estos dos parámetros, diámetro y helicidad, resultan completamente definidos por los dos índices de Hamada (n,m) [24] [25] de acuerdo a esto se clasifican en:



a) Nanotubos zigzag: Los nanotubos tendrán esta denominación, cuando $n = 0$ y $m = 0$, entonces se tendrá el siguiente vector: $(n, 0)$ o $(0, m)$ su ángulo chiral (θ) es de 0° .

b) Nanotubos armchair: Los nanotubos tendrán esta denominación, cuando $n = m$, entonces se tendrá el siguiente vector: (n, n) , su ángulo chiral es de 30° .

c) Nanotubos quiral (chiral): Los nanotubos tendrán esta denominación, cuando $n > m > 0$, entonces se tendrá el siguiente vector: (n, m) , su helicidad de $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

En la Tabla 1 se resumen las diferentes estructuras de nanotubos de carbono que adopta por su ángulo quiral y los números enteros n y m para los tres tipos de CNTs estructurales.

Tabla 1. Angulo y vector quiral de las diferentes estructuras de nanotubos de carbono.

Tipo	θ (\leftarrow)	Diámetro (Å)	Ch (n,m)	Número Hexágonos	Forma
Zigzag	0	$(a_{c-c}n) / 3$	$(n, 0)$ $(0, m)$	2n 2m	
Armchair	30	$\sqrt{3} a_{c-c}n/\pi$	(n, n)	2n	
Quiral	$0 < \theta < 30$	$\sqrt{3} \frac{a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}$	(n, m)	$\frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_z}$	Mezcla de ambas

2.6 Propiedades de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono con diferente estructura o quiralidad presentarán distribuciones electrónicas distintas y por consiguiente propiedades químicas y físicas diferentes.

Los nanotubos se caracterizan por tener áreas superficiales elevadas y unas excelentes propiedades eléctricas (conductoras), químicas y mecánicas. Quizás, una de las propiedades más destacables de los nanotubos de carbono es que poseen una elasticidad mayor que cualquier otro compuesto conocido [21]. A continuación se explican las principales propiedades de los nanotubos de carbono.

2.7 Propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono.

Los nanotubos se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica, si tenemos en cuenta las reglas cuánticas que rigen la conductividad eléctrica con el tamaño y la geometría de éstos. Estas estructuras pueden exhibir, desde un punto de vista eléctrico, un amplio margen de comportamiento, comenzando por el comportamiento semiconductor hasta presentar, en algunos casos, una elevada conductividad.

Éstas propiedades dependen del diámetro, quiralidad y el número de capas que tengan los nanotubos de carbono [26], por lo que, existen numerosos cálculos teóricos que demuestran que las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono son muy sensibles a las diferentes estructuras

geométricas [25] [27]. Las características electrónicas únicas de los nanotubos de carbono, se deben al confinamiento del quantum de los electrones normales al eje del nanotubo [28], poseen dos niveles disponibles para que los electrones se propaguen dentro de ellos [29], por lo que transportan electrones.

Los SWCNTs son materiales excepcionales ya que pueden presentar características metálicas o semiconductoras. Así, por ejemplo, existen nanotubos rectos (*armchair* y *zigzag*) en los que las disposiciones hexagonales en las partes extremas del tubo, son siempre paralelas al eje. En el caso de los nanotubos quirales, los hexágonos tienen un cierto ángulo con respecto al eje del tubo y este tipo de conformación dificulta el paso de los electrones a los estados o bandas de conducción, por lo que, aproximadamente, tan sólo un tercio de los nanotubos presenta conductividad apreciable en función del ángulo de torsión. De acuerdo con la siguiente regla: los SWCNTs (n, n) y (n, m) son metales con la siguiente condición:

$$n - m = 3j \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde j es un número entero no nulo, esto indica que la diferencia de n y m , debe ser múltiplo de 3, en caso contrario el SWCNT será semiconductor.

Estrictamente todos los que cumplen con la ecuación anterior, deben ser metales, pero debido a la curvatura del tubo, un hueco se abre en las bandas cuando $j = 0$, los tubos (n,n) , los nanotubos del tipo *armchair*, siempre poseen un carácter metálico, independiente de su curvatura debido a su simetría [29].

En la figura 8 se presentan el rango de orientación del vector chiral y su respectiva propiedad eléctrica, extendida desde la dirección zigzag ($\theta = 0^\circ$, $(n, 0)$) y la dirección armchair ($\theta = 30^\circ$, $(2n, -n)$, (n, n)).

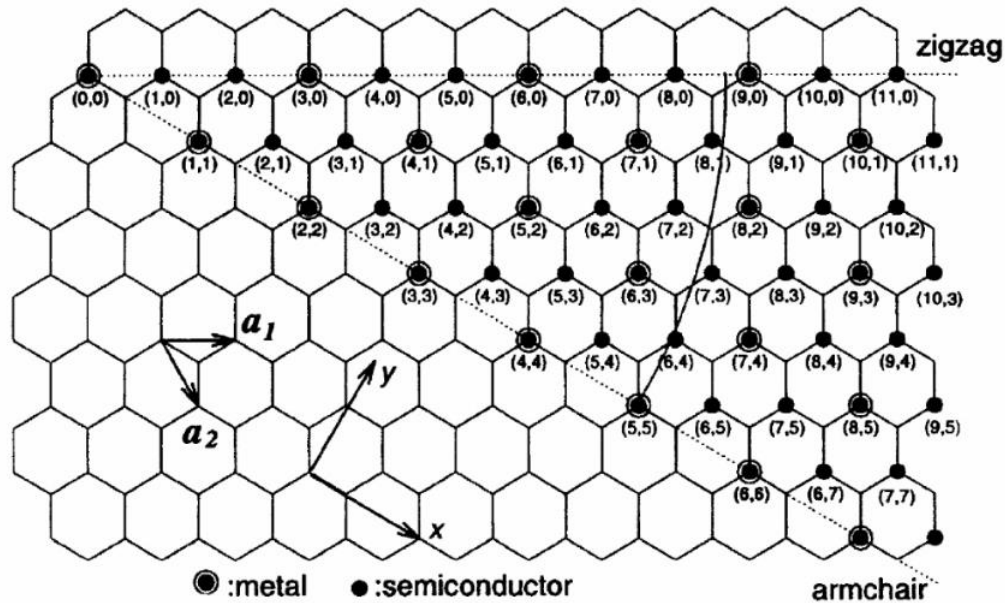


Figura 8. Carácter electrónico del SWCNT.

Hay que destacar que los nanotubos con elevada conductividad se podrían utilizar para el estudio de efectos cuánticos fundamentales en una dimensión, así como para la búsqueda de aplicaciones prácticas en la informática cuántica molecular. Esto es debido a que pueden actuar como “conductores cuánticos”, es decir, si se representa el voltaje, o diferencia de potencial frente a la intensidad de corriente no se obtiene una línea recta, sino escalonada. En cuanto a la capacidad para transportar corriente, se sabe que los nanotubos de carbono pueden llegar a cantidades de, aproximadamente, mil millones de A/cm^2

[30], mientras que los hilos de cobre convencionales se funden al llegar a densidades de corriente del orden del millón de A/cm^2 . Conviene precisar que todas estas propiedades no dependen de la longitud del nanotubo, a diferencia de lo que ocurre en los metales.

2.8 Propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono.

La unión carbono-carbono en una capa de grafeno es la unión química más fuerte conocida en la naturaleza, por lo que se espera que las características mecánicas de los nanotubos tengan un gran potencial en las diferentes aplicaciones, en el aumento del esfuerzo de materiales compuestos. Algunos de los parámetros importantes que caracterizan las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono incluyen sus constantes elásticas, su módulo de Young, la proporción de Poisson, la dureza, la resistencia a la tensión y compresión [31].

El módulo de Young (E) está directamente relacionado a la cohesión de un sólido y por consiguiente, a la vinculación química de los átomos que lo constituyen, por lo que se relaciona con la fuerza de atadura sp^2 .

Los cálculos para el módulo de Young de un nanotubo de carbono tipo SWCNT, no dependen mucho del diámetro del nanotubo o de la quiralidad y su valor podría llegar a oscilar entre 1.3 y 1.8 terapascales [32] [33]. Este dato implica que un cable de 1 cm^2 de grosor formado por nanotubos podría aguantar un peso de unas 1500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas.

La teoría y los experimentos han encontrado que el módulo de Young, es por lo menos tan alto como el grafito y puede llegar a ser superior para SWCNT con

diámetros pequeños. Para los MWCNT disminuye un poco al aumentar el diámetro [34]. Salvetat et al. [29] muestra en sus experimentos que el módulo de Young para un MWCNT, es dependiente en el grado de orden dentro de las paredes del tubo, disminuyendo con el aumento del desorden, aunque el desorden es difícil de cuantificar.

Por otro lado, fuerzas de deformación intensas provocan la deformación notable de los nanotubos los cuales se mantienen en un régimen elástico. En otros términos, los nanotubos resisten fuerzas de gran magnitud deformándose drásticamente para volver posteriormente a su forma original tras usar el esfuerzo [35].

Las simulaciones desarrolladas con dinámicas moleculares clásicas a altas temperaturas, han encontrado el mecanismo con que los nanotubos de carbono, descargan las tensiones producidas, es por medio de una formación espontánea de defectos en su topología. Los defectos en su topología corresponde a la formación de una rotación de 90° en un enlace carbono-carbono sobre su centro, denominado Stone Wales (piedra Wales) que produce dos pentágonos y dos heptágonos acoplados en los pares (5-7-7-5) [36] (ver figura 9);

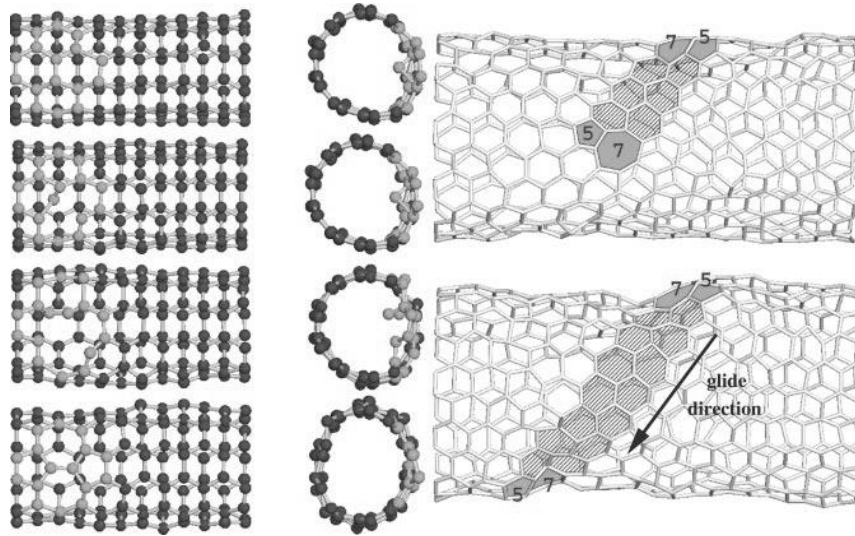


Figura 9. Defecto en la topología del nanotubo de carbono, Stone Wales.

2.9 Propiedades térmicas de los nanotubos de carbono.

Las propiedades térmicas, no han sido extensamente estudiadas como las propiedades eléctricas o mecánicas debido a que las técnicas para evaluar estas propiedades, están todavía bajo desarrollo. Entre las propiedades térmicas, se encuentran la conductividad térmica y el calor específico. En altas temperaturas, se espera que el calor específico del nanotubo simple, sea similar al del grafeno bidimensional, con una dependencia lineal con la temperatura [37].

El diamante y el grafeno son los materiales con mayor conductividad térmica que se conoce, es probable que los nanotubos, también se consideren excelentes conductores de la temperatura. Estudios teóricos han demostrado, que la conductividad térmica, puede llegar a tener valores de hasta 6600 W/mK a temperatura ambiente [38]. Los primeros estudios, sugieren una dependencia

lineal de la conductividad térmica con la temperatura [38], aunque estudios posteriores, cambian este modelo. En la figura 10, se muestran la representación de la conductividad térmica, con simulaciones de no-equilibrio de dinámica molecular, para nanotubos (10,10) alineados en el eje z [39]. La razón para la conductividad térmica tan alta, se basa en la teoría cinética molecular y el módulo de Young muy alto (discutido en la sección anterior). La conductividad térmica en comparación a las propiedades eléctricas, no dependen de la quiralidad o de su geometría atómica, a baja y normal temperatura.

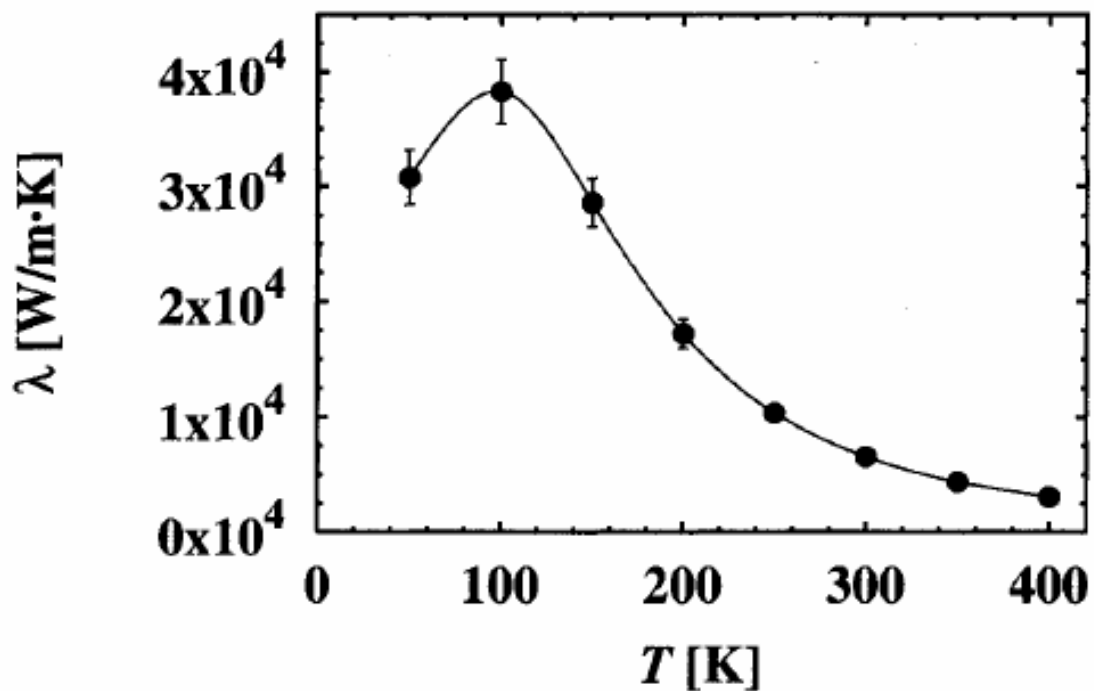


Figura 10. Dependencia de la Conductividad Térmica de un SWCNT (10,10), para una temperatura debajo de 400K.

Asimismo, los nanotubos de carbono son enormemente estables térmicamente, resistiendo sin descomponer temperaturas de 2800 °C en el vacío y 750 °C en el aire. Las propiedades térmicas de los nanotubos pueden modificarse encapsulando metales o incluso gases en su interior [40]. En la tabla 2, se encuentra un resumen de las propiedades de los nanotubos de carbono [41].

Tabla 2. Principales propiedades de los nanotubos de carbono y sus valores.

Propiedad	Nanotubo de Carbono	Comparación
Tamaño	0.6 a 1.8 Nanómetros de diámetro (SWCNT)	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50nm de ancho.
Densidad (10,10) Armchair (17,0) Zigzag (12,6) quiral	1.33 g/cm ³ 1.34 g/cm ³ 1.40 g/cm ³	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm ³
Punto Fusión	~3800°C	
Propiedades Mecánicas		
Módulo de Young SWCNT	~1000 GPa	El módulo de Young para el Acero es 196 GPa
Fuerza de Tensión Máxima	~100 GPa	
Resiliencia	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original, sin daño	Los metales y las fibras de carbono, se fracturan ante similares esfuerzos.

Propiedades Eléctricas.		
Conductividad Eléctrica	$\sim 10^9 \text{ A/cm}^2$	Los alambres de cobre se queman al conducir 10^5 A/cm^2 , 1000 veces mayor que los metales nobles.
Resistencia	$10^{-4} \Omega\text{-cm}$ a 300 K	[42]
Propiedades Térmicas		
Conductividad Térmica	Se predicen valores tan altos como 6600 W/m. K a temperatura ambiente	El doble, que la conductividad térmica, del máximo conocido, diamante.
Estabilidad Térmica	Estable aún a $2800 \text{ }^\circ\text{C}$, en el vacío y $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en el aire.	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

2.10 Aplicaciones de los nanotubos de carbono.

Las propiedades únicas de los nanotubos de carbono como la alta resistencia mecánica, alta flexibilidad, estructura electrónica única, baja densidad, excelentes conductores del calor y de electricidad, entre otras, colocan a los nanotubos como materiales que pueden tener múltiples aplicaciones. Muchas de las aplicaciones potenciales de los nanotubos de carbono, han sido propuestas e incluyen campos tecnológicos como ingeniería de los materiales, electrónica, procesos químicos y biología. Entre las aplicaciones se encuentran la obtención de compuestos conductores o de alta resistencia mecánica, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, sensores, dispositivos conductores en escala nanométrica, materiales compuestos, instrumentación y caracterización, mecánica y química, entre otras [43] [44] [45].

Actualmente, el alto costo y falta de control del proceso de síntesis de los nanotubos de carbono (morfología y diámetro) y las limitaciones de purificación, constituyen los principales obstáculos para que se desarrollen aplicaciones a gran escala. Aunque se han desarrollado varios estudios sobre las aplicaciones de los nanotubos de carbono, nuestro equipo de trabajo lo ha aplicado para disminuir la degradación de pinturas para carros [46].

2.10.1 Instrumentación para la caracterización mecánica y química.

Generalmente, el AFM se utiliza para estudiar las superficies, las nanopartículas, las muestras biológicas, los nanotubos de carbono, entre otros. La caracterización por medio de AFM se logra utilizando varios diseños de la punta del microscopio, para obtener información sobre las propiedades químicas, mecánicas y geométricas de las muestras [47]. La resolución estructural del AFM dependerá fuertemente, de la naturaleza de la punta de la sonda. Entre las ramas de investigación que pueden realizarse con un microscopio AFM, las muestras biomoleculares son una, de las más difíciles de estudiar, debido a que los biosistemas son muy susceptibles, pueden dañarse o destruirse por las fuerzas de la punta, relativamente altas que surgen al crear la imagen, e imposibilitan el estudio de la alta resolución biológica estructural.

Se han utilizado puntas especiales de silicio, nitruro de silicio o distintas formas de contacto con el microscopio AFM. Estas puntas siguen teniendo limitaciones importantes. La punta ideal de un AFM, requiere una alta proporción con un ángulo de 0° de cono, un radio pequeño y bien definido, además de una estructura molecular reproducible mecánica y químicamente, una estructura que no se altere con la producción de la imagen en el aire o el fluido donde se encuentre la muestra. Los nanotubos de carbono, son materiales ideales para satisfacer estos criterios, debido a las propiedades mecánicas (módulo de Young y propiedades elásticas, bajo grandes cargas) que poseen (ver figura 11).

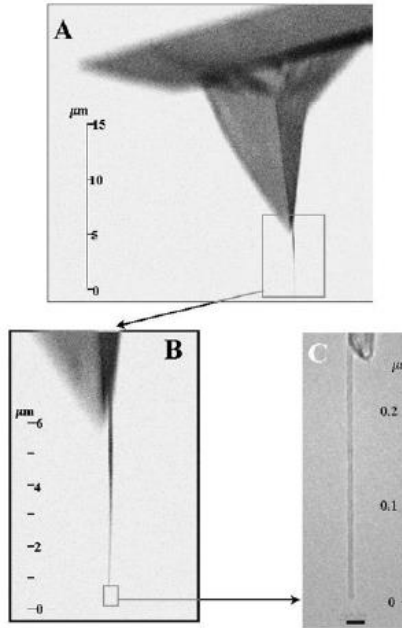


Figura 11. Ejemplo de aplicación de los SWCNT como puntas de microscopio de fuerza atómica.

En este tipo de aplicación el uso de distintas clases de nanotubo (n,m) no tiene ninguna consecuencia, sólo se requiere que el nanotubo sea suficientemente largo y ancho (las pequeñas diferencias no tienen ningún efecto). Esto se debe a que el modulo de Young del grafito (o de la pared del nanotubo) no depende significativamente de la orientación (quiralidad). Una de las ventajas que presentan el uso de nanotubos de carbono, como puntas o sondas para el AFM, es la baja fuerza atractiva que presentan los nanotubos de carbono, debido a su geometría permitiendo tener un contacto con menos átomos que las puntas convencionales, se pueden estudiar sistemas de biología estructural, que no se han caracterizado por otros métodos.

2.10.2 Electrónica molecular (Nanoelectrónica).

Una de las áreas, con adelantos tecnológicos extraordinarios, es la electrónica. Desde la llegada del silicio, y el circuito integrado, la electrónica, ha tendido a hacer cada vez, más pequeños los dispositivos eléctricos con una velocidad de respuesta superior. Sin embargo, los dispositivos a base de silicio, están alcanzando su límite de tamaño (Ley de Moore), esto ha originado una intensa búsqueda para tecnologías alternativas, una dirección prometedora involucra la electrónica molecular, donde los dispositivos están compuestos por unas cuantas moléculas, cuya base son los nanotubos de carbono [28].

Ya que los nanotubos de carbono presentan singularidades en sus propiedades eléctricas, un diámetro pequeño y longitudes largas, proporcionan una aproximación adecuada a los sistemas ideales unidimensionales (1-D).

2.10.3 Transistores de nanotubos de carbono.

Las propiedades características de los nanotubos de carbono, hacen que éste sea el material ideal para muchas aplicaciones microelectrónicas, los nanotubos conducen corriente eléctrica prácticamente sin fricción, sobre la superficie gracias al transporte balístico de los electrones. Entre las aplicaciones más importantes en esta rama, se encuentran los transistores de efecto de campo, basados en nanotubos (CNTFET), aunque pueden crearse diferentes tipos de transistores con un SWCNT, los basados en efecto de campo, ha tendido a ser uno de los dispositivos eléctricos más importantes [48].

2.10.4 Almacenamiento de energía.

El grafito y los materiales carbonosos, son usados generalmente en celdas de combustibles, baterías y otros usos electroquímicos. Entre las ventajas, que se consideran para utilizar los nanotubos de carbono, para el almacenamiento de energía, es su tamaño diminuto, su topología y especificidad superficial, entre sus usos potenciales, se destacan las baterías de litio, los supercapacitores y el almacenamiento de hidrógeno [49].

2.10.5 Almacenamiento de hidrógeno.

La disminución de la reserva de petróleo y la necesidad de una conversión de energía más limpia, son una de las razones, para sustituir los motores de combustión interna por combustibles alternativos, entre ellos, uno de los más importantes, es el hidrógeno, debido a su conversión limpia de energía, cuyo producto de combustión es agua. Desde el primer reporte experimental de Dillon et al (Dillon) para almacenar hidrogeno en nanotubos de carbono, ha habido muchos estudios experimentales y teóricos para estudiar la capacidad de almacenaje de varias estructuras de CNT [50]. Esto es, debido a su geometría cilíndrica y hueca, además de sus altas proporciones superficie-volumen.

Los nanotubos de carbono pueden ser capaces de almacenar líquidos y gases, sin embargo, a pesar de estas ventajas, el almacenamiento de hidrógeno con nanotubos de carbono, es costoso y la temperatura de absorción es baja (80-150K en 1 bar), requiriendo procesos criogénicos intensos.

Se ha demostrado que metales, carburos metálicos, óxidos, cloruros, etc., pueden introducirse en los centros de un nanotubo de carbono, por métodos que

involucran, tratamientos químicos, arcodescarga y técnicas electroquímicas [51]. Para almacenar átomos de hidrógeno reversiblemente en un CNT, hay dos métodos principales, el primero es un intercambio en fase de vapor y el segundo, es un método basado en un proceso electroquímico [52]. Principalmente se aplican, tres técnicas para estudiar el almacenamiento de hidrógeno en los sólidos, el método volumétrico, el método gravimétrico y el método de espectroscopía de desorción termal. En la figura 12, se presenta, dos, de las posibles formas de almacenamientos de hidrógeno en un SWCNT cerrado, en la figura 12a, se muestra las partículas de hidrógeno entre los sitios intersticiales, mientras que en la figura 12b., se muestra dentro de los tubos, debido a la longitud del SWCNT, los tubos con mayor longitud, requieren una buena difusividad del hidrógeno, dentro del tubo.

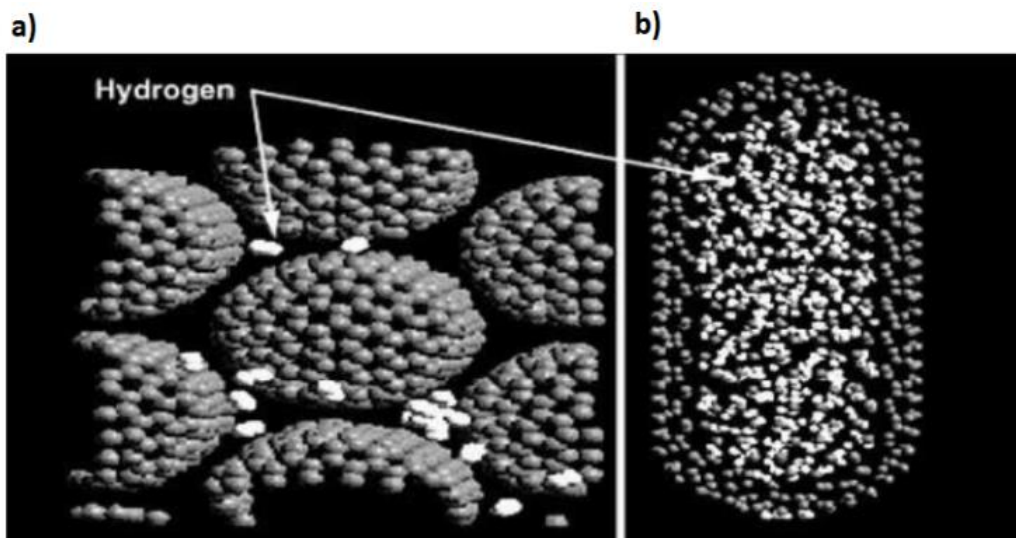


Figura 12. Esquema de los sitios posibles de absorción de hidrógeno en un SWCNT.

Capítulo III: Síntesis y métodos de purificación de los nanotubos de carbono.

3.1 Descarga de arco eléctrico en medio catalítico.

Fue la técnica utilizada en 1991 por Iijima. La Figura 13 muestra un esquema de la cámara utilizada en esta técnica. Como puede observarse, ésta sólo consta de una cámara de helio a presión controlada y de dos electrodos de grafito. Al producirse la descarga o arco entre los electrodos, el helio se ioniza parcialmente generando un plasma. En estas condiciones, algunos átomos de carbono subliman en el ánodo y se depositan sobre el cátodo en forma de nanotubos de carbono [16].

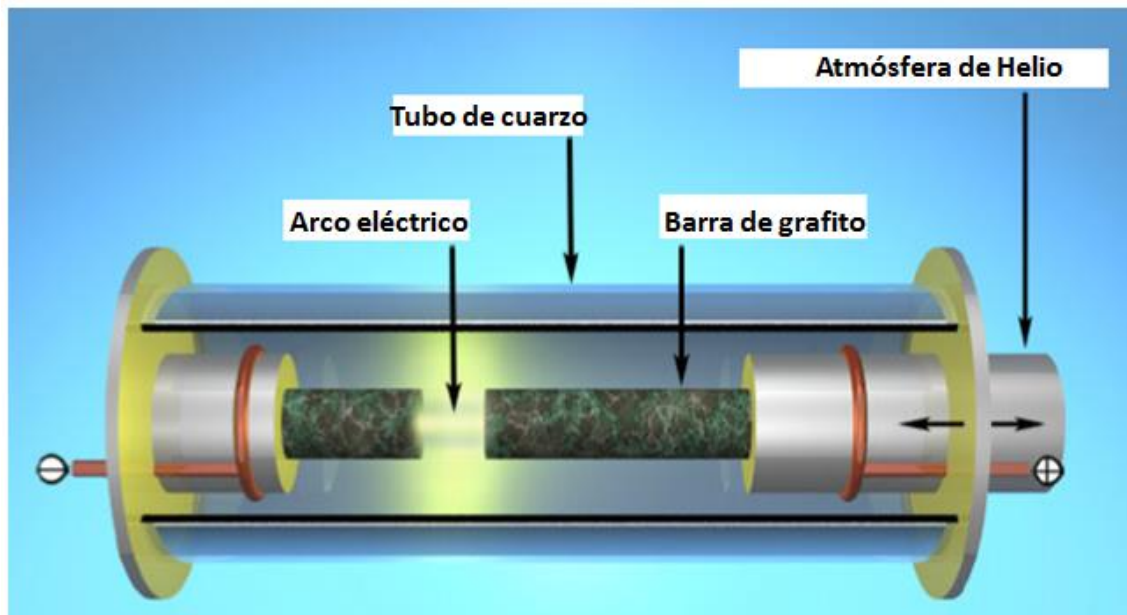


Figura 13. Cámara empleada en los procesos de descarga de arco.

Para obtener mediante esta técnica nanotubos de carbono de calidad, deben controlarse diversos factores. Entre los más importantes cabe destacar la presión de helio en la cámara de evaporación. Se ha comprobado

experimentalmente que 500 Torr es la presión de helio óptima para obtener nanotubos. Una presión inferior, 100 Torr, resulta en la producción mayoritaria de fulerenos (C_{60}).

Otro factor importante es la corriente del arco. En este sentido, experimentalmente se ha comprobado que altas corrientes producen como productos mayoritarios materiales aglomerados y duros con unos cuantos nanotubos libres. Por tanto, la corriente debe ser lo más baja posible y debe mantener un plasma estable. Por último, es esencial la refrigeración tanto de los electrodos como de la cámara. Posteriormente, Ebbesen y Ajayan propusieron una síntesis a gran escala de MWNTs variando las condiciones experimentales (principalmente el potencial aplicado ~ 18 V DC) de la técnica estándar de los procesos arco. Mediante este proceso, los MWNTs obtenidos estaban constituidos por láminas de carbono formadas por pentágonos en lugar de los típicos hexágonos de las láminas de grafeno que constituyen los nanotubos [53].

En 1993, Iijima e Ichihashi [54] y Bethune y col. [55] publicaron simultáneamente procesos de descarga arco y catálisis asistida para la síntesis de SWCNTs. Iijima usó una cámara de descarga llena con una mezcla de gases (10 Torr de metano y 40 Torr de argón). Durante la evaporación, el cátodo tenía una pequeña pieza de hierro. La presencia de estos tres componentes o medio catalítico, condujo a la producción de SWCNTs. El análisis mediante TEM reveló la presencia de hebras o agregados de SWCNTs. Bethune usó como ánodos, electrodos de grafito de pequeño diámetro perforados. Los espacios creados se

llenaron con una mezcla de metales puros (Fe, Ni ó Co) y grafito. De esta forma se demostró que el cobalto actuaba como catalizador en la síntesis de SWCNTs, obteniendo además NTs con diámetros uniformes de aproximadamente 1.2 nm.

Más tarde, un grupo de investigación francés encabezado por Journet, propuso el uso de mezclas de metales, Ni-Co, Co-Y o Ni-Y, como catalizadores [56]. Con estos catalizadores el rendimiento del proceso de síntesis aumento hasta 70-90%.

Como se mencionó anteriormente, puede sintetizarse las dos tipos de nanotubos, SWCNT y MWCNT selectivamente; esto depende de los electrodos que utilicen, para la síntesis de SWCNT se utilizan ánodos que contienen metales, mientras que para la síntesis de MWCNT son electrodos solamente de grafito.

Para la síntesis del SWCNT, el ánodo debe contener un catalizador metálico (Fe, Co, Ni, o Mo), la mezcla de estos elementos han sido probados por varios autores [57], la cantidad y la calidad de los nanotubos obtenidos depende de varios parámetros, entre ellos, la mezcla y la cantidad de catalizador, la presión y composición de la atmósfera inerte, la corriente y geometría del sistema, el diámetro de los nanotubos, oscila entre 1.2 a 1-4 nm.

3.2 Ablación por láser.

Esta técnica, como la anterior, se fundamenta en la sublimación/deposición de átomos de carbono. A diferencia de la modalidad de descarga de arco en medio catalítico, los átomos de carbono se obtienen al incidir una radiación láser sobre el grafito. Concretamente, como puede observarse en la Figura 14, se introduce en un reactor tubular calentado a $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ una mezcla de grafito con metales, generalmente Co o Ni, que actúan de catalizadores. A través del reactor tubular se hace pasar una corriente de gas inerte (argón o helio) a presión constante a la vez que se incide con la radiación láser sobre la mezcla reactiva. En estas condiciones, los átomos de carbono del grafito subliman y al depositarse lo hacen para formar entre otros productos, nanotubos de carbono.

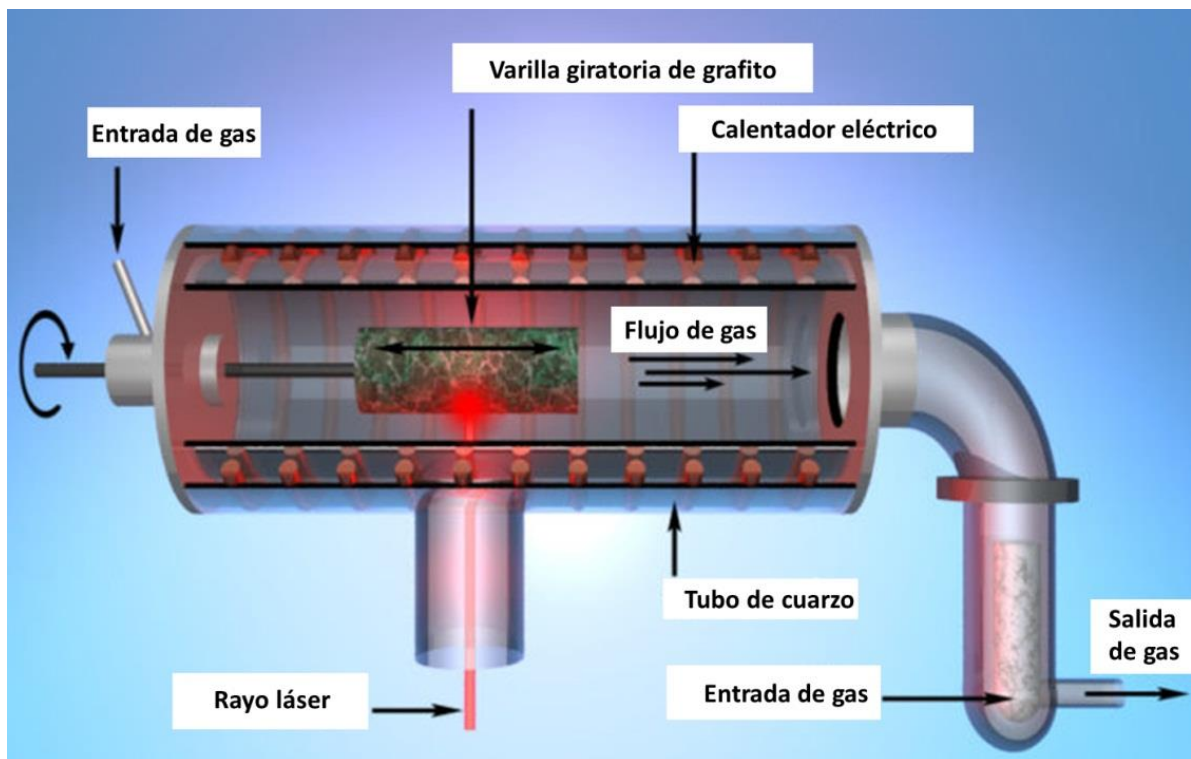


Figura 14. Dispositivo empleado en los procesos de ablación por láser.

Este método fue propuesto en 1995 por Smalley en la universidad de Rice [58], en él, se utiliza un dispositivo láser donde demostró que podían obtenerse SWCNTs fácilmente utilizando un dispositivo semejante al descrito en la Figura 14 [59]. Este dispositivo consta únicamente de partículas metálicas de molibdeno soportadas sobre alúmina localizadas en el interior de un reactor tubular sobre el cual se hace pasar una corriente de monóxido de carbono a una temperatura de 1200°C y una radiación láser. En estas condiciones, se obtienen SWCNTs de diámetro uniforme y con un diámetro de 20 nm y longitudes entre 10-100 µm.

Como en el método de arco-descarga, se utiliza grafito puro para producir MWCNT, la calidad depende de la temperatura de reacción (temperatura óptima de 1200°C), a más bajas temperaturas la calidad de los CNT empieza a descender y se observan defectos en su estructura; al agregar pequeñas cantidades de catalizadores, se generan MWCNT, el rendimiento de la reacción depende de los metales utilizados y la temperatura del horno [60], los SWCNT sintetizados por este método, toman la forma de cuerdas, utilizando un láser dual [61] la eficiencia es de aproximadamente 70% o mayor, los diámetros pueden controlarse variando la temperatura de reacción, su principal limitación es el costo que implica el láser y el proceso.

En los últimos años se han descrito importantes mejoras sobre esta técnica, siendo especialmente importante el uso de distintas fuentes de radiación láser. En este sentido, en 2005, Kusaba y col. Empleando simultáneamente un láser de XeCl y de KrF lograron sintetizar SWCNTs con una elevada pureza y

homogeneidad [62]. La evolución ha sido tal, que mediante el uso de catalizadores y fuentes de láser adecuadas para producir la ablación del grafito es posible sintetizar nanotubos de carbono a presión y temperatura ambiente [63]. Concretamente se ha descrito la síntesis “in situ” de nanotubos de carbono empleando una interface sólido-líquido, de manera que a través de una placa de Nicarbono pasa un flujo de etanol usando Ni como catalizador [64]. El empleo de la técnica de ablación por láser junto al uso de óxidos metálicos como catalizadores también ha permitido sintetizar nanotubos incluso a temperatura inferior a la temperatura ambiente.

3.3 Deposición química de vapor.

Este método es muy diferente, a los métodos anteriores, el método de Arco Eléctrico y el de Vaporización de Láser, se clasifican en métodos de temperatura alta y corto tiempo de reacción. Esta técnica se basa en la generación de átomos de carbono por descomposición térmica de hidrocarburos o acetileno en presencia de un catalizador. La posterior deposición de dichos átomos sobre el catalizador da lugar a la formación de nanotubos de carbono. Como se observa en la Figura 15, una corriente de gas inerte desplaza al hidrocarburo o acetileno a través de un reactor tubular calentado entre 500 y 1000°C. En dichas condiciones tiene lugar el proceso antes descrito obteniéndose los nanotubos de carbono [65].

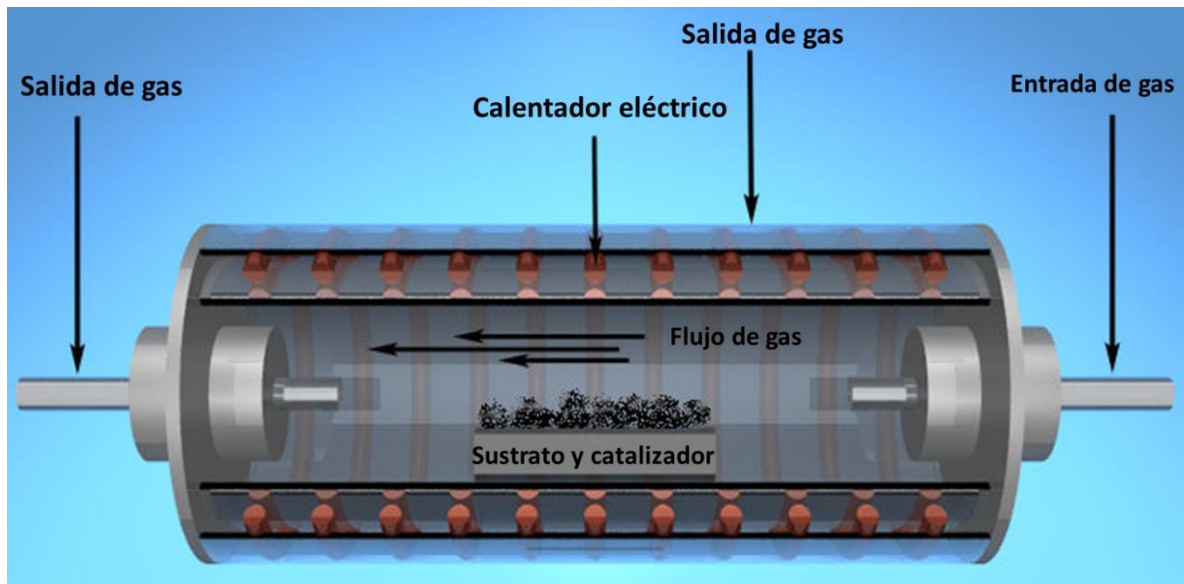


Figura 15. Cámara empleada para la obtención de nanotubos de carbono mediante deposición química de vapor.

La principal ventaja de esta técnica es que permite obtener nanotubos alineados. En este último sentido, se han descrito diversas condiciones experimentales que permiten efectuar esta síntesis. De ellas, cabe destacar el procedimiento propuesto por Amelinckx [66] y el trabajo desarrollado por Li y col. [67], el cual permite obtener nanotubos alineados perpendicularmente sobre una superficie de sílice mediante la descomposición de acetileno a 700 °C, Terrones propone efectuar la pirolisis de compuestos orgánicos a 950 °C en presencia de cobalto como catalizador [68]. Pero quizás, la demostración más impresionante fue la realizada por un grupo de investigación de la Universidad estatal de Nueva York, que observaron la formación de nanotubos alineados sobre un soporte de sílice recubierto de níquel de varios centímetros cuadrados. En este trabajo, emplearon acetileno como fuente de carbono en lugar de utilizar hidrocarburos. Además, se propone por primera vez el uso de un catalizador no metálico,

concretamente observan que una corriente gaseosa de amoníaco puede actuar de catalizador [69].

3.4 Deposición química por fase de vapor con plasma mejorado.

Este método (PECVD por sus siglas en inglés), usa la energía del electrón (el plasma) como activación de la fuente de carbono [70]. Este método consiste en proporcionar un voltaje de alta frecuencia en los dos electrodos que se encuentran dentro del horno de reacción. La descarga produce la ruptura del gas (generalmente metano, etano o acetileno), generando luz y con ella, la liberación de electrones. Un sustrato se coloca en el electrodo puesto a tierra (ver figura 16). Generalmente, se utiliza Fe, Ni, y Co como metales catalíticos. Los nanotubos de carbón crecen en las partículas del metal dentro del sustrato, por la descarga del resplandor generado por la energía de alta frecuencia. El PECVD produce una alineación vertical y posicionamiento selectivo, a temperaturas relativamente bajas. Este método solamente produce nanotubos de carbono MWCNT, pero una modificación del mismo puede producir SWCNT utilizando una radiofrecuencia conjuntamente con un magnetrón. El método de utilizar un magnetrón se denomina (RFM-PECVD por sus siglas en inglés) [71] Otra modificación del método es la utilización de precursores organometálicos MOPECVD (Metal organic PECVD), como metalícenos y ftalocianinas, donde la formación de nanopartículas se desarrolla sobre los sustratos de óxido de silicio con silicio, la fuente de carbón procede de los mismos compuestos organometálicos o se adiciona un flujo de gas.

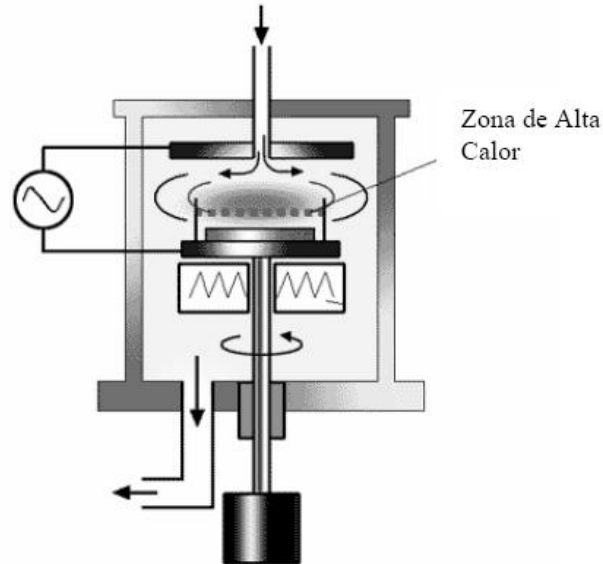


Figura 16. Esquema de un CVD de plasma mejorado.

El catalizador tiene un efecto fuerte en el diámetro del nanotubo, la velocidad de crecimiento, la pared del nanotubo, la morfología y su microestructura.

3.5 Deposición química por fase de vapor térmico

Este método es sencillo, utiliza como fuente de calor la temperatura, proveniente de un horno, con un tubo de cuarzo incluido. Se utiliza un sustrato previamente tratado con metales catalíticos (Fe, Ni, Co o una aleación de los tres). El material de sustrato (ver figura 17) puede ser cuarzo de sílice o alúmina. La naturaleza y rendimiento del depósito obtenidos en la reacción son controlados por los parámetros diferentes variando la naturaleza de los metales catalíticos, la fuente de hidrocarburos (Acetileno o etileno), la temperatura de reacción, seleccionando las propiedades adecuadas, se puede obtener nanotubos de carbono deseados [72].

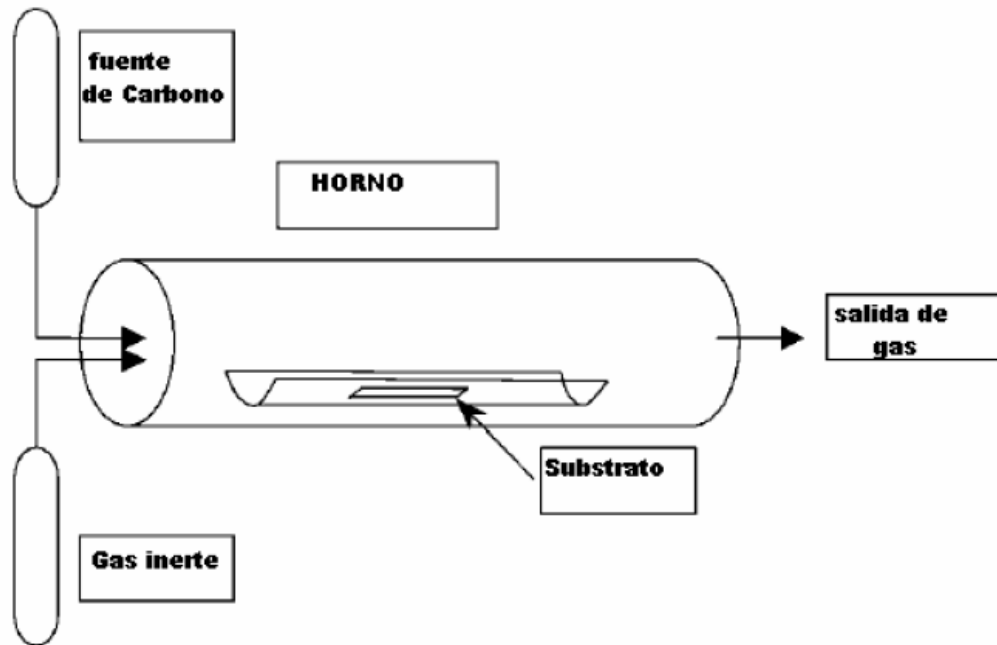


Figura 17. Esquema de un CVD térmico.

3.6 Método de alta presión (HiPCO).

Mediante este procedimiento se producen nanotubos de pared simple en fase gaseosa (1200° C, 10 atm). Se hace pasar monóxido de carbono a presión alta junto a pequeñas cantidades de catalizador a través de un reactor calentado a temperatura alta (800 °C – 1200 °C). Tal como lo muestra el diagrama de la figura 18. No son necesarias medidas de purificación debido al uso de CO como materia prima [73]. Permite producir grandes cantidades de SWCNTs (~450 mg/h). Se verifica la siguiente reacción, utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como catalizador.

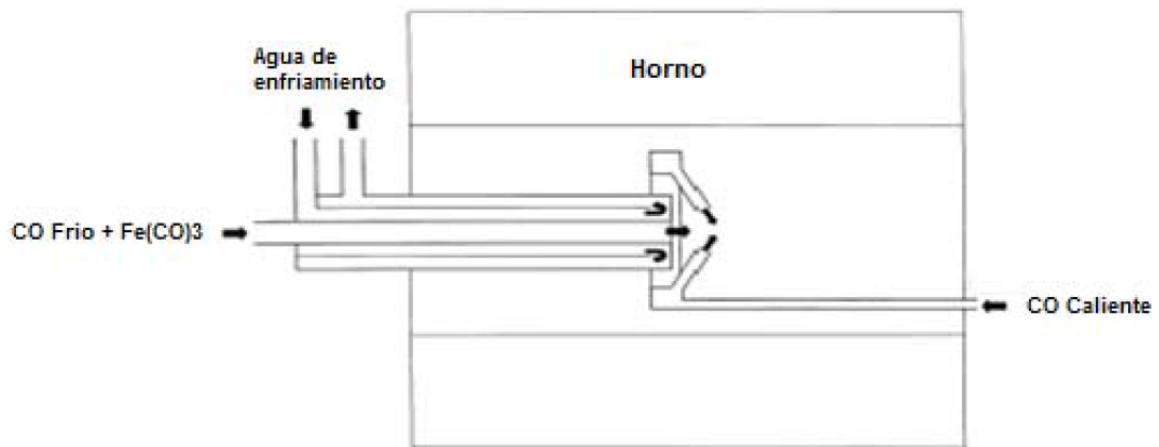
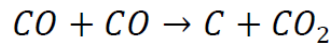


Figura 18. Diagrama del método de alta presión (HiPCO).

A modo de resumen, en la Tabla 3 se describen los principales procesos de síntesis de nanotubos de carbono así como los catalizadores y principales fuentes de atomización.

Tabla 3. Esquema de los principales procesos de síntesis de nanotubos de Carbono.

	Descarga de Arco Eléctrico	Láser de Ablación	Deposición Química por fase de vapor (CVD)
RENDIMIENTO	20 a 90%	Arriba de 70%	20 a 100%
SWCNT	Nanotubos cortos Diámetro 0.6-1.4 nm	CNT largos diámetro 1-2 nm	Nanotubos largos Diámetro 0.6-4 nm
MWCNT	Diámetro interior 1 a 3 nm Diámetro exterior Aprox. 10 nm	No se produce, debido al costo elevado.	Nanotubos largos con diámetros entre los rangos de 10-240 nm
VENTAJAS	<ul style="list-style-type: none"> • Método más sencillo, común y más barato. • Diámetro controlado por transferencia y difusión termal. • Puede ser utilizado en presiones atmosféricas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Método que permite producir nanotubos con alta pureza. • Fácil control del diámetro. • Pocos defectos en la estructura del Nanotubo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Método versátil (gran variedad de precursores y catalizadores) • Se puede crear nanotubos con morfologías iguales. • Mejor método adaptado para escala industrial.
DESVENTAJAS	<ul style="list-style-type: none"> • Purificación costosa (debido a presencia de catalizadores) • Produce CNTs con defectos estructurales. • Discontinuo, inestable. • Producción baja 	<ul style="list-style-type: none"> • Equipo demasiado costoso (láser y fuentes de energía). 	<ul style="list-style-type: none"> • Produce SWCNT y MWNT con defectos.

3.7 Procedimientos de purificación y separación de nanotubos.

En la síntesis de nanotubos de carbono, coexisten diferentes especies químicas, que generalmente son otros tipos de carbono (partículas de grafito, carbón amorfo, fullerenos, poliaromáticos hidrocarburos) o el material catalítico. Los nanotubos de carbono requieren ser separados de las otras especies químicas, ya que éstas afectan sus propiedades. Para escoger el método de purificación es necesario, conocer el tipo de nanotubo que se tiene (SWCNT, MWNT), y el método de síntesis usado para su producción.

En la bibliografía se han descrito numerosos procesos de purificación y separación de los nanotubos de carbono. Aunque se han empleado una gran variedad de métodos químicos y físicos, como tratamientos oxidativos y procesos de filtración, la combinación de ambos es el procedimiento más eficaz actualmente para obtener nanotubos de carbono de gran pureza [74].

En este afán por purificar y separar los nanotubos de los subproductos de síntesis y otros residuos catalizadores, se ha tratado el material sin refinar de varias formas, tales como la adición de disolventes junto con ultrafiltración [75] floculación con tensioactivos [76], tratamientos oxidativos [77] [78] y lavado ácido seguido de centrifugación y resuspensión en medios tensioactivos o poliméricos [79].

Por lo tanto con la combinación de procesos físicos y químicos se consigue purificar los nanotubos, obteniendo una mezcla de SWCNTs o MWCNTs de varias longitudes y diámetros. Como se ha indicado anteriormente, las dimensiones físicas de los nanotubos de carbono afectan drásticamente a sus propiedades eléctricas así como a su facilidad para dispersarse en medios orgánicos y acuosos dado que incide de forma crítica en su interacción con otros componentes como tensioactivos, polímeros o compuestos aromáticos [80] [81].

Debido a su importancia, se hará un inciso sobre la separación de nanotubos de carbono de acuerdo a su quiralidad. Así pues la separación de nanotubos de carbono semiconductores y metálicos es necesaria para muchas aplicaciones electrónicas en nanoescala. Aunque su aplicación se dé principalmente en su estado libre, los nanotubos de carbono tienden a crecer entrelazados formando hebras. A pesar de su importancia, pocos trabajos se han centrado en la separación de los nanotubos de carbono [41].

Una de las estrategias propuestas para separar los nanotubos de carbono semiconductores de metálicos consiste en aplicar un voltaje a través de los nanotubos depositados sobre un cristal de óxido de silicio. Los nanotubos de carbono metálicos son destruidos mediante la oxidación inducida por la corriente mientras que los nanotubos semiconductores permanecen inalterados [82]. Krupke y sus colaboradores [83] proponen extraer nanotubos metálicos en disolución alternando corrientes dielectroforéticas. Así, al aplicar un campo eléctrico, los nanotubos de carbono de pared simple presentan un momento dipolar inducido que puede utilizarse para moverlos de forma selectiva. Al igual

que hemos comentado anteriormente, los agregados pueden separarse en primer lugar con tensioactivos antes de proceder a su separación. Al aplicar la dielectroforesis a la disolución, los nanotubos metálicos se depositan sobre el electrodo mientras que los nanotubos semiconductores permanecen en disolución.

Los nanotubos de carbono también pueden separarse entre sí utilizando un método de precipitación descrito por Chattopadhyay [84]. Los nanotubos de carbono de pared simple forman una dispersión estable en octadecilamina y tetrahidrofurano. La estabilidad de esta dispersión se atribuye a la fisiosorción y organización de las moléculas de octadecilamina a lo largo de la superficie del nanotubo de carbono. Mientras que los nanotubos de carbono metálicos no se ven alterados, las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono semiconductores son modificadas al adsorber alquilaminas [85]. De esta forma, la fisiosorción de octadecilamina sobre los nanotubos de carbono de pared simple mejora la estabilidad de los nanotubos semiconductores, mientras que en los nanotubos metálicos no se ven alterada su estabilidad por la presencia de octadecilamina. Los nanotubos semiconductores estabilizados se mantienen en dispersión mientras que los nanotubos de carbono metálicos acaban precipitando con el tiempo.

Recientemente se ha propuesto una forma original de separar los nanotubos de carbono mediante el empleo de ADN [86]. Los polímeros de ácidos nucleicos forman un material híbrido con nanotubos de carbono. El grupo fosfato del ácido

nucleico proporciona al híbrido ADN-CNT una carga negativa superficial que depende de la secuencia de ADN y de las propiedades electrónicas del nanotubo de carbono. Los nanotubos de carbono metálicos cambian poco la densidad de carga del híbrido ADN-CNT, mientras que los nanotubos semiconductores producen cambios considerables en la densidad de carga superficial. Una vez formados los híbridos ADN-CNT, éstos son separados mediante cromatografía líquida de intercambio iónico.

Capítulo IV: Funcionalización y estabilidad coloidal de nanotubos de carbono de pared simple.

4.1 Fundamento de la estabilización de la dispersión coloidal en los SWCNTs.

Los nanotubos de carbono cuentan con una gran combinación de propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas. Se consideran como principales contendientes para la explotación del crecimiento de materiales potenciales enfocados a una diversidad aplicaciones.

Sin embargo, la principal desventaja intrínseca de los nanotubos de a su baja estabilidad de dispersión en la mayoría de los disolventes comunes y en medios acuosos. Aunque diversos enfoques han sido estudiados para mejorar la dispersión de los nanotubos de carbono en diferentes solventes, incluso en medios acuosos, todavía sigue siendo un desafío el desarrollar estrategias eficaces, simples y ecológicas (verdes) para producir a gran escala dispersiones estables de nanotubos [87].

La dispersión y solubilidad pueden ser definidas de la siguiente manera:

La dispersión se define como una mezcla formada por dos o más componentes. Compuesta por una fase dispersa y una fase dispersante. La fase dispersa es la que se encuentra en menor cantidad de moles mientras que la fase dispersante es aquella que se encuentra en mayor cantidad de moles con respecto de la totalidad de la mezcla.

Disolución la mezcla homogénea de dos o más sustancias. Compuesta por soluto y un disolvente. El soluto es la sustancia presente en menor cantidad de moles y el disolvente es el que se encuentra en mayor cantidad (en moles) en una disolución.

La solubilidad se considera la máxima cantidad de soluto (en número de moles o de partículas) que puede disolverse en una cantidad determinada de disolvente para obtener una disolución a una temperatura dada.

Por lo tanto, en general, la dispersión conduce a la formación de coloides o suspensiones, y las disoluciones se pueden obtener como resultado de la solubilización de moléculas o iones de soluto en un determinado disolvente. La dispersión se relaciona principalmente con partículas de soluto, mientras que la solubilidad o solubilización está relacionado con moléculas o iones de soluto.

Las principales diferencias entre un coloide y una disolución son: Una disolución es homogénea y se mantiene estable y no se separa después de reposar durante cualquier período de tiempo. Asimismo, no se puede separar por las técnicas estándar tales como filtración o centrifugación. Además las disoluciones contienen el soluto en un tamaño molecular o un nivel iónico, típicamente menos de 1 nm.

Un coloide es una sustancia cuyas partículas pueden encontrarse en suspensión en un líquido, merced al equilibrio coloidal. El tamaño promedio de las partículas que conforman estos coloides se encuentran en el rango de 1 nm hasta 1000 nm. La sustancia coloidal es opaca, no transparente, y las partículas son lo suficientemente grandes como para dispersar la luz. Los coloides no son tan estables como las disoluciones y las partículas dispersas pueden ser separadas por técnicas de separación estándar, tales como centrifugación o filtración.

Otra característica importante de un coloide es su estabilidad [88], es decir, que el coloide pueda mantener un estado en el que las partículas que lo forman no se peguen entre sí. En contra de la estabilidad de las suspensiones coloidales esta la gravedad, que tiende a depositar las partículas coloidales en el fondo del recipiente que contiene al coloide, y la tendencia que tengan las partículas a agregarse debido a interacciones atractivas entre ellas (esta es la razón por la que es tan importante entender las interacciones entre las partículas coloidales). Esta última tendencia se puede evitar introduciendo diversos tratamientos que hacen que las partículas se repelan). A favor de la estabilidad está el llamado movimiento browniano.

Estabilización por repulsión estérica o espacial está basada en que la aproximación de una partícula a otra, promovida por la acción de las fuerzas de van der Waals, electrostáticas y del movimiento browniano.

La estabilización estérica es efectiva para dispersiones acuosas y no acuosas aunque se suele usar preferentemente en medios no polares donde la estabilidad electrostática o por carga es muy difícil de alcanzar. Asimismo, la eficiencia de la estabilización estérica está regida por la estructura de la especie adsorbida, por el espesor de la capa adsorbida y por el segmento preferentemente adsorbido y su densidad de adsorción.

En lo que se refiere a la mezcla de nanotubos de carbono de pared simple ya sea en la presencia o no presencia de dispersantes en agua o en disolventes orgánicos corresponden a una dispersión coloidal y no una disolución [89]. Debido a que dimensiones de los SWNTs tales como su diámetro están en el intervalo de los nanómetros (aproximadamente entre 0.7 y 3 nm), y su longitud

puede ser de hasta varios micrómetros. Al mismo tiempo, de la dispersión puede llegar a resultar un desagrupamiento o individualización de los paquetes de nanotubos de carbono [90].

En el desarrollo del presente trabajo nosotros nos enfocaremos a estudiar el sistema de las dispersiones de los SWNTs funcionalizados con sales de aril diazonio.

4.2 Metodologías de dispersión de los nanotubos de carbono monocapa.

Las muestras de SWCNTs pueden considerarse como constituidas por una dispersión de nanotubos de diferente plegamiento, diámetro y longitud. Esta heterogeneidad en las entidades presentes en una muestra es lo que diferencia un material de un compuesto molecular. En el caso de los SWCNTs la elevada relación de aspecto es responsable de algunas de sus propiedades.

Las propiedades químicas de los nanotubos de carbono ofrecen un amplio abanico de posibilidades como ya se ha reflejado anteriormente. Ahora bien, debe considerarse que los nanotubos de carbono, debido a su naturaleza química, tienen una gran tendencia a formar aglomerados de nanotubos donde las fuerzas de Van der Waals a lo largo de las paredes junto con la hidrofobicidad de las interacciones π - π hacen que tanto en estado sólido como en suspensión en la mayoría de disolventes los SWCNTs se encuentren formando agregados de entre 10-20 nanotubos [91]. Este fenómeno de

agregación junto con las elevadas longitudes y peso de los SWCNTs hacen que estos materiales sean difíciles de dispersar en la mayoría de disolventes y dificulta enormemente disponer de nanotubos individuales, reduciendo el aprovechamiento de su verdadero potencial.

Por tanto, es importante separar los agregados, llamados en ocasiones “haces o manojos” (bundles) debido a su tendencia a alinearse en una única dirección, en nanotubos individuales, a fin de maximizar los efectos de las propiedades mecánicas y eléctricas intrínsecas de los mismos [91].

Desde el punto de vista analítico, muchas aplicaciones potenciales de los nanotubos, están limitadas debido a su inestabilidad coloidal en medio acuoso y la mayoría de los disolventes orgánicos. Por esta razón, el desarrollo de estrategias que permitan la dispersión de los nanotubos de carbono es un área que se está investigando ampliamente en la actualidad. En este contexto, es de suma importancia hacer hincapié en que muchas de las aplicaciones biológicas de los nanotubos de carbono implican su solubilización y su uso en medios acuosos [92] [93].

En general, las metodologías de dispersión de los nanotubos pueden clasificarse en 2 grupos:

- a) La dispersión de los nanotubos por acción de un tensioactivo.
- b) La realización de una funcionalización química mediante la unión covalente o no covalente de los mismos.

Esta última estrategia presenta el inconveniente de que se produce un cambio de las propiedades intrínsecas de los nanotubos.

4.2 Funcionalización de nanotubos.

La funcionalización es la modificación de la estructura gráfica de los nanotubos de carbono mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie [94].

Esto abre una infinidad de posibilidades a la industria de los materiales y dispositivos de muy diversas índole. Por ejemplo, una funcionalización adecuada de nanotubos aumenta notablemente la dispersabilidad en diversos disolventes incluido el agua. Incrementando la dispersabilidad se propicia una mejor interacción con otras especies moleculares como polímeros, partículas metálicas, semiconductoras, etc. También puede ser considerados como atractivos candidatos en diversas aplicaciones nanotecnológicas, como matrices poliméricas [95], dispositivos de almacenamiento de hidrógeno [96], biosensores [97], supercondensadores electroquímicos [98], dispositivos emisores de campo [99], farmacéuticos [100] [101].

Sin embargo, la nula dispersabilidad y la difícil manipulación de los nanotubos en casi todos los disolventes han impuesto grandes limitaciones a la utilización de los nanotubos de carbono. Estos se pueden dispersar en algunos disolventes por sonicación, pero cuando este proceso se interrumpe inmediatamente precipitan. Para superar estas limitaciones, los nanotubos deben de funcionalizarse con otras moléculas químicas.

Las formas posibles para funcionalizar los nanotubos de carbono se pueden dividir en:

- a) Funcionalización de modificaciones internas (Funcionalización endoédrica).
- b) Funcionalización covalente en las paredes de los CNTs.
- c) Funcionalización no covalente con surfactantes o polímeros (Funcionalización exoédrica).
- d) Funcionalización a través de defectos producidos por oxidación.

La figura 19 resume e ilustra los principales procedimientos para la funcionalización de los SWCNTs. Como se aprecia en la imagen, las funcionalizaciones pueden ser superficiales o bien internas.

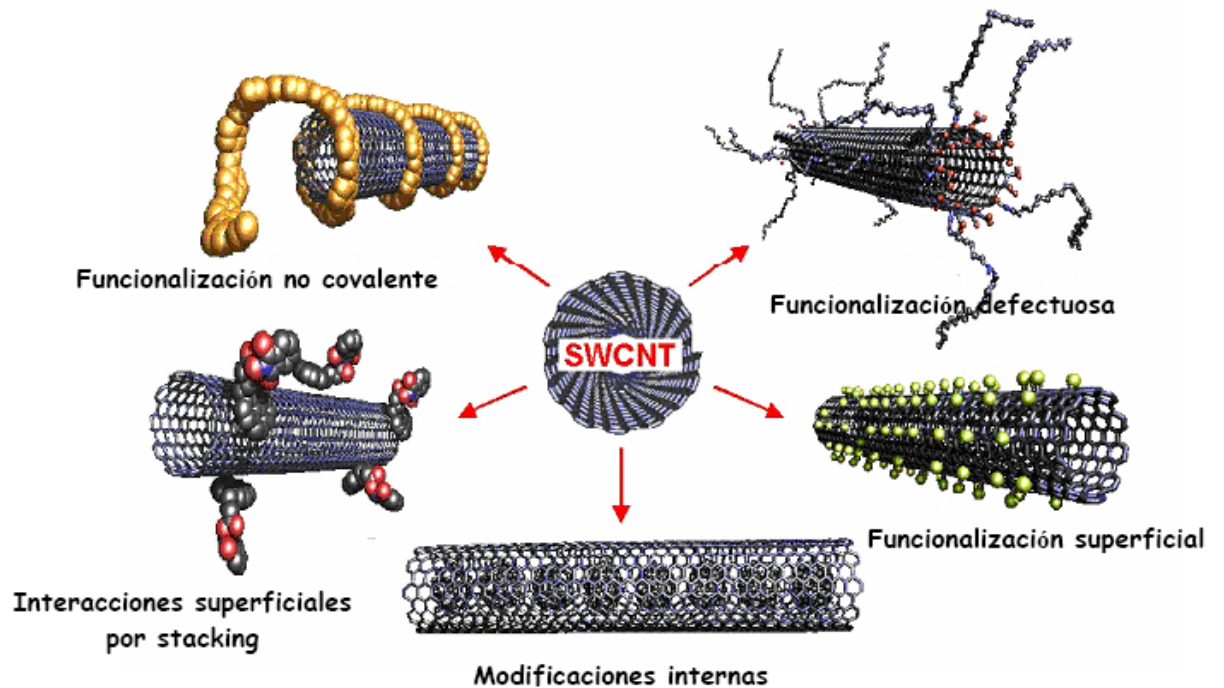


Figura 19. Principales reacciones de funcionalización de los nanotubos de carbono.

Aunque los trabajos donde los SWCNTs han sido modificados mediante la formación de complejos y agregados con las paredes gráficas de los SWCNT indican como principal ventaja la no alteración ni daño de la pared de grafeno, el hecho de que esta estrategia requiera la interacción de un elevado porcentaje de la pared de grafeno con una molécula o polímero, supone de hecho una modificación sustancial en las propiedades conductoras y electrónicas de éstas.

A continuación se describe brevemente cada una de las principales reacciones de funcionalización de los nanotubos de carbono.

4.3 Funcionalización endoédrica.

Esta técnica implica el llenado de la cavidad interior de los nanotubos de carbono con átomos o pequeñas moléculas [102] [103] [104] [105]. Una de las primeras especies que se encontraron dentro de un SWCNT fueron moléculas de fullereno (C_{60}). A partir de nanotubos oxidados en presencia de C_{60} en un rango de temperatura de 400-600 °C [106]. La imagen 20 de microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestra el encapsulado del C_{60} a lo largo del eje del nanotubo de carbono (Peapods).

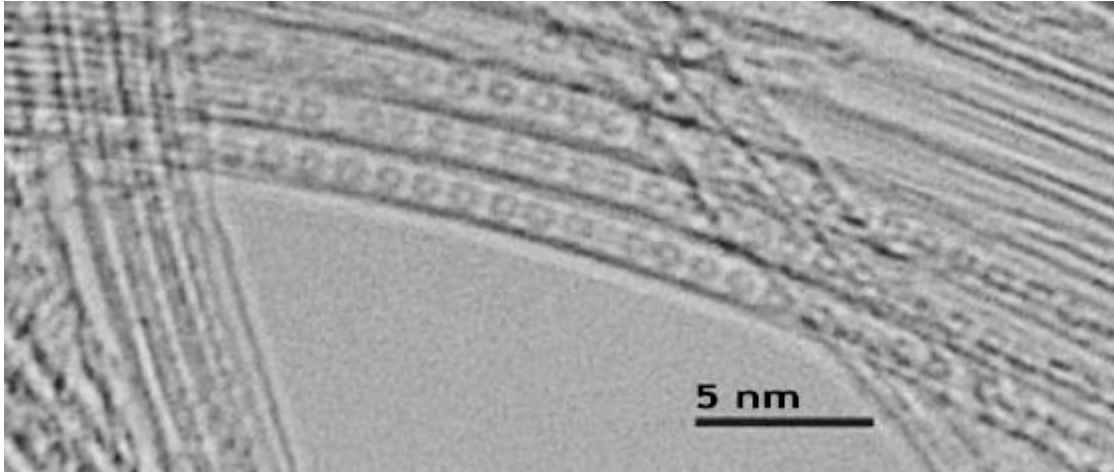


Figura 20. Imagen de HRTEM de un nanotubo de carbono de pared única que está lleno de C_{60} . Estos sistemas se llaman peapods por razones obvias.

El C_{60} no ha sido la única esfera de carbono que se inserta en la cavidad del SWCNT el C_{70} también dio buenos resultados [107]. Además, también se han funcionalizado en el interior de los nanotubos metalofulerenosejemplos: $Gd@C_{82}$ [108], $La@C_{82}$ [109], $Sc_2@C_{84}$ [110], $Ce@C_{82}$ [111] y $Dy_3N@C_{80}$ [112].

Además del relleno con los fullerenos, existe la funcionalización endoédrica de los SWCNTs con haluros metálicos. Este tipo de materiales se han convertido en un tema importante ya que proporcionan interesantes propiedades y aplicaciones electrónicas.

El primer material que se insertó con éxito en un SWCNT fue $RuCl_3$, que posteriormente se redujo a rutenio metálico mediante tratamiento térmico ($45\text{ }^\circ\text{C}$) en atmósfera de hidrógeno convirtiéndose en un nanocable [113]. Muchos otros haluros metálicos que se han recogido hasta el momento y una propiedad muy interesante y peculiar es la formación de cristales simples de estas sustancias (Ru, Bi, Ag, Pt, Pd, Co y Ni) dentro de los SWCNTs lo que sucede debido a la

restricción del espacio 1D siempre por la cavidad interna nanotubos. Por lo tanto, la cavidad interna de nanotubos de carbono proporciona un espacio especial donde los materiales pueden tener propiedades diferentes de lo que lo haría que en condiciones normales y ofrece la oportunidad de investigar las moléculas que han sido separados unos de otros.

4.4 Funcionalización no covalente con surfactantes o polímeros.

La funcionalización no covalente de nanotubos de carbono se lleva a cabo, fundamentalmente en la formación de complejos de transferencia de carga de una gran estabilidad [114] [115]. Esto se basa en las fuerzas de Van der Waals y las interacciones π - π que existe entre los nanotubos de carbono y diferentes moléculas funcionales como tensioactivos [116], péptidos [117] [118], polisacáridos [119], y ácidos nucleicos [86].

La formación de estas entidades supramoleculares conduce a la desagregación de los aglomerados de SWCNTs, los cuales aparecen como tubos “individuales” cuando el porcentaje de modificación es elevado. Para alcanzar la correcta dispersión en estos medios, generalmente se asiste el proceso con radiación de ultrasonidos, a fin de obtener disoluciones homogéneas y minimizar la presencia de agregados. Estas interacciones son lo suficientemente fuertes he influyen directamente en la estabilidad coloidal de los nanotubos de carbono con diversos solventes sobre todo en soluciones acuosas [120] [121] [122].

La estabilidad en los sistemas de moléculas de tensioactivo-NT puede alcanzarse por debajo de la concentración micelar crítica del tensioactivo. Donde los tensioactivos más empleados para la solubilización/dispersión en agua de los nanotubos son dodecil sulfato sódico (SDS), Triton X-100 y dodecibenceno sulfonato sódico (SDBS) (ver Figura 21) [123] [124].

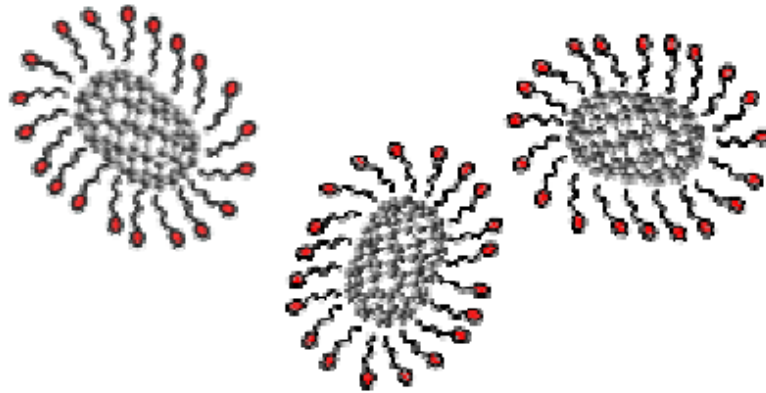


Figura 21. Solubilización/dispersión de nanotubos por recubrimiento con tensioactivo.

En general, podría decirse que el principal objetivo de la dispersión de nanotubos de carbono es obtener SWCNTs solubilizados sin que hayan sufrido ningún cambio en su estructura, es decir, que mantengan sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas.

En el caso de utilizar polímeros sintéticos, estos pueden alinearse alrededor del eje del nanotubo recubriendo a este en forma de hélice, formando un agregado supramolecular sin que existan entre ellos uniones covalentes, produciendo la solubilización de los materiales resultantes en diferentes medios [125].

O'Connell et al. demostró que los polímeros de cadena larga como polivinilpirrolidona o Sulfonato de sodio de poliestireno efectivamente podrían ser envueltas alrededor de paquetes nanotubos (ver figura 22) [116].

El polímero aumentó la solubilidad de los nanotubos y el análisis espectroscópico del material compuesto demostraron que la interacción entre el polímero y el los nanotubos da como resultado cambios significativos de las propiedades, lo que indica una importante reducción de la deslocalización de electrones, y menor libertad vibracional del polímero.

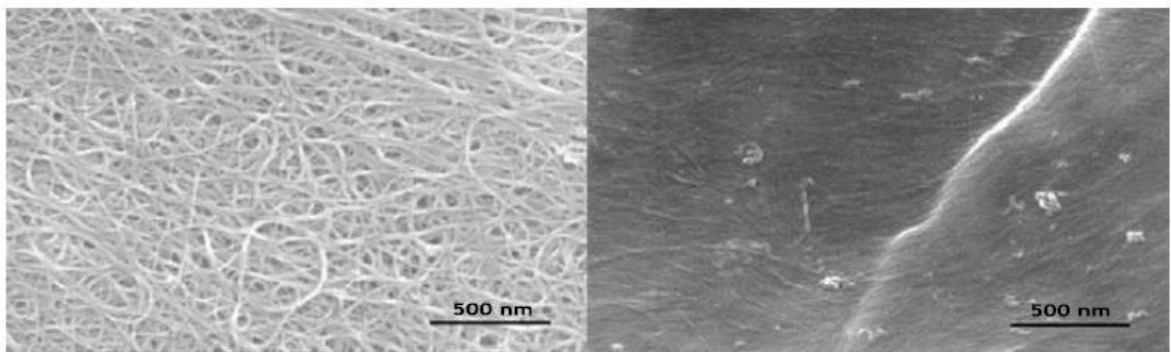


Figura 22. Imagen SEM de paquetes de nanotubos envueltos bajo polivinilpirrolidona o Sulfonato de sodio de poliestireno [116].

En el caso de emplear compuestos aromáticos tales como policíclicos planos de pireno, complejos metálicos de geometría adecuada tales como las porfirinas metálicas y macrociclos aromáticos, forman complejos de elevada constante de asociación con las paredes de grafeno del nanotubo a través de interacciones π - π o Dador-Aceptor [104] [115] [126] [127].

Las moléculas de Pireno interactúan fuertemente con las paredes laterales de los SWCNTs debido a su naturaleza aromática (ver figura 23) [126] . Donde pueden interactuar con una diversidad de biomoléculas generando miniaturizados biosensores. Por ejemplo, La inmovilización de proteínas como la estreptavidina y ferritina (ver figura 24) [128]. Las biomoléculas adjuntas podrían ser caracterizadas por microscopía de fuerza atómica (AFM) y por microscopía electrónica de transmisión TEM [129].

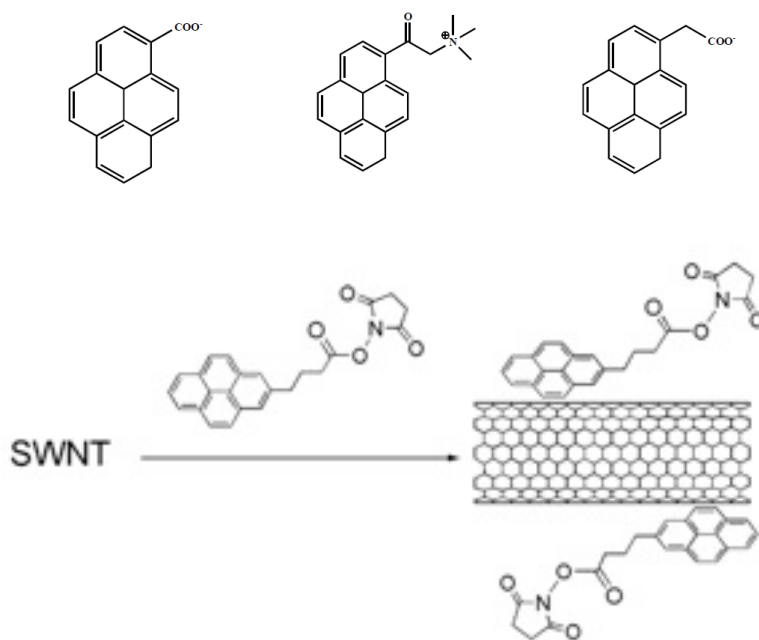


Figura 23. Interacción de nanotubos de carbono monocapa con derivados pireno.

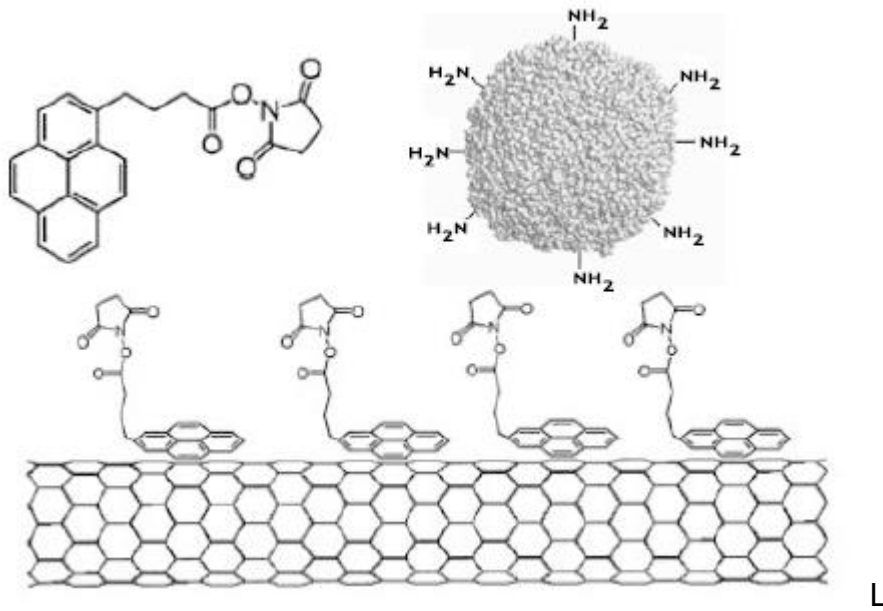


Figura 24. Representación esquemática de la inmovilización de ferritina utilizando funcionalización no covalente con derivados de pireno.

Y Otro ejemplo es la interacción no covalente entre el ADN y los nanotubos de carbono donde estos interactúan fuertemente para formar híbridos estables que pueden ser efectivamente dispersos en soluciones acuosas [86].

4.5 Funcionalización covalente en las paredes de los CNTs.

La Funcionalización de los nanotubos de carbono en su pared lateral consiste en la adición directa covalente de moléculas reactivas y por lo tanto conduce a la destrucción parcial de la configuración sp^2 a sp^3 por la formación de átomos de carbono en las paredes laterales [130].

La funcionalización generada a través de enlaces covalentes se genera en las paredes de los SWCNTs, mayormente en las regiones de curvatura, ya que es una zona con mayor reactividad. Los grupos funcionales asociados al nanotubo pueden localizarse en las puntas o en las paredes del nanotubo [124] [131].

4.6 Reacciones de halogenación.

Las reacciones de halogenación en los nanotubos de carbono puede ocurrir con la conexión directa entre un átomo de carbono y un átomo de halógeno, o formando un haluro de ácido. Zhang y sus colegas [132] describen la fluoración de los nanotubos como un método de purificación y como un precursor para la reacción de adición de cadenas de carbono con grupos terminales hidroxilo. La fluoración se puede entender por la reacción entre los nanotubos y ácido fluorhídrico en una atmósfera inerte entre 150 y 400 °C. [133] [134], y estos tienen una solubilidad moderada en solventes alcohólicos (1 mg / ml) [135]. La importancia de la reacción de fluoración reside en el hecho de que los átomos de flúor posteriormente puede estar sustituidos por grupos alquilo utilizando reactivos de Grignard [136] [137] o reactivos organolitio [138].

Ejemplo los nanotubos fluorados reaccionan con dioles y diaminas mediante sustitución nucleofílica (ver figura 25). La mayoría de los átomos de flúor pueden ser separados con hidracina en 2-propanol y permitir la recuperar de los nanotubos originales [133].

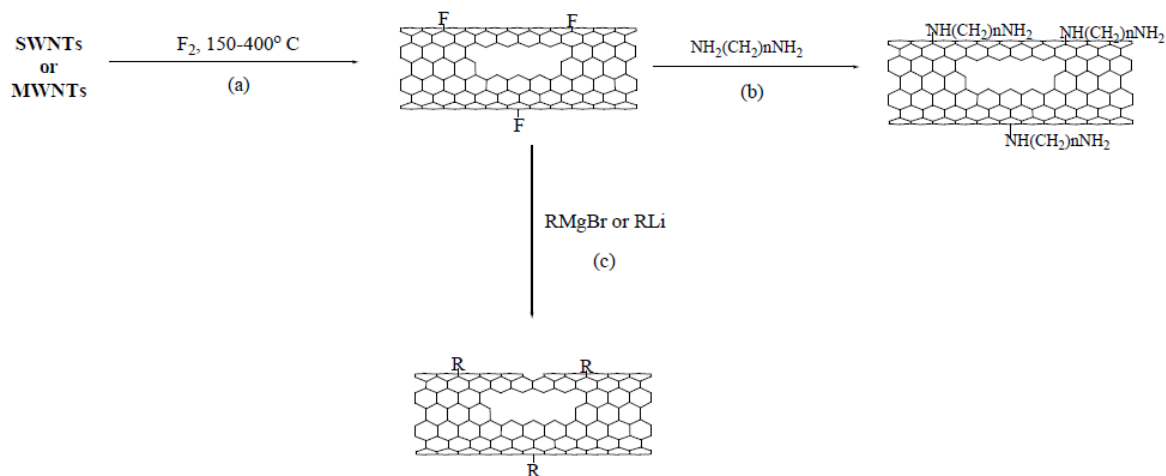


Figura 25. Esquema de reacción para la fluoración de nanotubos.

4.7 Reacciones de cicloadiciones.

Otro proceso para funcionalizar los SWCNTs se presenta a partir de reacciones de cicloadiciones. La reacción más importante es la cicloadición de carbenos [2+1]. Fue empleada por primera vez por Haddon y cols. [139] utilizando una mezcla de cloroformo / hidróxido sodio para generar carbeno in situ. Demostrando que el diclorocarbeno generado in situ reacciona fácilmente con SWCNT. Logrando una funcionalización de 16% de los átomos de carbono (ver figura 26).

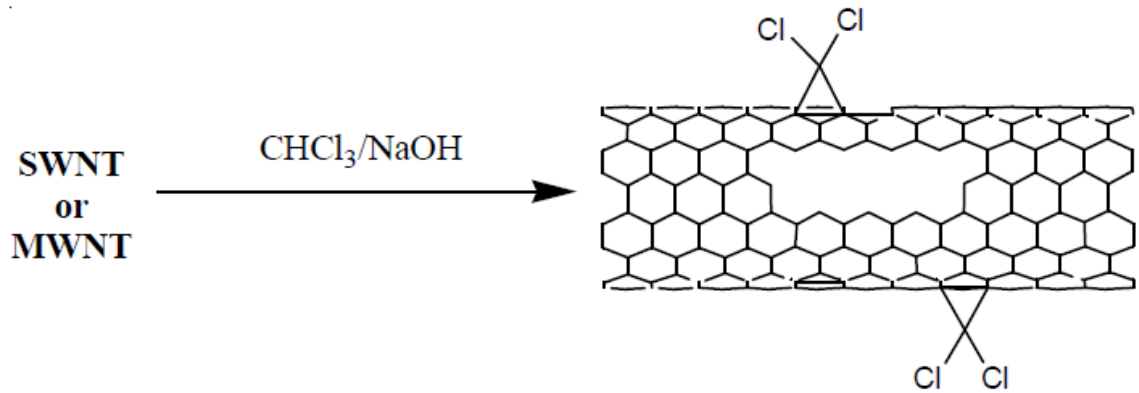


Figura 26. Funcionalización del SWCNT con carbenos [2 +1] a partir de la reacción de cicloadición.

Otra importante reacción de cicloadición [2 +1] se estudió por Hirsch et al. [115] Donde implica la funcionalización de los SWCNTs con nítrenos (ver figura 27). Estos derivados de los nanotubos de carbono son solubles en dimetil sulfóxido dimetilsulfóxido o 1,2 -diclorobenceno.

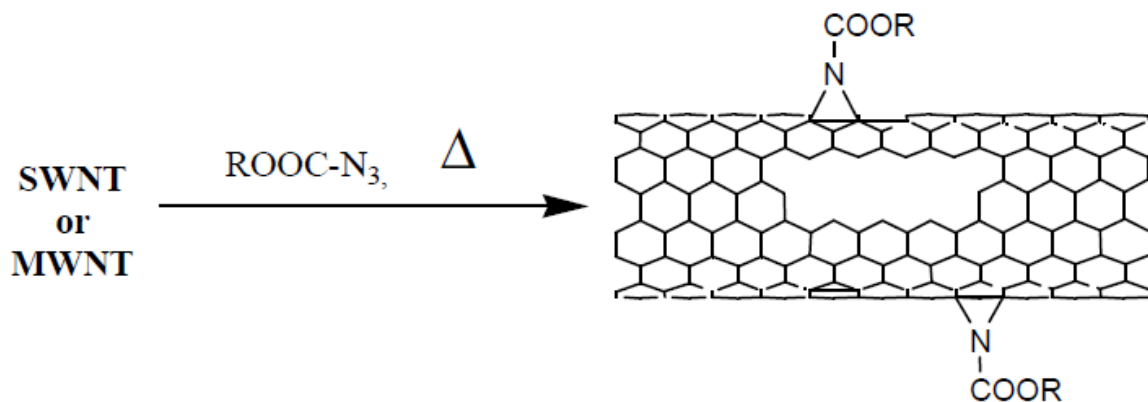


Figura 27. Reacción de derivatización por cicloadición [2+1] entre la funcionalización de los SWCNTs con nítrenos.

Un método simple para obtener nanotubos de carbono solubles fue desarrollado por Prato et al. [140] [141]. La *cicloaddición dipolar* [1,3] consiste en un *iluro de azometino* generado in situ mediante la descarboxilación de la sal de amonio obtenido por la condensación de un α -aminoácido o aldehídos (cetonas). De este modo se obtienen anillos de pirrolidina (ver figura 28).

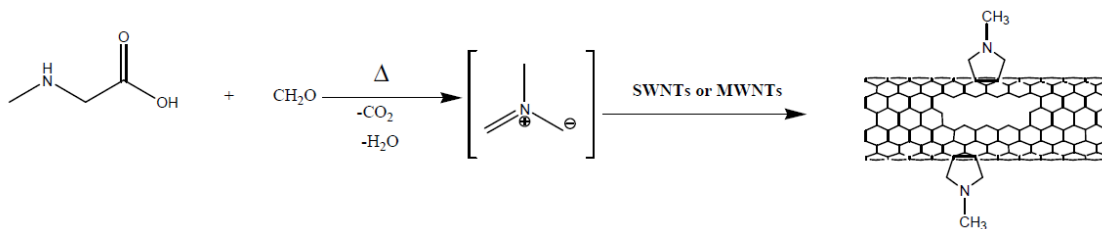


Figura 28. Reacción de derivatización por cicloaddición *dipolar* [1,3] obteniendo la funcionalización de los SWCNTs con anillos de pirrolidina.

En un enfoque similar al anterior fue propuesto por Álvaro y cols. [142] funcionalizaron los nanotubos en base a la *cicloaddición dipolar* [1,3] de iminas de nitrilo obtenidas a partir de la pirazolina modificando los tubos (ver figura 29).

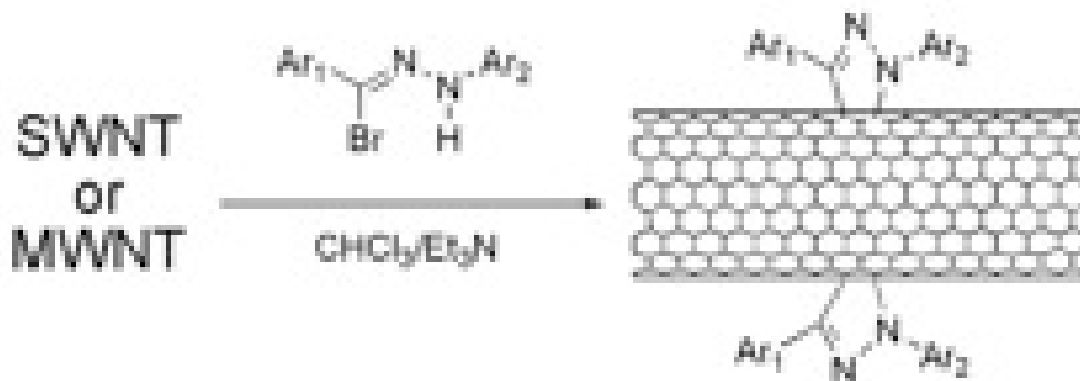


Figura 29. Reacción de derivatización por cicloadición dipolar [1,3] obteniendo la funcionalización de los SWCNTs con iminas de nitrilo.

Recientemente se informa de la reacción de "Bingel" en nanotubos (ver figura 30) una reacción por ciclopropanación [2+1] del fullereno en metanofullereno reportado por Coleman et al. [143] En este reacción el *bromomalonato de dietilo* actúa como un precursor formal del carbeno.

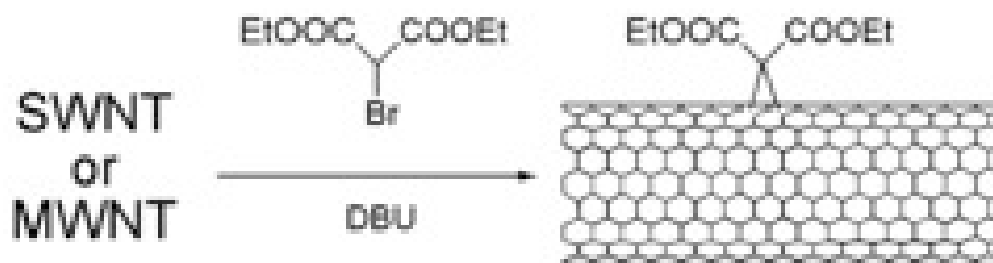


Figura 30. Reacción de Bingel en nanotubos.

4.8 Adiciones de radicales en nanotubos de carbono.

La adición de radicales se basa en añadir grupos alquilo y arilo a los SWCNTs. Un ejemplo sería la reacción de los radicales fenilos, estos son generados por el proceso de termólisis del peróxido de benzoílo en benceno. Los radicales fenilo se hace reaccionar con yoduros de alquilo, donde los radicales libres (grupos alquilo) reaccionan con SWCNTs [144] (ver figura 31).

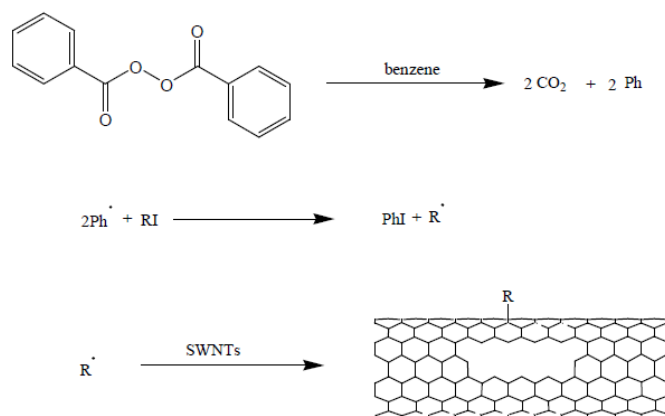


Figura 31. La alquilación de los nanotubos de carbono mediante la adición radical.

En el mismo campo se realizó usando un método suave, rápido y amigable al ambiente, la adición de radicales a SWCNTs, a temperatura ambiente moliendo CNTs con diversas sales de aril-diazonio en presencia de carbonato de potasio y un líquido iónico de imidazolio como medio de reacción [145] (ver figura 32).

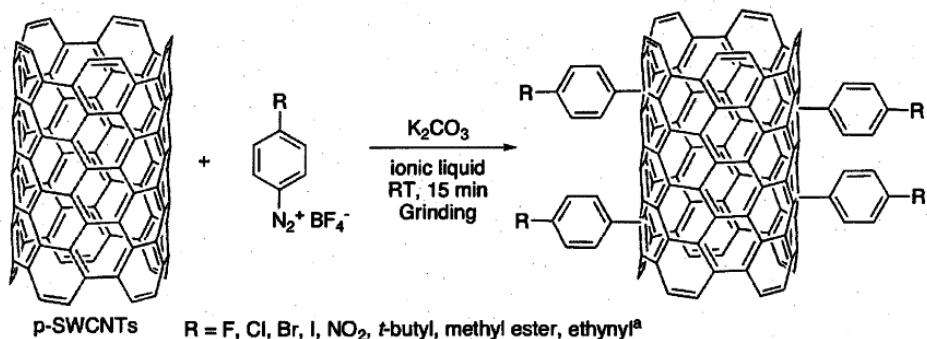


Figura 32. Funcionalización suave de SWCNTs con sales de aril-diazonio en presencia de líquidos iónicos R= F, Cl, Br, I, NO₂ o CCH.

Al igual nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) han sido funcionalizados con grupos colgantes de arilo utilizando sales de diazonio [146] a través de una reducción electroquímica [147] [148]. (ver figura 33)

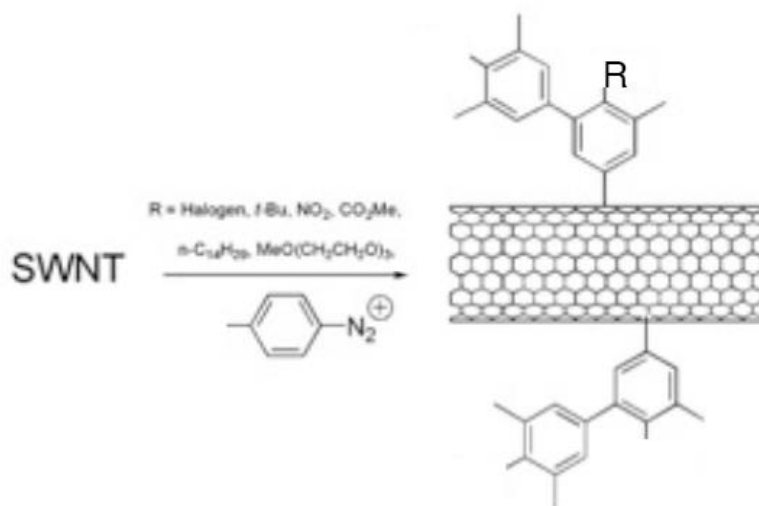


Figura 33. Funcionalización de SWCNTs con sales de aril diazonio a través de una reducción electroquímica.

4.9 Funcionalización a través de defectos producidos por oxidación.

En las funcionalidades anteriores las paredes laterales de los nanotubos de carbono se han descrito como perfectos sistemas sp^2 sin ningún tipo de distorsiones en la red de carbono, pero en realidad no, ya que durante el proceso de producción se generan dislocaciones en los átomos de carbono generando defectos en las paredes laterales CNTs (ver figura 34). Presentando efectos significativos sobre las propiedades electrónicas y mecánicas de los nanotubos [149] [150].

Los defectos en los nanotubos representan una ubicación de mayor reactividad con agentes oxidantes [151] produciendo especies de carbono oxidadas como alcoholes (-OH), aldehídos (-CHO), cetonas ($R^1(CO)R^2$) o grupos de ácido carboxílico (-COOH). Estos radicales se encuentran conectados covalentemente a las paredes laterales de los SWCNTs [152] [153]. La Figura 34 ilustra los sitios de oxidación que se generan en un SWCNT.

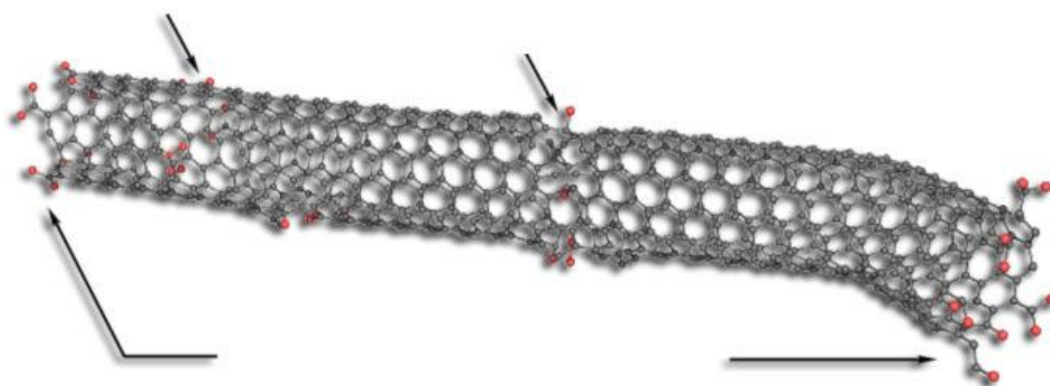


Figura 34. Ilustración esquemática de los defectos oxidativos y su localización en un SWCNT.

La oxidación de los nanotubos de carbono se lleva a cabo utilizando varios agentes oxidantes como: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ [154], HNO_3 [155], O_3 [156], KMnO [157], OsO_4 [158] y RuO_4 [159].

4.9.1 Oxidación grupos hidroxilo.

La funcionalización oxidativa de los SWCNTs, se describe por Ramanathan [159]. En este estudio se describe la oxidación de los nanotubos produciendo ácidos carboxílicos con una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 (3:1). Asimismo, la sonicación se utiliza durante la reacción para aumentar la penetración de la mezcla de ácidos en el haz de nanotubos. Las muestras son solubles en agua debido a las interacciones de hidrógeno generado por el grupo carboxilo generada en la pared del tubo. Las condiciones de reacción se muestran en la figura 35.

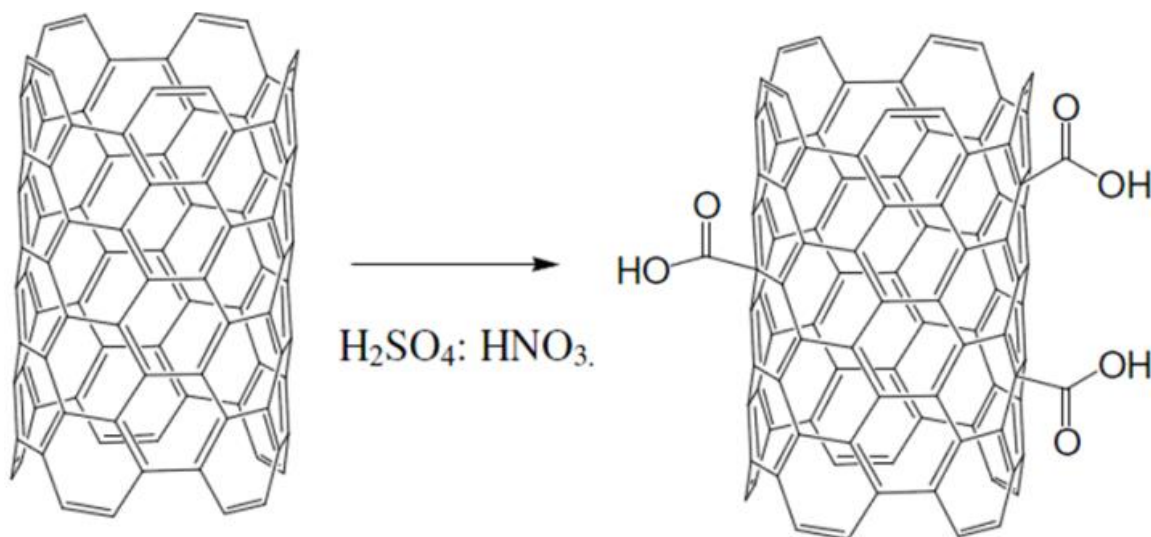


Figura 35. Oxidación de SWCNTs en HNO_3 y H_2SO_4 (3:1) produciendo ácidos carboxílicos.

4.9.2 Esterificación – amidación.

Los nanotubos de carbono con grupos carboxílicos son ampliamente usados para otras modificaciones covalentes a través de esterificaciones o reacciones de amidación.

La derivatización de los grupos carboxílicos puede llevarse a cabo de una forma simple por esterificación o mediante la formación de enlaces peptídicos. Esta segunda opción presenta la ventaja de que la unión covalente es más resistente a sufrir la hidrólisis en condiciones acidas o básicas. De todas formas, la funcionalización por formación de enlaces de tipo éster puede resultar conveniente en aquellos casos en los que el material resultante va a ser empleado en disolventes orgánicos en medios neutros. La figura 36 resume los procedimientos de funcionalización a través de los grupos carboxílicos [160].

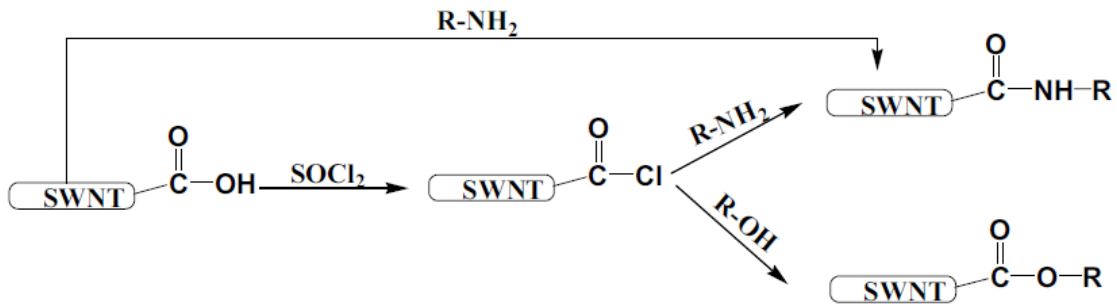


Figura 36. Procedimientos de funcionalización de los SWCNT a través de los grupos carboxílicos.

Los grupos carbonilos se transforman a grupos cloruro de acilo a través de la reacción con tionilo o cloruro de oxalilo seguido por la adición del alcohol o amina apropiada. Un gran número de sustituyentes incluyendo muchas sustancias orgánicas, biomoléculas y polímeros se hicieron reaccionar con CNT's mediante este procedimiento [161] [162] [163] [164] [165].

Una de las limitaciones de la funcionalización a través de los grupos carboxilos, es sin embargo, la baja densidad de estos grupos por lo que el porcentaje de funcionalización introducido es bajo. Esto determina que generalmente no sea posible determinar la presencia de estas subunidades mediante las técnicas espectroscópicas habituales y en particular mediante espectroscopía UV Visible, infrarrojo, Raman y RMN.

Capítulo V: Hipótesis y Objetivos.

5.1. Hipótesis.

Considerando las amplias expectativas de los nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) para el desarrollo de nuevos materiales en nanotecnología, una de las líneas actuales de investigación está orientada a la funcionalización de nanotubos de carbono con diversos compuestos orgánicos a través de enlaces covalentes. Un obstáculo importante frente a este tipo de aplicaciones de vanguardia es la baja dispersabilidad intrínseca de los SWCNTs en la mayoría de los disolventes. Esto hace que los SWCNTs sean difíciles de manipular y sobre todo desarrollar nuevos nanomateriales y nanodispositivos. Para cambiar esto y poder aplicar con mayor eficiencia se requieren que los nanotubos se puedan dispersar con facilidad en agua y disolventes orgánicos.

Los métodos de funcionalización estudiados actualmente tienen la ventaja de aumentar la dispersión de los nanotubos de carbono en soluciones acuosas y en disolventes orgánicos pero la mayoría de ellos están basados en las reacciones químicas empleando ácidos fuertes afectando las propiedades de los SWCNTs. Además estos métodos de funcionalización son agresivos para el medio ambiente y al final de la funcionalización el producto no cuenta con el pH neutro y no pueden ser usados en las aplicaciones biológicas, médicas o en reforzamiento de los materiales basados a biomasa.

Por esta razón, es científicamente interesante y muy útil el estudio de la síntesis *in situ* de los dos métodos a funcionalizar los nanotubos de carbono de

mono capa con sales de aril diazonio en sus respectivos solventes, ácido nítrico fumante y urea fundida, este último *con el objetivo* de emplear sustancias que pueden no ser tóxicas y sobre todo cuidando al medio ambiente.

Con base en lo anterior se plantea la siguiente hipótesis: Es posible que al funcionalizar químicamente los nanotubos de carbono monocapa con sales de aril diazonio a través de los métodos estudiados (método ácido y urea fundida) pueden ser suficiente para estabilizar los SWNTs modificados al ser dispersados en agua y disolventes orgánicos. El uso de urea fundida puede cumplir con las expectativas de implementar un proceso en base a nanotecnología verde, desarrollando un método que no dañe al medio ambiente.

5.2. Objetivos.

5.2.1 Objetivo general.

El objetivo general de la presente investigación es desarrollar métodos eficientes para funcionalizar nanotubos de carbono de pared simple con sales de aril diazonio, estudiando la estabilización de las dispersiones coloidales de los SWCNTs obtenidos en agua y solventes orgánicos comunes.

5.2.2 Objetivos secundarios.

En concreto, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar en la presente tesis son los siguientes:

1. Funcionalización de los nanotubos de carbono de pared simple con sales de aril diazonio. Las sales fueron obtenidas a partir de las siguientes anilinas:

- * 4-anisidina
- * Ácido 4- aminobenzoico
- * 1,3 dimetil, 5 aminobenceno - 1,3 –dicarboxilato
- * 4-aminopiridina
- * 2- Aminotiazol
- * 4- Sulfanilamida

Llevando a cabo la reacción *in situ* en ácido nítrico fumante y en urea fundida.

2. Caracterización de los SWCNTs funcionalizados por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (HRTEM) y por la caracterización de las técnicas de espectroscopía Raman, espectroscopía de IR y análisis termo gravimétrico (TGA).

3. Estudio de la estabilidad de los SWCNTs funcionalizados obtenidos por ambos métodos dispersados en: agua, acetona, etilenglicol, DMF, etanol, tolueno y etilenglicol.

Capítulo VI: Metodología.

La metodología de esta investigación está dividida en los siguientes puntos:

- Metodología de la funcionalización *in situ* de los SWCNTs con sales de aril diazonio, bajo ácido nítrico fumante.
- Metodología de la funcionalización *in situ* de los SWCNTs con sales de aril diazonio, bajo urea fundida.
- Metodología de la caracterización de los SWCNTs funcionalizados.
- Metodología del estudio de solubilidad de los SWCNTs funcionalizados.

6.1 Funcionalización de los SWCNTs con sales de arildiazonio en ácido nítrico fumante.

Como se comentó en la introducción la funcionalización covalente de los SWCNTs es una herramienta general para preparar entidades moleculares con morfología definida y respuesta deseada.

En la presente tesis doctoral, la síntesis de funcionalización está basada en la reactividad de los grupos carboxílicos generados en las puntas y paredes de los nanotubos de carbono, la cual permite conseguir derivados de SWCNTs pudiendo considerarse como nanomateriales.

Los pasos más importantes en la síntesis son:

- 1) Proceso de oxidación de los SWCNTs en ácido sulfúrico fumante.
- 2) Preparación de sales de arildiazonio a partir de anilinas.
- 3) Funcionalización de los SWCNT con las sales de aril diazonio.

6.1.1 Proceso de oxidación de los SWCNTs.

Para iniciar con el proceso de oxidación parcial de los nanotubos de carbono monocapa, se partió de una muestra de SWCNTs producida mediante el método HiPCO (alta presión de CO) sintetizada por la empresa “Nanostructured & AmorphousMaterials Inc.”

Los nanotubos de carbono de gran pureza se someten a una solución de ácido sulfúrico fumante conocido como óleum ($H_2SO_4 \cdot xSO_3$) bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura ambiente.
- Atmósfera de nitrógeno (N_2).
- Agitación constante.
- Periodo tiempo de 12 horas.

Terminado el periodo anterior se le agrega una mezcla de óleum/HNO₃. Se agita por un periodo de 30 min bajo las mismas condiciones. Este proceso produce la oxidación parcial en los enlaces de carbón (C=C) produciendo grupos funcionales carboxilo (-COOH) en las paredes y puntas de los SWCNTs [166]. Además se genera un acortamiento de los nanotubos de carbono como consecuencia de un cierto grado de oxidación, particularmente en los anillos terminales de los nanotubos de carbono que originalmente cierran el tubo y en defectos en las paredes [103] (ver figura 37). Este fenómeno es bien conocido en la química de carbones activos, y en el caso de los nanotubos de carbono de pared única es especialmente fácil debido a que se trata de una única capa de carbonos.



Figura 37. Proceso de oxidación parcial de los nanotubos de carbono monocapa.

6.1.2 Preparación de sales de arildiazonio.

La ruta sintética para la funcionalización de los nanotubos requiere la preparación de las sales de aril diazonio. Estas se obtienen a partir del proceso de diazotación.

La reacción de diazotación descrita en la figura 38 fue descubierta por Peter Griess en 1860 [167]. Esta reacción tiene lugar entre una amina primaria aromática (anilina) y el ion nitrosonio derivado del NaNO_2 en presencia de HCl o H_2SO_4 .

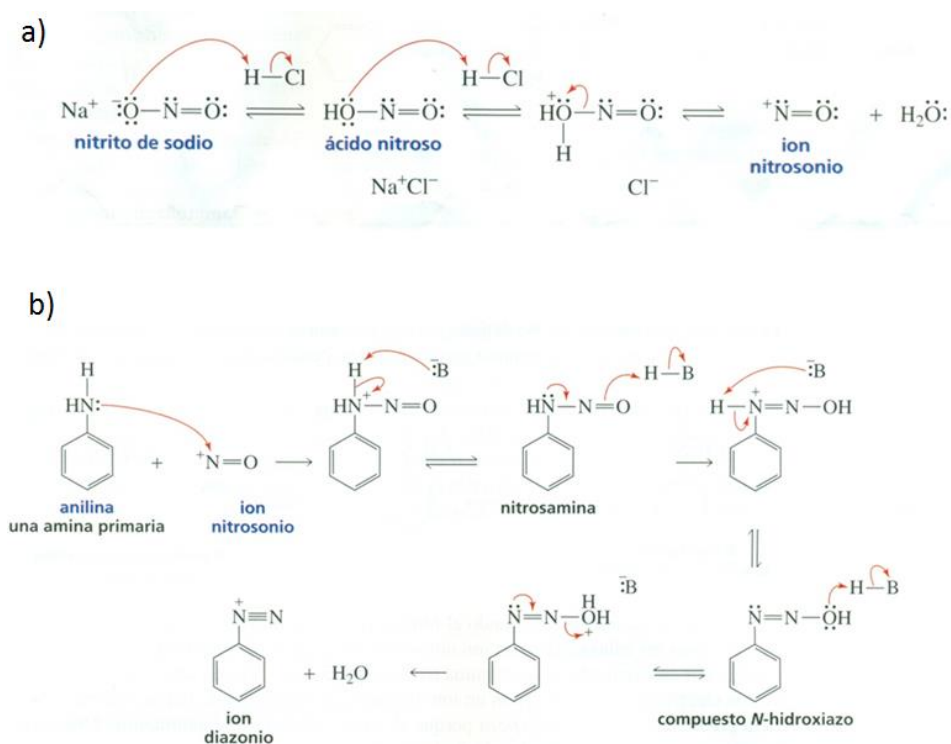


Figura 38. Proceso de diazotación: (a) Generación del ion nitrosonio a partir de la reacción de nitrito de sodio (NaNO_2) y ácido HCl o H_2SO_4 . (b) Reacción entre una amina primaria aromática (anilina) y el ion nitrosonio, para formar una sal de diazonio [168].

El grupo funcional diazonio ($-\text{N}\equiv\text{N}^+$) generado en la reacción anterior puede ser sustituido por muchos grupos funcionales diferentes, incluyendo el grupo carboxilato situado en los nanotubos de carbono, llevándose a cabo la funcionalización entre los SWCNTs y las sales de aril diazonio [166].

Un ejemplo sería la reacción del diazometano con los ácidos carboxílicos en la cual implica la transferencia del protón ácido, dando una sal de metildiazonio. Esta sal de diazonio es un excelente agente metilante, y el nitrógeno gaseoso es un grupo saliente (ver figura 39).

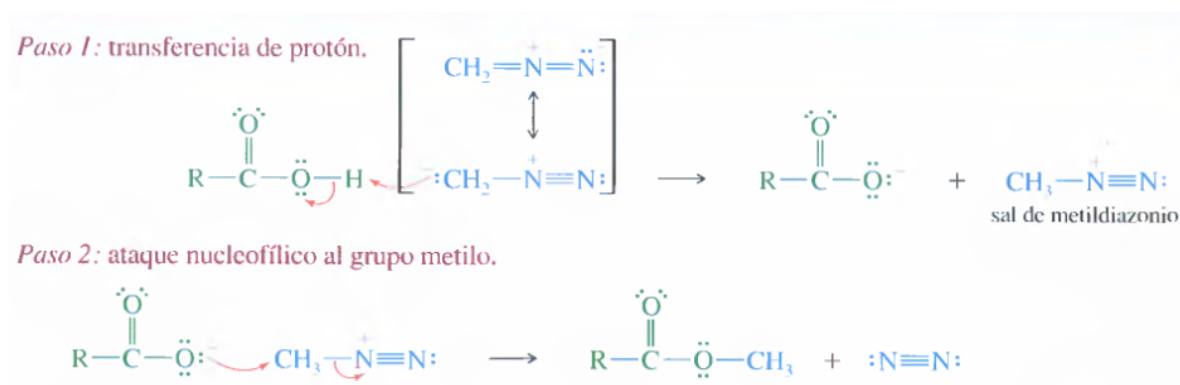


Figura 39. Mecanismo de esterificación con diazometano.

6.1.3 Proceso de funcionalización de los SWCNTs bajo ácido nítrico fumante.

La funcionalización puede llevarse a cabo fundamentalmente siguiendo los siguientes pasos, basados en la formación de enlaces covalentes a través de los grupos carboxilo presentes en los SWCNTs y la síntesis paralela de las sales de aril diazonio a partir de anilinas:

1. Completar el proceso de oxidación parcial de los SWCNTs descrito en la sección (6.1.1).

2. Agregar la anilina correspondiente de cada experimento bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura ambiente.
- Atmósfera de nitrógeno.
- Agitación constante.
- Periodo tiempo de 30 minutos.

3. Agregar sulfito de sodio (NaNO_2) y peróxido de terbutilo (iniciador de radicales), para preparar *in situ* la síntesis de las sales de aril diazonio y la funcionalización (ver figura 40). Bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura constante a 80°C (baño de aceite).
- Atmósfera de nitrógeno.
- Agitación constante.
- Periodo tiempo de 3 horas.

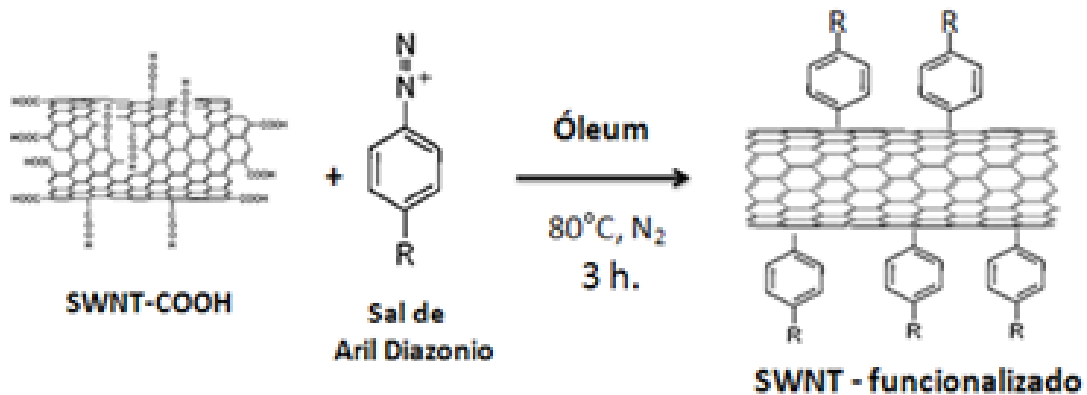


Figura 40. Síntesis de funcionalización de los SWCNTs bajo ácido nítrico fumante.

6.2. Funcionalización de los SWCNTs en urea fundida.

Un aspecto importante en el proceso de la funcionalización de los SWCNTs en urea fundida es el enfoque de evitar totalmente el uso de ácidos peligrosos para su elaboración "ingeniería verde" [169] por lo tanto la funcionalización se puede llevar a cabo usando sustancias que pueden no ser tóxicas y sobre todo el cuidado al medio ambiente.

En esta sección se describe un método rápido y simple de cómo funcionalizar los SWCNTs con sales de arildiazonio en urea fundida.

6.2.1 Descomposición térmica de la Urea.

La descomposición térmica de urea produce ácido cianúrico (CYA: 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina), junto con varios otros productos de descomposición, fue descubierta por Wöhler hace 175 años [170]. Los detalles de los subproductos de la urea se muestran en la figura 41 donde cada uno depende fuertemente de las condiciones de reacción, tales como la temperatura, tiempo, composición atmosférica y presión [171].

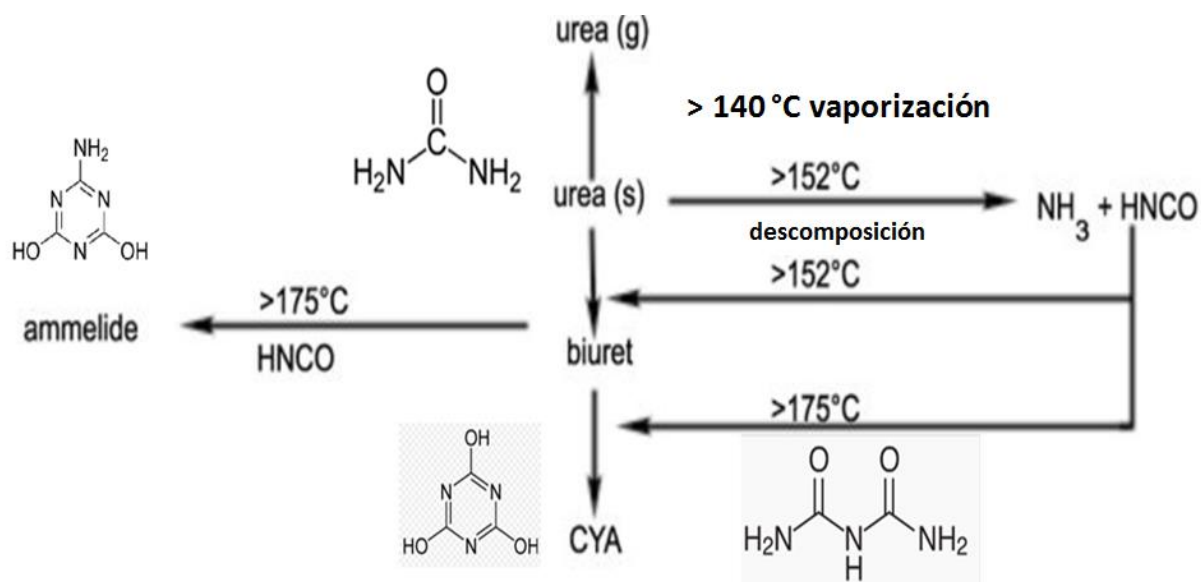


Figura 41. Subproductos de la descomposición de la urea.

El punto de fusión de la urea es aproximadamente a los 132.7 °C, por lo tanto la temperatura de trabajo adecuada para el proceso de fundición de la urea se encuentra en el rango de 140°C, la importancia de esta temperatura es que la pérdida de masa es poco significativa. Schaber mostró que la urea se descompone en amoníaco (NH₃) y ácido isociánico (HNCO), a través de la formación intermedia del cianato de amonio (ecuación 3a) en el rango de temperatura de trabajo y también es el comienzo de la formación de biuret [172].



El ácido isociánico, al igual que los isocianatos orgánicos que son compuestos químicos que contienen el grupo funcional R-N=C=O, pueden reaccionar con grupos funcionales que contienen átomos de hidrógeno activo, como por ejemplo carboxilo (-COOH) e hidroxilo (-OH).

6.2.2 Proceso de funcionalización de SWCNTs bajo urea fundida.

El proceso de funcionalizar los SWCNTs con sales de arildiazonio bajo urea fundida puede llevarse a cabo fundamentalmente siguiendo los siguientes pasos, basándose en la reactividad de los subproductos de descomposición térmica de la urea descritos en la sección anterior [173]:

1. Preparar una mezcla de SWCNTs de gran pureza con 250% de exceso de urea, a temperatura ambiente.

2. Iniciar el proceso de fundición de la urea aumentando la temperatura de trabajo en un baño de aceite a 140°C bajo atmósfera de nitrógeno.

3. Homogenizar la mezcla por 5 minutos cuando la urea este completamente fundida.

4. Agregar la anilina correspondiente a cada experimento agitándola por 5 minutos.

5. Agregar sulfito de sodio para iniciar *in situ* la síntesis de las sales de arial diazonio y la funcionalización (ver figura 42). Bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura constate a 140 °C (baño de aceite).
- Atmósfera de nitrógeno.
- Agitación constante.
- Periodo tiempo de 15 minutos.

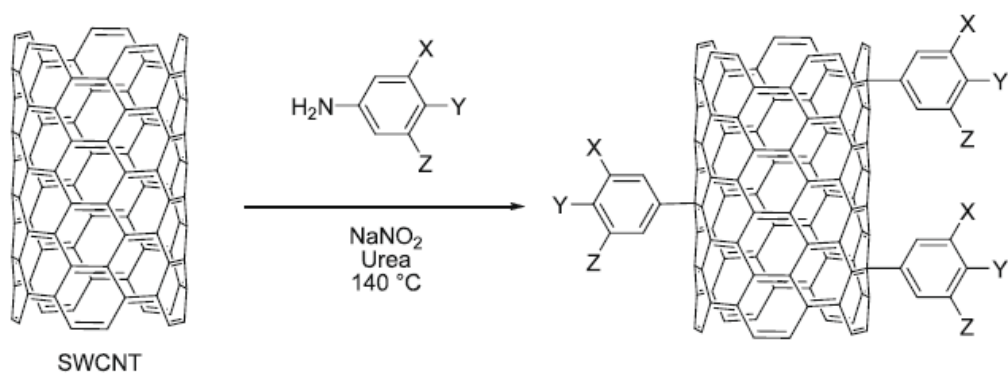


Figura 42. Funcionalización *in situ* de SWCNTs con sales de diazonio en urea fundida.

Los métodos estándar para la purificación de nanotubos de carbono por lo general involucran las condiciones oxidativas que generan grupos funcionales oxigenados en los extremos de los SWCNTs o en los sitios de defectos localizados en sus paredes. La reacción de HNCO con los grupos carboxilo de los SWCNTs puede generar grupos primarios de amido y dióxido de carbono (Ec. 3b), y posterior la adición de HNCO puede generar grupos ureido o sus polímeros (Ec.3c) dando como resultado la unión covalente de sustitutos altamente polares derivados de la urea (figura 43).



(Ecuación 3)

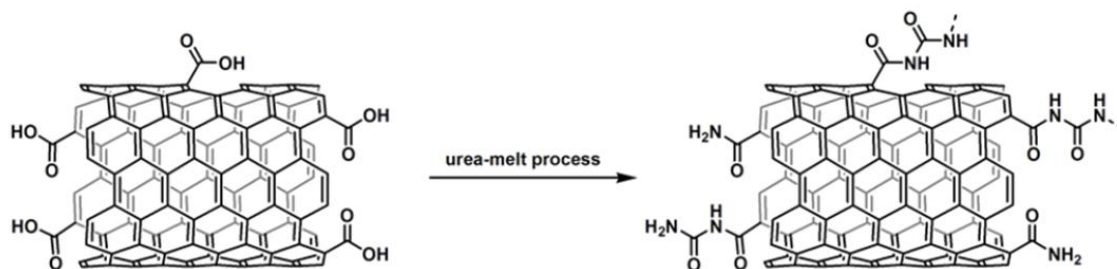


Figura 43. Adición de grupos ureido a partir de SWCNTs que presentan grupos carboxílicos en urea fundida.

Además de solubilizar los nanotubos de carbón en agua, los grupos ureido adjuntados ofrecen interesantes posibilidades para una funcionalización más compleja.

6.3 Técnicas de caracterización de nanotubos.

La caracterización de los nanotubos de carbono se emplea un número reducido de técnicas y sólo unas cuantas pueden caracterizar los nanotubos a nivel individual como lo es la microscopía electrónica de transmisión. La espectroscopía de infrarrojo y Raman se utilizan como técnicas de caracterización global [174].

Las diferentes técnicas así como la información obtenida con cada una de ellas se describen a continuación.

6.3.1 Técnicas microscópicas.

Puede afirmarse que el desarrollo y el propio descubrimiento de la Nanotecnología se ha debido en gran medida a la microscopía electrónica [175]. Así, en 1991, lijima descubrió mediante la microscopía electrónica de transmisión a los nanotubos de carbono [12]. Desde entonces las técnicas microscópicas de elevada resolución han jugado un papel decisivo en la caracterización de nanomateriales [176] [177]. En el caso de las nanopartículas de carbono, las técnicas microscópicas son las siguientes:

6.3.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Un microscopio electrónico de Transmisión (TEM) utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor (0.005 nm),

permite un alto poder de resolución y pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas [175].

El microscopio electrónico se asemeja en algunos aspectos al microscopio óptico, ya que consta de sistema de iluminación, sistema de manipulación de la muestra, sistema de formación y proyección de la imagen.

Las partes principales de un microscopio electrónico transmisión (TEM) son:

1. Cañón de electrones
2. Sistema de lentes
3. Pantalla fluorescente

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío (ver figura 44).

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un fino filamento de tungsteno (cátodo) que al ser calentado por el paso de una corriente emite electrones, los cuales son desprendidos a gran velocidad al establecerse una diferencia de potencia eléctrico entre el cátodo y el ánodo, pasando a través de este último por una apertura hacia una columna metálica hueca, donde existe un alto vacío. Una vez acelerados los electrones por el ánodo, a traviesan un campo magnético producido por la condensadora, la cual concentrarán los electrones en un haz fino y lo dirigirán hacia la muestra [178] [179].

La muestra se introduce dentro de la columna por un dispositivo especial que expone el objeto a estudiar al haz de electrones el cual constituye el sistema de manipulación de la muestra. El choque de los electrones con los átomos de la muestra, provocan que estos pierdan velocidad y varíen su trayectoria. Los electrones que no chocan se proyectan sobre una pantalla fluorescente formando imágenes reales.

La pantalla fluorescente del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadoras, intermedias y proyectoras. La primera, proyecta la imagen en el punto de entrecruzamiento magnificada, mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra.

La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en esta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones. Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

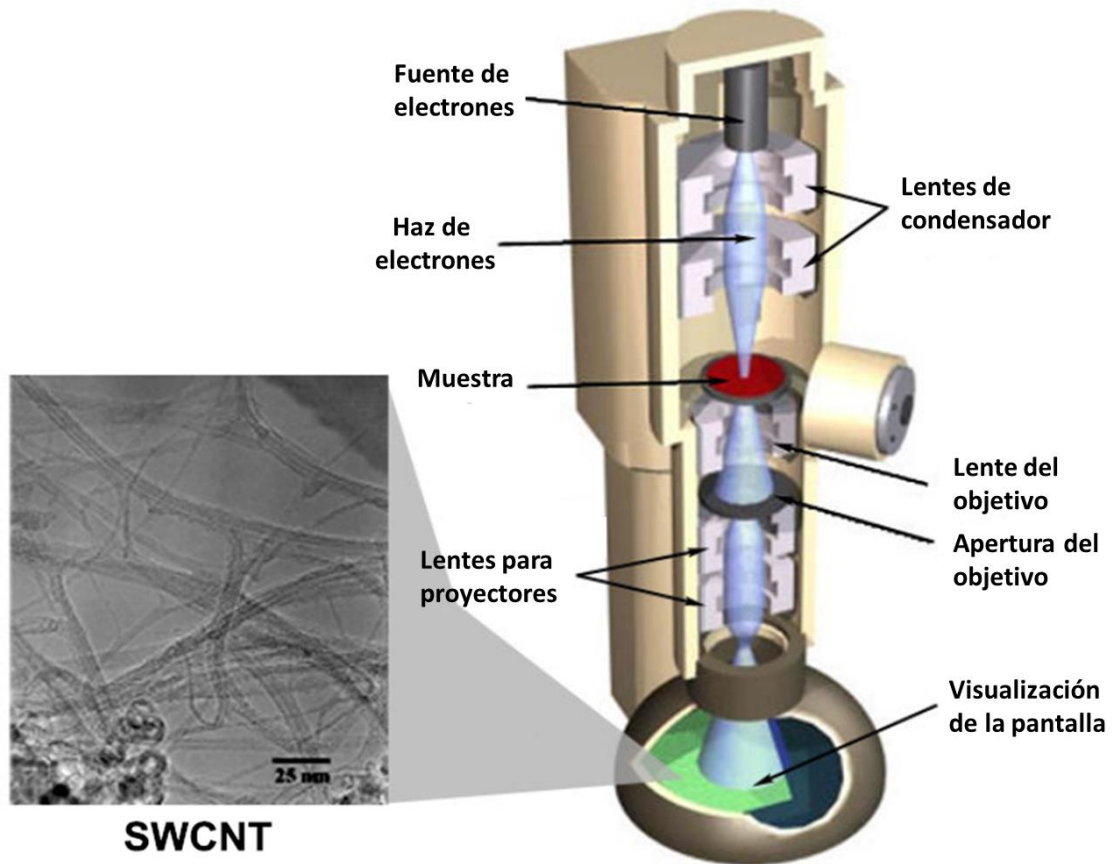


Figura 44. Los componentes de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y una imagen típica de una muestra SWCNT (recuadro).

6.3.1.2 Preparación de la muestra para análisis de TEM.

Las muestras para TEM, requiere ser lo suficientemente delgadas para que los electrones las traspasen, esto dependerá de la densidad del material en cuestión ya que al aumentar el espesor de la muestra la imagen resulta más confusa y menos luminosa debido a la pérdida de electrones. Las muestras a estudiar requieren una preparación compleja específica a fin de obtener secciones ultrafinas (60 nm) para poder visualizar en el TEM. En general se requiere muestras conductoras y sin humedad.

6.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio de barrido (SEM) es similar a un microscopio electrónico de transmisión (TEM), ambos tienen características comunes. Entre las características comunes, se encuentran un cañón de electrones, lentes condensadores, objetivo y sistema de vacío. La diferencia principal, entre ellos, es la manera en que forman y magnifican la imagen. Los electrones no pasan a través de la muestra, sino exploran a través de la superficie de la muestra, para crear una imagen de alta resolución dimensional. Además de la imagen también existe la posibilidad de realizar análisis químico en la muestra de estudio. Para ello, el microscopio lleva acoplada una sonda de análisis de energías dispersivas de rayos X. Una de las señales que emite la muestra al incidir sobre ella el haz de electrones es la de rayos X. Estos rayos son característicos de cada

elemento, por lo que se puede determinar y cuantificar la cantidad de cada elemento que posee la muestra, es decir, permite un análisis químico.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz electrónico, muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos, y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas.

Uno de los detectores más comunes es el de electrones secundarios. Los mismos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

6.3.1.4 Preparación de la muestra para SEM.

Debido a que existe una gran variedad de campos de aplicación del SEM, hay muchos tipos de muestras que pueden ser observadas. Se han desarrollado diversas técnicas de preparación que dependen de la muestra. En general, requieren un tamaño reducido de hasta 7 cm, la muestra debe estar limpia y seca, se debe mantener la morfología original y no debe tener cargas electrostáticas. Algunas muestras se deben preparar y cubrir cuidadosamente con una capa delgada de metal de oro para asistir a la formación de la imagen.

6.3.2 Técnicas espectroscópicas.

6.3.2.1 Espectroscopía Infrarroja.

La absorción en el IR se produce por interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar. Esta técnica se emplea a menudo para determinar las impurezas que permanecen después de la síntesis o las moléculas encapsuladas sobre la superficie de los nanotubos. La espectroscopía de IR pone de manifiesto todas las modificaciones de la estructura y revela la naturaleza de los compuestos adicionados a los nanotubos [180] [181].

Los nanotubos de carbono de pared simple poseen de 7 a 9 modos activos en el infrarrojo que dependen de su simetría: quiral, zig-zag o silla [182]. En el caso

de los nanotubos de carbono de pared simple los modos aparecen sobre 850 y 1590 cm^{-1} , mientras que en el caso de los nanotubos de carbono de pared múltiple estos modos se desplazan a 868 y 1575 cm^{-1} [183].

Debe indicarse que estas bandas son de escasa intensidad, por lo que resultan difíciles de determinar y en muchas ocasiones son inapreciables. Por ello, la espectroscopía infrarroja se utiliza fundamentalmente para la caracterización de impurezas que resultan de la síntesis de nanopartículas de carbono o bien para la caracterización de moléculas orgánicas que se encuentran adsorbidas sobre las nanoestructuras [184]. Por lo general, los trabajos efectuados en este ámbito se centran en dos estudios: la caracterización de las moléculas adsorbidas sobre las nanoestructuras y el estudio de las transformaciones que las moléculas adsorbidas sufren al actuar las nanopartículas como catalizadores. Así por ejemplo se ha estudiado la deshidrogenación oxidativa del etilbenceno por acción de nanotubos de carbono de pared múltiple.

6.3.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructura de casi cualquier material o compuestos orgánicos y/o inorgánicos permitiendo así su identificación.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que en general no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

La espectroscopía Raman (dispersión inelástica de la luz) ha resultado ser una herramienta insustituible para el estudio de nanotubos de carbono debido a la relativa facilidad con que puede obtenerse el espectro y la enorme utilidad de la información que proporciona sobre características tales como el grado de cristalinidad, diámetro y quiralidad [185] [186]. Además la espectroscopía Raman permite distinguir entre nanotubos metálicos y semiconductores [18].

6.3.2.2.1 El espectro Raman del grafito y SWCNT.

La versatilidad de las nanopartículas de carbono nace de su fuerte dependencia del tipo de enlace que se establece entre los átomos de carbono [187]. Ello puede medirse con la relación sp^2 / sp^3 . Es importante tener presente que existe una gran diversidad y muchas formas de carbonos sp^2 puesto que pueden presentar diferentes grados de grafitación. La espectroscopía Raman permite obtener información directa sobre el tipo de enlace, pero además debe

indicarse que proporciona un grado de información adicional dependiendo de la estructura [188].

En esta sección analizaremos el espectro característico de grafito y de los nanotubos de carbono de pared única. En el espectro Raman hay muchas características que pueden ser identificadas con modos de fonones específicos y con procesos de dispersión Raman específicos.

El espectro Raman del grafito y de los SWCNTs puede proveer mucha información, tal como su estructura de fonones, su estructura electrónica, así como también información sobre las imperfecciones. Ya que las propiedades mecánicas, elásticas y térmicas también están dadas por los fonones, el espectro Raman provee información acerca de la estructura y propiedades de los nanotubos.

En la figura 45 se muestran los espectros Raman, (a) para el grafito normal y (b) para el grafito altamente orientado. En el grafito normal se observa una banda alrededor de 1350 cm^{-1} , denominada banda D, en tanto que en las dos graficas podemos observar la presencia de una banda alrededor de 1590 cm^{-1} , denominada banda G, y la presencia de una doble banda alrededor de 2700 cm^{-1} , denominada G'. Estas mismas bandas se pueden apreciar en los nanotubos de carbono, figura 46, donde aparece adicionalmente una banda de baja frecuencia denominada de modos de respiración radial, o RBM del inglés Radial Breathing Modes.

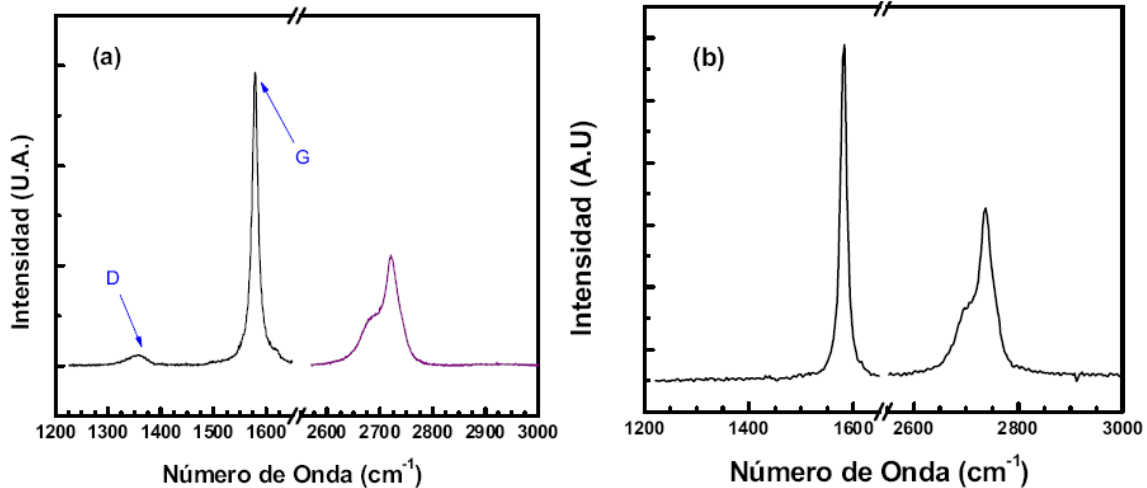


Figura 45. Espectro Raman del grafito (a) y del grafito altamente orientado (b).

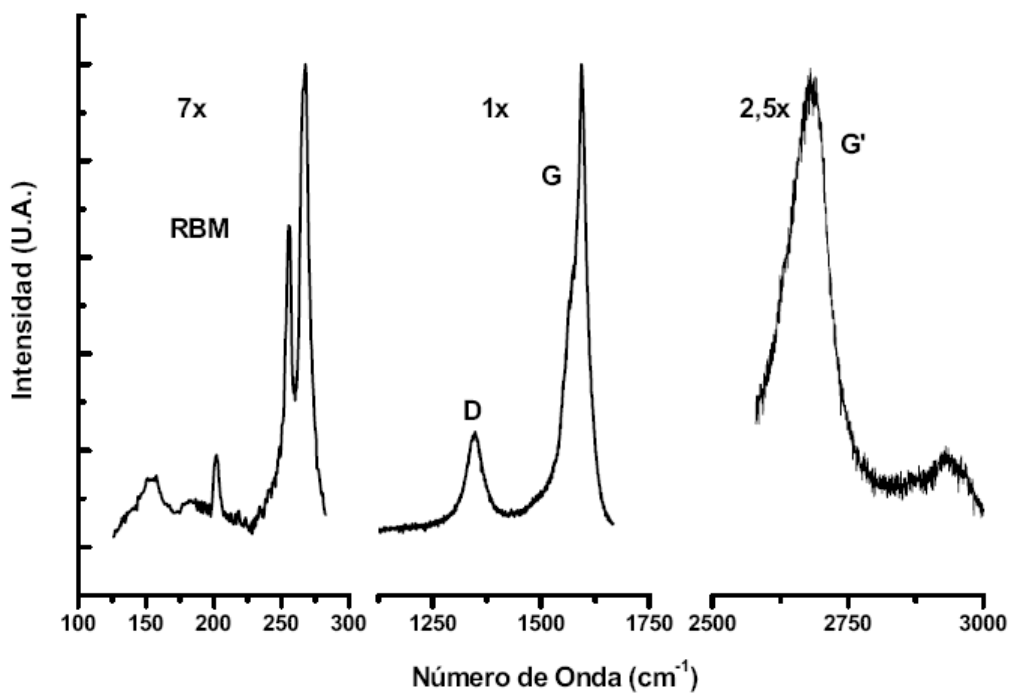


Figura 46. Espectro Raman de los nanotubos de carbono.

3.3.2.2.2 La banda G y RBM de los SWCNTs.

La banda G del grafito y la banda RBM de los nanotubos están determinadas por procesos de dispersión de primer orden, en los cuales solo se emite un fonón. La banda RBM aparecen solo en nanotubos de carbono y su observación provee evidencia de que están presentes en la muestra. El modo RBM es un modo de extensión fuera del plano de la distancia de enlace, para la cual todos los átomos se mueven coherentemente en la dirección radial, esto se ilustra en la Figura 47, su frecuencia se encuentra entre los 100 cm^{-1} y 500 cm^{-1} , y es inversamente proporcional al diámetro del tubo.

Los modos radiales o RBM son útiles para identificar si un material de carbono tiene nanotubos, y hace posible determinar el diámetro de los nanotubos de carbono producidos mediante una relación entre la frecuencia de RBM y el diámetro de los nanotubos [189] [190]. De acuerdo a Dresselhaus [191] esta relación para Paquetes de Nanotubos de Carbono de pared simple viene dada por:

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d_t} + B$$

(Ecuación 4)

De acuerdo a Dresselhaus a partir de información experimental se ha encontrado que para grupos de nanotubos de carbono el valor de A puede tomarse como 234 cm^{-1} y B por 10 cm^{-1} , Donde B es un corrimiento de la frecuencia RBM debido a interacción Tubo-Tubo. Es clave aclarar que estos valores son netamente experimentales y se toma a partir de ajustes de la

ecuación anterior y resultados obtenidos por microscopía para obtener el diámetro de los nanotubos.

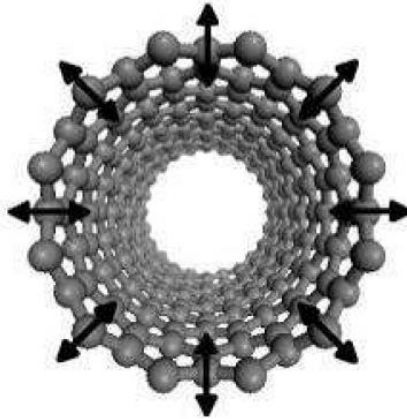


Figura 47. Modo de respiración radial o RBM.

Cuando los nanotubos se encuentran en manojos o cuerdas con diferentes distribuciones de diámetros, es posible que varios tubos tengan resonancia con la energía de excitación. En este caso, es necesario realizar un análisis de las condiciones de resonancia para caracterizar la distribución de diámetros de la muestra.

La espectroscopía Raman permite explorar de modo extenso y como única técnica experimental una muestra que contenga nanotubos de distintas características y/o propiedades. Para ello se requieren varios láseres para que el resultado del análisis sea completo [192]

La densidad de estados electrónicos tiene una dependencia con el diámetro del nanotubo. Si utilizamos el gráfico de Kataura [193]. Figura 48, y consideramos el diámetro del nanotubo obtenido de la observación del modo RBM conjuntamente con la condición de resonancia $E_{ii} \sim E_L$, entonces el modo

RBM puede ser utilizado para la asignación de la quiralidad del tubo observado. Si este proceso es realizado con diferentes líneas de excitación del láser, entonces se puede obtener no solo la distribución de diámetros de los nanotubos, también la distribución de sus quiralidades.

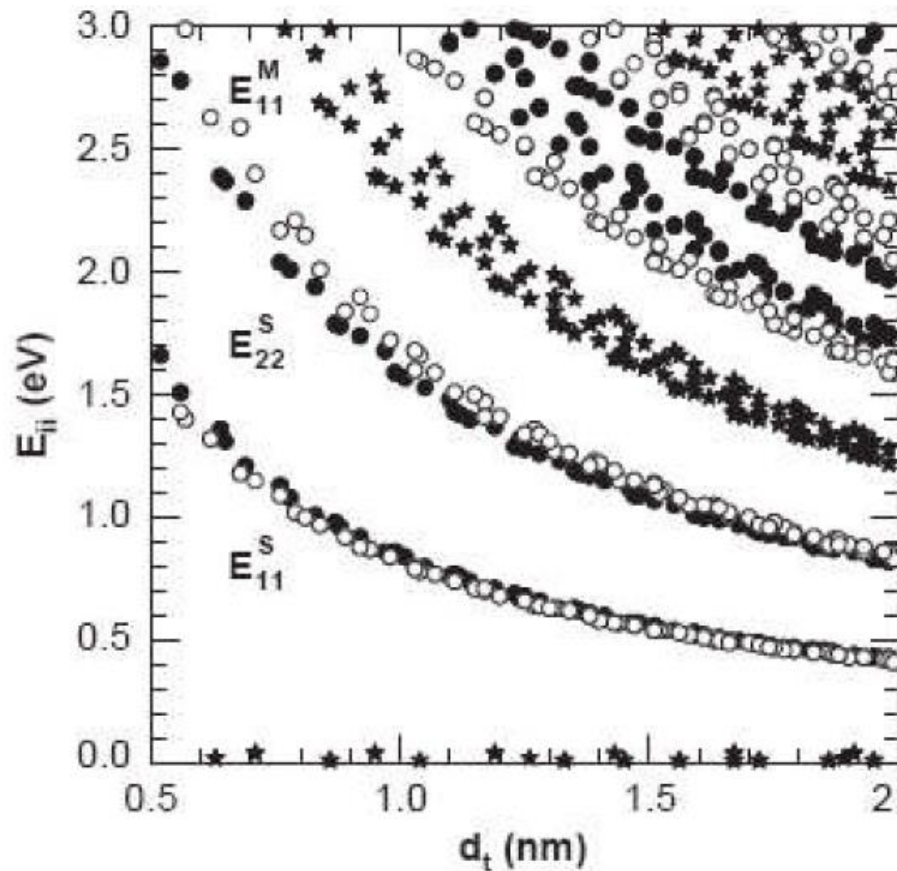


Figura 48. Diagrama de Kataura. Los nanotubos semiconductores (S) y metálicos (M) están indicados con cruces y circunferencias, respectivamente. Cada una de estas cruces y circunferencias corresponden a determinados índices (n, m) estudiando el diámetro de los nanotubos.

Ahora bien, para poder dar una completa información sobre la distribución de diámetros, es necesario registrar espectros con láseres de distinta energía en el rango 1-3 eV, debido al efecto Raman resonante explicado anteriormente y que origina que a cada energía de excitación sólo se observen los CNTs que tienen alguna transición electrónica (E_{ii}) resonante con la misma. En la Figura 49 puede verse el espectro Raman de nanotubos de pared única, excitados con 3 energías distintas E Láser: 2,41 eV (514,5 nm); 1,58 eV (785 nm) y 1,17 eV (1064 nm).

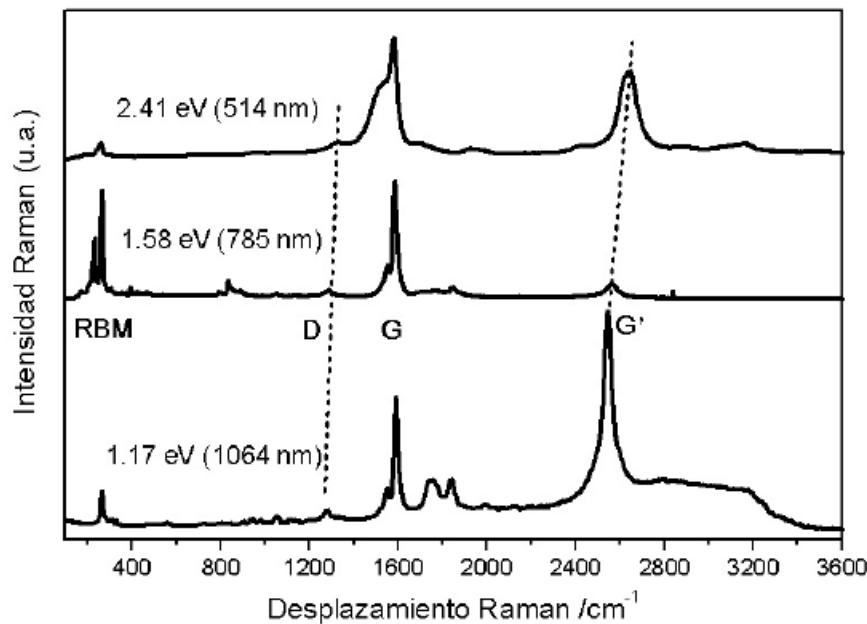


Figura 49. Espectros Raman de los SWCNTs, excitados con 3 láseres de diferentes energías y normalizados a la altura de la banda G. Las líneas discontinuas indican el comportamiento dispersivo de las bandas D y G'.

La otra banda proveniente de procesos de primer orden es la banda G, esta se encuentra en todos los materiales gráfiticos [194] [195]. En el grafito involucra un modo de fonón óptico entre los dos átomos de carbono en la celda unitaria. En los nanotubos también se observa esta banda, pero en contraste al grafito, el

cual exhibe un solo pico lorentziano a 1582 cm^{-1} relacionado al modo de vibración tangencial de los átomos, los nanotubos de carbono presentan una banda compuesta de varios picos debido al confinamiento del vector de onda a lo largo de la dirección de la circunferencia del tubo y debido a los efectos asociados a la curvatura que rompen la simetría.

En los nanotubos de carbono la banda G puede ser utilizada para distinguir entre tubos metálicos y semiconductores, caracterización del diámetro y para estudiar las reglas de selección de los diferentes procesos de dispersión Raman. Para un nanotubo de pared simple, la banda G tiene dos componentes principales, un pico alrededor de 1590 cm^{-1} (G^+) y otro alrededor de 1570 cm^{-1} (G^-). El pico G^+ está asociado con las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje del tubo y su frecuencia es sensible a la transferencia de carga de dopantes agregados, este pico no depende del diámetro del tubo o su quiralidad. La banda G^- está asociada con las vibraciones de los átomos en la dirección de la circunferencia del tubo y su forma de línea es altamente sensible al tipo de conducción del tubo, siendo una forma de línea de Breit-Wigner-Fano si el tubo es metálico o una forma de Lorentziana si es semiconductor. Adicionalmente el pico G depende del diámetro del tubo, de forma diferente para tubos semiconductores y metálicos, pero no depende de su quiralidad.

3.3.2.2.3 La banda D de los SWCNTs.

Tanto para el grafito como para los nanotubos, la banda D a 1350 cm^{-1} y la banda G' a 2700 cm^{-1} ($E_L=2.41\text{ eV}$) son, respectivamente, debido a procesos de dispersión de un fonón y dos fonones [193] [196] [197]. Ya que la banda D

corresponde a un proceso de un solo fonón, entonces es necesaria la presencia de un defecto en la estructura cristalina para que ocurra el proceso de dispersión elástica, debido a este hecho es que comúnmente la banda D se relaciona con el grado de desorden o defectos del material. De esta manera podemos observar en la Figura 51 b) que esta banda es casi nula en el grafito altamente orientado. Debido al hecho de que la banda G' se origine por procesos de dispersión de dos fonones, es posible obtener una serie de sobretonos y combinaciones de los diferentes modos observados que se originen por solo un fonón.

El espectro Raman resonante de los nanotubos de carbono muestra dos rasgos principales: la banda RBM (350 cm^{-1}) y la banda tangencial (1600 cm^{-1}). Con las frecuencias de los modos RBM se obtiene información sobre el diámetro del nanotubo, y bajo condiciones especiales, los índices de quiralidad también pueden ser obtenidos. En el rango de 1250 a 1400 cm^{-1} se encuentra la banda D, esta banda es inducida por el desorden en la estructura cristalina y proviene de procesos de doble resonancia de los fonones con $q \neq 0$.

En relación con el arreglo experimental de las muestras a ser medidas, estas no requieren de un tratamiento complicado, tan solo son sonicadas en una solución de etanol – metanol en proporción 4:1, para lograr una distribución uniforme de los nanotubos en la suspensión. Luego se coloca una gota de la solución sobre porta muestras de vidrio y se espera que la solución se evapore, obteniendo una capa delgada de nanotubos sobre el porta muestra.

Las ventajas de proporcionar información detallada sobre la estructura geométrica, electrónica y vibracional de los diferentes nanotubos presentes en la

muestra, la espectroscopía Raman añade las de ser una técnica no invasiva, que no requiere preparación de la muestra y que puede utilizarse en distintos entornos, por lo que también se puede usar en la caracterización de nanotubos empleados en dispositivos varios. Como resultado de todas estas ventajas, se puede afirmar que la espectroscopía Raman se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas en el estudio y caracterización de nanotubos, especialmente de los de pared única.

A continuación a modo de resumen se describirán las bandas Raman que resultan de mayor utilidad para la caracterización de los nanotubos (ver figura 50).

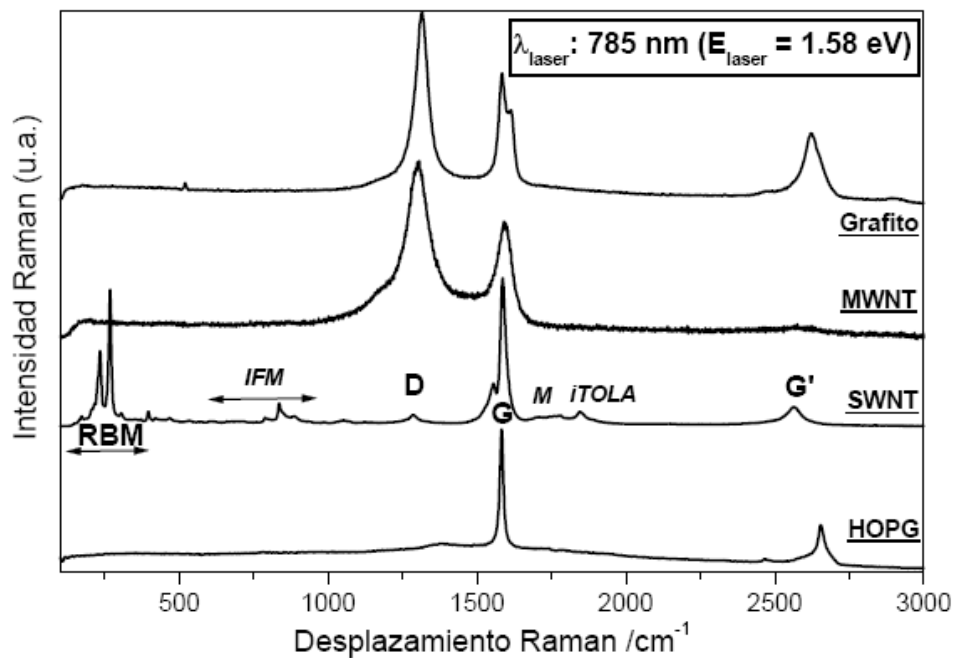


Figura 50. Espectro Raman de nanotubo de pared simple (SWCNT) y pared múltiple (MWCNT) comparados con los espectros Raman de grafito HOPG y de grafito policristalino.

Los espectros Raman de distintos materiales de carbono con hibridación sp^2 , incluidos nanotubos de pared simple y múltiple, excitados con un láser de 1,58 eV de energía. Partiendo del espectro de grafito que presenta una banda intensa sobre 1600 cm^{-1} , correspondiente a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada G y otra banda más débil, sobre 2650 cm^{-1} , denominada G' correspondiente a un sobretono (segundo orden), vemos que en el espectro del grafito policristalino se observa además una intensa banda en la zona de 1300 cm^{-1} , denominada D (desorden inducido). Esta banda no es permitida en Raman en el caso de una lámina perfecta e infinita de grafito, pero la presencia de vacantes, defectos, tamaño finito de la red, etc., en suma, la pérdida de simetría traslacional en la red 2D del grafito hace que pueda observarse en el espectro Raman.

Por su parte, el espectro Raman de MWNT muestra bandas D y G [198], aunque con anchuras diferentes de las del grafito policristalino, y también la banda G', que en el caso de la figura es extremadamente débil, pero que normalmente tiene intensidad similar a la correspondiente banda G' de los otros compuestos de carbono sp^2 . La banda D es indicadora de la presencia de defectos en las paredes, de Manera que de la relación de intensidades entre las bandas D y G puede extraerse información sobre el número de defectos. Por último, en el espectro Raman de SWCNT, además de observarse las bandas G, D y G', aparece un grupo de bandas muy intensas centradas en 200 cm^{-1} , que son características de los SWCNTs [199] [200] [201] [202] [203] [204] [205].

3.3.2.3 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG).

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en el registro de los cambios de temperatura que tienen lugar cuando una muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante y en una atmósfera controlada, con respecto a una sustancia referencia térmicamente inerte. Por otra parte, con el análisis termogravimétrico (TGA) se detectan las variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico frente al mismo patrón y suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales bajo estudio.

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) consiste en construir una curva de temperatura de una sustancia, en donde se grafica el cambio de peso de la sustancia contra temperatura. La información puede obtenerse de acuerdo a la estabilidad térmica y composición de la muestra original, composición y estabilidad térmica de los intermediarios (si los hay) y la composición del residuo. La muestra es continuamente pesada en termobalanzas y calentada preferiblemente en forma lineal.

En varias regiones de la curva la estabilidad térmica de la muestra original, el intermediario y el producto final puede ser conocida. La curva es cuantitativa ya que pueden efectuarse cálculos para determinar la estequiometría de los compuestos a una temperatura dada. Es un método simple que proporciona mucha información, por lo que esta técnica es muy utilizada.

Los cambios de peso resultan de la formación y del rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles o productos de reacción que producen un cambio del peso de la muestra.

En la tabla 4 se correlacionan otras técnicas también empleadas para la caracterización de CNTs así como el tipo de información obtenida. La tabla también recoge de entre las técnicas comentadas anteriormente aquellas que se han considerado más relevantes.

Tabla 4. Principales técnicas usadas en la caracterización de nanotubos.

Técnica	Información obtenida
Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	Estructura atómica y supramolecular
Microscopía de emisión electrónica (SEM)	Información macroestructural, algunas usadas para ensayos de pureza
Difracción de rayos X	Estructura supramolecular
Espectroscopía Raman	Distribución de diámetros
Espectroscopía fluorescente	Estado de densidad electrónica
Resonancia magnética nuclear de estado sólido	Estructura electrónica
Resonancia paramagnética de electrones	Contenido catalítico
Espectrometría de masas con desorción térmica	Energías de enlace y cantidad y composiciones de especies fisioadsorbidas y quimiadsorbidas
Análisis termogravimétrico	Temperatura de combustión y contenido catalítico
Microscopía de efecto túnel	Estructura atómica y estado de densidad electrónica
Microscopía de fuerza atómica	Estructura supramolecular
Medidas de transporte	Conductividad electrónica y térmica

Capítulo VII: Sección experimental.

7.1 Funcionalización de SWCNTs con sales de arildiazonio en ácido nítrico fumante.

En el presente capítulo se muestra la funcionalización simple entre los grupos carboxílicos de los SWCNTs con diferentes tipos de sales de arildiazonio.

Los nanotubos de carbono de pared única empleados para los experimentos fueron muestras comerciales obtenidas por la compañía “Nanostructured & Amorphous Materials Inc.” con un grado de 99% de pureza, los cuales fueron sintetizados mediante el método de producción HiPCO (Alta presión CO).

La funcionalización puede llevarse a cabo fundamentalmente siguiendo los siguientes pasos:

1. Oxidación de los nanotubos de carbono: Mezclar 30 mL de ácido sulfúrico fumante (óleum) y 50 mg (4.2 mmol) de SWCNTs. Sometiéndolos a una agitación continua a temperatura ambiente, en atmósfera de nitrógeno por 12 horas, esto se realiza en un matraz de 250 mL. (ver la figura 51).

Terminado el periodo anterior se le agrega una mezcla de óleum/H₂SO₄. Se agita por un periodo de 30 min bajo las mismas condiciones.

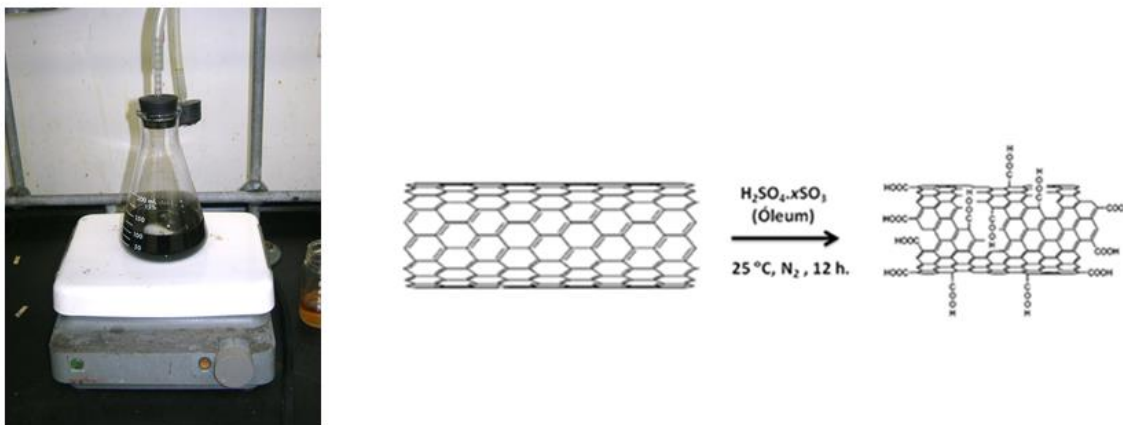


Figura 51. Proceso de oxidación parcial de los SWCNTs, generando ácidos carboxílicos en las puntas y paredes

2. Agregar a la mezcla anterior 16.8 mmoles de anilina correspondiente a cada experimento, agitando por un periodo de 30 minutos, en la tabla 5 se describe la lista de anilinas y los pesos a utilizar en cada experimento.

3. Agregar 1.16 g de nitrito de sodio y 1.5 mL de peróxido de terbutilo para iniciar el proceso de funcionalización, aumentando la temperatura de trabajo a 80°C, esto se realiza sumergiendo el matraz en un baño de aceite, controlando la temperatura a través de una resistencia eléctrica. Manteniendo las mismas condiciones de agitación y atmósfera de nitrógeno por un tiempo de 3 horas (ver figura 52). A modo de resumen en la tabla 6 se muestran la cantidad de reactivos usados en cada experimento.

Tabla 5. Anilinas usadas en la funcionalización con SWCNT.

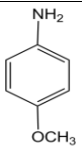
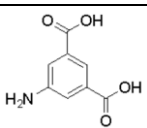
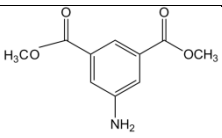
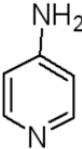
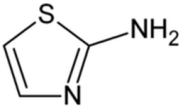
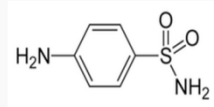
	Anilina	Peso molecular (gr/mol)	Formula Molecular	Molécula	Pesos calculados en base a 16.8 mmoles
1	4-Anisidina	123.15	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$		1.58 gr.
2	ácido 4-aminobenzoico	181.15	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{-1,3-}(\text{CO}_2\text{H})_2$		3.03 gr.
3	1,3 dimetil, 5 aminobencen - 1,3 -dicarboxilato	209.2	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{-1,3-}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$		3.50 gr.
4	4-Aminopiridina	94.11	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$		2.88 gr.
5	2- Aminotiazol	100.14	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$		2.06 gr.
6	4- Sulfanilamida	172.2	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}$ 2		1.68 gr.

Tabla 6. Cantidad de reactivos para la funcionalización de SWCNTs con sales de aril diazonio en ácido sulfúrico fumante.

Experimento	SWCNT	Anilina	Peso Anilina	Pesos NaNO ₂	(t-BuO) ₂	Oleum
SWCNT-A1	50.0 mg	4-Anisidina	1.58 gr.	1.16 gr.	1.5 mL.	30 mL
SWCNT-A2	50.0 mg.	ácido 4-aminobenzoico	3.03 gr.	1.16 gr.	1.5 mL.	30 mL
SWCNT-A3	50.0 mg	1,3 dimetil, 5 aminobencen - 1,3 -dicarboxilato	3.50 gr.	1.16 gr.	1.5 mL.	30 mL
SWCNT-A4	50.0 mg	4-Aminopiridina	2.88 gr.	1.16 gr.	1.5 mL.	30 mL
SWCNT-A5	50.0 mg	2- Aminotiazol	2.06 gr.	1.16 gr.	1.5 mL.	30 mL
SWCNT-A6	50.0 mg	4- Sulfanilamida	1.68 gr.	1.16 gr.	1.5 mL.	30 mL

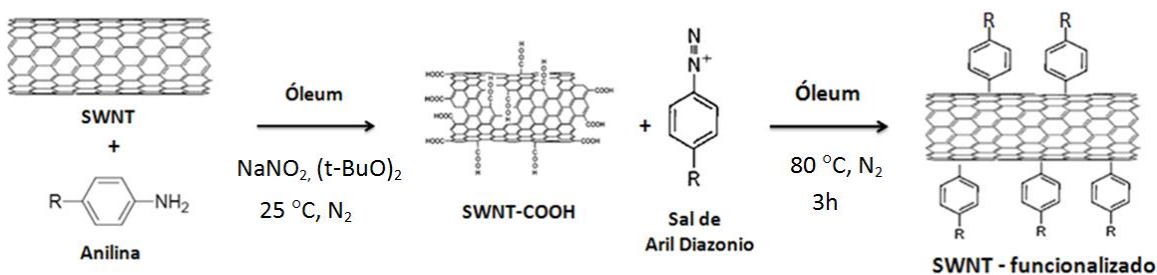


Figura 52. Funcionalización de nanotubos de carbono de pared simple con sales de arildiazonio a 80°C por 3 horas, en ácido sulfúrico fumante bajo atmósfera de nitrógeno.

4. Retirar el matraz del baño de aceite y dejarlo enfriar a temperatura ambiente (ver figura 53).

5. Vaciar el producto obtenido en un vaso de precipitados con hielos, esto con el objetivo de frenar la reacción que produce el óleum sobre los nanotubos de carbono funcionalizados, después agitar la solución hasta que sea completamente líquida.



Figura 53. Purificación de los nanotubos funcionalizados.

6. Filtrar el producto, utilizando el equipo de filtración mostrado en la figura 54. El filtro utilizado fue una membrana de policarbonato de $0.45\ \mu\text{m}$. Al concluir el filtrado se obtiene una película de nanotubos de carbono de color negro sobre la membrana casi seca (ver figura 55).

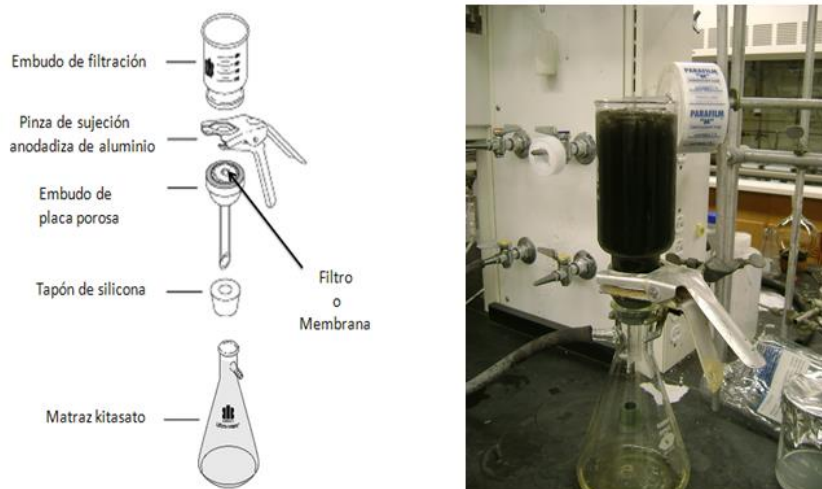


Figura 54. Equipo de filtración consiste en un embudo de filtración, pinzas de sujeción, embudo de placa porosa en el cual en la base de este se pondrá el filtro o membrana, un tapón de silicona y un matraz kitasato para poder hacer vacío en el equipo.



Figura 55. Película de nanotubos de carbono funcionalizado. El filtro utilizado fue una membrana de policarbonato de 0.45 μm .

7. Lavar la muestra obtenida en agua en un vaso de precipitado. Para poder homogenizar la solución se utilizó un equipo de ultrasonido de baja potencia, lavando el producto por un tiempo de 15 minutos ver figura 56. Después filtrar la muestra utilizando una membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de $0.45\ \mu\text{m}$. Obteniendo una película de nanotubos de carbono funcionalizado de color negro en el filtro.

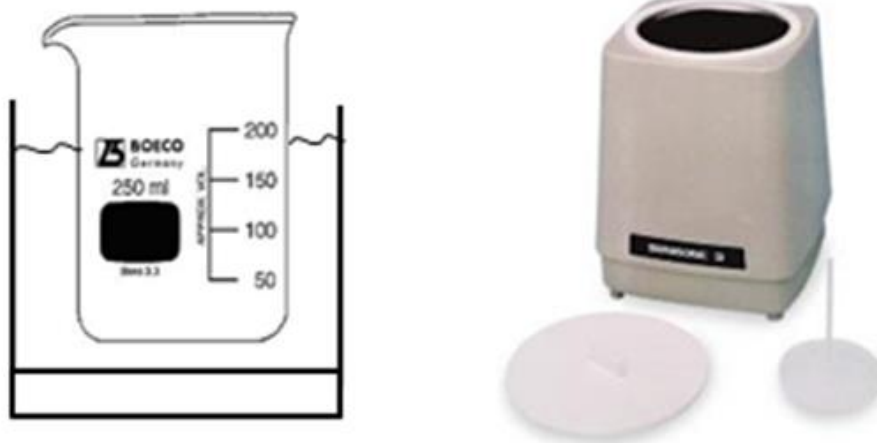


Figura 56. Equipo de ultrasonido de baja potencia.

8. Repetir el proceso anterior lavando la muestra con acetona después N,N-dimetilformamida (DMF) y por ultimo de nuevo acetona, utilizando para los tres lavados una membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de $0.45\ \mu\text{m}$ para filtrar el producto.

9. Recolectar el producto obtenido, secándolo en una estufa a $150\ ^\circ\text{C}$ por un tiempo de 5 horas.

7.2 Funcionalización de SWCNTs con sales de aril diazonio en urea fundida.

En esta sección se describe la síntesis de nanotubos de carbono de pared sencilla funcionalizados con sales de arildiazonio en urea fundida. Los nanotubos de carbono de pared única empleados en los experimentos fueron muestras comerciales obtenidas por la compañía “Nanostructured & Amorphous Materials Inc.” con un grado de 99% de pureza, los cuales fueron sintetizados mediante el método de producción HiPCO (Alta presión CO).

1. Preparar una mezcla de 50 mg (4.2 mmoles) de SWCNTs con 60 gr de urea (250% exceso) en un matraz Schlenk.

2. Calentar el matraz en un baño de aceite hasta alcanzar una temperatura constante de 140 °C, bajo atmósfera de nitrógeno. Esperar a que sea fundida toda la urea.

3. Homogenizar los SWCNTs en la urea fundida por un periodo de 5 minutos.

4. Agrega 16.8 mmoles de la anilina correspondiente a cada experimento (ver tabla 5) agitando por periodo de 5 minutos, bajo una atmósfera de nitrógeno.

5. Agrega 1.6 gr (16.8 mmoles) de nitrito de sodio, produciendo una reacción exotérmica indicando el inicio de la funcionalización. Mantener la temperatura a

140 °C, bajo una agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos (Ver figura 57). A modo de resumen en la tabla 7 se muestran la cantidad de reactivos usados en cada experimento.

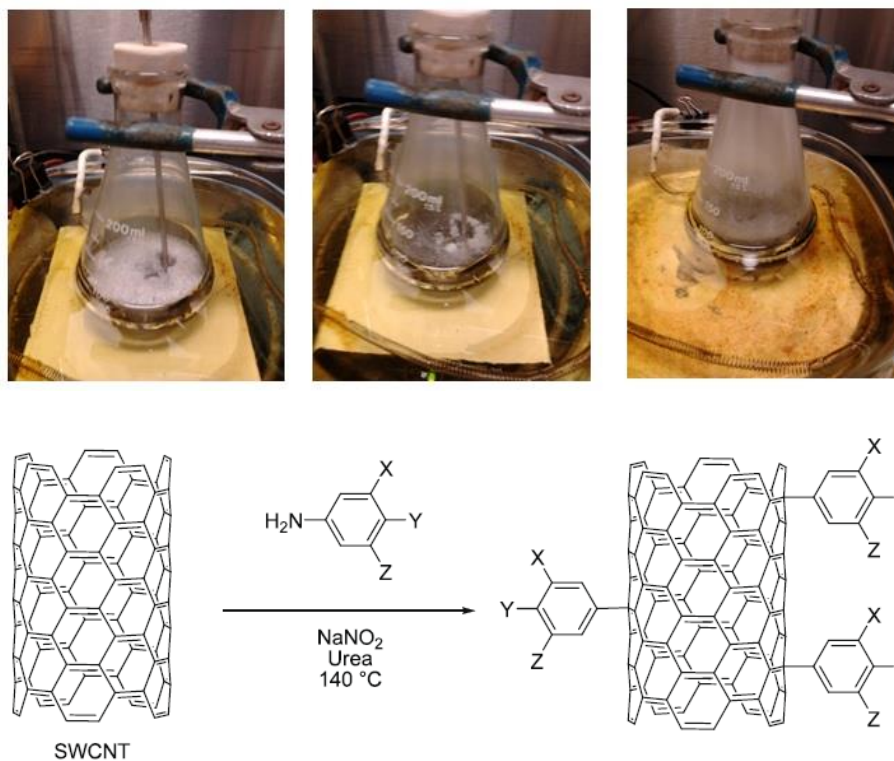


Figura 57. Proceso de funcionalización de los SWCNTs con sales de arildiazonio en urea fundida.

Tabla 7. Reactivos para la funcionalización de nanotubos de carbono en Urea Fundida.

Experimento	SWCNTs	Anilina	Anilina	NaNO ₂	Urea
SWCNT-U1	50.0 mg	4-Anisidina	1.58 gr.	1.16 gr.	60 gr
SWCNT-U2	50.0 mg	Ácido aminobenzoico	3.03 gr.	1.16 gr.	60 gr
SWCNT-U3	50.0 mg	1,3 dimetil, 5 aminobencen - 1,3 – dicarboxilato	3.50 gr.	1.16 gr.	60 gr
SWCNT-U4	50.0 mg	4-Aminopiridina	2.88 gr.	1.16 gr.	60 gr
SWCNT-U5	50.0 mg	2-Aminotiazol	2.06 gr.	1.16 gr.	60 gr
SWCNT-U6	50.0 mg.	4- Sulfanilamida	1.68 gr.	1.16 gr.	60 gr

6. Vaciar con cuidado la solución en agua destilada antes que la urea se solidifique. Si el proceso de funcionalización se elaboró con el debido detalle, la solución en agua no se va a endurecer ni a formarse ninguna clase de aglomerado (ver figura 58a), si se realizó correctamente el producto se va a dispersar en el agua (ver figura 58b).

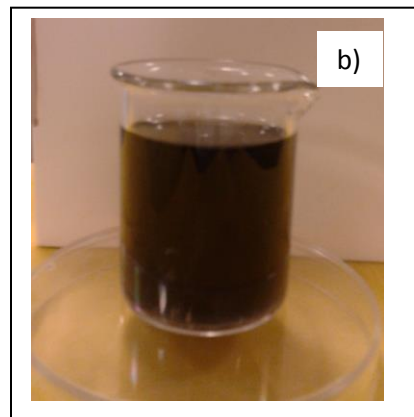
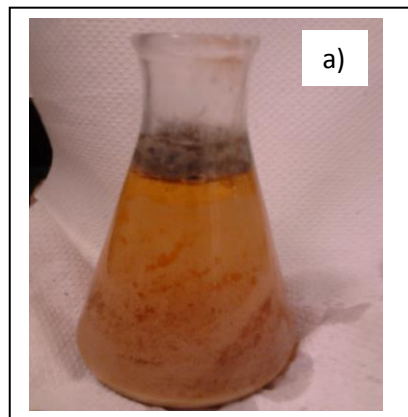


Figura 58. a) Experimento con solución endurecida y aglomerada (el resultado no correcto) b) Proceso de funcionalización correcto, donde el producto se ve claramente dispersado en la solución, debido a la descomposición de total de la urea.

7. Filtrar la solución con el producto utilizando el equipo de filtración de la figura 59 usando una membrana de policarbonato de $0.45\ \mu\text{m}$ para recuperar el producto.

8. Lavar los nanotubos de carbono funcionalizados obtenidos en agua destilada, utilizando un equipo de ultrasonido de baja potencia para dispersar los SWCNTs, filtrar nuevamente la muestra utilizando una membrana de policarbonato de $0.45\ \mu\text{m}$.



Figura 59. Proceso de filtración para obtener los SWCNTs por el tratamiento en urea fundida.

9. lavar nuevamente los SWCNTs en etanol por dos veces, utilizando para el filtrando del producto primero una membrana de policarbonato continuando con una membrana de PTFE de 0.45 μm . Para finalizar y obtener los nanotubos de carbono funcionalizados purificados la muestra es lavada en acetona, filtrándola sobre una membrana de PTFE de 0.45 μm .

10. Recolectar el producto obtenido, secándolo en una estufa a 150 °C por un tiempo de 5 horas.

7.3 Estudio de la dispersión de los nanotubos de carbono monocapa funcionalizados.

Para la preparación de disoluciones líquidas se hicieron análisis con las muestras de nanotubos de carbón puras y funcionalizadas en diferentes tipos de disolventes, para determinar, cuál de estos era el que dispersa más rápido en los solventes sin afectar sus propiedades físicas y químicas. Los disolventes que se analizaron en este estudio fueron: Agua, Acetona, N,N-Dimetilformamida, Etanol, Tolueno y Etilenglicol.

Procedimiento para la preparación de disoluciones líquidas a investigar:

1. Se agregó 10 mg de la muestra de SWNT correspondiente a cada experimento en 100 mL del solvente seleccionado.
2. Se *sónico la solución* por 3 horas y después se agito la solución empleando un sistema de agitación magnética por 5 horas a temperatura ambiente.
3. La dispersión se dejó reposar por un periodo de 12 horas.
4. Se extrajo una alícuota de 50 mL de la solución.
5. Se filtró la alícuota en una membrana de PTFE de 0.25 micras (previamente pesada).
6. Se pesó la muestra de SWNT obtenida.

Capítulo VIII: Resultados.

8.1 Caracterización de los SWCNTs simples utilizados como materia prima.

En este capítulo se presenta la caracterización de los nanotubos de carbono monocapa, los cuales han sido adquiridos comercialmente en la compañía “Nanostructured & Amorphous Materials Inc.” y fueron sintetizados bajo el método de producción HiPCO. Se caracterizaron por microscopía TEM y SEM. También con el objetivo de evaluar el grado de pureza de las muestras de partida se elaboraron los análisis: termogravimétrico (TGA) y de espectroscopía de Raman.

8.1.1 Análisis de microscopía TEM de los SWCNTs simples.

Los nanotubos de carbono comerciales fueron analizados con el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Por medio de TEM se observó la morfología tubular de los nanotubos. Como permite ver la figura 60 los nanotubos de carbono de una sola capa (SWCNTs) tienen una tendencia a unirse uno con otro debido a la presencia de fuerzas electrostáticas, lo cual puede provocar ligeras fuerzas de Vander Waals entre los tubos. Este tipo de estructuras se les conoce como “honeycomb”. A partir de las micrografías, es posible determinar el diámetro de los honeycomb, el número de nanotubos que los forman y la longitud del diámetro de nanotubo de una sola capa. En la figura 60 se observa la unión de nanotubos de carbono de monocapa los cuales cuentan con un diámetro promedio de 0.75 nm. El diámetro de la nanoestructura tipo honeycomb es de 10.7 nm.

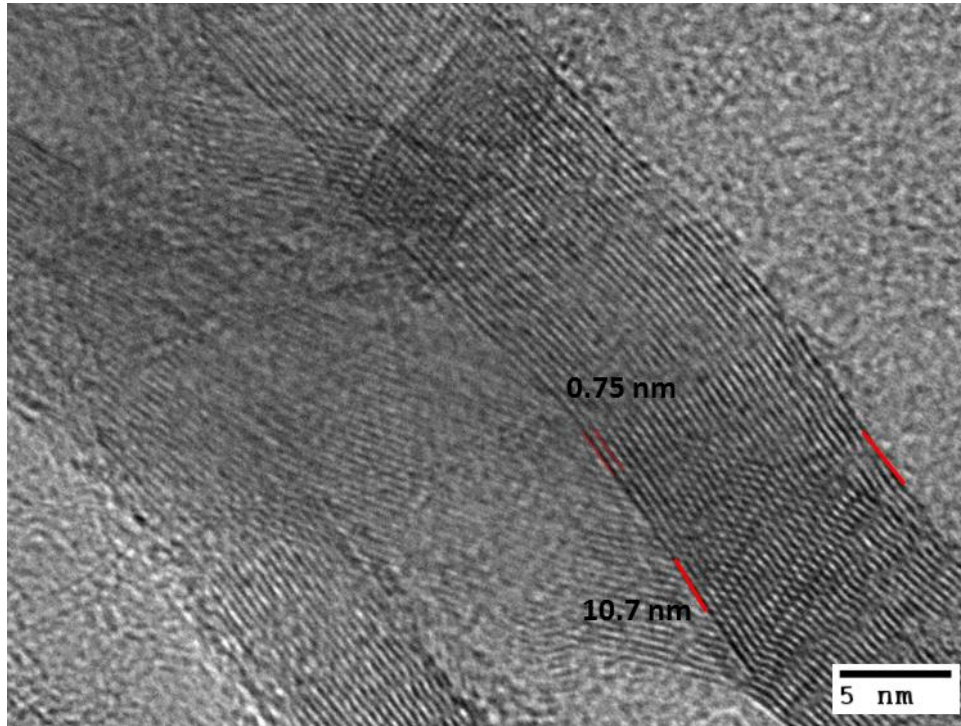


Figura 60. Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs) unidos en la estructura “honeycomb”, utilizados como materia prima en los experimentos.

8.1.2 Análisis de microscopía SEM de los SWCNTs utilizados como materia prima.

Analizando los nanotubos de carbono de una sola capa de partida por microscopía electrónico de barrido (SEM) permite ver las estructuras largas de unos micrómetros (figura 61).

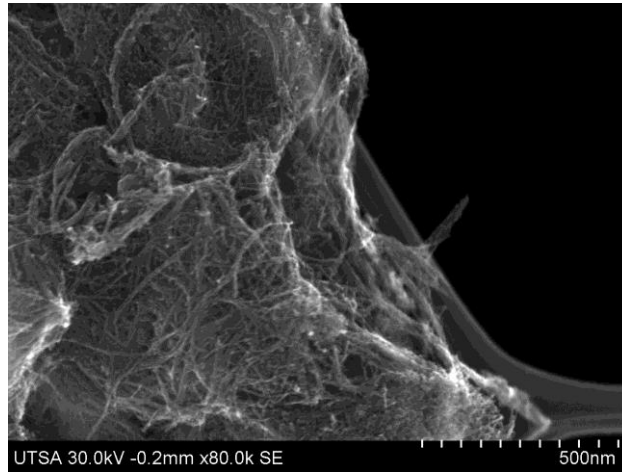


Figura 61. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una muestra de nanotubos de carbono de pared sencilla.

Como está mostrando en la figura 62 el diámetro de los nanotubos unidos en la estructura de “honeycomb” es de 4.5 - 10.7 nm. Pero algunos nanotubos de carbono tienden a formar las nanoestructuras “honeycomb” de diámetro más grande y logran ser hasta 28.4 nanómetros.

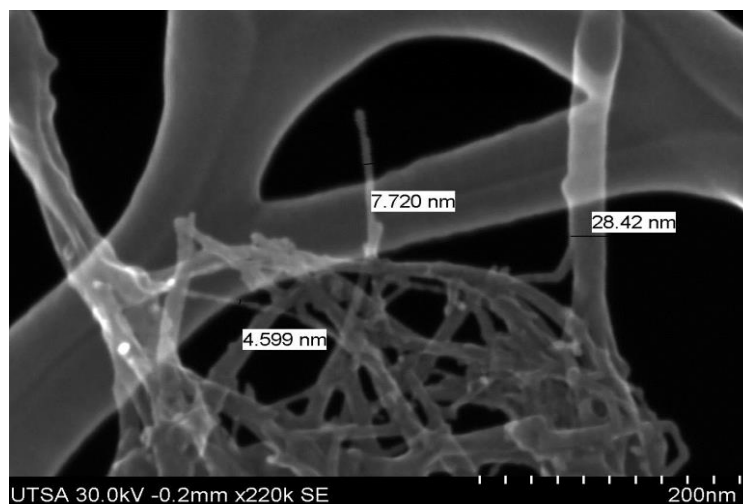


Figura 62. Imagen SEM de una muestra de SWCNT de nanoestructura de “honeycomb” cuyo diámetro varía de 4.5 a 28.4 nm.

8.1.3 Espectroscopía de Raman de los SWCNTs utilizados como materia prima.

La figura 63 muestra el espectro Raman de la muestra del SWCNT utilizado como materia prima. A simple vista se pueden distinguir las señales correspondientes a los modos radiales de respiración RBM (Radial Breathing Mode).

Las bandas aparecen en el rango de frecuencia de $140 \leq \nu \leq 350 \text{ cm}^{-1}$, que son características exclusivas de los SWCNTs y que depende linealmente del inverso del diámetro del nanotubo. La banda G correspondiente a la vibración fundamental de elongación tangencial presenta dos componentes principales, una a 1590 cm^{-1} (G^+) y otra sobre 1570 cm^{-1} (G^-).

La componente G^+ está asociada a vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje del nanotubo y su posición es sensible a fenómenos de transferencia de carga de posibles dopantes, independiente del diámetro y del ángulo quiral, mientras que la componente (G^-) depende del diámetro y del carácter semiconductor o metálico del nanotubo, pero no del ángulo quiral.

Una tercera señal aparece en la zona de 1350 cm^{-1} , denominada D ("Disorder induced") ésta es ancha y es característica de las formas desordenadas del carbón, de manera que, de la relación de intensidades entre las bandas D y G puede dar la información sobre el número de defectos.

Por último, en el espectro Raman, además de observarse las bandas G y D, otra banda más débil, sobre 2650 cm^{-1} , denominada G' correspondiente aun sobretono. La frecuencia, intensidad y anchura de las bandas D y G' no

solamente aportan información sobre la estructura electrónica y fonónica de los nanotubos, sino que, además, tales propiedades espectrales varían dependiendo de las condiciones mecánicas de tensión por estiramiento o compresión, y la temperatura a que se encuentren sometidos los SWCNTs. Esta información es especialmente relevante en el caso de materiales compuestos (composites) basados en SWCNT, que son añadidos al material original al objeto de modificar sus propiedades mecánicas, eléctricas, etc. En este caso las bandas D y G' en el espectro Raman del material compuesto, se convierten en un sensor de alta sensibilidad, a nivel microscópico, de las condiciones de tensión por estiramiento o compresión a que se encuentran sometidos los mismos una vez dispersados en el composite [205] [206].

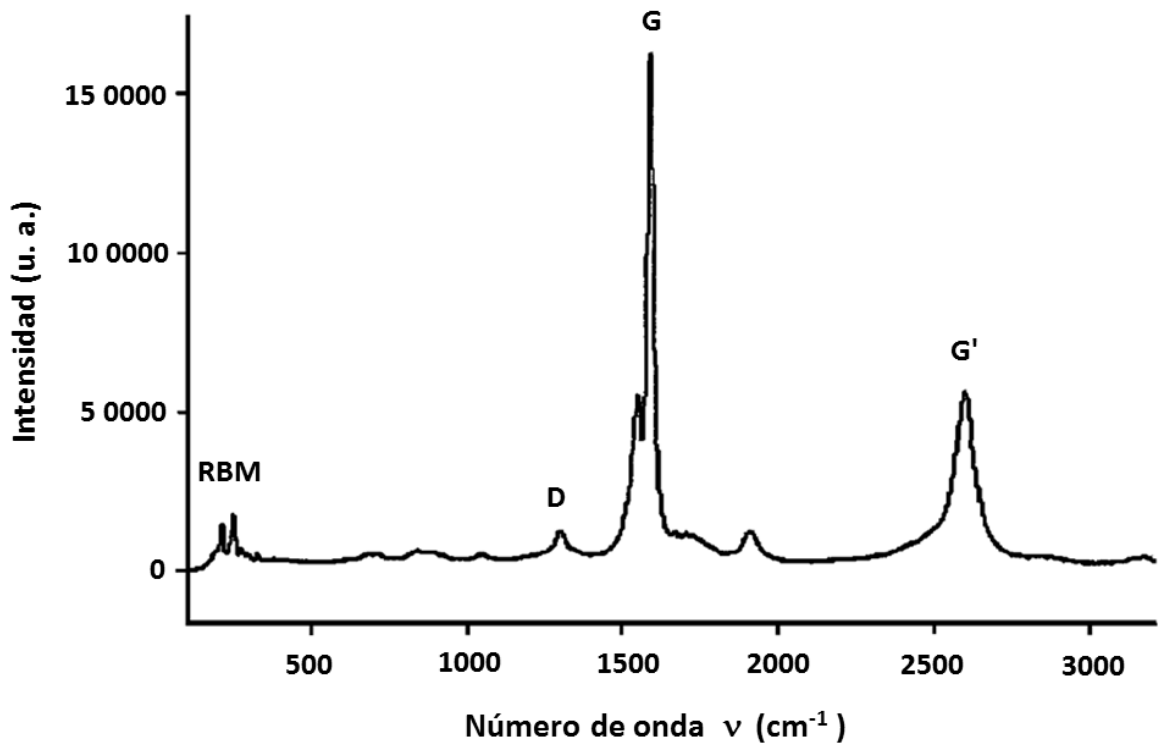


Figura 63. Espectro Raman de los SWCNT de materia prima donde se muestra la región de los modos radiales de respiración en el rango de la frecuencia $140 \leq \nu \leq 350 \text{ cm}^{-1}$. La banda D es visible alrededor de 1345 cm^{-1} ; mientras que la banda G, se presenta alrededor de 1590 cm^{-1} y el sobretono correspondiente a G'.

8.1.4 Análisis termo gravimétrico (TGA) de SWCNTs utilizados como materia prima.

El análisis termogravimétrico (TGA) fue hecho para conocer la proporción de impurezas metálicas y/o carbón amorfo de nuestra muestra de partida. La realización del análisis termogravimétrico (TGA) se empleó un equipo TA Instruments TGA Q500, bajo atmósferas de aire y nitrógeno. La razón de calentamiento fue de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto y el promedio de masa que se utilizó para lo muestra fue de 5.9 mg.

En la figura 64 se muestra el análisis TGA en el cual se observa que alrededor de $148 \text{ }^\circ\text{C}$ existe una pérdida de masa de la muestra de 3.99%, la cual se atribuye a la evaporación de compuestos volátiles (agua o moléculas de gas) que se absorben los nanotubos. Sin embargo, no resulta muy interesante analizar el fenómeno que sucede a esa temperatura debido a que la mayoría los materiales presentan ese comportamiento.

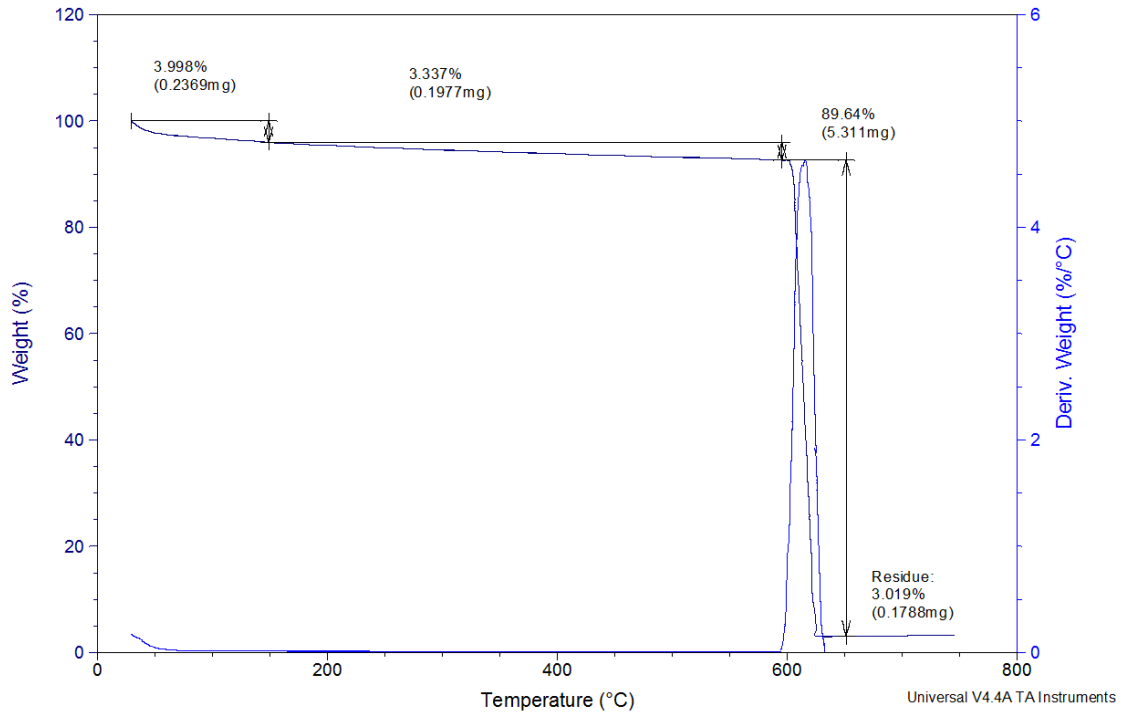


Figura 64. Análisis termogravimétrico registrado bajo atmósfera de aire para SWCNT comerciales.

Posteriormente la muestra de materia prima de SWCNT exhibe una pérdida de peso de 3.33% por debajo de 592 °C y la combustión tiene lugar en el rango comprendido entre 592 a 745 °C con una pérdida de peso del 89.64 %.

En la literatura también se han determinado experimentalmente diferentes temperaturas de descomposición de diferentes formas de carbono por TGA en aire, con rampas de 1 °C/min y flujo de 100 cm³/min, [207] [208], por ejemplo:

- Para el grafito 645 °C.
- Para el fullereno (C₆₀) 420 °C.
- Para el carbón activo 600 °C.
- Para el carbón negro 625 °C.
- Para el carbono amorfo 350 °C.

Estos valores están en el rango de temperaturas de descomposición de los SWCNTs. Hay que tener en cuenta que estos materiales no están en las mismas condiciones que los nanotubos, ya que son muestras puras que no contienen metales y no están en forma de nanopartículas. El hecho de tener medidas de partícula más pequeñas y metales que actúan como catalizadores de la oxidación, implica una disminución de las temperaturas de descomposición. No se ha determinado todavía una única temperatura de descomposición de los SWCNTs. Así, es posible que en varias formas de carbono se degraden en un mismo rango de temperaturas (entre 300 y 600 °C), haciendo indistinguibles todas las degradaciones que pueden tener lugar.

El material restante (3.04 %) presente en la muestra de SWCNT, deben ser las impurezas inorgánicas correspondientes al catalizador utilizado en la síntesis de los mismos.

Referente a los resultados de análisis de TGA realizados, en la literatura se destacan: muestras sintetizadas por ablación láser de Dillon et al. Donde presentan porcentajes de óxidos metálicos inferiores al 10% en peso [77] y nanotubos sintetizados por arco el eléctrico por el grupo de Martínez et al. [209] del 20% en peso

Comparando estos valores con el contenido de metales de la muestra de materia prima utilizados en los experimentos se consideran apropiados para las pruebas de funcionalización ya que la presencia de impurezas es mínima.

8.2 Caracterización de los SWCNTs oxidados.

Como fue mencionado en el capítulo de 6.1.1 los SWCNTs fueron sometidos al tratamiento oxidativo de la mezcla de ácidos concentrados de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$.

Los nanotubos de carbono oxidados fueron caracterizados por las técnicas de:

- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Espectroscopía de Raman.
- Espectroscopía de IR.
- Termogravimétrico (TGA).

8.2.1 Rendimientos teóricos de obtención de los SWCNTs oxidados.

El tratamiento ácido oxidante, produce un acortamiento de los nanotubos de carbono como consecuencia de una oxidación, por lo tanto los nanotubos de carbono tienden a perder masa durante el proceso de oxidación.

Para verificar la pérdida de masa fueron calculados teóricamente las cantidades de masa de los nanotubos después de que pierden el 10, 20, 30 o 40% de la masa inicial, partiendo de 50 mg de SWCNTs. Estos datos están mostrados en la tabla 8. La pérdida de masa de más del 40% no fue calculada por la razón que en este caso la funcionalización no es recomendable debido a su alto costo y bajo rendimiento.

Tabla 8. Rendimientos teóricos de SWCNTs oxidados.

Cantidad de SWCNTs iniciales	Porcentaje de masa perdida debido al proceso de oxidación (%)	Cantidad de SWCNTs oxidados
50	0	50.4
50	10	45.4
50	20	40.3
50	30	35.3
50	40	30.2

El tratamiento ácido oxidante, además de producir un acortamiento en los nanotubos de carbono al mismo momento da la formación de grupos carboxílicos en las paredes y puntas de los SWCNTs. Estos grupos carboxílicos se pueden emplear para funcionalizar de forma más sencilla los nanotubos de carbono con las sales de arildiazonio. Los grupos carboxílicos en su caso funcionan como unos puentes para formación la funcionalización más compleja.

8.2.2 Rendimiento experimental de los SWCNTs oxidados.

Para verificar el rendimiento del proceso de funcionalización experimentalmente se realizaron 5 pruebas del mismo proceso. En la tabla 9 se muestra el resultado de las cantidades finales de masa de los SWCNTs después de que fueron sometidos a una solución de ácido sulfúrico fumante bajo agitación constante, temperatura ambiente y atmósfera de N₂ por un periodo de 12 horas. Partiendo de 50 mg de SWCNTs por cada prueba.

Tabla 9. Rendimiento experimental de SWCNTs oxidados.

Cantidad de SWCNT iniciales (mg)	Cantidad de SWCNTs oxidados (mg)	% de masa perdida por proceso de oxidación
50	42	16
50	43	14
50	39	22
50	40	20
50	42	16

Con los datos obtenidos en la tabla anterior se logra estimar que la pérdida de peso de los SWCNTs ante el proceso de oxidación es aproximadamente un 17.6%.

8.2.3 Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los SWCNTs oxidados.

La muestra obtenida de los SWCNTs oxidados presenta la unión de las nanoestructuras tipo “honycomb” como permiten ver la figura 65. Como fue mencionado en los capítulos anteriores este tipo de estructura aparecen debido a las fuerzas electrostáticas y cuyos diámetros son alrededor de 12.31 nm. La imagen demuestra que la estructura de los SWCNTs oxidados no se encuentra destruida y se presenta por agrupaciones discretas.

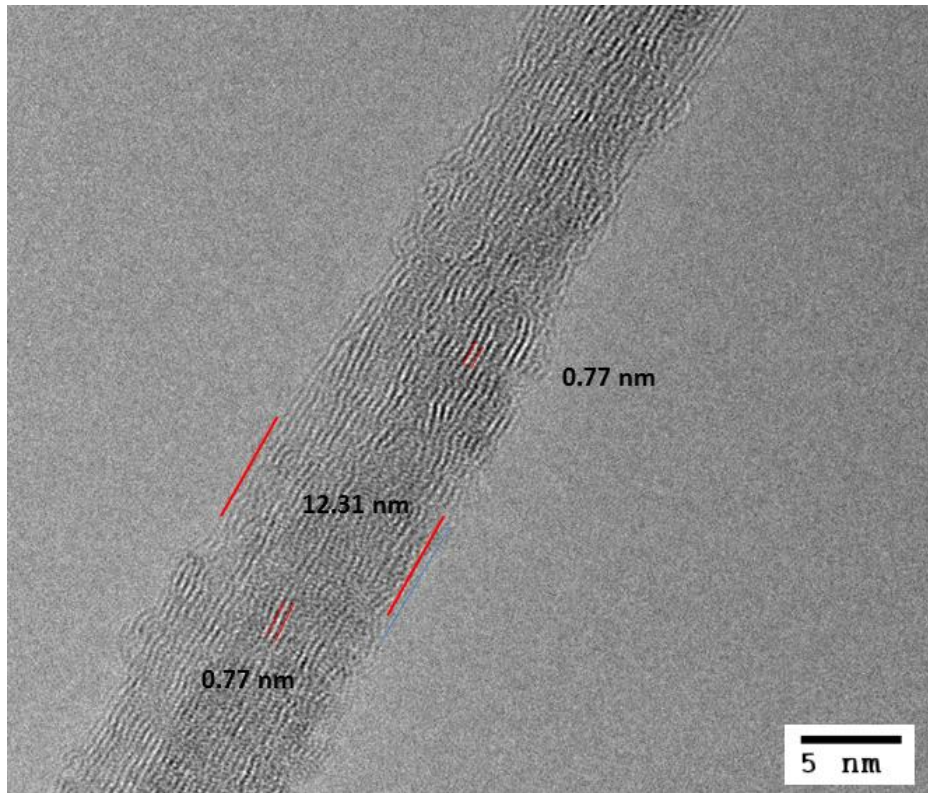


Figura 65. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de SWCNTs cortos u oxidados.

Además de efectuar el corte de los nanotubos en unidades más cortas, se sabe que el tratamiento químico oxidativo también genera grupos carboxílicos (-COOH) en la pared gráfenica de los SWCNTs. Como resultado, los SWCNTs cortos forman disoluciones persistentes en agua y en disolventes orgánicos polares comunes. Aunque las dispersiones coloidales de SWCNTs no muestran tendencia a la sedimentación, estos pueden ser recuperados mediante filtración a través de membranas de policarbonato de 0.45 μm . Este hecho permite, de forma sencilla y directa, su recuperación y separación de impurezas solubles.

8.2.4 Análisis IR de los SWCNTs oxidados.

Las muestras de los SWCNTs oxidados obtenidas fueron analizadas mediante análisis infrarrojo, teniendo como objetivo, determinar la existencia de una continuidad estructural de las paredes de los SWCNTs, así como las modificaciones estructurales y los compuestos adicionados a los nanotubos. Como permite ver el espectro de infrarrojo (IR) mostrado en la figura 66.

La frecuencia de los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrogeno indican la presencia de dobles enlaces. Los enlaces más fuertes absorben por lo general a frecuencias más altas que los más débiles debido a la mayor rigidez asociada con un enlace más fuerte.

Las absorciones de los dobles enlaces C=C son de mucha utilidad para la determinación de estructuras. La mayor parte de los dobles enlaces sustituidos asimétricamente producen absorciones de tensión observables en la región de los 1600 a 1680 cm^{-1} . La frecuencia específica de la vibración de tensión del doble enlace depende de si hay otro doble enlace cercano. Cuando dos dobles están distanciados por un enlace, se dice que están conjugados.

El efecto de la conjugación es aún más pronunciado en los compuestos aromáticos. Los dobles enlaces C=C aromáticos corresponden aproximadamente a $1\frac{1}{2}$ enlaces, más que a dobles enlaces verdaderos, y su menor traslape pi ocasiona que sean menos rígidos y sus frecuencias de absorción sean menores pues se presentan alrededor de 1600 cm^{-1} .

La característica más obvia en el espectro infrarrojo de un ácido carboxílico es la absorción de tensión del grupo carbonilo. En un ácido saturado, esta vibración

se presenta alrededor de 1710 cm^{-1} , y con frecuencia se ensancha por puentes de hidrogeno que implica al grupo carbonilo.

La absorción del O-H de un ácido carboxílico absorbe a una banda ancha alrededor de $2500 - 3500\text{ cm}^{-1}$. Este rango de frecuencias es más bajo que las de extensión del hidroxilo en el agua y alcoholes, cuyo grupos O-H absorben en una banda centrada alrededor de los 3300 cm^{-1} . En el espectro de un ácido carboxílico, la amplia banda del hidroxilo aparece sobre la absorción del C-H. Esta amplia absorción da a toda la región de tensión C-H una apariencia ancha, con picos de absorción C-H más agudas.

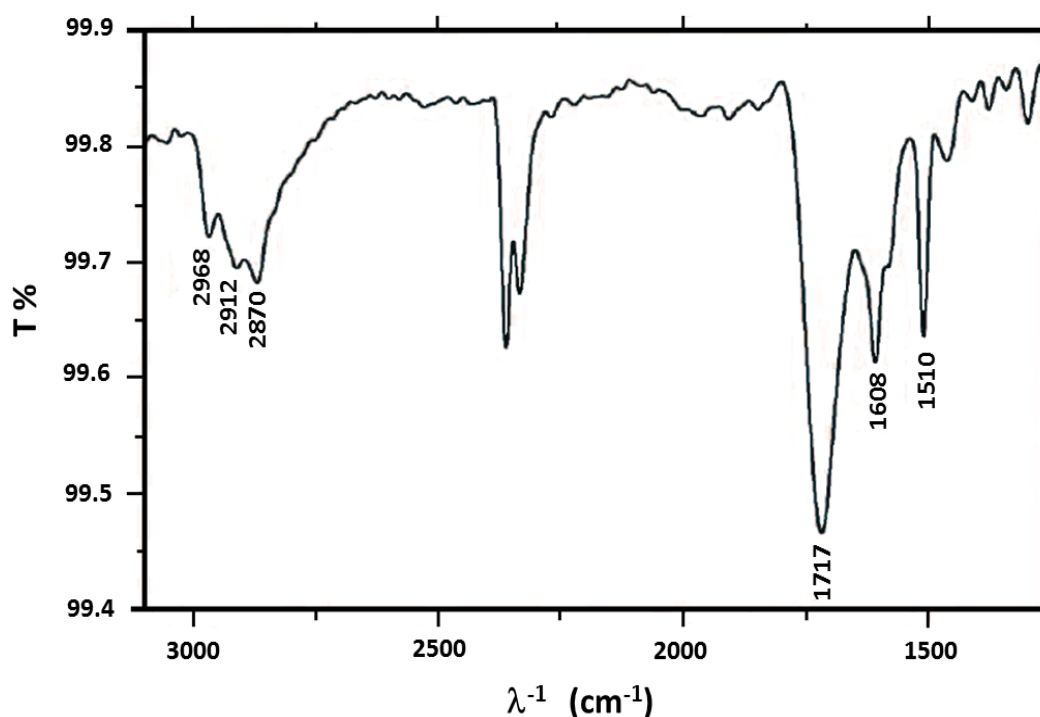


Figura 66. Espectro infrarrojo de una muestra SWCNT oxidado. Donde La señal más destacable en 1717 cm^{-1} correspondiente absorción de tensión proveniente del grupo del grupo carbonilo (C=O). Los ácidos carboxílicos muestran una absorción de O-H ancha, característica, desde aproximadamente

2500 hasta 3500 cm^{-1} , esta amplia absorción da a toda la región de tensión C-H una apariencia ancha, con picos de absorción C-H más agudas. La absorción de C=C aromático a 1608 cm^{-1} indica que el ácido puede estar conjugado con un anillo aromático. Las muestras se prepararon en pastillas de KBr.

Los resultados obtenidos nos permiten ver que los nanotubos de carbono de monocapa oxidados tienen grupos carboxílicos (-COOH).

8.2.5 Análisis Raman de los SWCNTs oxidados.

Para verificar la formación de la hibridación sp^3 en los SWCNTs oxidados, se realizó el análisis de espectroscopía Raman. El análisis muestra una mayor intensidad en la banda D (1380 cm^{-1}) que es atribuida a la creación de defectos en las paredes gráficas del nanotubo (ver figura 67) presentando una hibridación sp^3 .

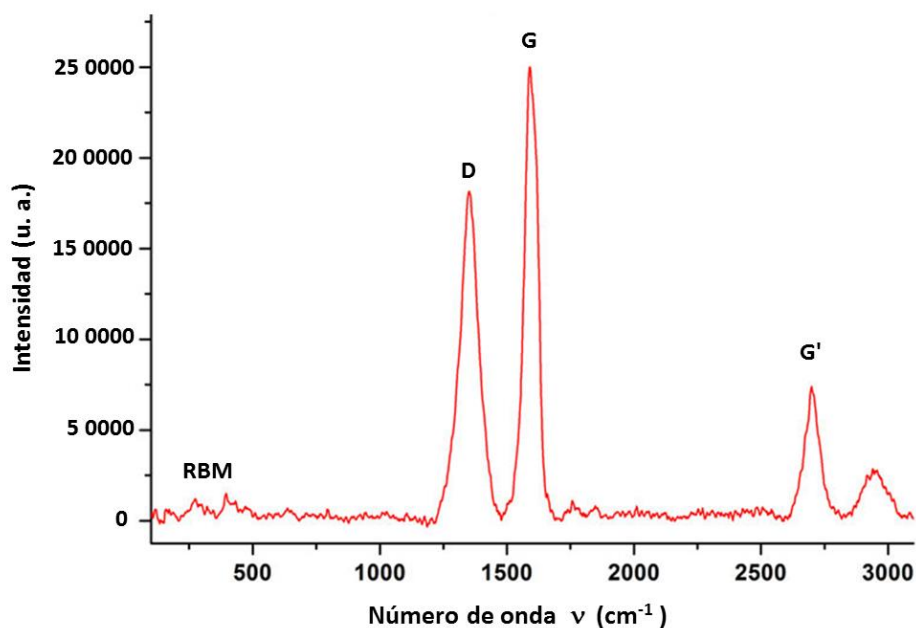


Figura 67. Espectros Raman de los SWCNTs oxidados.

Los grados relativos de oxidación, o las proporciones de I_D/I_G , se determinan dividiendo la intensidad de la banda D por la intensidad del modo tangencial perteneciente a la banda-G en 1590 cm^{-1} . Los cuales se analizan en el espectro (figura 68), mostrando un aumento relativo en la proporción (I_D/I_G) con respecto a la muestra inicial.

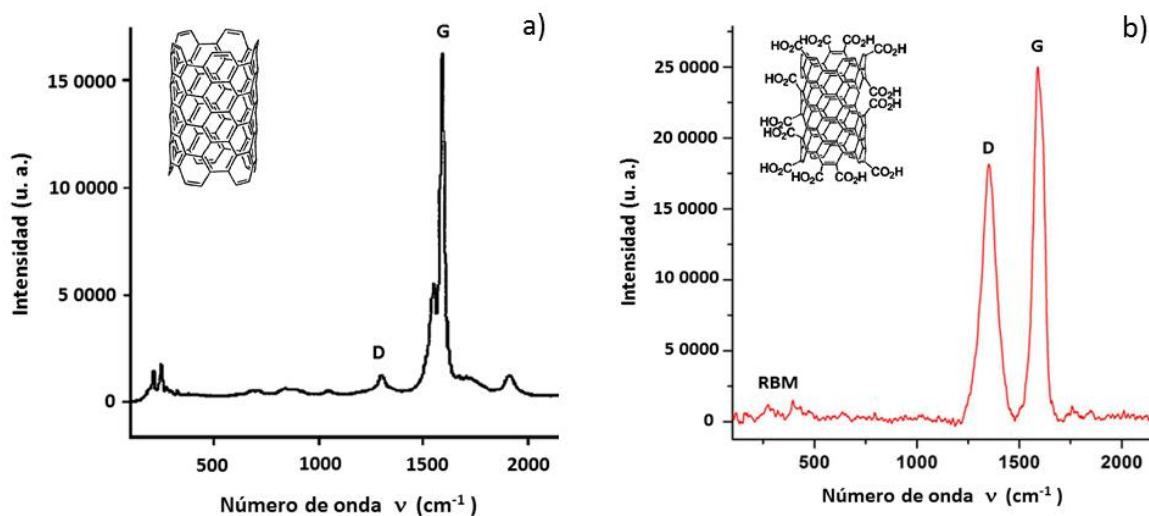


Figura 68. Análisis de las proporciones de I_D/I_G tanto de los SWCNTs iniciales 67a y los SWCNTs oxidados 67b, donde se determinan dividiendo la intensidad de la banda D en 1380 cm^{-1} por la intensidad del modo tangencial perteneciente a la banda G en 1590 cm^{-1} . Mostrando un aumento relativo en la proporción (I_D/I_G) con respecto a la muestra inicial debido a la creación de defectos en las paredes gráficas del nanotubo.

Cabe señalar que Raman no es una herramienta cuantitativa para determinar con precisión la cantidad de grupos funcionales presentes en los SWCNTs. Se utiliza simplemente para comparaciones cualitativas entre las muestras originales, oxidadas y funcionalizadas.

8.2.6 Análisis termogravimétrico en los SWCNTs oxidados.

Para asegurar la formación de los grupos carboxílicos fue hecho el análisis termogravimétrico de los SWCNT oxidados. Este análisis nos permite estudiar el comportamiento oxidativo de los SWCNTs.

El termograma se presenta en la figura 69, donde se puede observar un perfil TGA con una pérdida de peso total del 96.34 %. Además, la pérdida de peso exotérmica comienza a temperaturas muy bajas, siendo significativa la pérdida de peso del 15.54%, que tiene lugar desde temperatura ambiente hasta 590 °C. Este perfil es indicativo de presencia de un número considerable de defectos. Particularmente los grupos ácido carboxílico los cuales se descomponen a temperaturas inferiores a 590 °C. Por esta razón, podemos asegurarnos que los nanotubos oxidados tienen grupos carboxílicos y pueden ser utilizados en los siguientes experimentos.

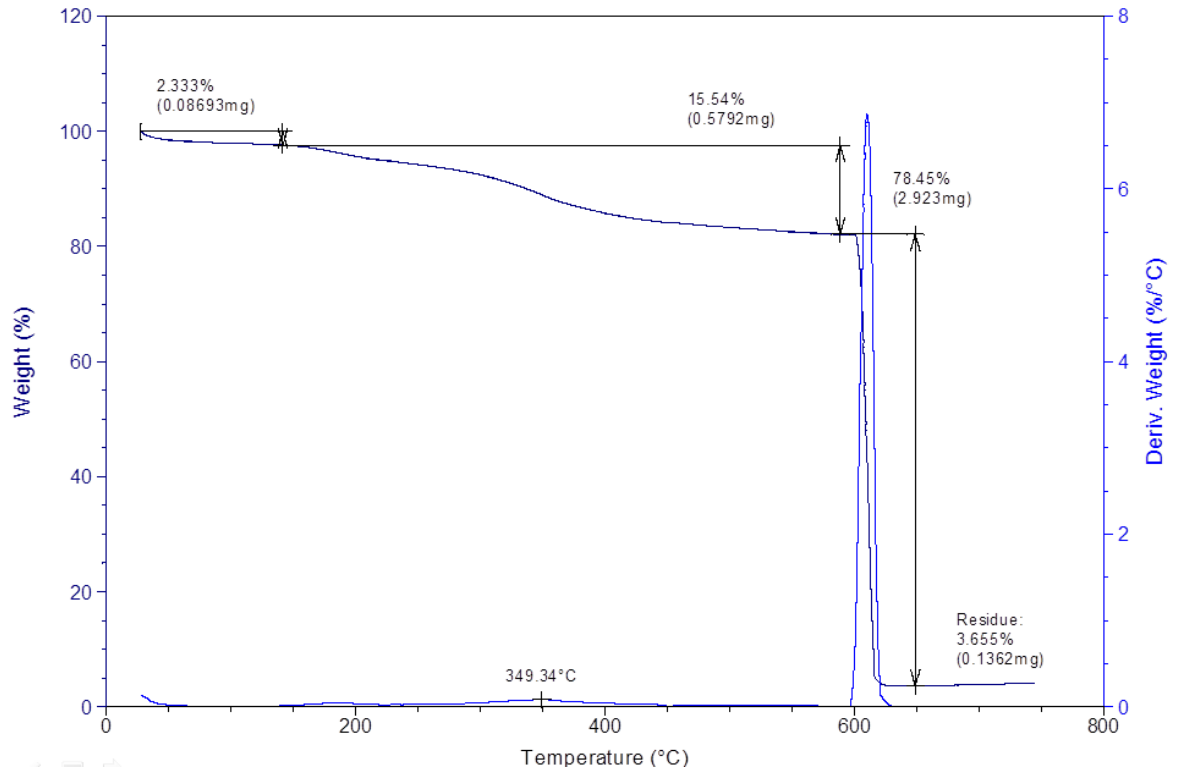


Figura 69. Análisis termogravimétrico registrado para los SWCNTs oxidados. Cantidad de la muestra inicial 3.72 mg, rampa de temperatura 10 °C/min, atmósfera N₂ y O₂ a 50 mL/min.

8.3 Resultados y análisis de los SWCNTs los cuales fueron funcionalizados en medio ácido.

8.3.1 Resultados teóricos de los SWCNTs funcionalizados en medio ácido.

Como se mencionó en la sección 6.1.1 mediante el proceso de oxidación de los SWCNTs por el ácido sulfúrico fumante, fue observado el acortamiento en los nanotubos de carbono y la generación de grupos carboxílicos (-COOH) en las paredes y puntas. Estos grupos carboxílicos se pueden emplear para funcionalizar los nanotubos de carbono con las sales de arildiazonio generadas a través de las anilinas.

Para asegurar el resultado de la producción de los SWCNTs funcionalizados en la tabla 10 se muestran los productos teóricos de la funcionalización de SWCNTs con sales de arildiazonio en medio ácido. Los cálculos teóricos se basan en la reacción molar del 3% ,5% y el 10% del SWCNT, es decir que solamente estos porcentajes molares llegan a funcionalizarse con las sales del aril diazonio.

Estos se calculan en base a la ecuación 5.

$$SWNT \text{ Funcionalizado} = SWNT - COOH \left[1 + \frac{(\% \text{ funcionalización})(P.M. \text{ anilina})}{(100)(P.M. \text{ carbon})} \right]$$

Ecuación 5

Dónde:

SWCNT Funcionalizado: Producto teórico en mg. de la funcionalización de SWCNTs.

SWCNT-COOH: Cantidad inicial de SWCNTs oxidados (los SWCNTs perdieron el 17.6% de masa por el proceso de oxidación)

% de funcionalización: Porcentaje molar del SWCNT funcionalizado.

P.M. anilina: Peso molecular de la anilina.

P.M. carbón: Peso molecular del carbón.

Tabla 10. Productos teóricos de la funcionalización de SWCNTs con sales de arildiazonio en medio ácido. Donde los cálculos teóricos se basan en la reacción molar del 3% ,5% y el 10% del SWCNT.

Experimento	Anilina	Cantidad de SWCNTs oxidados	Cantidad teórica del 3% de la funcionalización	Cantidad teórica del 5% de la funcionalización	Cantidad teórica del 10% de la funcionalización
SWCNT-A1	4-Anisidina	41.53 mg	54.32 mg	62.84 mg	84.15 mg
SWCNT-A2	ácido 4-aminobenzoico	41.53 mg	60.34 mg	72.88 mg	104.22 mg
SWCNT-A3	1,3 dimetil, 5 aminobenceno - 1,3 -dicarboxilato	41.53 mg	63.25 mg	77.73 mg	113.93 mg
SWCNT-A4	4-Aminopiridina	41.53 mg	51.30 mg	57.81 mg	74.10 mg
SWCNT-A5	2- Aminotiazol	41.53 mg	51.93 mg	58.86 mg	76.19 mg
SWCNT-A6	4- Sulfanilamida	41.53 mg	59.41 mg	71.33 mg	101.12 mg

8.3.2 Resultados experimentales de la funcionalización de los SWCNTs con sales de aril diazonio los cuales fueron sintetizados en medio ácido.

Los resultados de la síntesis de los 6 tipos SWCNTs funcionalizados en medio ácido, cual esta descrito anteriormente (sección 7.1) se presentan en la tabla 11. Se elaboraron 5 pruebas por cada experimento. Con la reproductividad del método de síntesis se obtuvo un promedio, el cual se basara para obtener el rendimiento final.

Tabla 11. Resultados experimentales de la funcionalización de los SWCNTs con sales de aril diazonio los cuales fueron sintetizados en medio ácido.

EXPERIMENTO	ANILINA	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	MUESTRA 5	PROMEDIO FINAL
SWNT-A1	4-Anisidina	57 mg	61 mg	64 mg	59 mg	55 mg	59.0 mg
SWNT-A2	ácido 4-aminobenzoico	67 mg	70 mg	73 mg	86 mg	68 mg	72.7 mg
SWNT-A3	1,3 dimetil, 5 aminobenceno - 1,3 -dicarboxilato	73 mg	117 mg	80 mg	85 mg	84 mg	87.7 mg
SWNT-A4	4-Aminopiridina	59 mg	56 mg	64 mg	58 mg	60 mg	59.4 mg
SWNT-A5	2- Aminotiazol	69 mg	61 mg	55 mg	53 mg	57 mg	59.0 mg
SWNT-A6	4- Sulfanilamida	56 mg	64 mg	59 mg	65 mg	61 mg	61.0 mg

En la figura 70 se muestra el estudio del rendimiento de los SWCNTs funcionalizados en medio ácido, estos se comparan con las cantidades teóricas de los nanotubos calculadas en base al 17.6% de pérdida de masa por el proceso de oxidación (Tabla 10).

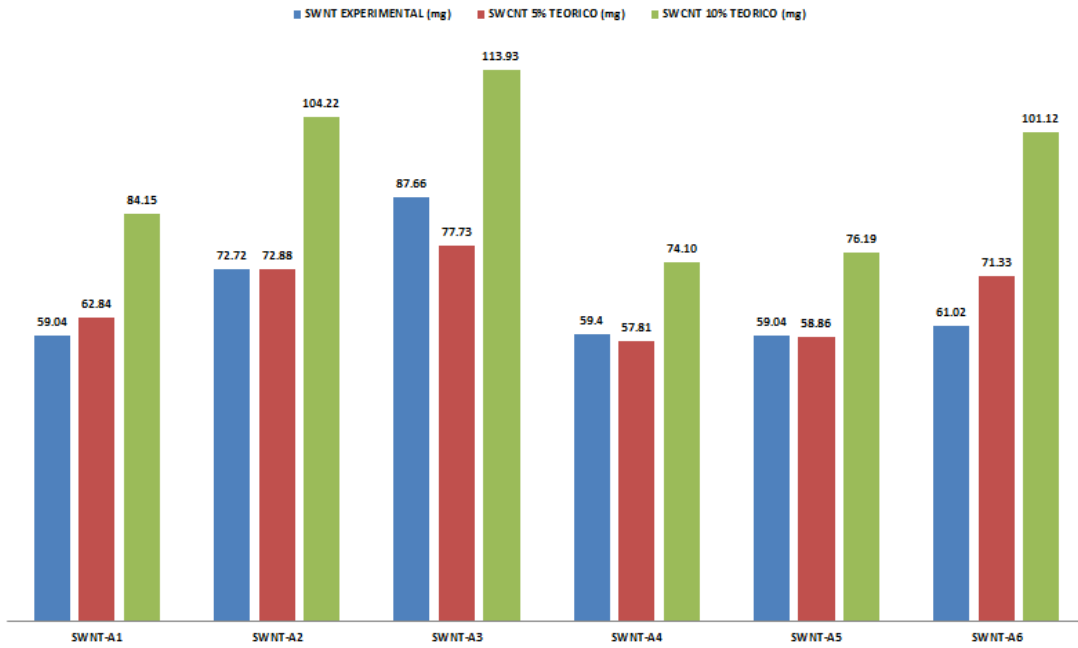


Figura 70. Rendimiento de los SWCNTs funcionalizados los cuales fueron sintetizados en medio ácido.

En base a los pesos reportados en las tablas anteriores podemos observar en la figura 71 el porcentaje de funcionalización para cada experimento.

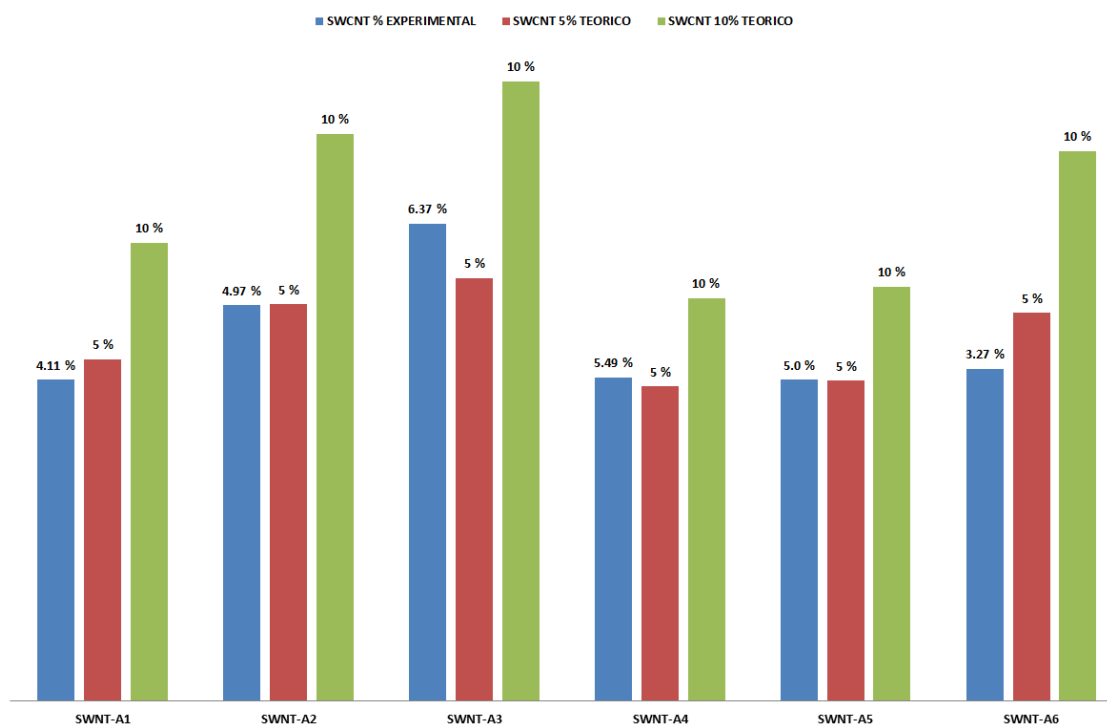


Figura 71. Porcentaje de funcionalización de los SWCNTs con sales de arildiazonio los cuales fueron sintetizados en medio ácido.

Este porcentaje está dentro del rango previamente descrito, en la funcionalización de nanotubos de carbono a través de grupos carboxílicos. [210] [211].

8.3.3 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (4-Anisidina) sintetizada en medio ácido (Figura 72). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

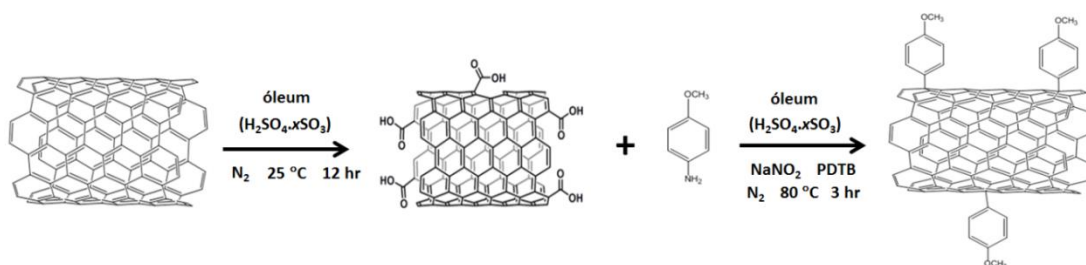


Figura 72. Funcionalización del SWCNT con 4-anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.

7.3.3.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización SWCNT con 4-Anisidina sintetizada en medio ácido.

Como se puede observar en la Figura 73 el microscopio electrónico de barrido se utilizó para conocer la morfología de los SWCNTs funcionalizados y el análisis elemental hecho por un analizador de energía dispersiva de rayos X acoplado al microscopio (SEM-EDX) (Figura 74) mostrando que la muestra solamente contiene átomos de carbono y de oxígeno.

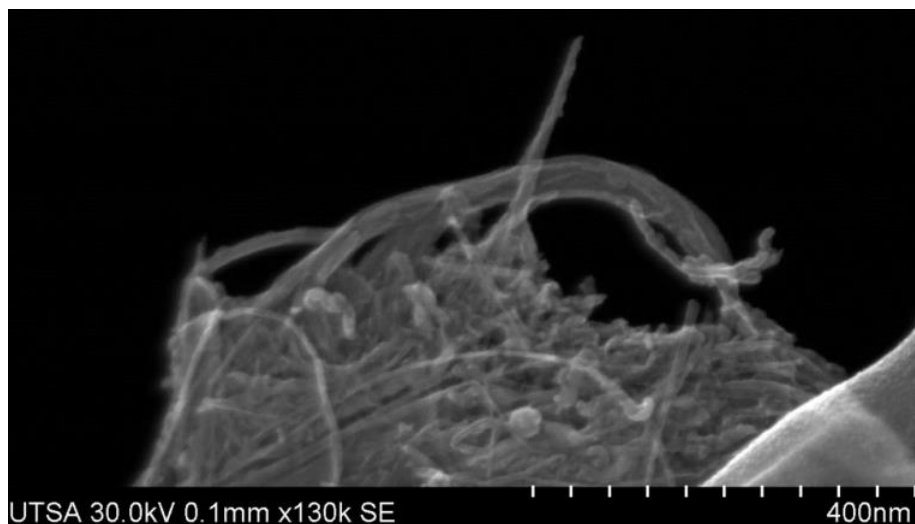


Figura 73. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.

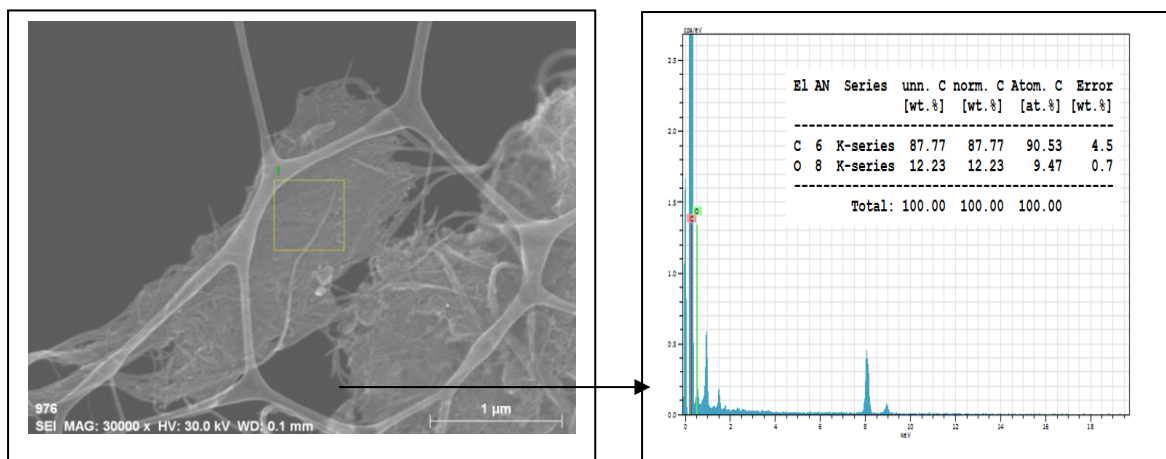


Figura 74. Análisis elemental (SEM-EDX) de la muestra SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.

El aspecto que presentan las muestras funcionalizadas del SWCNT-A1, desde una perspectiva más global, se observan en el TEM, como un conjunto de estructuras rectilíneas que se entrecruzan formando un enrejado irregular (Figura

75). Estas microfotografías han sido utilizadas también como prueba evidente de la ausencia de partículas de carbono amorfo.

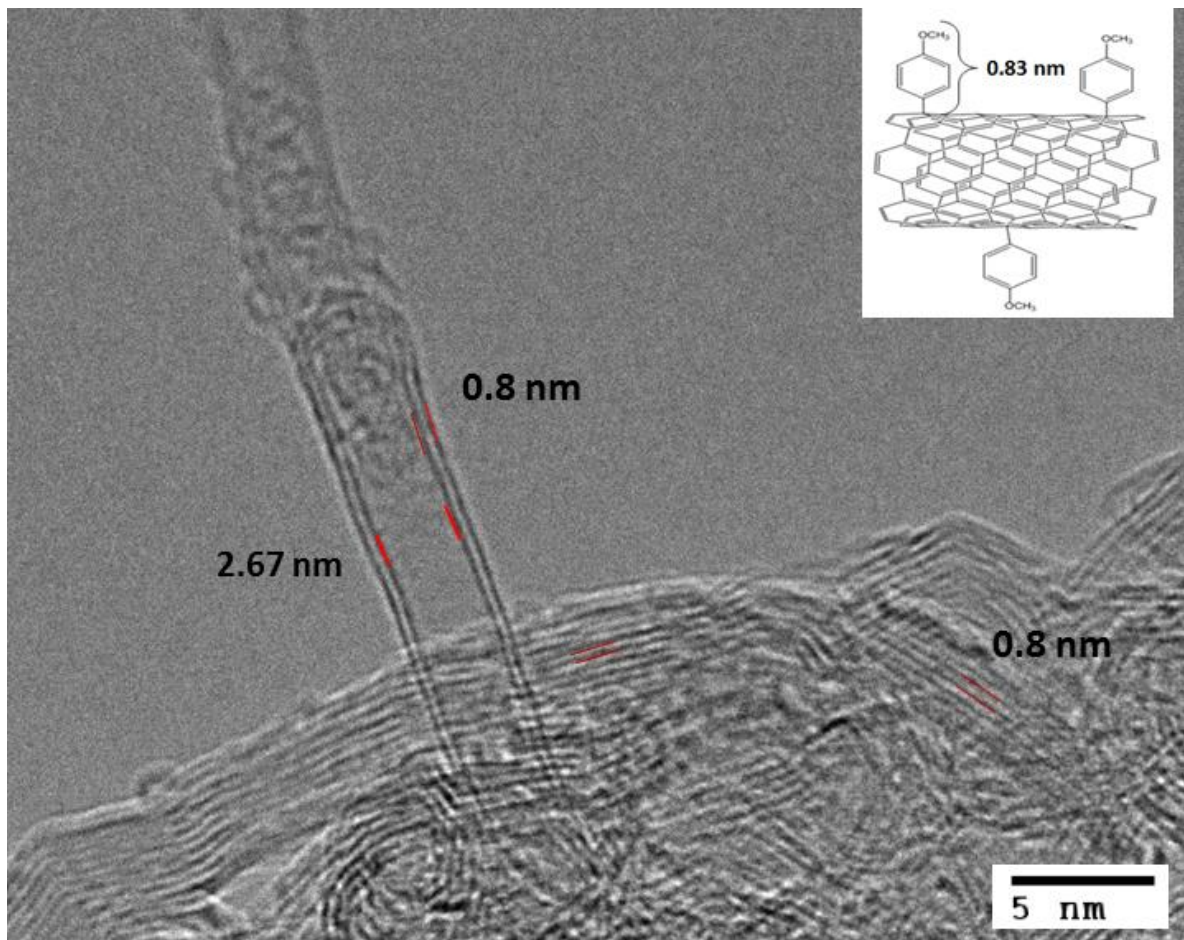


Figura 75. Imagen TEM de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1). Sintetizada en medio ácido.

A parte como se permite ver en la imagen existe una separación entre nanotubos de carbono. Esta separación entre los nanotubos de carbono está provocada por la funcionalización. Fue calculada la medición del grupo funcional (0.83 nm).

Como este grupo funcional está anclado a las paredes de los nanotubo de carbono, podemos conocer tentativamente la separación entre grupos funcionales. Para este caso tenemos:

$$0.8\text{nm} \times 2 = 1.6 \text{ nm} - \text{ distancia de dos grupos funcionales}$$

$$2.67\text{nm} - 1.6\text{nm} = 1.07\text{nm} - \text{ separación entre grupos funcionales}$$

Como permite ver la figura 76 estos datos concuerdan bien con los cálculos anteriormente mencionados. En algunos lugares la distancia entre los nanotubos de carbono esta:

a) 0.75 nm

b) 1.50 nm

c) 2.75 nm

d) 3.13 nm

Por esta razón podemos predecir: que en el caso a) tenemos solamente un grupo funcional; en el caso b) dos grupos funcionales sin separación entre ellos; en el caso c) dos grupos funcionales con la separación entre ellos de 1.15 nm; en el caso d) dos grupos funcionales con la separación entre ellos de 1.53 nm.

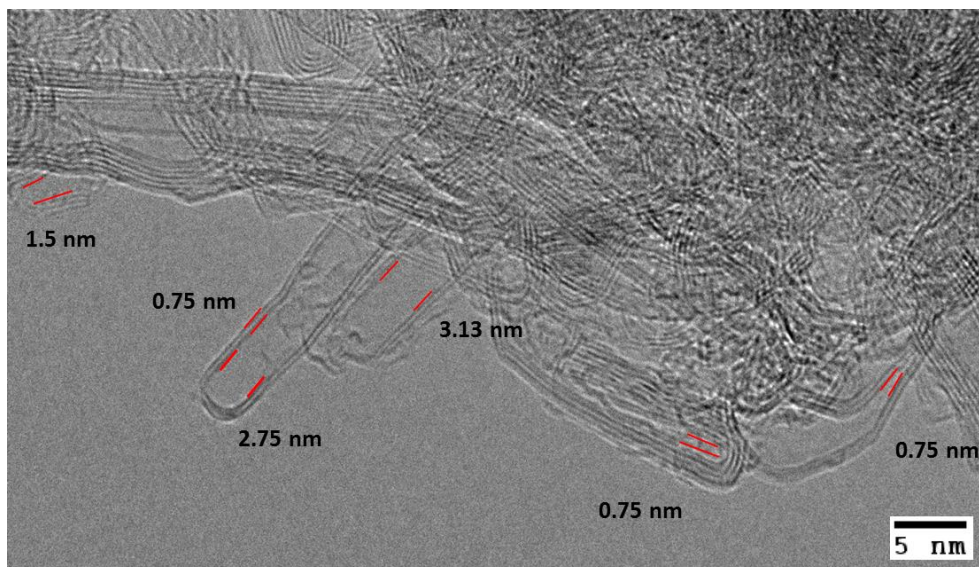


Figura 76. Imagen TEM de la funcionalización del SWCNT con 4-anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.

8.3.3.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina sintetizada en medio ácido.

Una de las pruebas más convincentes, que evidencia el éxito de la preparación del material (SWCNT con 4-Anisidina) es el análisis Raman, donde se puede observar en la figura 76b. En la cual se presentan las bandas características de los SWCNTs, como es el caso de la banda de vibración radial (RBM) que aparece alrededor de 120 cm^{-1} y que es específica para los nanotubos de pared única.

Por otra parte, comparando el espectro Raman de la muestra del SWCNT inicial (figura 76a) y el del derivado 4-Anisidina (figura 76b). Se observa el incremento relativo de la banda-D ($1300 \text{ a } 1400 \text{ cm}^{-1}$). Esta banda se toma

generalmente como un indicador de que se realizó la funcionalización covalente [212]. Por lo general, un aumento en la intensidad de la banda-D (1500-1700 cm^{-1}), se observa después de una unión covalente a la superficie del SWCNT.

Como puede observarse en la figura 77, la proporción (I_D/I_G) de la funcionalización con 4-anisidina tiene un aumento que la de la SWCNT inicial.

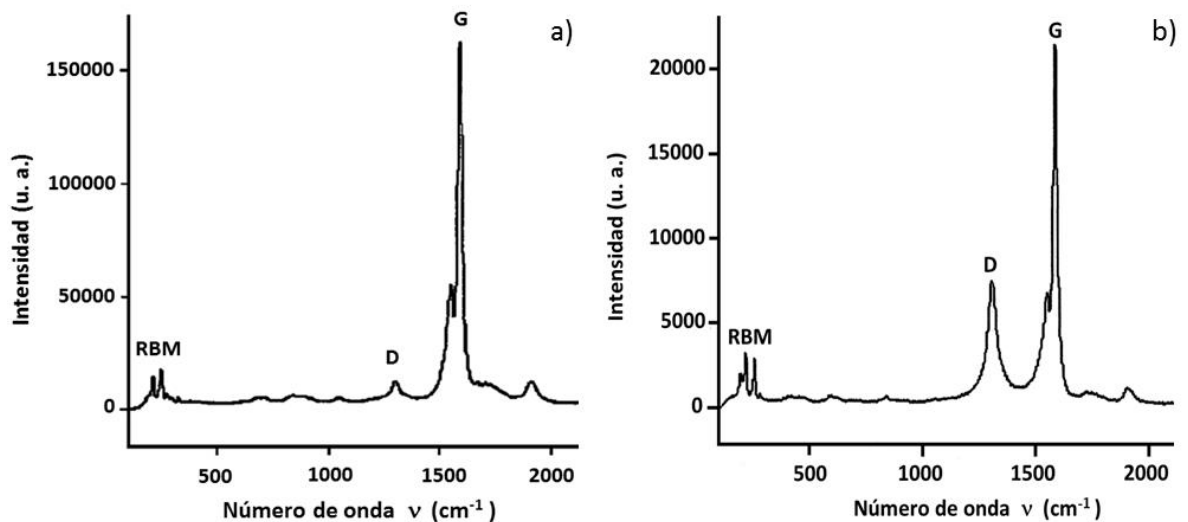


Figura 77. Análisis de los espectros Raman de la muestra inicial SWCNT (a) y la muestra SWCNT con 4-anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido (b). Demostrando las tres bandas características D, G y RBM. Al compararlo con los nanotubos de carbono sin modificar es compatible con la conservación de la estructura del nanotubo y con un grado de funcionalización.

8.3.3.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.

Los resultados de la dispersión de la muestra SWCNT-A1 después del procedimiento descrito en la sección 7.3 se muestra en la figura 78, donde la

muestra se dispersó de manera satisfactoria en acetona (75 mg/L), agua (79 mg/L), DMF (95 mg/L), etanol (93 mg/L) y tolueno (88 mg/L) y etilenglicol (90 mg/L). Proporcionaron una estabilidad coloidal por 5 días.

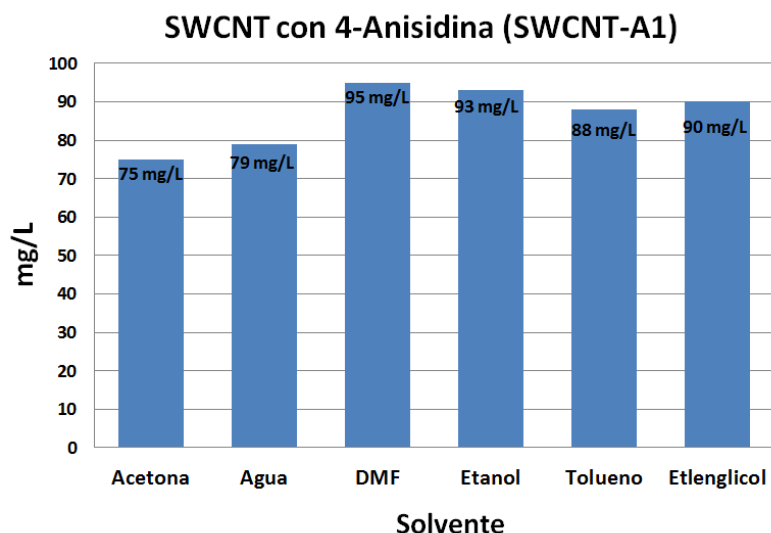


Figura 78. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.

La figura 79 muestra la dispersión de la muestra SWCNT-A1 en agua, se observa que se estabiliza completamente manteniéndose sin cambios durante 12 horas de reposo. Esta modificación es consecuencia directa en los cambios de los SWCNTs funcionalizados en agua.

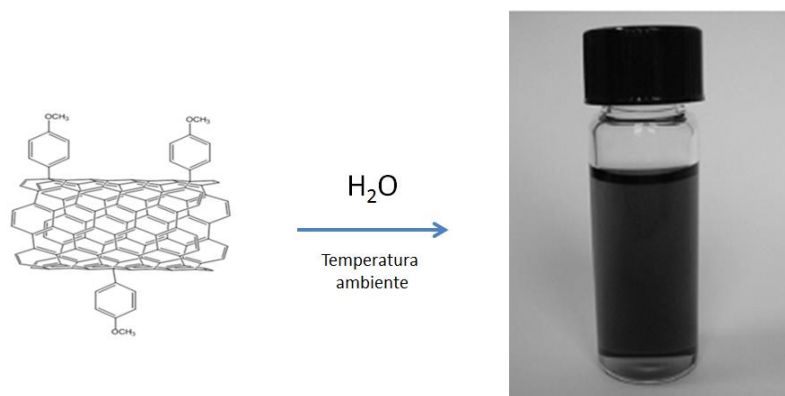


Figura 79. Pruebas de dispersión en agua de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-A1) sintetizada en medio ácido.

8.3.4 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizada en medio ácido.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (ácido 4-aminobenzoico) sintetizada en medio ácido (ver figura 80). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

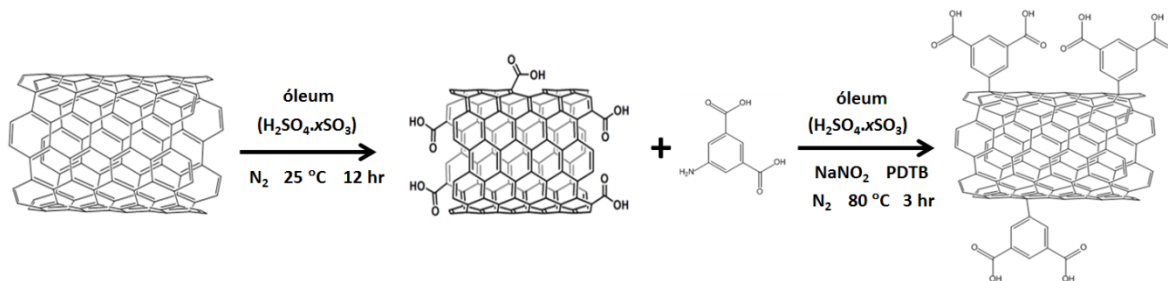


Figura 80. Funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizado en medio ácido (SWCNT-A2).

8.3.4.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en medio ácido.

La naturaleza nanoestructurada de los SWCNTs con ácido 4-aminobenzoico se puede observar en las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 81 muestra que los materiales están formados por entidades discretas de tamaño nanométrico donde se puede observar la coexistencia de SWCNTs agrupados denominado "honeycomb".

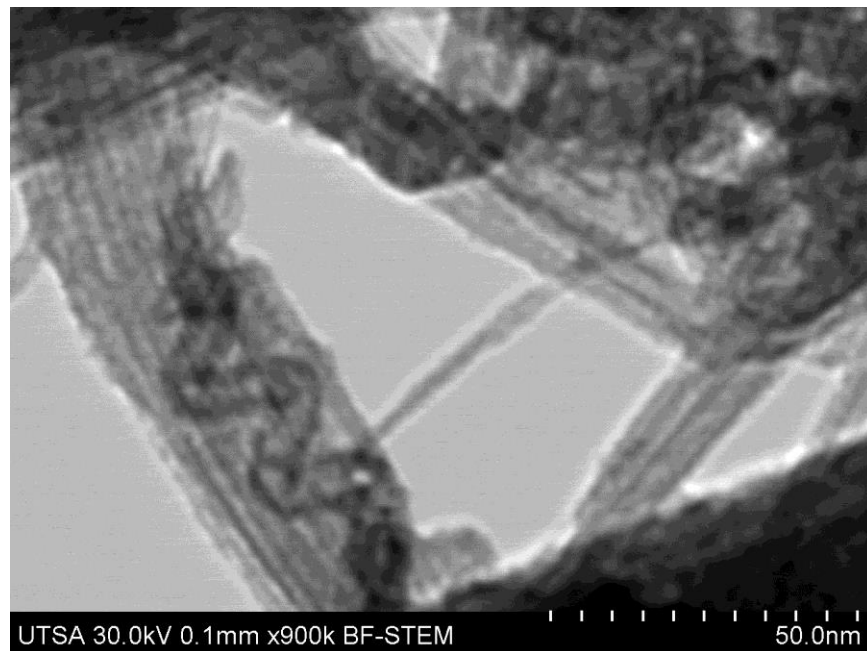
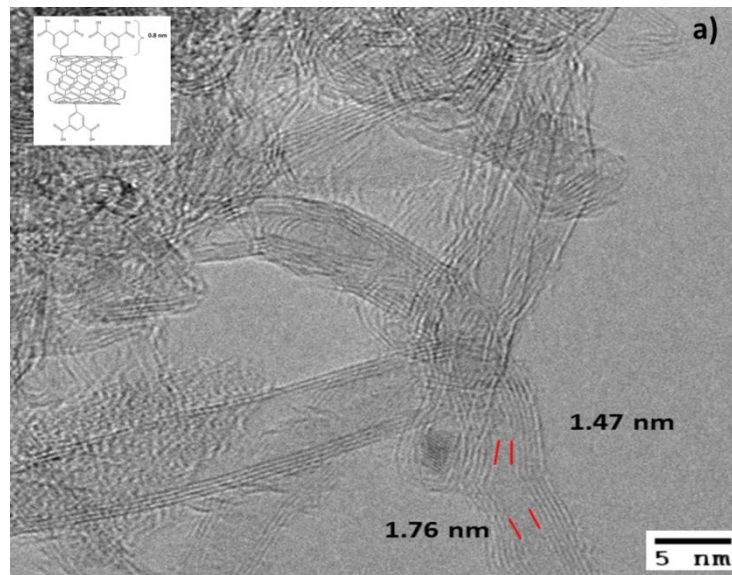


Figura 81. Micrografías SEM de una región de la muestra SWCNT funcionalizada con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizado en medio ácido, donde se observa la coexistencia de SWCNTs agrupados denominado "honeycomb".

La observación por TEM de la muestra del SWCNT con el ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2), nos permitió conocer la textura superficial y los arreglos estructurales a escala manométrica (figura 82). El material se encuentra agregado en bloques debido a que están unidos por fuerzas de electrostáticas.

En la imagen 82a se muestra una separación entre los nanotubos de carbono de 1.47 y 1.76 nm. Está es provocada por funcionalización de los nanotubos de carbono cuyos grupos funcionales ancladas a las paredes de los nanotubos es de 0.8 nm.



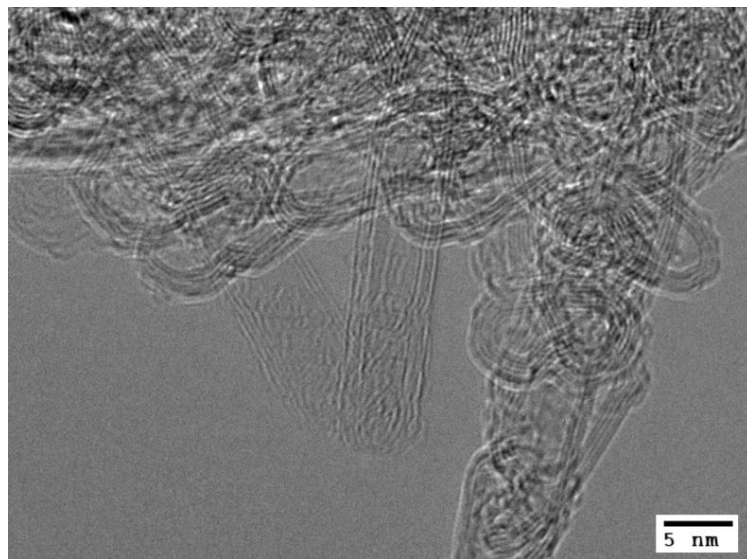


Figura 82. Imagen TEM de un agregado en grandes bloques de nanotubos de la muestra SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) los diámetros de la gran cantidad de nanotubos que lo forman son de 0.75 nm en promedio. La imagen mostró la presencia de nanotubos individuales con una superficie áspera, que se ha atribuido a los radicales unidos a las paredes de los nanotubos.

8.3.4.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-Aminobenzoico sintetizada en medio ácido.

Las muestras obtenidas fueron analizadas por medio de microscopía de Raman. Los resultados de análisis de los espectros de Raman de los nanotubos de carbono simples en la figura 83a y funcionalizados (SWCNT con ácido 4-aminobenzoico) figura 83b las cuales nos permite detectar las diferencias.

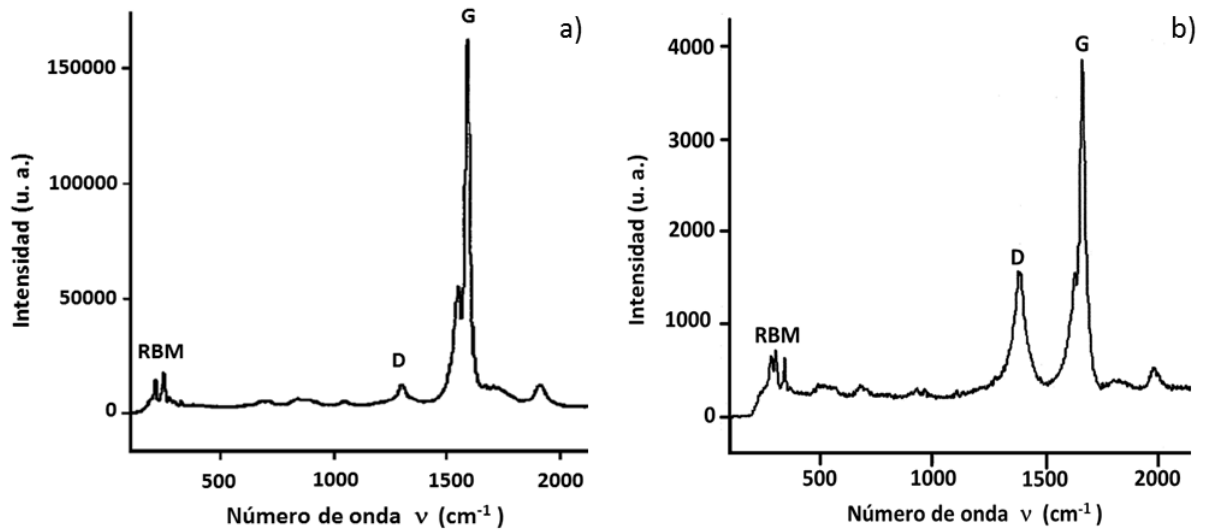


Figura 83. Espectros Raman de SWCNT simples (a) y SWCNT con ácido 4-aminobenzoico la cual fue sintetizada en medio ácido (b).

Los diferentes espectros Raman indican cambios en la estructura tubular de los SWCNTs. La señal que aparece a 180 cm⁻¹, corresponde al modo de respiración radial (RBM), se observa en ambos espectros, lo que indica que la morfología de los nanotubos han sobrevivido al tratamiento químico, hecho que también se ha confirmado observando las imágenes obtenidas mediante microscopía TEM mostradas en la figura 64.

Los tratamientos químicos usados tanto para el proceso de oxidación y funcionalización producen en las muestras una disminución de intensidad con respecto a los SWCNTs de partida y un aumento relativo en la proporción (I_D/I_G) que corresponde a la banda D centrada en 1380 cm⁻¹ con respecto al modo de vibración tangencial de la banda G centrado en 1605 cm⁻¹. Este aumento en la intensidad de la banda a 1380 cm⁻¹ se ha observado con frecuencia tras la funcionalización de SWCNTs y se ha atribuido a la creación de defectos en las paredes gráficas del nanotubo [213] [214]. Por lo tanto la intercalación de una

especie dadora o aceptadora puede, en general, inducir la disminución o el aumento, respectivamente, de las constantes de fuerza, con el consecuente movimiento de las señales del espectro [215] [216] [217].

Finalmente, cabe destacar que no se observa ninguna señal en el espectro Raman de las moléculas orgánicas bencénicas ancladas a los nanotubos, que en este caso corresponden al ácido 4-aminobenzoico para la muestra SWCNT-A2. Este hecho puede explicarse considerando el bajo contenido de derivados de anilinas en la muestra, por lo que la señal dominante en el espectro Raman es la correspondiente al SWCNT.

8.3.4.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con ácido 4 aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizada en medio ácido.

La figura 84 nos muestra los resultados de pruebas de dispersión de la muestra SWCNT-A2 después de las 12 horas de reposo, donde las pruebas con mayor estabilidad se presentan en las soluciones con DMF (85 mg/L) y etilenglicol (80 mg/L). Mientras que las soluciones en acetona (20 mg/L), agua (10 mg/L), etanol (35 mg/L) y tolueno (15 mg/L) mostraron sedimentos 30 minutos después que se pusieron en reposo.

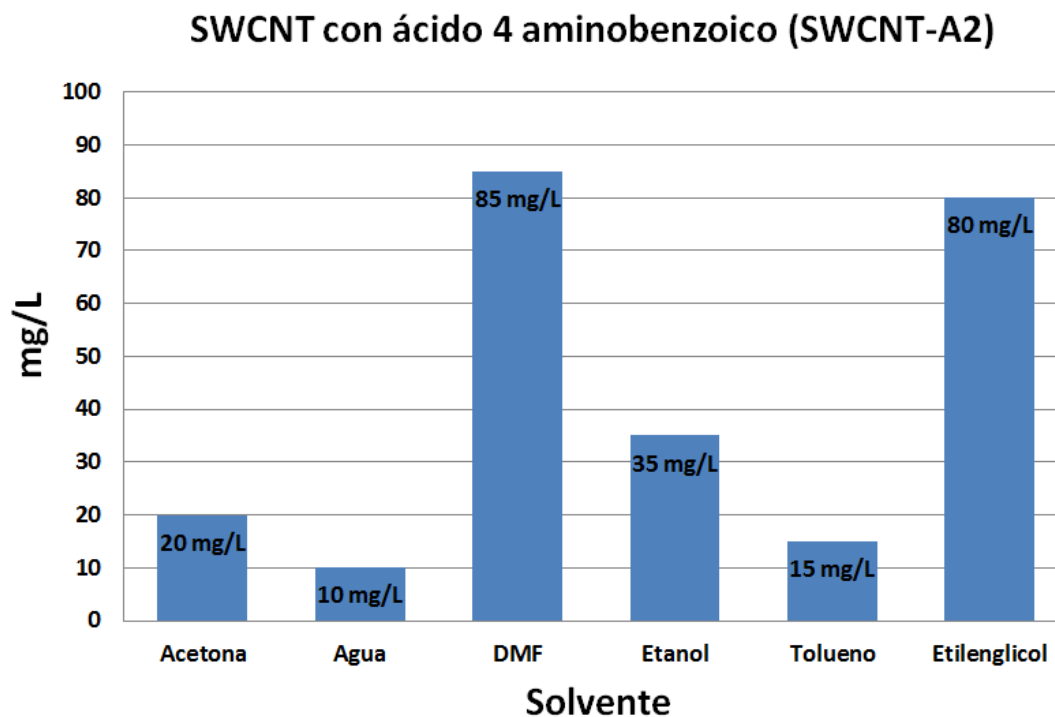


Figura 84. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizada en medio ácido.

La figura 85 muestra la estabilidad coloidal de la muestra SWCNT-A2 en acetona (figura 85a) se observa que una fracción de la muestra tiende a precipitar y flotar en la superficie antes de las 12 horas de reposo, mientras que en DMF se estabilizan completamente manteniéndose sin cambios durante 5 días (figura 85b). Estas modificaciones son la consecuencia directa de los cambios en la afinidad de los SWCNTs funcionalizados en DMF.

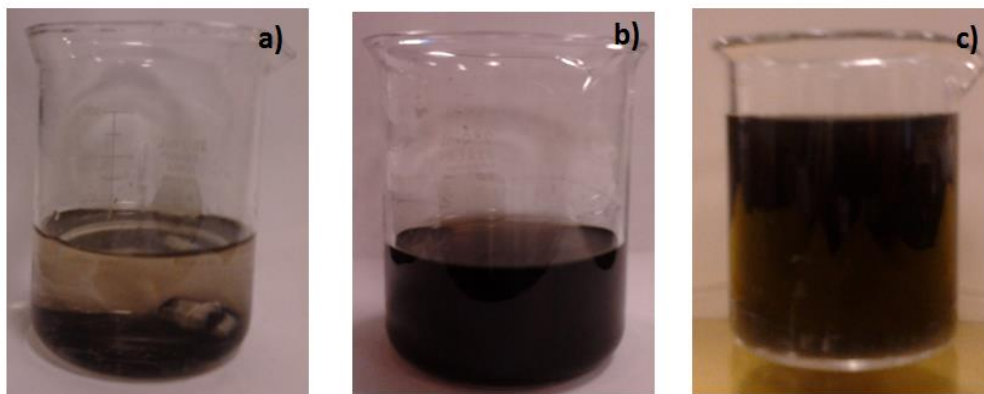


Figura 85. Pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-A2) sintetizada en medio ácido en a) etanol, b) DMF y c) etilenglicol. Después de 12 horas de reposo.

8.3.5 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno) sintetizada en medio ácido (ver figura 86). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

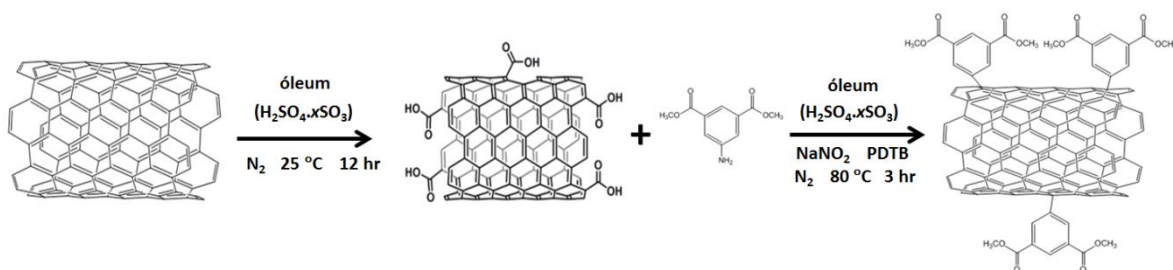


Figura 86. Funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido.

5.3.5.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido

En las imágenes de SEM de los SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno (SWCNT-A3) aparecen estructuras cilíndricas alargadas y rectas (figura 87). La proporción de estos cilindros aumenta con la carga de los SWCNTs.

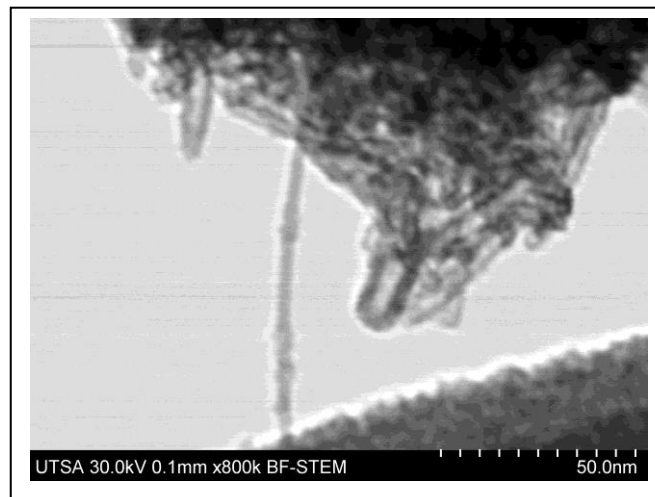


Figura 87. Micrografía SEM de mayor magnificación de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido, donde se observa sus características morfológicas propias.

El análisis por (SEM-EDX) se utilizó para conocer el análisis elemental de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno, mostrado en la figura 88. Donde se determina la cantidad de oxígeno (8.23%), que da idea de la presencia de grupos funcionales superficiales. Las cantidades de carbón muestran un 91.77 % de la muestra

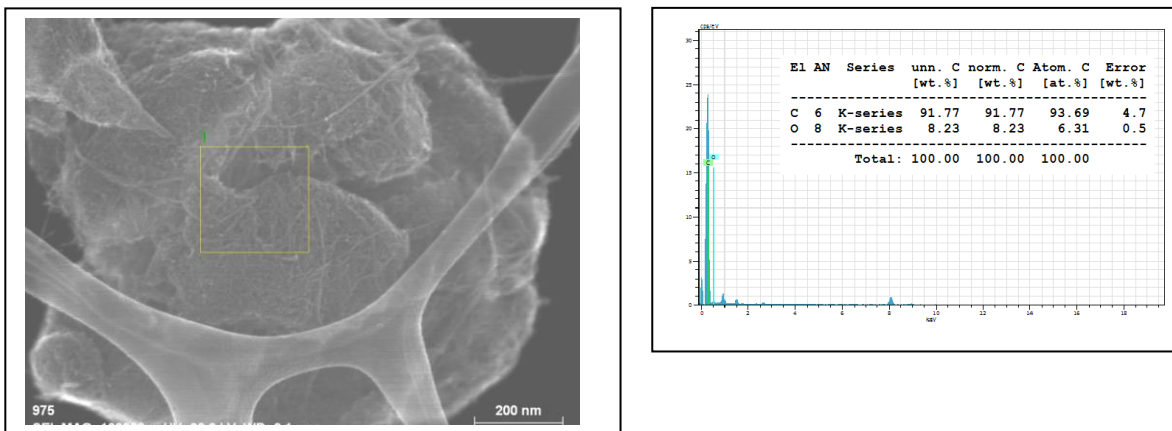


Figura 88. Análisis elemental de la muestra SWCNT con grupo funcional 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido.

Las nanoestructuras de la muestra del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno fueron analizadas desde el punto de vista morfológico mediante TEM. Se puede observar cómo los nanotubos se presentan en forma de haces entrelazados en una configuración típica conocido como *spaghetti-like* (figura 89). La imagen mostró la presencia de nanotubos individuales con una superficie áspera, que se ha atribuido a los radicales unidos a las paredes de los nanotubos.

Como ya se ha visto en los resultados de análisis elemental la gran cantidad de carbón, hace que las estructuras de los nanotubos mostradas en la figura 89, no sean visibles las moléculas orgánicas ancladas, pero por la separación de las capas de 0.67 nm es posible identificar que se pierden las fuerzas electrostáticas y aparecen una cantidad de separación entre los nanotubos. Esta separación entre los nanotubos de carbono está provocada por la funcionalización de los

nanotubos de carbono donde el 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno anclado a la pared de los SWCNT tienen una medida de 0.6 nm.

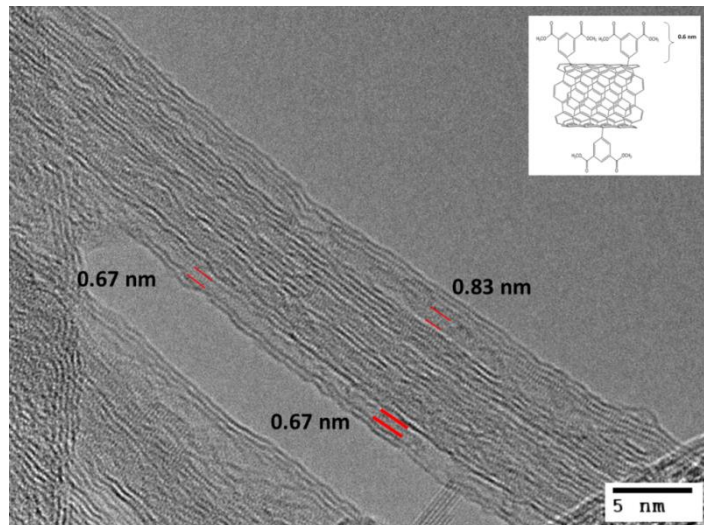


Figura 89. Imagen de TEM de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido.

La figura 90a presenta morfologías similares a las muestras de partida de los SWCNTs (figura 90b). Se observa un número muy elevado de nanotubos agregados en haces relativamente estrechos entre 10 nm de diámetro.

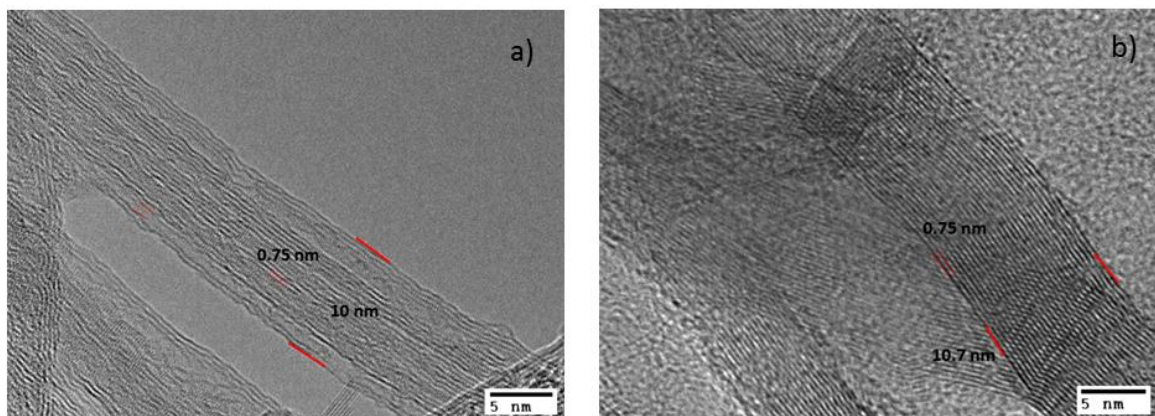


Figura 90. Imagen de TEM de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno sintetizada en medio ácido con diámetros del orden de 10 nm (a). SWCNTs de partida donde se observa haces de 10.7 nm (b).

8.3.5.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno sintetizada en medio ácido.

A continuación se presentarán en la figura 91 los espectros Raman de nanotubos de carbón de materia prima y funcionalizados (SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno).

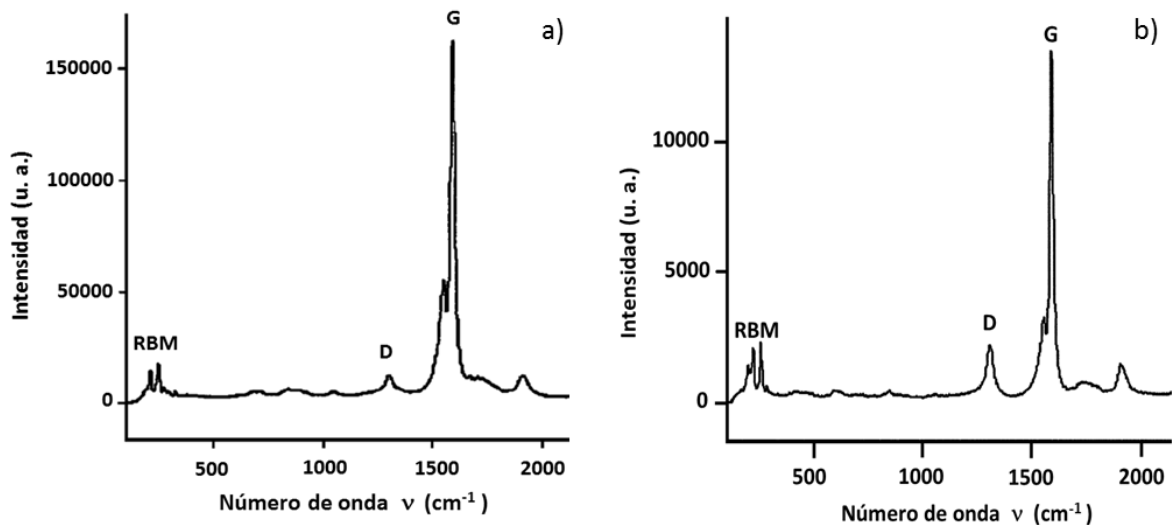


Figura 91. Espectros Raman de los SWCNTs de materia prima (a); SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno cual fue sintetizado en medio ácido (b).

Los diferentes espectros Raman indican cambios en la estructura tubular de los SWCNTs. La señal que aparece a 180 cm⁻¹, corresponde al modo de respiración radial (RBM), se observa en los dos espectros, lo que indica que la morfología de los nanotubos ha sobrevivido al tratamiento químico.

Los tratamientos químicos usados tanto para oxidar y funcionalizar los SWCNT producen una disminución de intensidad con respecto a la muestra inicial y un aumento relativo en la proporción (I_D/I_G) que corresponde a la banda D centrada en 1380 cm^{-1} con respecto al modo de vibración tangencial de la banda G centrado en 1605 cm^{-1} . Este aumento en la intensidad de la banda a 1380 cm^{-1} se ha observado con frecuencia tras la funcionalización de SWCNTs y se ha atribuido a la creación de defectos en las paredes grafénicas del nanotubo.

Finalmente, cabe destacar que no se observa ninguna señal en el espectro Raman de las moléculas orgánicas bencénicas ancladas a los nanotubos, que en este caso corresponden al 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno. Este hecho puede explicarse considerando el bajo contenido de derivados de anilinas en la muestra, por lo que la señal dominante en el espectro Raman es la correspondiente al SWCNT

8.3.5.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido.

Las pruebas de dispersión de la muestra SWCNT-A3 se presentan en la figura 92, las cuales han mostrado una alta estabilidad en DMF (92 mg/L) y acetona (75 mg/L). Mientras que las pruebas en, agua, (10 mg/L), etanol (35 mg/L), tolueno (10 mg/L) y etilenglicol (10 mg/L) presentan una estabilidad baja.

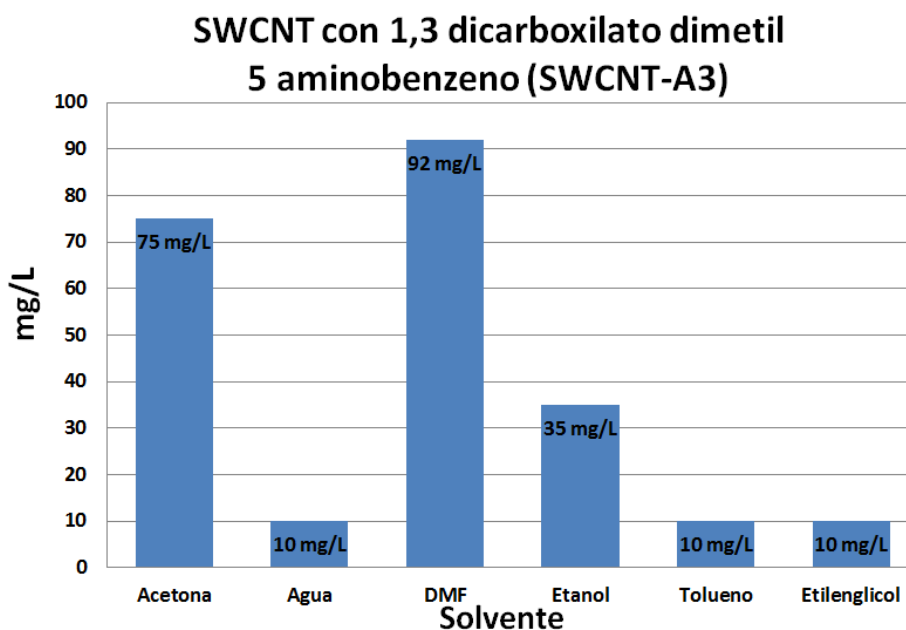


Figura 92. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido.

Por lo tanto la solución más estable que se obtuvo en DMF es por el gran contenido de grupos funcionales del 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenceno anclados en los nanotubos. La muestra SWCNT-A3 en agua, tolueno y etilenglicol (10 mg/L) precipito en su mayoría antes de las 12 horas de reposo (Figura 93a y 93b), mientras que las soluciones en DMF (Figura 93c) mostraron poca precipitación después de 5 días.

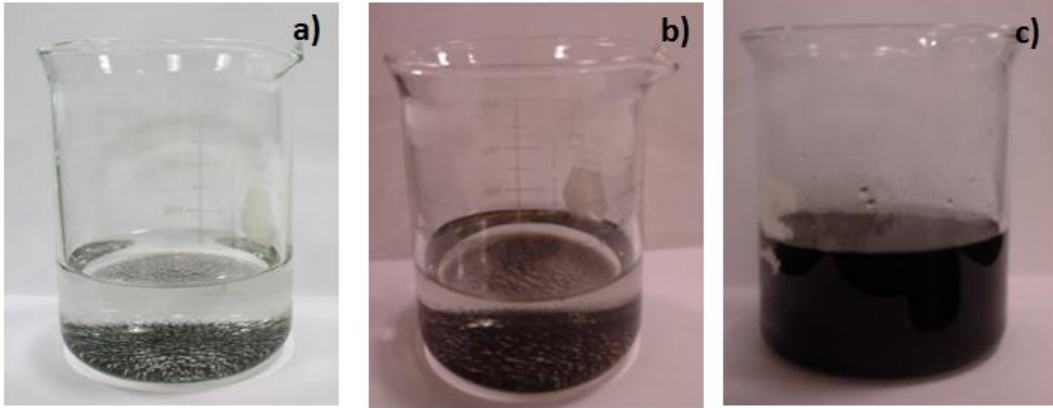


Figura 93. Pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-A3) sintetizada en medio ácido en a) agua, b) tolueno c) DMF. La solución en DMF (92 mg/L) permanece estable durante 5 días.

8.3.6 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (4-Aminopiridina) sintetizada en medio ácido (ver figura 94). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

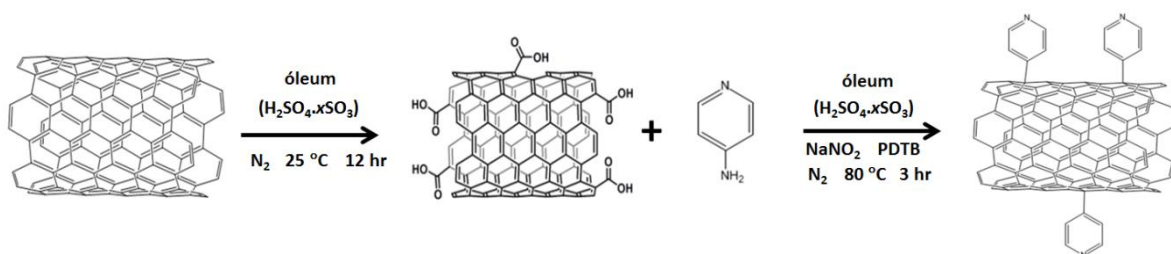


Figura 94. Funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.

8.3.6.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.

Para determinar la longitud media y los cambios en la morfología de las muestras de SWCNT con 4-Aminopiridina se utilizaron las técnicas de microscopía TEM y SEM.

En el siguiente análisis por SEM (figura 95) podemos observar la morfología nanométrica de la funcionalización SWCNT-A4 y por el análisis SEM-EDX (figura 96a) se realiza el análisis elemental, donde observamos que en su mayoría contienen átomos de carbono (81.4%) y de oxígeno (9.4%) mientras que el contenido de nitrógeno (9.2%) que proviene de las moléculas de piridina,

ancladas a los SWCNT. En un análisis de mapeo (figura 96b) podemos ver como los elementos se encuentran distribuidos en la muestra.

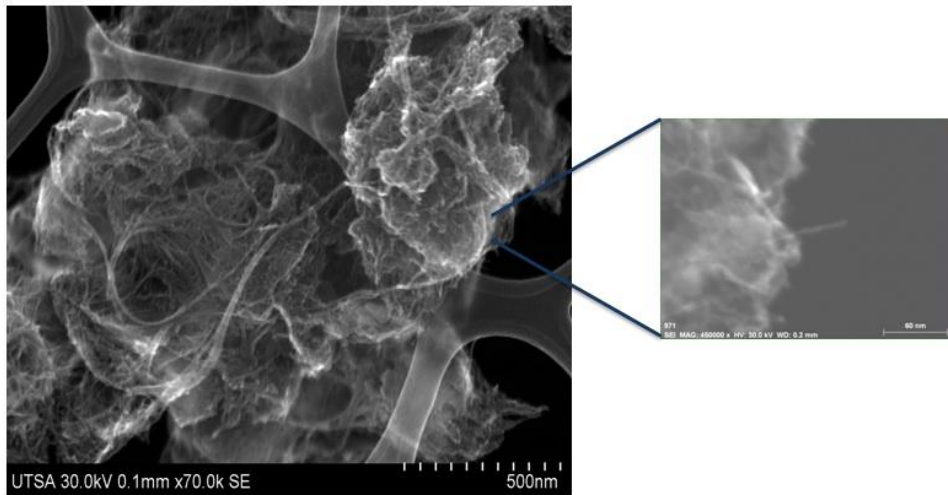


Figura 95. Micrografía electrónica de barrido de la muestra SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.

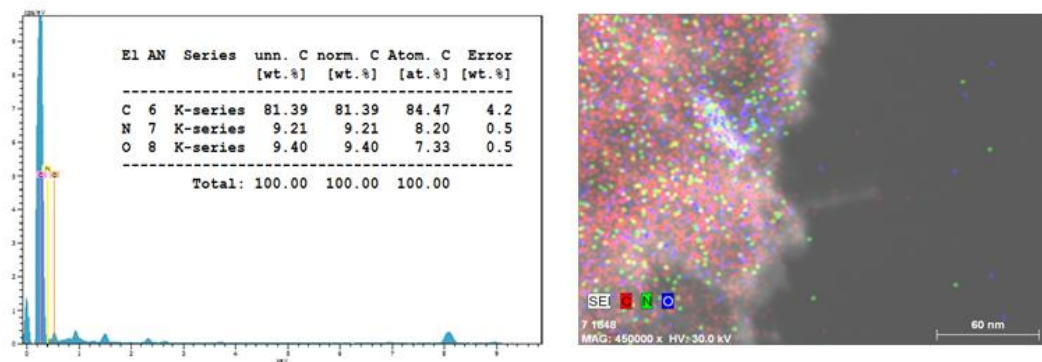
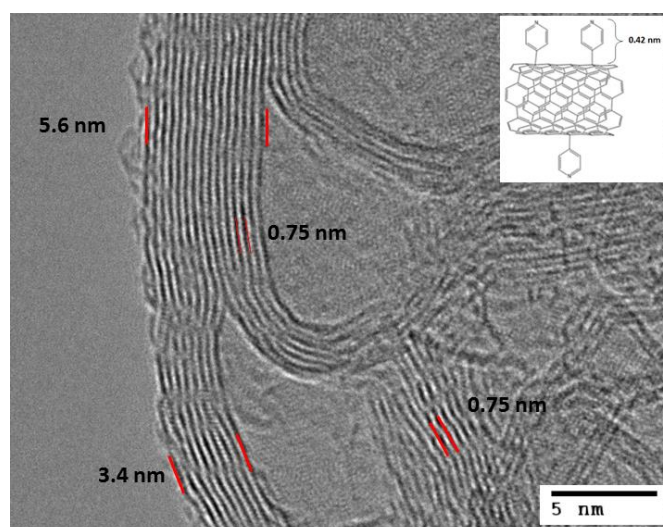


Figura 96. Análisis elemental (SEM-EDX) de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina sintetizada en medio ácido y el mapeo de los elementos distribuidos en la muestra.

En las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirmaron que la muestra SWCNT con 4-Aminopiridina está formada por manojos de tubos de pared sencilla (figura 97a). El diámetro de estos manojos oscila entre 3.4 y 5.6 nm, ya que depende del número de nanotubos monocapa que lo formen cuyos diámetros son de 0.75 nm en promedio.

Se puede ver en la figura 97b la sección transversal de unos nanotubos que cuenta con cavidades circulares vacías, estas podrían corresponder o bien a nanoanillos o nanocápsulas de carbono que anteriormente contenían metales y que debido al tratamiento ácido ha sido eliminado [218] [219]. También se pueden llegar a ver en las secciones transversales de los haces partes más oscuras, donde son zonas en las que la corriente de electrones del microscopio encuentra más densidad de átomos de carbono, es decir, el haz se dobla en dirección paralela a la corriente de electrones [220].

Estos nanotubos de pared sencilla son extremadamente largos y fue imposible identificar ambos extremos empleando TEM.



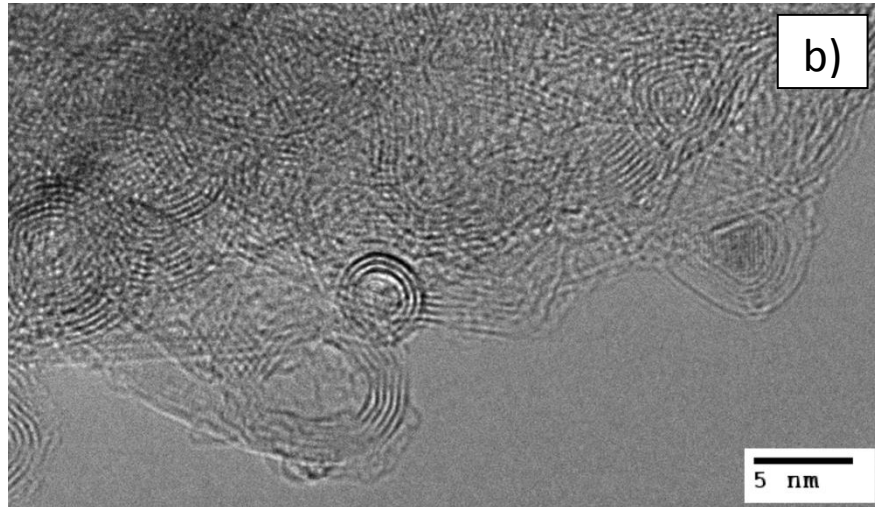


Figura 97. Imágenes de TEM de la muestras de SWCNT con 4-Aminopiridina las cuales fueron sintetizadas en medio ácido. Donde los haces de nanotubos tienen diámetros del orden de 3.4 a 5.6 nm (a). Se observa claramente nanotubos individuales con grupos funcionales anexados a sus paredes laterales cuyos diámetros son de 0.75 nm en promedio. Los SWCNTs con 4-Aminopiridina cuenta con cavidades circulares vacías, estas podrían corresponder o bien a nanoanillos o nanocápsulas de carbono (b).

8.3.6.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina sintetizada en medio ácido.

Los espectros Raman representativos de las muestras SWCNT simples y SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4), se presenta en la figura 98. En los cuales se puede demostrar la estructura de pared única en los SWCNT con 4 - Aminopiridina, así como se ha determinado cualitativamente el grado de funcionalización.

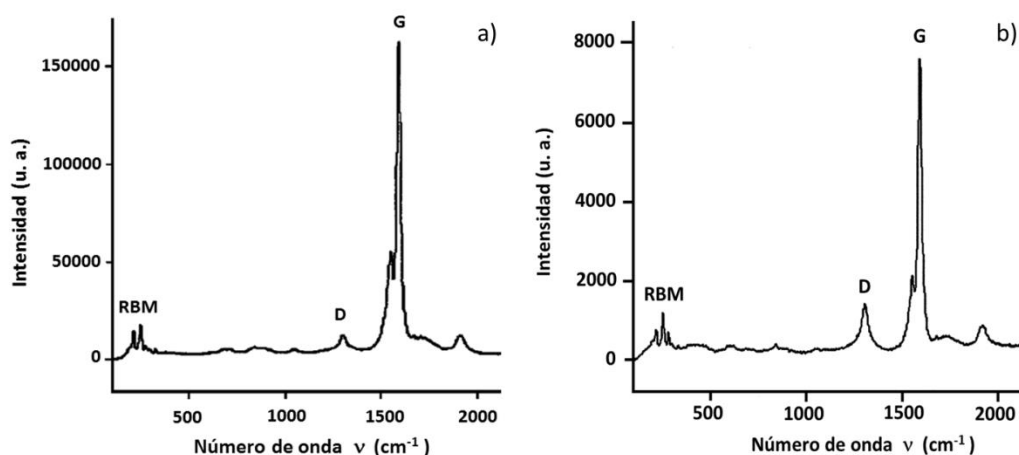


Figura 98. Espectros Raman de las muestras de SWCNT (a), de SWCNT con 4-Aminopiridina sintetizada en medio ácido (b).

Observando los espectros se muestran bandas claramente diferenciables, la banda a 1574 cm^{-1} denominada como banda G, la cual se observan disminuciones de intensidades en las muestras funcionalizadas. La Banda D a 1300 cm^{-1} indica desórdenes en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono, esta banda se incrementa en las muestras del SWCNT-A4 lo que indica una presencia significativa de defectos en las paredes debido a una funcionalización fuerte y la formación de grupos carboxílicos.

El espectro Raman también presenta una frecuencia de vibración cerca del rango de 189 cm^{-1} , atribuida al modo de respiración radial (RBM) que es la característica de los nanotubos de una sola pared (SWCNT). Finalmente, se sabe que la relación de intensidades I_D/I_G puede expresar el grado de grafitización o grado de desorden estructural de los nanotubos de carbono.

El espectro Raman de la muestra SWCNT- A4 no se observan señales nuevas, derivadas de las moléculas orgánicas bencénicas ancladas probablemente debido al bajo grado de funcionalización y a la baja intensidad de los picos en Raman comparado con la intensidad de las bandas producidas por los nanotubos.

8.3.6.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.

La figura 99 muestra los resultados de las pruebas de dispersión de las muestras SWCNT-A4 las cuales están altamente disueltas en DMF (86 mg/L), etanol (82 mg/L) y etilenglicol (80 mg/L), debido a la funcionalización covalente de los SWCNTs con aminopiridina, la estabilidad de la solución fue de 5 días (figura 100).

También se ha mostrado una estabilidad aceptable en los disolventes polares como acetona (65 mg/L) y agua (70 mg/L). Por último la prueba en tolueno (20 mg/L) la estabilidad es muy baja.

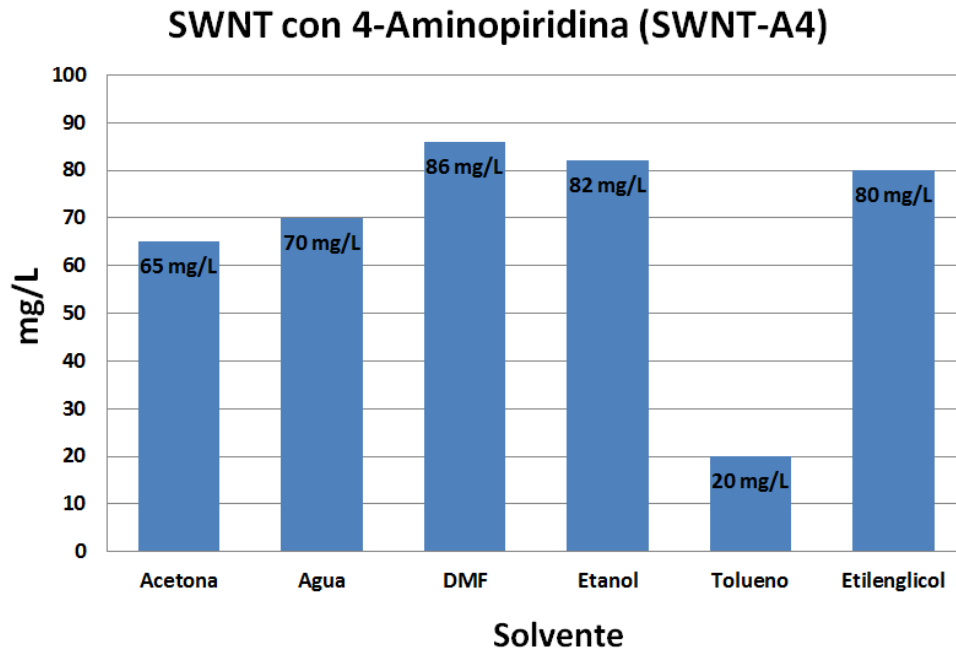


Figura 99. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido.

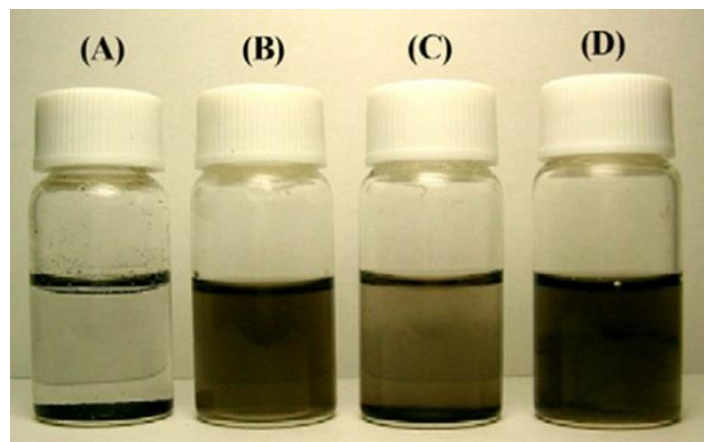


Figura 100. Pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-A4) sintetizada en medio ácido en a) tolueno, b) agua, c) acetona y d) etanol. Después de 12 horas de reposo.

8.3.7 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente del 2-Aminotiazol sintetizada en medio ácido (ver figura 101). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

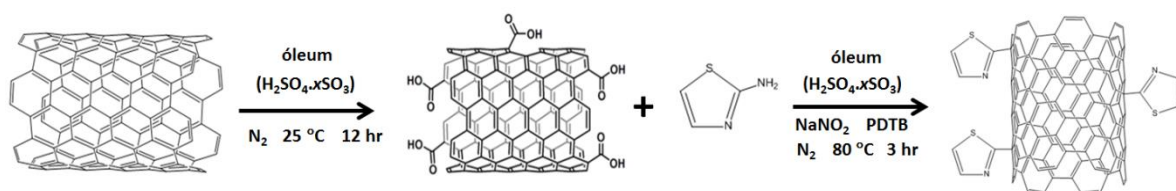


Figura 101. Funcionalización de los SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido.

8.3.7.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido.

En la figura 102a se muestra el análisis SEM de una de las capas activas de la muestra SWCNT-A5, donde los análisis no revelaron ningún cambio significativo en la morfología de los nanotubos. El contenido de los SWCNTs junto con moléculas ancladas de 2-Aminotiazol de la muestra funcionalizada se puede estimar mediante análisis elemental por (SEM-EDX). Obteniendo átomos

de carbono y de oxígeno en su mayoría para la estructura de nanotubos de carbono. La determinación del porcentaje de azufre y de nitrógeno corresponde a las moléculas de tiazol (figura 102b).

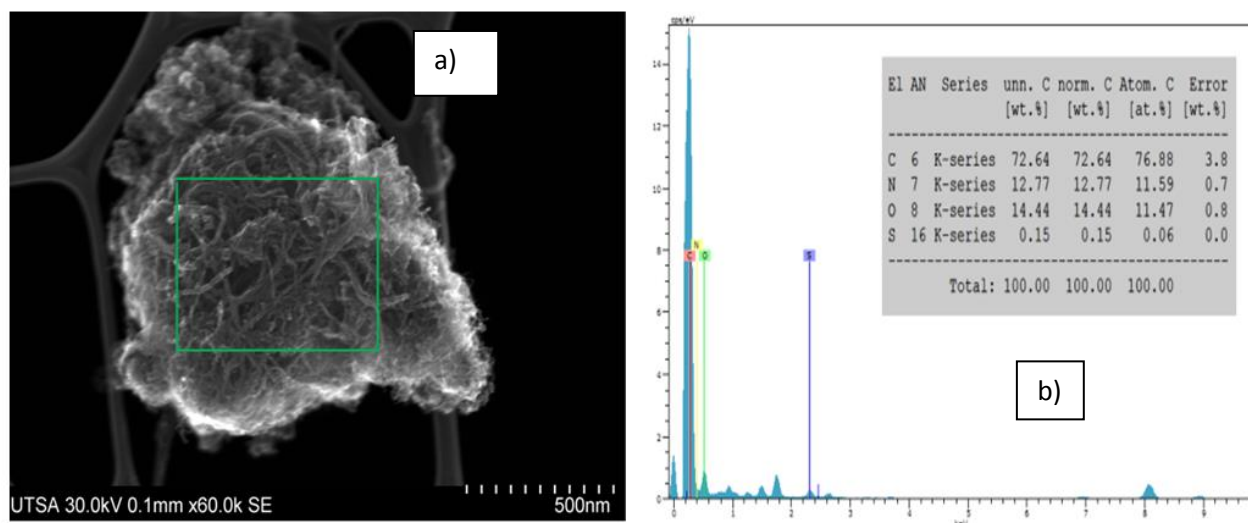


Figura 102. Análisis SEM de una de las capas activas del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido (a). Análisis elemental por (SEM-EDX) (b).

Por otra parte las imágenes de microscopía electrónica de transmisión TEM confirman la presencia de nanotubos de pared sencilla en la muestra de SWCNT con 2-Aminotiazol como puede apreciarse en la figura 103, se observan los nanotubos de pared simple aglomerados con un alto contraste, exhibiéndose como líneas rectas continuas. Buscando el contraste de estructuras tubulares en los nanotubos de carbono se encontraron dos tipos bien definidos: rectos y curvos (ver Figura 103). Los diámetro de los haces fue de 2.88 a 3.88 nm. En las imágenes también se puede apreciar la alta calidad de la muestra, particularmente la ausencia de material carbonoso amorfo.

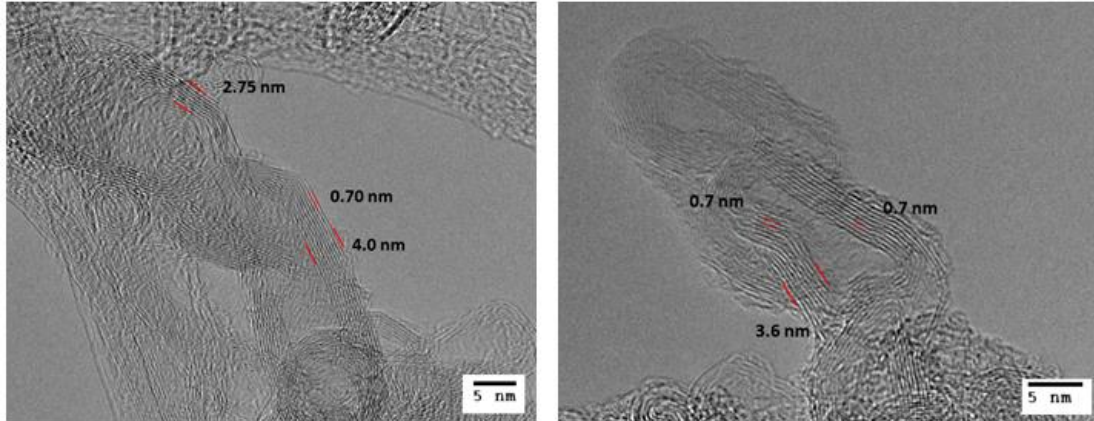


Figura 103. Imágenes obtenidas mediante TEM del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido. El diámetro de los haces fue de 2.88 a 3.88 nm. En las imágenes también se puede apreciar la alta calidad de la muestra, particularmente la ausencia de material carbonoso amorfo.

8.3.7.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol sintetizada en medio ácido.

Los espectros Raman representativos de las muestras SWCNT comerciales y SWCNT-A5, se presenta en la figura 104. En los cuales se puede demostrar la estructura de pared única en los SWCNT-A5, así como se ha determinado cualitativamente el grado de funcionalización.

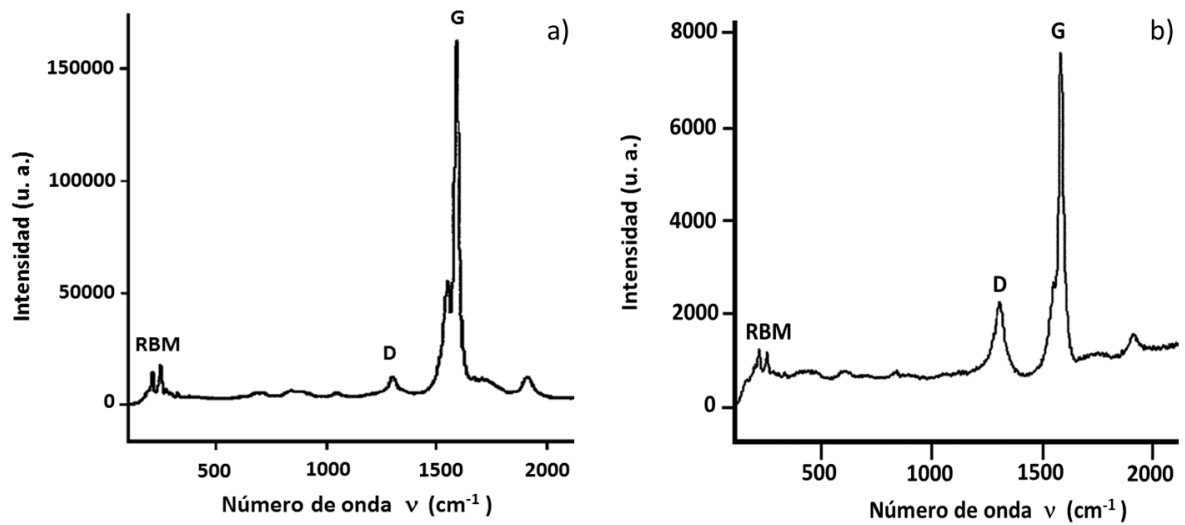


Figura 104. Espectros Raman de las muestras SWCNT comercial (a), de SWCNT con 2- aminotiazol (b).

Observando los espectros se muestran bandas claramente diferenciables, la primer banda a 1574 cm^{-1} denominada como banda G, la cual se observan disminuciones de intensidades en las muestras funcionalizadas. La banda a 1300 cm^{-1} indica desórdenes en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono, esta banda se incrementa en las muestras SWCNT-A5 lo que indica una presencia significativa de defectos en las paredes debido a una funcionalización fuerte y la formación de grupos carboxílicos.

El espectro Raman también presenta una frecuencia de vibración cerca de 189 cm^{-1} , atribuida al modo de respiración radial (RBM) que es la característica de los nanotubos de una sola pared (SWCNT). Finalmente, se sabe que la relación de intensidades I_D/I_G puede expresar el grado de grafitización o grado de desorden estructural de los nanotubos de carbono.

El espectro Raman de la muestra SWCNT-A5 no se observan señales nuevas, derivadas de las moléculas orgánicas bencénicas ancladas probablemente debido al bajo grado de funcionalización y a la baja intensidad de los picos en Raman comparado con la intensidad de las bandas producidas por los nanotubos.

8.3.7.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido.

La Figura 105 muestra los resultados de las pruebas de estabilidad de las muestras SWCNT-A5 las cuales fueron perfectamente dispersadas en acetona (90 mg/L), agua (80 mg/L), DMF (92 mg/L), etanol (90 mg/L) y etilenglicol (95 mg/L) como se muestra en la figura 106. La cual es debido a la funcionalización covalente de los grupos tiazol en las paredes de los SWCNT. Por otra parte, la muestra SWCNT-A5 mostró un mediano efecto en tolueno (75 mg/L).

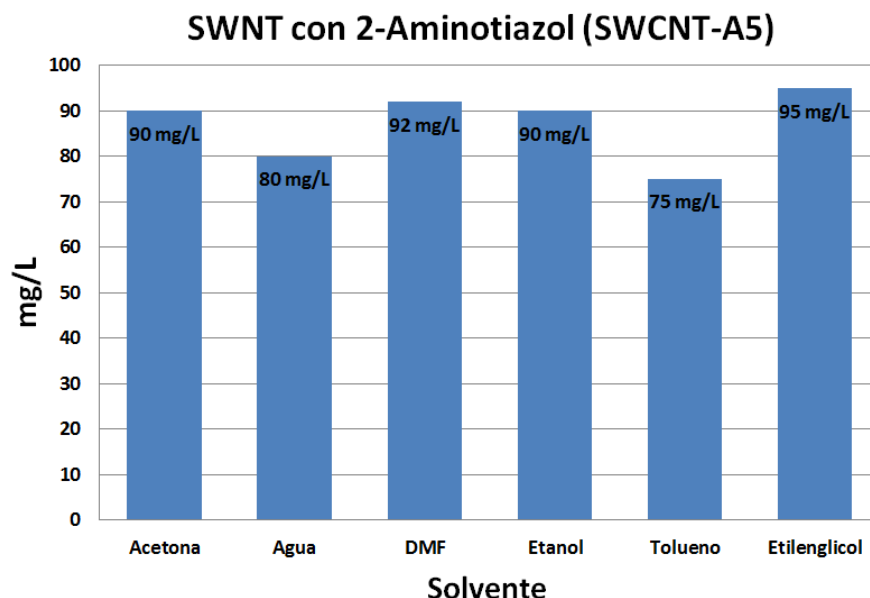


Figura 105. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-A5) sintetizada en medio ácido.

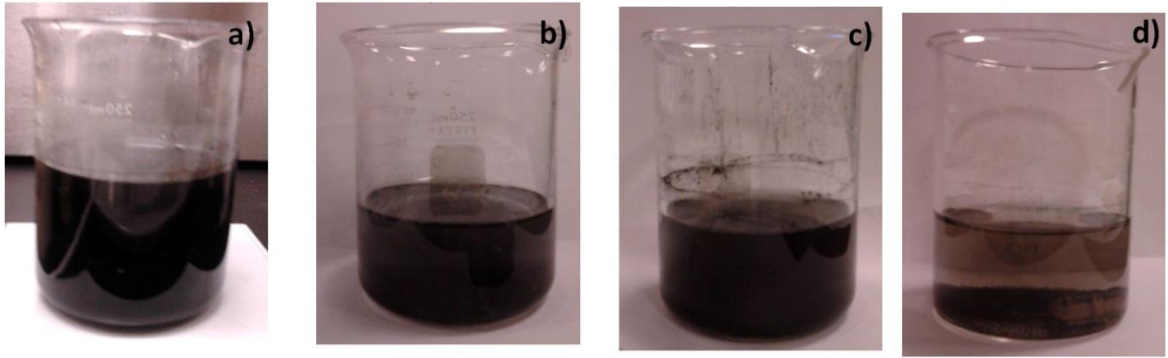


Figura 106. Pruebas de dispersión de SWCNT-A5 en a) acetona, b) agua, c) DMF y d) Tolueno. Después de 12 horas de reposo.

8.3.8 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4 sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (4-Sulfanilamida) sintetizada en medio ácido (ver figura 107). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

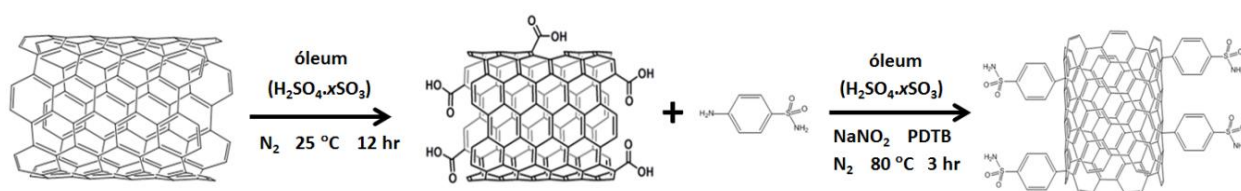


Figura 107. Funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.

8.3.8.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización SWCNT con 4- Sulfanilamida sintetizada en medio ácido.

La naturaleza nanoestructurada de la muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida se puede observar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 108 muestra que está formada por entidades discretas de tamaño nanométrico. También se observa estructuras cilíndricas alargadas y rectas. La proporción de estos cilindros aumenta con la carga de los SWCNTs, por lo que parecen estar directamente relacionados con la presencia de nanotubos. De hecho en alguna de las imágenes de SEM se llegan a ver partes agrupaciones de los SWCNTs como líneas claras y rectas.

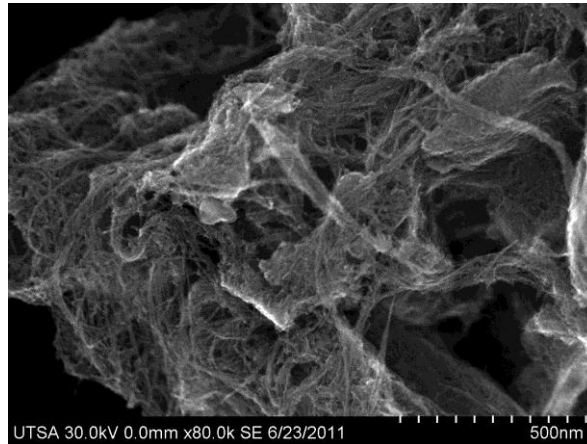
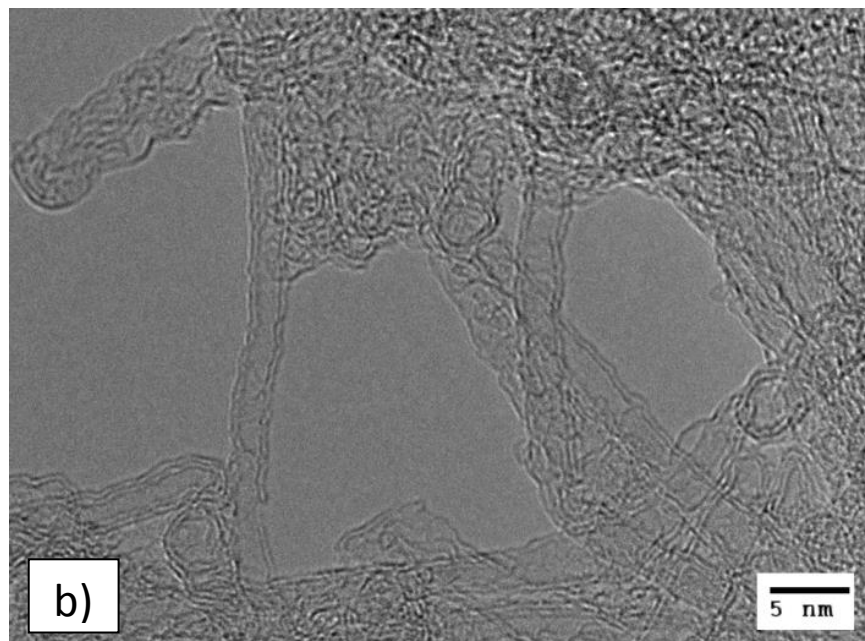
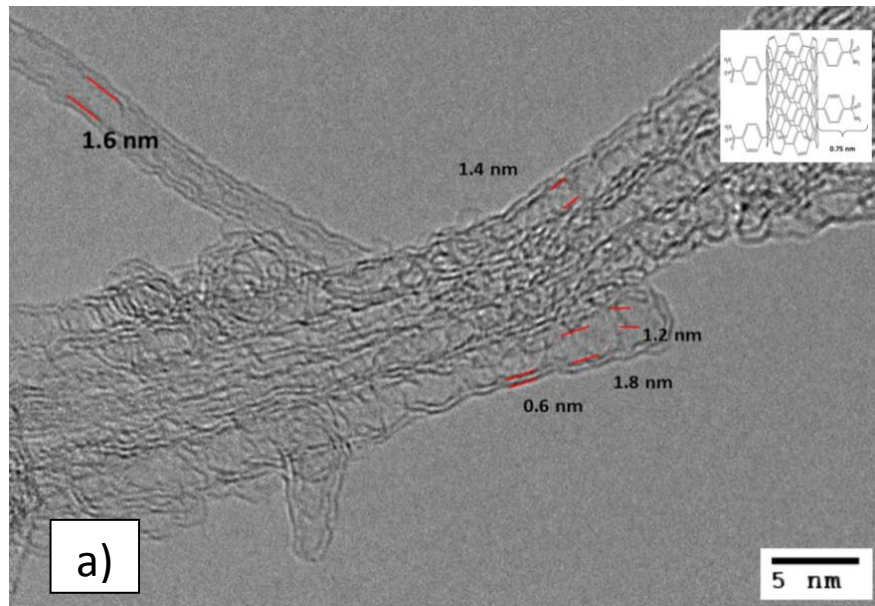


Figura 108. Micrografía SEM de una región de la muestra SWCNT con 4-sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido, donde se observa una aglomeración de nanotubos.

Durante el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM), se observan los nanotubos de pared simple aglomerados con un alto contraste. Tras la funcionalización con moléculas de 4-Sulfanilamida se aprecia un cambio morfológico en el cual se genera un aumento de la distancia entre las nanotubos de 1.2, 1.4, 1.6 y 1.8 nm. Esta separación de los nanotubos de carbono está provocada por la funcionalización de los nanotubos de carbono cuya longitud está calculada en 0.75 nm (figura 109a).

Cuando existen fuerzas y esfuerzos sobre los nanotubos, estos se deforman de manera cilíndrica; cada deformación corresponde a un esfuerzo elástico que tiende a restaurar el nanotubo. El resultado final es que los nanotubos cambian de forma bajo esfuerzos de torsión, compresión, etc. o simplemente al generar curvaturas. Los nanotubos de carbono no se rompen al aplicarles fuerza, pero se acomodan a los esfuerzos dando entonces nanotubos torcidos o doblados, esto

es lo que sucede para este tipo de nanotubos cuando se aplica temperatura para realizar la funcionalización (figura 109c).



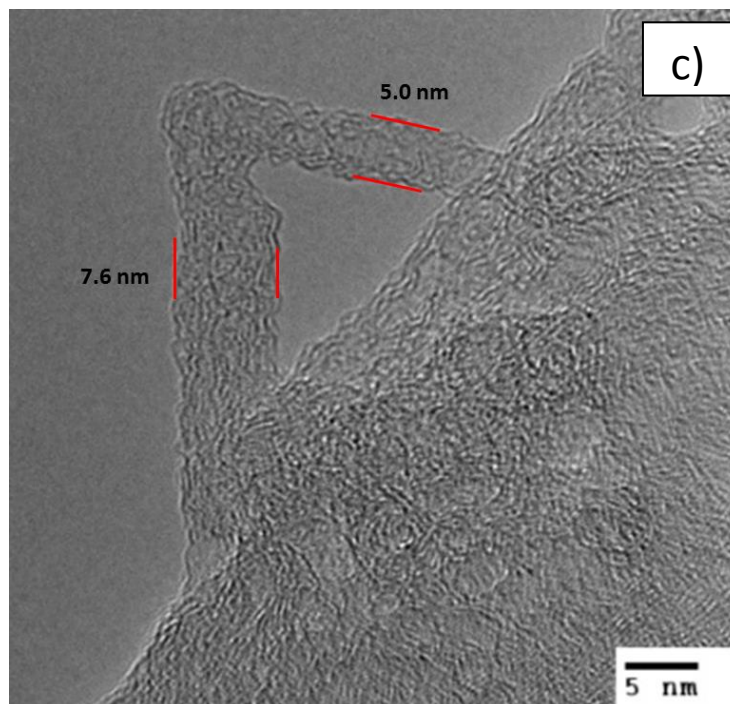


Figura 109. Micrografías TEM de una región de la muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido. Donde se observa un cambio en la morfología tras el anclaje covalente de las unidades de 4-Sulfanilamida generando un ampliamiento entre los nanotubos (a). Los nanotubos cambian de forma bajo esfuerzos de torsión y compresión dando entonces nanotubos torcidos o doblados (c).

8.3.8.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida sintetizada en medio ácido.

La figura 110 muestra los espectros Raman registrados para la muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida (figura 110b) junto con los espectros de la muestra SWCNT comercial (figura 110a) en los cuales se pueden observar los modos radiales (RBM), que se encuentran localizados en el rango de frecuencia entre

140 y 210 cm^{-1} , también observamos los modos tangenciales (banda-G) a 1500-1600 cm^{-1} y por último la banda correspondiente al carbono amorfo y/o desordenado (banda-D) alrededor de 1350 cm^{-1} .

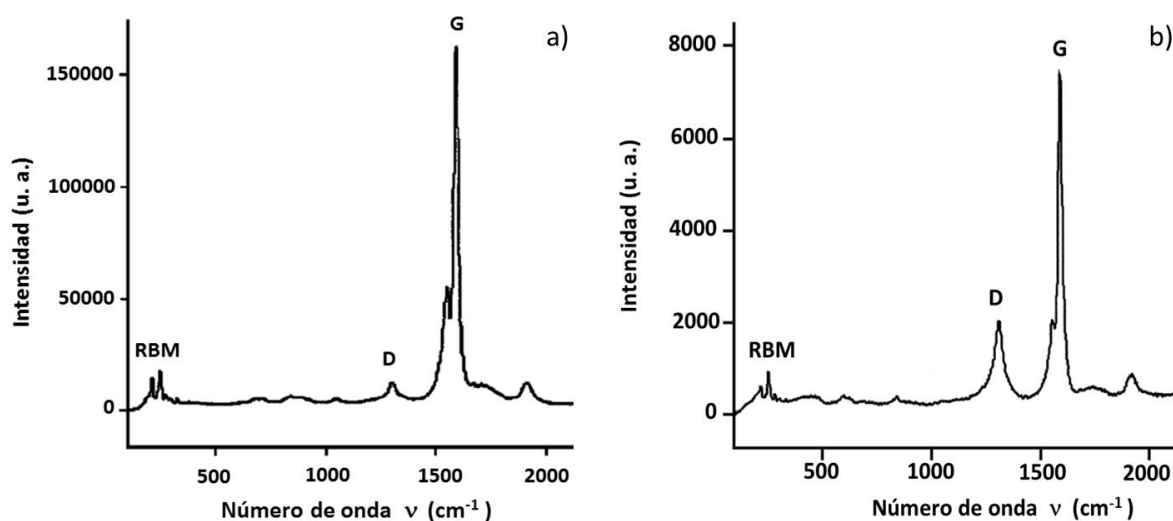


Figura 110. Los espectros de Raman de las diferentes muestras contienen las tres señales características previsible para los SWCNTs. Espectros de Raman de SWCNT comerciales (a), de SWCNT con 4- Sulfanilamida (b).

La intensidad relativa de las bandas I_D/I_G se considera un parámetro relacionado con la presencia de defectos en la pared. En la serie de espectros mostrados en la figura 110, se puede observar como la purificación y el acortamiento de los SWCNT aumentan esta relación I_G/I_D (figura 110b) con respecto a la muestra original (figura 110a). Este hecho es indicativo de la interacción de las moléculas de sulfonamida con la pared gráfenica del nanotubo, lo que conlleva a una reducción evidente de los defectos de la muestra. Estos hechos pueden ser interpretados considerando que la funcionalización no afecta a las paredes gráfenicas y ocurre principalmente en

los sitios D. Con respecto al modo de vibración radial (RBM) es considerado como la característica específica de los nanotubos de carbono de pared simple.

No obstante otras explicaciones alternativas como la posibilidad de que exista una funcionalización preferente de SWCNT conductores o semiconductores no pueden ser descartadas. Sin embargo hay que hacer notar que la ruta sintética utilizada, no permite anticipar que las modificaciones químicas presenten algún tipo de selectividad. Los espectros Raman no muestran ninguna vibración específica que corresponda a las subunidades de 4-Sulfanilamida. Esta ausencia de señales perceptibles que correspondan a los anillos bencénicos sustituidos covalentemente unidos, se atribuye generalmente a la mayor intensidad de las bandas que provienen del nanotubo.

8.3.8.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4 sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.

Los resultados de las pruebas de dispersión de la muestra SWCNT-A6 se muestran en la figura 111 las cuales cuentan con una estabilidad en acetona (85 mg/L), agua (80 mg/L) DMF (90 mg/L), etanol (87 mg/L) y etilenglicol (90 mg/L). Mientras que la estabilidad de SWCNT-A6 fue relativamente baja en tolueno (30 mg/L) (ver figura 112).

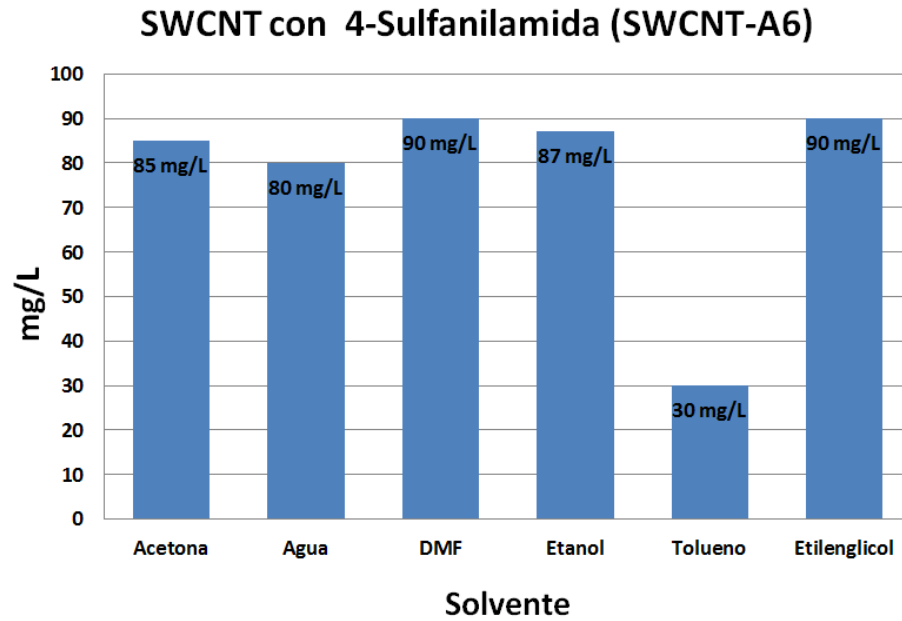


Figura 111. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4 sulfanilamida (SWCNT-A6) sintetizada en medio ácido.

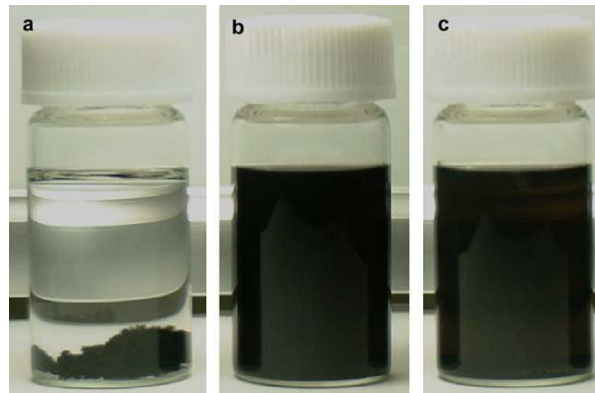


Figura 112. Pruebas de dispersión de la muestra de SWCNT-A6 en a) Tolueno, b) DMF, c) Etilenglicol.

8.4 Resultados y análisis de los SWCNTs los cuales fueron funcionalizados en urea fundida.

8.4.1 Resultados teóricos de los SWCNTs funcionalizados en urea fundida.

Como se mencionó en la sección 6.2.2, mediante el proceso de funcionalización a través de la urea fundida, los SWCNTs no sufren pérdida de masa en la síntesis, por lo que los cálculos teóricos están elaborados con la cantidad inicial. En todos los experimentos se partió de 50.4 mg de SWCNTs simples.

En la tabla 12 se muestran los productos teóricos de la funcionalización de SWCNTs con sales de arildiazonio sintetizada en urea fundida. Los cálculos teóricos se basan en la reacción molar del 3% ,5% y el 10% del SWCNT, es decir que solamente estos porcentajes molares llegan a funcionalizarse con las sales del aril diazonio.

Estos se calculan en base a la siguiente ecuación 6.

$$SWCNT \text{ Funcionalizado} = SWCNT \left[1 + \frac{(\% \text{ funcionalización})(P.M. \text{ anilina})}{(100)(P.M. \text{ carbon})} \right]$$

(Ecuación 6)

Dónde:

SWCNT Funcionalizado: Producto teórico en mg. de la funcionalización de SWCNTs.

SWCNT: Cantidad inicial de los SW>CNTs (50.4 mg.)

% de funcionalización: Porcentaje molar del SWCNT funcionalizado.

P.M. anilina: Peso molecular de la anilina.

P.M. carbón: Peso molecular del carbón.

Tabla 12. Productos teóricos de la funcionalización de SWCNTs con sales de arildiazonio en medio ácido. Donde los cálculos teóricos se basan en la reacción molar del 3% ,5% y el 10% del SWCNT.

Experimento	Anilina	Cantidad de SWCNTs iniciales	Cantidad teórica del 3% de la funcionalización	Cantidad teórica del 5% de la funcionalización	Cantidad teórica del 10% de la funcionalización
SWCNT-U1	4-Anisidina	50.4 mg	65.92 mg	76.26 mg	102.12 mg
SWCNT-U2	ácido 4-aminobenzoico	50.4 mg	73.22 mg	88.44 mg	126.48 mg
SWCNT-U3	1,3 dimetil, 5 aminobenceno - 1,3 -dicarboxilato	50.4 mg	76.76 mg	94.33 mg	138.26 mg
SWCNT-U4	4-Aminopiridina	50.4 mg	62.26 mg	70.16 mg	89.93 mg
SWCNT-U5	2- Aminotiazol	50.4 mg	63.02 mg	71.43 mg	92.46 mg
SWCNT-U6	4- Sulfanilamida	50.4 mg	72.10 mg	86.56 mg	122.72 mg

8.4.2 Resultados experimentales de la funcionalización de los SWCNTs con sales de aril diazonio los cuales fueron sintetizados en urea fundida.

Los resultados de la síntesis de los 6 tipos de SWCNTs funcionalizados en urea fundida (sección 7.2) se presentan en la tabla 13 los cuales tienen una reproductividad 5 pruebas por cada experimento. Obteniendo un promedio, el cual se basara para obtener el rendimiento final.

Tabla 13. Resultados de nanotubos funcionalizados sintetizados bajo urea fundida.

EXPERIMENTO	ANILINA	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	MUESTRA 5	PROMEDIO FINAL
SWNT-U1	4-Anisidina	77.82	73.17	75.88	75.86	74.92	75.53
SWNT-U2	Acido 4-aminobenzoico	84.48	88.56	95.02	92.68	94.35	91.02
SWNT-U3	1,3 dimetil, 5 aminobenceno - 1,3 -dicarboxilato	110.11	120.20	116.55	111.18	118.15	115.24
SWNT-U4	4-Aminopiridina	68.33	70.68	73.36	74.99	69.48	71.37
SWNT-U5	2- Aminotiazol	71.79	73.80	70.75	76.11	79.43	74.38
SWNT-U6	4- Sulfanilamida	48.80	43.39	99.45	106.75	115.43	82.77

En la figura 113 se muestra el estudio del rendimiento de los SWCNTs funcionalizados en urea fundida, esto se basa en las cantidades teóricas calculadas en tabla 12.

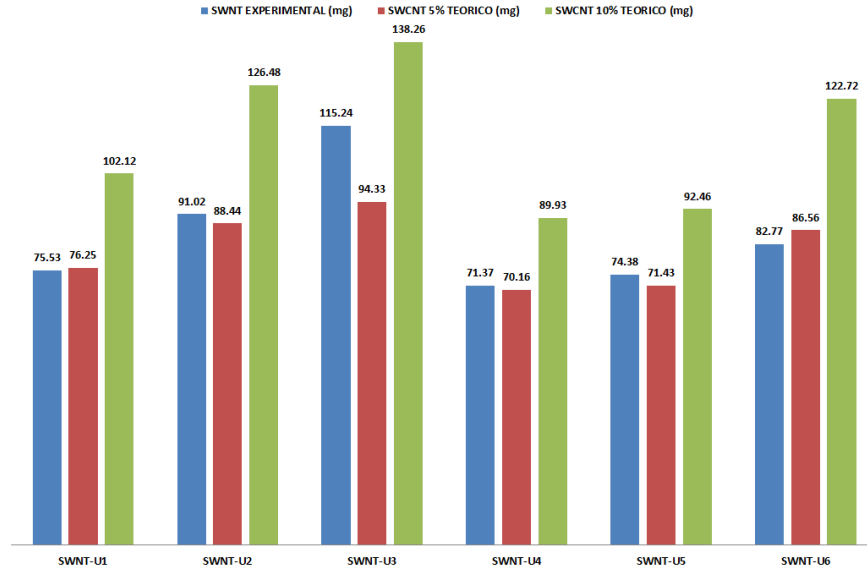


Figura 113. Rendimientos de los SWCNTs funcionalizados en urea fundida.

En base a los pesos reportados en las tablas anteriores podemos observar en la figura 114 el porcentaje de funcionalización para cada experimento.

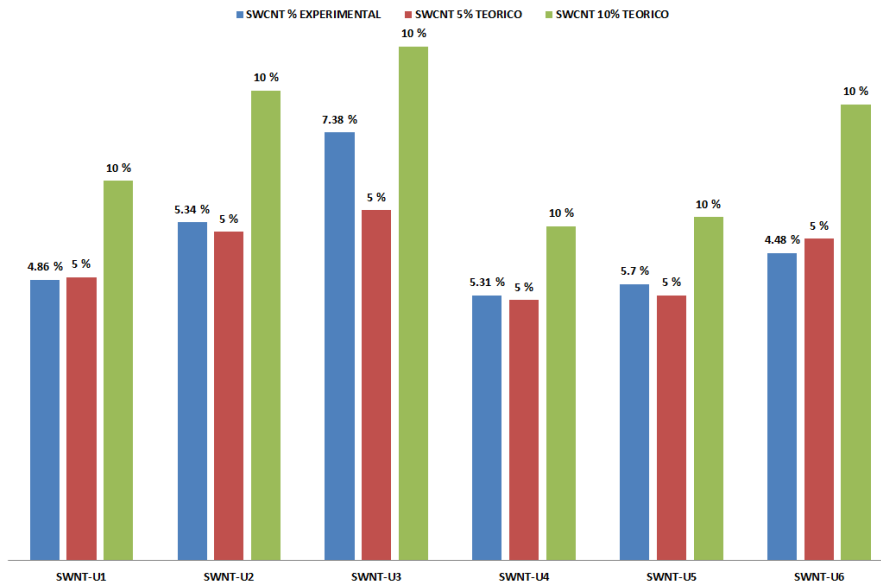


Figura 114. Porcentaje de funcionalización de los SWCNTs con sales de arildiazonio en urea fundida

8.4.3 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-U1) sintetizada en urea fundida.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (4-Anisidina) sintetizada en urea fundida (ver figura 115). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

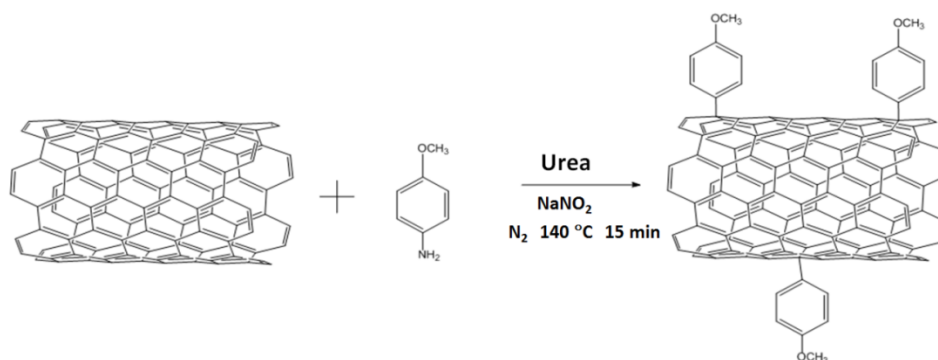


Figura 115. Funcionalización del SWCNT con 4 -anisidina (SWCNT-U1) sintetizada en urea fundida.

8.4.3.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización SWCNT con 4-Anisidina sintetizada en urea fundida.

El análisis por microscopía transmisión electrónica (TEM) de la muestra SWCNT-U1, reveló cambios significativos debido al proceso de la funcionalización en urea fundida (figura 116). En las imágenes de los SWCNTs simples (figura 117a) las paredes de los nanotubos son esencialmente limpias y

uniformes. Mientras que la imagen TEM de la muestra SWCNT con 4-Anisidina (Figura 117b), revelaron la presencia de protuberancias en las paredes laterales de los tubos. Estas protuberancias se ven en casi todos los tubos individuales y en el exterior de los honeycomb. Estas características son claramente el resultado del proceso de funcionalización.

En la imagen 116 se muestra una separación entre los nanotubos de carbono de 1.3 nm. Está es provocada por funcionalización de los nanotubos de carbono cuyos grupos funcionales ancladas a las paredes de los nanotubos se de 0.83 nm.

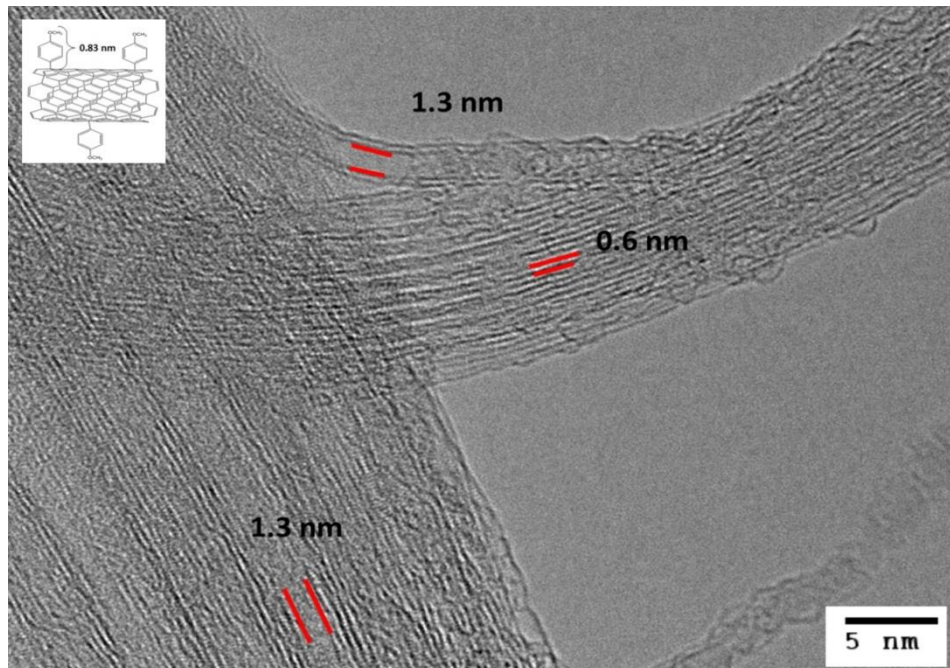


Figura 116. Análisis por microscopía TEM de las muestras de SWCNT con 4-anisidina sintetizada en urea fundida.

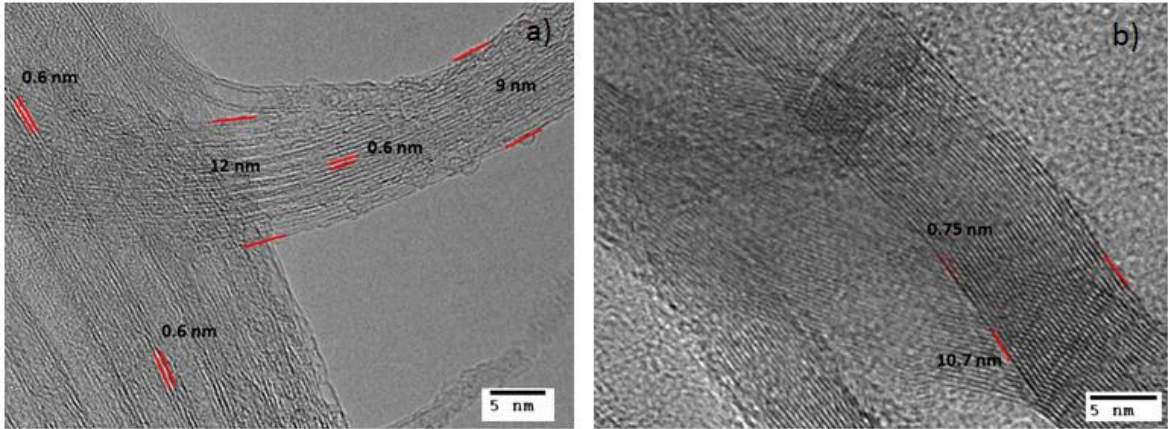


Figura 117. Análisis de la muestra de SWCNT con 4-anisidina sintetizada en urea fundida (b), revelaron la presencia de protuberancias en las paredes laterales de los tubos. Estas características son claramente el resultado del proceso de funcionalización. Análisis por microscopía TEM de las muestras del SWCNT simples (b).

8.4.3.2 Análisis por Espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina sintetizada en urea fundida.

Los espectros Raman de los SWCNTs de partida y de los SWCNTs con 4-anisidina (SWCNT-U1) se muestran en la figura 118. En ellos se pueden observar los modos radiales, característicos de los SWCNTs en un rango de frecuencia entre 140 y 210 cm^{-1} y los modos tangenciales (banda-G) a 1500 - 1600 cm^{-1} . La banda correspondiente al carbono amorfo y/o desordenado (banda-D) alrededor de 1350 cm^{-1} es de baja intensidad en los SWCNTs de partida (figura 118a). La funcionalización en urea fundida provoca un aumento de la banda D (figura 118b) y un decrecimiento del cociente de las intensidades

relativas entre las líneas G y D, indicativo de un aumento de carbono desordenado procedente del proceso de funcionalización.

La intensidad de los modos característicos de los nanotubos no puede ser considerada como un criterio único para estimar su contenido, ya que cambia en función de la zona de la muestra investigada.

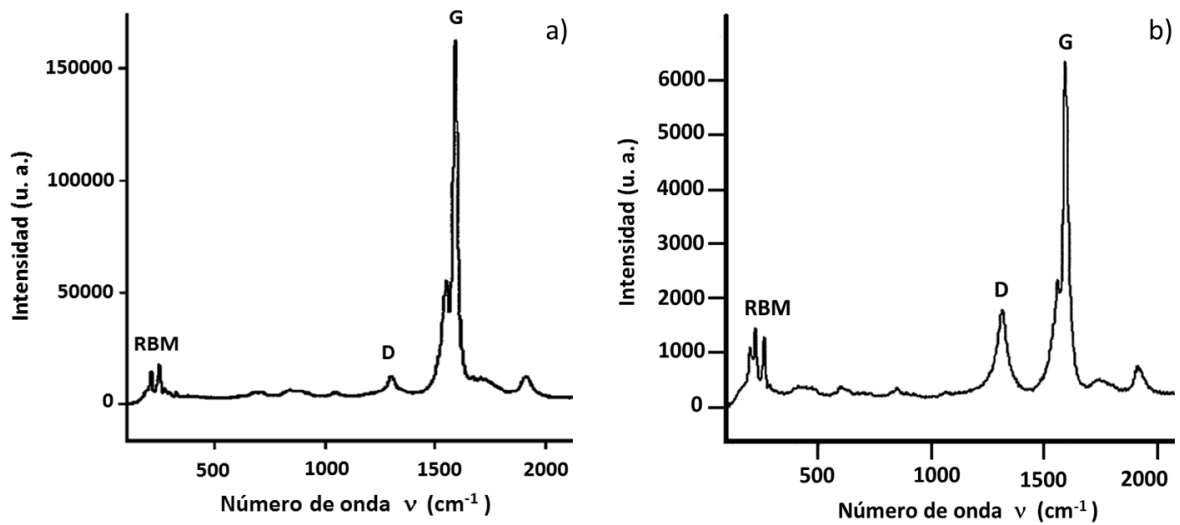


Figura 118. Espectros Raman de los SWCNTs de materia prima (a) y el espectro correspondiente a la muestra SWCNT con 4-anisidina sintetizada en urea fundida (b).

8.4.3.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-anisidina (SWCNT-U1) sintetizada en urea fundida.

Los resultados de las pruebas de dispersión de la muestra SWCNT-U1 se presentan en la figura 119. Observando la estabilidad en acetona (70 mg/L), agua (75 mg/L), DMF (85 mg/L), etanol (55 mg/L), tolueno (70 mg/L) y etilenglicol (80 mg/L). Estos resultados podrían atribuirse a la introducción a los respectivos grupos funcionales a los nanotubos de carbono.

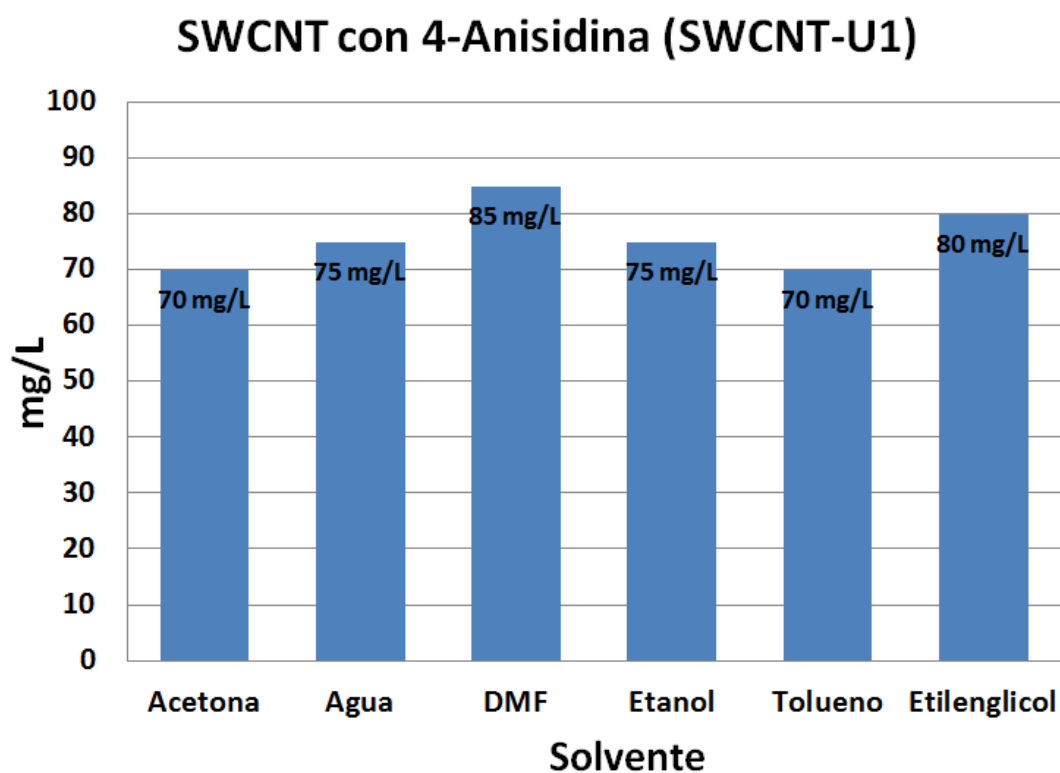


Figura 119. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Anisidina (SWCNT-U1) sintetizada en urea fundida.

La inspección visual de estas soluciones se muestra en la figura 120 donde no revelaron ninguna indicación de agregación después de 12 horas de reposo.

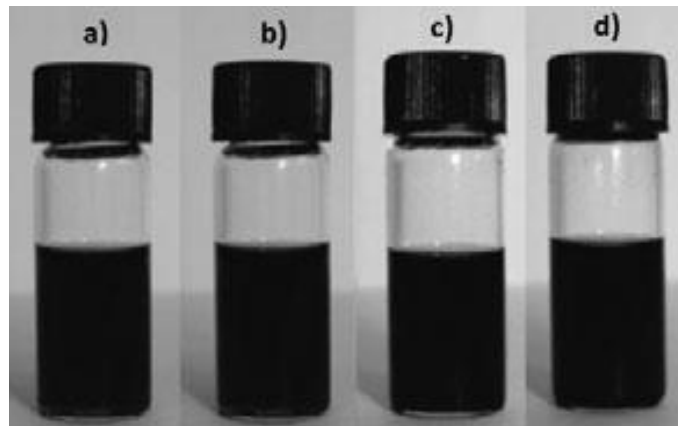


Figura 120. Pruebas de dispersión de SWCNT-U1 en a) acetona, b) agua, c) etanol y d) DMF. (Periodo de reposo 12 horas).

8.4.4 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-U2) sintetizada en urea fundida.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (ácido 4-aminoisoftálico) sintetizada en urea fundida (ver figura 121).

Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

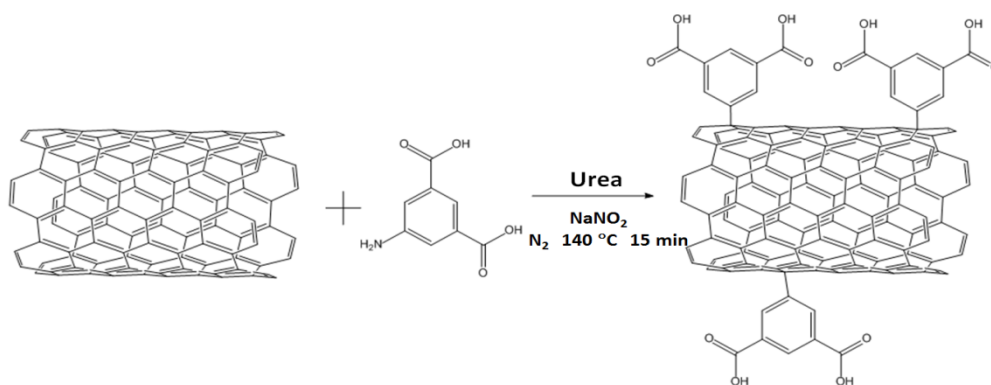


Figura 121. Funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminoisoftálico (SWCNT-U2) sintetizada en urea fundida.

5.4.4.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida.

Los análisis por microscopía SEM y TEM, nos muestra una visión de la estructura de la funcionalización en urea fundida del SWCNT con ácido 4-aminoisoftálico a nivel nano molecular. El análisis mediante el escaneo de

electrones por microscopía de barrido (SEM) no reveló ninguna evidencia visible de funcionalización o un cambio significativo (ver figura 122).

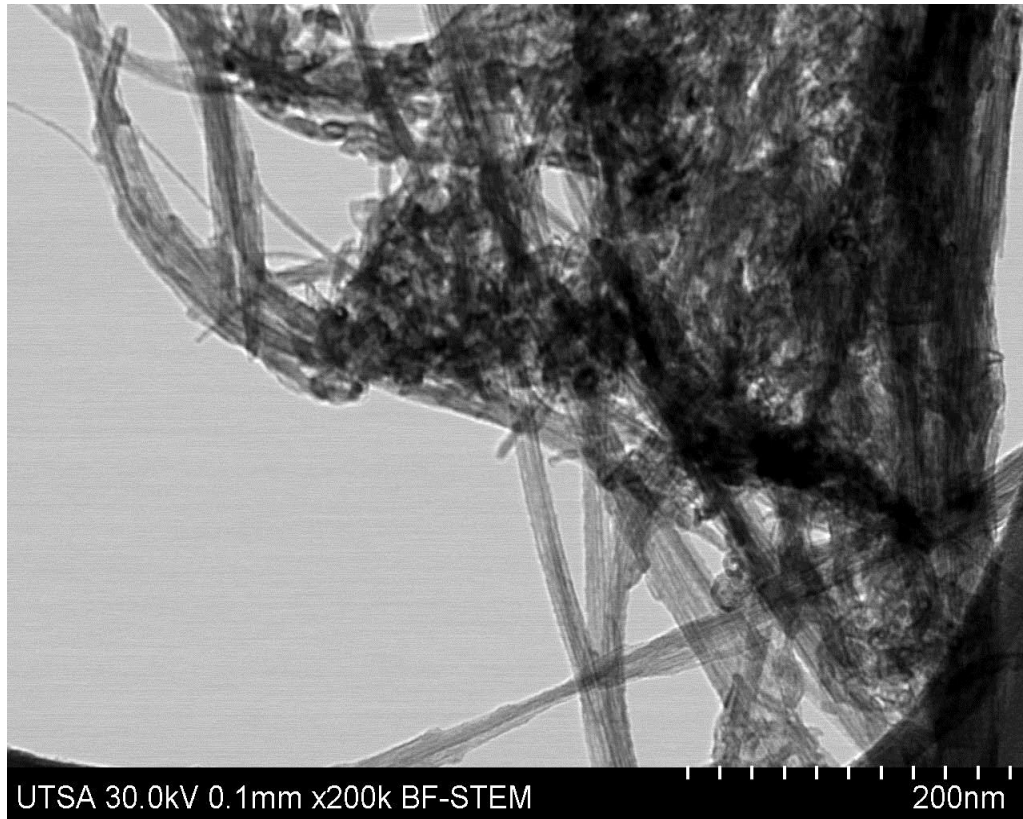


Figura 122. Micrografía electrónica de barrido (SEM) de la muestra SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida.

Por medio del análisis de microscopía TEM se puede observar la morfología tubular de las muestras de los nanotubos antes y después del tratamiento con urea fundida (ver figura 123). Donde los SWCNTs simples (Figura 124a), presentaron haces con un diámetro promedio de 10.7 nm, mientras que en la figura 124b se observan nanotubos de carbón con ácido 4-aminobenzoico sintetizado en urea fundida el cual presenta un diámetro promedio similar al original de 12 nm. Lo cual indica que el proceso de funcionalización por urea

fundida y la agregación de moléculas orgánicas no destruyen la morfología del original del SWCNT.

La separación de entre los nanotubos de 1.17 nm identifican que se pierden las fuerzas electrostáticas entre los nanotubos y aparece una cantidad de separación entre ellos. Esta separación entre los nanotubos de carbono está provocada por la funcionalización de los mismos donde los grupos funcionales de ácido 4-aminobenzoico anclados a la paredes de los SWCNT tienen una longitud de 0.8 nm.

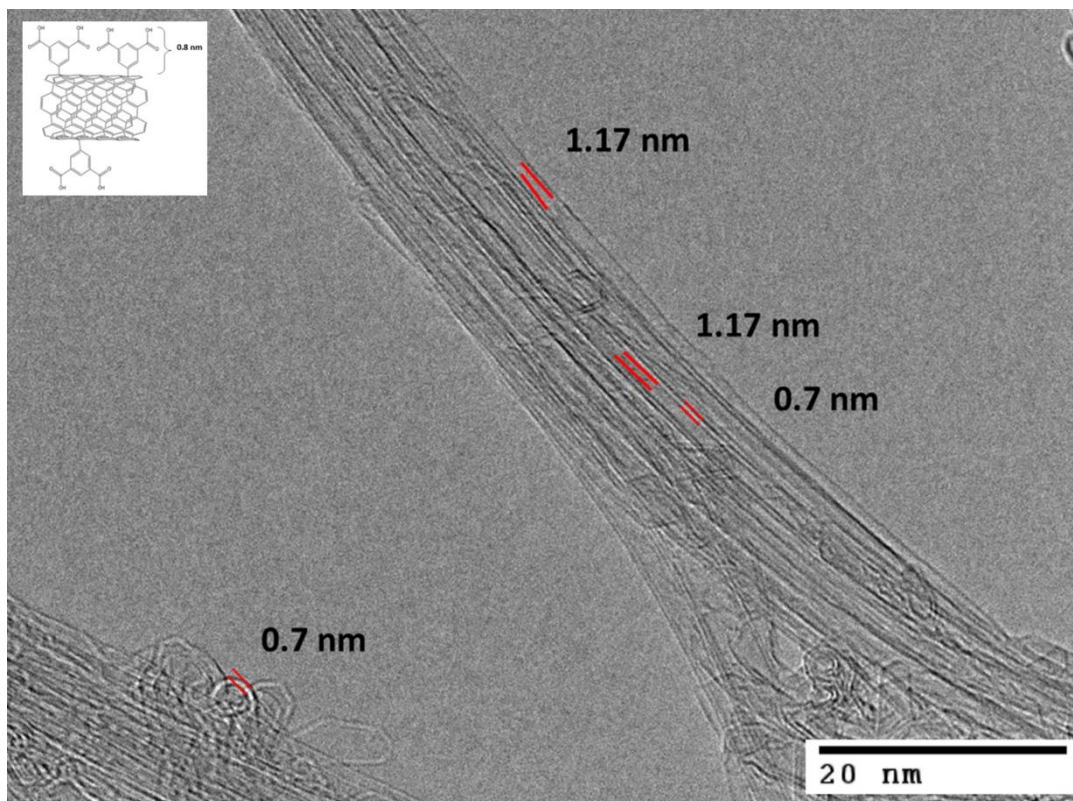


Figura 123. Análisis por microscopía TEM de las muestras de SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida.

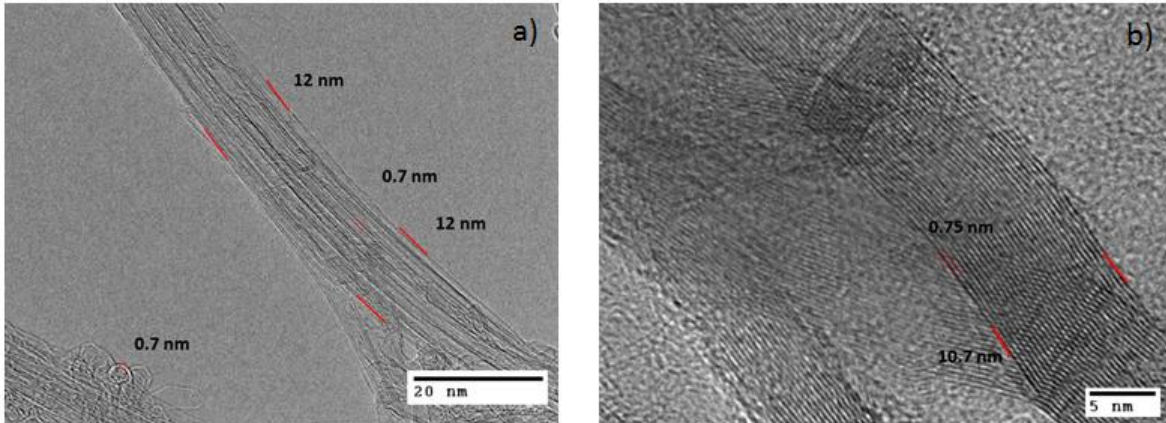


Figura 124. Análisis de la muestra de SWCNT con ácido 4-aminobenzoico donde no muestra ningún cambio en la morfología tras el anclaje covalente de las unidades de ácido isoftálico (a). Análisis por microscopía TEM de las muestra SWCNT simples (b).

8.4.4.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida.

La caracterización de la muestra de SWCNT con ácido 4-aminobenzoico mediante espectroscopía Raman se muestra en la Figura 125b. En la región del espectro de alta frecuencia ($1100-1800\text{ cm}^{-1}$) exhibe dos picos característicos, denominados bandas D y G. La banda D es visible alrededor de 1345 cm^{-1} , mientras que la banda G se presenta alrededor de 1575 cm^{-1} . Además, la banda D muestra un fuerte incremento en la intensidad en comparación con el espectro del SWCNT simple (figura 125a), lo que indica una presencia significativa de los defectos del sistema que se debe a una funcionalización del SWCNT con grupos orgánicos.

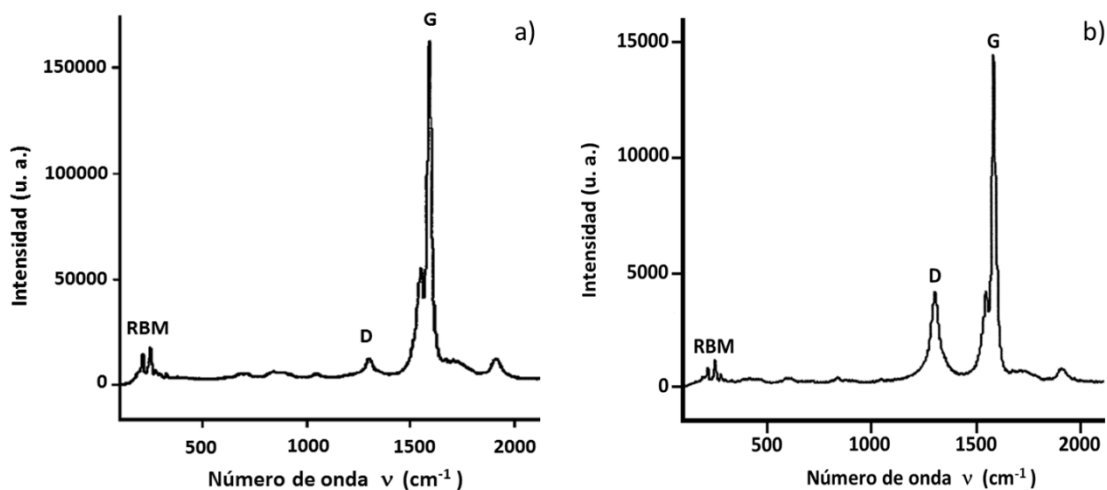


Figura 125. Espectros Raman de SWCNT materia prima (a) y el espectro correspondiente a la muestra del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico sintetizada en urea fundida (b).

8.4.4.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-U2) sintetizada en urea fundida.

En la figura 126 se muestran los resultados de las pruebas de dispersión de la SWCNT-U2, la cual fue dispersada en DMF (70 mg/L) y etilenglicol (65 mg/L). Se mantuvieron en reposo por un período de 12 horas, precipitando el 30 y el 35% de la cantidad inicial. Esto podría explicar su alto grado de funcionalización.

La muestra SWCNT-U2 mostro una baja estabilidad en acetona (15 mg/L), agua (5 mg/L), etanol (30 mg/L), tolueno (11 mg/L) (ver figura 127).

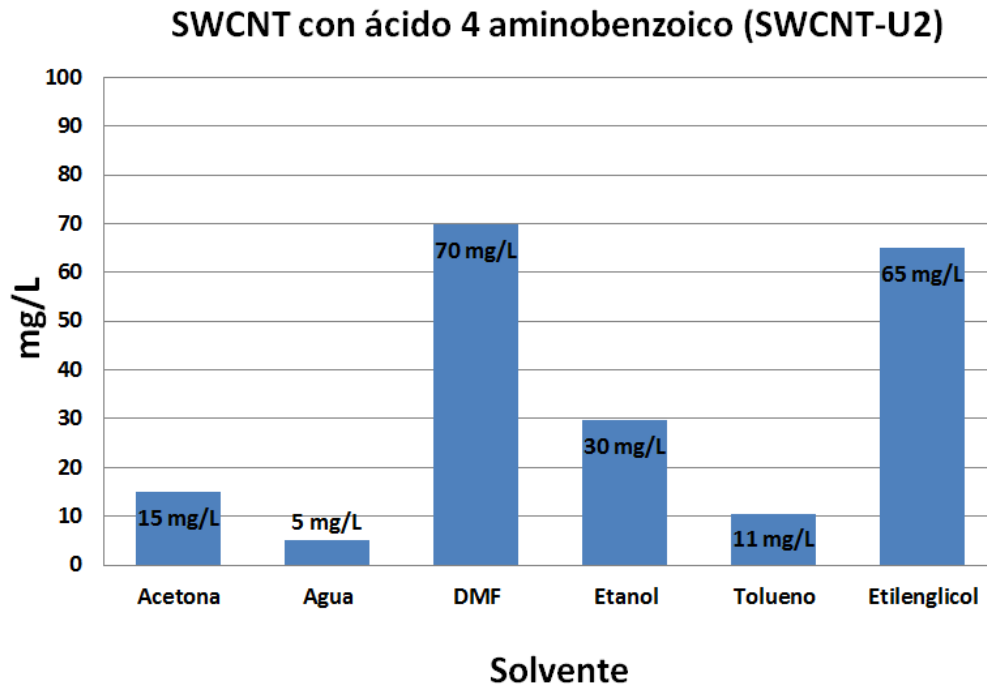


Figura 126. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con ácido 4-aminobenzoico (SWCNT-U2) sintetizada en urea fundida.

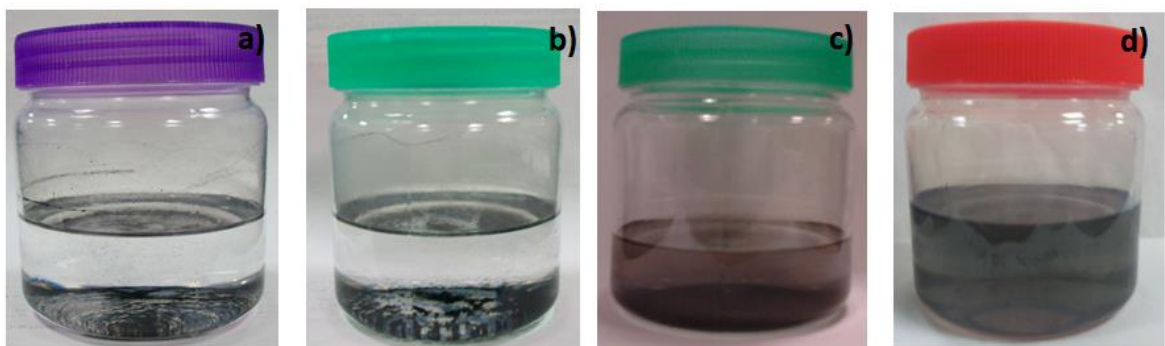


Figura 127. Pruebas de dispersión de SWCNT-U2 en a) Acetona, b) Agua c) Etilenglicol d) DMF (periodo 12 horas de reposo).

8.4.5 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-U3) sintetizada en urea fundida.

La muestra del SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (1,3 dicarboxilatodimetil 5 aminobenzeno) sintetizada en urea fundida (ver figura 128). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

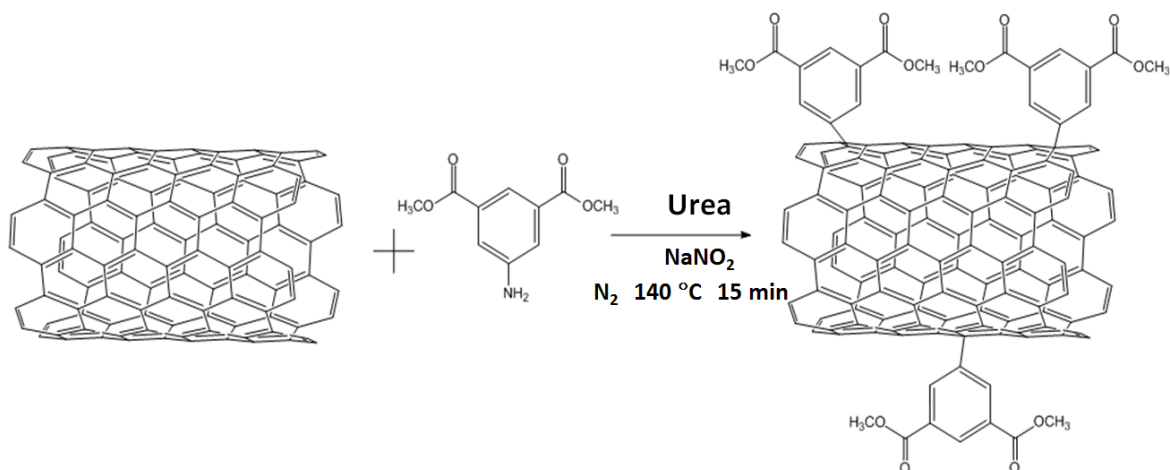


Figura 128. Funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-U3) sintetizada en urea fundida.

8.4.5.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-U3) sintetizada en urea fundida.

En las imágenes de SEM de los SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno aparecen estructuras cilíndricas alargadas y rectas (figura 129). La proporción de estos cilindros aumenta con la carga de los SWCNTs, por lo que no se distingue si son nanotubos individuales o agrupaciones de los mismos.

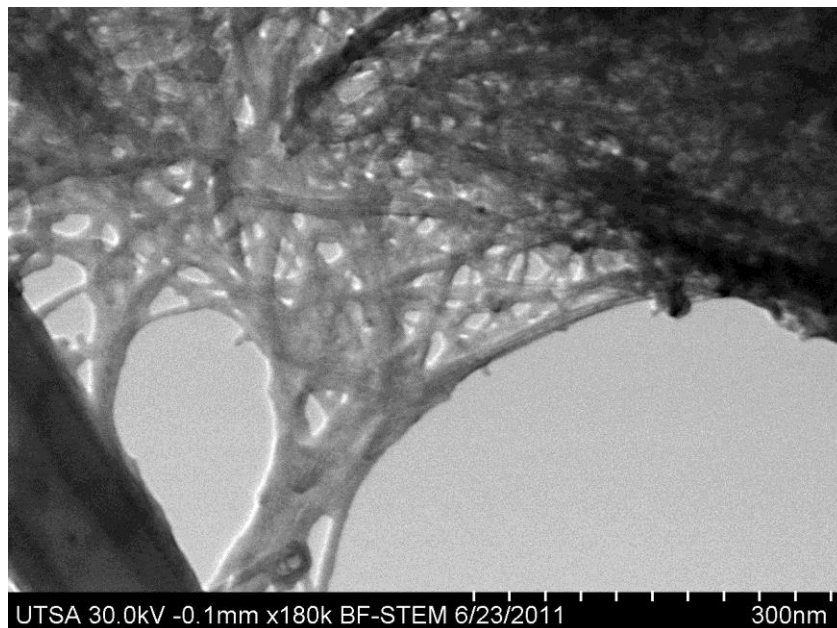


Figura 129. Micrografía SEM de mayor magnificación de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno sintetizada en urea fundida, donde se observa sus características morfológicas propias.

Imágenes de alta resolución TEM del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-U3), muestra superficies no uniformes y desordenadas en las paredes de los nanotubos (Figura 130a), en comparación con las superficies de las paredes lisas de los paquetes SWCNT simples. Estos cambios morfológicos pueden ser relacionados con un gran número de enlaces de carbono sp^3 formados mediante el proceso de funcionalización.

Fue calculada la medición del grupo funcional la cual está en el rango de 0.6 nm. Por lo que distancia de dos grupos funcionales es de 1.2 nm. En la figura 130a se muestra la separación entre grupos funcionales de 1.75 nm. Esta separación entre los nanotubos está provocada por la funcionalización.

En la figura 130b muestra el diámetro promedio del material de la muestra del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno fue de 0.67 nm, confirmando con estas medidas las dimensiones nanométricas que presenta el material. Como este grupo funcional está anclado a las paredes de los nanotubo de carbono, podemos conocer tentativamente la separación entre grupos funcionales.

Para este caso tenemos una separación de 1.42 nm, estos datos están concordando bien con los cálculos anteriormente mencionados.

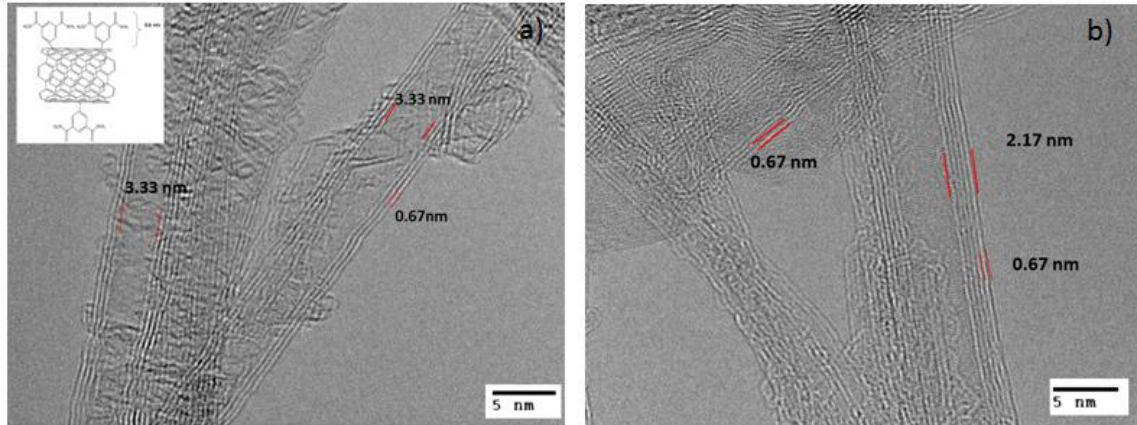


Figura 130. Imágenes obtenida mediante TEM de SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno en la cual se muestra baches a lo largo de las paredes laterales de los nanotubos, lo que indica la funcionalización

8.4.5.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno sintetizada en urea fundida.

El análisis Raman de la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno se han identificado las bandas principales en la zona entre 1200 y 1800 cm^{-1} , centradas alrededor de 1607 cm^{-1} y 1332 cm^{-1} , estas bandas se atribuyen, respectivamente, a la banda G (señal característica de grafito) y la banda D (ver figura 130).

El espectro muestra un aumento considerable en la banda D, lo que indica una incidencia alta de defectos en la estructura (compatible con la funcionalización) y también una disminución en la intensidad de la banda G. Dado que esta banda está relacionada con la vibración a lo largo de la

circunferencia de los tubos, y por tanto, de cualquier aumento de los átomos de carbono con hibridación sp^3 .

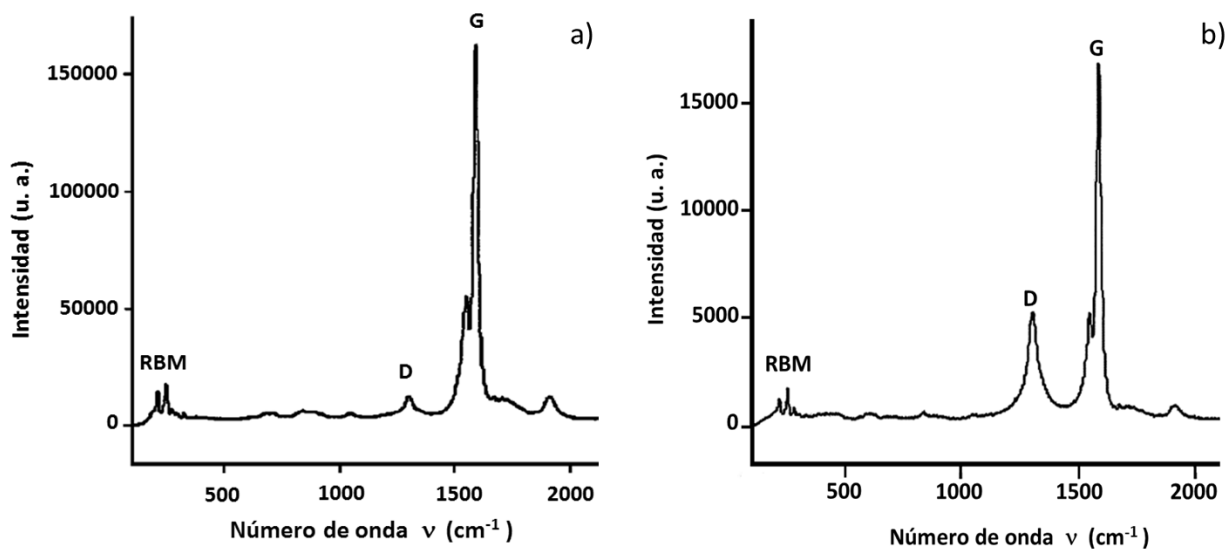


Figura 131. Espectros Raman de SWCNT de materia prima (a) y el espectro correspondiente a la muestra SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (b).

8.4.5.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-U3) sintetizada en urea fundida.

Los resultados en la pruebas de dispersión para la muestra SWCNT-U3 (figura 132) indican una buena estabilidad en DMF (80 mg/L), lo que indica que los grupos funcionales anclados interactúan perfectamente con el solvente estudiado (ver figura 133). Las pruebas de dispersión en acetona (30 mg/L), agua (5 mg/L), etanol (30 mg/L), tolueno (50 mg/L) y etilenglicol (10 mg/mL) indican una estabilidad baja.

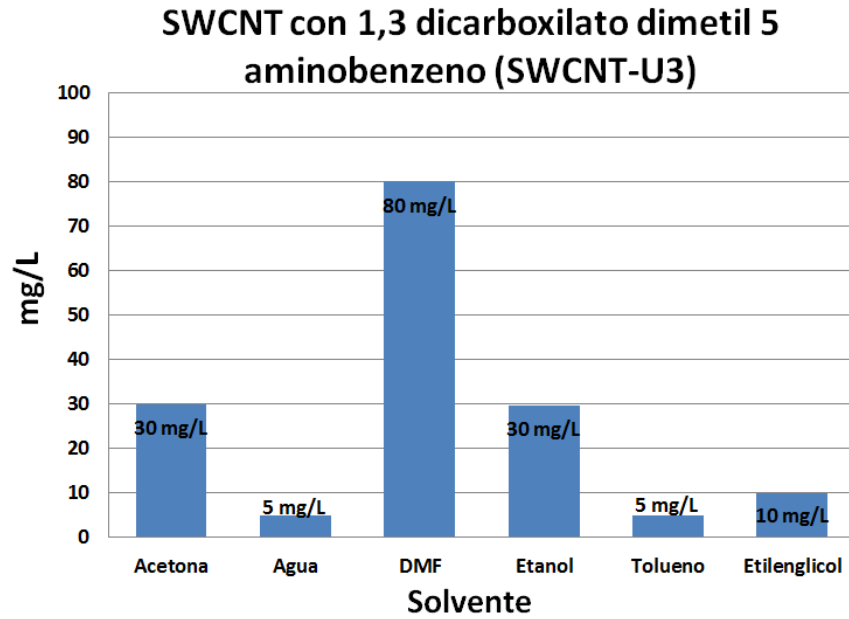


Figura 132. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 1,3 dicarboxilato dimetil 5 aminobenzeno (SWCNT-U3) sintetizada en urea fundida.

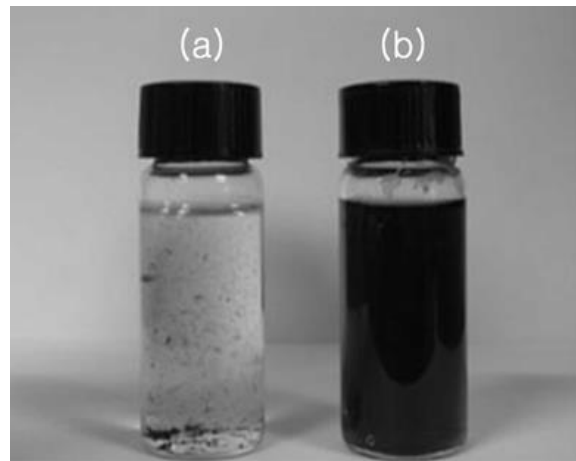


Figura 133. Pruebas de dispersión de SWCNT-U3 en a) etanol y b) DMF (Periodo 12 horas de reposo).

8.4.6 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (4-Aminopiridina) sintetizada en urea fundida (ver figura 134). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

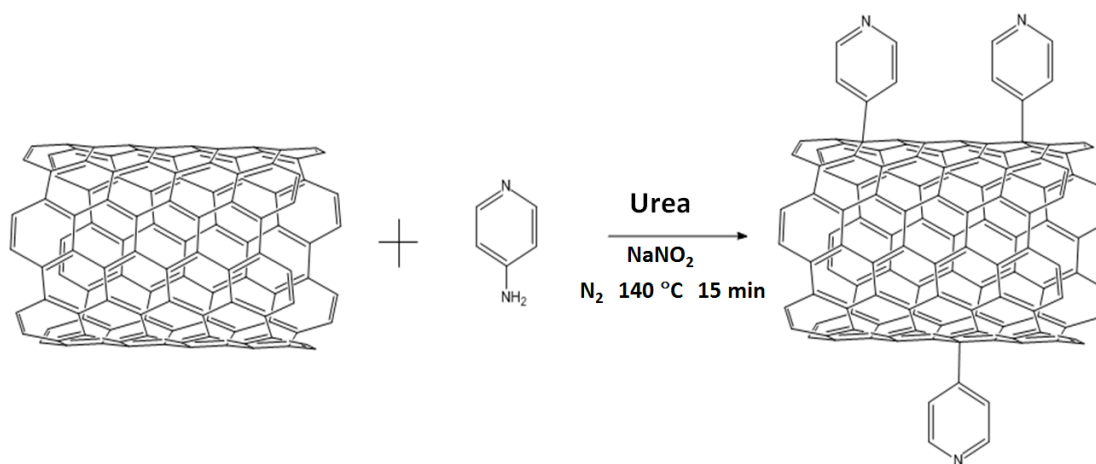


Figura 134. Funcionalización del SWCNT con 4 Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.

8.4.6.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.

Los análisis SEM realizados en la muestra SWCNT con 4-Aminopiridina, se observa claramente que el material carbonoso, es de varias micras de longitud. La micrografía se presenta en la figura 135, la cual proporciona información directa de las características estructurales, mostrando una gran semejanza en cuanto a morfología y dimensiones del material original (SWCNT). Sin embargo las observaciones por TEM (figura 136) confirman ciertos cambios en las características estructurales, presentando un grado de desorden en los planos gráficos, formados por varias capas.

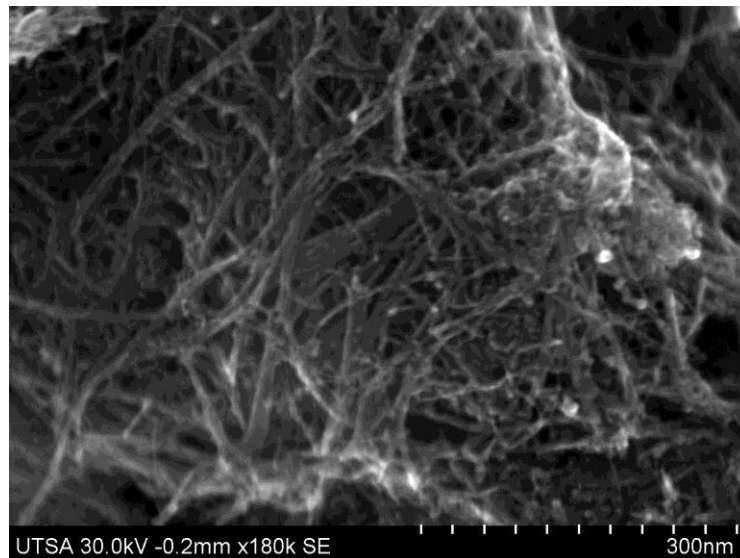


Figura 135. Análisis por microscopía SEM de las muestra SWCNT con 4 Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.

Los diámetros de los paquetes de nanotubos funcionalizados basados en imágenes de alta resolución TEM se estima en alrededor de 2.33 nm, y la

longitud de decenas de micrómetros. Las muestras funcionalizadas ya no presentan una pared lateral lisa.

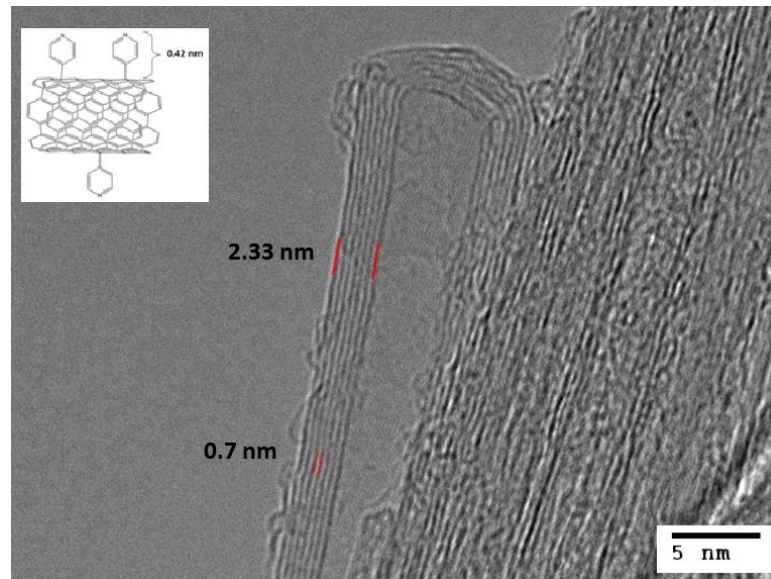


Figura 136. Análisis por microscopía TEM de las muestra SWCNT con 4-Aminopiridina sintetizada en urea fundida, a diferencia de los nanotubos de puros, las muestras funcionalizadas ya no presentan una pared lateral lisa.

8.4.6.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina sintetizada en urea fundida.

El análisis de Espectroscopía Raman de la muestra de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina sintetizada en urea fundida, mostrado en la figura 137b en la cual se puede observar claramente el pico de la frecuencia a 200 cm^{-1} (RBM) donde se afirma que la muestra funcionalizada en urea fundida conserva la característica estructural de nanotubos de carbono de pared simple.

También se observa entre 1500 y 1600 cm^{-1} los picos característicos de la banda G correspondiente a un desdoblamiento del modo de extensión del grafito (stretching mode) y la banda D llamada desorden a 1340 cm^{-1}

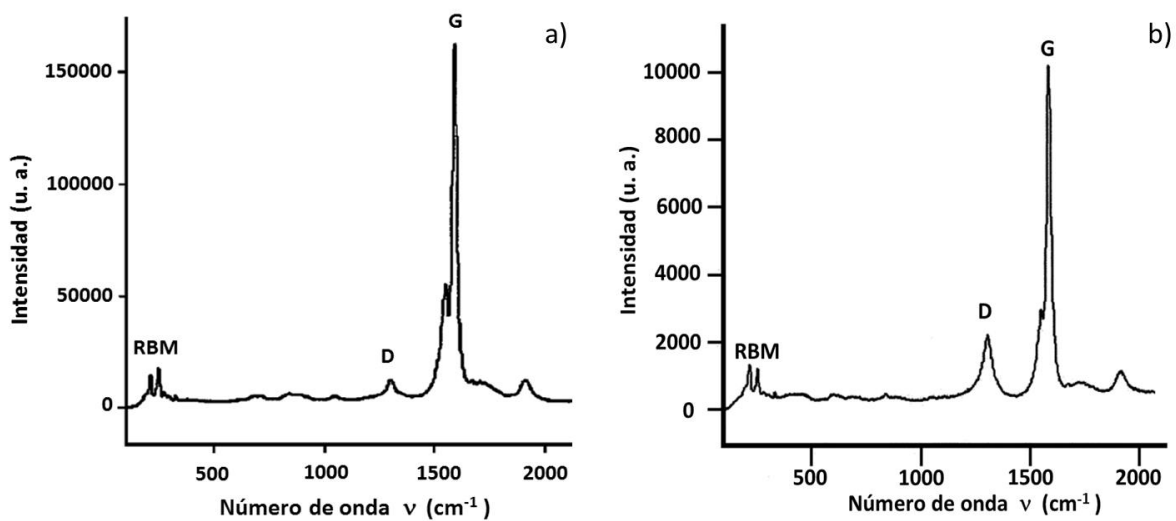


Figura 137. Espectros Raman de SWCNT sin funcionalización (a) y espectro Raman de los nanotubos funcionalizados con 4-Aminopiridina sintetizados en urea fundida (SWCNT-U4).

8.4.6.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.

La muestra SWCNT-U4 presento alta estabilidad en, DMF (80 mg/L), etanol (70 mg/L) y etilenglicol (77 mg/L) como se muestra en los resultados de dispersión presentados en la figura 138. La cual es debido a la funcionalización covalente de los grupos de 4-Aminopiridina en las paredes de los SWCNTs (ver figura 139).

Por otra parte, la muestra SWCNT-U4 mostró un mediano efecto de estabilidad en acetona (55 mg/L), agua (45 mg/L) y una baja estabilidad en tolueno (5 mg/L).

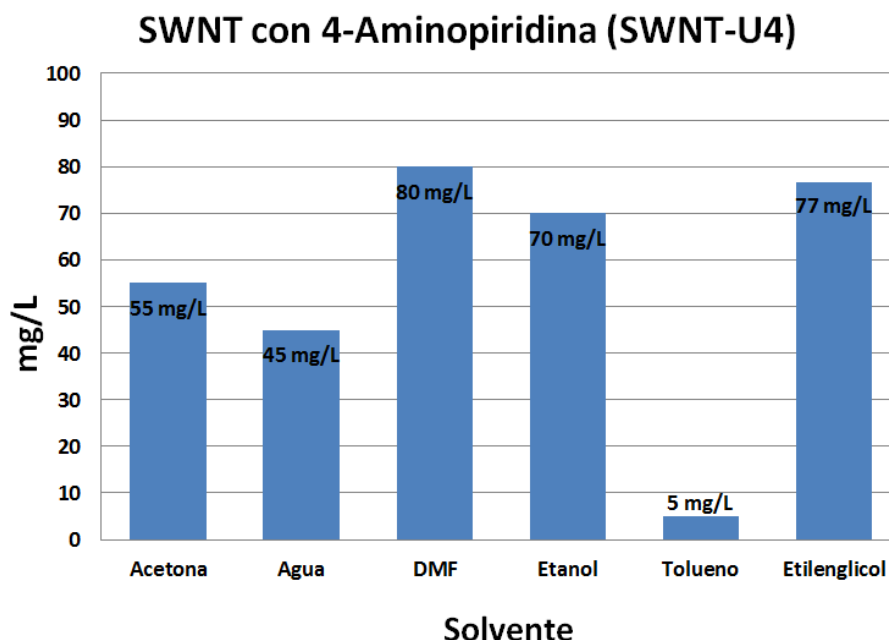


Figura 138. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-Aminopiridina (SWCNT-U4) sintetizada en urea fundida.

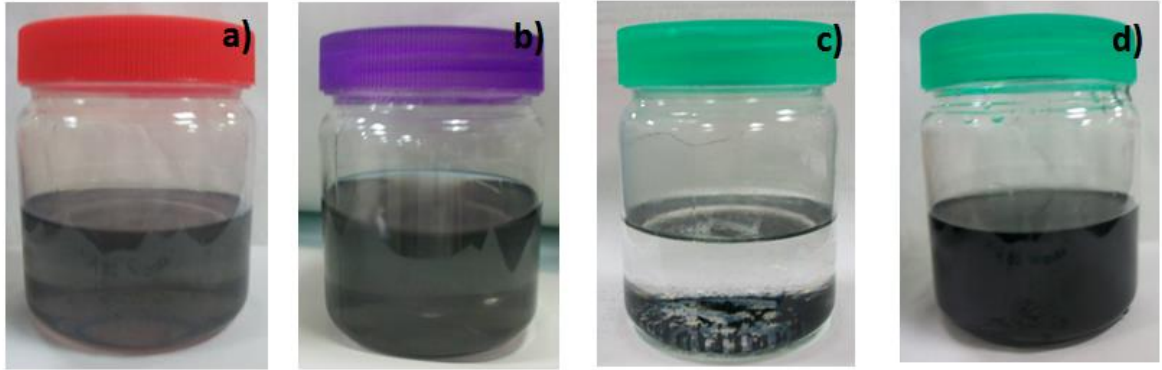


Figura 139. Pruebas de dispersabilidad de SWCNT-U4 en a) Etanol, b) Etilenglicol, c) Tolueno y d) DMF (periodo de reposo 12 horas).

8.4.7 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-U5) sintetizada en urea fundida.

La muestra de SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente del 2-Aminotiazol sintetizada en urea fundida (ver figura 140). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

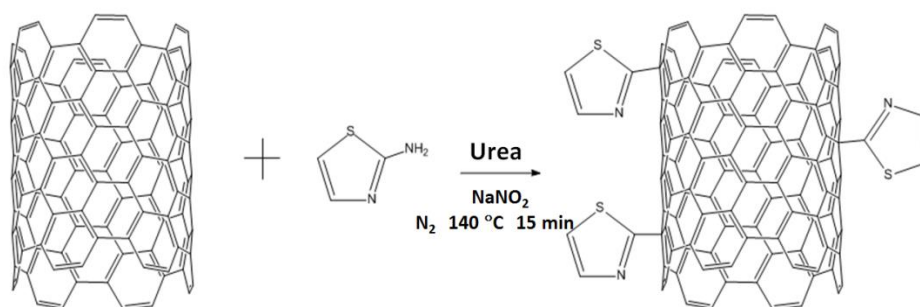


Figura 140. Funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-U5) sintetizada en urea fundida.

8.4.7.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-U5) sintetizada en urea fundida.

La imagen SEM de la muestra SWCNT con 2-Aminotiazol (figura 141) demuestra que los nanotubos se encuentran densamente unidos conjuntos (honeycomb). Para verificar como está la estructura y separación de estos nanotubos funcionales fue hecho la caracterización mediante TEM. La figura 142 muestra la imagen obtenida por TEM de la muestra SWCNT con 2-Aminotiazol, luego del proceso de funcionalización.

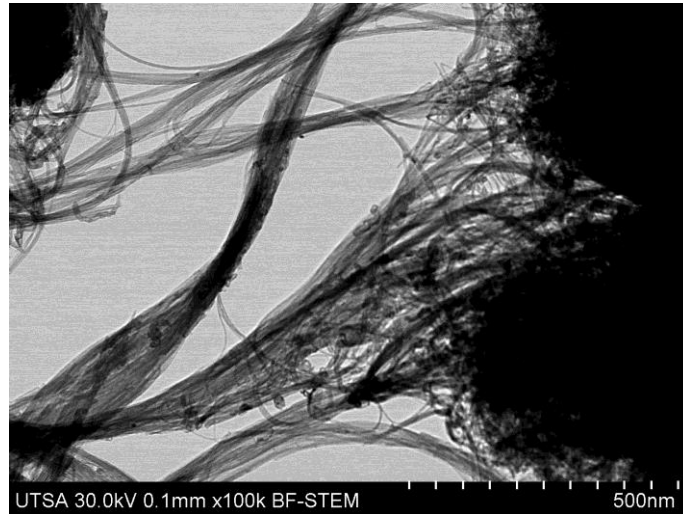


Figura 141. Análisis por microscopía SEM de las muestra SWCNT con 2-aminotiazol sintetizada en urea fundida.

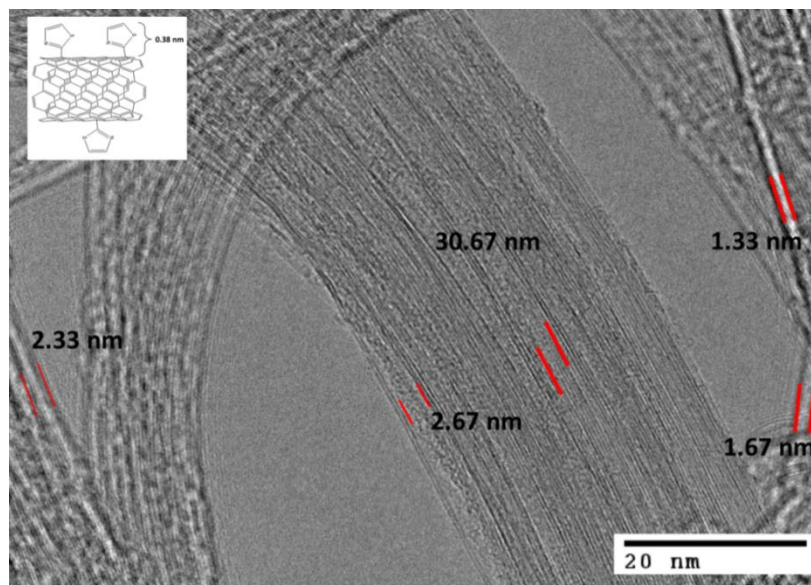


Figura 142. Análisis por microscopía TEM de las muestras de SWCNT con 2-aminotiazol sintetizada en urea fundida.

En las imágenes de los SWCNTs simples (figura 143a) las paredes de los nanotubos son esencialmente limpias y uniformes presentaron haces con un diámetro promedio de 10.7 nm. Mientras que la imagen TEM de la muestra SWCNT con 2-aminotiazol (Figura 143b), revelaron la presencia de

protuberancias en las paredes laterales de los tubos. Estas protuberancias se ven en casi todos los tubos individuales y en el exterior de los honeycomb. Estas características son claramente el resultado del proceso de funcionalización.

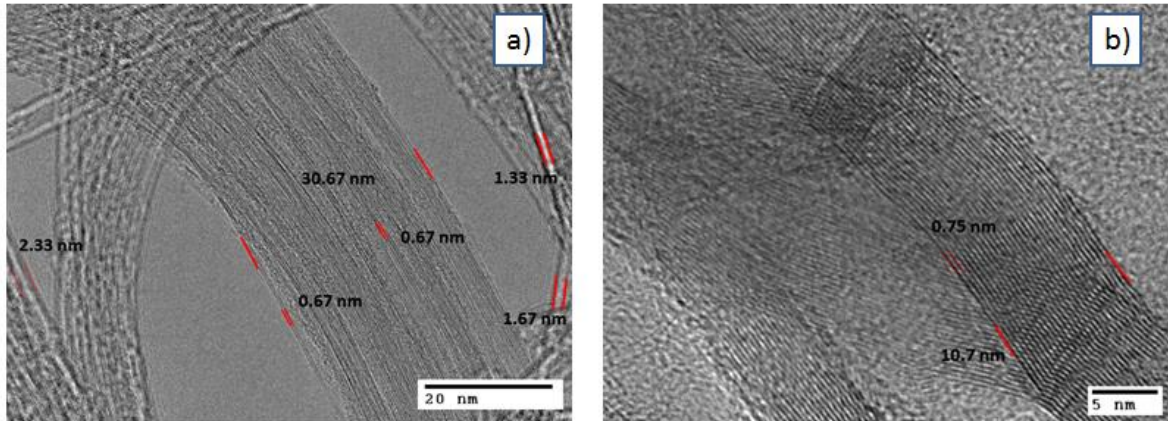


Figura 143. Análisis por microscopía TEM de la muestra de SWCNT simple (a) y la muestra de SWCNT con 2-Aminotiazol sintetizada en urea fundida (b).

8.4.7.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol sintetizada en urea fundida.

La caracterización por espectroscopía Raman de las muestra del SWCNT simple y SWCNT con 2- aminotiazol (SWCNT-U5), obtenidas con una excitación laser de 532 nm (ver figura 144). Se observan los picos característicos de Raman y se comprueba una cierta funcionalización debido a los defectos en la estructura de los SWCNTs.

En el espectro Raman de la muestra SWCNT-U5 (figura 144b). Podemos observar la conservación de la estructura del nanotubo monocapa en la muestra funcionalizada de acuerdo con las señales de los modos radiales respiratorios, (RBM), que aparecen en la zona del espectro en torno a 250 cm^{-1} . También se

observa, un incremento y un ensanchamiento en la banda D alrededor de 1350 cm^{-1} , indicando una presencia de formas desordenadas de carbono en la muestra pura. Y por último la banda G en torno a 1600 cm^{-1} asociadas con el orden gráfico.

La bandas G y D presentan un descenso en la intensidad de los modos radiales y tangenciales conforme se los modos radiales característicos de los SWCNT (figura 144a) pero también lleva a la funcionalización de las muestras y al aumento de los defectos en los SWCNTs.

Los efectos de desplazamiento de frecuencias observados podrían explicarse en parte por los procesos de intercalación, funcionalización y posterior salida de las especies introducidas.

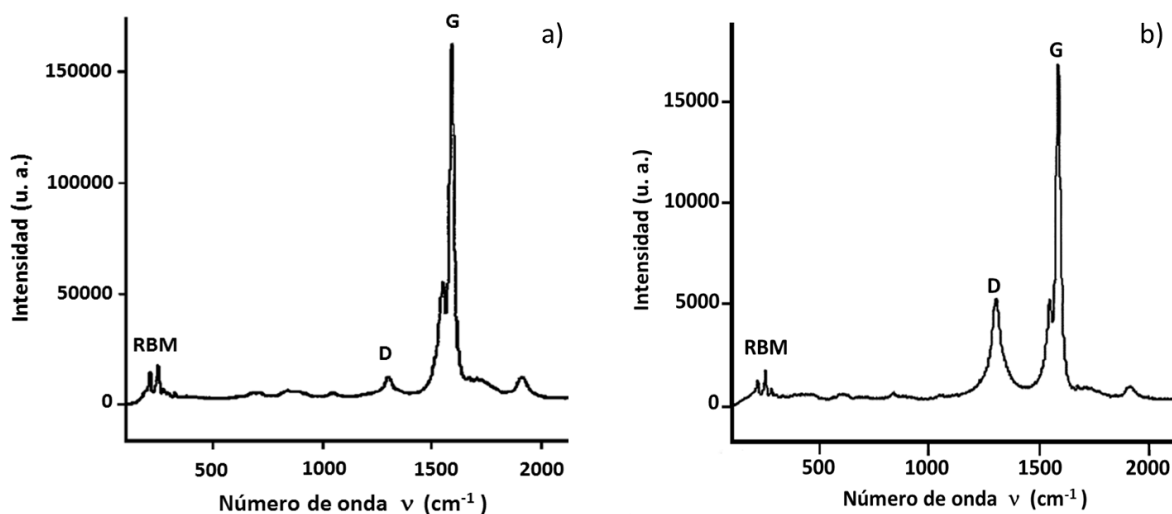


Figura 144. Espectros Raman de SWCNT de partido (a) y el espectro correspondiente a de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol sintetizada en urea fundida (b).

8.4.7.2 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 2-aminotiazol (SWCNT-U5) sintetizada en urea fundida.

Las pruebas de dispersión de la muestra SWCNT-U5 nos demuestran excelentes propiedades de estabilidad en disolventes como acetona (75 mg/L), agua (70 mg/L), DMF (83 mg/L) y etanol (65 mg/L), tolueno (53 mg/L) y etilenglicol (0.092 mg/mL) ver los resultados en la figura 145.

Se muestra en la figura 146 la dispersión de SWCNT-U5 en solventes como acetona, agua y DMF. Demostrando una excelente estabilidad. Estas observaciones podrían ser atribuidas a la funcionalización en sus extremos y en lo largo de las paredes en los SWCNTs.

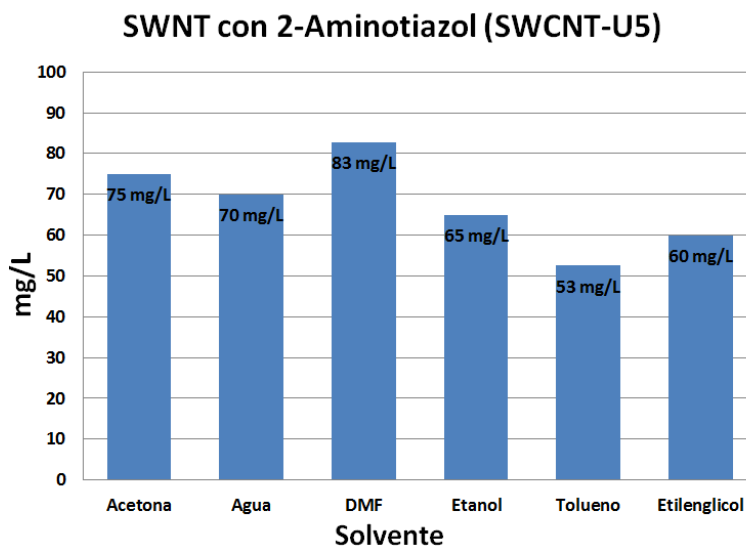


Figura 145. Resultados de pruebas de dispersión de la funcionalización del SWCNT con 2-Aminotiazol (SWCNT-U5) sintetizada en urea fundida.

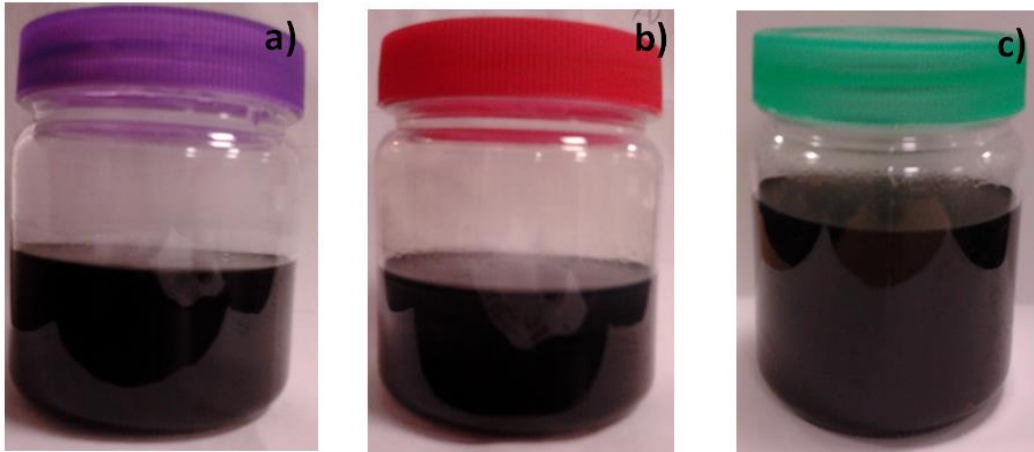


Figura 146. Pruebas de dispersión de SWCNT-A5 en a) acetona, b) agua, c) Etanol (12 horas de reposo).

8.4.8 Caracterización de la funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-U6) sintetizada en urea fundida.

La muestra del SWCNT se funcionalizó con la sal arenodiasonio proveniente de la anilina (4-Sulfanilamida) sintetizada en urea fundida (ver figura 147). Tras su síntesis y purificación la muestra fue caracterizada por técnicas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transición (TEM).
- Espectroscopía de Raman.

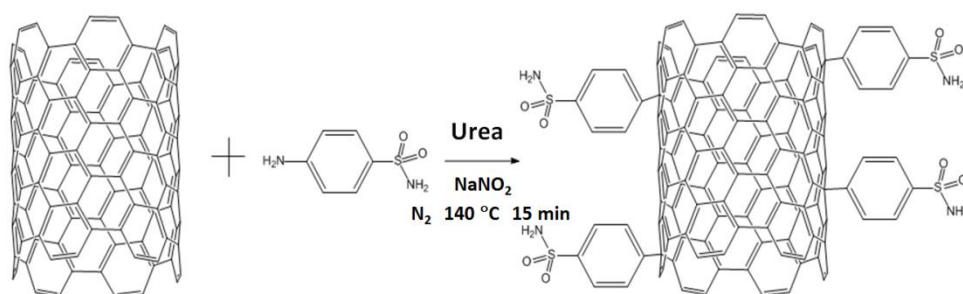


Figura 147. Funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-U6) sintetizada en urea fundida.

8.4.8.1 Análisis por microscopía TEM y SEM de la funcionalización SWCNT con 4- Sulfanilamida sintetizada en urea fundida.

En el análisis por SEM de la funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida muestra la morfología de estructuras cilíndricas alargadas y rectas (figura 148). La proporción de estos cilindros aumenta con la carga de los SWCNT.

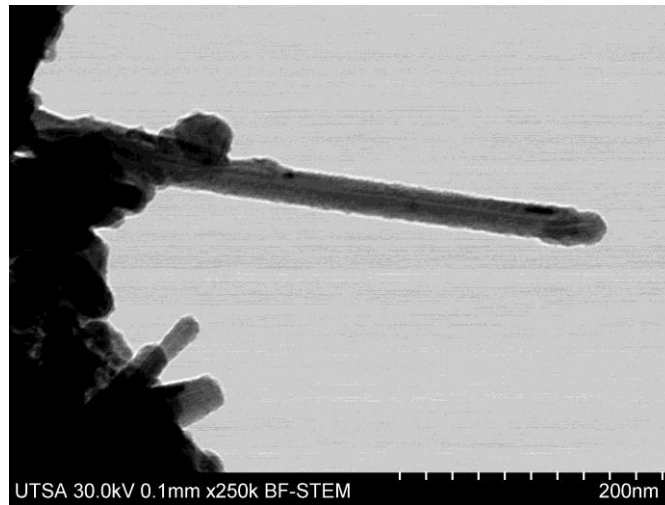


Figura 148. Micrografía SEM de mayor magnificación de la muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida sintetizada en urea fundida, donde se observa sus características morfológicas propias.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) indicó que los SWCNTs después de la funcionalización indica la presencia de una rugosidad superficial característica en las paredes laterales, que se ha atribuido a la funcionalización (ver figura 149).

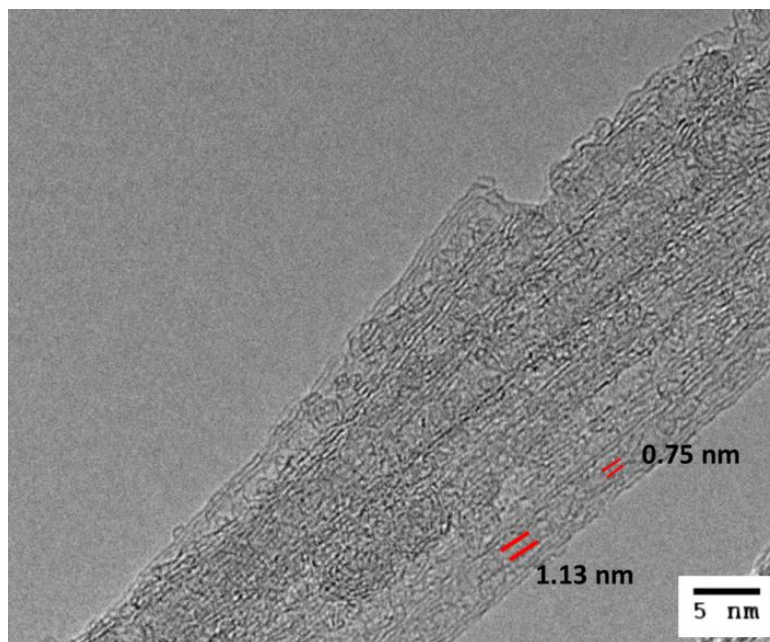


Figura 149. Análisis por microscopía TEM de las muestra SWCNT con 4-Sulfanilamida sintetizada en urea fundida, se observa protuberancias en las paredes laterales de los SWCNTs indicando la funcionalización de grupos funcionales correspondientes a 4- Sulfanilamida anexados a sus paredes laterales.

El estudio también mostró que los nanotubos funcionalizados SWCNT con 4-Sulfanilamida están presentes en forma individual y en pequeños formaciones de honeycomb con una separación entre ellos. La longitud de SWCNT se mantiene típicamente del orden de varios micrómetros, y sus diámetros están entre unos pocos nanómetros y varias decenas de nanómetros (figura 150).

Tras la funcionalización con moléculas de 4-sulfanilamida se aprecia un cambio morfológico en el cual se genera un aumento de la distancia entre las nanotubos de 1.8 nm. Esta separación de los nanotubos de carbono está

provocada por la funcionalización de los nanotubos de carbono cuya longitud está calculada en 1.8 nm (figura 150a).

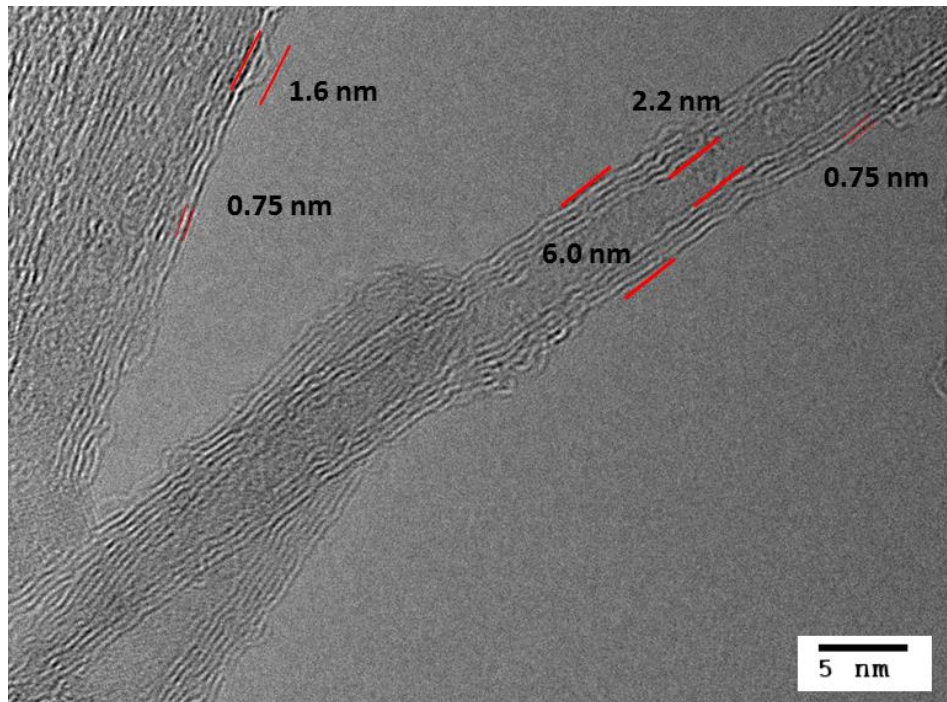


Figura 150. Análisis por microscopía TEM de las muestra SWCNT con 4-sulfanilamida donde presentan una morfología nanométrica tubular y protuberancias en las paredes laterales de los agregados, indicando la funcionalización.

8.4.8.2 Análisis por espectroscopía Raman de la funcionalización del SWCNT con 4-sulfanilamida sintetizada en urea fundida.

El espectro Raman de los SWCNTs con 4-sulfanilamida se muestran en la figura 151 donde se pueden observar los modos radiales característicos de los SWCNTs en un rango de frecuencia entre 140 y 210 cm^{-1} y los modos tangenciales (banda-G) a $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Una tercera señal aparece en 1350 cm^{-1} (banda D), esta suele ser ancha y caracteriza las formas desordenadas de carbono.

El espectro de la muestra SWCNT-U6 presenta formas desordenadas de carbono atribuido a la disminución de la simetría inducida por defectos o por la funcionalización producida en los extremos y el largo de la pared de los nanotubos (figura 151b).

La relación de las bandas D y G, denotada como $I_{D/G}$, para la caracterización del grado de desorden estructural presente en las muestras analizadas, lo cual es muy importante para indicar la eficiencia de la funcionalización. Las relaciones de intensidades de estas bandas, así como las posiciones específicas de las mismas se presentan en la tabla 14. Pingheng Tan y colaboradores [221], reportaron valores de $I_{D/G} = 0.051$ para capas de grafito altamente orientadas (altamente organizadas).

Tabla 14. Posiciones e intensidades asociadas a los picos visibles en el espectro Raman de los SWCNT comerciales y funcionalizados SWCNT con 4-Sulfanilamida.

	Intensidad (u. a.)	Intensidad (u. a.)	$I_{D/G}$
	Banda D	Banda G	
SWCNT	12850	162850	0.079
SWCNT-U6	9318	23864	0.39

Al comparar los nanotubos funcionalizados con los comerciales se observó un cambio alguno en dicha relación $I_{D/G}$, lo cual permite suponer que con este procedimiento el grado de funcionalización alcanzado fue alto.

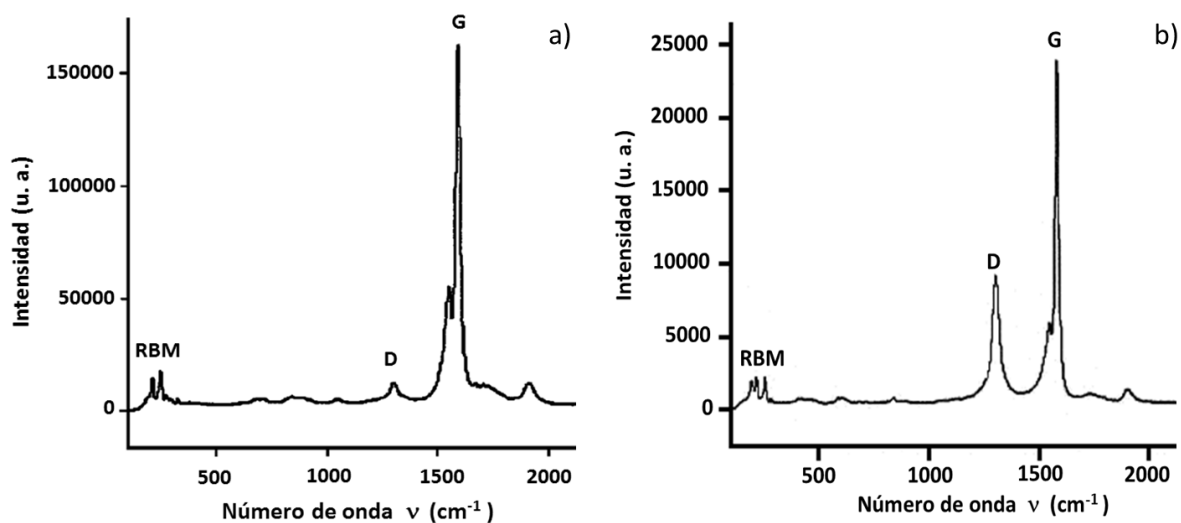


Figura 151. Espectros Raman de SWCNT (a) y el espectro correspondiente a la muestra SWCNT con 4- Sulfanilamida sintetizada en urea fundida (b).

8.4.8.3 Estudio de la dispersión de la funcionalización del SWCNT con 4-sulfanilamida (SWCNT-U6) sintetizada en urea fundida.

Los nanotubos correspondiente a la muestra SWCNT-U6 mostraron una buena estabilidad en acetona (80 mg/L), agua (65 mg/L), DMF (85 mg/L), etanol (78 mg/L), etilenglicol (77 mg/L) en comparación con tolueno (10 mg/L) (ver figura 152).

Las soluciones homogéneas de las pruebas tienen una apariencia oscura, y se mantuvieron estables durante 12 horas de reposo a temperatura ambiente

(ver figura 153). Lo que demuestra la capacidad de dispersión de la muestra funcionalizada.

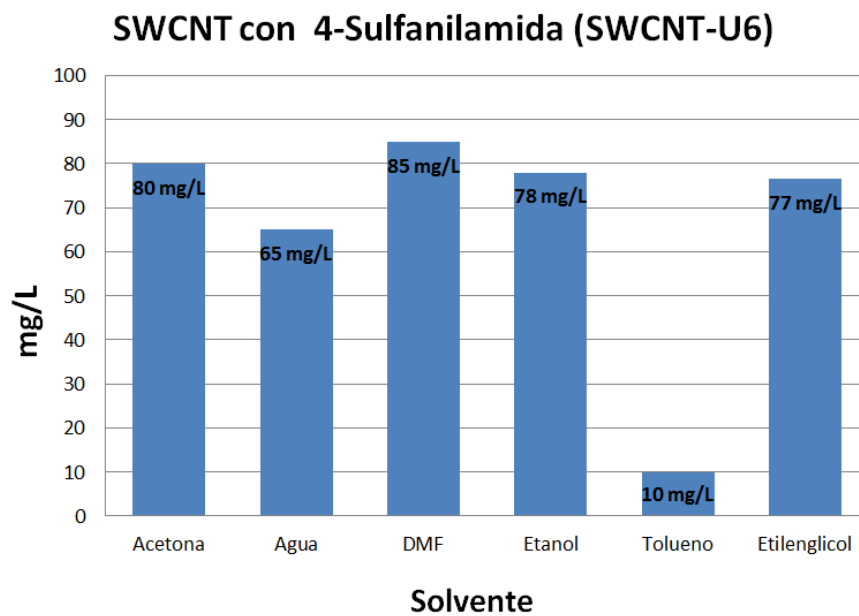


Figura 152. Resultados de pruebas de dispersabilidad de la funcionalización del SWCNT con 4-Sulfanilamida (SWCNT-U6) sintetizada en urea fundida.

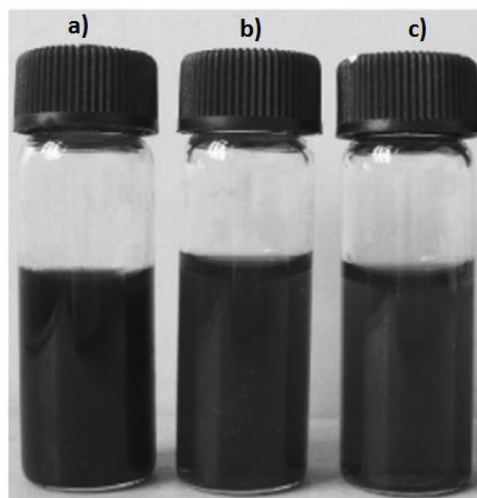


Figura 153. Pruebas de dispersión de la muestra SWCNT-U6 en a) acetona, b) DMF y c) etanol (12 horas de reposo).

Capítulo IX: Conclusiones y recomendaciones.

9.1 Conclusiones

El presente trabajo de investigación ha cumplido con el objetivo de desarrollar nuevas metodologías de funcionalización de nanotubos de carbono de pared simple SWCNTs a través de la formación de enlaces covalentes con sales de aril diazonio. A la vista de los resultados obtenidos se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- Las superficies de nanotubos de carbono mono capa pueden modificarse químicamente en ambiente ácido y en ambiente ecológico (método en urea fundida) para crear defectos o injertar grupos funcionales.

- Se ha desarrollado un método de funcionalización de los nanotubos de carbono de monocapa el cual ha demostrado ser 3 veces más rápido, sencillo, económico y ecológico. Lo novedoso de la técnica radica en la inserción de los subproductos de la urea fundida y la baja cristalinidad que presentan este tipo de sistemas favoreciendo la formación de sitios químicamente activos a lo largo de la superficie de los nanotubos de carbono. Un resultado importante es la ausencia de tratamientos con ácidos fuertes para realizar el anclaje de las moléculas orgánicas, lo cual facilita el proceso y permite realizar la síntesis “*in situ*”.

- Es posible obtener los nanotubos de carbono de monocapa funcionalizados con las sales de aril diazonio a través de enlaces covalentes mediante reacción química verde con mayor eficiencia de 4.86-7.38wt% de presencia de grupos funcionales comparando contra 3.27-6.37wt% del método ácido.

- Es posible a través de la funcionalización de los SWCNTs después del tratamiento en ácido y urea, reducir la aglomeración de los mismos formando agrupaciones de nanotubos (tipo honeycomb).
- También se ha demostrado que los cambios observados en las propiedades de los SWCNTs funcionalizados según su composición química tienen su origen en cambios en la morfología a escala nanométrica.

9.2 Recomendaciones.

1. Realizar otro tipo de caracterizaciones a los nanotubos de carbono funcionalizados. Creemos que sería de utilidad emplear la Espectroscopía Foto electrónica de Rayos X (XPS) y la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).
2. Durante los siguientes estudios e investigaciones es interesante y útil estudiar la posibilidad de que exista la funcionalización preferente en los SWCNTs conductores o semiconductores.

ANEXO I: Publicaciones científicas derivadas de las tesis.

1. Recent Advances on the Soluble Carbon Nanotubes Boris I. Kharisov, Oxana V. Kharissova, Hector Leija Gutierrez and Ubaldo Ortiz Méndez, Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 572–590.

2. Functionalization of carbón nanotubes with arenedyazonium salts in urea Oxana V.Kharissova, H. Leija, E.G. de Casas-Ortiz, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1451 © 2012 Materials Research Society.

3. Application of Functionalized SWCNTs for Increase of Degradation Resistance of Acrylic Paint for Cars. Osiel Lucas Flores, Oxana V. Kharissova, Ubaldo Ortiz Méndez, Héctor Leija Gutiérrez, Edgar de Casas Ortiz, and Boris I. Kharisov, Journal of Chemistry Volume 2013, Article ID 573570, 8 pages.

Bibliografía.

1. R. P. Feynman, "**There's plenty of room at the bottom**", Engineering and Science 23: 22-36 (1960).
2. N. Taniguchi, "**On the Basic Concept of 'Nano-Technology'**", Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
3. M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse, "**Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies**", pág 211.
4. B. Karn, S. Wong, "**Ten Years of Green Nanotechnology**", Sustainable Nanotechnology and the Environment: Advances and Achievements, Chapter 1, pp 1–10, 2013 American Chemical Society.
5. L. McKenzie, J. Hutchison, "**Green nanoscience: An integrated approach to greener products, processes, and applications**", Chimica Oggi Chemistry Today. (2004) 25.
6. J. Dahl, B. Maddux, J. Hutchison, "**Toward greener nanosynthesis**", Chemical Reviews.107, 2228-2269, (2007).
7. P.T. Anastas, J.C. Warner, "**Green chemistry: theory and practice, Oxford University Press**", Oxford England; New York, 1998.
8. J.E. Hutchison, "**Greener nanoscience: a proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology**", ACS Nano. 2 (2008) 395-402.
9. A. El Goresy, G. Donnay, "**A New Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater**", Science. (1968), 161, 363-364.
10. P.P.K. Smith, P.R. Buseck, "**Carbyne Forms of Carbon: Evidence for Their Existence**", Science, (1985), 229, 486-487.
11. L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, "**Cluster-Beam Deposition and in situ Characterization of Carbyne-Rich Carbon Films**", Phys. Rev. Lett. (2002), 89, 285506.
12. H. W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O' Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, "**C₆₀: Buckminsterfullerene**", Nature. (1985), 318, 162-163.
13. G. Moore, "**Cramming more Components onto Integrated Circuits**", Electronics, vol. 38, no. 8, pp. 114-117, (1965).
14. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihra, I.L. Spain, H.A. Goldberg, "**Graphite fibers and filaments**", Advanced Materials Volume 1, Issue 4, pages 130–131, (1989).
15. B.T. Kelly, "**Physics of Graphite**", Applied Science, London, (1981).
16. Iijima S., "**Helical microtubules of graphitic carbón**", Nature (1991) 354, 56.
17. A. Geim, K. Novoselov, "The rise of graphene", Nat. Mater. (2007), 6, (3), 183.

18. K.S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A. A. Firsov, "**Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**", Science. (2004), 306, 666.
19. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, "**Chemistry of Carbon Nanotubes**", Chem. Rev. (2006), 106, 1105-1136.
20. W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, "**Solid C₆₀: a new form of carbón**", Nature (1990) 347, 354.
21. M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito "**Physics of Carbon Nanotubes**". Carbon, 33, 883- 891, (1995).
22. P. Harris. "**Carbon nanotubes and related structures**", Cambridge University Press, Cambridge (1999).
23. N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, "**New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules**", Phys. Rev. Lett. 68, 1579, (1992).
24. Z. C. Tu, Z. C. Ou-Yang, "**Specific heats of dilute neon inside a long single-walled carbon nanotube**", J. Phys. Condens. Matter 15, 6759.
25. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus. "**Electronic structure of chiral graphene tubules**". Appl. Phys. Lett. (1992), 60, 2204.
26. L. Chico, V. Crespi, L. Benedict, S. Louie, M. Cohen, "**Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions**" Phys. Rev. Lett. (1996), 76, 971.
27. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, "**Unusual Properties And Structure of Carbon Nanotubes**", Annual Review of Materials Research. (Vol. 34, Issue 1). 247-278 pp, 2004.
28. P. Avouris, "**Molecular Electronics with Carbon Nanotubes**", Acc. Chem. Res. 35, 1026-1034 pp. (2002).
29. J. P. Salvetat, "**Mechanical properties of carbon nanotubes**". Appl. Phys. A. 69, 255-260 pp. (1999).
30. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. Heerm. "**Carbon Nanotube Quantum Resistors**", Science 280 1744 (1998).
32. J. Bernholc, D. Brenner, M. Buongiorno, V. Meunier, C. Roland, "**Mechanical and Electrical Properties of Nanotubes**", Annu. Rev. Mater. Res. (2002). 32:347–75.
32. P. F. Schewe, B. Stein, "**Electrical and mechanical properties of individual carbón nanotubes**", American Institute of Physics Number 279, July 15, (1996).
33. E. Durjardin, T.W. Ennesen, A. Krishnan, P. N. Yianilos, M. J. Treacy, "**Young's Modulus of Single-Walled Nanotubes**", Physical Review B 58(20) pp. 14013-14019, (1998).
34. L. Forró, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, R. Basca, N. H. Thomson, S. Garaj, L. Thien-Nga, R. Gaál, A. Kulik, B. Ruzicka, L. Degiorgi, A. Bachtold, C. Schönenberger, S. Pekker, K. Hernadi, "**Electronic and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes**", Science and

Application of Nanotubes, Fundamental Materials Research (2002), pp 297-320.

35. C. Dekker, "**Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires**", Phys. Today 52, 5, 22 (1999).
36. J.C. Charlier, T. W. Ebbesen, Ph. Lambin, "**Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes**", Phys. Rev. B 53, 11108–11113 (1996).
37. D. Tomanek, "**Electrical and Thermal transport in carbon nanotubes**". AIP Conference Proceedings. (Vol 544 Issue 1). 338-343pp. (2000).
38. J. Hone, M. Whitney, A. Zettle, "**Thermal conductivity of single-walled carbon nanotube**", Synthetic Metals, 103 2498 (1999).
39. S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tománek, "**Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes**", The American Physical Society, Phys. Rev. Lett. 84, 20 (2000).
40. G. Zhang, L. Baowen, "**Thermal conductivity of nanotubes revisited: Effects of chirality, isotope impurity, tube length, and temperature**", J. Chem. Phys. (Vol. 123, Issue 11).
41. P.G. Collins, P. Avouris, M. S. Arnold, "**Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown**", Science, 292, 706-709, (2001).
42. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, Richard E. Smalley, "**Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes**", Science 273, 483 (1996).
43. C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai, "**Modulated Chemical Doping of Individual Carbon Nanotubes**", Science (2000) 290, 1552.
44. S. D. Solares, "**Single Biomolecule Imaging with Frequency and Force Modulation in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy**", J. Phys. Chem. B, (2007), 111 (9), pp 2125–2129.
45. S. Wook, E. Campbell, "**Nanoelectromechanical devices with carbon nanotubes**", Current Applied Physics 13 (2013) 1844e1859
46. O. Lucas, O. Kharissova, U. Ortiz, H. Leija, E. de Casas, B. Kharisov, "**Application of Functionalized SWCNTs for Increase of Degradation Resistance of Acrylic Paint for Cars**" Journal of Chemistry Volume 2013, Article ID 573570, 8 pages.
47. J.H. Hafner, "**Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes**", Progress in Biophysics & Molecular Biology. 77, 73-110 pp. (2001).
48. P. Avouris, J. Appenzeller, "**Electronics and Optoelectronics with Carbon Nanotubes**". The Industrial Physicist. 18-22 pp. (2004).
49. F. Beguin, E. Frackowiak, "**Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons**". Carbon. 40, 1775-1787 pp. (2002).

50. S. S. Han, H. S. Kim, K. S. Han, J. Y. Lee, H. M. Lee, J. K. Kanga, "**Nanopores of carbon nanotubes as practical hydrogen storage media**". Applied Physics Letters. (No. 87, 213113). 1-5 pp. (2005).
51. M. Terrones, "**Science and Technology of The Twenty-First Century: Synthesis, Properties, And Applications of Carbon Nanotubes**". Annu. Rev. Mater. Res. 33, 419-501pp. (2003).
52. C. Journet, P. Bernier, "**Production of carbon nanotubes**", Applied Physics A Materials Science & Processing, 67, (1), 1-9, (1998).
53. T. W. Ebbesen, P.M. Ajayan, "**Large-scale synthesis of carbon nanotubes**", Nature 358, 220, (1992).
54. S. Iijima, T. Ichihashi, "**Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter**", Nature 363, 603, (1993).
55. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers, "**Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls**", Nature 363, 605, (1993).
56. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, "**Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique**", Nature 388, 756, (1997).
57. M. Daenen, R.D. Fouw, "**The Wondrous World of Carbon Nanotubes**", Phillips NAT-Lab. Eindhoven University of Technology, 27 february 2003.1-96 pp.
58. T.Guo, P.Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R.E. Smalley, "**Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization**", Chemical Physics Letters, 243, (1,2), (1995).
59. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, "**Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide**", Chem. Phys. Lett. (1996) 260, 471.
60. D. Srivastava, C. Wei, "**Nanomechanics of carbon nanotubes and composites**", Appl Mech Rev vol 56, No 2, March (2003).
61. M.K. Moodley, "**Synthesis of single-walled carbon nanotubes by dual laser vaporization**". South African Journal of Science. 364-369 pp. (2006).
62. M. Kusaba, Y. Tsunawaki, Materials Forum (2005), 29 (Advance Materials Processing), 452.
63. D. W Lee, J. W. Seo, "**Preparation of carbon nanotubes from graphite powder at room temperatura**", Condensed Matter Physics and Materials Science (2005), 29 (5), 64.
64. M. H. Ruemeli, E. Borowiak-Palen, T. Gemming, T. Pichler, M. Knupfer, M. Kalbac, L. Dunsch, O. Jost, S. Silva, P. Ravi, W. Pompe, B. Buechner, "**Novel Catalysts, Room Temperature, and the Importance of Oxygen for the Synthesis of Single Walled Carbon Nanotubes**", Nano Lett. (2005) 5 (7), 1209.

65. R.T.K. Baker, **“Catalytic growth of carbon filaments”**, Carbon (1989) 27, 315.
66. S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy, **“A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes”**, Science (1994) 265, 635.
67. W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Quian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, **“Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes”**, Science (1996) 274, 1701.
68. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, **“Controlled production of aligned-nanotube bundles”**, Nature (1997) 388, 52.
69. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P.N. Provencio, **“Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glas”**, Science (1998) 282, 1105.
70. K. L. Choy, **“Chemical vapour deposition of coatings”**. Progress in Materials Science (48).57-170 pp. (2003).
71. K. Toshiaki, **“Single-walled carbon nanotubes produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition”**. Chemical Physics Letter. 381, 422-426 pp. (2003).
72. Ç. Öncel, Y. Yürüm. **“Carbon Nanotube Synthesis via the Catalytic CVD Method: A Review on the Effect of Reaction Parameters”**, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, Vol.14, No.1, June 2006, 17-37 (SCI).
73. A. V. Nikolaev, A. V. Bibikov, A. V. Avdeenko, I. V. Bodrenko, E. V. Tkalya, **“Electronic and transport properties of rectangular grapheme macromolecules and zigzag carbon nanotubes of finite length”**, Phys. Rev. B 79, 045418. (2009).
74. K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, **“Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration”**, Chem. Phys. Lett. (1998) 282, 429.
75. S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley, P. C. Eklund, **“Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration”**, J. Phys. Chem. (1997) 101, 8839.
76. P. Umek, D. Vrbanič, T. Remškar, T. Mertelj, P. Venturini, S. Pejovnik, D. Mihailović, **“An effective surfactant-free isolation procedure for single-wall carbon nanotubes”**, Carbon (2002) 40, 2581.
77. A. C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, M. J. Heben, **“A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials”**, Adv. Mater. (1999) 11, 1354.
78. A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodríguez- Macías, P. J. Boul, A. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, **“Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization”**, Appl. Phys. A 67, 29–37 (1998).

79. K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kayusa, S. Ito, Y. Nishina, **“Purification Procedure for Single-Walled Nanotubes”**, J. Phys. Chem. 101, 1974, (1997).
80. M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R.C. Haddon, **“Connecting carbon tubules”**, J. Am. Chem. Soc. (2005) 127, 3439.
81. E. Piñero, T. Cacciaguerra, P. Simon, F. Béguin, **“A single step process for the simultaneous purification and opening of multiwalled carbon nanotubes”**, Chem. Phys. Lett. (2005) 412, 184.
82. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Avouris, **“Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors”**, Appl. Phys. Lett. 73, 2447 (1998).
83. R. Krupke, F. Hennrich, H.V. Loehneysen, M.M. Kappes, **“Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes”**. Science, 301, 344-347, (2003).
84. D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos **“A Route for Bulk Separation of Semiconducting from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes”**. J. Am. Chem. Soc., 125, 3370-3375, (2003).
85. J. Kong, H. Dai, **“Full and Modulated Chemical Gating of Individual Carbon Nanotubes by Organic Amine Compounds”**. J. Phys. Chem. B, 105, 2890-2893, (2001).
86. M. Zheng, A. Jagota, E.D. Semke, B.A. Diner, R.S. Mclean, S.R. Lustig, R.E. Richardson, N.G. Tassi **“DNA-Assisted Dispersion and Separation of Carbon Nanotubes”**. Nat. Mater., 2, 338-342, (2003).
87. N. Wu, Q. Wang, S. S. Pang, **“Dispersion of a bundle of carbon nanotubes by mechanical torsional energy”**, C A R B O N 59 (2013) 229 –236.
88. I. Schwyzer, R. Kaegi, L. Sigg, B. Nowack ,**“Colloidal stability of suspended and agglomerate structures of settled carbon nanotubes in different aqueous matrices”**, Water research 47 (2013) 3910 – 3920.
89. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen, **“Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions”**, Nano Lett., Vol. 2, No. 1, 2002.
90. J. Lee, U. Paik, J. Y. Choi, K. K. Kim, S. M. Yoon, J. Lee, B. K. Kim, J. M. Kim, M. H. Park, C. W. Yang, K. Hyeok, Y. H. Lee. **“Dispersion Stability of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Nafion in Bisolvent”**, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 2477-2483.
91. L. Henrard, E. Hernandez, P. Bernier, A. Rubio, **“Van der Waals interaction in nanotube bundles: consequences on vibrational modes”**, Physical Review B 60, 8521 - 8524 (1999).
92. V. B. Kandimalla, V. S. Tripathi, H. Ju, **“A conductive ormosil encapsulated with ferrocene conjugate and multiwall carbon nanotubes for biosensing application Biomaterials”**, 27, 1167–1174, (2006).
93. M. Wang, X. Zhang, M. W. Lu, and Y. Liu., **“Effect of defects on resonance of carbon nanotubes as mass sensors”**, Appl. Phys. Lett. (2006), 88, 113513.

94. B. Kharisov, O. Kharissova, H. Leija, U Ortiz **"Recent Advances on the Soluble Carbon Nanotubes"** Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 572–590.
95. P. Ajayan, O. Zhou, **"Applications of Carbon Nanotubes"**, Topics Appl. Phys. 80, 391–425 (2001).
96. A. Züttel, C. Nützenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi, **"Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures"**, J. Alloys and Compounds 330-332:1 (2002), pp. 676-682
97. Y. Lin, S. Taylor, H. Li, S. Fernando, L. Qu, W. Wang, **"Advances toward bioapplications of carbon nanotubes"**, J. Mater. Chem., (2004), 14, 527–541.
98. R. Baughman, A. Zakhidov, W. de Heer, **"Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications"**, Science, 2002, 297(5582), 787–792.
99. J. M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, N. Weiss, **"Carbon nanotube films as electron field emitters"**, Carbon, (2002), 40(10), 1715–1728.
100. N. Kam, H. Dai, **"Carbon Nanotubes as Intracellular Protein Transporters: Generality and Biological Functionality"**, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127 (16), pp 6021–6026.
101. N. Kam, Z. Liu, H. Dai, **"Functionalization of Carbon Nanotubes via Cleavable Disulfide Bonds for Efficient Intracellular Delivery of siRNA and Potent Gene Silencing"**, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(36), 12492–12493.
102. P. M. Ajayan, S. Iijima, **"Capillarity-induced filling of carbon nanotubes"**, Nature, 361, 333, (1993).
103. P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, **"Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling"**, Nature, 362, 522, (1993).
104. E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, **"Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes"**, Science, 265, 1850, (1994).
105. S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, **"A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes"**, Nature, 372, 159, (1994).
106. B. Smith, M. Monthieux, D. Luzzi, **"Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes"**, Nature, 396, 323, (1998).
107. K. Hirahara, S. Bandow, K. Suenaga, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, **"Electron diffraction study of one-dimensional crystals of fullerenes"**, Phys. Rev. B, 64, 115420, (2001).
108. B. W. Smith, D. E. Luzzi, **"Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis"**, Chem. Phys. Lett. 2000, 321, 169.
109. K. Suenaga, T. Okazaki, K. Hirahara, S. Bandow, H. Kato, A. Taninaka, H. Shinohara, S. Iijima, **"High-resolution electron microscopy of individual metallofullerene molecules on the dipole orientations in peapods"**, Appl. Phys. A, 76, 445, (2003).

110. K. Suenaga, T. Okazaki, C.R. Wang, S. Bandow, H. Shinohara, S. Iijima, **“Direct Imaging of Sc₂@C₈₄ Molecules Encapsulated Inside Single-Wall Carbon Nanotubes by High Resolution Electron Microscopy with Atomic Sensitivity”**, Phys. Rev. Lett., 90, 055506, 2003.
111. A. N. Khlobystov, K. Porfyrakis, M. Kanai, D. A. Britz, A. Ardavan, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, G. A. D. Briggs, **“Molecular Motion of Endohedral Fullerenes in Single-Walled Carbon Nanotubes”**, Angew. Chem., Int. Ed., 43, 1386, 2004.
112. H. Shiozawa, H. Rauf, D. Grimm, M. Knupfer, M. Kalbac, S. Yang, L. Dunsch, B. Büchner, T. Pichler, **“Charge distribution of potassium intercalated Dy₃N@C₈₀ observed with core-level and valence-band photoemission”**, Physica status solidi (b), Volume 243, Issue 13, Pages 3004–3007, 2006.
113. J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M. Green, **“The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWCNTs)”**, Chemical Communications (Cambridge), (3), 347–348, 1998.
114. M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Henrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, **“Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes”**, Angewandte Chemie, International Edition 2001, 40, 4002.
115. A. Hirsch, **“Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes”**, Angewandte Chemie, International Edition (2002), 41, 1853.
116. M. J. O’Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. H. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. M. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, **“Reversible water- solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping”**, Chem. Phys. Lett., 342, 265, (2001).
117. C. Richard, F. Balavoine, C. Mioskowski, P. Schultz, T. W. Ebbesen, **“Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes”**, Science 300, 775, (2003).
118. S. Wang, D. F. Delduco, S. R. Lustig, H. Wang, K. N. Parker, N. W. Rizzo, S. Subramoney, A. Jagota, E. S. Humphreys, S. Chung, Y. Chiang, **“Peptides With Selective Affinity for Carbon Nanotubes”**, Nat. Mater., 2, 196, (2003).
119. H. Dohi, S. Kikuchi, S. Kuwahara, T. Sugai, H. Shinohara, **“Synthesis and Spectroscopic Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Wrapped by Glycoconjugate Polymer with Bioactive Sugars”**, Chem. Phys. Lett. 428, 1–3, 98–101, (2006).
120. S. Bandow, A. Rao, K. Williams, A. Thess, R. Smalley, P. Eklund, **“Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration”**, J. Phys. Chem. B, 101(44), 8839–8842, 1997.
121. G. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, S. Roth, **“Experimental Observation of Individual Single Wall Nanotube Species by Raman Microscopy”**, Chem. Commun. (Cambridge), 1998, (3), 435–436.
122. V. Krstic, G. Duesberg, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, **“Langmuir–Blodgett Films of Matrix-Diluted Single-Walled Carbon Nanotubes”**, Chem. Mater., 1998, 10(9), 2338–

2340.

123. M. Burghard, G. Duesberg, G. Philipp, J. Muster, S. Roth, **“Controlled Adsorption of Carbon Nanotubes on Chemically Modified Electrode Arrays”**, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 10(8), 584–588, 1998.
124. V. Moore, M. Strano, E. Haroz, R. Hauge, R. Smalley, “Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants”, *Nano Lett.*, 3, 1379, 2003.
125. H. Murakami, T. Nomura, N. Nakashima. **“Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin–nanotube nanocomposites”**, *Chem. Phys. Lett.* 378, 5-6, 481-485.
126. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, **“Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization”**, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 3838, 2001.
127. C. Ehli, S. Campidelli, F. G. Brunetti, M. Prato, D. M. Guldi, **“Single-wall carbon nanotube porphyrin nanoconjugates”**, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 2007, 11, 442.
128. R. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, **“Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein”**, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(16), 3838–3839.
129. P.W. Barone, S. Baik, D.A. Heller, M. S. Strano, **“Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes”**, *Nature Nanomaterials*, 4, 86, (2005).
130. M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, A.G. Yodh, **“High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water”**, *Nano Lett.*, 3 269, (2003).
131. C.R. Shvartzman, E. N. Roth, R.Y. Rozen, E. Baskaran, I. Szleifer, Y.L. Kalisman, **“Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Polymers: The Role of Molecular and Colloidal Length Scales”**, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14850, (2004).
132. L. Zhang, V.U. Kiny, H. Peng, J. Zhu, R.F.M. Lobo, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, **“Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Hydroxyl Group-Terminated Moieties”**, *Chem. Mater.*, 16, 2055, (2004).
133. E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, **“Fluorination of single-wall carbon nanotubes”**, *Chemical Physics Letters*, 296, 188-194 (1998).
134. K. Kelly, I. Chiang, E. Mickelson, R. Hauge, J. Margrave, X. Wang, G. Scuseria, C. Radloff, N. Halas, **“Insight into the mechanism of sidewall functionalization of single-walled nanotubes: an STM study”**, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 313(3,4), 445–450.
135. E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R.H. Hauge, J. L. Margrave; **“Solvation of Fluorinated Single-Wall Carbon Nanotubes in Alcohol Solvents”**, *J. Phys. Chem. B*. 1999, 103, 4318-4322.

136. P. Boul, J. Liu, E. Mickelson, C. Huffman, L. Ericson, I. Chiang, K. Smith, D. Colbert, R. Hauge, J. Margrave, "**Reversible sidewall functionalization of buckytubes**", Chem. Phys. Lett., 310(3,4), 367–372, 1999.
137. V. N. Khabashesku, W. E. Billups, J. L. Margrave, "**Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions.**", Acc. Chem. Res., 35, 1087-1095, 2002.
138. R. Saini, I. Chiang, H. Peng, R. Smalley, W. Billups, R. Hauge, J. Margrave, "**Covalent Sidewall Functionalization of Single Wall Carbon Nanotubes**", J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(12), 3617–3621.
139. Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley and R. E. Smalley. "**Chemical Attachment of Organic Functional Groups to Single-Walled Carbon Nanotube Material**", Journal of Materials Research, 13, 2423-2431 (1998).
140. N. Tagmatarchis, M. Prato, "**Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar**", J. Mater. Chem. 2004, 14, 437.
141. V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, "**Organic Functionalization of Carbon Nanotubes**", J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 760.
142. M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, H. Garcia, F. Langa; "**Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Nitrile Imines. Electron Transfer from the Substituent to the Carbon Nanotube**", Phys. Chem. B., 108, 12691-12697, 2004.
143. K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, "**Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via the Bingel Reaction**", J. Am. Chem. Soc., 125, 8722-8723, 2003.
144. A. K. Sadana, F. Liang, B. Brinson, S. Arepalli, S. Farhat, R. H. Hauge, R. E. Smalley, W. E. Billups, "**Functionalization and Extraction of Large Fullerenes and Carbon-Coated Metal Formed during the Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes by Laser Oven, Direct Current Arc, and High-Pressure Carbon Monoxide Production Methods**", J. Phys. Chem. B, 109, 4416, 2005.
145. B. K. Price, J. L. Hudson, J. M. Tour, "**Green Chemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ionic Liquids**", J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14867.
146. J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, "**Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode**", J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6536-6542.
147. M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, "**Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization**", Science., 301, 1519-1522, 2003.
148. C. Donga, A. Campella, R. Eldawuda, G. Perhinschia, Y. Rojanasakulb, C. Zoica "Effects of acid treatment on structure, properties and biocompatibility of carbon nanotubes", Applied

149. M. Buongiorno, J. Fattebert, D. Orlikowski, C. Roland, Q. Zhao, J. Bernholc, **“Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes”**, *J. Carbon*, 38(11-12), 1703–1711, (2000).
150. T. Kostyrko, M. Bartkowiak, G. Mahan, *Sci. Appl. Nanotubes*, 2000, pp 103–120.
151. M. Mazzoni, H. Chacham, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, J. Soler, E. Artacho, **“Energetics of the oxidation and opening of a carbon nanotube”**, *E. Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics*, 60(4), R2208–R2211, (1999).
152. J. Chen, M. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. Rao, P. Eklund, R. Haddon, **“Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes”**, *Science*, 282(5386), 95–98, 1998.
153. M.A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon, **“End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes”**, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 347(1-3), 8–1.
154. J.Liu, A. Rinzler, H. Dai, J. Hafner, R. Bradley, P. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. Huffman, F. Rodriguez, Y. Shon, T. Randall, D. Colbert, R. E. Smalley, **“Fullerene Pipes”**, *Science*, 1998, 280(5367), 1253–1256.
155. T. Kyotani, S. Nakazaki, W. Xu, A. Tomita, **“Chemical modification of the inner walls of carbon nanotubes by HNO₃ oxidation”**, *Carbon*, 39(5), 782–785, 2001.
156. D. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. Yates, J. Liu, R. Smalley, **“Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration”**, *Chem. Phys. Lett.* 324 (1,2,3), 213–216, 2000.
157. D. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. Yates, J. Liu, R. Smalley, **“Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K”**, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (10), 2383–2384, (2000).
158. J. Zhang, H. Zou, Q. Quan, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, **“Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes”**, *J. Phys. Chem. B*, 107 (16), 3712–3718, 2003.
159. T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, L.C. Brinson, **“Amino- Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems”**, *Chem. Mater.*, 17, 1290, (2005).
160. P. He, M. W. Urban, **“Controlled Phospholipid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes”**, *Biomacromolecules*, 6, 2455, (2005).
161. Z. Wu, W. Feng, Y. Feng, Q. Liu, X. Xu, T. Sekino, A. Fujii, M. Ozaki, **“Preparation and characterization of chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes and their electrochemical properties”**, *Carbon* 45, 1212, (2007).
162. X. Deng, G. Jia, H. Wang, H. Sun, X. Wang, S. Yang, T. Wang, Y. Liu, **“Translocation and fate of multi-walled carbon nanotubes in vivo”**, *Carbon* 2007, 45, 1419.

163. E. B. Malarkey, R. C. Reyes, B. Zhao, R. C. Haddon, V. Parpura, **“Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes Inhibit Stimulated Endocytosis in Neurons”**, Nano Lett. 2008, 8, 3538.
164. M. Fagnoni, A. Profumo, D. Merli, D. Dondi, P. Mustarelli, E. Quartarone, **“Water-Miscible Liquid Multiwalled Carbon Nanotubes”**, Adv. Mater., 21, 1761, 2009.
165. H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R. C. Haddon, **“Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid–base titration”**, Chemical Physics Letters, 345, 25, (2001).
166. L. J. Hudson, J. C. Michael, J. M. Tour, **“Water-Soluble, Exfoliated, Nonroping Single-Wall Carbon Nanotubes”**, J. AM. CHEM. SOC., 126, 11158-11159, (2004).
167. P. Griess, **“On a New Class of Organic Bases, in Which Nitrogen Is Substituted for Hydrogen”**, Proc. R. Soc. Lond. 11, 263-266, 1860.
168. L. G. Wade, Quimica Organica, quinta edicion,
169. M. M. Kirchhoff, **“Promoting Green Engineering through Green Chemistry”**, Environ. Sci. Technol., 37, 5349, 2003.
170. F. A. Woehler, **“On the decomposition of urea and uric acid at high temperature Phys”**, 15, 619–630, 1829.
171. P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, E. Dietz, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, **“Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production”**, J. American Laboratory, 31(16), 13–21, 1999.
172. A. Lasalle, C. Roizard, N. Midoux, P. Bourret, P. J. Dyens, **“Removal of NO_x from Flue Gases Using the Urea Acidic Process: Kinetics of the Chemical Reaction of Nitrous Acid with Urea”**, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (3), pp 777–780, 1992.
173. O. Kharissova, H. Leija, E. de Casas **“Functionalization of carbon nanotubes with arenedyazonium salts in urea”**, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1451 © 2012 Materials Research Society.
174. M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R. C. Haddon, **“Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes”**, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (10), pp 3439–3448.
175. C. Gommès, S. Blacher, K. Masenelli-Varlot, C. Bossuot, E. McRae, A. Fonseca, J.B. Nagy, J.P. Pirard **“Image Analysis Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes”**. Carbon, 41, 2561-2572, 2003.
176. L.C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Andos, S. Iijima **“Materials Science: The Smallest Carbon Nanotube”**. Nature, 408, 50, 2000.
177. J.M. Cowley, F.A. Sundell **“Nanodiffraction and Sark-Field STEM Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes”**. Ultramicroscopy, 68, 1-12, 1997.
178. J. Colomer, L. Henrard, G. Lambin, G. Van Tendeloo, **“Electron diffraction and**

- microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods**", Eur. Phys. J. B. (2002) 27, 111.
179. Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi "**Interlayer Spacings in Carbon Nanotubes**". Phys. Rev. B, 48, 1907-1909, 1993.
 180. B. He, W. Sun, M. Wang, S. Liu, Z. Shen, "**Preparation and characterization of a series of novel complexes by single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) connected poly(amic acid) containing bithiazole ring**", Mater. Chem. Phys. (2004) 84, 140.
 181. S. Wang, W. Zhu, D. Liao, C. Ng, C. Au Catal. "**In situ FTIR studies of NO reduction over carbon nanotubes (CNTs) and 1 wt. % Pd/CNTs**", Today (2004) 93, 711.
 182. U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfander, P. Bernier, C. Journet, C. Thomsen, "**Infrared Active Phonons in Single-Walled Carbon Nanotubes**". Chem. Phys. Lett., 294, 237-240, (1998).
 183. H. Kuzmany, B. Burger, A. Thess, R.E. Smalley, "**Vibrational Spectra of Single Wall Carbon Nanotubes**". Carbon, 36, 709-712, 1998.
 184. P.C. Eklund, J.M. Holden, R.A. Jishi, "**Vibrational Modes of Carbon Nanotubes; Spectroscopy and Theory**". Carbon, 33, 959-972, 1995.
 185. J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D.N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, H. Zandbergen, "**Resonance Raman and Infrared Spectroscopy of Carbon Nanotubes**". Chem. Phys. Lett., 221, 53-58, 1994.
 186. G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, P. Avouris, "**Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications**". Springer-Verlag, Berlin. 2001, Topics in Applied Physics, Vol. 80.
 187. A. Jorio, M. Pimenta, A. Souza-Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, "**Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering**", New J. Phys. (2003) 5, 159.
 188. R.S. Ruoff, D.C. Lorents, "**Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes**". Carbon, 33, 925-930, 1995.
 189. A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "**Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes**". Science, 275, 187-191, 1997.
 190. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irie, K. Morokuma, "**Single-walled carbon nanotube growth from a cap fragment on an iron nanoparticle: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations**". Physical Review B., Vol. 79, p. 195415, 2009.
 191. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza, R. Saito. "**Review Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes**". Carbon. 2002, Vol. 40, pp. 2043–2061.

192. V. N. Popov. **“Carbon nanotubes: properties and application”**. Materials science & engineering. 2004, Vol. 43, 3, pp. 61-102.
193. M.S. Dresselhaus. G. Dresselhaus. R. Saito. A. Jorio. **“Raman spectroscopy of carbon nanotubes”**. Physics Reports. 2005, Vol. 409, pp. 47–99.
194. H. Kuzmany, M. Hulman, R. Pfeiffer, F. Simon, **“Raman Scattering of Carbon Nanotubes”**, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry Volume 222, 2006, pp 89-120
195. S.D.M. Brown, P. Corio, A. Marucci, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, K. Kneipp **“Anti-Stokes Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes”**. Phys. Rev. B, 61, 5137-5140, 2000.
196. J. Maultsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M.S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau **“Exciton Binding Energies in Carbon Nanotubes from Two- Photon Photoluminescence”**. Phys. Rev. B, 72, 241402, 2005.
197. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza, R. Saito **“Raman Spectroscopy on Isolated Single Wall Carbon Nanotubes”**. Carbon, 40, 2043-2061, 2002.
198. A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus **“Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering”**. Phys. Rev. Lett., 86, 1118-1121, 2001.
199. X. Chao, Y. Ando, L.C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito **“Multiple Splitting of G-Band Modes from Individual Multiwalled Carbon Nanotubes”**. Appl. Phys. Lett., 81, 2550-2552, 2002.
200. M.S. Dresselhaus, P.C. Ecklund, **“Phonons in Carbon Nanotubes”**. Adv. Phys., 49, 705-814, 2000.
201. R. Pfeiffer, F. Simon, H. Kuzmany, V.N. Popov, **“Fine Structure of the Radial Breathing Mode of Doublewall Carbon Nanotubes”**. Phys. Rev. B, 72, 161404/1-161404/4, 2005.
202. X. Chao, Y. Ando, L.C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito **“Radial Breathing Modes of Multiwalled Carbon Nanotubes”**. Chem. Phys. Lett., 361, 169-174, 2002.
203. C.A. Cooper, R.J. Young, M. Halsall, **“Investigation Into the Deformation of Carbon Nanotubes and Their Composites Through the Use of Raman Spectroscopy”**. Compos. Part A- Appl. S., 32, 401-411, 2001.
204. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus **“Trigonal Warping Effect of Carbon Nanotubes”**. Phys. Rev. B, 61, 2981-2990, 2000.
205. E. T. Thostenson, Z. Renb, T. W. Choua, **“Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review”**, Compos. Sci. Technol. 61, 1899–1912 (2001)
206. C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall, **“Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy”**, Compos.

Part A - Appl. S. 32, 401–411 (2001).

207. A. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, **“Purification of single-wall carbon nanotubes”**, Solid State Communications 112, 35 (1999).
208. L. Pang, J. Saxby, S. Chatfield, **“Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles”**, J. Phys. Chem. 97(27), 6941 (1993).
209. M. Martínez, M. Callejas, A. Benito, W. Maser, M. Cochet, J. Andres, J. Schreiber, O. Chauvet, J. Fierro, **“Microwave single walled carbon nanotubes purification”**, Chem Commun (Camb). 2002 May 7;(9):1000-1
210. A. Hirsch, O. Vostrowsky, **“Functionalization of Carbon Nanotubes”**, Top. Curr. Chem. 2005, 245, 193.
211. A. Hirsch, **“Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes”**, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1853.
212. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza, R. Saito, **“Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes”**. Carbon 2002, 40 (12), 2043-2061.
213. M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, V. Troiani, H. Garcia, F. Langa, A. Palkar, L. Echegoyen, **“Synthesis, Photochemistry, and Electrochemistry of Single-Wall Carbon Nanotubes with Pendent Pyridyl Groups and of Their Metal Complexes with Zinc Porphyrin. Comparison with Pyridyl-Bearing Fullerenes”**, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 6626.
214. M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, H. Garcia, F. Langa, **“Synthesis and photochemistry of soluble, pentyl ester-modified single wall carbon nanotube”**, Chem. Phys. Lett. 2004, 386, 342.
215. A. Claye, S. Rahman, J.E. Fischer, A. Sirenko, G.U. Sumanasekera, P.C. Eklund. **“In situ Raman scattering studies of alkali-doped single wall carbon nanotubes”**, Chem. Phys. Lett. 2001; 333: 16.
216. R.S. Lee, H.J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R.E. Smalley, **“Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br”**, Nature 1997; 388: 255-257.
217. A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, **“Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering”**, Nature 1997; 388: 257-259.
218. S. Amelinckx, A. Lucas, P. Lambin **“Electron Diffraction and Microscopy of Nanotubes”**. Rep. Prog. Phys., 62, 1471-1524, 1999.
219. S. Rols, R. Almairac, L. Henrard, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, **“Diffraction by Finite-Size Crystalline Bundles of Single Wall Nanotubes”**. Eur. Phys. J. B, 10, 263-270, 1999.
220. S. Niyogi, M. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. Itkis, R. Haddon, **“Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes”**, Acc. Chem. Res., 2002, 35(12), 1105–

1113.

221. P. Tan, S. Zhang, K. T. Yue, F. Huang, "**Comparative Raman Study of Carbon Nanotubes Prepared by D.C. Arc Discharge and Catalytic Methods**", J. of Raman Spectrosc. Vol. 28. 1997. pp. 369-372.