



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

FUNCIONALIZACION QUIMICA DE LOS NANOTUBOS DE
CARBONO DE PARED MULTIPLE CON DITIOLES
ALIFATICOS EN FASE GASEOSA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

CLAUDIO SANCHEZ JOSE LUIS

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Funcionalización Química de los Anotados de Carbón de Porceda Múltiple, con Divisores Alifáticos en Fase Gasosa".

que presenta El pasante: José Luis Claudio Sánchez
 con número de cuenta: 09854363-4 para obtener el título de:
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 11 de Mayo de 2005.

- PRESIDENTE Dr. Ana Deticia Fernández Ceorio *Ana Deticia Fernández Ceorio*
- VOCAL Dr. Juan Manuel Acosta Hernández
- SECRETARIO Dr. Elena Golovinskaya Dzhambayeva *Elena Golovinskaya Dzhambayeva*
- PRIMER SUPLENTE Dr. Esther Aguayo Valdez
- SEGUNDO SUPLENTE Dr. Roberto Díaz Torres

Este trabajo de tesis se realizo en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM), en el laboratorio de Materiales y Sensores.

Se agradece el apoyo financiero para este trabajo de tesis a la DGAPA (proyecto PAPIIT IN100402), y al CONACYT (proyecto 40399-Q).

Este trabajo fue enviado a la revista internacional "Materials Letters", bajo el titulo: Solvent-free functionalization of multi-walled carbon nanotubes with dithioles.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la educación académica y social que me brindo y sentirme orgulloso de pertenecer a ella.

Al Centro de Ciencias Aplicadas Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM), por facilitar los espacios y medios requeridos para la realización de este trabajo.

A la directora de tesis, Dra. Elena Golovataya Dzhybeevea, por el tiempo, apoyo y dedicación aportada a mi trabajo, así como el reconocimiento de los cursos otorgados que facilitaron el entendimiento de este trabajo.

Al Dr. José Manuel Saniger Blesa por las facilidades otorgadas para la elaboración de éste trabajo en el laboratorio de Materiales y Sensores.

Al Dr. Vladimir A. Basiuk del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por todas las facilidades otorgadas y la colaboración en la realización de los cálculos teóricos, trabajo fundamental para la realización de este trabajo. Así como el reconocimiento de los cursos otorgados para este trabajo.

A mis sinodales:

Dra. Ana Leticia Fernández Osorio
Dr. Juan Manuel Aceves Hernández
Dra. Esther Agacino Valdéz
QFB. Roberto Díaz Torres

por el tiempo dedicado en leer este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios.

A la DGAPA (proyecto PAPIIT IN100402) por la beca otorgada durante la realización del presente trabajo.

Al Ing. Químico. Ivan Puente Lee de la Facultad de Química por la facilitar los espacios y sus conocimientos en: TEM, SEM y EDS.

Al Fis. Edgar Alvarez Zauco por compartir sus conocimientos, ayudar en la realización de estudios Raman y ser compañero en el laboratorio de Materiales y Sensores.

Al M.C. José Ocotlán Flores Flores por compartir sus conocimientos, ayudar en la realización de estudios TGA y ser compañero en el laboratorio de Materiales y Sensores.

Al Fis. Arturo Corona Ocampo por compartir sus conocimientos y ser compañero en el laboratorio de Materiales y Sensores.

ÍNDICE

	Página
Índice.....	1
Descripción del contenido de la tesis.....	3
Objetivos.....	4
Introducción.....	5
CAPITULO I	
1.0 Antecedentes.....	6
1.1 Estructura de los nanotubos de carbono.....	6
1.2 Síntesis de los nanotubos de carbono.....	14
2.0 Propiedades de los nanotubos de carbono.....	16
3.0 Aplicaciones de los nanotubos de carbono.....	19
CAPITULO II	
4.0 Funcionalización de los nanotubos de carbono.....	21
4.1 Solubilidad y dispersibilidad de los nanotubos obtenidos por funcionalización.....	24
4.2 Funcionalización de los nanotubos de carbono en fase gaseosa.....	25
4.3 Funcionalización de los nanotubos de carbono con tiol-ditíol.....	26
5.0 Métodos de caracterización de técnicas espectroscópicas.....	26
5.1 Infrarrojo.....	26
5.2 Raman.....	29
5.3 Métodos de caracterización de microscopía.....	36
5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM/HRTEM).....	36
5.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	38
5.6 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).....	41
5.7 Análisis termogravimétrico (TGA).....	42
CAPITULO III	
6.0 Reacción de funcionalización de los nanotubos de carbono con ditíol.....	44
6.1 Equipo de funcionalización.....	49
6.2 Materiales, Reactivos e Instrumentos analíticos.....	50
6.3 Metodología de funcionalización de los nanotubos de carbono en fase gaseosa.....	51
6.4 Prueba de solubilidad.....	51

ÍNDICE

CAPITULO IV

7.0 Caracterización de los nanotubos de carbono antes y después de la funcionalización a través de técnicas espectroscópicas.....	54
7.1 Infrarrojo.....	54
7.2 Raman.....	56
8.0 Análisis termogravimétrico (TGA), de los nanotubos de carbono antes y después de la funcionalización.....	60
9.0 Interacción de los nanotubos funcionalizados con $ZnCl_2$	61
10.0 Caracterización de los nanotubos de carbono antes y después de la funcionalización a través de técnicas microscópicas.....	62
10.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM/HRTEM).....	63
10.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	65
10.3 Espectroscopia por dispersión de energía (EDS).....	66
11.0 Aplicaciones de los nanotubos funcionalizados con ditiol, para interacción con las nanopartículas de oro.....	67
Conclusiones.....	68
Bibliografía.....	70

Descripción y contenido de la Tesis

La tesis esta descrita en cuatro capítulos. En el primer capítulo antecedentes y propiedades de los nanotubos de carbono múltipared.

En el capítulo II se hace referencia, a los antecedentes de la funcionalización de nanotubos carbono, métodos de caracterización y aplicaciones.

El capítulo III se describe la reacción y el desarrollo experimental de la funcionalización.

En el capítulo IV se realiza la caracterización, así como el análisis de los productos obtenidos.

Objetivos:

- Obtener nanotubos de carbono de pared múltiple químicamente funcionalizados con ditiolos alifáticos en fase gaseosa.
- Caracterizar los nanotubos de carbono, funcionalizados y no funcionalizados a partir de técnicas microscópicas (TEM, SEM, HRTEM), espectroscopía (Raman, IR, EDS), y análisis termogravimétrico (TGA).
- Probar la afinidad de los nanotubos de carbono funcionalizados con Zn^{2+} .
- Conocer el uso de los nanotubos de carbono funcionalizados en la tecnología.

Hace unos años Sumio Iijima, sentado ante su microscopio electrónico en el laboratorio de Investigación Fundamental de NEC en Tsukuba, observaba unas extrañas fibras nanoscópicas depositadas sobre una mota de hollín, constituidas por carbono, y de forma tan regular y simétrica como los cristales, estas macromoléculas de primorosa finura e impresionante longitud no tardaron en que se les llamara nanotubos. Desde entonces, han sido objeto de intensa investigación básica. Muchas de las propiedades extraordinarias de los nanotubos, superlativa elasticidad, resistencia a la tracción y estabilidad térmica, han desatado la imaginación, que sueña con robots microscópicos, carrocerías de automóviles resistentes a las abolladuras y edificios a prueba de terremotos. Sin embargo, los primeros productos que incorporan nanotubos no lo hacen en razón de tales atributos, sino en virtud de sus propiedades eléctricas. A largo plazo, las aplicaciones más valiosas sacarán mayor partido de las singulares propiedades electrónicas de los nanotubos. En principio, los nanotubos de carbono pueden desempeñar el mismo papel que cumple el silicio en los circuitos electrónicos, pero a escala molecular, donde el silicio y otros semiconductores dejan de funcionar. Esto nos permite generar la funcionalización química de los nanotubos, que tiene un carácter importante en modificaciones específicas de grupos funcionales que nos permite apoyarnos en la espectroscopía y determinar, la variedad de interacciones incluyendo las adiciones intermoleculares entre grupos químicos fundamentales [1].

1.0 Antecedentes

1.1 Estructura de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono, tienen formas tubulares rematadas en sus extremos por hemisferas (fullerenos). El fullereno C_{60} formado por átomos de carbono, con estructura de jaula cerrada de 60 átomos de carbono donde cada lado de un pentágono es adyacente al hexágono, similar a un balón de fútbol (la molécula C_{60} es también conocida como balón Bucky), pertenece al grupo puntual de simetría molecular – icosaédrico [2]. El diámetro del C_{60} es de 7.09 Å. Los átomos de carbono se encuentran en los estados de hibridación sp^2 con una contribución de hibridación sp^3 por la formación de la curvatura esférica. Las zonas reactivas se localizan en los enlaces más cortos, que están entre dos hexágonos. Los fullerenos son formas alotrópicas de carbono cerradas, jaulas convexas que están compuestos de pentágonos y hexágonos como se muestra en la figura 1.1.1.

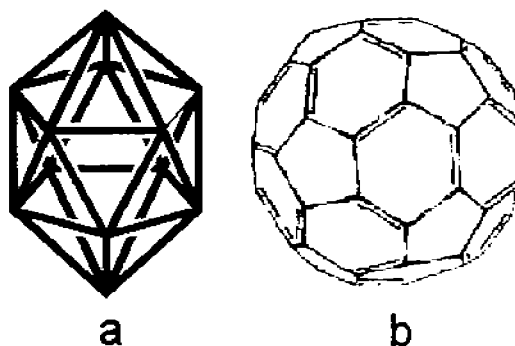


Figura 1.1.1. Estructura de fullereno (a) estructura simetría molecular – icosaédrico, (b) fullereno.

Los nanotubos presentan una estructura periódica, de átomos de carbono en una red hexagonal, que se enrolla en sí misma adquiriendo la forma tubular. Esta formada por hojas de grafito donde cada átomo de carbono presenta tres "vecinos" a su alrededor. Se llama nanotubo porque tiene diámetros de 1 a 2 nanómetros y longitudes del orden de la micra (1000 nm). Lo que nosotros manejamos son conjuntos de nanotubos, bien concéntricos o bien empaquetados formando una estructura periódica. Los nanotubos de carbono (NT por sus siglas en inglés) están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos con una serie de propiedades fascinantes que explican el interés que han despertado por sus numerosas aplicaciones tecnológicas.

Los extremos de la mayoría de los nanotubos de carbono se encuentran cerrados por medias esferas con estructura similar al fullerenio [1].

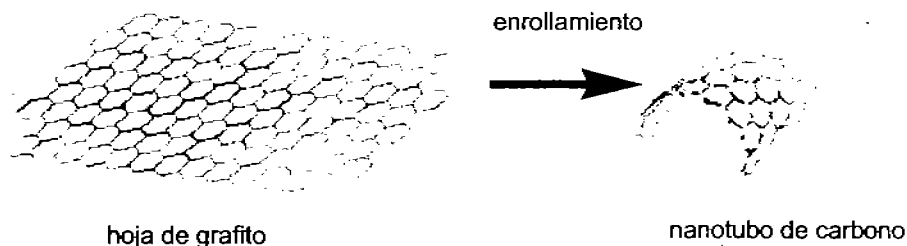


Figura 1.1.2. Formación de la estructura de grafito.

Los nanotubos presentan tres tipos de estructura, llamados "brazo de silla", "zigzag" y quirales, dependiendo en cómo se enrolla la hoja de grafito de dos dimensiones. Es decir, de cómo se ha hecho el plegado con los hexágonos alrededor del tubo formando una estructura de hélice, como el ADN. Dependiendo de este plegado, el tubo es semiconductor, aislante, ó metálico que conduce la electricidad. En la siguiente figura 1.1.3., se presenta los modelos moleculares de nanotubos de pared simple con diferentes quiralidad.

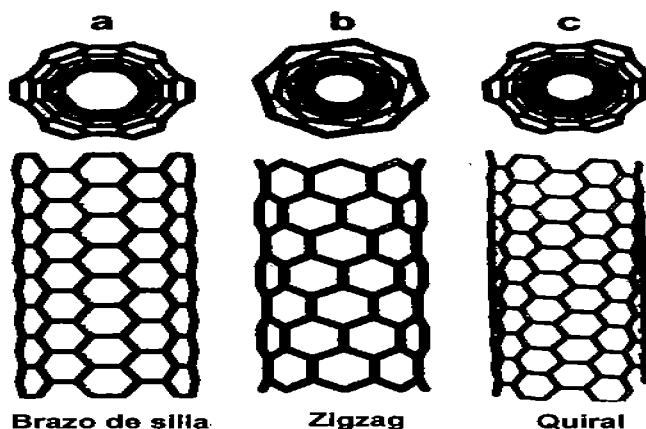


Figura 1.1.3. Modelos moleculares de nanotubos de pared simple: (a) configuración "brazo de silla", (b) arreglo en "zigzag", y (c) conformación quiral [3].

Los modelos moleculares que presentan los nanotubos de carbono se comprenden de una forma mejor en términos de una celda unitaria, es decir el conjunto más pequeño de átomos que definen su estructura. La estructura de un nanotubo de pared simple, esta expresada en términos del vector quiral de los nanotubos, \vec{c}_k , que está definida por la siguiente ecuación: $\vec{C}_k = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, es decir que las letras (n,m) se entienden como el número de pasos a través de los entaces carbono del enrejado hexagonal, \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son los vectores unitarios en la figura 1.1.4., y donde el ángulo quiral es el que se forma entre \vec{c}_k y \vec{a}_1 determinando la "torsión" en nanotubo de carbono.

Donde la longitud del vector quiral está dada por la ec: $c_k = \sqrt{3}a_{c-c} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$

Para "brazo de silla" cuando (m = n): $3na_{c-c}$

Y en "zigzag" (m = 0): $\sqrt{3}na_{c-c}$

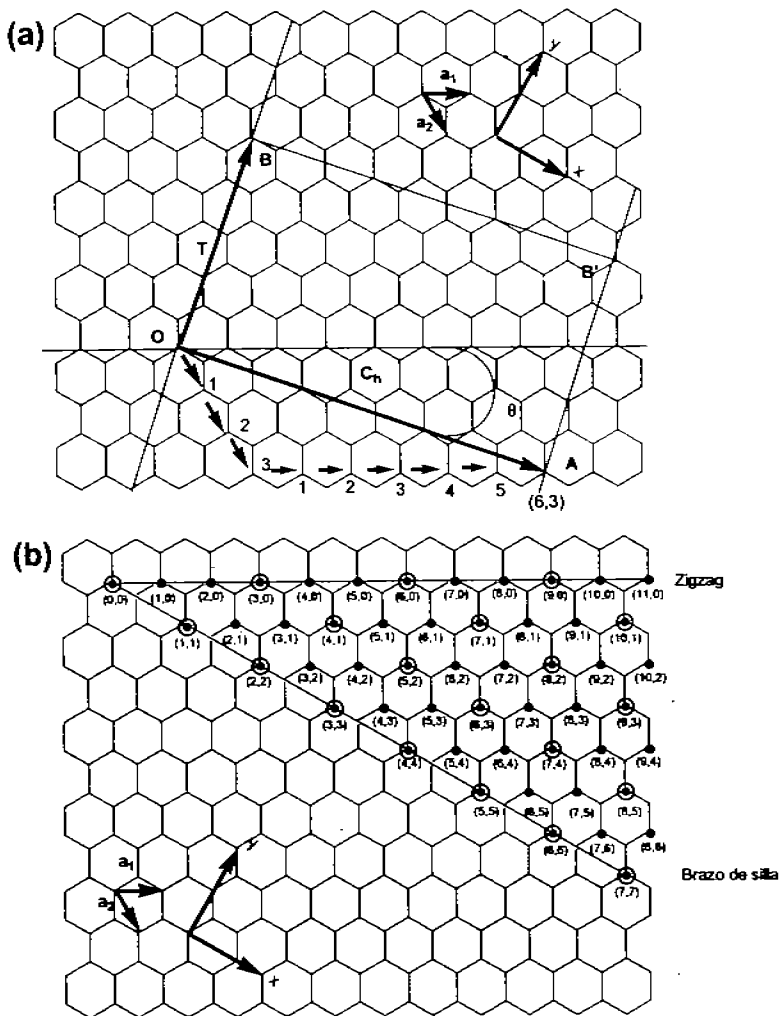


Figura 1.1.4. (a) Diagrama a base de una hoja de grafito construida para $(n,m) = (6,3)$; (b) Posible enrollamiento de la hoja de grafito para formación de nanotubo de carbono.

En la figura 1.1.4. (a) Se representa una configuración $(n,m) = (6,3)$, y la celda unitaria de este nanotubo está delimitada por OAB'B'. La celda da la formación del nanotubo cuando se enrolla para que O quede junto con A y B junto con B'.

En la figura 1.1.4., (b) se muestran los nanotubos de carbono "zigzag" que corresponden a $(n,0)$ o $(0,m)$; dónde se presenta un ángulo quiral de 0° , los nanotubos "brazo de silla" corresponden a (n, n) y un ángulo quiral de 30° , en general los nanotubos presentan valores (n, m) y un ángulo quiral entre 0° y 30° . La gran importancia de la quiralidad de los nanotubos de carbono radica en las importantes modificaciones en las propiedades del material.

Los nanotubos presentan sus propiedades a partir de su diámetro y su ángulo quiral, donde ambos guardan una dependencia de n,m . El diámetro está expresado por la siguiente ec: $d_t = \frac{L}{\pi}$

que a su vez es el módulo del vector quiral obteniendo la siguiente relación:

$$d_t = \frac{C_A}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}$$

$$\text{Para "brazo de silla" } (m = n): d_t = \frac{3n}{\pi} a_{c-c}$$

$$\text{Por lo tanto para nanotubos "zigzag" } (m = 0): d_t = \frac{\sqrt{3}n}{\pi} a_{c-c}$$

Podemos escribir que a_{c-c} es la distancia entre los carbonos más cercanos de la hoja de grafito. Sin embargo, para el grafito, $a_{c-c} = 1.421\text{Å}$ en el cual es usado para los nanotubos de carbono; si bien $a_{c-c} = 1.44$ es una aproximación de los nanotubos de carbono por lo que hace depender de la curvatura que pueda presentar el tubo. Por lo que se dice que a mayor curvatura, la distancia a_{c-c} incrementa.

El vector T (traslacional) en el vector del enrejado es perpendicular al vector quiral que se

$$\text{expresa de la siguiente forma: } T = \frac{[(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2]}{d_R}$$

Así como T es la longitud del enrejado a lo largo del eje del tubo.

$$T = \frac{\sqrt{3} C_A}{d_R} = \frac{3a_{c-c} \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{d_R}$$

$$\text{Por lo tanto cuando } d_R = \begin{cases} d & \text{si } n-m \text{ no es múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{si } n-m \text{ es múltiplo de } 3d \end{cases}$$

Donde d es el común divisor más grande de (n, m) . De aquí que para un "brazo de silla" ($m = n$): y

$$d = n, \quad d_R = 3d = 3n, \quad T = \frac{\sqrt{3} C_k}{(3n)}, \quad \text{queda } T = \frac{\sqrt{3} (3na_{c-c})}{(3n)} = \sqrt{3} a_{c-c}$$

$$\text{Para un "zigzag" } (m = 0): \quad d = n, \quad d_R = d = n, \quad T = \frac{\sqrt{3} C_k}{n} = \frac{\sqrt{3} (\sqrt{3} na_{c-c})}{n} = 3a_{c-c}$$

$$\text{Así el ángulo quiral está dado por: } \theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \right)$$

$$\text{Así se obtiene para el "brazo de silla" } m = n: \quad \tan^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 30^\circ, \quad \text{para "zigzag"}$$

$m = 0: \theta = \tan^{-1}(0) = 0^\circ$ y para los tubos quirales: $0 < \theta < 30^\circ$. Las mediciones del diámetro, que presentan los nanotubos y el ángulo quiral se han realizado con microscopía de barrido por túnelaje y microscopía de transmisión electrónica. Sin embargo, representa un gran reto determinar d y θ . Al mismo tiempo, donde se esté midiendo una propiedad física como la resistividad. Esto se debe a que los nanotubos son muy pequeños y a que los átomos de carbono están en constante movimiento térmico. También, los nanotubos se pueden dañar por el rayo de electrones en el microscopio.

En específico, la quiralidad del tubo es el que imparte las propiedades electrónicas a los nanotubos de carbono.

La condición para un nanotubo metálico es $\frac{n-m}{3} = N$, donde N es un entero. Los nanotubos de

carbono constituyen una nueva clase de materiales de acuerdo a sus propiedades electrónicas. Esto se debe al confinamiento cuántico de los electrones a lo largo del eje axial del tubo. La propagación de electrones solo se da a lo largo del nanotubo, se debe a que en la dirección radial de electrones, que están confinados en el espesor de la monocapa de la hoja de grafeno (una capa de grafeno se define como una red hexagonal de átomos de carbono covalentemente unidos o capa de dos dimensiones de carbono [1,3]).

En la presente figura 1.1.5., se presenta la densidad de estados de los nanotubos de carbono; se observa las bandas de valencia (valores negativos), las bandas de conducción (valores positivos) y la energía de Fermi (E_F , al centro en 0 eV) para la figura 1.1.5., (a) un tubo de "brazo de silla" (5,5) metálico en el cual presenta estados electrónicos en la E_F siendo este comportamiento característico de un metal.

En el caso de la figura 1.1.5., (b) de un tubo "zigzag" (7,0), se muestra un comportamiento de semiconductor causado por el gap de energía localizada entre la banda de conducción y la banda de valencia siendo característico de un semiconductor [3].

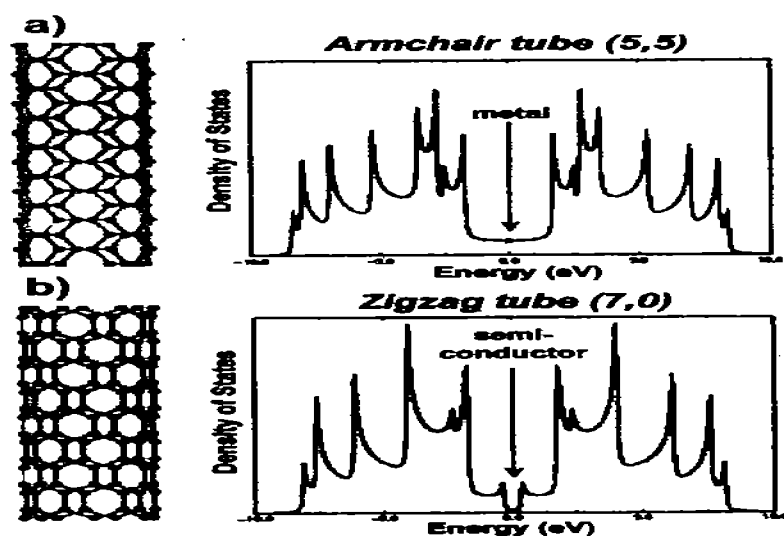


Figura 1.1.5. Densidades de estados electrónicos que presentan los nanotubos de carbono (a) "brazo de silla" y (b) "zigzag".

Los picos observados en la figura 1.1.5., son llamados singularidades de Van Hove y son el resultado de la conducción cuántica unidimensional, la cual no está presente en un cristal infinito de grafito [4].

Aunque la quiralidad tiene relativamente poca influencia en la rigidez elástica, la transformación Stone-Wales se define, como el intercambio atómico reversible donde la estructura resultante son dos pentágonos y dos heptágonos en pares, es una característica importante en la formación de los nanotubos bajo tensión [5]. Se muestra la transformación Stone-Wales, que se efectúa a partir de 4 hexágonos que se transforman en 2 pentágonos y 2 heptágonos después de una rotación 90° de un enlace C-C [1], cuando un nanotubo es tensado en la dirección axial como se muestra en la siguiente figura 1.1.6.

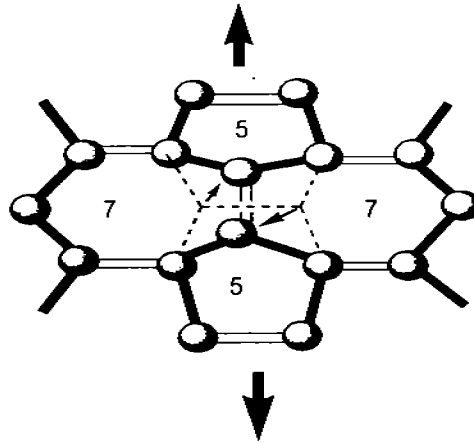


Figura 1.1.6. La transformación Stone-Wales en un nanotubo "brazo de silla", cuando esta tensado en la forma axial.

La transformación Stone-Wales produce un nuevo defecto en la estructura de los nanotubos de carbono que es el heptágono, que permite áreas cóncavas en el nanotubo de carbono. La mayor parte de los nanotubos no son cilíndricos completamente derechos con puntas hemisféricas.

1.2 Síntesis de los nanotubos de carbono

Los métodos principales para síntesis de los nanotubos de carbono de pared simple y múltiple son: Descarga de arco, ablación a láser y depósito químico en fase gas (CVD por sus siglas en inglés Chemical Vapour Deposition).

Descarga de arco.

El método de síntesis de descarga de arco fue uno de los primeros métodos usados en síntesis de nanotubos de carbono. La técnica de descarga de arco involucra el uso de dos barras de grafito que son usadas como cátodo y ánodo entre las cuales se produce un arco al suministrar un voltaje de corriente directa, gran cantidad de electrones se mueven del ánodo y chocan con el cátodo, los agregados de carbono generados por la colisión son enfriados a bajas temperaturas y condensados en la superficie de la barra de grafito catódico.

En la figura 1.2.1., se muestra un diagrama de un aparato de descarga de arco para la síntesis de nanotubos, este aparato está conectado a una bomba de vacío y a un abastecimiento de helio. Los nanotubos de carbono sintetizados por descarga de arco normalmente tienen estructura de multicapas pero si las barras de grafito son contaminadas con un catalizador como Co, Ni, Fe, entonces se sintetizan nanotubos de capa simple [1].

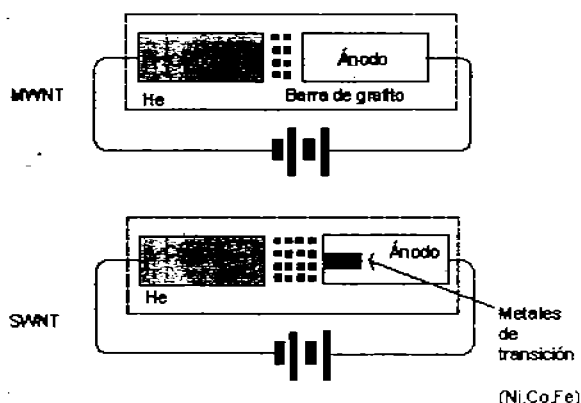


Figura 1.2.1. Esquema de descarga de arco.

Ablación a láser

En la síntesis de nanotubos de carbono mediante ablación con láser, un láser es usado para evaporar placas de grafito en un horno a 1200°C. Gas helio o argón es introducido a una presión de 500 torr. Los agregados de carbono de la placa de grafito son enfriados, absorbidos y condensados en un colector de Cu a baja temperatura, los condensados obtenidos, son una mezcla de nanotubos de carbono y nanopartículas. Si se usa grafito puro, se sintetizan nanotubos multicapas, pero se pueden sintetizar nanotubos de capa simple si el grafito es mezclado con Co, Ni, Fe [1].

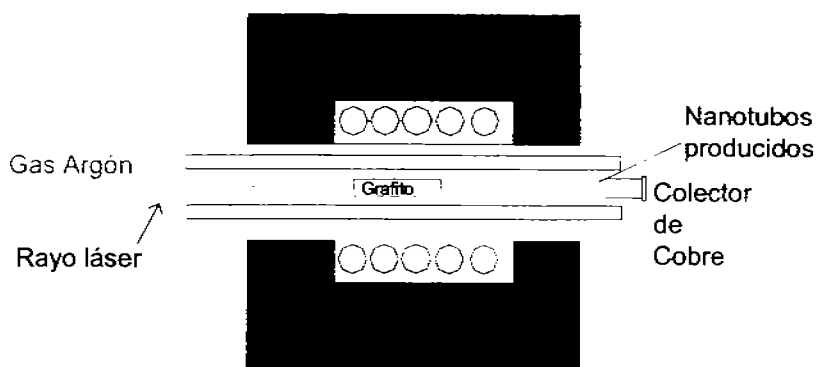


Figura.1.2.2. Esquema de evaporización a láser.

Deposito químico en fase gas (CVD)

Las técnicas en fase gaseosa son convenientes para la producción, por que la fuente de carbono se está renovando continuamente mediante el flujo de gas. Además, la pureza final de los nanotubos producidos por este método es muy alta, minimizando las purificaciones subsecuentes.

El CVD térmico es adecuado para la síntesis de materias de alta calidad, además las estructuras microscópicas son controlables y presentan ventaja absoluta para la producción de nanotubos a gran escala. El método, sin embargo, es sensible al cambio en el flujo del gas y al cambio en la temperatura. En el método de síntesis de nanotubos de carbón que utiliza deposición química térmica de vapor se usan Fe, Ni, Co, como catalizadores, se depositan inicialmente en un sustrato, después es fijado en una solución de HF con agua destilada, la muestra se coloca en una celda de cuarzo.

La celda se posiciona en un horno de reacción de CVD, y se forman nanopartículas catalíticas de metal a una temperatura en 750 a 1050°C. A partir de la cuales crecen los nanotubos [1].

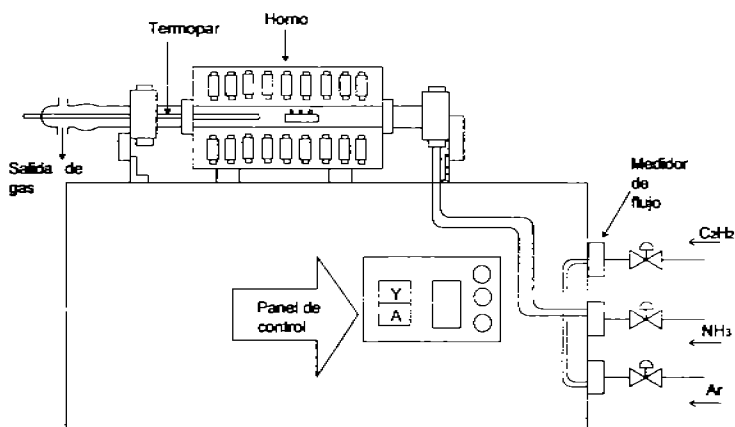


Figura 1.2.3. Depósito químico en fase gas (CVD).

2.0 Propiedades de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono constituyen una nueva clase de materiales fascinantes con un amplio rango de potenciales aplicaciones. Desde el descubrimiento de los tubos de carbono de tamaño nanométrico (nanotubos) por Iijima en 1991, muchos han sido los progresos que se han realizado tanto en su producción como en la comprensión de sus propiedades. Estas nanoestructuras gráficas tienen alto interés, en tecnología por sus posibles aplicaciones, que están relacionadas con sus propiedades excepcionales. Existen dos clases de estructuras de nanotubos, los de pared simple y los de pared múltiple.

Los nanotubos de pared simple, ó SWNT (Single Walled Nanotubes, por sus siglas en inglés), sobrepuestos de forma concéntrica, dan a la formación de los nanotubos de pared múltiple, ó MWNT (Multi Walled Nanotubes, por sus siglas en inglés). Presentan remarcables propiedades tanto mecánicas, electrónicas, químicas y térmicas. En la siguiente figura 2.0.1., se observa las dos clases de estructura de nanotubos [6].



Figuras 2.0.1. Estructuras de nanotubos de carbono: (a) nanotubos de pared simple o SWNT (b) nanotubos de pared múltiple o MWNT.

Por ejemplo, puede ser el material más fuerte descubierto hasta el momento. Los nanotubos ofrecen una combinación poco común de propiedades físicas que abarcan toda la variedad de propiedades eléctricas ó aislantes, ópticas, térmicas y mecánicas. Los nanotubos, son conductores ó semi-conductores, dependiendo de su estructura ó entorno ya mencionada anteriormente estos nanotubos son de una increíble fortaleza; varios cientos de veces más fuertes que el acero, debido a la geometría hexagonal, que puede distribuir las fuerzas y las deformaciones ampliamente, y en parte a causa de la fuerza de los enlaces carbono-carbono [7]. Como se mencionó antes, poseen propiedades electrónicas inusuales.

Características geométricas:

Nanotubo de pared simple (SWNT).

- Pared de una sola capa atómica, diámetro de 1-5 nm.

Nanotubo de pared múltiple (MWNT).

- Diámetro interior: 1.5 – 15 nm.
- Diámetro exterior: 2.5 – 30 nm
- Múltiples capas y son más simples de sintetizar.

Propiedades Físicas: Tienen mayor resistencia mecánica y flexibilidad, por lo que se podría usar en compósitos (material artificial multifásico, cuyas fases deben ser químicamente diferentes). Sus propiedades pueden modificarse, encapsulando metales en su interior llegando a obtener nanocables electrónicos o magnéticos.

- Es un material altamente resistente.
- Es un material flexible.

Tabla 2.0.1. Propiedades físicas de los nanotubos de carbono.

Material	Módulo de Young (GPa)	Fuerza Tensil (GPa)	Densidad (g/cm ³)
SWNT	1054	150	1.3
MWNT	1200	150	2.6
Acero	3.5	0.4	7.8

Propiedades térmicas:

- Alta conductividad.
- Estable a altas temperaturas aún a 2800 grados Celsius en el vacío y 750 °C en aire para (SWNTs).

Propiedades de Emisión:

Otra más de sus interesantes propiedades es su alta capacidad de emisión de electrones. En este campo, su interés radica en que sean capaces de emitir electrones a 0.11 eV de energía, mientras que los mejores emisores de electrones, utilizados en la actualidad emiten en un rango entre 0.6 y 0.3 eV [8]. Además del estrecho rango de emisión de energía, los NTs presentan otras ventajas respecto a los cristales líquidos utilizados en las pantallas planas como: amplio ángulo de visión, capacidad de trabajar en condiciones extremas de temperatura y brillo suficiente para poder ver las imágenes a la luz del sol.

Propiedades eléctricas:

Electrónicamente, se ha comprobado que los nanotubos se comportan como hilos cuánticos ideales monodimensionales con comportamiento aislante, semiconductor o metálico dependiendo de los parámetros geométricos de los tubos, como se muestra en la figura 2.0.2.

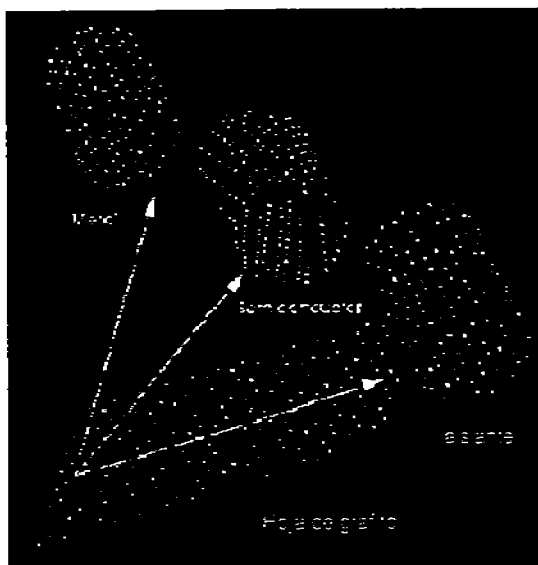


Figura 2.0.2. Los diferentes modelos moleculares de nanotubos de pared simple con diferente quiralidad pueden dar diferentes propiedades de metal, semiconductor y aislante.

3.0 Aplicación de los nanotubos de carbono

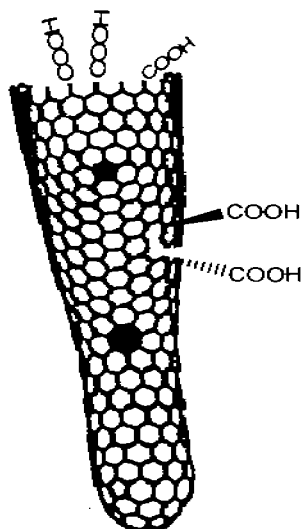
En la actualidad se está trabajando en numerosas líneas de investigaciones en las cuales basándose en las propiedades de estos materiales desde el punto de vista mecánico, eléctrico, térmico, dureza, fractura, etc. Se prevé una larga lista de aplicaciones en el futuro.

Los sectores que pueden incorporar nanotubos en los próximos años incluyen son: energía solar (producción de corriente directa o fotovoltaico); baterías; tecnología de pantallas y papel electrónico; compuestos, catalizadores; recubrimientos (extra duros o con propiedades nuevas); aleaciones (por ejemplo, acero o aquellas usadas en prótesis), implantes que estimulan el crecimiento celular; aislamiento (térmico y eléctrica); sensores (biológicos y químicos); detectores y generadores de fotón único; nuevos láser de estado sólidos; herramientas para bioanálisis; tecnologías de bioseparación; tecnología de imágenes en medicina; filtros; abrasivos; pegamentos; lubricantes; pinturas; combustibles y explosivos; textiles; discos rígidos de mayor capacidad; nuevas formas de memorias para ordenadores; circuitos eléctricos imprimibles; y distintos componentes ópticos, etc. Pero lo que ya se tiene hoy en día en aplicaciones mecánicas para los nanotubos de carbono las propiedades mecánicas son independientes de la estructura y tienen una aplicación inmediata.

Se usan para reforzar materiales, nanocementos y pinturas que resistan el desgaste. Otra aplicación mecánica de los nanotubos de carbono es la emisión de electrones para pantallas planas. La aplicación de los nanotubos fue ideada como alternativas de emisores delgados. Las pantallas planas aparecieron en 1998 con una configuración de diodo realizada por Wang [9]. Esto ya es comercial, los venden Samsung y Motorola. También existen transistores de un solo electrón, diodos y memorias. Lo que realmente falta para aplicaciones a escala macroscópica es la caracterización del proceso de auto ensamblaje molecular. Que seamos capaces de hacer dispositivos con millones de nanotubos.

4.0 Funcionalización de los nanotubos carbono

La funcionalización química de los nanotubos de carbono, permite tener acceso al material limpio y uniforme, con alto nivel de solubilidad y facilidad para su procedimiento. Para llevar a cabo una funcionalización, se aprovechan los defectos estructurales que presentan los nanotubos de carbono. Entre los defectos estructurales están: Pentágonos, heptágonos, generación de grupos COOH por oxidación en puntas abiertas del nanotubo, ó en sus paredes [10].



La funcionalización química de los nanotubos de carbono, es una indispensable herramienta para incrementar su solubilidad / dispersibilidad y así de esta manera el procedimiento, nos permite hacer injertos de grupos funcionales que permite químicamente unir al huésped a matrices en biomoléculas por biosensores, catalizador de moléculas y nanopartículas, etc [11,12,13].

La funcionalización química de los nanotubos de carbono (la inclusión controlada de grupos funcionales: carboxilos, aminas, amidas, tioles, etc.), se presenta como una herramienta prometedora, ya que permitirá la dispersión de los nanotubos de carbono, en solventes adecuados, facilitando su purificación y la formación de estructuras supramoleculares ya sea en solución ó sobre sustratos: metálicos y/o semiconductores [13]. Desde 1998, la funcionalización se enfoca a nanotubos de carbono de pared sencilla, y se puede dividir en los siguientes grupos.

Funcionalización no-covalente endohédrica: Es también conocida como funcionalización interna con, por ejemplo, fullerenos que se encuentran unidos por fuerzas Van der Waals.



Figura 4.0.1. Funcionalización de nanotubo de pared simple no-covalente endohédrica.

Funcionalización no-covalente exohédrica: a través de interacciones (hidrofóbicas, apilamientos π - π) de las paredes de NC con moléculas que contienen grupos aromáticos; con polímeros; con moléculas macrocíclicas.

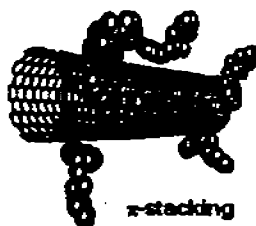


Figura 4.0.2. Funcionalización de nanotubo de pared simple no-covalente exohédrica.

Funcionalización covalente en defectos oxidados: es la más utilizada; está limitada a las terminaciones oxidadas de nanotubos de carbono ó a los defectos oxidados en las paredes, y no cambia las propiedades del material en general, ni altera sus propiedades mecánicas y eléctricas. Los nanotubos de carbono originales están cerrados con tapas de fullereno. Dentro de un ambiente ácido se les remueve el carbón amorfo, el grafito, los metales-catalizadores. También se les remuevan las tapas por el proceso de oxidación, formando grupos carboxílicos COOH, quinonas C=O, hidroxílicos OH, etéricos C-O-C, tanto en las terminaciones abiertas, como en los defectos de las paredes, donde los nanotubos de carbono luego se cortan.

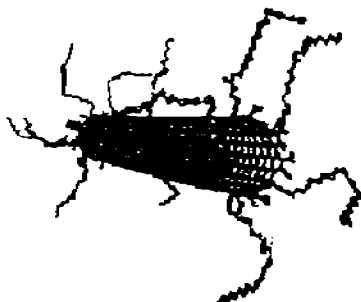


Figura 4.0.3. Funcionalización de nanotubo de pared simple covalente en defectos oxidados.

Funcionalización covalente de paredes: Los nanotubos de carbono después su purificación ya no tiene sus tapas de fullerenos, y consisten de paredes con estructura de grafito. En tales nanotubos de carbono la funcionalización covalente de las paredes solamente ocurre con ayuda de reactantes altamente activos como flúor, radicales libres, lo cual se describe con la química de capa de grafito.

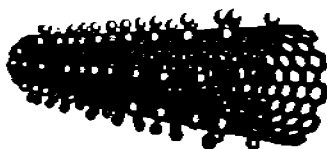


Figura 4.0.4. Funcionalización de nanotubo de pared simple covalente de pared.

Funcionalización covalente de tapas (aplicación de la química de fullerenos):

En nanotubos de carbono existen regiones de alta curvatura: las terminaciones con la estructura igual o cercana a la de fullerenos (con unidades del piracileno), y los defectos en las paredes (pentágonos, heptágonos), que pueden servir como lugares de reacción directa.

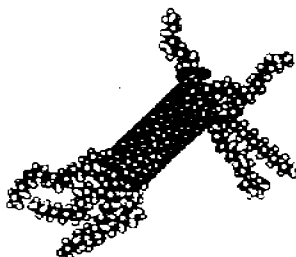


Figura 4.0.5. Funcionalización de nanotubo de pared simple covalente en tapas.

4.1 Solubilidad y dispersibilidad de los nanotubos obtenidos por funcionalización

Generalmente los nanotubos de carbono son insolubles, y una tarea de suma importancia en preparación de los depósitos de nanotubos es mejorar su solubilidad y aumentar el grado de dispersión en fase líquida. La modificación química de nanotubos con diferentes grupos químicos (funcionalización) puede incrementar su solubilidad en algunos disolventes. Entre los métodos de modificación más explotados están los de formación de derivados amídicos. Estos derivados se forman por reacción entre los grupos carboxílicos de nanotubos oxidados y aminas de cadena larga.

Según los procedimientos descritos, esta reacción se hace a través de la activación química de los grupos carboxílicos por cloruro de tionilo o carbodiimidas en un disolvente orgánico[14,15]. Este método resulta difícil de aplicar y además poco atractivo por qué:

- (1) Requiere filtración mediante membranas, debido a que las técnicas comunes no funcionan para las pequeñas partículas de los nanotubos;
- (2) Se consumen enormes cantidades de disolventes orgánicos, así como cloruro de tionilo, carbodiiminas etc., lo que genera grandes cantidades de desechos;
- (3) Está presente la posibilidad de absorción física de los reactivos por parte de los nanotubos, formando nuevos enlaces covalentes, puede causar cambios no controlados de sus propiedades;
- (4) Cualquier procesamiento de los nanotubos en fase líquida podría resultar en la agregación de nanopartículas, que también pueden cambiar sus propiedades.

4.2 Funcionalización de los nanotubos de carbono en fase gaseosa

La técnica de funcionalización en fase gaseosa de los nanotubos de carbono es muy reciente, y los primeros estudios fueron enfocados a SWNTs, debido a que presenta una estructura molecular más simple, una alta uniformidad y mejor solubilidad, con respecto a los nanotubos múltipared [16].

La técnica de funcionalización, es empleada a materiales inorgánicos como un simplificado y conveniente método para los nanotubos de carbono el cual consiste en el empleo de temperaturas mayores de 150°C, donde no se requiere la adición de activación química. Una de las ventajas de la funcionalización, es que se puede espontáneamente remover los excesos de la zona de reacción el cual es un beneficio muy importante por que no es necesario el uso de disolventes orgánicos. Es muy atractivo desde un punto de vista ecológico, pero también ayuda a evitar partículas que contaminen el material lo cual puede ser una característica muy importante de esta técnica.

Teniendo como antecedentes la funcionalización libre del solvente, de nanotubos de carbono de pared sencilla con aminas [16,17], se obtiene la aminación directa en nanotubos de carbono de pared múltiple de tapas cerradas con octadecilamina. Donde se lleva a cabo la reacción en las tapas de nanotubos de carbono debido a la unidad piracileno el cual es crucial para la adición de la amina dándose preferentemente en los sitios 6,6 de enlaces entre 2 carbonos que están entre 2 hexágonos (véase pág. 45), así como en los defectos que presentan los nanotubos en la curvatura de las tapas y paredes que esta dada por presencia de pentágonos.

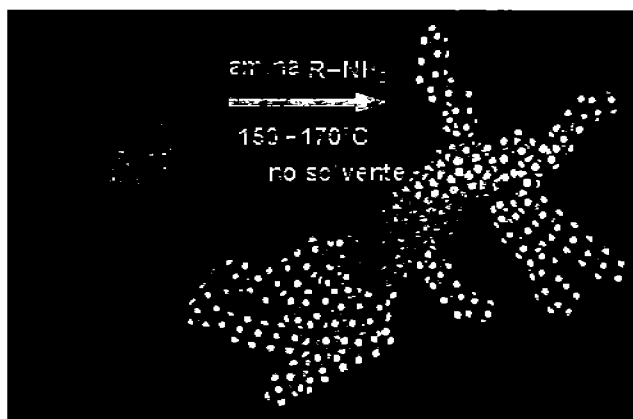


Figura 4.2.1. Reacción de nanotubos múltipared con aminas alifáticas en fase gaseosa.

4.3 Funcionalización de los nanotubos de carbono con tiol – ditiol

Lo más reciente, es el seguimiento de varios pasos de funcionalización:

- (1) Oxidación de NTs, con el fin de formar grupos reactivos COOH en sus terminaciones.
- (2) Activación química de grupos COOH con SOCl_2 o carbodiamidas.
- (3) La formación de grupos amidas entre grupos COOH, y aminas sustituidos por amino-tioles.

En base a publicaciones ya realizadas anteriormente [12,16,17], sobre funcionalización de nanotubos de carbono con aminas en fase gaseosa, éstas se toman de referencia para hacer la investigación de funcionalización de nanotubos de carbono múltipared con ditiolos alifáticos a través de la técnica libre del solvente anteriormente mencionada.

La funcionalización con tiol-ditiol fue propuesta a partir de métodos teóricos (mecánica molecular y química cuántica), para modelación de las reacciones de funcionalización química de nanotubos de carbono. Ésto a medida de cálculos semi-empíricos de PM3; empleando una tapa cerrada zigzag (10,0) de SWNTs, el modelo fue incorporado en sitio de defecto Stone-Wales, sitio específico de la adición dependiendo sobre la posición mutua de los pentágonos. Si el nanotubo contiene unidades de defectos piracileno ó Stone-Wales, la adición se da sobre lugares 6,6 o 7,7 de enlace respectivamente; mientras que para los pentágonos los sitios de preferencia de la reacción son sus enlaces C-C [18].

5.0 Métodos de caracterización de técnicas espectroscópicas

5.1 Infrarrojo

La radiación electromagnética es energía transmitida a través del espacio en forma de onda. La radiación electromagnética se transmite mediante paquetes copusculares de energía denominados fotones o cuantos. La energía de un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda, lo que se expresa matemáticamente por la ecuación $E = hc/\lambda$, siendo $h =$ constante de Planck. La región del infrarrojo (IR) del espectro electromagnético cubre el intervalo que esta justo por debajo del visible (7.8×10^{-5} cm) hasta aproximadamente 10^{-2} cm, pero sólo se emplea la porción central, desde 2.5×10^{-3} hasta 2.5×10^{-4} cm.

Dentro de la región de IR suele expresarse en micrómetros ($1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{cm}$), y las frecuencias, en función del número de onda (ν). El número de onda, expresado en cm^{-1} , es simplemente el recíproco de la longitud de onda expresada en centímetros.

$$\text{Número de onda } (\nu) = 1/\lambda \text{ (cm)}$$

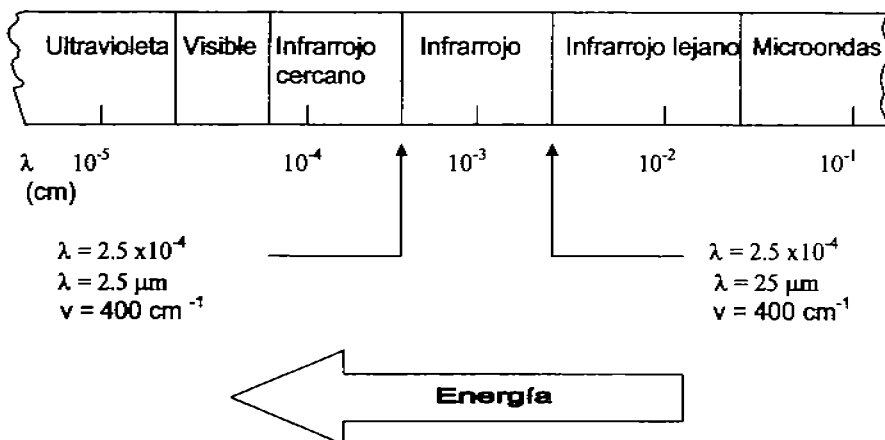
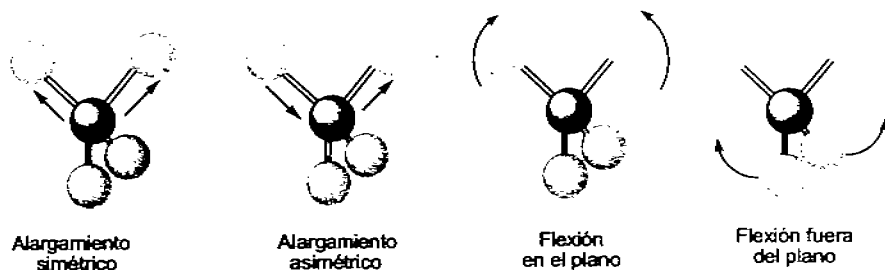


Figura 5.1.1. Región del infrarrojo del espectro electromagnético.

Debido a la importancia, en el presente trabajo de tesis de la irradiación correspondiente a la zona del infrarrojo dentro del espectro electromagnético, a continuación se desarrolla de manera más amplia.

Al irradiar una molécula en la longitud de onda de infrarrojo, ésta absorbe la radiación lo que provoca un movimiento vibratorio y como consecuencia cambia el momento dipolar de éstas. Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual causa que los enlaces se estiren y tuerzan, los átomos oscilen, y ocurran otros tipos de vibraciones.

Algunos de los tipos de vibraciones permitidas son:



La cantidad de energía que una molécula contiene no varía de manera continua, sino que está cuantizada. Es decir, una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar sólo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos. Cuando la molécula se irradia con radiación electromagnética, el enlace en una vibración absorbe energía radiante si las frecuencias de la radiación y de la vibración son iguales.

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular tendrá frecuencia igual a la radiación absorbida en intensidad. En otras palabras, el "resorte" que une a los dos átomos se estira y se comprime un poco más. Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse qué tipos de vibraciones moleculares presenta una muestra determinado su espectro de infrarrojo [19].

En la siguiente figura 5.1.2., se da una breve descripción del espectrómetro infrarrojo, en un extremo se observa la fuente luminosa, que emite todo rango de longitudes de la radiación infrarroja. La luz de dicha fuente se subdivide mediante espejos (no representados) en dos haces iguales: el haz de la muestra y el haz de la referencia. Tras atravesar la celda de referencia (que contiene el disolvente si la muestra está disuelta, o bien nada, si la muestra se pone sin disolvente) y la celda de la muestra, ambos haces combinan en otro sistema de espejos, para dar un haz con las características de los haces anteriores. Este haz alterna atraviesa una red de difracción que lo separa en las diferentes longitudes de onda que lo componen. Finalmente, el detector mide la diferencia de intensidad de dos segmentos del haz a cada longitud de onda y pasa esta información al sistema registrador, que traza el espectro.

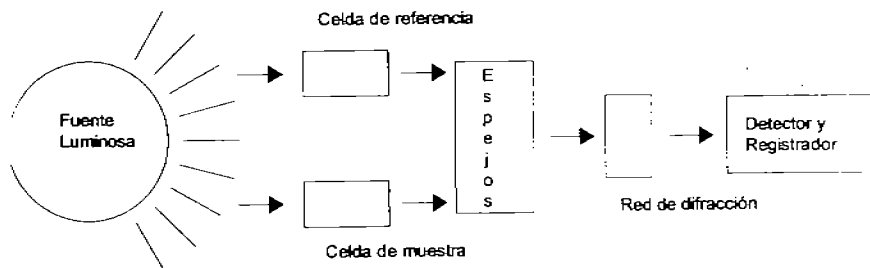


Figura 5.1.2. Esquema típico de IR.

5.2 Raman

El efecto Raman es el resultado de la interacción que se produce entre una molécula y un fotón correspondiente a ésta radiación. Cuando se hace incidir un rayo de luz sobre un conjunto de moléculas, los fotones de energía $h\nu$ (suponiendo radiación monocromática) colisionan con moléculas y puede esperarse que suceda una de estas dos cosas. Si la colisión es inelástica, los fotones desviados podrán tener energía mayor o menor que la de los fotones incidentes. Podemos decir que, en buena aproximación, la energía cinética del fotón y de la molécula, permanece igual antes y después de la colisión. La ley de la conservación de la energía entonces exige que:

$$h\nu + E = h\nu' + E'$$

Donde E representa la energía rotacional, vibracional y electrónica de la molécula antes de la colisión, y E' representa los mismos valores después de la colisión. Reordenado la ecuación anterior, obtenemos:

$$\frac{E - E'}{h} = \nu - \nu'$$

La radiación difundida se clasifica como:

$$E = E' (\nu = \nu') \quad \text{difusión de Rayleigh}$$

$$E > E' (\nu < \nu') \quad \text{difusión de Raman}$$

$$E < E' (\nu > \nu') \quad \text{difusión de Raman}$$

Así, en el caso de difusión Raman, la energía puede ser absorbida o emitida por la molécula como resultado de la interacción. En la figura 5.2.1. (a) muestra el diagrama de los niveles de energía para estas interacciones.

Cuando se lleva una molécula desde el estado fundamental a un estado vibracional inestable más elevado por la radiación incidente, ésta puede retornar al estado original o a otro estado vibracional diferente. El primero da lugar a la difusión Rayleigh y el último a la difusión Raman, la cual en este caso, origina las líneas Stokes.

Si la molécula está inicialmente en el primer estado vibracional excitado, puede ser llevada a un estado superior inestable y entonces volver al estado fundamental. Esta es también difusión Raman, la cual origina las líneas anti-Stokes. La intensidad de la línea Rayleigh es mucho mayor que las líneas Stokes, que a su vez es mucho mayor que la de las líneas anti-Stokes. Por supuesto que tenemos también cambios en los niveles rotacionales, además de las transiciones en los niveles vibracionales, de aquí la aparición de la estructura fina de la figura 5.2.1. (b).

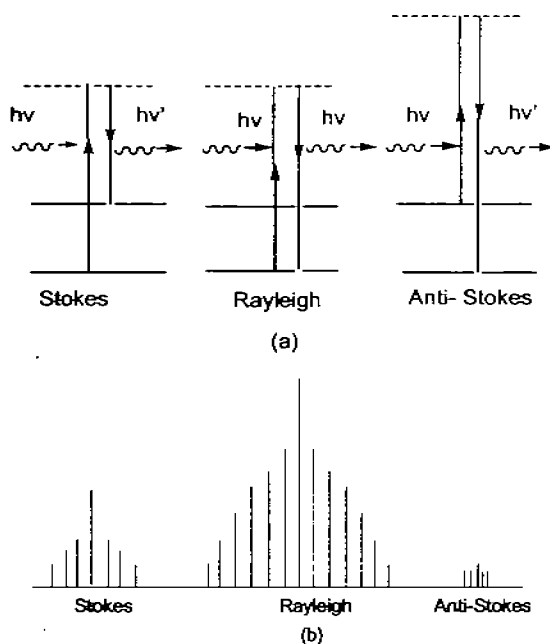


Figura 5.2.1. (a) Interacciones que originan las líneas Stokes, Anti-Stokes y Rayleigh. (b) Espectros teóricos.

La elección de la frecuencia de la radiación incidente para los experimentos Raman no es tan restrictiva como para el IR, siempre que la frecuencia no sea suficientemente alta como para inducir transiciones electrónicas [20].

El rango de frecuencia de los métodos Raman, incluyendo la radiación Stokes y anti-Stokes, es aproximadamente de 4000 a 100 cm^{-1} , esto es mayor con respecto rango de IR, 4000 a 400 cm^{-1} mostrado en los métodos IR.

A diferencia del IR, el sistema de detección para el experimento Raman es perpendicular a la radiación incidente. La figura 5.2.2., muestra el diagrama esquemático de un espectrómetro Raman. La fuente excitatriz es normalmente un tubo de descarga de mercurio, cuya línea azul a 435.8 nm es la más útil para los experimentos de difusión. El detector puede ser una placa fotográfica o bien un fotomultiplicador. La célula en forma de cuerno sirve para reducir la reflexión directa de la fuente desde la parte posterior de ésta.

En la espectroscopia Raman la luz dispersada por la muestra es la de interés, la luz transmitida no es la de interés.

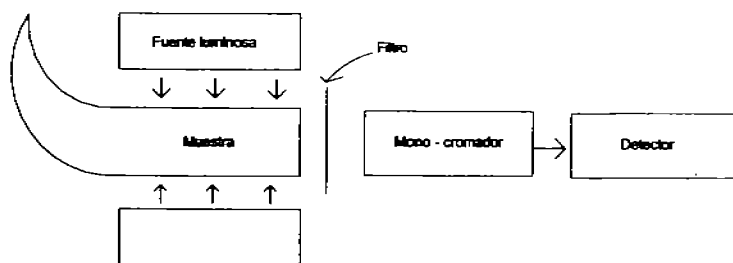


Figura 5.2.2. Partes principales de un equipo Raman.

Las partes principales son la fuente de iluminación láser, el microscopio donde se colocan las muestras para hacer análisis micro o el portamuestra para hacer análisis macro y por último el espectro o el policromador.

Los momentos dipolares que existen en la molécula son importantes para la explicación molecular de la espectroscopia vibracional. Si dos partículas con cargas e^+ y e^- están separadas por una distancia r , el dipolo eléctrico permanente μ está dado por $\mu = er$. Es decir moléculas biatómicas heteronucleares tienen un dipolo eléctrico permanente debido a que uno de los átomos es más electronegativo que otro, y las moléculas diatómicas homonucleares no pueden tener momentos bipolares permanentes debido a que ambos núcleos se atraen igualmente.

Si una molécula se pone en un campo eléctrico $E = E_0 \cos(2\pi\nu_{\text{ext}}t)$, donde E_0 es la amplitud de la onda, y ν_{ext} es la frecuencia de la radiación, induce un momento dipolar m en la molécula, por que el núcleo, es atraído hacia el polo negativo del campo, y los electrones son atraídos en la dirección opuesta. Es decir el dipolo inducido es proporcional a la fuerza del campo por $m = \alpha E$, donde la constante de proporcionalidad α se llama polarizabilidad de la molécula. Todos los átomos y moléculas, tienen una polarizabilidad diferente de cero, aún si no tienen momento bipolar permanente.

La diferencia entre IR y Raman es que son procesos mecánicamente son diferentes. Raman involucra una deserción temporal de electrones alrededor de un enlace molecular, seguido de una reemisión de la radiación en la que el enlace regresa a su estado normal, cuando la molécula se distorsiona, se dice que está polarizada, lo que significa que desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que desaparece cuando hay relajación y reemisión, mientras que para la absorción de IR, los modos vibracionales de la molécula deben tener un cambio en el momento bipolar o en la distribución de la carga. En la figura 5.2.3., se presenta un esquema de la molécula de CO_2 y su comportamiento en IR y Raman.

Si la molécula de CO_2 tiene un estiramiento simétrico, no hay cambio en el momento dipolar debido a que los dos átomos de oxígeno se separan o cerca al mismo tiempo al átomo de carbono. Así, este modo es inactivo en IR, pues bien así los cambios de polaridad sumados con los vibracionales debidos a la deserción de los enlaces se favorecen cuando estos se alargan, y se dificultan cuando se acortan, de este modo es inactivo en Raman.



Figura 5.2.3. Estiramiento de dióxido de carbono.

Una de las mayores ventajas de Raman sobre la espectroscopia de IR es su baja sensibilidad a la interferencia por agua. Debido a esto, se pueden probar muestras acuosas en Raman que no se podrían examinar en IR.

La espectroscopia Raman es una herramienta muy útil para distinguir entre las diferentes fases de carbono ya que cada una tiene bandas características.

Tuinstra y Koenig, realizaron uno de los primeros estudios experimentales de Raman sobre materiales de carbono. El espectro de un solo cristal de grafito tiene una sola banda característica en 1581cm^{-1} conocida como banda G y esta presente en todos los materiales de grafito tales como el grafito pirolítico muy orientado (HOPG, por sus siglas en inglés), el grafito pirolítico y el carbón vegetal.

Los espectros de Raman se pueden diferenciar en espectros de primer orden y de segundo orden en la siguiente tabla se muestran los intervalos para cada uno de ellos como se muestran en la siguiente tabla 5.2.1.

Tabla 5.2.1. Intervalos de Espectros de primer orden y segundo orden.

Espectro Raman	Longitud de onda cm^{-1}
De primer orden	1000 a 1800
De segundo orden	1800 a 4000

El intervalo de primer orden esta compuesto por dos bandas de 1350 y 1580cm^{-1} . El intervalo que presenta el material de grafeno por defectos en los planos o en los bordes de los cristales es a 1350cm^{-1} y no así para el espectro del diamante, ya que para este material la banda en este material es característica de los enlaces los sp^3 , que es comúnmente llamada banda D y su posición depende de la longitud de onda del láser utilizando entre más corta sea la longitud de onda, la posición en donde la banda aumenta, en los espectros de segundo orden también depende del tamaño de cristal, donde las bandas se ensanchan a medida que el tamaño de cristal disminuye [21]. En el siguiente espectro Raman se muestra el movimiento de los átomos de carbono en los modos activos de las bandas G y D.

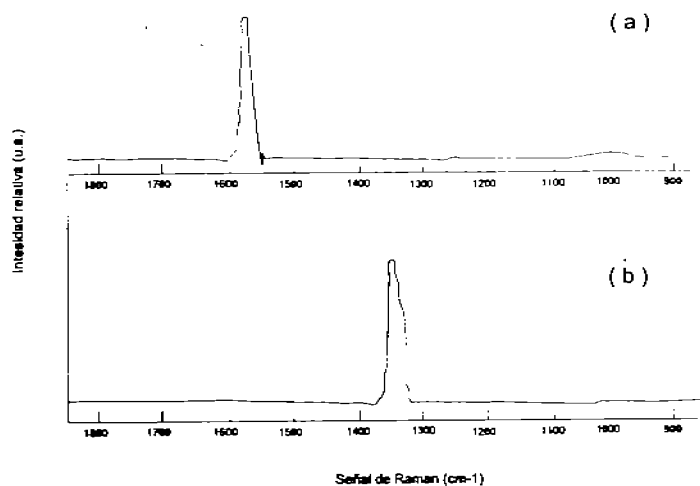


Figura 5.2.4. Donde (a) es el espectro Raman de un cristal de grafito presenta su banda G en 1581 cm^{-1} . Donde (b) es el espectro Raman de diamante natural y presenta su banda D en 1332 cm^{-1} .

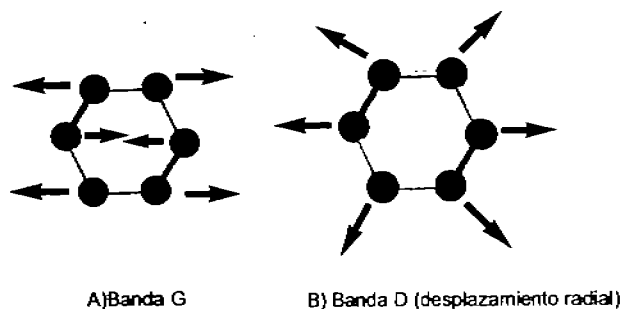


Figura 5.2.5. Movimiento de los átomos de carbono en las bandas G y D.

Espectroscopia Raman en nanotubos de carbono.

Los espectros de Raman tienen señales bien definidas para espectros de SWNT y MWNT. Los nanotubos de pared simple presentan espectros de modos radiales de "respiración" (Radial Breathing Mode por sus siglas en inglés) se ubica en la zona de baja frecuencia es decir (100 a 500 cm^{-1}), lo cual guardan una directa relación con el diámetro de los nanotubos y esta definida por la ecuación:

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{248}{d_t}$$

Donde ω_{RBM} es la posición de la señal Raman de modo radial de "respiración" en cm^{-1} y d_t el diámetro del nanotubo individual en nm, es decir que para grupos de pared simple el valor de 248 $\text{cm}^{-1} \text{ nm}$ cambia a 223.75 $\text{cm}^{-1} \text{ nm}$.

Los espectros de Raman, de los nanotubos de pared sencilla están entre 1320 a 1325 cm^{-1} y la banda G entre 1585 y 1595 cm^{-1} presenta un ensanchamiento a comparación de la banda G en nanotubos de pared simple. La posición de la banda D que presenta los nanotubos de pared múltiple está entre 1300 y 1330 cm^{-1} , la banda G esta entre 1570 y 1580 cm^{-1} .

Los modos radiales de respiración, que presentan los nanotubos de pared múltiple esta relacionando con el arreglo concéntrico que presentan los nanotubos centrales, con la variante de que la intensidad de estos modos es mucho menor que en los nanotubos de pared simple. Otras características para determinar el grado de cristalinidad en materiales de carbono de los espectros Raman son: la intensidad de las bandas y su anchura.

Las intensidades de las dos bandas se usa una relación I_D/I_G , con ajustes de curvas Lorentzianas y de la anchura a la mitad (FWHM por sus siglas inglés) se obtienen los valores de intensidades y anchura de las bandas Raman.

En muestras con nanotubos de carbono, si esta disminuye quiere decir que la muestra tiene un mayor grado de grafitización y mayor orden, lo que nos indica una reducción de defectos en las paredes de los nanotubos, si por el contrario, el valor aumenta, quiere decir que el grado de desorden, o la presencia de defectos en las paredes de los nanotubos es mayor.

El ancho de la banda está relacionado con la calidad de los nanotubos y el tipo de síntesis para obtener los nanotubos por que los fabricados por CVD presentan bandas más delgadas que los fabricados por descarga de arco [22].

Donde el ancho de la banda D está relacionado a la distribución de clusters con diferentes ordenamientos y dimensiones, entre más ancha sea la banda mayor es la distribución de tamaños clusters. Para la banda G, está relacionado con la distribución de los sitios con enlaces de tipo sp^2 .

5.3 Métodos de caracterización de Microscopía

5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM/HRTEM)

El microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electronic Microscopy, TEM por sus siglas en inglés) es una técnica que consiste en pasar los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. La operación del microscopio de transmisión (TEM), depende principalmente de la deflexión de los electrones por campos magnéticos, de modo que estos pueden ser enfocados; en principio estos pueden ser utilizados del mismo modo en que la luz es utilizada para formar la imagen ampliada de un objetivo, pero con la posibilidad de que, debido a que las longitudes de onda que representan a los electrones son tan pequeñas (por ejemplo a 100 Kev es de 0.0037\AA), la resolución es mucho más alta de la que posee un microscopio óptico. La operación depende del hecho adicional de que es posible preparar muestras suficientemente delgadas para transmitir el haz de electrones sin una gran pérdida de intensidad. El espesor máximo depende del número atómico del material en cuestión, pero es típicamente 500 nm, o más para muestras compuestas de elementos ligeros, decreciendo a menos de la mitad para materiales con un número atómico alto. Mientras más alta sea la energía de los electrones mejor es la transmisión a través de la película, de esta manera los microscopios se construyen generalmente para tener el más alto voltaje de aceleración, que es alrededor de 100 kV en los instrumentos convencionales y ahora en los instrumentos comerciales pueden operarse a energías de 1 MeV.

A medida que los electrones pasan a través de la película delgada usada como objeto, las ondas que representan a estos electrones interactúan con la estructura interior y pueden sufrir cambios en su amplitud y en la fase.

Mediante la operación correcta del microscopio, estos cambios pueden hacerse visibles en contraste en la imágenes resultantes, al saber como son modificadas las ondas de los electrones transmitidos debido a diferentes estructuras. Estos cambios se pueden interpretar para obtener información acerca de la microestructura del objeto.

Los componentes principales de un microscopio electrónico:

1. El cañón electrónico se encuentra en lo alto de la columna y es el que nos produce el haz electrónico. Este haz es enfocado por una o más lentes condensadoras.
2. C1 y C2 son dos lentes condensadoras. Condensadoras sobre la muestra, la cual esta montada sobre el porta muestras
3. Lente objetiva (O).
4. Lente intermedio (I).
5. La lente protectora (P) forma la imagen final sobre la pantalla fluorescente.
6. Una cámara fotográfica se encuentra de la pantalla registrando la imagen.

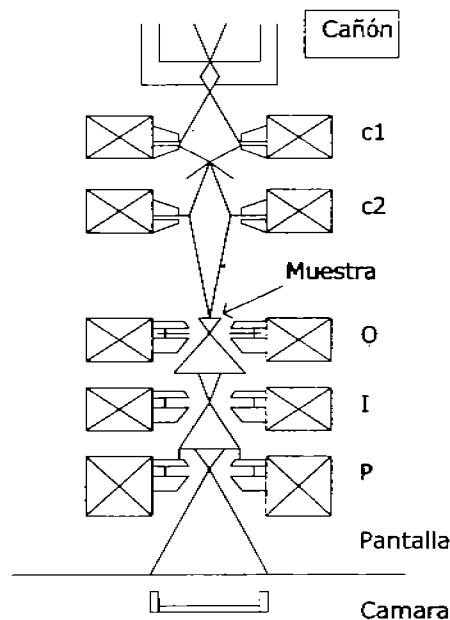


Figura 5.4.1. Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio electrónico típico (TEM).

El eje óptico del instrumento es usualmente vertical, en lo alto de la columna la cual esta en vacío, se encuentra en primer lugar el cañón, que produce el haz de electrones. Este haz es enfocado por una o más lentes que se encuentran por abajo del objeto amplifican la imagen formada por los electrones transmitidos a través del objeto, la imagen final de la pantalla se encuentra una cámara fotográfica y un porta placas para permitir que la imagen sea fotografiada después de que la pantalla es levantada [23].

Tabla 5.4.1 Tabla comparativa de microscopias.

Microscopio	Resolución Aproximada	Aumentos	Fuente de Luz	Tipo de muestra
Simple vista	100 μm	—	Luz visible	Cualquiera
Microscopio óptico	100 nm	0 – 1500 X	Luz visible	Superficies
Microscopio Electrónico de Barrido	10 nm	100-200,000X	Haz de electrones	Superficies
Microscopio Electrónico de Transmisión	0.5 nm	1000 – 300,000X	Haz de electrones	Capas delgadas (~ 100 nm)
Microscopio Electrónico de Transmisión de Gran Resolución	0.1 nm	3000 – 1,000,000X	Haz de electrones	Capas delgadas (~ 100 nm)

5.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM del inglés Scanning Electron Microscopy), es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Las ventajas que presenta el SEM son no solo una mayor resolución y profundidad de campo sino también adicionales en la formación de imágenes. Esto es debido a que la interacción de los electrones con los sólidos es más diversa que la interacción de los fotones.

Las imágenes en el SEM se forman por un mecanismo muy distinto al que se utiliza en el microscopio óptico. Las imágenes son construidas punto por punto, de una forma similar a la usada en una pantalla de televisión.

En esta técnica, un haz muy fino de electrones de alta energía es enfocado en un punto sobre la muestra, esto ocasiona la emisión de electrones (en un gran rango de energía) desde ese punto de la superficie de la muestra, estos electrones emitidos son colectados para generar una señal eléctrica que es amplificada, si esta señal es usada para modular la intensidad de un haz de electrones en la pantalla de tubo de rayos catódicos (TRC) se puede formar una pantalla del TRC; para construir la imagen de la muestra, el haz de electrones del SEM barre un área de la superficie de la misma, mientras que el haz de la pantalla del TRC barre un patrón geométrico similar, en la superficie de la misma, mientras que el haz de electrones del SEM barre un patrón geométrico similar.

La resolución de SEM depende mucho de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento por lo que normalmente se tiene una resolución de 15 nm aproximadamente.

La amplificación esta dada simplemente por la razón de las longitudes de lados de la pantalla a los del patrón geométrico del barrido, la cual es variable desde los 20X hasta valores superiores a 10^5 X. Una de las ventajas con las que cuenta el SEM es la sencillez de la preparación de la muestra para su observación, especialmente para materiales conductores, aunque para materiales aislantes se pueden tener un poco de dificultades pues en ellos se puede generar una acumulación de carga proveniente de haz de electrones primario.

Esta carga acumulada desvía tanto el haz incidente como la trayectoria de los electrones colectados, dando lugar a imágenes distorsionadas, en estos casos las muestras pueden examinarse de la muestra puede balancearse la rapidez de arribo de electrones en haz, o bien, cubriendo a la muestra una capa delgada de material conductor.

En la siguiente figura se muestra un diagrama esquemático de un SEM cuyos componentes esenciales son:

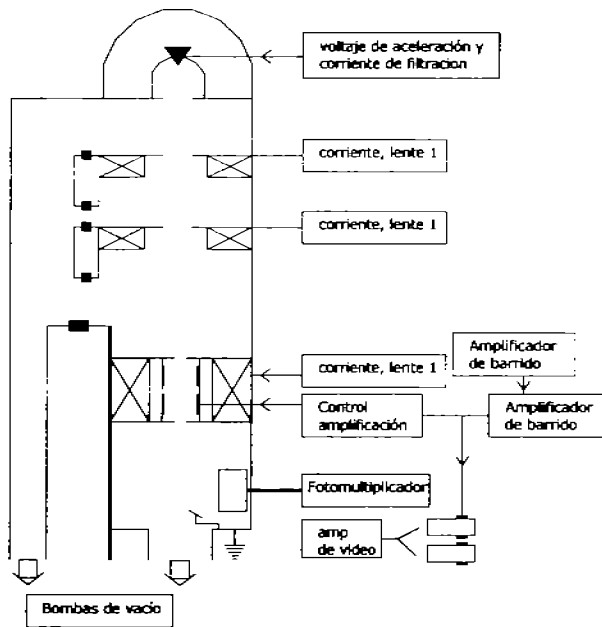


Figura 5.5.1. Diagrama esquemático del microscopio de Barrido Electrónico (SEM).

Formación de Imágenes.

El contraste de las imágenes obtenidas en el SEM puede ser explicado por medio de la emisión de electrones y de fotones debido al bombardeo electrónico. La dispersión de haz de electrónico dentro de la muestra es causada por las múltiples colisiones sufridas por el haz de electrones primario mientras pierde su energía, cada colisión de suficiente energía puede en principio, resultar en la emisión de la muestra [23].

5.6 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)

Los microscopios de barrido convencionales no están equipados con detectores de rayos X, pero se cuenta con dos tipos diferentes como si fuesen accesorios, en uno de ellos se utiliza un cristal de distancia interplanar conocida d , la longitud de onda λ de los rayos X es medida por la difracción provocada por los planos cristalinos usando la ley de Bragg, este haz difractado es medido por un contador, Este método es conocido como método dispersivo o de longitud de onda dispersa WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy), en el que una sola longitud de onda es medida a la vez, por lo que es usual tener 8 o 9 cristales intercambiables para cubrir el rango de longitud de onda.

En el método de energía dispersiva EDS (por sus siglas en inglés Energía X-ray Spectroscopy) el rango completo de longitudes de onda es medido y desplegado simultáneamente como un espectro de intensidad contra longitud de onda, esto se logra mediante un detector de estado sólido, que produce un pulso de voltaje proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos son clasificados, medidos y contados para generar el espectro final, la señal de los picos espectrales puede usarse para modular la imagen, dando así una grafica de la distribución de cada elemento.

En el análisis químico usando rayos-X, existe una dificultad técnica en la detección de elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda larga, por ejemplo, para carbono K_{α} (4.5 nm), esto es debido a que estos rayos X son fácilmente absorbidos y difíciles de difractar por cristales ordinarios disponibles, además de encontrarse fuera del rango de detección de algunos detectores de estado sólido. A este respecto en el análisis de rayos X de elementos ligeros, el método de longitud dispersiva WDS, es muy superior comparado con el método de EDS, es muy exacto y tiene una mayor resolución. Sin embargo, estas ventajas no son exclusivas cuando un espectrómetro es usado como accesorio de un SEM. El método de energía dispersiva posee una mayor rapidez de análisis, unido con un funcionamiento adecuado para muchas aplicaciones. Lo anterior, son las razones por las cuales el espectrómetro de EDS es más utilizado en el SEM [23].

5.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis, por sus siglas en inglés), es una técnica que mide la variación del peso de una muestra en función de la temperatura en una atmósfera controlada [22].

Las características del equipo son las siguientes: Balanza que se usa en este equipo es de gran exactitud, sensibilidad y reproducibilidad, junto con la estabilidad y rapidez de respuesta; es una balanza de punto nulo. Las balanzas de punto nulo tienen un sensor que detecta cualquier deflexión del rayo causado por un cambio de masa en la muestra. La posición original se restablece por compensación electromagnética, manteniendo la escala del sensor en la posición cero. La señal eléctrica requerida para mantener la posición es medida como el cambio de masa en la muestra. Este es el tipo más común de balanza usada para este tipo de equipo.

Horno

En el horno se acomoda el portamuestra y se realiza un calentamiento lineal en un intervalo amplio de temperaturas, incluso es posible mantener la temperatura constante.

El calentamiento se logra mediante un horno con embobinado no inductivo, esto es un alambre de material apropiado enrollado alrededor de un núcleo cerámico recubierto por un aislante y situado dentro de una carcasa. El horno se conecta directamente al control de temperatura. El horno utilizado para obtener los resultados es un horno de alta temperatura con un intervalo de operación de 25 a 1500°C, resistencia de Pt-Rh y un termopar tipo S.

Control de Temperatura

El controlador de temperatura sirve para controlar el horno y permite que se siga el programa de calentamiento que se haya alimentado previamente, está conectado directamente al horno y a la computadora y recibe la lectura del termopar del horno y los termopares de la muestra.

Registro

En esta parte se registra continuamente la temperatura, masa y el tiempo transcurrido durante toda la medición. Hoy en día la mayoría de los controladores pueden conectarse a una computadora para facilitar el posterior análisis de los datos obtenidos.

Los resultados de los TGA se pueden representar en diferentes formas, los datos de masa se pueden presentar directamente, en % en peso o en peso.

En la siguiente figura se muestra un diagrama esquemático de un TGA cuyos componentes esenciales son:

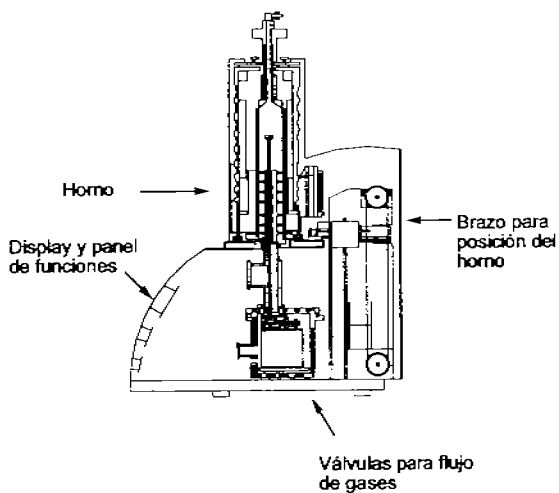


Figura 5.7.1. Diagrama esquemático de un equipo de análisis termogravimétrico (TGA).

6.0 Reacción de funcionalización de los nanotubos de carbono con ditiol

En el presente trabajo proponemos, la funcionalización libre del solvente, de los nanotubos de carbono múltipared con ditiolos alifáticos 1,4-butanoditiol, 1,6-hexaditiol, y 1,8- octanoditiol. Dónde por conveniencia los escribimos 14-DT, 16-DT, y 18-DT.

El mecanismo que se propone para la funcionalización con diferentes tipos de ditiolos alifáticos corresponde a la funcionalización de los defectos de paredes y de tapas [15]. En colaboración con el Dr. V. Basiuk (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM), fueron realizados los cálculos semi-empíricos de las energías de formación para productos de la adición de un simple metiltiol a un modelo de los nanotubos de carbono de pared sencilla: (10,0) SWNT [18].

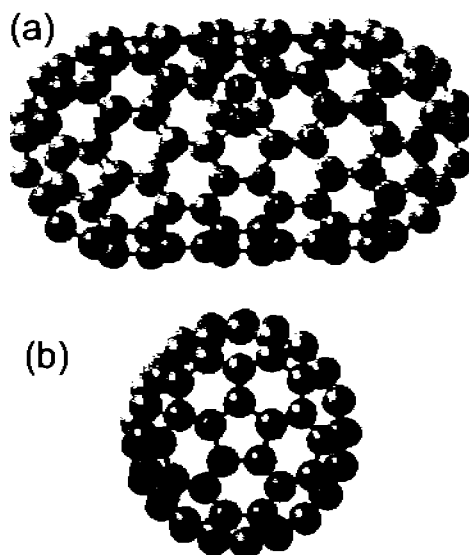
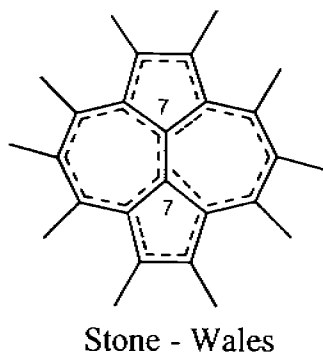
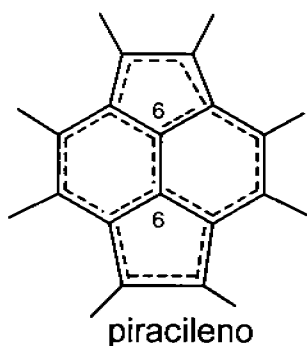


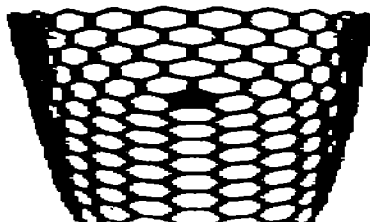
Figura 6.0.1. Estructura optimizada con el método semi-empírico PM3, se muestra la numeración de los átomos en el esquema para el modelo de nanotubo de pared sencilla de zigzag (10,0), usado a el estudio teórico de la reacción monoadición metiltiol. En (a) se muestra la estructura vista de lado y en (b), se muestra la vista de la tapa.

El análisis de estos cálculos permitió proponer el siguiente mecanismo: de la reacción de adición de ditiol con nanotubo:

- 1) Si el nanotubo de carbono tiene la unidad de piracileno ó los defectos Stone-Wales, entonces la adición del tiol sería en los enlaces 6,6 ó 7,7. No hay enlaces dobles ó sencillos; simplemente los enlaces, entre hexágonos son más cortos que los enlaces entre pentágono y hexágono.



- 2) Los enlaces C-C de los pentágonos aislados, que se encuentran como defectos en las paredes de los nanotubos de carbono también son los lados de preferencia energética para esta adición.



Los lados preferenciales energéticamente para esta adición, se muestran en la siguiente tabla 6.0.1. La posición, donde pasa la adición metiltiol, se pone como nS-mH, donde "S" y "H" pertenecen a los lugares de formación de enlaces $C_{SWNT-SCH_3}$ y C_{SWNT-H} ; los n y m son números correspondiente a la figura 6.0.1.

Tabla 6.0.1 Formación de energías por Isomería de los monoadductos en la reacción de metiltiol con el modelo zigzag (10,0) SWNT^a y longitud^b de enlace C-C, calculados con método semi-empírico PM3.

Posición	ΔE (Kcal mol ⁻¹)	C _n -C _m longitud de enlace(A°)
1S-2H	-23.5	1.472
1S-3H	-13.6	1.402
3S-1H	-12.9	1.402
3S-4H	-2.2	1.434
4S-3H	-1.0	1.434
4S-5H	-19.4	1.472
4S-6H	-27.8	1.401
6S-4H	-26.7	1.401
6S-7H	-13.8	1.458
7S-6H	-12.8	1.458
7S-8H	-6.7	1.363
8S-7H	-0.8	1.363
8S-9H	20.6	1.459
9S-8H	20.4	1.459
9S-10H	20.5	1.407

10S-9H	19.0	1.407
10S-11H	20.6	1.414
11S-10H	20.8	1.414
11S-12H	-5.6	1.381
11S-13H	4.8	1.457
13S-11H	5.3	1.457
13S-14H	6.9	1.481
14S-13H	4.5	1.481
14S-15H	-4.2	1.360
13S-16H	8.7	1.386
16S-13H	10.5	1.386
8S-16H	18.6	1.491
16S-8H	11.9	1.491
16S-17H	16.0	1.465
17S-16H	16.0	1.465

^a Estructura y numeración de los átomos en la figura 6.0.1. ^b Antes de la adición. ^c Adición en las posiciones denotadas como *nS-mH*, donde 'S' y 'H' denota los sitios de $C_{SWNT} - SCH_3$ y $C_{SWNT} - H$ de enlaces de formación respectivamente como se muestra en la figura 6.0.2.

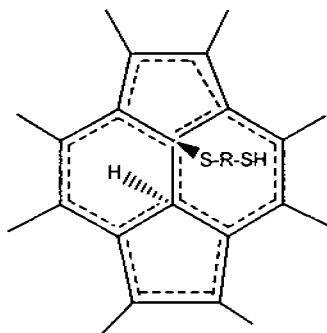


Figura 6.0.2. ° Adición en las posiciones denotadas como $nS-mH$.

Las posiciones dónde la adición de monotiol es más exotérmica (> 19 kcal/mol), son: 1S-2H, 4S-5H, 4S-6H, 6S-4H; todas las posiciones pertenecen a los pentágonos de la tapa del modelo del nanotubo propuesto.

También la formación de enlace es una reacción exotérmica de (ganancia energética) para enlaces 11S-12H, 14S-15H; que son enlaces entre 1 pentágono y hexágono, y otro enlace es entre dos heptágonos.

Para la reacción de funcionalización se utilizaron ditiolos de cadena larga ditiolos alifáticos (1,4-butanoditiol, 1,6-hexaditiol, y 1,8-octanoditiol, todos son compuestos líquidos), esto es importante por que entre más grande sea la cola alifática, la disolución de los nanotubos es mejor [18]. Definimos la reacción general de los nanotubos de carbono con ditiolos alifáticos:

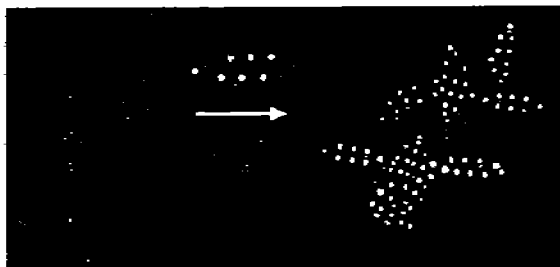


Figura 6.0.3. Reacción de fucionalización de MWNTs con ditiol.

6.1 Equipo de funcionalización

Las reacciones de funcionalización química de los nanotubos de carbono se llevaron a cabo en un equipo de vidrio, diseñado especialmente por nuestro grupo de investigación para estos experimentos. Esta técnica no requiere el uso de disolventes orgánicos, tiende a reducir la posible contaminación de las superficies de los nanotubos, lo cual es especialmente importante para las aplicaciones electrónicas [16].

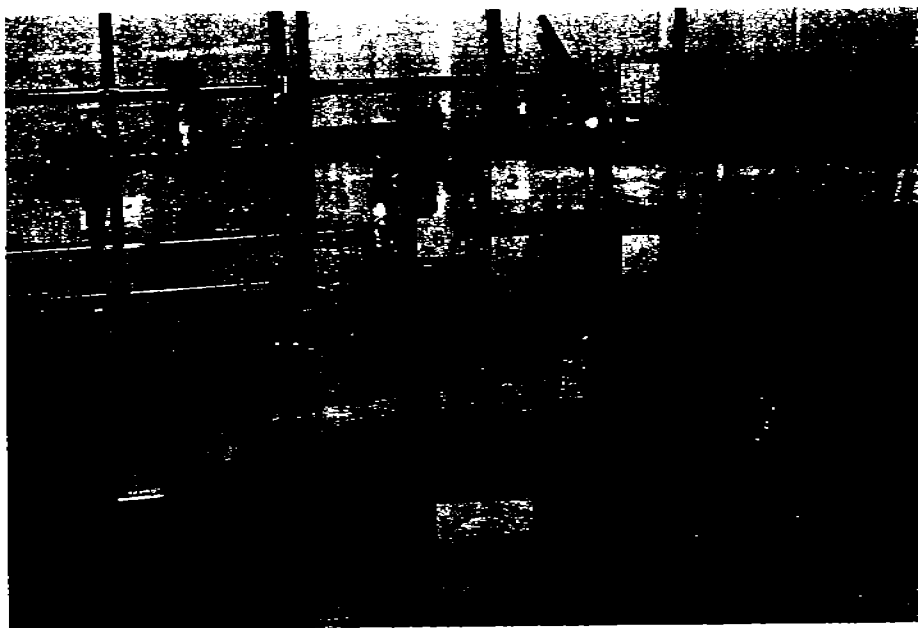


Figura 6.1.1. Equipo de funcionalización.

Las partes del sistema para la funcionalización de nanotubos:

- * Válvulas de teflón (1-5).
- * Uniones tipo O-ring de 17.3 mm (6-8).
- * Uniones tipo O-ring de 41.4 mm (9-10).
- * Reactor para gran escala de ~140 ml (11).
- * Reactor para en escala de ~7 ml (12).
- * Mantilla (13).
- * Medidor de vacío (14).
- * Bomba de vacío 0.01 mmHg (15).
- * Reóstato (16).

6.2 Materiales, Reactivos e Instrumentos analíticos para la reacción de funcionalización química

Equipo

- o Reóstato.
- o Mantilla.
- o Espátula.
- o Termopar.
- o Micropipeta.
- o Tela de asbesto.
- o Guantes de látex.
- o Viales

Reactivos

* Los nanotubos de pared múltiple utilizados en la reacción son de CVD y de origen (ILJIN Nanotech Co., Inc., Korea; 97% de pureza).

- * Acetona.
- * Etanol.
- * Alcohol isopropílico.
- * Cloruro de zinc.

* 1,4- Butanoditiol, 1,6-Hexanoditiol, 1,8-Octanoditiol (de Aldrich, con 98% de pureza).

Instrumentos Analíticos

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrómetro Thermo-Nicolet 55TIR. El intervalo de barrido comprende de 300 a 4000 cm^{-1} . Las muestras se preparan utilizando pastillas de KBr con un 3% en peso de nanotubos de carbono.

Los espectros de Raman fueron obtenidos con un equipo Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman Instrument ($\lambda=532 \text{ nm}$), en aire a una presión atmosférica de 560 Torr y una cámara de temperatura.

El análisis termogravimétrico (TGA) fue obtenido con un equipo DuPont Thermal Analyzer 951, con una rampa de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C}$, bajo un flujo de aire de 100 mL min^{-1} .

Las observaciones de las de microscopias, se realizaron en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM JEOL 4000 EX instrument., examinadas a 200 kV). Mostrando un estudio de 10-20 capas. Las muestras se prepararon haciendo una suspensión de la muestra a estudiar en etanol y se colocó una gota en una gradilla de cobre conductora de carbón, especial para su uso en el microscopio.

El análisis de Microscopía de barrido (SEM) fueron examinadas a 20 eV en un equipo JEOL JSM-5900 con energía dispersiva X-ray (EDS).

6.3 Metodología de funcionalización de nanotubos de carbono en fase gaseosa

Para llevar a cabo la funcionalización, se depositan 100 mg de nanotubos MWNTs dentro del reactor (11) al cual se da un calentamiento previo a 100°C, para desgasificar y remover los contaminantes volátiles en la muestra, el reactor se llevó a vacío de 10^{-2} Torr, manteniendo las válvulas 1,4 abiertas; 2,3 y 5 cerradas. Después de 30 minutos, se apaga la bomba de vacío, después el reactor se deja enfriar para llevarlo a temperatura ambiente y se agrega 0.5 ml del ditioi respectivo (14-DT MWNTs, 16-DT MWNTs y 18-DT MWNTs), a los nanotubos. Después se hace vacío en el reactor a una presión de 10^{-2} Torr, abriendo la válvula 1 y abriendo ligeramente la válvula 4, luego cerrar la válvula 4 y se apaga la bomba. El fondo del reactor se calienta 130° a 150°C, controlando la temperatura con un termopar y un reóstato, la reacción se lleva acabo durante 2 horas. En este paso se efectúa la reacción, el ditioi es evaporado reaccionando con los nanotubos, el exceso se condensa en la parte superior del reactor, concluido el tiempo de reacción, se enciende la bomba de vacío durante 20 minutos abriendo la válvula 4, para eliminar los excesos de ditioi no reaccionado [16,18].

6.4 Prueba de solubilidad

Para la prueba de solubilidad, a los 5 mg nanotubos múltipared originales y funcionalizados se les adiciona 5 ml de isopropanol en un vial y se coloca en ultrasonido por 20 min. Como se muestra en la figura 6.4.1.

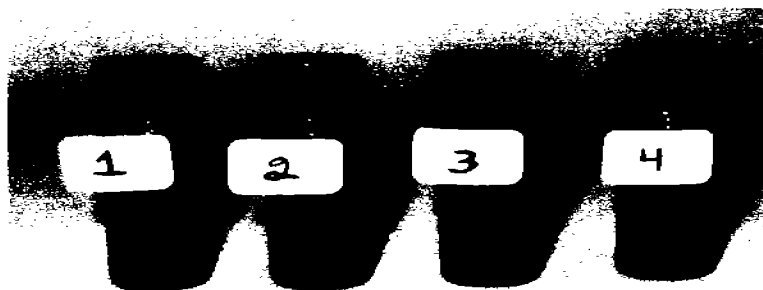


Figura 6.4.1. Las dispersiones de los nanotubos: (1) MWNT originales sin funcionalizar, (2) 14-DT MWNTs; (3) 16-DT MWNTs; y (4) 18-DT MWNTs. Imagen tomada después de 4h de haberse llevado acabo el ultrasonido.

Cabe mencionar que "solubilidad" de los nanotubos de carbono significa la dispersibilidad de los haces formados por nanotubos individuales, (véase la figura 6.4.2).

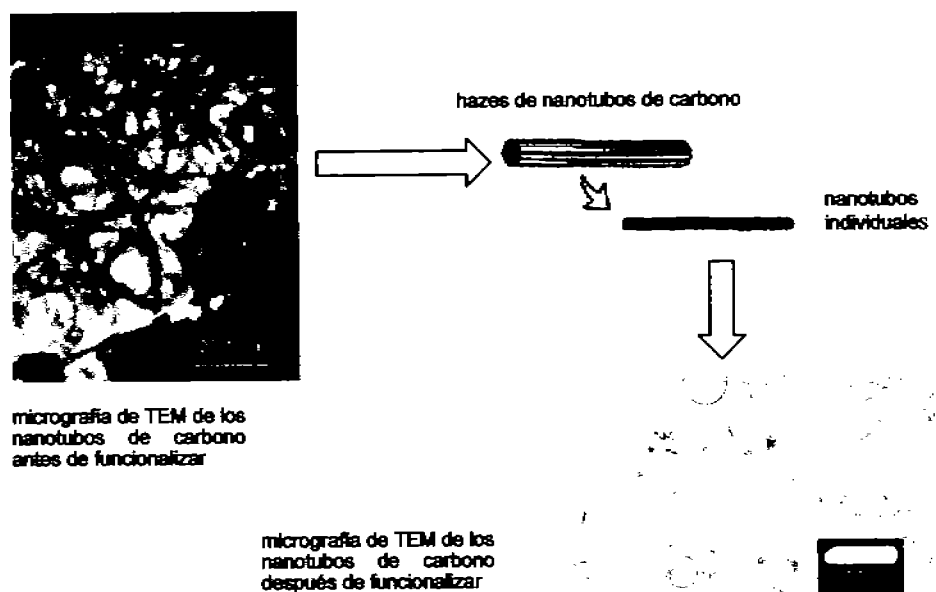


Figura 6.4.2. Diagrama esquemático de solubilidad (dispersibilidad) de los nanotubos de carbono después de la funcionalización.

Los nanotubos originales no presentan solubilidad (dispersibilidad), y se sedimentan inmediatamente. Por lo contrario los nanotubos funcionalizados (14-DT MMNTs, 16-DT MMNTs) presentan solubilidad (dispersibilidad), esto es debido a que los nanotubos funcionalizados se forman grupos $C_{60}H_{58}N_2-S-R-SH$ y $C_{60}H_{58}N_2-H$; lo cual forman puentes de hidrógeno con el alcohol isopropílico y esto favorece a la dispersibilidad como se muestra en la figura 6.4.3.

Los nanotubos funcionalizados (18-DT MWNT) se sedimentaron rápido; esto se explica que es debido a que el alcohol isopropílico es un alcohol polar. De los 3 ditiolos aplicados, el 18-DT MWNTs tiene la cadena alifática más larga, la cual tiene propiedades hidrofóbicas. Por lo tanto los nanotubos múltipared funcionalizados con 18-DT tienen menos interacción con alcohol isopropílico y se sedimentan más rápido.

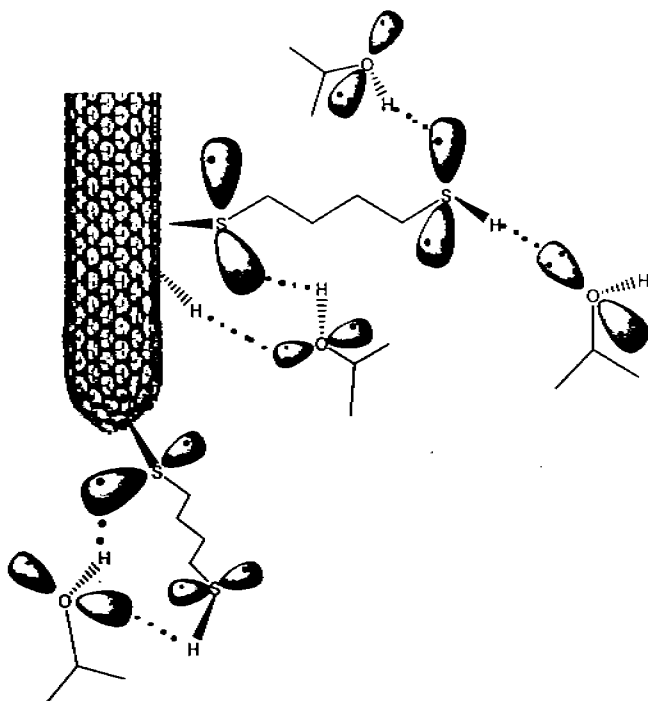
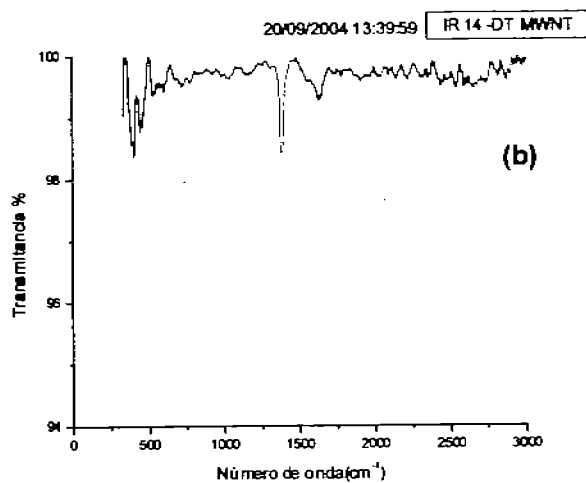
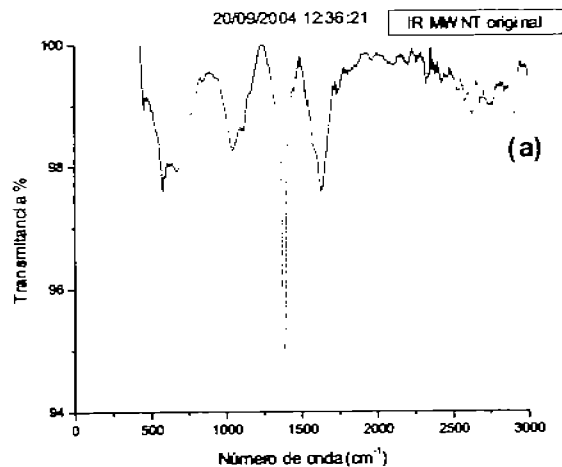


Figura 6.4.3. Formación de puentes de hidrogeno entre los nanotubos funcionalizados con ditiol y alcohol isopropílico.

7.0 Caracterización de los nanotubos de carbono antes y después de la funcionalización a través de técnicas espectroscópicas

7.1 Infrarrojo



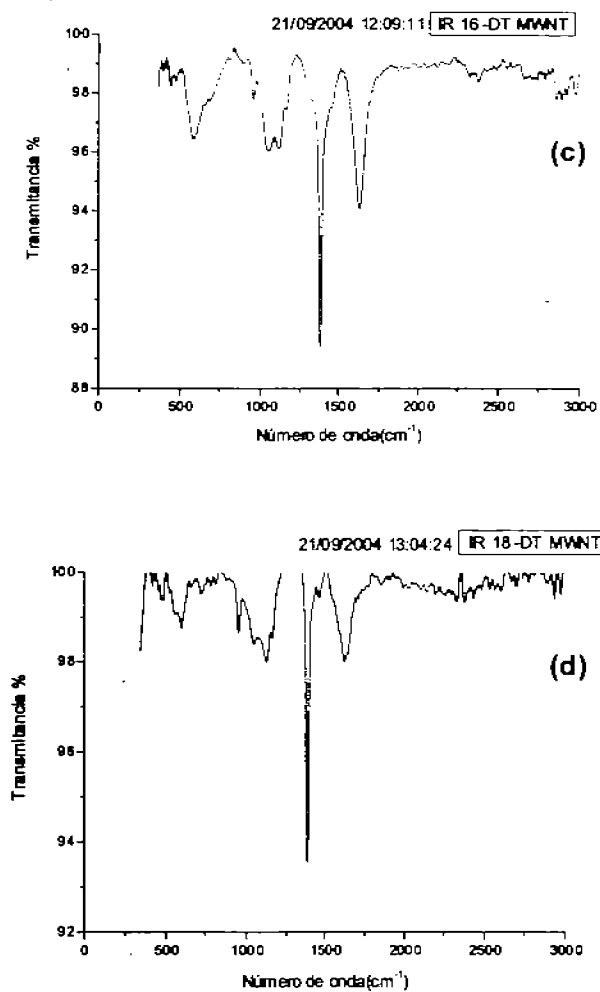
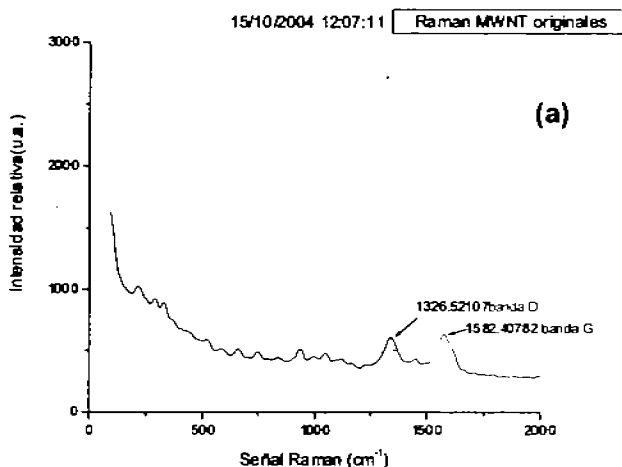
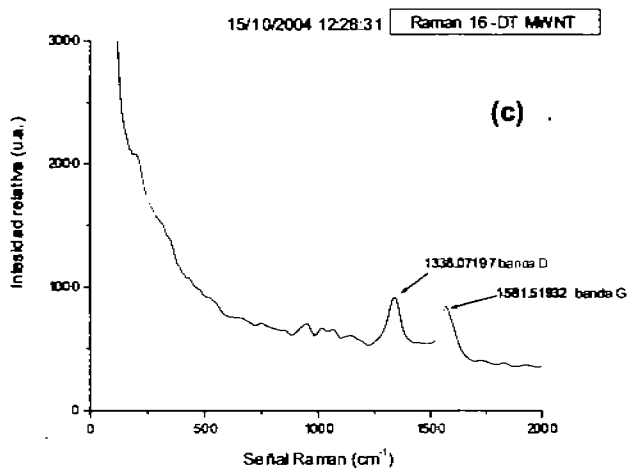
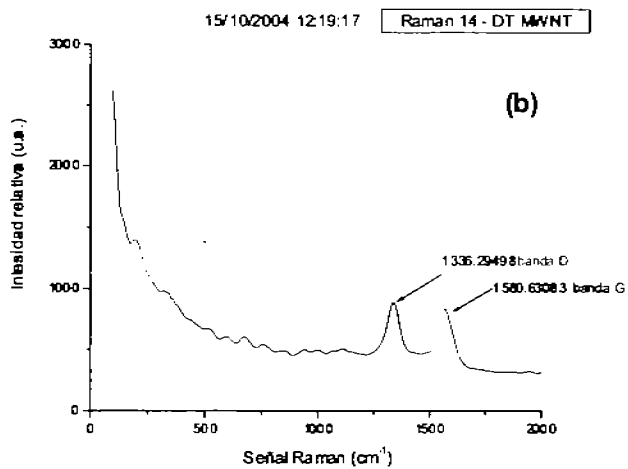


Figura 7.1.1. Los espectros de infrarrojo de los nanotubos múltipared: (a) originales; (b) funcionalizados con 14-DT; (c) funcionalizados con 16-DT; (d) funcionalizados con 18-DT.

La figura 7.1.1., es una comparación de espectros infrarrojos, entre los nanotubos originales y los que fueron funcionalizados con diferentes ditioles. Se puede observar en todos los espectros incluyendo el, espectro de nanotubos originales dos bandas más prominentes alrededor de 1650 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} . Cabe mencionar, que en la literatura no se encuentran los datos claros sobre las bandas de absorción para los nanotubos de carbono (véase [1], pág. 850), porque son dependientes del diámetro del nanotubo de carbono. Las bandas (1650 , y 1380 cm^{-1}), que están presentes en nuestros espectros, se puede comparar con las bandas características para la capa de grafito 2D: 1590 y 1250 cm^{-1} ([1] pág. 847). De las tablas para identificación de vibraciones en infrarrojo [24], la banda 1650 cm^{-1} está en el rango para vibraciones C=C. Aplicando esta información a los nanotubos de carbono se puede decir que nuestros espectros IR presentan 2 bandas características (1650 y 1380 cm^{-1}), correspondientes a dos diferentes longitudes de enlaces dado a la estructura de los nanotubos: un enlace más corto de hibridación sp^2 , que se acerca al enlace C=C (1650 cm^{-1}), que está entre dos hexágonos y uno más largo de hibridación sp^3 , que se acerca al enlace C-C (1380 cm^{-1}), ver pág.45.

7.2 Raman





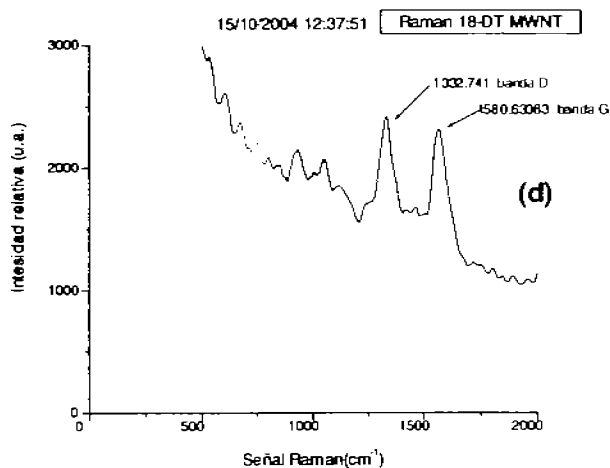


Figura 7.2.1. Los espectros Raman de los nanotubos múltipared: (a) originales; (b) funcionalizados con 14-DT; (c) funcionalizados con 16-DT; (d) funcionalizados con 18-DT.

En la figura 7.2.1. Se presentan los espectros Raman de los nanotubos múltipared originales así como los funcionalizados, observándose en todos ellos la banda D ($\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$) y la banda G ($\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$).

Tabla 7.2.1. Resultados de espectroscopia Raman del muestra de MWNT original y MWNTs funcionalizados.

	Banda D			Banda G			I_D/I_G
	Intensidad	Señal	Anchura	Intensidad	Señal	Anchura	
MWNTs Original	542.326	1326.521	120.835	624.290	1582.407	127.051	0.8687
14-DT MWNTs	881.485	1336.294	117.835	809.393	1580.630	124.389	1.0890
16-DT MWNTs	901.146	1338.071	195.040	770.070	1581.519	103.953	1.1702
18-DT MWNTs	2305.297	1332.741	127.943	2154.560	1580.630	104.842	1.0699

En el espectro Raman de nanotubos múltipared originales (figura 7.2.1), los modos principales intermoleculares Raman-activos: 933, 1051, 1326, 1450, 1582 cm^{-1} lo cual, es consistente con la interacción débil intermolecular y la simetría, algunas de estas bandas aumentan su intensidad después de la funcionalización en particular la 1326 y 1582 cm^{-1} , estas intensidades son con respecto al 18-DT MWNT.

La posición de las bandas de modos radiales en estos nanotubos está entre 1300 y 1330 cm^{-1} para la banda D, mientras que la posición de la banda G está entre 1570 y 1580 cm^{-1} . La banda G se relaciona con los átomos de carbono, de hibridación sp^2 . La banda D indica la presencia de átomos de C con hibridación sp^3 .

En la tabla 7.2.1., se presenta una relación de la I_D/I_G . Para los nanotubos múltipared originales esta relación es de 0.8687, que corresponde a una muy buena calidad los nanotubos múltipared, si se compara con respecto a grafito pirolítico muy orientado, para lo cual es muy cercano a cero.

Para los nanotubos funcionalizados la relación I_D/I_G aumenta, lo cual indica el incremento de los enlaces C-C con hibridación sp^3 , indicando la formación de enlace químico covalente entre nanotubo y ditiol: en lugares donde están presentes unidades de piracileno, ó en lugares de defectos de la pared, donde están presentes los pentágonos .

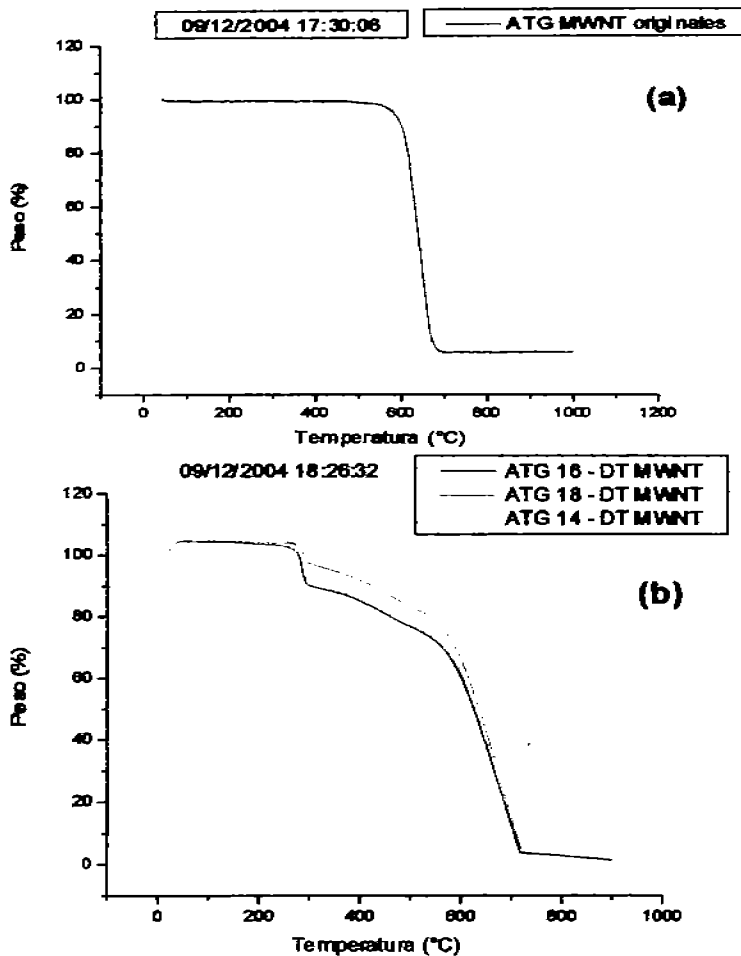
8.9 Análisis termogravimétrico (TGA), de los nanotubos de carbono antes y después de la funcionalización

Figura 8.0.1. (a) ATG para los nanotubos de carbono antes de funcionalización; (b) ATG para los nanotubos de carbono después de funcionalización.

La figura 8.0.1. (a) indica una pérdida de peso para los nanotubos originales a la $T =$ después de 480°C , y la descomposición total está a la $T = 680^{\circ}\text{C}$. La forma grafica nos indica la alta pureza de los nanotubos múltipared.

En ATG de la figura 8.0.1. (b) encontramos que los MWNTs funcionalizados tienen una pérdida del peso muy grande ($\sim 10\%$) en el intervalo de temperaturas de $270 - 300^{\circ}\text{C}$, y esto se explica por la descomposición de la parte orgánica, que se forma en las paredes de los NT por funcionalización con ditiol. Después de 570°C el material tiene otra grande pérdida de peso hasta la completa descomposición de los nanotubos. Dentro de la parte orgánica está incluido el ditiol, que se encuentra en enlace covalente con los nanotubos de carbono. Cabe mencionar que los nanotubos funcionalizados tienen (S), que se oxida fácilmente, entonces el peso de los NT se aumenta y la pérdida del peso del TGA no corresponde totalmente a la cantidad de ditiol agregado, pero a otros compuestos que se forman durante la oxidación del (S) en los nanotubos funcionalizados.

9.0 Interacción de los nanotubos funcionalizados con ZnCl_2

La interacción entre los nanotubos de carbono funcionalizados y ZnCl_2 consiste en: hacer reaccionar los nanotubos carbono funcionalizados y una solución de 10 mg de ZnCl_2 , en 20 ml de alcohol isopropílico. Los ditiolos presentan dos grupos SH, así el primer grupo SH se forma un enlace covalente con las paredes de los nanotubos y las tapas. El segundo grupo SH puede dar a la formación de enlaces coordinados, debido a que el H^+ puede cambiarse por cationes de metal y así formar un enlace de coordinación entre el grupo SH y el metal, como se muestra en la figura 9.0.1.

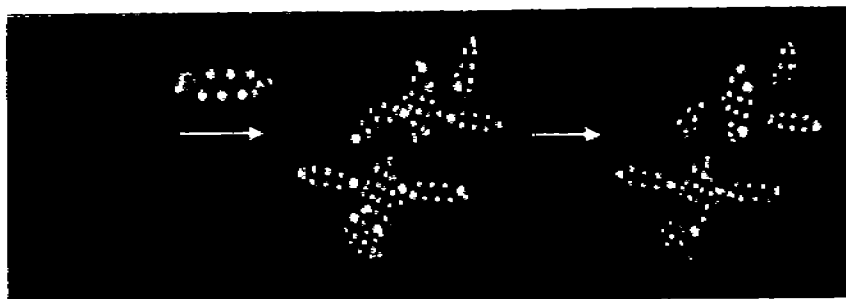


Figura 9.0.1. Interacción de lo nanotubos múltipared funcionalizados con Zn^{2+} [18].

10.0 Caracterización de los nanotubos de carbono antes y después de la funcionalización a través de técnicas microscópicas

10.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM/HRTEM)

A continuación están presentes las micrografías de TEM y HRTEM de MWNTs originales y los funcionalizados con ditiolos, con la finalidad de conocer los cambios que se encuentran antes y después de la funcionalización con ditiol, y de la interacción con la solución de $ZnCl_2$.

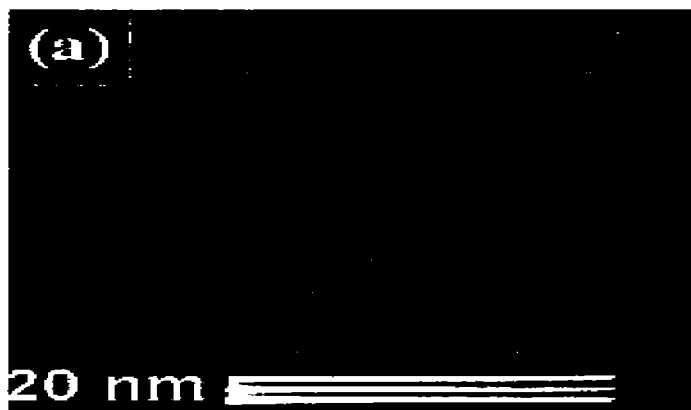
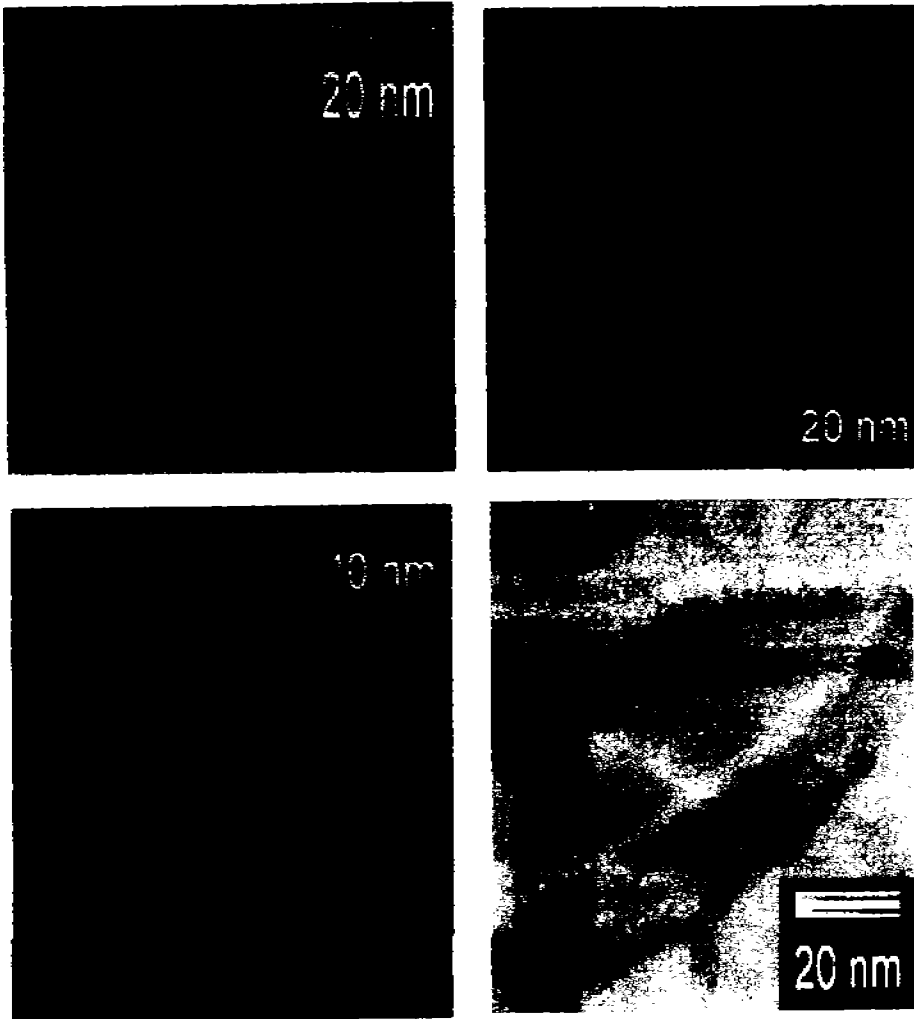


Figura 10.1.1. Micrografía de HRTEM de los nanotubos de carbono múltipared originales, antes de funcionalizar.

Antes de ser analizada, la muestra es tratada con ultrasonido durante 3 min y colocada en una rejilla de cobre, a continuación analiza la muestra en el HRTEM. Los nanotubos múltipared originales están construidas por alrededor 10 tubos coaxiales. Sus tapas cerradas tienen forma no regular, pero los fragmentos de la hoja de grafito externos son bien ordenados.



Figuras 10.1.2. Micrografías de HRTEM de nanotubos múltipared funcionalizados con: (a) 14-DT MWNT, antes de la reacción con Zn^{2+} , vista de las paredes; (b) 14-DT MWNT, después de la reacción con Zn^{2+} , vista de las paredes; (c) 14-DT MWNT después de la reacción con Zn^{2+} , vista de la tapa; (d) MWNT, originales después de reacción con Zn^{2+} .

Los nanotubos múltipared funcionalizados con 14-DT MWNT presentan residuos amorfos sobre las paredes de los nanotubos de carbono como se ve en la figura 10.1.2 (a), lo cual se forma después de quemar la capa, formada por ditiol sobre pared, con haz electrónico del microscopio.

Las imágenes de los nanotubos múltipared funcionalizados, en la presencia de $ZnCl_2$ (figura b y c), presentan unos cambios drásticos, por la apariencia de una capa densa amorfa, la cual hace casi invisible la estructura coaxial de los nanotubos.

Este fenómeno se explica por la reacción con la formación de enlace de coordinación entre azufre, que está presente en la otra terminación (libre) de ditiol, anexado a la pared de los nanotubos y el ion de Zn^{2+} con el fin de formar esta densa capa de iones de Zn^{2+} alrededor de los nanotubos funcionalizados. Después de estas observaciones nosotros realizamos el experimento de control; la reacción entre los nanotubos múltipared originales (antes de la funcionalización) con la solución de $ZnCl_2$. La imagen de la (figura d), nos indica que no se realizó ninguna interacción entre los nanotubos no funcionalizados con ditiol, y iones de Zn^{2+} .

10.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó la técnica de microscopía de barrido electrónico (SEM), debido a que esta técnica no es destructiva para las muestras que se analizan. La parte externa fue analizada como se puede apreciar en las imágenes de la figura 10.2.1., y lo cual permite analizar la capa adicional después de la interacción con $ZnCl_2$.

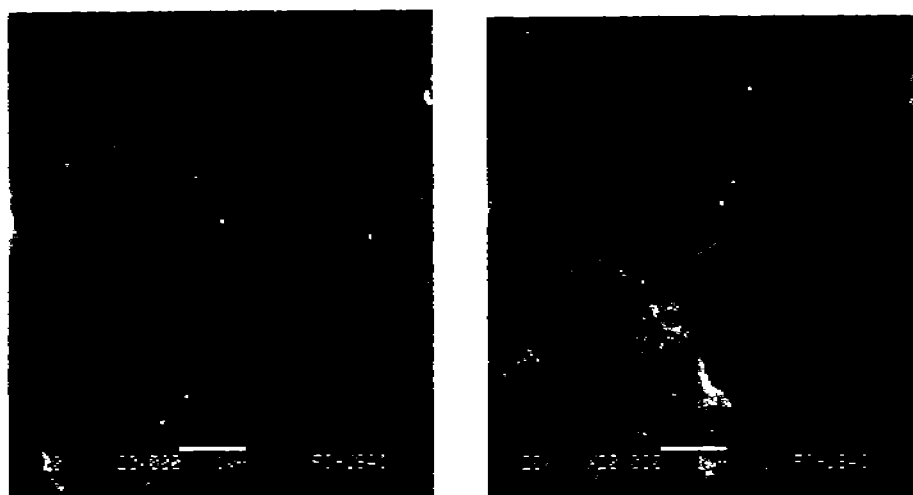


Figura 10.2.1. Las imágenes SEM para: (a) Nanotubos múltipared funcionalizados con dióxi; (b) Nanotubos múltipared funcionalizados enriquecidos con solución de $ZnCl_2$.

En la figura 10.2.1., no muestran alguna notable diferencia entre los nanotubos de SEM para analizar.

10.3 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)

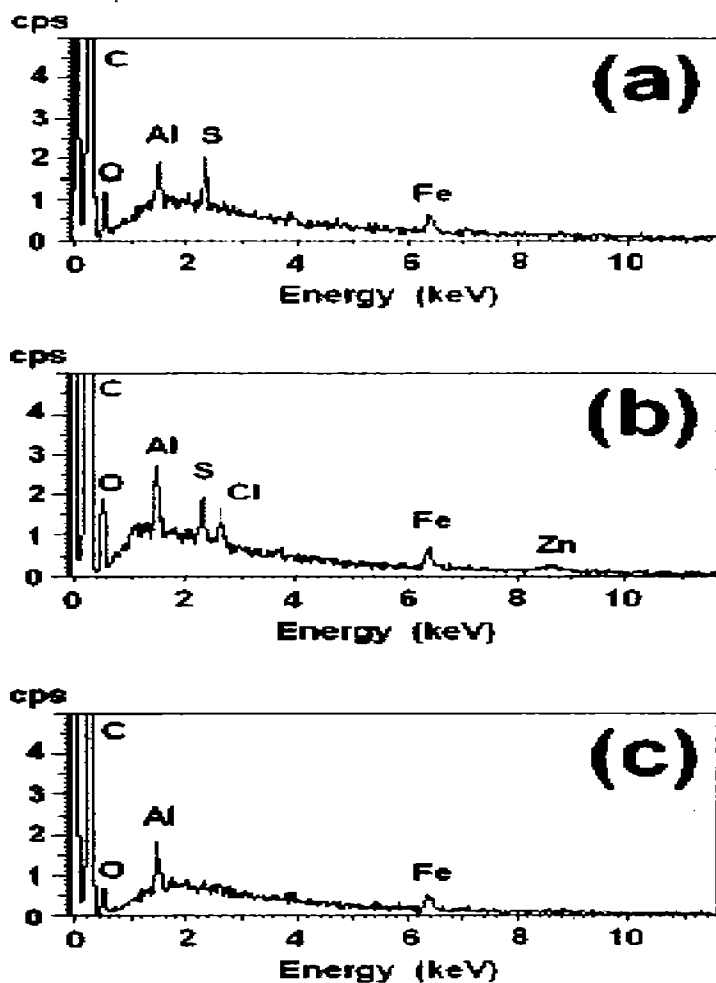


Figura 10.3.1. Espectro EDS de 14-DT MWNTs (a) antes, y (b) después del tratamiento con la solución ZnCl₂; y (c) el espectro de nanotubos múltiples originales después del tratamiento con ZnCl₂ para comparación.

El equipo usado para tomar imágenes SEM permitió hacer un análisis de EDS. Se presentan los espectros EDS en la figura 10.3.1.(a,b,c), se puede observar la presencia de la señal cerca de 2.2 KeV, que corresponde al (S); en los nanotubos de carbono funcionalizados después de la reacción con $ZnCl_2$ presentan también la señal cerca de 8.7 KeV, y la señal de (Cl) cerca de 2.6 KeV, lo que confirma la presencia en estos nanotubos de carbono de $ZnCl_2$ absorbido químicamente. Estas señales no están presentes en los nanotubos múltipared como se muestra en el espectro de la figura 10.3.1. (c), ni siquiera en los originales después del tratamiento con $ZnCl_2$.

11.0 Aplicaciones de los nanotubos funcionalizados con ditiol, para interacción con las nanopartículas de oro

Los nanotubos funcionalizados con ditiol obtenidos en el presente trabajo permitieron usarlos en otra investigación independiente para formar los nanotubos incrustados con nanopartículas de oro, lo cuál puede ser estudiado para encontrar propiedades catalíticas de este material en diversos procesos [25].

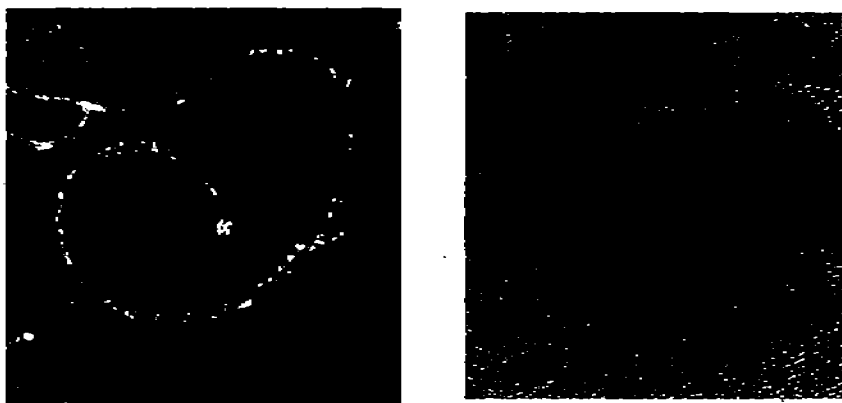


Figura 11.0.1 Micrografías de HRTEM de nanotubos múltipared funcionalizados, con ditiol y luego incrustados con nanopartículas de oro: (a) imagen de TEM; (b) imagen de HRTEM.

Las nanopartículas de oro interactúan con nanotubos funcionalizados con ditiol, a través de formación de enlaces de coordinación entre átomos de (S) de grupo ditiol en MWNT funcionalizado y Au.

Conclusiones

Se comprobó la factibilidad de la reacción entre los nanotubos de carbono múltipared con ditioles alifáticos en fase gaseosa. Si el nanotubo de carbono presenta unidades de piracileno o defectos Stones-Wales, el sitio específico de la reacción, son enlaces 6,6 o 7,7 respectivamente. Los pentágonos aislados también presentan el lugar preferente energéticamente, para la adición de los grupos tioles.

La primera indicación de que se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple químicamente funcionalizados con ditioles alifáticos en fase gaseosa, es el aumento de solubilidad (dispersibilidad) de los nanotubos múltipared.

La técnica de funcionalización libre de solventes, en ditioles alifáticos es un simple y eficiente método de funcionalización para los nanotubos múltipared y es atractivo, por las siguientes características:

1. No se requiere activación química, si no activación térmica, con el uso del vacío moderado.
2. Se permite remover los excesos de ditioles no reaccionados de los nanotubos y minimizar la posibilidad de adsorción física del ditiole.
3. No se usa el solvente orgánico como medio para llevar a cabo la reacción, lo cual es muy importante tanto del punto de vista ecológico, como para el uso tecnológico de los nanotubos de carbono funcionalizados, por que se evita la contaminación del material obtenido.

Los grupos funcionales introducidos en los nanotubos de carbono pueden ser utilizados para anclar complejos de metales, las nanopartículas a nanotubos de carbono ó para la adsorción de los iones de los metales pesados.

Espectroscopía Raman, realizada para los nanotubos de carbono funcionalizados de muestra el incremento de los enlaces C-C de hibridación sp^3 , (por el aumento del valor de I_D/I_G), indicando la formación de enlace covalente entre el nanotubos y el ditioles.

El estudio de análisis termogravimétrico, permitió conocer la pérdida de peso y la descomposición en los nanotubos originales y funcionalizados. La temperatura de la completa descomposición de los MWNTs funcionalizados es más alta que para MWNTs originales y es alrededor de 720°C, porque la funcionalización covalente forma enlaces C-C (sp^3), en lugar de sp^2 que tiene los nanotubos de carbono original, y se cambia la estabilidad de los nanotubos.

El análisis por microscopía transmisión electrónica mostró la diferencia en la morfología de los nanotubos de carbono funcionalizados con ditiol antes, y después de interacción con $ZnCl_2$. En las imágenes de nanotubos funcionalizados, después de interacción con Zn^{2+} , se aprecia claramente que los nanotubos están cubiertos con una capa que hace invisible su estructura coaxial, lo cual es debido a la interacción entre las paredes de nanotubos con grupos de tiol libre y iones de Zn^{2+} .

El análisis por dispersión de energía (EDS) corrobora la presencia de azufre (S) en los nanotubos funcionalizados con ditiolos, y la presencia de iones de zinc (Zn) debido a la interacción entre nanotubos funcionalizados y $ZnCl_2$.

Los nanotubos de carbono funcionalizados, obtenidos en el presente trabajo, fueron utilizados exitosamente en la obtención de los nanotubos de carbono incrustados con nanopartículas del oro, para estudios catalíticos posteriores.

Bibliografía

- [1] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications., *Editorial Springer.*, 2001.
- [2] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C₆₀:Buckminsterfullerene *Nature.*,1985, 318, 162-163.
- [3] Terrones M., Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes, *Science and technology of the twenty - first century.*, 2003, 33, 419-501.
- [4] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., Science of fullerenes and carbon nanotubes, *San Diego Academic Press.*, 1996.
- [5] Yakob B.L., Brabec C.J., Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear *Phys.Rev Lett.*, 1996, 76(14), 2511-2514.
- [6] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.*,1991, 354, 56-60
- [7] Collins, P.G., Avouris, P., Nanotubes for electronics, *Scientific American.*,2000, 283 (6), 38-45.
- [8] Fans S., Chapline M.G., Tmbler T.W., Casell A.M., Self-oriented regular regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties., 2000,283, 512-514.
- [9] Wang Q. H., Setlur H.H., Lauerhass J. M., Dai J., Seeling E. W., Chang R.H., A nanotube - based field-emission flat panel display, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72, 2912-2918.
- [10] Hirsch A., Funcionalization de Single Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem Phys Lett.*, 2000, 319, 457 - 459.
- [11] Ya-Ping., Kefu F., Yi L., Weijie H., functionalized carbon nanotubes: Properties and applications, *American Society, A-I*, 2002.
- [12] Basiuk, V. A.; Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. V. Chemical Derivatization of Carbon Nanotube Tips. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Nahwa, H. S., Ed.; American Scientific Publishers: Stevenson Ranch CA, 2004, 1, 761.
- [13] Valentini L., Puglia, D., Armentano I., Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CF₄ plasma treatment and subsequent reaction with aliphatic amines., *Chemical Physics Letters*, 2005, 403, 385-386.
- [14] Liu L., Qin Y., Zhi-Xin G. Zhu D., Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes, *Nature.*, 2003, 41, 331-335.
- [15] Chen J., Hamon M.A., Hu, Chen Y., Rao, A.M., Eklund., Haddon R. C., Solution properties of single-walled carbon nanotubes., *Science.*,1998, 282, 95-98.
- [16] Basiuk E.V., Basiuk V.A., Bafuelos J.G., Saniger - Blesa J.M., Pokrovsky V.A., Gromovoy T.Y., Mischanchuk A.V., Mischanchuk B.G., Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines., *J.Phys.Chem.B.*, 2002,106,1588-1597.
- [17] Basiuk E.V., Monroy-Peláez M., Puente-Lee I., y Basiuk V.A., Direct solvent- free aminación de closed-cap carbon nanotubos: A link to fullereno chemistry., *Nano Letters.*,2004,4,863-866.

Bibliografía

- [18] Basiuk E.V., Claudio Sánchez J.L., Puente-Lee I., y Basiuk V.A., Solvent-free of multi-walled carbon nanotubes with dithiols, *Material Letters*, **2005**, enviado.
- [19] Macmurry J., Química Organica., Editorial Iberoamérica., **1994**, 405-414.
- [20] Raymond C., Principios básicos de espectroscopia., Editorial AC., **1977**. 156-175
- [21] Matthews M.J., Pimienta M.A., Dresselhaus M.S., Dreseelhaus G., Endo M., Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials, *Phys. Rev.*, **1999**, 59(10), 6585-6588.
- [22] Esteban F.I., Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono por medio de arco electrónico en atmósfera de nitrógeno líquido. UNAM Tesis, **2004**, 86-103.
- [23] Álvarez Z. E., Aplicación de la microscopía de fuerza atómica de barrido electrónico, de dispersión electrónica y de transmisión en la caracterización de material dental humano. UNAM Tesis, **2002**, 9-21.
- [24] Castells J., Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, **1985**.
- [25] Zanella, R., Santiago, P., Basiuk, E.V.; Basiuk, V.A., Mireles E., Puente-Lee, I., Saniger – Blesa, J.M. preparado para enviar a *Nano Letters*, **2005**.