

**Purificació i estudi
de la funcionalització
de nanotubs de carboni
(SWNT)**

Gemma Gabriel Buguñà

Purificació i estudi de la funcionalització de nanotubs de carboni (SWNT)

Memòria presentada per **GEMMA GABRIEL BUGUÑA**
per optar al títol de Doctor per la
Universitat Autònoma de Barcelona
dintre del programa de Ciència de Materials.
Facultat de Ciències, Departament de Química.

Directors: Prof. Carles Miravittles Torras
Prof. Jaume Casabó Gispert

Bellaterra, novembre de 2004



Universitat
Autònoma
de Barcelona

Institut de Ciència de Materials de Barcelona
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Campus de la UAB
08193 Bellaterra (Barcelona)

Universitat Autònoma de Barcelona
Departament de Química
08193 Bellaterra (Barcelona)

CARLES MIRAVITLLES TORRAS, Director de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona i Professor d'Investigació del CSIC, i **JAUME CASABÓ GISPERT**, Catedràtic de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

CERTIFIQUEN

Que Na Gemma Gabriel i Buguña, llicenciada en Química, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol "PURIFICACIÓ I ESTUDI DE LA FUNCIONALITZACIÓ DE NANOTUBS DE CARBONI (SWNT)", el qual queda recollit en aquesta memòria per a optar al grau de Doctor en Ciències per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I per què així consti, signen el present certificat.

Bellaterra, novembre de 2004

Prof. Carles Miravittles Torras Prof. Jaume Casabó Gispert

*Existeix una força motriu més
poderosa que el vapor, l'electricitat
i l'energia atòmica: la voluntat.*

A la meva família

Al Jordi

Agraïments

Aquests quatre anys de Tesi Doctoral que m'han permès formar-me com a investigadora no haguessin estat possibles sense totes les persones que han estat al meu costat: amb les qui he conviscut, amb les qui he treballat, amb les qui he pres el cafè, amb les qui he sortit de festa, amb les qui he sortit de cap de setmana... amb tots vosaltres em sento en deute i l'únic que us puc oferir és el meu sincer agraïment per haver-me ajudat d'una manera o una altra a estar aquí on estic. Tot i que és difícil resumir amb unes línies tot el que heu significat per a mi.... aquí van els meus agraïments!

Hi ha diferents persones que mereixen més que un simple agraïment, ja que ha sigut gràcies a elles que ha estat possible poder realitzar aquest treball d'investigació. Agraeixo al Prof. Jaume Casabó, Catedràtic de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, i al Prof. Carles Miravittles, Director de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, co-directors d'aquest treball de recerca, per donar-me l'oportunitat de conèixer el fascinant món d'un material com són els nanotubs de carboni.

Un especial agraïment a la Prof. M^a Teresa Martínez i al seu grup "nanotubero" de l'ICB-CSIC de Saragossa que m'ha ajudat en tot el relacionat amb la ciència dels nanotubs, que quan els he demanat ajuda mai m'han dit un no per resposta i sempre m'han donat el seu suport. Gracias por todo lo que me habéis enseñado y ayudado.

També vull agrair molt especialment al Prof. Marcial Moreno per haver-me acceptat en el seu grup d'investigació, per totes les discussions científiques que hem tingut de les que tant he après i sobretot per ser una persona tant entranyable tant a nivell professional com a nivell personal.

D'entre les persones que han col·laborat directament en aquest treball d'investigació vull agrair especialment al Dr. Jordi Fraxedas per les mesures d'XPS, pel seu entusiasme, interès i rigor científic que ha demostrat amb aquest treball. A la futura doctora Judith Oro per la gran quantitat d'hores que hem passat plegades en el microscopi sota la foscor i que tantes fotos boniques hem pogut fer als nanotubs, i també gràcies per la teva amistat. Al Dr. Jordi Arbiol dels Serveis Científicotècnics de Barcelona per les mesures d'EELS. A la Laia Rivera (UAB) per la seva ajuda a l'hora de fer les mesures de fluorescència i a en Juan Carlos per la paciència i l'assessorament tant tècnic com teòric del Raman. Al Prof. Lluís Escriche per la seva ajuda en el RMN.

I com no agrair a tots aquells els qui han fet que m'agafés amb més ganes venir cada matí a treballar i amb els qui tant m'he divertit. Als companys del grup d'estat sòlid de l'institut que en el seu dia em veu "adoptar" fent de mi una més del grup i que tantes i tantes bones estones hem compartit: el David (el meu company inseparable del gimnàs!), la Montse, la Belén, el Gerard (que ja se'ns ha anat!!), el Jordi, l'Anna (l'altra adoptada!), la Corina. Que hagués estat de mi sense vosaltres! I també als altres companys de l'institut: l'Andrea, l'Eli, la Mónica, la Zazu, la Cecília, l'Ingrid... I aquells que han passat per aquí i ja no estan: l'Andrea.de, la Karina, l'Óscar, l'Eva, la Júlia, la Barbora, el David...

Aquests dos últims anys treballant en el grup de Química Orgànica de la UAB encara m'han permès fer més amics al *lab*, divertir-me molt i sobretot m'han ensenyat ha fer síntesi orgànica que jo ja tenia completament oblidada!!! Donar les gràcies especialment a la Mar la meva mestre, companya de "poiata" i amiga! A la Sandra que ara fa com jo, es passa més hores aquí a l'institut que al seu laboratori! i a la resta de companys del laboratori que sempre m'heu ajudat amb tots els meus dubtes d'orgànica, que no han estat pocs!

També estic molt agraïda a la resta de gent de l'ICMAB: administratius, bibliotecaris, directius, investigadors, gerents, manteniment, informàtics, el personal de neteja... per fer més amena i agradable l'estada en aquest centre.

Fora de la feina hi ha tot de persones que han sigut imprescindibles per arribar aquí on estic i que sense elles no hagués pogut presentar aquest treball. Especialment

vull donar les gràcies als meus pares que ho han donat tot pels seus fills, per donar-me ànims, escoltar-me i aconsellar-me sempre tant sàviament i sobretot per fer el que millor saben fer els pares: estimar-me. I al meu germà David que sempre m'ha encoratjat i aconsellat, gràcies per escoltar-me tantes i tantes vegades!!!

I els amics de sempre no els oblidó!!! A les meves amigues que des de ben petites anem plegades i que així continuí!!!! especialment a la meva amiga Jèssica amb la que tantes coses he compartit, gràcies per la teva amistat sincera que sempre tinc al meu costat encara que no estiguem juntes i la Txell, la creadora d'aquesta fabulosa portada de la tesi! i a la resta d'amics: els francesets Gaetan i Vincent, el JC, la Vivian i la Vani... que m'heu ajudat a desconnectar totalment de la ciència.

Finalment vull agrair a la persona que avui en dia em fa més feliç: en Jordi, gràcies per la paciència d'escoltar-me, per fer-me riure amb el teu humor particular i donar-me suport en tot moment. Gràcies per ser com ets i caminar al meu costat.

Gràcies a tots de tot cor!!!!

Índex

1	Introducció	1
1.1	La nanotecnologia	1
1.2	Les formes al·lotròpiques del carboni	2
1.2.1	El diamant	3
1.2.2	El grafit	3
1.2.3	Els ful·lerens	4
1.2.4	Els nanotubs de carboni	5
1.3	Estructura i defectes dels nanotubs de carboni	7
1.4	Mètodes de síntesi de nanotubs de carboni	8
1.4.1	Arc elèctric	10
1.4.2	Ablació làser	11
1.4.3	Deposició d'espècies carbonoses en fase vapor (CVD)	13
1.4.4	Mecanisme de creixement	14
1.5	Propietats dels nanotubs de carboni	17
1.5.1	Propietats electròniques	17
1.5.2	Propietats mecàniques	17
1.5.3	Reactivitat	18
1.6	Purificació	19
1.6.1	Oxidació tèrmica	20
1.6.2	Tractament àcid	20
1.6.3	Recuit	21
1.6.4	Ultrasonicació	21
1.6.5	Microfiltració	22

1.6.6	Funcionalització	22
1.6.7	Cromatografia	22
1.7	Funcionalització de nanotubs de carboni	24
1.7.1	Formació d'enllaç covalent	24
1.7.2	Formació d'enllaç iònic	26
1.7.3	Funcionalització per fisiadsorció	26
1.7.4	Altres funcionalitzacions	26
1.8	Aplicacions dels nanotubs de carboni	28
1.8.1	Puntes per a microscopis	29
1.8.2	Sensors químics	30
1.8.3	Suports de catalitzadors metàl·lics	30
1.8.4	Emissors d'electrons	31
1.8.5	Electroquímica	31
1.8.6	Aplicacions esperades	32
1.9	Objectius del treball	35
2	Tècniques d'anàlisi i caracterització	37
2.1	Anàlisi elemental	37
2.2	Anàlisi termogravimètric (ATG)	38
2.3	Espectroscòpia Raman de SWNTs	39
2.4	Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)	40
2.5	Microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HRTEM)	41
2.6	Espectroscòpia d'infraroig (IR)	41
2.7	Espectroscòpia d'ultraviolat i visible (UV-Vis)	41
2.8	Espectroscòpia de fluorescència	41
2.9	Ressonància magnètica nuclear (RMN)	42
2.10	Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS)	42
2.11	Espectroscòpia de pèrdua energètica dels electrons (EELS)	43
I	Purificació i caracterització de SWNTs	45
3	Nanotubs de carboni de partida	47

3.1	Caracterització dels SWNTs impurs	48
3.1.1	Anàlisi per Raman	49
3.1.2	Anàlisi per ATG	51
3.1.3	Microscòpia electrònica de transmissió	54
4	Tractament àcid	57
4.1	Determinació dels paràmetres que intervenen en una purificació àcida	57
4.1.1	Purificació àcida segons Liu <i>et al.</i>	58
4.1.2	Purificació àcida segons Dillon <i>et al.</i>	63
4.1.3	Comparació purificacions de Liu <i>et al.</i> i Dillon <i>et al.</i>	67
4.2	Optimització de la purificació de SWNTs	68
4.3	Resultats tractament àcid	69
4.3.1	Anàlisi per ATG	71
4.3.2	Anàlisi per Raman	73
4.3.3	Imatges de TEM	79
5	Tractament tèrmic	81
5.1	Determinació dels paràmetres que afecten a un tractament tèrmic . .	82
5.1.1	Estudis preliminars amb la mostra 11	83
5.2	Descripció experimental	85
5.2.1	Anàlisi per Raman	86
5.2.2	Anàlisi per ATG	89
5.2.3	Imatges de TEM	90
6	Recuit	93
6.1	Descripció experimental	94
6.1.1	Anàlisi per Raman	95
6.1.2	Imatges de TEM	100
7	Conclusions	101
II	Funcionalització de SWNTs	105
8	Funcionalització de nanotubs de carboni	107

8.1	Motivació de la funcionalització de nanotubs	107
8.1.1	Ús de molècules fluorades	107
8.1.2	Ús de l'aminoantracè	108
8.2	Pla de treball	108
9	Purificació dels nanotubs de carboni de partida	113
9.1	Caracterització dels SWNTs impurs, mostra <i>soot</i>	113
9.1.1	Anàlisi per Raman	114
9.1.2	Anàlisi per ATG	114
9.1.3	Anàlisi elementals i IR	116
9.1.4	Imatges de TEM i HRTEM	116
9.2	Tractament tèrmic del <i>soot</i> , mostra <i>nt3</i>	117
9.2.1	Elecció de la temperatura del tractament tèrmic per anàlisi amb Raman	118
9.2.2	Caracterització de <i>nt3</i>	120
9.3	Tractament àcid de <i>nt3</i> , mostres <i>nt3p</i>	123
9.3.1	Resultats i caracterització de <i>nt3p</i>	125
9.4	Formació del clorur d'àcid, mostra <i>nt3cocl</i>	127
9.4.1	Caracterització de <i>nt3cocl</i>	128
10	Vies de funcionalització dels SWNTs	131
10.1	Molècules orgàniques emprades en la funcionalització	131
10.1.1	Síntesi de la 4-perfluorooctilanilina (<i>pfa</i>) i de la 2,4- <i>bis</i> (per- fluorooctil)anilina (<i>pf2a</i>)	132
10.2	Vies de funcionalització	133
10.2.1	<u>Via 1</u> :Funcionalització de <i>nt3</i> a través de la formació del clorur d'àcid	134
10.2.2	<u>Via 2</u> :Funcionalització directa de <i>nt3</i>	141
10.2.3	<u>Via 3</u> :Funcionalització de <i>nt3p</i> via clorur d'àcid	141
10.2.4	<u>Via 4</u> :Funcionalització directa de <i>nt3p</i>	144
11	Resultats i discussió	147
11.1	Caracterització dels SWNTs funcionalitzats	147

11.1.1 Anàlisi per IR	147
11.1.2 Anàlisi per Raman	149
11.1.3 Anàlisi elemental	152
11.1.4 Anàlisi per XPS	154
11.1.5 Anàlisi per ATG	159
11.1.6 Imatges de TEM i HRTEM	161
11.1.7 Caracterització per EELS	166
11.2 Proves de solubilitat	169
11.3 Caracterització de les dissolucions de SWNTs	177
11.3.1 Espectroscòpia d'UV-Vis i de Fluorescència	177
11.3.2 Imatges de TEM	180
12 Conclusions	181
Bibliografia	187
III Apèndixs	199
A Descripció experimental	201
B Col·lecció d'espectres	213

Índex de figures

1.1	(A) Estructura del diamant. (B) Estructura del grafit.	3
1.2	(A) Estructura del C_{60} . (B) Estructura d'un nanotub SWNT (10,10).	5
1.3	Imatges de microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució: (A) nanotubs de carboni monocapa SWNTs, (B) feix de nanotubs i (C) nanotub multicapa MWNT.	6
1.4	(A) Esquema de com té lloc l'enrotllament a partir d'una capa de grafè per formar un SWNT. (B) Esquema corresponent a tres estructures diferents de nanotubs i) nanotub zig-zag, ii) nanotub armchair, iii) nanotub quirals.	7
1.5	(A) Encreuament de dos nanotubs amb diàmetres aproximats de 2.0 nm i 0.9 nm. (B) 60 seg d'irradiació amb electrons promou una unió molecular entre el nanotub prim i gruixut donant lloc a una unió en forma de X. Imatges inferiors: corresponents models moleculars. Els defectes estructurals (anells heptagonals) estan marcats en vermell. (C) Imatge de TEM d'alta resolució i model molecular d'una unió tipus Y formada a partir de la irradiació d'una unió tipus X.	9
1.6	Dispositiu experimental emprat en la producció de nanotubs de car- boni per arc elèctric.	11
1.7	Dispositiu experimental emprat en la producció de nanotubs de car- boni per ablació làser.	12
1.8	Dispositiu experimental emprat en la producció de nanotubs de car- boni per CVD.	13

1.9	Imatges d'HRTEM del creixement d'un SWNT a partir d'una nanopartícula de Fe pel mètode de síntesi de CVD (mecanisme <i>base growth</i>). La partícula metàl·lica determina el diàmetre del nanotub.	15
1.10	(A) Mecanisme proposat pel creixement de SWNTs. (B) Imatge de TEM del creixement radial de molts SWNTs a partir de la superfície d'una nanopartícula de Ni en un experiment de síntesi d'arc elèctric.	16
1.11	Micrografia de TEM d'alta resolució realitzada per Endo de la Universitat Shinshu del Japó, on es demostra la flexibilitat d'un nanotub de carboni.	18
1.12	Angle piramidal (θ_p).	19
1.13	<u>Esquema 1</u> :reaccions dels SWNTs oxidats amb diferents tipus d'amines primàries per formar l'enllaç covalent amida i amb alcohols per formar l'enllaç èster. <u>Esquema 2</u> :reaccions descrites de SWNTs on la síntesi directa dels nanotub amb amines primàries dona lloc a un enllaç iònic. <u>Esquema 3</u> :reaccions descrites de SWNTs amb amines primàries per donar lloc a la fisisorció de les molècules orgàniques a les parets dels nanotubs.	25
1.14	<u>Esquema 4</u> : Diferents reaccions químiques descrites per solubilitzar SWNTs.	27
1.15	(A) Imatge de SEM d'un nanotub MWNT unit a l'extrem d'una punta d'AFM. Té un diàmetre de 100 nm i està format per varis MWNTs agrupats en un feix. Imatge estreta del NIST (<i>National Institute of Standards and Technology</i>). (B) Figura superior: Imatge obtinguda amb un microscopi amb punta convencional de Si. Inferior: Imatge obtinguda amb un microscopi amb punta acabada amb un MWNT.	29
1.16	(A) Esquema d'una FED. (B) <i>Ragone Plot</i> on es representa la densitat d'energia <i>versus</i> la densitat de potència de diferents sistemes d'emmagatzematge d'energia.	32
3.1	Estructura d'un nanotub (10,10) funcionalitzat a l'extrem amb grups carboxílics, SWNT-COOH.	48

3.2	Espectres Raman de dues mostres impures de SWNTs: (A) mostra procedent del grup de Saragossa i (B) mostra de CarboLex. La senyal a $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ correspon al mode radial de respiració i la de $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ al mode tangencial dels SWNTs. La banda ampla centrada a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ és deguda a formes desordenades de carboni.	50
3.3	ATG de la mostra impura de CarboLex. El percentatge d'òxids metàl·lics a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ és d'un 40.7 % en pes.	51
3.4	ATG fins a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ de la mostra impura de CarboLex, flux d'aire 100 mL/min i rampa d'escalfament $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$. El percentatge d'òxids metàl·lics a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ és d'un 43.9 % en pes.	53
3.5	Imatges de TEM de la mostra impura de SWNT de CarboLex. Es distingeix la presència a) de nanotubs agrupats en feixos, b) nanopartícules metàl·liques i c) formes desordenades de carboni.	54
3.6	Imatges de TEM de la mostra impura de SWNT de CarboLex. A la imatge esquerra i encerclat es pot veure el detall de la secció transversal d'un feix de nanotubs. La imatge dreta és un detall d'un feix de SWNTs.	55
4.1	Esquema de la primera i segona part de la purificació descrita per Liu <i>et al.</i> que permet obtenir els nanotubs purificats i escurçats.	59
4.2	Seguiment de l'evolució per SEM de les mostres purificades segons Liu <i>et al.</i> (A) Imatge dels nanotubs impurs de CarboLex. (B) Imatge de SWNTs purs en la primera part de la purificació. (C) Imatge de la mostra un cop aplicada la segona part de la purificació.	61
4.3	Espectres Raman dels nanotubs purificats pel mètode de Liu <i>et al.</i> . (A) SWNTs purs i (B) SWNTs purs i tallats on no hi ha nanotubs monocapa. Espectres registrats a 12 W/mm^2	61
4.4	ATG dels SWNTs purs segons el mètode de purificació de Liu <i>et al.</i> El percentatge d'òxids metàl·lics a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ és d'un 19.2 % en pes i la $T_d = 382 \text{ }^\circ\text{C}$	62
4.5	Esquema de la purificació descrita per Dillon <i>et al.</i> per obtenir els nanotubs purificats.	64

4.6	Espectre Raman dels nanotubs de Carbolex purificats pel mètode de Dillon <i>et al.</i> . El valor de la relació d'àrees és d'1.5.	65
4.7	(A) Imatge de SEM de la mostra impura de CarboLex. (B) Mostra purificada segons el mètode de Dillon <i>et al.</i> on s'observa una elevada proporció de nanotubs.	65
4.8	ATG dels nanotubs de CarboLex purificats segons el mètode de Dillon <i>et al.</i> El percentatge d'òxids metàl·lics a 900 °C és d'un 8.1 % en pes i la $T_d = 506$ °C.	66
4.9	Esquema de l'optimització de la purificació àcida realitzada a les mostres de CarboLex.	69
4.10	(A) ATG en aire de les mostres purificades de CarboLex. (B) Primeres derivades corresponents als ATG.	71
4.11	Percentatge en pes degut als òxids metàl·lics determinat per ATG de les mostres purificades per tractament àcid amb HNO_3 2.6 M <i>versus</i> el temps de reflux, per a dues concentracions donades 1.00 i 1.33. També s'indica el percentatge en pes de la mostra impura.	73
4.12	(A) Espectres Raman de les purificacions realitzades. La fletxa, ↓, senyala pics de plasma deguts al làser verd (514.5 nm). (B) Relació d'àrees $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{\text{desor.}}$ determinada per Raman de les mostres purificades per tractament àcid en HNO_3 2.6 M per diferents temps de purificació i per les dues concentracions 1.00 i 1.33. També s'indica el valor de la mostra impura.	74
4.13	Diàmetres dels nanotubs purificats àcidament calculats en funció de les equacions 4.1, 4.2 i 4.3.	76
4.14	Imatges de TEM de les mostres purificades. La imatge (A) correspon a la mostra 6, la (B) i (C) a la 7 i la (D) a la 8.	80
5.1	Perfil tèrmic de les oxidacions realitzades a la mostra purificada 11, en corrent d' O_2 a 110 cc/min.	83
5.2	Evolució per Raman de la mostra 11 després de tractaments tèrmics en oxigen durant 1, 2 i 3 h a 300 °C.	84

5.3	Relació d'àrees <i>versus</i> el temps d'oxidació en oxigen a 300 °C per mostres purificades amb un tractament àcid de 24 h i C=1.00.	87
5.4	Evolució de les formes desordenades de carboni: A) de la mostra 1 i B) de la mostra 2. Espectre vermell: el de la mostra impur; espectre taronja: mostra purificada amb un tractament àcid de 24 h de reflux i C=1.00; espectre blau: mostra tractada al forn 2 h a 300 °C en oxigen. Els pics estan normalitzats als corresponents màxims del mode tangencial.	88
5.5	(A) Imatge de TEM de la mostra 2/3. (B) Imatge de TEM de la mostra 4/3.	91
6.1	Dos possibles mecanismes expliquen com el recuit d'una mostra de nanotubs elimina els defectes estructurals. El mecanisme (A) és la recombinació de vacants i àtoms de carboni. El mecanisme (B) es basa en la formació d'enllaços pont, el nanotub b2 és el resultat del recuit del nanotub b1.	94
6.2	Perfil tèrmic del recuit realitzat a mostres purificades prèviament per tractament tèrmic. El paràmetre temps és variable en els diferents experiments.	96
6.3	Espectres Raman del recuit realitzat a la mostra 1, 10 hores a 1000 °C en el buit.	97
6.4	Espectres Raman del recuit realitzat a la mostra 3, 2 hores a 1000 °C en el buit.	97
6.5	Espectres Raman del recuit realitzat a la mostra 4, 1 hora a 1000 °C en el buit. La relació d'àrees del millor espectre (blau) és de 9.8. . .	98
6.6	Espectre Raman del recuit realitzat a la mostra 2, 30 minuts a 1000 °C en el buit. La relació d'àrees és de 8.8. L'espectre ha estat registrat a 12 W/mm ²	99
6.7	(A) Imatge de TEM del recuit realitzat per Dillon <i>et al.</i> on s'observa l'elevat alineament dels SWNTs i on la matriu amorfa ha desaparegut completament. (B) Imatge de TEM del recuit de 30 minuts a 1000 °C en el buit realitzat a la mostra 2.	100

8.1	Funcionalització d'un SWNT amb un enllaç amida a partir de la reacció del clorur d'àcid amb una amina primària.	109
8.2	Esquema de les vies de funcionalització provades per a funcionalitzar SWNTs i les abreviatures emprades per a les molècules enllaçades als nanotubs.	111
9.1	Espectres Raman de la soot , de diferents punts de la mostra. A l'ampliació es pot veure en detall els pics del RBM que permeten calcular els diàmetres dels SWNTs, que oscil·len entre 1.46 - 1.70 nm. El valor de la relació d'àrees és de 24.7.	115
9.2	(A) ATG de la mostra impura soot . El percentatge d'òxids metàl·lics a 900 °C és d'un 21.1 % en pes. (B) Espectre d'infraroig de la mostra soot . La senyal a 1720 cm ⁻¹ correspon a la vibració C=O stretching i a 3315 cm ⁻¹ al grup -OH, senyalat amb ↑.	115
9.3	Imatges de TEM de la mostra soot . (A) Es distingeixen els nanotubs, les nanopartícules metàl·liques i les formes desordenades de carboni. (B) Imatge d'alta resolució on els nanotubs tenen diàmetres de 1.4 - 1.5 nm i els feixos de nanotubs tenen diàmetres de l'ordre de 5 - 20 nm.	117
9.4	(A) Mode radial de respiració dels SWNTs oxidats a diferents temperatures: (1) espectre del soot , (2) soot després del tractament a 300 °C, (3) després del tractament a 350 °C, (4) després del tractament a 400 °C i (5) després del tractament a 500 °C. (B) Modes tangencials dels corresponents tractaments tèrmics de (A).	118
9.5	(A) Esquerra: Mode radial de respiració. Dreta: mode tangencial dels SWNTs oxidats a 300 °C. (B) Esquerra: Mode radial de respiració. Dreta: mode tangencial dels SWNTs oxidats a 350 °C. Les fletxes senyalen pics de plasma deguts al làser verd (514.5 nm).	119
9.6	Espectres Raman de la mostra nt3 . A l'ampliació es pot veure el detall del RBM que permet estimar que els diàmetres estan compresos entre 1.39 - 1.70 nm. La relació d'àrees és de 34.4.	120

9.7	Espectres d'infraroig de la mostra nt3 i soot . Senyalat amb ● s'observa l'enllaç C=O a 1720 cm^{-1} i senyalat amb Δ l'enllaç -OH a 3320 cm^{-1}	121
9.8	Imatge de TEM de la mostra nt3	123
9.9	Imatges d'HRTEM de la mostra nt3 . Els feixos de nanotubs són de l'ordre de 6 - 20 nm i els diàmetres dels nanotubs individuals entre 1.5 - 1.7 nm.	124
9.10	(A) Anàlisis d'ATG en aire de les mostres purificades. (B) Primeres derivades corresponents als ATG de les mostres purificades.	126
9.11	Imatge de TEM de la mostra nt3p	127
9.12	1) Formació del clorur d'àcid mitjançant el clorur de tionil. 2) Conversió del clorur d'àcid a l'àcid carboxílic per la presència d'aigua.	128
9.13	Espectres Raman de la mostra nt3cocl . A l'ampliació es pot veure el detall dels RBM que permet calcular els diàmetres dels SWNTs, que oscil·len entre 1.43 - 1.65 nm. La relació d'àrees té un valor de 40.3.	129
9.14	(A) Imatge de TEM de la mostra nt3cocl . (B) Imatge d'HRTEM on els feixos de SWNTs són de l'ordre de 5 - 11 nm. A l'ampliació s'observa la presència de formes de carboni recobrint els SWNT.	130
10.1	Síntesi de la 4-perfluorooctilanilina.	133
10.2	Funcionalització dels SWNTs amb l'octadecilamina segons Chen <i>et al.</i>	134
10.3	Seguiment per IR de la preparació de nt3oda . El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, Δ , marquen els modes vibracionals propis de l'octadecilamina.	135
10.4	Seguiment per IR de la síntesi de nt3oda1 . El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, Δ , marquen els modes vibracionals propis de l'octadecilamina.	137
10.5	Seguiment per IR de la síntesi de nt3pfa . El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, Δ , marquen els modes vibracionals propis de la 4-perfluorooctilanilina.	138

10.6	Seguiment per IR de la síntesi de nt3pfa3 . El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, △, marquen els modes vibracionals propis de la 4-perfluorooctilanilina.	139
10.7	Seguiment per IR de la preparació de nt3foa2 . El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, △, marquen els modes vibracionals propis de la 1-H, 1-H-pentadecafluorooctilamina. 141	
10.8	Seguiment per IR de la preparació de nt3aan2 . El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, △, marquen els modes vibracionals propis del 2-aminoantracè	143
11.1	Espectres d'IR (A) dels SWNTs-amines polifluorades, (B) dels SWNTs-amines no fluorades. Els cercles, ●, i diamants, ◇, indiquen els modes vibracionals propis dels SWNTs; el triangles, △, modes vibracionals propis de les molècules polifluorades; les fletxes, ↑, modes vibracionals de l' oda i els triangles, ▽, modes vibracionals de l' aan	148
11.2	(A) Espectres Raman representatius dels nanotubs funcionalitzats. (B) Comparació de les freqüències dels modes radials de respiració de la mostra soot , nt3 i nt3pfa3	150
11.3	Espectres d'XPS corresponents a la regió d'energia del N 1s on els pics estan normalitzats als seus màxims. Les línies contínues indiquen les energies d'enllaç dels patrons a 399.2 eV i els 400.2 eV. Les línies discontinúes marquen la regió d'energies de l'enllaç del grup nitro N-O.	157
11.4	ATG realitzats en aire de: (A) nt3oda1 , (B) nt3aan5 i (C) nt3foa . 160	
11.5	Imatges de TEM de les mostres: (A) nt3foa2 i (B) nt3pfa	161
11.6	Imatge de TEM d'un feix de nanotubs de la mostra nt3pf2a amb una llarga d'aproximadament 3.7 μm i diàmetres de l'ordre de 22 a 54 nm. 162	
11.7	Imatges de TEM de les mostres (A) nt3pfa5 i (B) nt3pfa4	163
11.8	Imatge de TEM de la mostra nt3oda representativa de totes les funcionalitzacions realitzades amb octadecilamina i aminoantracè.	163

11.9 Imatges d'HRTEM de (A) nt3foa2 (B) nt3pfa3 (C) nt3pfa4 (D) nt3pfa5	165
11.10 Espectres d'EELS corresponents a la regió d'energia del C de: (A) SWNTs i (B) zones de material agregat.	167
11.11 Espectre d'EELS d'una zona de material agregat de la mostra nt3foa2 i distribució espacial dels elements trobats en un nanotub de la mostra nt3pfa4	168
11.12 Seguiment fotogràfic de l'evolució amb el temps de la sedimentació d'algunes mostres de SWNTs funcionalitzats dispersats en DMF o EtOH.	175
11.13 Dissolucions estables de nt3aan3 i nt3aan5 en DMF, THF, EtOH i CHCl ₃	178
11.14 Espectres d'emissió en THF del 2-aminoantracè lliure i dels nanotubs funcionalitzats nt3aan3 . A l'ampliació es mostren els corresponents espectres d'absorció.	179
11.15 Imatges de TEM de (A) nt3pfa5 en DMF i (B) nt3pfa4 en EtOH.	180
A.1 Síntesi de la 4-perfluorooctilammina.	202
A.2 Octadecilamina.	204
A.3 1-H, 1-H,-pentadecafluorooctilamina.	204
A.4 2-aminoantracè.	205

Índex de taules

1.1	Característiques dels mètodes de síntesi de nanotubs.	14
1.2	Resum de les purificacions de nanotubs més emprades.	23
3.1	Quocient entre l'àrea integrada del mode tangencial dels nanotubs i l'àrea de la senyal de les formes desordenades de carboni per les mostres de SWNTs impures, una cedida pel grup de Saragossa i l'altra procedent de CarboLex.	50
3.2	Percentatge en pes d'òxids metàl·lics de Ni i Y de la mostra impura de CarboLex determinat per ICP i ATG.	52
4.1	Resultats de les anàlisis d'ATG i Raman per les mostres impures de CarboLex, les mostres purificades segons Liu <i>et al.</i> i Dillon <i>et al.</i> . Paràmetres experimentals remarcables d'una purificació àcida de SWNTs.	67
4.2	Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents tractaments àcids realitzats a la mostra de CarboLex.	70
4.3	Freqüències del RBM dels nanotubs impurs i de les mostres purificades per tractament àcid, i les seves diferències: $\varpi_{RBMimpur}-\omega_{RBM_{NT}}$	78
5.1	Resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents tractaments tèrmics de la mostra 11.	83
5.2	Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades a les mostres purificades amb el tractament àcid optimitzat de 24 hores de reflux i C=1.00. Les purificacions 1 i 2 corresponen a les purificacions 7 i 8 de la Taula 4.2.	85

5.3	Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents tractaments tèrmics sobre mostres pures optimitzades pel tractament àcid de 24 hores d'oxidació i C=1.00.	86
6.1	Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents recuits de les mostres purificades de la Taula 5.2.	96
9.1	Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents tractaments àcids realitzats a la mostra soot	125
10.1	Absorcions de l'enllaç C=O i de l'enllaç N-H en diferents compostos orgànics extretes de les Taules per a l'elucidació estructural de compostos orgànics per mètodes espectroscòpics.	133
11.1	$\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor}}$ calculada per als SWNTs funcionalitzats.	151
11.2	Resultats de les anàlisis elementals realitzades a la mostra de partida nt3 i SWNTs funcionalitzats.	153
11.3	Energies d'enllaç (eV) dels nivells d'energia N 1s de grups -NH ₂ en diferents compostos orgànics.	155
11.4	Energies d'enllaç (eV) dels nivells d'energia 1s del N dels patrons i SWNTs funcionalitzats.	158
11.5	Valors de pKa per diferents molècules orgàniques fluorades i no fluorades.	158
11.6	Resultats de la quantificació realitzada per EELS.	170
11.7	Proves de solubilitat realitzades amb els SWNTs funcionalitzats preparats.	171

Capítol 1

Introducció

En aquest capítol es dona una visió general de la ciència dels nanotubs de carboni explicant la seva estructura, els mètodes de síntesi existents i les seves propietats més destacades.

També es trobarà un resum de les purificacions més importants, així com també de les funcionalitzacions del material publicades fins al moment.

Finalment, s'expliquen les aplicacions que avui en dia s'estan desenvolupant a nivell industrial i també aquelles aplicacions esperades en un futur proper.

1.1 La nanotecnologia

El terme *Nanotecnologia* va ser anomenat per primera vegada al 1959 en una conferència de la trobada anual de la American Physical Society a l'Institut Tecnològic de Califòrnia, titulada “There’s plenty of room at the bottom” [1]:

“The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big”

Richard Feynman

Per primera vegada a la història i alguns anys abans que la paraula xip entrés a formar part del nostre lèxic, algú presentava una visió tecnològica sobre la miniaturització i demanava investigació per fer coses com escriure els 24 volums de l'Enciclopèdia Britànica en el cap d'una agulla.

La nanociència és la ciència del molt petit, l'estudi físic i químic a escala nanomètrica. Actualment la nanotecnologia s'està convertint en un dels principals temes d'investigació a tot el món donades les grans expectatives de les aplicacions dels nanomaterials.

Dintre d'aquesta ciència multidisciplinària s'emmarquen els nanotubs de carboni, un sorprenent material que com molts d'altres la ciència crea per casualitat. S'espera que revolucionin el futur tecnològic del pròxim segle participant en gran part d'aplicacions tecnològiques. La societat somia en elevadors de l'espai basats en forts cables, vehicles basats en hidrogen, músculs artificials, pantalles planes etc ... i tot això s'espera que sigui possible amb l'emergent ciència dels nanotubs de carboni.

1.2 Les formes al·lotròpiques del carboni

El carboni està present a la natura en diferents fases cristal·lines i amorfes. Les dues formes al·lotròpiques més conegudes del carboni són el diamant i el grafit. Al 1985 Kroto *et al.* [2] van descobrir una nova forma cristal·lina que es basa en una molècula de 60 àtoms de C anomenada buckminsterfullerè (C_{60} , ful·lerè). Aquest fascinant descobriment va iniciar un nou camp d'investigació en nanoestructures del carboni. Així, al 1991 Iijima va descobrir una altra forma, els nanotubs de carboni [3].

Les elevades possibilitats d'enllaç de l'àtom de carboni fa que existeixin diferents formes cristal·lines amb un únic àtom constituent, el carboni. Les propietats són tant diferents com: el carboni és metàl·lic en el grafit, aïllant en el diamant i superconductor en els ful·lerens (quan s'intercalen espècies adequades). Fins i tot es troben diferències dimensionals degudes a la configuració electrònica, des dels ful·lerens que són 0D (*quantum dots*), els nanotubs de carboni són 1D (*quantum wires*), el grafit és un material anisòtrop laminar 2D i el diamant és un sòlid isòtrop 3D [4]. Aquesta diversitat de propietats en els materials basats en carboni es dona gràcies a les seves

diferents possibilitats d'enllaç.

1.2.1 El diamant

L'estructura del diamant, Figura 1.1 A), té la característica que cada àtom de C està enllaçat covalentment amb quatre àtoms de C més, formant una estructura tetraèdrica on la distància d'enllaç C-C és 1.544 Å [5]. Aquesta estructura cristal·lina li proporciona al diamant propietats especials, diferents a les del grafit o altres formes del carboni. Les impureses en el diamant són molt importants degut al canvi que confereixen a les seves propietats. Els millors diamants naturals contenen impureses en concentracions de l'ordre d'una part per $\sim 10^5$.

A part de ser una de les pedres precioses més cares, és el material natural més dur que existeix. Totes aquestes propietats permeten que el nombre d'aplicacions del diamant siguin molt extenses. És utilitzat com abrasiu industrial, per exemple per la talla i poliment de les gemmes i per a la perforació de roques.

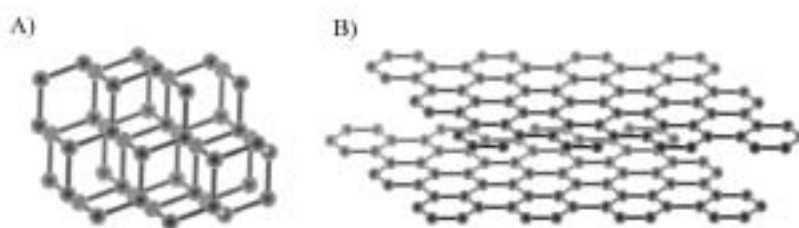


Figura 1.1. (A) Estructura del diamant. (B) Estructura del grafit.

1.2.2 El grafit

El grafit és una estructura laminar on cada capa, anomenada grafè, està formada per una xarxa d'anells hexagonals de sis àtoms de carboni. L'ordenació més comú del cristall de grafit és l'hexagonal, on l'ordenament de les capes és ABAB, Figura 1.1 B). La distància C=C és de 1.421 Å, és a dir, té 1/3 de caràcter de doble enllaç [5]. En canvi, la distància interplanar és més gran, 3.354 Å, el que estableix que el solapament dels orbitals p lliures entre àtoms de carboni és molt petit, es pensa en

interaccions tipus Van der Waals.

Contràriament al diamant (isòtrop, cúbic i cristall aïllant), el grafit és altament anisòtrop i mostra comportament conductor en el pla xy , però té una baixa conductivitat elèctrica al llarg de l'eix z . En termes de propietats mecàniques el grafit és tou, s'utilitza com mines de llapis, però té una elevada conductivitat tèrmica. Degut a la dèbil interacció entre plans té propietats lubricants.

1.2.3 Els ful·lerens

Els ful·lerens, o també anomenats *buckyballs* degut a la forma esfèrica, és qualsevol estructura tancada, buida, formada per àtoms de carboni enllaçats (distància C-C 1.46 Å i C=C 1.40 Å) entre si formant pentàgons o hexàgons [6]. El nombre d'àtoms de carboni és parell i pot anar de 32 a 600. Totes les possibilitats d'enllaç dels àtoms de carboni estan satisfetes, de manera que són estructures altament estables ja que l'energia del sistema disminueix molt. Per això, l'estructura dels ful·lerens és més estable que l'estructura del grafit.

El primer ful·lerè descobert va ser el buckminsterful·lerè o C_{60} i va ser trobat accidentalment al 1985. Els àtoms de carboni es disposen formant 12 pentàgons i 20 hexàgons a mode d'icosàedre truncat, per això té una elevada estabilitat, Figura 1.2 A), on totes les posicions del carboni són equivalents.

En estat sòlid el C_{60} cristal·litza en una estructura cúbica centrada en les cares, on les esferes adjacents estan unides per interaccions febles de Van der Waals. Quan les estructures de carboni tenen dimensions nanomètriques les propietats que aquestes presenten poden ser significativament diferents a les observades en les diferents formes de carboni macroscòpiques. Això fa que les propietats tant físiques com químiques encara siguin objectiu d'investigació. Tot i que els fets són relativament recents, l'interès que van despertar dins la comunitat científica va ser molt gran, fins el punt que els seus descobridors Curl, Kroto i Smalley van rebre el premi Nobel de Química l'any 1996.

Tot i l'interès que va sorgir al voltant de la ciència dels ful·lerens hi ha un estat d'opinió generalitzat en que aquestes molècules no han satisfet fins a la data totes les expectatives sobre les seves possibles aplicacions pràctiques que es van preveure a principis de la dècada dels noranta.

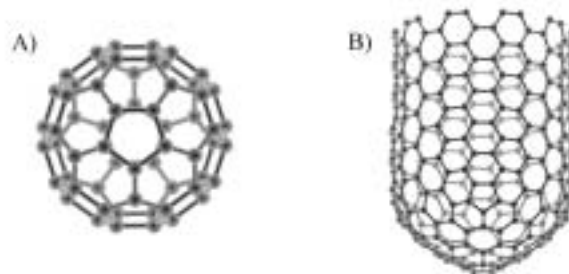


Figura 1.2. (A) Estructura del C_{60} . (B) Estructura d'un nanotub SWNT (10,10).

1.2.4 Els nanotubs de carboni

Els nanotubs de carboni són tubs de xarxes hexagonals de carboni, veure la Figura 1.2 B), i es poden entendre com una capa de grafè enrotllada sobre si mateixa. Els nanotubs generalment tenen una relació llargada-diàmetre de l'ordre de 1000, és per això que es consideren sistemes quasi unidimensionals (1D), d'un àtom d'espessor, diàmetres de l'ordre de nanòmetres i llargades de l'ordre de micròmetres. Van ser descoberts per Iijima al 1991 [3] i des de llavors la investigació en aquest material avança dia a dia gràcies a les fascinants propietats i aplicacions que es pensa pot tenir aquest material.

Donada la seva grandària i forma els nanotubs tenen remarcables propietats físiques que actualment són objecte d'estudi profund tant de manera teòrica com experimental. La investigació en aquest material és difícil degut a l'ampli ventall de propietats electròniques, tèrmiques i estructurals que tenen depenent dels diferents tipus de nanotubs (variacions en diàmetres, llargades i quiralitats). L'estudi encara es fa més complicat ja que hi ha dos tipus de nanotubs, els monocapa (SWNT, *Single Walled Carbon Nanotubes*) i els multicapa (MWNT, *Multi Walled Carbon Nanotubes*), Figura 1.3.

- **SWNT (Single Walled Carbon Nanotubes):** com s'acaba de dir, un nanotub monocapa es pot entendre com una capa de grafè enrotllada sobre si mateixa en forma de cilindre. Normalment tenen un nombre petit d'àtoms de carboni al llarg del perímetre del nanotub (20-40 àtoms) [6] i amb una llargada de poques o varies micres. Amb microscòpia electrònica de transmissió d'alta

resolució (HRTEM) la distribució típica de diàmetres dels SWNTs és de 0.9-1.8 nm, però aquesta depèn del tipus de síntesi emprada, de les condicions experimentals i dels catalitzadors utilitzats. En el grafit les capes de grafè tenen un núvol d'electrons π els quals venen estabilitzats per l'apilament de les capes per forces de Van der Waals. Per raons similars els ful·lerens s'ordenen en els cristalls de ful·lerita i els SWNTs formen agrupacions de feixos de nanotubs, comunament anomenades *ropes* [7]. Com es pot veure a la Figura 1.3 B), espontàniament els SWNT tendeixen a ordenar-se en aquest empaquetament hexagonal o *ropes*, el qual correspon al més compacte [8].

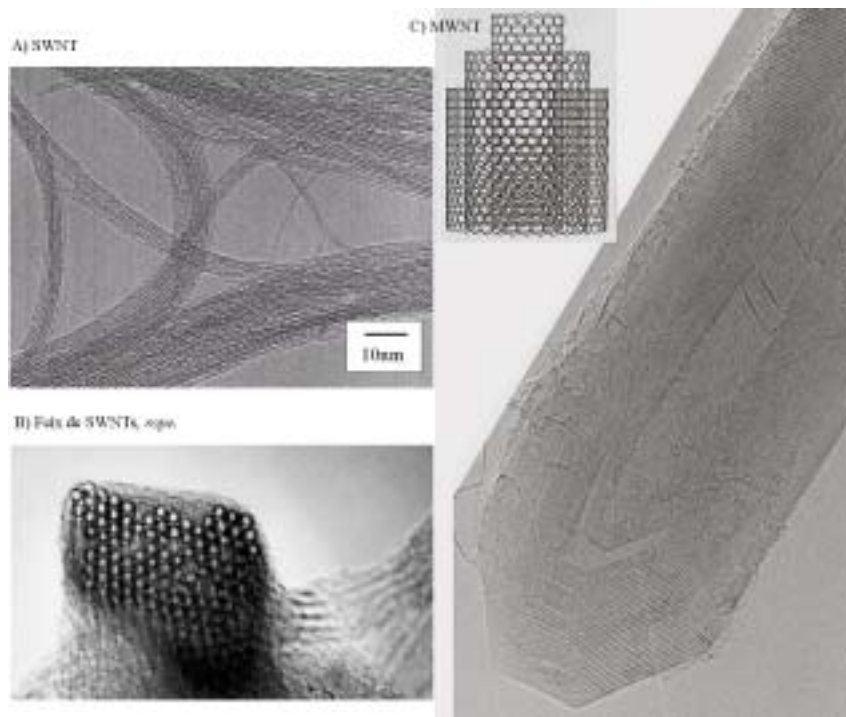


Figura 1.3. Imatges de microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució: (A) nanotubs de carboni monocapa SWNTs, (B) feix de nanotubs i (C) nanotub multicapa MWNT.

- **MWNT (Multi Walled Carbon Nanotubes):** són nanotubs formats per agrupacions de SWNT concèntrics, Figura 1.3 C). L'estructura en capes recorda a la que s'observa en el grafit. No obstant això, degut a la diferència en el nombre d'àtoms existent entre SWNTs concèntrics, en els MWNTs no

és possible l'aparició d'ordenacions tipus ABAB. Un MWNT està constituït per un conjunt de SWNTs de diferents helicitats els quals tenen una distància entre ells de 3.44 Å [9]. Els SWNTs concèntrics es col·loquen uns respecte els altres de forma que la interacció entre capes sigui la més favorable des d'un punt de vista energètic [4]. El diàmetre intern dels MWNTs pot variar entre 1 i 3 nm, i el diàmetre extern varia normalment entre 2 i 25 nm.

1.3 Estructura i defectes dels nanotubs de carboni

L'estructura d'un nanotub de carboni, i per tant, l'ordenament dels àtoms, es descriu per parelles de nombres enters (n,m) . Els nanotubs es defineixen pel vector quiral (C_h) [6] com es pot veure a 1.1, que és la combinació lineal dels vectors unitaris \vec{a}_1 i \vec{a}_2 de la xarxa de Bravais de la capa de grafit:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

A la Figura 1.4 A) es veu com el vector quiral C_h forma un angle θ , anomenat angle quiral, definit sempre respecte els vectors \vec{a} . El vector C_h connecta dos llocs cristal·logràficament equivalents O i A en una capa de grafit (2D).

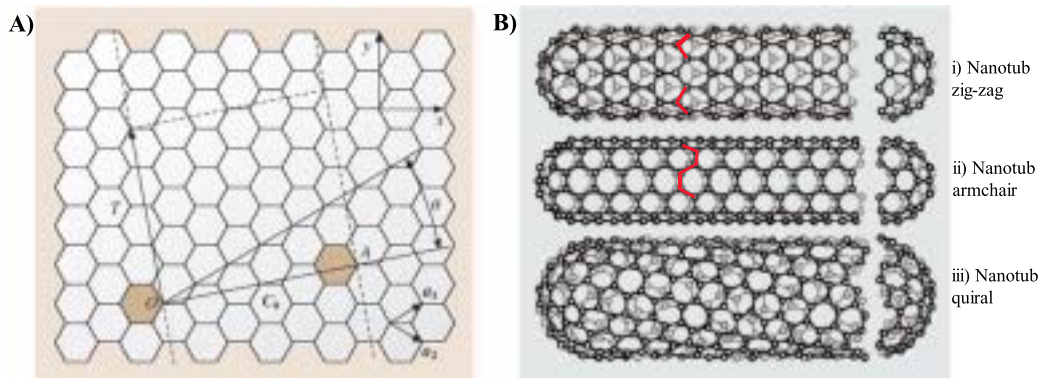


Figura 1.4. (A) Esquema de com té lloc l'enrotllament a partir d'una capa de grafit per formar un SWNT. (B) Esquema corresponent a tres estructures diferents de nanotubs i) nanotub zig-zag, ii) nanotub armchair, iii) nanotub quiral.

El parell d'índexs (n,m) descriuen tots els tipus de nanotubs que es poden trobar

ja que representen una manera diferent d'enrotllar la capa de grafè. L'angle i també els índexs (n,m) determinen el que s'anomena la quiralitat o helicitat dels nanotubs, Figura 1.4 B):

- Nanotubs zig-zag: $\theta = 0^\circ \implies$ tots els nanotubs que són (n,0) o (0,m).
- Nanotubs *armchair*: $\theta = 0^\circ \implies$ tots els nanotubs on $n=m$, (n,n).
- Nanotubs quirals: $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ \implies$ Notació general per tot nanotub (n,m).

La presència de defectes estructurals solen ser indesitjables, però en el cas dels nanotubs poden donar lloc a noves i interessants estructures. Les deformacions, com per exemple curvatures o unions, s'introdueixen quan un hexàgon és substituït per un pentàgon o heptàgon i afecten seriosament, entre d'altres, a les propietats elèctriques. També es poden considerar defectes aquelles impureses introduïdes durant la síntesi dels nanotubs, com per exemple els catalitzadors.

La introducció de defectes poden resultar en varies noves estructures aportant al material noves i interessants propietats. Els encreuaments de nanotubs poden formar unions moleculars estables soldant els nanotubs amb la irradiació d'un feix d'electrons. Es creen unions estables de diferents geometries (Y, T, X...) *in situ* en un microscopi electrònic de transmissió. L'exposició al feix d'electrons a elevades temperatures indueix defectes estructurals, els quals fomenten la unió de nanotubs. Aquest fet s'exemplifica amb les imatges de la Figura 1.5 [10]. A la imatge A) hi ha dos nanotubs creuats amb diàmetres aproximats de 2.0 nm i 0.9 nm. B) 60 seg d'irradiació amb electrons promou una unió molecular entre el nanotub prim i gruixut donant lloc a una unió en forma de X. Les imatges inferiors són models moleculars on els defectes estructurals (anells heptagonals) estan marcats en vermell. La imatge de TEM d'alta resolució i el seu corresponent model molecular C) és un exemple d'una unió tipus Y formada a partir de la irradiació d'una unió tipus X [10].

1.4 Mètodes de síntesi de nanotubs de carboni

Els nanotubs de carboni es van veure per primera vegada als extrems dels elèctrodes de grafit d'un arc de descàrrega elèctric utilitzat per a la síntesi de ful·lerens. Els

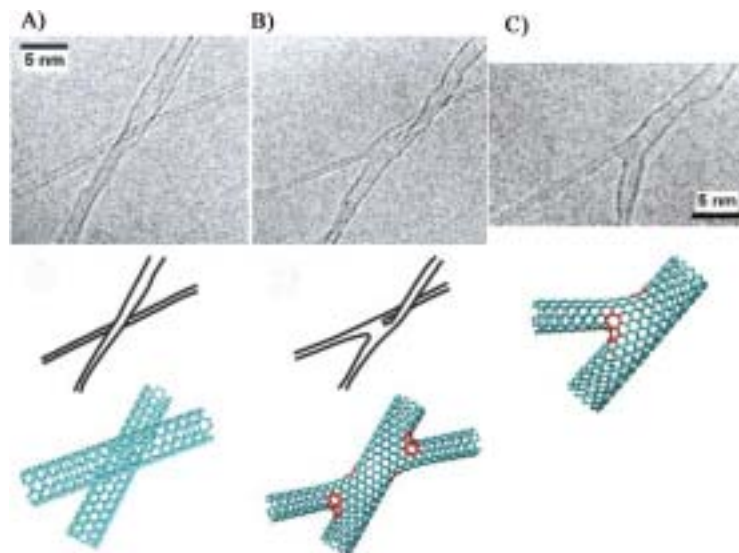


Figura 1.5. (A) Encreuament de dos nanotubs amb diàmetres aproximats de 2.0 nm i 0.9 nm. (B) 60 seg d'irradiació amb electrons promou una unió molecular entre el nanotub prim i gruixut donant lloc a una unió en forma de X. Imatges inferiors: corresponents models moleculars. Els defectes estructurals (anells heptagonals) estan marcats en vermell. (C) Imatge de TEM d'alta resolució i model molecular d'una unió tipus Y formada a partir de la irradiació d'una unió tipus X.

MWNT es van trobar en el que semblava sutge dipositat sobre la superfície del càtode.

Els nanotubs de carboni poden ser produïts a partir de diferents mètodes, però els més emprats degut a que són els que majors quantitats de material produeixen amb rendiments més elevats, són: l'arc de descàrrega, l'ablació làser i la deposició d'espècies carbonoses en fase vapor, comunament anomenat CVD. A part d'aquests també es produeixen nanotubs utilitzant el mètode d'evaporació induïda per energia solar, per electròlisi o per piròlisi d'un hidrocarbur en una flama, entre d'altres. Tot i això, actualment els científics encara busquen altres tècniques de síntesi o millora de les actuals, ja que per tal de poder dur a terme aplicacions a gran escala s'ha de disposar de mètodes capaços de produir aquestes estructures en grans quantitats de forma econòmica. Dintre dels problemes que hi ha al produir SWNTs i que s'han de controlar, en destaquen la configuració (quiralitat), la puresa i la qualitat estructural dels SWNT; i una de les condicions per resoldre aquests problemes és el coneixement

de la nucleació i el mecanisme de creixement dels nanotubs.

En aquest moment, l'ablació làser produeix petites quantitats de nanotubs, mentre el mètode d'arc de descàrrega produeix grans quantitats de material, però impur. En general, el CVD produeix SWNT de poca qualitat o bé MWNT. Els SWNT produïts per CVD tenen rangs de diàmetre grans, però per altre banda és un mètode que es pot escalar fàcilment, cosa que afavoreix la producció comercial. A continuació es descriu una visió general del mecanisme de creixement dels nanotubs de carboni i de les tres principals tècniques de producció: l'arc elèctric, l'ablació làser i el CVD.

1.4.1 Arc elèctric

Aquesta tècnica aconsegueix l'evaporació del carboni per altes temperatures del plasma (entre 7000 i 9000 K per Saito *et al.* [11] o sobre els 4000 K segons Ebessen *et al.* [12]) generades per la descàrrega elèctrica entre elèctrodes de material carbonós (normalment grafit amb o sense metalls) col·locats molt a prop l'un de l'altre i en una atmosfera inert (per exemple heli o argó). A la Figura 1.6 es mostra l'esquema d'un típic dispositiu experimental. Consta d'un reactor refrigerat per aigua on hi ha els dos elèctrodes, on l'ànode és mòbil i es va apropant al càtode, que és fixa. Aplicant una diferència de potencial que sol ser de 20 V i una corrent continua d'uns 50 - 100 A, a una pressió d'heli de 500 torr [9], al posar gairebé en contacte els elèctrodes, es genera un plasma que evapora el material a l'ànode. Per mitjà de la translació de l'ànode es manté una distància entre els elèctrodes constant que dona lloc a l'evaporació contínua del material. S'estima que el creixement és d'un mil·límetre per minut [13].

Es formen dos tipus de productes en el reactor: un dipòsit que creix a l'extrem del càtode i un sutge que es diposita a les parets. Les característiques del producte depenen de la composició de l'ànode: quan és un elèctrode de grafit pur, el dipòsit que creix en el càtode són principalment MWNTs i nanopartícules grafitiques i en el sutge hi ha majoritàriament ful·lerens, carboni amorf i fragments de grafit. Si en canvi l'ànode és una barreja de grafit i determinats metalls (principalment Fe, Co, Y i Ni, o bé mescles dels mateixos), es dona la formació de SWNTs. Utilitzant Ni s'obtenen rendiments del 70-90 % en volum [14], i els rendiments s'incrementen dràsticament quan s'afegeix com segon catalitzador l'Y. Aquest fet no s'entén donat que l'itri no té

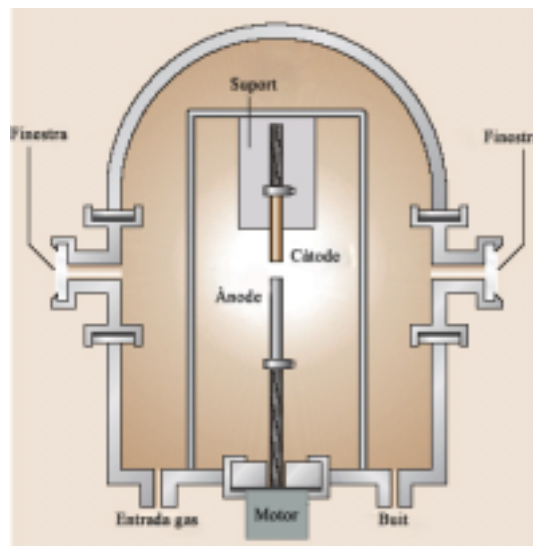


Figura 1.6. Dispositiu experimental emprat en la producció de nanotubs de carboni per arc elèctric.

activitat catalítica quan s'empra sol [9]. Entre els elèctrodes i les parets del reactor es formen unes estructures que s'assemblen a una teranyina, anomenades *web-like soot* o *webs*, que contenen nanopartícules dels metalls emprats, formes desordenades de carboni i de manera abundant feixos de SWNTs. S'ha de tenir present que la presència de metalls dificulta la seva purificació.

Els SWNTs produïts per aquesta tècnica presenten una estreta distribució de diàmetres compresa entre 1.2 i 1.8 nm, i estudis de microscòpia mostren que estan sempre formant feixos de nanotubs. Aquesta tècnica permet produir de l'ordre de grams per dia de material carbonós amb una alta densitat de SWNTs, tot i que amb un grau elevat d'impureses.

1.4.2 Ablació làser

Aquesta tècnica provoca l'evaporació del carboni per la irradiació d'un precursor grafitic amb làser. La Figura 1.7 mostra com és aquest equip, que consta d'un precursor grafitic a l'interior d'un tub de quars, que a la vegada està dins d'un forn. L'ablació làser normalment es dona en corrents d'atmosferes inerts d'argó i elevades pressions, i el làser sol ser el Nd:YAG de 532 nm.

Els precursors grafitics són evaporats generant-se el que s'anomenen “plomes” o flames de pocs centímetres de longitud que creixen en direcció perpendicular a la superfície irradiada. Les espècies evaporades són emportades pel corrent de gas inert i es recullen al final del tub de quars en un dispositiu de coure refrigerat per aigua. La temperatura de les espècies evaporades condiciona de manera molt important el rendiment de la producció, és per això que es necessita l'aportament de calor des de l'exterior amb un forn. El fet d'evitar el ràpid refredament de les espècies que conté la ploma afavoreix la formació de clústers carbonosos, que donaran lloc tant a ful·lerens com nanotubs. Els màxims rendiments s'han obtingut quan la temperatura del forn és de 1200 °C [15].

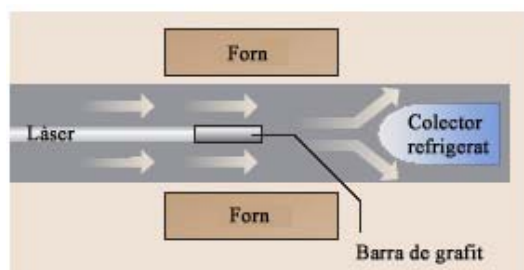


Figura 1.7. Dispositiu experimental emprat en la producció de nanotubs de carboni per ablació làser.

Aquest mètode va tenir molta importància en la recerca de noves tècniques de síntesi donat que per primera vegada s'obtenien quantitats raonables de material pur (menys d'un 10 % d'impureses) [9]. A diferència de la producció per arc elèctric, aquí el material produït és homogeni, és a dir, el contingut del material no depèn del lloc d'on s'hagi recollit. Igual que amb l'arc elèctric, l'addició de metalls de transició, o bé barreja dels mateixos, als precursors de grafit permet la producció de SWNTs, sent el Ni el que majors rendiments dóna [15]. Els SWNTs produïts també tenen una distribució de diàmetres molt estreta, entre 1 i 2 nm, i es presenten en forma de llargs feixos. Aquesta tècnica permet obtenir de l'ordre de 80 mg al dia amb un contingut del 50-60 % en volum de SWNTs, que pot arribar a ser del 70-90 % en volum si s'utilitza un segon làser polsat de Nd:YAG de 1064 nm [15].

1.4.3 Deposició d'espècies carbonoses en fase vapor (CVD)

La tècnica de deposició d'espècies carbonoses en fase vapor o CVD (*Chemical Vapor Deposition*), àmpliament utilitzada en la producció de fibres de carboni, pot ser també emprada per a la producció de nanotubs de carboni. Els nanotubs es formen a partir de la descomposició catalítica d'hidrocarburs, sent els més utilitzats l'acetilè, l'etilè, el metà, el benzè, el CO i els polímers. El dispositiu experimental consisteix en un tub de quars situat a l'interior d'un sistema de dos forns, Figura 1.8. En el primer forn té lloc l'evaporació del material carbonós de partida; una corrent de gas s'emporta el vapor a la zona situada en el segon forn, que està a una temperatura superior al primer (normalment entre 600-1200 °C). En aquesta part del reactor sol estar el catalitzador, normalment metalls de transició en forma de pols dispersat en el suport, i és aquí on es produeix el creixement dels nanotubs.

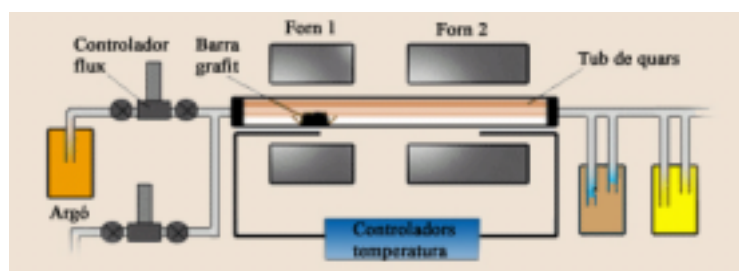


Figura 1.8. Dispositiu experimental emprat en la producció de nanotubs de carboni per CVD.

Ja que els diàmetres dels nanotubs vénen marcats per la mida de les partícules metàl·liques i per la mida dels porcs, l'avantatge d'aquesta tècnica és que aquests paràmetres poden ser controlats abans de la deposició. Les característiques estructurals dels nanotubs de carboni produïts per CVD depenen en gran mesura del compost carbonós de partida, de la temperatura a la que es du a terme la descomposició, el temps d'operació i el tipus de catalitzador i la seva mida de partícula. En funció de les diferents condicions experimentals es poden produir tant SWNTs com MWNTs.

El procés HiPCO (*high pressure CO disproportionation*), on el flux és de CO a pressions compreses entre 30 i 100 atm, és un dels mètodes més extensos de CVD ja

que es produeixen de l'ordre de 100 g per dia de SWNTs. A més a més, no necessita de posteriors tractaments de purificació i la variació dels paràmetres experimentals permet controlar tant la longitud com el diàmetre dels nanotubs.

La Taula 1.1 presenta un resum de les tres tècniques més utilitzades per produir nanotubs de carboni [8].

Mètode	Arc elèctric	CVD	Ablació làser
Descobridors	Ebbesen i Ajayan, NEC, 1992, Japó	Endo, Universitat de Shinshu, Japó	Smalley, Rice, 1995, Estats Units
Rendiment	30 - 90 %	20 - 100 %	≥ 90 %
SWNT	Nanotubs curts. Diàmetres entre 1.2-1.8 nm.	Nanotubs llargs. Diàmetres entre 0.6-4 nm.	Llargs feixos de nanotubs, entre 5-20 μm . Diàmetres 1-2 nm.
MWNT	Nanotubs curts. Diàmetre intern 1-3 nm, extern ~ 10 nm	Nanotubs llargs. Diàmetres entre 10-240 nm.	La síntesi de MWNT és possible, però econòmicament no viable.
Quantitats	pocs g/dia	100 g/dia (HiPCO)	80 mg/dia
Avantatges	Produeix SWNT i MWNT en grans quantitats. SWNT tenen molts defectes estructurals. MWNT sintetitzats sense catalitzador. Econòmic.	Fàcilment escalable a nivell industrial. Nanotubs llargs. Síntesi simple. Diàmetre de SWNT controlable. Elevada puresa.	SWNT amb diàmetres controlats i pocs defectes. Elevada puresa. Material homogeni.
Inconvenients	Elevades impureses. Nanotubs curts.	Bàsicament MWNT. Contenen defectes estructurals.	Tècnica cara.

Taula 1.1. Característiques dels mètodes de síntesi de nanotubs.

1.4.4 Mecanisme de creixement

El mecanisme de creixement dels nanotubs no es coneix exactament i és encara objecte de controvèrsia. Els investigadors han fet un gran nombre d'hipòtesis, i degut a que hi ha diversos paràmetres que afecten al seu creixement, la realitat és

que més d'un mecanisme és possible durant la formació dels nanotubs de carboni. Per a la formació dels MWNTs els catalitzadors no són necessaris, en canvi, la presència imprescindible de catalitzadors en la formació de SWNTs permet diferenciar dos tipus de creixements:

- **Amb catalitzador.**

- En condicions de baixa temperatura, típiques del CVD, els nanotubs poden tenir un mecanisme de creixement proper al mecanisme VLS (Vapor-Líquid-Sòlid): (i) adsorció i posterior descomposició de les espècies gasoses carbonoses sobre la superfície del catalitzador; (ii) dissolució i difusió de les espècies de C sobre el catalitzador de forma que es formi una solució sòlida; (iii) precipitació del carbó sòlid com parets de nanotubs. Amb grans partícules de catalitzador el mecanisme anterior es dona creixent el nanotub des de la base, sent el catalitzador desenganxat del substrat i quedant un dels extrems dels nanotubs obert. És l'anomenat *tip growth*. En canvi, quan les partícules són suficientment petites (nanopartícules) té lloc el creixement anomenat *base growth*, veure la Figura 1.9. El filament creix des de la base, deixant la partícula unida al substrat [8].

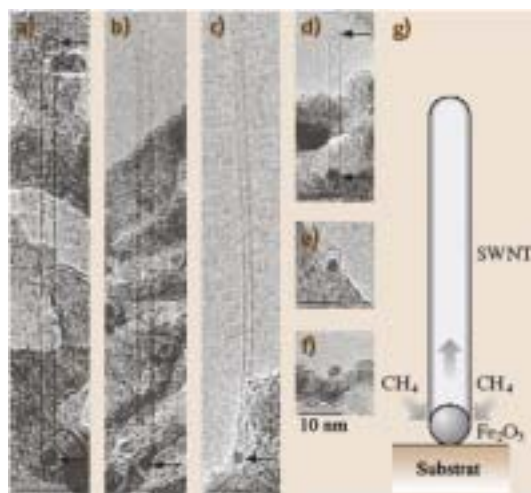


Figura 1.9. Imatges d'HRTEM del creixement d'un SWNT a partir d'una nanopartícula de Fe pel mètode de síntesi de CVD (mecanisme *base growth*). La partícula metàl·lica determina el diàmetre del nanotub.

- En condicions d'alta temperatura típiques dels mètodes basats en substrats de carbó sòlids, per exemple l'arc elèctric i l'ablació làser, les altes temperatures (milers de °C), atomitzen tant la font de carbó com el catalitzador. La zona de temperatura intermèdia està formada per mescles d'àtoms i radicals, alguns dels quals condensen en gotes líquides formant aliatges de metall-carbó i espècies de carbó secundàries, des d'espècies com el C_2 a molècules de carboni més complexes. Quan les partícules de C internes, punts de nucleació dels SWNT, arriben a la superfície, es troben amb les altres partícules de C externes, extrem del creixent nanotub. La incorporació d'espècies de carbè C_2 permet el creixement del nanotub com a tal [8]. Es pot veure esquematitzat el procés a la Figura 1.10 A). La imatge de TEM B) confirma el creixement radial dels SWNT des de la superfície de les partícules metàl·liques.

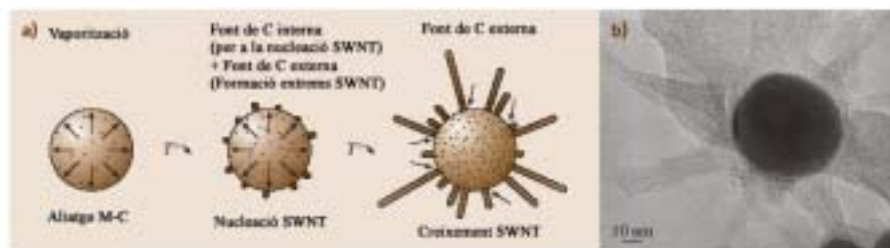


Figura 1.10. (A) Mecanisme proposat pel creixement de SWNTs. (B) Imatge de TEM del creixement radial de molts SWNTs a partir de la superfície d'una nanopartícula de Ni en un experiment de síntesi d'arc elèctric.

- **Sense catalitzador.** Els MWNTs són sintetitzats a l'arc elèctric lliures de catalitzador. L'arc elèctric genera un plasma que transfereix d'un elèctrode a un altre les partícules de carbè que formaran el nanotub. No és ben conegut el mecanisme de nucleació, però un cop ha començat, s'incorporen les espècies C_2 a una estructura primària de grafè, tal i com passa amb els fullerenes [8].

1.5 Propietats dels nanotubs de carboni

1.5.1 Propietats electròniques

El caràcter quasi unidimensional de l'estructura, juntament amb la periodicitat dels àtoms al llarg de l'eix, confereix als nanotubs una sèrie de propietats electròniques molt particulars. Els nanotubs es comporten com conductors unidimensionals (ideals fils quàntics) i, depenent del diàmetre d_t i dels índexs (n,m), els nanotubs són metàl·lics o semiconductors. Els nanotubs tipus *armchair* (n=m) són sempre metàl·lics, i els quirals o zig-zag són metàl·lics quan n-m és múltiple de tres. Es calcula que un terç de les possibles helicitats corresponen a nanotubs metàl·lics [6]. S'ha de remarcar que aquesta diferència de comportament electrònic no és deguda a cap diferència en l'enllaç químic entre els àtoms de carboni ni a la presència d'impureses dopants. Les diferències de conductivitat entre nanotubs són causades per diferents *band gap*.

Quan el diàmetre dels nanotubs augmenta, el *band gap* (el qual varia inversament proporcional al diàmetre dels nanotub) tendeix a ser zero, donant un semiconductor amb un gap zero equivalent a les capes de grafè en el grafit. La conducció en nanotubs metàl·lics es pensa que és independent de la llargada, degut als esperats pocs defectes que presenten els nanotubs [16]. Els nanotubs poden transportar grans densitats de corrent sense ser alterats, màxim de 10^9 A/cm² [8], tres ordres de magnitud superior a la conductivitat del Cu.

Experimentalment una de les tècniques emprades per la mesura del transport electrònic és determinar la diferència de potencial entre dos elèctrodes impresos en substrats (normalment Si/SiO₂) sobre els que s'han dipositat els nanotubs. S'han de caracteritzar i controlar molt bé els contactes elèctrics, així com les interaccions amb el substrat degut a la influència posterior en el transport. Així és com s'ha comprovat experimentalment que aquests sistemes es comporten com fils quàntics.

1.5.2 Propietats mecàniques

L'enllaç covalent C-C és un dels més forts coneguts a la natura, per això és raonable pensar que els nanotubs amb enllaços C-C i hibridació sp^2 puguin ser un dels materials que més resistència mecànica presenten. Efectivament, tant per microscòpia

electrònica com per microscòpia de forces atòmiques (AFM) s'observa com els nanotubs són altament elàstics, flexibles i arriben a suportar grans torsions, Figura 1.11. Els nanotubs són 20 vegades més resistents a la tracció que l'acer [8] i els més estrets tenen valors més elevats del mòdul de Young. Aquest valor depèn directament del diàmetre dels nanotubs, encara que les propietats mecàniques també depenen de manera important de la presència o no de defectes estructurals. Els primers càlculs

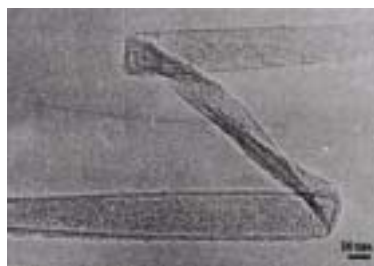


Figura 1.11. Micrografia de TEM d'alta resolució realitzada per Endo de la Universitat Shinshu del Japó, on es demostra la flexibilitat d'un nanotub de carboni.

del mòdul de Young al 1996 [17] es van fer a partir d'imatges de TEM dels extrems dels nanotubs, on estudiaven el desenfocament a l'extrem dels nanotubs produït per un canvi de temperatura. Al 1998 es van començar a fer estudis amb l'AFM [18], amb el qual es deformaven els nanotubs amb la punta del microscopi per així calcular el mòdul de Young. Quantificar aquests efectes és bastant difícil, i això ha fet que encara no hi hagi un acord generalitzat del valor del mòdul de Young per als nanotubs. Per exemple, aquest s'ha mesurat per als SWNT en ~ 45 GPa [19], i en canvi per als MWNT perfectes d'arc elèctric en ~ 150 GPa, i segons Wong *et al.* [18] van trobar valors de ~ 1.3 TPa pels SWNTs i de ~ 1 TPa pels MWNTs. Aquestes grans diferències no poden ser explicades i confirmen la dificultat de fer aquest tipus de mesures.

1.5.3 Reactivitat

La reactivitat química d'un nanotub és més elevada comparada amb una capa de grafè degut a la curvatura de la superfície i menor a la dels fullerenes que suporten una gran tensió degut a la seva forma esfèrica.

El radi de curvatura en els nanotubs de carboni fa que els enllaços C-C no

siguin plans com haurien de ser en una hibridació sp^2 pura, on l'angle piramidal és $\theta_p = 0^\circ$ com es veu a la Figura 1.12, sinó que agafa cert percentatge de caràcter sp^3 , on l'angle piramidal és $\theta_p = 19.5^\circ$ [20]. Aquest augmenta quan la curvatura del nanotub augmenta, és a dir, el diàmetre disminueix. Això permet que la superfície del nanotub sigui més reactiva que una capa de grafè plana i menor que en els ful·lerens en els quals l'angle piramidal és $\theta_p = 11.6^\circ$. També s'ha de tenir en compte que els extrems dels nanotubs formats per una semiesfera de ful·lerè tenen una curvatura superior degut a la presència d'àtoms de C en anells pentagonals. Això fa que en cas de tenir un nanotub ideal sense defectes estructurals, els punts més reactius siguin els extrems.

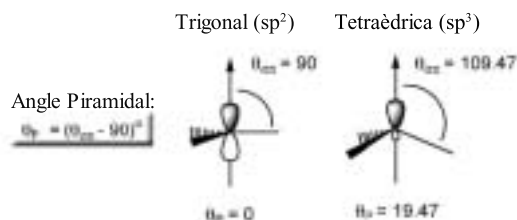


Figura 1.12. Angle piramidal (θ_p).

Però això no és ben bé així a la realitat si es tenen en compte la presència de defectes estructurals d'alta reactivitat a les parets del nanotub. S'ha proposat l'existència d'un defecte Stone-Wales (defecte amb 4 heterocicles adjacents, dos pentàgons i dos hexàgons disposats per parelles de forma oposada) cada 5 nm al llarg d'un SWNT (10,10), el que significa un 2% dels àtoms de carboni [21]. Així doncs, la reactivitat química depèn en gran manera del tipus de síntesi dels nanotubs de carboni, ja que per exemple, els nanotubs de carboni preparats per arc elèctric contenen menys defectes estructurals que els sintetitzats per CVD.

1.6 Purificació

Un gran problema per tal de dur a terme aplicacions com ja s'ha dit a 1.4 és la síntesi a gran escala dels nanotubs de carboni. L'altra gran trava és resoldre la purificació del material. El sutge dels SWNTs acabat de produir té moltes impureses tal com

carboni amorf o altres formes desordenades de carboni, grafit, ful·lerens i metalls. Aquestes impureses interfereixen en les propietats dels nanotubs, i per tal de poder fer recerca i entendre les mesures realitzades es necessiten mostres pures i el més homogènies possibles.

Industrialment les principals tècniques de purificació es basen en fortes oxidacions i tractaments àcids, els quals afecten a l'estructura dels nanotubs. Aquest capítol té el propòsit de donar una visió general de les principals metodologies de purificació emprades per purificar SWNT. Cada tècnica purifica les mostres eliminant certes impureses, i algunes poden provocar alteracions en el material. Per això, per elegir una tècnica s'ha de tenir en compte quines impureses es volen eliminar, la quantitat de mostra a purificar i la composició del sutge de partida. Moltes vegades les tècniques s'utilitzen en combinació amb d'altres. Les tècniques explicades són: l'oxidació tèrmica, el tractament àcid, el recuit, l'ultrasonicació, la microfiltració, la funcionalització i la cromatografia.

1.6.1 Oxidació tèrmica

Les impureses carbonoses s'eliminen amb tractaments d'oxidació tèrmica [22–26]. El principal inconvenient d'aquest tractament és que s'oxiden les impureses carbonoses i a l'hora també els nanotubs. Tot i això, el dany estructural és molt menor en els nanotubs que en les impureses donat que aquestes últimes tenen molts més defectes estructurals, punts més susceptibles a ser oxidats. Moltes vegades aquestes impureses estan envoltant els metalls, els quals també actuen com a catalitzador de l'oxidació [22, 26]. Tot i que durant aquest procés els metalls es mantenen inalterats, pot ésser important l'eliminació d'aquest recobriment carbonós per a facilitar-ne posteriorment la seva eliminació. Aquest fet fa que el contingut en metall sigui un paràmetre important a tenir en compte per determinar el temps d'oxidació. Altres paràmetres a tenir en compte són la temperatura d'oxidació i el gas oxidant.

1.6.2 Tractament àcid

Un tractament àcid elimina el catalitzador metàl·lic [27–31], però també oxida els SWNTs en els llocs on hi ha defectes estructurals, cosa que alhora genera més impureses. Degut a això normalment no s'utilitza el tractament àcid o l'oxidació tèrmica

de forma única, es combinen els dos tractaments, o bé, es combina amb algun dels altres tractaments que s'explicaran a continuació [32–40]. Depenent del tipus de nanotub s'ha d'optimitzar la combinació de tractaments per tal d'eliminar els metalls i les formes no desitjades de carboni.

El tractament àcid es du a terme a reflux durant un temps determinat i s'utilitzen diferents tipus d'àcids, sent els més comuns l'àcid nítric, l'àcid sulfúric, l'aigua oxigenada i l'àcid clorhídric. Tractaments àcids d'alta concentració o temps de reacció massa elevats acaben per destruir els SWNTs i generant carboni amorf. Depenent del contingut metàl·lic, els paràmetres a controlar són el temps, el tipus d'àcid i la concentració del mateix.

1.6.3 Recuit

El recuit és un tractament a alta temperatura on els defectes estructurals dels nanotubs són parcialment eliminats [32, 33, 41, 42]. Les altes temperatures també fan que el carbó grafitic i els ful·lerens es pirolitzin, donant mostres d'elevada puresa. Quan s'utilitzen tractaments d'alta temperatura (1600 °C) en buit, el metall fon podent ser d'aquesta manera eliminat [40].

1.6.4 Ultrasonicació

Aquesta tècnica permet la separació de partícules agregades degut a les vibracions de l'ultrasons [43, 44], cosa que permet una millor dispersió en una dissolució. Aquesta dispersió depèn en gran manera del tensioactiu, del dissolvent o del reactiu emprat en cas de fer un tractament àcid.

L'aparell d'ultrasons s'utilitza de forma complementària en gran part dels tractaments de purificació de nanotubs. Encara que el seu ús principal és la disgregació de les mostres, s'ha observat que llargues exposicions alteren l'estructura dels nanotubs, creant defectes i generant formes carbonoses, i fins i tot poden arribar a destruir-los [45].

1.6.5 Microfiltració

La microfiltració es basa en la separació per mides de partícula [46–49], normalment partint d'una suspensió aquosa amb tensioactiu. Els SWNTs i una petita fracció d'altres sòlids carbonosos es retenen en el filtre i les altres partícules de carboni i metalls es recullen en el filtrat. També s'utilitza la filtració de flux creuat (*cross flow filtration*) que permet una filtració en continu assolint mostres d'elevada puresa [50]. Amb aquest tècnica els nanotubs no tenen cap alteració de l'estructura, a no ser que es complementi el tractament amb la utilització de l'ultrasons. D'altra banda, el seu principal problema, és que són tractaments de baixa eficiència degut a l'obstrucció dels poros de les membranes.

1.6.6 Funcionalització

La funcionalització es basa en fer els SWNTs més solubles¹ que les impureses a partir de l'enllaç amb molècules orgàniques, per aquesta raó, es pot considerar un tipus de purificació. Georgakilas *et al.* van proposar com a nou mètode de purificació la següent seqüència [51]: 1. Funcionalització orgànica dels nanotubs impurs; 2. Purificació dels nanotubs funcionalitzats solubles; 3. Eliminació dels grups funcionals i recuperació dels nanotubs purs per tractament tèrmic a 350 °C seguit d'un recuit a 900 °C. Cada un d'aquests passos purifica, però únicament la combinació seqüencial dels tres permet obtenir nanotubs d'elevada puresa.

La funcionalització es troba àmpliament explicada a l'apartat 1.7.

1.6.7 Cromatografia

La cromatografia s'utilitza principalment per separar petites quantitats de SWNTs en fraccions de llargades i distribució de diàmetres [52–55]. El principal problema d'aquesta tècnica és que les mostres han d'estar dispersades o bé amb ultrasons i algun altre reactiu, o bé a partir d'una funcionalització.

La Taula 1.2 presenta un resum dels mètodes de purificació més emprats.

¹ El terme solubilització s'utilitza freqüentment a l'hora de parlar de química de nanotubs per a descriure una solució estable on els nanotubs de carboni funcionalitzats estan dispersats. Per tant, solubilitzar nanotubs és obtenir dispersions o suspensions estables de SWNTs.

Mètode	Destructiu	Elimina C	Elimina metalls	Avantatges	Inconvenients
Oxidació tèrmica	Si	Si	No	Eliminació selectiva del C amorf.	Oxidació dels SWNTs.
Tractament àcid	Si	No	Si	Eliminació selectiva dels metalls.	Oxidació dels SWNTs.
Recuit	No	Si	No	Alineació del SWNTs i eliminació dels defectes.	
Ultrasonicació	Si	Si	Si	Complementa altres mètodes per dispersar les mostres.	Ús per temps elevats danya els SWNTs.
Microfiltració	No	No	No	No existeix alteració de l'estructura.	Baixa eficiència per l'obstrucció dels pors.
Funcionalització		No	No	Permet la dispersió estable dels SWNTs.	Funcionalitzacions irreversibles.
Cromatografia	No	No	No	SWNTs aïllats per llargades i per diàmetres.	Purifica petites quantitats. Necessita molt bona dispersió de les mostres.

Taula 1.2. Resum de les purificacions de nanotubs més emprades.

1.7 Funcionalització de nanotubs de carboni

La funcionalització d'un material generalment és més senzilla i eficient si es pot fer en dissolució, en canvi, els nanotubs de carboni són extremadament resistents a la dissolució. Els feixos de nanotubs en estat sòlid estan entrelligats entre ells formant una xarxa molt densa i complexa. A més a més, tenint en compte el fet de no tenir grups funcionals a la superfície es pot preveure la dificultat de dispersar els nanotubs en qualsevol medi orgànic.

Per tal de donar una visió global de les funcionalitzacions dutes a terme fins ara es poden diferenciar les funcionalitzacions segons el tipus d'enllaç SWNT-Molècula.

1.7.1 Formació d'enllaç covalent

Un tractament de purificació d'oxidació com podria ser un reflux amb àcid nítric oxida els extrems dels nanotubs donant lloc a grups funcionals àcid carboxílic (-COOH) i altres grups funcionals àcids més febles (cetones, aldehids). Aquests grups funcionals àcids introduïts són el punt de partida d'una gran varietat de reaccions químiques.

A l'esquema 1 de la Figura 1.13 hi ha una de les primeres funcionalitzacions descrites per a solubilitzar SWNTs. Es basa en la transformació dels grups carboxílics presents en els nanotubs a clorur d'àcid per reacció amb el clorur de tionil, i posterior reacció del clorur d'àcid amb l'octadecilamina per a formar l'amida corresponent. Aquesta síntesi va permetre trobar els primers SWNTs purs i solubles en dissolvents tal com cloroform, diclorometà, dissolvents aromàtics (benzè, toluè, 1,2-diclorobenzè, clorobenzè) i CS₂. Les solubilitats en 1,2-diclorobenzè i CS₂ són > 1 mg/ml [56, 57].

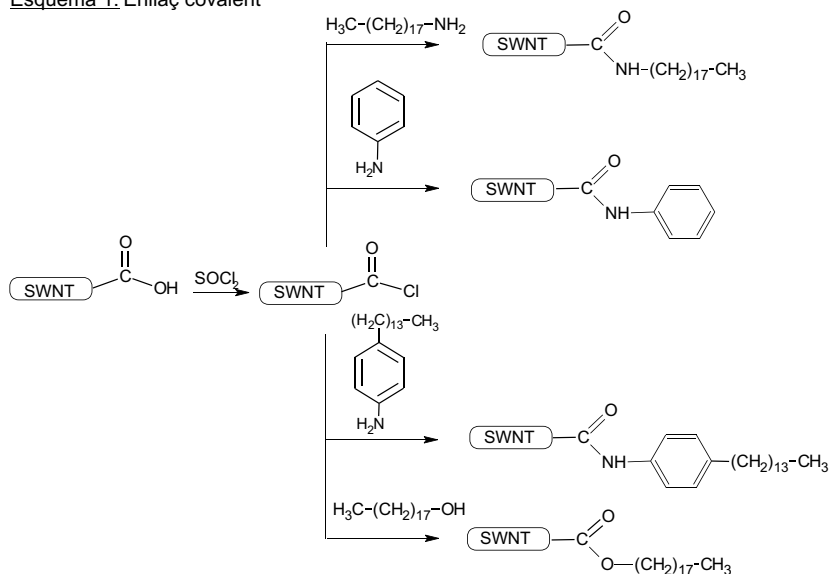
De la reacció del clorur d'àcid del nanotub amb la 4-tetradecilanilina i l'anilina es van observar diferències de solubilitat [57]. Amb la 4-tetradecilanilina els SWNTs eren solubles en THF, CS₂ i dissolvents aromàtics, en canvi, amb l'anilina només eren apreciablement solubles amb anilina. Això pot ser explicat pel fet que llargues cadenes hidrocarbonades participen trencant i alhora compensant la pèrdua de les forces atractives de Van der Waals entre nanotubs.

Amb la mateixa via sintètica existeixen altres funcionalitzacions que utilitzen altres molècules orgàniques per trobar l'enllaç amida: glucosamina [58], poli-(propio-

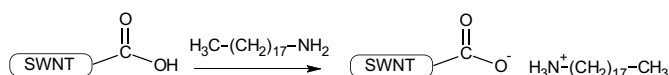
niletlenimina-co-etilenimina) (PPEI-EI) [59], polímer poli-(m-aminobenzè sulfonic acid) (PABS) [60] i varies amines alifàtiques simples [61].

També hi ha descrita la formació de l'enllaç èster amb molècules com el poliestirè [62] i l'octadecanol [63].

Esquema 1: Enllaç covalent



Esquema 2: Enllaç iònic



Esquema 3: Fisiadsorció

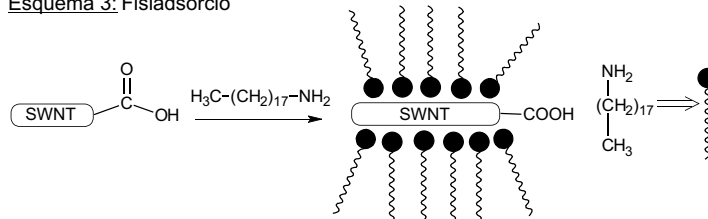


Figura 1.13. Esquema 1: reaccions dels SWNTs oxidats amb diferents tipus d'amines primàries per formar l'enllaç covalent amida i amb alcohols per formar l'enllaç èster. Esquema 2: reaccions descrites de SWNTs on la síntesi directa dels nanotub amb amines primàries dona lloc a un enllaç iònic. Esquema 3: reaccions descrites de SWNTs amb amines primàries per donar lloc a la fisiadsorció de les molècules orgàniques a les parets dels nanotubs.

1.7.2 Formació d'enllaç iònic

La reacció directa del nanotub purificat SWNT-COOH amb l'octadecilamina, veure esquema 2 de la Figura 1.13, porta a la formació de zwitterions, és a dir, un enllaç iònic [57, 64] entre l'anió carboxilat del nanotub i el catió de l'amina, permetent obtenir també un material soluble. Aquest tipus de funcionalització té dos avantatges: i) El catió $^+\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ pot ser fàcilment intercanviat per altres cations orgànics i inorgànics, cosa que no és possible amb l'enllaç covalent. ii) La reacció àcid-base possiblement és una de les rutes més simples per a solubilitzar nanotubs i que a la vegada seria escalable a baix cost.

Aquest tipus de funcionalització iònica també s'ha provat amb èters corona [65] obtenint nanotubs solubles en aigua i etanol en concentracions de ~ 1 g/L.

1.7.3 Funcionalització per fisiadsorció

Contradictòriament, a la bibliografia també es poden trobar síntesis directes dels nanotubs purificats amb l'octadecilamina, Esquema 3 de la Figura 1.13, en les que es defensa que no hi ha enllaç iònic sinó que l'amina es fisiadsorbeix a la superfície del nanotub [66]. Aquest tipus de funcionalització no covalent es pot entendre pensant que els nanotubs haurien de ser bons acceptors d'electrons, mentre que les amines són bones donadores d'electrons. A temperatures elevades, els SWNTs i les amines poden formar un complex de transferència de càrrega estable [67].

També s'ha descrit el mateix tipus de reactivitat amb molècules com l'anilina [67] i amb tionina [68].

1.7.4 Altres funcionalitzacions

A la Figura 1.14 estan representades les següents reaccions químiques:

1. *Modificacions electroquímiques:* L'aproximació electroquímica permet formar enllaços covalents i és particularment adequada per molècules individuals. Per això, s'han emprat SWNTs per a dipositar en superfícies de Si/SiO₂, les quals actuaran com elèctrode. Segons Kooi *et al.* [69] es poden funcionalitzar les superfícies dels nanotubs de manera controlada, trobant recobriments moleculars homogenis d'alguns nanòmetres de gruix. Bahr *et al.* [70] estimen que el

grau de funcionalització és tan alt com d'una molècula cada 20 carbonis del SWNT.

2. *Arilació*: Funcionalització covalent tant de SWNTs com de MWNTs. Reacció sense dissolvent, presentant com avantatges ser una reacció fàcilment escalable, de baix cost i mediambientalment benigne. Els graus de solubilitat que s'obtenen són semblants als obtinguts per la mateixa reacció feta amb dissolvent; amb concentracions de l'orde de 0.03-0.05 mg/mL en THF i 4,2-diclorobenzè [71, 72].

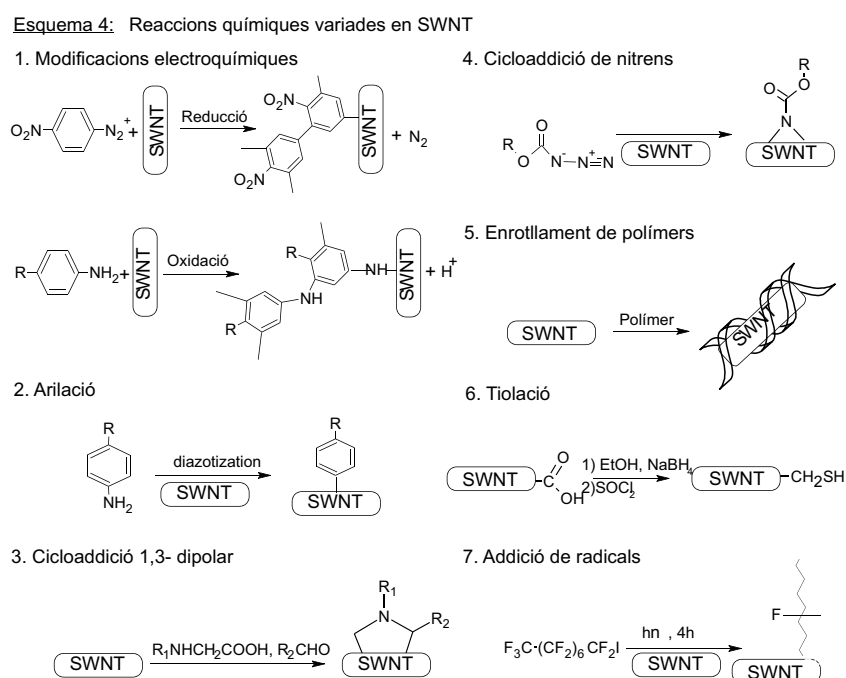


Figura 1.14. Esquema 4: Diferents reaccions químiques descrites per solubilitzar SWNTs.

3. *Cicloadició 1,3- dipolar*: Funcionalització orgànica covalent de les parets dels nanotubs àmpliament provada en els ful·lerens, que dona graus de solubilitat molt elevats de l'ordre de 50 mg/mL [73, 74]. Tagmatarchis *et al.* estimen el grau de funcionalització en una pirrolidina cada 100 àtoms de carboni en un SWNT [75].

4. *Cicloaddició de nitrens*: Funcionalització covalent que solubilitza els nanotubs i exfolia els feixos per a donar nanotubs individuals [76, 77].
5. *Enrotllament de polímers*: Funcionalització no covalent que permet la solubilització dels nanotubs. El polímer s'enrotlla al voltant de la superfície hidrofòbica del nanotub de manera que aconseguix separar l'agregació de material, però ho fa de forma reversible. El simple canvi de dissolvent del sistema permet recuperar els nanotubs lliures [78–80].
6. *Tiolació*: Funcionalització covalent que té lloc en els extrems dels nanotubs i que permet la seva adsorció en superfícies de nanopartícules com la plata i l'or [81]. Donat que la interacció dels tiols amb metalls nobles és molt forta, la tiolació podria ser emprada per a fer unions elèctriques entre nanotubs i elèctrodes metàl·lics, o dipositar de forma controlada un nanotub en una superfície.
7. *Addició de radicals*: Reacció fotoquímica en la que es funcionalitza covalentment la superfície del nanotub amb radicals de molècules perfluorades. No s'observen diferències de solubilitat del nanotub funcionalitzat respecte el material de partida [76].

1.8 Aplicacions dels nanotubs de carboni

Els nanotubs de carboni com a principals característiques tenen una gran resistivitat mecànica, baixa densitat, alta conductivitat tèrmica, gran àrea superficial, un comportament electrònic versàtil i una elevada conductivitat elèctrica. Els nanotubs normalment es troben en estructures secundàries com *ropes*, fibres, *buckypaper*², capes primes amb nanotubs alineats etc, . . . , els quals tenen les seves pròpies propietats. La combinació d'aquestes propietats els fan candidats ideals per un gran nombre d'aplicacions si el seu cost és suficientment baix. La síntesi dels nanotubs millora cada any i els preus de venda es redueixen sobre un 50 % anual.

² Un *buckypaper* és una làmina de 15-35 μm de gruix i de 0.3-0.4 g/cm^3 de densitat. Aquesta és resultat de la filtració de solucions de SWNTs. Més detalls sobre els *buckypapers* es poden trobar a la referència [29].

Fer un llistat exhaustiu de les possibles aplicacions dels nanotubs és complicat, és per això, que s'explicaran les aplicacions reals i se'n destacaran algunes de les aplicacions esperades més rellevants: emmagatzematge d'hidrogen, nano-electrònica, materials compostos, nano-eines, nano-aparells i nano-sistemes.

1.8.1 Puntetes per a microscopis

L'elevada resistència mecànica i elevada flexibilitat dels nanotubs de carboni els converteix en ideals per a puntetes de microscopis com el SPM (*Scanning Probe Microscopy*) o l'AFM (*Atomic Force Microscopy*), ja que permet obtenir imatges de les superfícies amb una alta resolució lateral, veure la imatge B) de la Figura 1.15 [82], sent aquesta una de les principals limitacions de les puntetes comunes [83]. Empreses com Piezomax, Middleton, WI, USA ja comercialitzen puntetes amb MWNT.

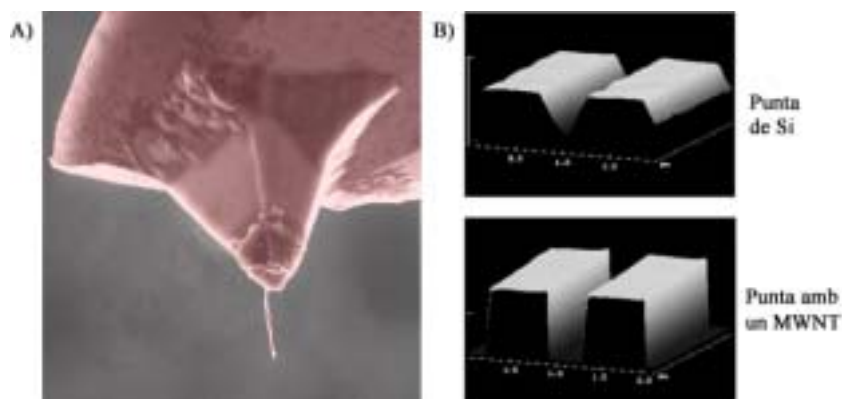


Figura 1.15. (A) Imatge de SEM d'un nanotub MWNT unit a l'extrem d'una punta d'AFM. Té un diàmetre de 100 nm i està format per varis MWNTs agrupats en un feix. Imatge extreta del NIST (*National Institute of Standards and Technology*). (B) Figura superior: Imatge obtinguda amb un microscopi amb punta convencional de Si. Inferior: Imatge obtinguda amb un microscopi amb punta acabada amb un MWNT.

Les puntetes dels SPM de SWNTs o MWNTs poden ser funcionalitzades, de manera que es poden obtenir imatges basades en la interacció química desitjada entre la superfície i la punta del microscopi CFM (*Chemical Force Microscopy*). La interacció entre les espècies químiques que funcionalitzen l'extrem del nanotub i els grups químics de la superfície es poden mesurar amb gran sensibilitat, permetent realitzar mapes de molècules. Avui en dia aquestes puntetes de SPM costen al voltant

d'uns 200 \$.

1.8.2 Sensors químics

La conductivitat elèctrica d'un SWNT semiconductor és altament sensible al canvi de composició química de l'atmosfera a temperatura ambient. Això és degut a transferències de càrrega entre els nanotubs i les molècules dels gasos adsorbides sobre la seva superfície. A més a més, s'ha observat que les adsorcions són reversibles i que hi ha una resposta lineal entre la concentració dels gasos i la diferència en les propietats elèctriques del nanotub.

Els primers intents de sensors químics es van investigar amb la presència de NO_2 , NH_3 [84] i O_2 [85], i es va observar un baix temps de resposta en comparació amb els sensors convencionals. També s'ha mesurat la resposta de materials compostos de SWNT- SiO_2 amb la presència d'humitat i vapors d'amoníac.

En general es pot dir que la sensibilitat dels sensors basats en nanotubs és tres vegades superior a la dels aparells estàndards comercialitzats. Altres coses al seu favor són la simplicitat i la petita mida del sistema on pot anar col·locat, el fet de poder treballar a temperatura ambient i tenir una elevada selectivitat. Empreses com Nanomix dels Estats Units estan desenvolupant sensors químics basats en nanotubs [8].

1.8.3 Suports de catalitzadors metàl·lics

Els nanotubs de carboni degut a la seva mida i morfologia, a les seves grans llargades i petits diàmetres, poden jugar papers importants en aplicacions catalítiques degut a la seva capacitat de dispersar partícules metàl·liques actives a la seva superfície. S'han preparat i fet proves catalítiques d'alguns catalitzadors suportats en nanotubs: Ru/MWNT+SWNT [86], elèctrodes de Pt/MWNT [87], Rh/MWNT [88].

Dintre de la catàlisi heterogènia presenten avantatges com: una gran àrea superficial i estabilitat a elevades temperatures; Possibilitat de controlar la mida del porus del material i la naturalesa química de la superfície; L'elevada resistència mecànica fa que siguin resistents al desgast en les repetides recuperacions del material en el procés de catàlisi; La superfície és hidròfoba a l'aigua i, en canvi, té forta adsorció cap a molècules orgàniques.

El mercat per aquesta aplicació és molt gran, però encara necessita d'una producció de nanotubs de carboni a gran escala i a baix cost per a que sigui una aplicació industrial viable.

1.8.4 Emissors d'electrons

L'estructura dels nanotubs els fa ideals per suportar altes densitats de corrent en dispositius d'emissió d'electrons, tal i com va demostrar de Heer *et al.* [89]. Una de les aplicacions més destacades en aquest camp són les pantalles planes de televisió (FED, *Field Emission Displays*) o ordinadors, però també hi ha aplicacions com fonts de Raig-X, fonts d'electrons per futurs microscopis electrònics de rastreig (SEM) i de transmissió (TEM).

L'emissió d'electrons es dona principalment en els extrems dels nanotub. El principi de funcionament d'una pantalla és aplicar una diferència de potencial entre les puntes emissores dels nanotubs i el substrat de manera que els electrons arriben a una pantalla sensible a aquests (píxels de fòsfor). L'estructura dels nanotubs permet una estabilitat d'emissió d'electrons molt elevada, elevada resistència mecànica i elevada estabilitat química, fent que tinguin un llarg temps de vida. A més a més, s'ha comprovat que es redueixen els costos de consum d'energia entre 1/3 i 1/10 comparat amb el tipus d'emissors convencionals [90]. L'alineació dels nanotubs permet aconseguir una qualitat d'imatge semblant a la que proporcionen els tubs catòdics convencionals. La imatge A) de la Figura 1.16 és un esquema d'una FED [90].

Samsung va presentar al 1999 el primer prototip de pantalla plana, i actualment les empreses dedicades en aquest camp són moltes, de les principals implicades es poden anomenar Motorola, NEC, NKK, Samsung, Thales i Toshiba [8].

1.8.5 Electroquímica

El grafit és un material conegut per a ser utilitzat com elèctrode estable que no es redueix o oxida en un ampli rang de potencial. La gran àrea superficial i poca resistivitat dels nanotubs els converteix en materials de gran interès per a l'electroquímica.

Els elèctrodes dels supercondensadors són de carbó actiu, però els nanotubs de carboni són bons candidats per a substituir-lo donada la seva gran i controlable

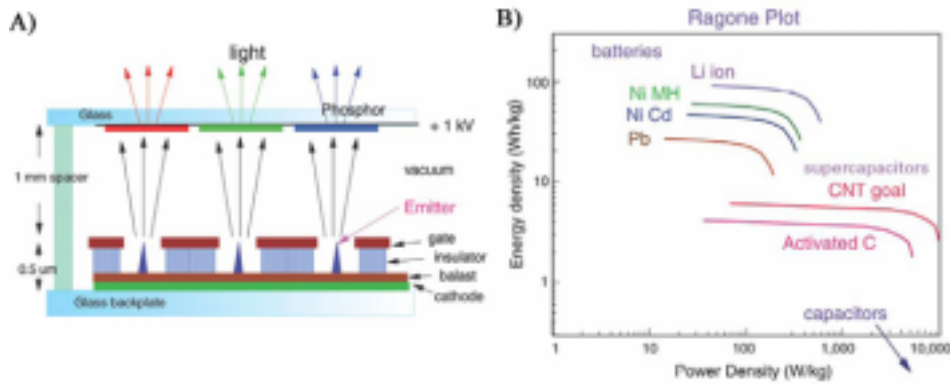


Figura 1.16. (A) Esquema d'una FED. (B) *Ragone Plot* on es representa la densitat d'energia *versus* la densitat de potència de diferents sistemes d'emmagatzematge d'energia.

àrea superficial. Les densitats d'energia dels supercondensadors són proporcionals a la capacitat i a l'àrea superficial per unitat de volum de carboni. Els SWNTs tenen la major àrea superficial coneguda de materials de carboni ($3000 \text{ m}^2/\text{g}$) ja que tots els seus àtoms estan a la superfície. De fet, els supercondensadors formats per carbó actiu estan gairebé en el màxim teòric d'àrea superficial i densitat d'energia. L'avantatge dels SWNTs és que tenen menor resistència, el que permetria augmentar la densitat de potència. A la imatge B) de la Figura 1.16 [90] es pot veure el *Ragone Plot* on es representen la densitat d'energia *versus* la densitat de potència de diferents sistemes d'emmagatzematge d'energia. Les bateries tenen una alta densitat d'energia, però baixa densitat de potència, mentre que els condensadors tenen baixa densitat d'energia i alta densitat de potència. Els supercondensadors es troben entre mig, entre els quals es troben els de SWNTs [90].

1.8.6 Aplicacions esperades

- **Nano-electrònica:** Les bones propietats electròniques dels nanotubs de carboni van permetre construir un transistor, (*Field effect transistors*, FET), que consistia en un únic SWNT semiconductor connectat a dos elèctrodes metàl·lics de Pt dipositat en un substrat aïllant [91]. Donat que aquest sistema està format per un sol nanotub i capaç de treballar a temperatura ambient, fa que sigui un candidat prometedori per a ser emprat com component en la nanoelectrònica.

ca. Però encara es necessita progressar molt per a poder pensar en fer circuits integrats basats en SWNT, i sobre tot, es necessita sintetitzar selectivament nanotubs semiconductors o metàl·lics i lliures de defectes estructurals.

- **Emmagatzematge d'hidrogen:** El desenvolupament d'un sistema segur, lleuger, compacte, reutilitzable i econòmic per al emmagatzematge d'hidrogen és necessari per a que les cel·les de combustible d'H₂-aire siguin eficients en vehicles. El Departament d'Energia dels Estats Units va determinar en un 6.5 % en pes (Pes d'H₂ en relació al pes del sistema) i una densitat volumètrica de 63 Kg H₂/m³ per a tenir un sistema eficient.

Els nanotubs de carboni tenen una gran capacitat per emmagatzemar gasos de forma reversible, ja sigui en els porus o en el seu interior. Anàlisis termogravimètrics van comprovar que a pressions moderades i temperatura ambient, es podia emmagatzemar H₂ entre el 4-10 % en pes [92]. Experimentalment s'han trobat adsorcions del 8% en pes per SWNT a - 193 °C i a 160 bar [93], o del 4.2 % en pes a temperatura ambient i pressió de 100 bar [94]. Tot i això, avui en dia encara no s'ha pogut verificar, ni experimentalment ni a partir de càlculs teòrics, capacitats d'emmagatzematge d'H₂ iguals o superiors al 6.5 % en pes.

- **Materials compostos:** Els nanotubs de carboni són especialment prometedors com a materials de reforç en materials compostos amb metalls, ceràmiques i matrius polimèriques degut a les seves excepcionals característiques morfològiques, elèctriques, tèrmiques i mecàniques. L'àrea més estudiada és la dels polímers. El primer material compost nanotub-polímer va ser descrit per Ajayan *et al.* [95] on s'utilitzava el polimetilmetacrilat (PMMA) com a matriu polimèrica. També s'ha investigat entre d'altres: matrius MWNT amb resines epoxy, MWNT-polihidroaminoèter [96], MWNT-polianilina [97], MWNT-poliestirè [98] etc ...; Els paràmetres principals a controlar són una bona dispersió dels nanotubs, la interfase del nanotub amb la matriu, la densificació i la possibilitat d'alineació dels nanotubs. Fins ara els resultats d'aquestes materials compostos no són molt concloents, tot i que s'observa un augment substancial en el mòdul de Young, de la resistència a la ruptura, però la duresa és inferior

a l'esperada.

- **Nano-eines, nano-aparells, nano-sistemes:** Degut a que l'aplicació de certa càrrega elèctrica deforma els nanotubs, s'han pogut crear nano-pinces a partir de la col·locació de dos nanotubs a l'extrem d'una micro-pipeta [99], dissenyades per a poder manipular nano-objectes de fins a 500 nm.

També s'ha pensat en els nanotubs com a dispositius per a recrear el moviment de músculs o d'un robot, és a dir, actuadors o músculs artificials, ja que l'aplicació de corrent fa que s'expandeixin i la falta d'ella que es contraguin [100].

Un altre exemple sorprenent que va presentar Gao *et al.* és un nano-termòmetre [101]. Es tracta d'un únic MWNT parcialment omplert amb gali líquid i que treballa en el rang de temperatures de 50-500 °C en el buit, amb resultats força reproduïbles. Investigadors del Japó han optimitzat un nano-termòmetre format per un MWNT de menys de 150 nm de diàmetre i una llargada de $\sim 150 \mu\text{m}$ que pot treballar en aire i en el rang de temperatures 50-550 °C [102].

1.9 Objectius del treball

Donada la disparitat de resultats experimentals trobats a la bibliografia ens vam proposar:

1. Optimitzar els mètodes de purificació i funcionalització amb grups carboxílics dels nanotubs de carboni. En aquest sentit es va pensar en utilitzar dues mostres diferents: una d'una casa comercial (CarboLex) i una altra procedent d'un laboratori de recerca especialitzat (Institut de Carboquímica de Saragossa).
2. Provar diferents vies de funcionalització dels nanotubs per oxidacions amb aire i en medi àcid.
3. Provar la funcionalització amb diferents amines.
4. Caracteritzar els materials obtinguts amb les tècniques més adients: anàlisi elemental, IR, ATG, Raman, XPS, TEM, HRTEM, EELS, UV-Vis, Fluorescència.

Capítol 2

Tècniques d'anàlisi i caracterització

L'objectiu d'aquest capítol és la descripció general de les tècniques d'anàlisi que s'han dut a terme per a caracteritzar les mostres. No es profunditzarà en els principis bàsics de les tècniques més comuns, a excepció d'aquells casos que s'ha cregut indispensable per una millor comprensió de la lectura d'aquest treball.

2.1 Anàlisi elemental

Les anàlisis elementals s'han dut a terme en el Servei de Microanàlisi del Centre d'Investigació i Desenvolupament (CID) del CSIC per a la determinació de C, H, N i F; i altres al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Les anàlisis dels elements C, H, N es fan mitjançant els mètodes de Pregl i Dumas modificats, (*dynamic flash combustion*) utilitzant heli com a gas portador. El calibratge dels equips es fa amb estàndards, seguint els corresponents Procediments Normalitzats de Treball del servei (PNT). La determinació d'halògens es realitza pel mètode de Schöniger (matràs farcit d'oxigen), seguit per una valoració potenciomètrica amb AgNO_3 pel Cl, Br i I, i amb $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ pel F.

La determinació d'O s'ha dut a terme en els Serveis d'Anàlisi del Instituto de Carboquímica del CSIC de Saragossa en un analitzador elemental Carlo Erba 1108 mitjançant piròlisi de la mostra a 1070 °C i reducció dels òxids de carboni a CO mitjançant un llit de negre de fum. La separació dels gasos produïts es fa amb una columna de cromatografia polar, en la qual es reté prèviament l'aigua deguda a la humitat de la mostra. La quantificació es fa mitjançant un detector de conductivitat tèrmica calibrat amb sulfanilàmida.

2.2 Anàlisi termogravimètric (ATG)

Els experiments en termogravimetria s'han dut a terme en una termobalança Perkin Elmer TGA 7 de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona del CSIC, amb una sensibilitat màxima de 0.1 μg . Les anàlisis s'han realitzat en atmosfera d'aire, amb una rampa de 2 °C/min i amb una temperatura màxima de treball de fins a 900 °C i un flux de gas de 75 cm³/min. S'han utilitzat navetes d'alúmina sinteritzada i entre 3 i 5 mg de mostra en pols. L'única preparació de les mostres ha estat moldre el producte abans de l'anàlisi.

De manera controlada es calenta una certa quantitat coneguda de mostra a la termobalança i s'enregistra el canvi en el pes. Els percentatges de pèrdua o guany de pes donen informació de les possibles reaccions que tenen lloc a la mostra o de la formació de productes gasosos.

Aquesta tècnica s'ha utilitzat per a determinar els contingut de metalls de transició de Ni i Y. El residu final a 900 °C està format pels corresponents òxids metàl·lics ja que tot el contingut de carboni s'ha oxidat. Els òxids dels metalls Ni i Y poden presentar-se com NiO o bé Ni₂O₃, ja que l'estat d'oxidació del Ni pot ser II o III, i el Y com Y₂O₃ ja que la seva valència és III. Tot i que la forma més estable de l'òxid de níquel és NiO, es considera la presència de les dues espècies, ja que no es pot descartar la formació de l'altre òxid.

També s'ha determinat el contingut d'aigua, ja que les mostres de SWNTs són higroscòpiques; de matèria orgànica en el cas de les funcionalitzacions; i les temperatures de descomposició dels nanotubs (T_d).

2.3 Espectroscòpia Raman de SWNTs

Els experiments en micro-Raman s'han realitzat en un espectròmetre Raman Jobin Yvon T6400 controlat pel programa d'adquisició de dades SpectraMax v1.1 (Jobin Yvon 1994) de la Universitat Autònoma de Barcelona. Els espectres Raman s'han mesurat a temperatura ambient utilitzant una energia d'excitació de 2.41 eV. El làser emprat és d'Ar⁺ operant a 514.5 nm (làser verd), densitat de potència de 120 W/mm², i equipat amb un detector CCD (*Charge-Couple Devices*) refrigerat amb nitrogen líquid. L'error màxim en l'assignació de les freqüències és de ± 1 cm⁻¹.

La mostra en pols es col·loca sobre un portaobjectes i es compacta aplicant pressió amb un altra portaobjectes per evitar que hi hagin parts que es quedin sense material, per tal d'evitar l'enregistrament de l'espectre del vidre. Els espectres obtinguts per la tècnica d'espectroscòpia micro-Raman només proporcionen informació de les espècies contingudes en un punt determinat de la mostra. És per això, que per una visió representativa de la mostra s'han d'enregistrar un nombre suficient d'espectres observant diferents punts de la mateixa. El nombre d'espectres registrats per mostra és de l'ordre de 5 a 8, tot i que en aquest treball només se'n mostrarà un de representatiu.

L'espectroscòpia Raman proporciona informació sobre les característiques estructurals dels SWNTs. El Raman Scattering és la tècnica dominant per a l'estudi dels fonons en els nanotubs. Tot i el gran nombre de modes vibracionals possibles en un nanotub, les regles de selecció dels grups puntuals fan que només hi hagin 15 o 16 modes actius en Raman, i d'aquests només 6 o 7 són intensos en els espectres [4]. En un espectre Raman de SWNT els principals pics observats estan centrats a ~ 1580 cm⁻¹ i a ~ 186 cm⁻¹:

- Hi ha tres modes que corresponen a les simetries A_{1g}, E_{1g} i E_{2g} dels nanotubs que són els modes tangencials (TM, *tangential modes*) i donen un conjunt de bandes entre 1500 i 1650 cm⁻¹.
- La zona entre 120 i 200 cm⁻¹ correspon al mode radial de respiració (RBM, *radial breathing mode*) que s'assigna principalment a la simetria A_{1g} (simetria fortament dependent del diàmetre).

S'ha de destacar que en el mateix rang de freqüències que els modes tangencials dels nanotubs es localitza el mode de simetria E_{2g} del grafit a una freqüència de $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$. En canvi, la senyal del mode radial de respiració és només característica dels nanotubs monocapa. Així, d'aquesta senyal (RBM) es pot saber si la mostra conté o no SWNTs, o bé, si l'estructura pròpia dels nanotubs ha estat greument danyada. Aquest fet és bàsic per saber si s'ha destruït la mostra de nanotubs durant les purificacions i les funcionalitzacions.

Aquesta tècnica s'utilitza per a la determinació de la distribució de diàmetres dels nanotubs, que concretament es calcula a partir del mode radial de respiració a baixes freqüències. A part d'aquest, els modes a freqüències més elevades que s'associen als desplaçaments dels àtoms de carboni dins la xarxa també són importants ja que donen espectres diferents depenent del caràcter metàl·lic o semiconductor del nanotub.

2.4 Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

En la caracterització mitjançant microscòpia electrònica de transmissió de baixa resolució l'equip emprat és un JEOL 1210 amb un voltatge d'acceleració de 120 kV i una resolució òptima punt a punt de 3.2 \AA . Aquest microscopi es troba a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona.

Les mostres es preparen dispersant amb un aparell d'ultrasons una petita quantitat de mostra molta en etanol, i dipositant algunes gotes en una reixeta de coure o alumini recobertes d'una pel·lícula de polímer. La suspensió ha de ser molt diluïda i l'evaporació del dissolvent lenta per evitar l'agregació dels nanotubs. En aquesta tècnica és de gran importància l'observació de diferents zones d'una mateixa reixeta per a obtenir-ne una visió representativa de la mateixa, donada la poca homogeneïtat de les mostres de SWNTs.

El TEM s'ha usat per a l'estudi de la morfologia de les mostres, determinació de les llargades i diàmetres dels SWNTs o feixos, observació de les partícules de metalls i de la distribució de les formes desordenades de carboni. Aquesta tècnica ha permès fer un seguiment visual de les purificacions i funcionalitzacions realitzades

i de l'alteració de la morfologia de les mostres així tractades.

2.5 Microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HRTEM)

Les imatges obtingudes per microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució s'han realitzat amb un equip TEM PHILIPS CM30 de 300 kV amb un espectròmetre Link LZ5 i amb una resolució punt a punt òptima de 1.9 nm. Aquest microscopi es troba als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

Aquest microscopi d'alta resolució ha estat utilitzat amb la finalitat de l'observació de l'estructura final de les mostres funcionalitzades; per a poder observar possibles danys estructurals a les parets dels SWNTs o alteracions o modificacions de les mateixes.

2.6 Espectroscòpia d'infraroig (IR)

Les anàlisis per espectroscòpia d'infraroig s'han realitzat en un espectrofotòmetre Tensor 27 (Bruker) dels Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona. Aquest equip està dotat d'un ATR (*Attenuated Total Reflectance*) Specac Golden Gate d'una sola reflexió amb superfície de diamant. Disposa d'una punta de safir amb la qual es realitza la compactació de la mostra. Gràcies a aquest mòdul, la mesura no requereix cap preparació prèvia de la mostra.

2.7 Espectroscòpia d'ultraviolat i visible (UV-Vis)

L'anàlisi per espectroscòpia d'ultraviolat visible s'ha realitzat en un espectrofotòmetre HP 8453 del Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

2.8 Espectroscòpia de fluorescència

Les mesures d'absorbància es van realitzar en cubetes de quars i en un espectrofotòmetre UV-Vis-NIR Shimadzu UV-3101PC. Les mesures de fluorescència es van

realitzar en un espectrofluorímetre Perkin Elmer LS50 del Departament de Química Analítica de la Universitat Autònoma de Barcelona.

2.9 Ressonància magnètica nuclear (RMN)

Els espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN) de protó i carboni-13 han estat enregistrats a 250 i 62.5 MHz respectivament, en un aparell Bruker AC-250 de la Universitat Autònoma de Barcelona.

2.10 Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS)

Les mesures d'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X s'han dut a terme amb un analitzador semiesfèric SPECS EA10P de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona del CSIC. S'ha utilitzat una radiació no monocromàtica d'Al K α (1486.6 eV) com font d'excitació amb una pressió de base d'aproximadament 10⁻⁹ mbar. Les mostres s'han premsat en forma de pastilles fines de 7 mm de diàmetre per a l'anàlisi.

La tècnica d'XPS permet obtenir informació sobre la composició química de la superfície d'un material fins a una profunditat d'uns 5 nm, així com de l'entorn químic de l'àtom, és a dir, el tipus d'enllaç.

Segons el principi de fotoemissió, quan un àtom absorbeix un fotó aquest guanya una quantitat d'energia igual a $h\nu$. Si l'energia incident és prou alta per superar la funció de treball ϕ , com és el cas de l'XPS, es poden emetre electrons (ionització) de les capes internes de l'àtom. Aquest electró arrancat escapa de l'àtom i el detector en mesura la seva energia cinètica (K) i a partir de l'equació del balanç d'energia que a continuació es mostra es pot calcular l'energia d'enllaç E_b . Aquesta energia és pròpia de cada àtom i es veu afectada per l'entorn químic que l'envolta.

$$h\nu = K + E_b + \phi \quad (2.1)$$

L'objectiu de la utilització d'aquesta tècnica és l'estudi de les mostres funcionalitzades per a poder determinar el tipus d'enllaç de les molècules enllaçades als SWNTs.

2.11 Espectroscòpia de pèrdua energètica dels electrons (EELS)

S'ha utilitzat el microscopi electrònic de transmissió TEM 200 kV amb canó d'emissió de camp JEOL JEM 2010F, amb espectròmetre de pèrdues d'energia (EELS), amb una resolució punt a punt de 1.9 nm i una resolució energètica d'1 eV. Aquest microscopi es troba als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

L'espectroscòpia de pèrdua energètica dels electrons (EELS) és una tècnica complementària al TEM. Analitza en un punt local de la mostra els electrons incidents del feix del microscopi que han sofert col·lisions inelàstiques en travessar la matèria. Les col·lisions inelàstiques són degudes a la interacció electró-electró, impliquen pèrdua d'energia i donen gran informació sobre l'estructura electrònica dels àtoms, dels seus enllaços, resposta dielèctrica, etc ... Aquesta pèrdua d'energia és pròpia de cada àtom, obtenint espectres de la composició química local, que fins i tot es poden quantificar. A més a més, es poden obtenir mapes de distribució d'electrons individualitzats per cada element, per tenir una idea de la localització dels diferents elements en una certa regió de la mostra.

El fet de poder tenir una imatge amb una elevada resolució local, permet analitzar la composició de la mostra en zones de diferent morfologia. Concretament, s'ha analitzat la composició química de les mostres funcionalitzades. Donat que les mostres funcionalitzades són heterogènies, la tècnica EELS aporta informació complementària al XPS des del punt de vista de localitzar on es troba la funcionalització. Dóna informació de forma local, podent analitzar la composició en un sol nanotub i en aquelles zones on tenim aglomeració de material.

Part I

Purificació i caracterització de SWNTs

Capítol 3

Nanotubs de carboni de partida

En aquest capítol es presenta la caracterització dels nanotubs de carboni adquirits comercialment mitjançant les tècniques de Raman, ATG i TEM, que permeten avaluar el grau de puresa de les mostres de partida. La seva caracterització es compara alhora amb la d'uns altres nanotubs produïts de la mateixa manera pel grup de la Prof. M^a Teresa Martínez de l'Institut de Carboquímica del Consell Superior d'Investigacions Científiques (ICb-CSIC) per tal de tenir-lo com a referència.

El material amb el que s'ha fet l'estudi de la purificació són SWNTs comprats a l'empresa americana CarboLex [103]. El principal problema que se'ns va plantejar a l'hora d'adquirir els nanotubs era si, com a producte de partida, eren millors els SWNTs o bé els MWNTs. Enfocant-ho des del punt de vista de la purificació és indiferent optimitzar una purificació de nanotubs monocapa o multicapa, donat que les bases de les purificacions són les mateixes. En canvi, per a futurs estudis de dur a terme reaccions químiques en la superfície dels nanotubs hi havia una diferència important. La creació dels grups carboxílics es dona principalment en els extrems, com està representat a la Figura 3.1, ja que és la part més reactiva del nanotub. Tot i això, si a la superfície del nanotub hi ha defectes estructurals també hi poden aparèixer grups àcids. Funcionalitzar nanotubs multicapa pot implicar que el nombre de grups àcids sigui menor, degut al possible impediment estèric provocat per la petita distància entre capa i capa (3.44 Å). És per això, que es va creure

oportú treballar amb nanotubs monocapa, SWNTs.

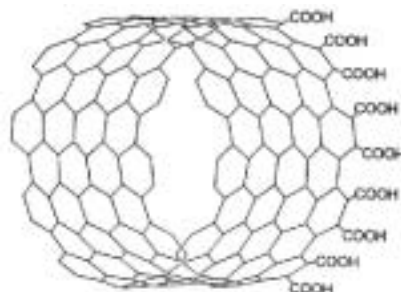


Figura 3.1. Estructura d'un nanotub (10,10) funcionalitzat a l'extrem amb grups carboxílics, SWNT-COOH.

D'entre les cases comercials que venien nanotubs monocapa en el moment d'inici d'aquest treball n'hi havia cinc, sent CarboLex la que venia millor caracteritzat el producte i de la que n'hi havia millors referències a la bibliografia.

El grup de la Prof. M^a Teresa Martínez de l'Institut de Carboquímica (ICb-CSIC) a Saragossa treballa amb nanotubs de carboni. Des de l'inici d'aquesta tesi es va establir una col·laboració amb aquest grup, que des de l'any 2001 produïen SWNTs pel mètode d'arc elèctric utilitzant com a catalitzador Ni i Y en una relació atòmica 4:1. Els SWNTs produïts per CarboLex havien de ser semblants a aquests últims ja que utilitzaven el mateix mètode de síntesi amb els mateixos catalitzadors metàl·lics. Donada aquesta semblança es van caracteritzar els SWNTs impurs produïts a Saragossa i es va observar que el contingut de metalls era inferior i la proporció de formes desordenades de carboni superior als SWNTs de CarboLex. També es van realitzar assaigs de purificació i es va observar que el percentatge de metalls eliminats era superior, així com també l'eliminació de formes desordenades de carboni. Així doncs, degut a aquesta controvèrsia es va decidir investigar el procés de purificació únicament amb les mostres de CarboLex.

3.1 Caracterització dels SWNTs impurs

Els nanotubs amb els quals s'ha desenvolupat aquest treball de purificació són SWNTs AP-Grade (*As prepared*) de CarboLex, és a dir, sense cap tipus de tracta-

ment posterior a la seva síntesi. Tot i la informació aportada per la pròpia empresa comercial, es va fer una exhaustiva caracterització del material. Les especificacions que inicialment es donaven eren:

- SWNT AP-Grade, produïts per arc elèctric.
- Puresa estimada de la mostra: 50-70 % en volum.
- Impureses: Níquel, itri i traces d'altres catalitzadors.
- Descompon en aire a temperatures superiors a 600 °C.
- Insoluble en aigua.
- A partir d'imatges de TEM i Raman, la mitjana del diàmetre dels nanotubs és d'1.4 nm, el diàmetre dels feixos de nanotubs és de 20 nm (correspon a 50 nanotubs aproximadament) i la llargada és de l'ordre de 10 μm .

3.1.1 Anàlisi per Raman

La Figura 3.2 mostra espectres Raman de mostres impures de SWNTs. L'espectre A) correspon a la mostra de SWNTs cedides pel grup de Saragossa i l'espectre B) a la mostra impura de CarboLex. A simple vista es poden distingir les dues senyals corresponents als modes radials de respiració i els modes tangencials dels nanotubs. Una tercera senyal apareix a 1350 cm^{-1} , aquesta sol ser ampla i és característica de les formes desordenades de carboni. Així, a partir de l'observació d'aquests dos espectres es pot concloure que ambdues tenen SWNTs i que en la mostra del grup de Saragossa el contingut de formes desordenades de carboni és superior.

La intensitat dels modes característics dels nanotubs no pot ser considerada com un criteri únic per estimar el contingut de SWNTs, ja que canvia en funció de la zona de la mostra investigada. El que sí és possible és estimar una relació semiquantitativa entre la quantitat de nanotubs i la de formes desordenades de carboni [23] comparant la intensitat de la senyal corresponent a aquests dos pics. Així, aquest és un mètode per al seguiment de la purificació de les formes desordenades de carboni.

Aquesta estratègia s'ha aplicat al llarg de totes les purificacions per a fer un seguiment del grau de puresa respecte les formes desordenades de carboni de la

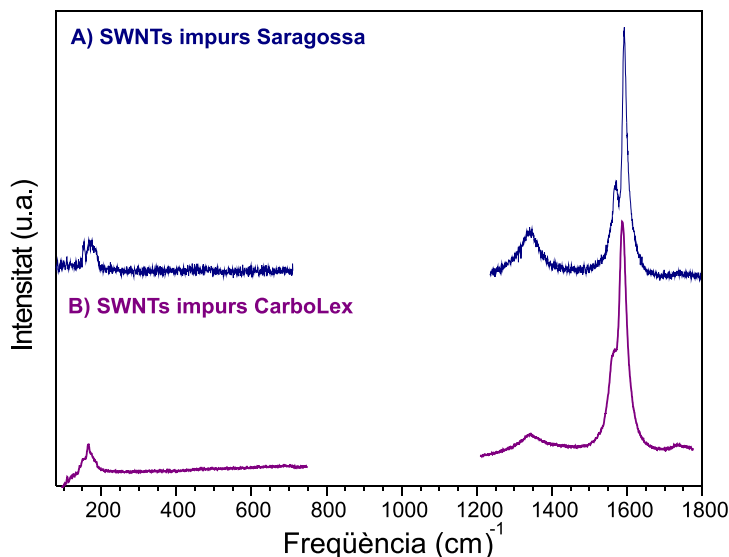


Figura 3.2. Espectres Raman de dues mostres impures de SWNTs: (A) mostra procedent del grup de Saragossa i (B) mostra de CarboLex. La senyal a $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ correspon al mode radial de respiració i la de $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ al mode tangencial dels SWNTs. La banda ampla centrada a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ és deguda a formes desordenades de carboni.

mostra. En lloc del quocient de les intensitats, es calcula el quocient de l'àrea sota els pics ¹. Així doncs, abans es conclouia intuïtivament que el contingut de formes desordenades de carboni de l'espectre A) era superior al de B) i ara el mateix fet es confirma numèricament tal i com es mostra a la Taula 3.1: la relació d'àrees integrada $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$ és de 3.3 en la mostra impura de Saragossa i d'11.6 en la de CarboLex. Així, el contingut de formes desordenades de carboni en la mostra de Saragossa és aproximadament tres vegades i mitja més que en la de CarboLex.

Taula 3.1. Quocient entre l'àrea integrada del mode tangencial dels nanotubs i l'àrea de la senyal de les formes desordenades de carboni per les mostres de SWNTs impures, una cedida pel grup de Saragossa i l'altra procedent de CarboLex.

	SWNT impurs grup Saragossa (A)	SWNT impurs Carbolex (B)
$\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$	3.3	11.6

¹ La integració de l'àrea del pics dels espectres Raman s'ha realitzat amb el programa WinPLOTR.

3.1.2 Anàlisi per ATG

La tècnica de l'ATG ha permès el seguiment de la puresa de la mostra vers els metalls [32] al llarg de totes les purificacions realitzades. Com es mostra a la Figura 3.3 l'anàlisi termogravimètric de la mostra impura de CarboLex indica que a 900 °C hi ha un 40.7 % en pes d'òxids metàl·lics.

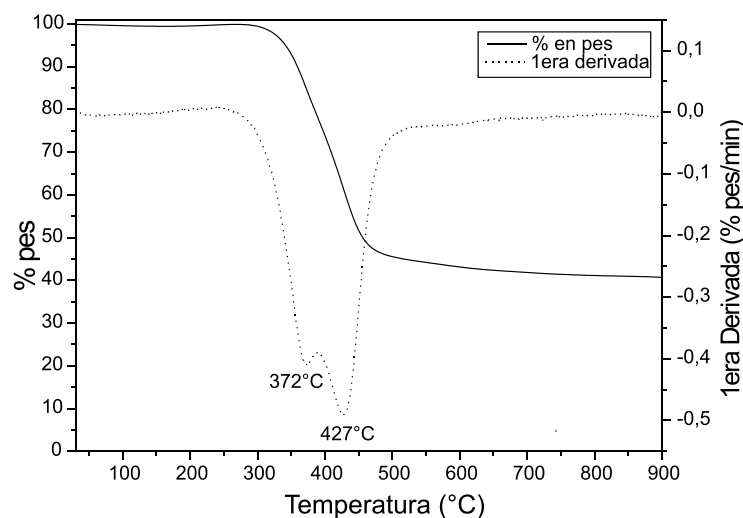


Figura 3.3. ATG de la mostra impura de CarboLex. El percentatge d'òxids metàl·lics a 900 °C és d'un 40.7 % en pes.

D'entre els resultats d'anàlisi d'ATG realitzats a la bibliografia es destaquen: mostres sintetitzades per ablació làser de Dillon *et al.* presenten percentatges d'òxids metàl·lics inferiors al 10 % en pes [32] i nanotubs sintetitzats per arc elèctric pel grup de Martínez *et al.* del 20 % en pes [33]. Comparant aquests valors amb el contingut de metalls de la mostra de Carbolex es va considerar que aquest era massa elevat i es va repetir l'anàlisi, donant aquest de nou un 41.6 % en pes.

Per confirmar aquests resultats es va dur a terme la determinació dels metalls de Ni i Y per la tècnica de plasma d'inducció acoblat (ICP). L'anàlisi per ICP va ser realitzat en un aparell multicanal Perkin Elmer Optima 3200 RL en condicions estàndard en els Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. El resultat de l'ICP i de l'ATG estan resumits a la Taula 3.2. Per poder comparar les dues

tècniques, els resultats de l'ICP que es donen en ppm de Ni i Y es presenten com percentatge del corresponent òxid metàl·lic.

Taula 3.2. Percentatge en pes d'òxids metàl·lics de Ni i Y de la mostra impura de CarboLex determinat per ICP i ATG.

Anàlisi	% pes NiO	% pes Ni ₂ O ₃	% pes Y ₂ O ₃	% pes Y ₂ O ₃ +NiO/Ni ₂ O ₃
ICP	25.6	28.4	4.6	30.2 - 33.0
ATG		-		40.0 - 41.6

Considerant que l'estat d'oxidació del Ni pot ser II o III, en cas de tenir l'òxid NiO el percentatge és d'un 25.6 % en pes, i en cas de tenir Ni₂O₃ és del 28.4 % en pes. L'estat d'oxidació del Y és III, així el % en pes de Y₂O₃ és del 4.6 %. Tenint en compte que no se sap quin és l'estat d'oxidació del Ni, es pot tenir entre un 30.2 i un 33.0 % en pes d'òxids metàl·lics. Amb els ATG s'obté que el percentatge és de ~ 40.7 - 41.6 % en pes. Aquesta notable diferència pot ser deguda a que les mostres analitzades per ATG no estan del tot oxidades a 900 °C, podent disminuir més el pes si s'augmentés la temperatura de l'anàlisi.

Per intentar confirmar aquest fet i donat que no era possible arribar a aquesta temperatura amb l'equip amb el qual es feien les mesures, es va enregistrar l'ATG fins a 1300 °C a l'equip del Institut de Carboquímica amb les següents condicions de treball: flux d'aire 100 mL/min i rampa d'escalfament 3 °C/min. El percentatge d'òxids metàl·lics a 1300 °C és d'un 43.9 % en pes, veure la Figura 3.4. Aquest fet va permetre confirmar que els resultats inicials d'ATG eren correctes i fiables, tot i que no haurien d'estar en desacord amb els resultats de l'ICP.

Així, les mostres SWNTs de CarboLex tenen un alt contingut de Ni i Y, i es pot estimar la puresa respecte el contingut en metalls del 59 % en pes.

De les anàlisis d'ATG en atmosfera d'aire també s'ha de destacar que la combustió s'inicia a 300 °C i a 500 °C l'oxidació de la matèria ha finalitzat, veure la Figura 3.3. S'observen dues T_d calculades a partir de la primera derivada. Aquestes corresponen al punt d'inflexió de la corba de l'ATG [32]: $T_{d1} = 372$ °C i $T_{d2} = 427$ °C. S'ha de tenir en compte que en aquest rang de temperatures estan passant dos processos paral·lels: un d'ells és la formació dels òxids metàl·lics, cosa que implica

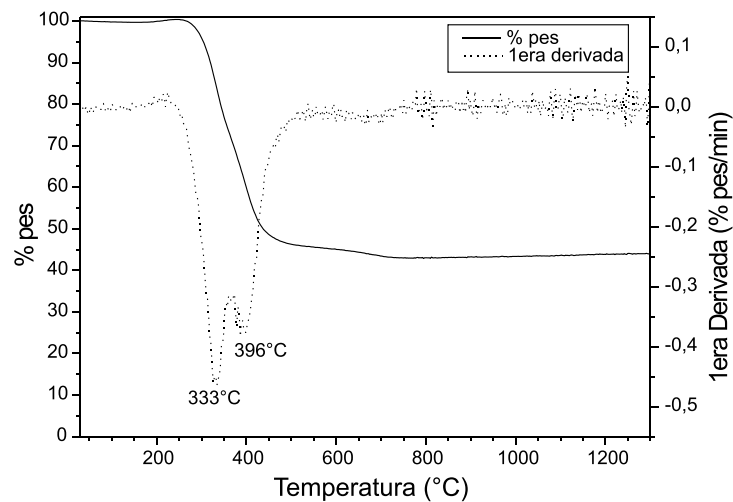


Figura 3.4. ATG fins a 1300 °C de la mostra impura de CarboLex, flux d'aire 100 mL/min i rampa d'escalfament 3 °C/min. El percentatge d'òxids metàl·lics a 1300 °C és d'un 43.9 % en pes.

guany de pes, i l'altre és la descomposició en forma de CO o CO₂ de les diferents formes de carboni per oxidació en aire.

A la literatura s'han determinat experimentalment diferents temperatures de descomposició de diferents formes de carboni per ATG en aire, rampa d'1 °C/min i flux de 100 cm³/min, [34, 104]: grafit 645 °C, ful·lerè (C₆₀) 420 °C, carbó actiu 600 °C, negre de carbó 625 °C i carboni amorf 350 °C. Aquestes valors estan en el rang de temperatures de descomposició dels SWNTs de CarboLex. S'ha de tenir en compte que aquests materials no estan en les mateixes condicions que les mostres impures de nanotubs, ja que són mostres pures que no contenen metalls i no estan en forma de nanopartícula. El fet de tenir mides de partícula més petites i metalls que actuen com catalitzadors de l'oxidació, implica una disminució de les temperatures de descomposició. Així, és possible que en mostres de SWNTs varies formes de carboni es degradin en un mateix rang de temperatures (entre 300 i 400 °C), fent indistingibles totes les degradacions que hi poden tenir lloc. Així es pot assignar la primera T_d a la descomposició de les formes desordenades de carboni, i la segona a la degradació dels SWNTs.

No s'ha determinat encara una única temperatura de descomposició de SWNTs

produïts per arc elèctric. Dillon *et al.* troben que els nanotubs produïts per ells mateixos són estables a l'oxidació en aire fins a 650 °C [32], Pang *et al.* fins a 695 °C [104], Shi *et al.* fins a 430 °C [34] i el grup de Martínez *et al.* fins a 425 °C.

3.1.3 Microscòpia electrònica de transmissió

Una típica imatge d'una mostra impura de SWNTs és la Figura 3.5, fotos corresponents a la mostra de CarboLex. Es pot observar la coexistència de SWNTs a), agrupats en forma de feixos de nanotubs de com a màxim uns 30 nm; nanopartícules dels diferents metalls que normalment es presenten en forma circular i amb més contrast b); i agregats de formes desordenades de carboni en general c) [42].

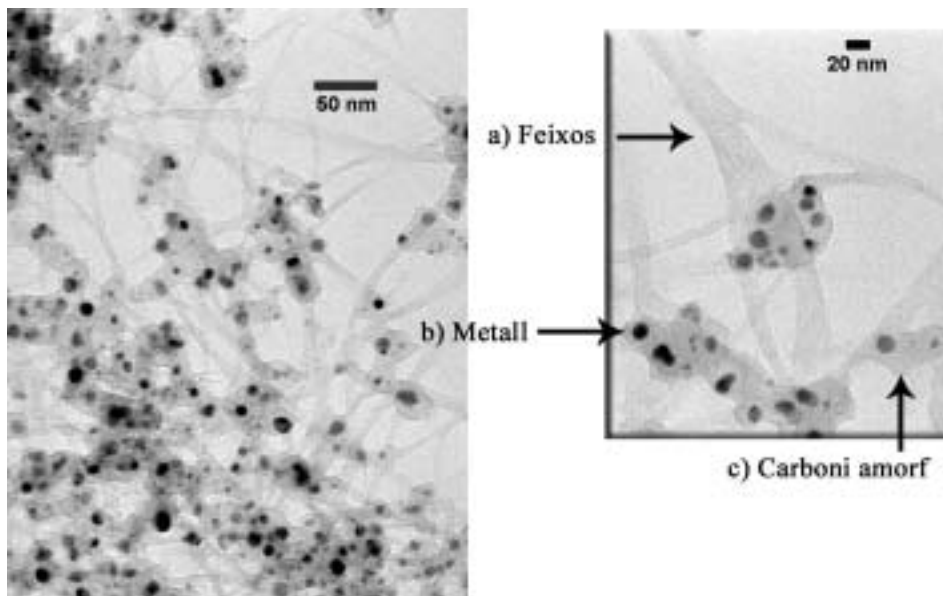


Figura 3.5. Imatges de TEM de la mostra impura de SWNT de CarboLex. Es distingeix la presència a) de nanotubs agrupats en feixos, b) nanopartícules metàl·liques i c) formes desordenades de carboni.

Com es pot veure a la Figura 3.6, les partícules metàl·liques no es troben aïllades, sinó encapsulades en capes de grafit o de carboni. A vegades també es poden arribar a veure les seccions transversals dels feixos de SWNTs, part encerclada. El que s'observa és una part més enfosquida però que no correspon a partícules metàl·liques, sinó a zones en les que la corrent d'electrons del microscopi troba més densitat

d'àtoms de carboni, és a dir, el feix de SWNTs es doblega en direcció paral·lela a la corrent d'electrons [105]. La imatge dreta és un detall d'un feix de SWNTs.

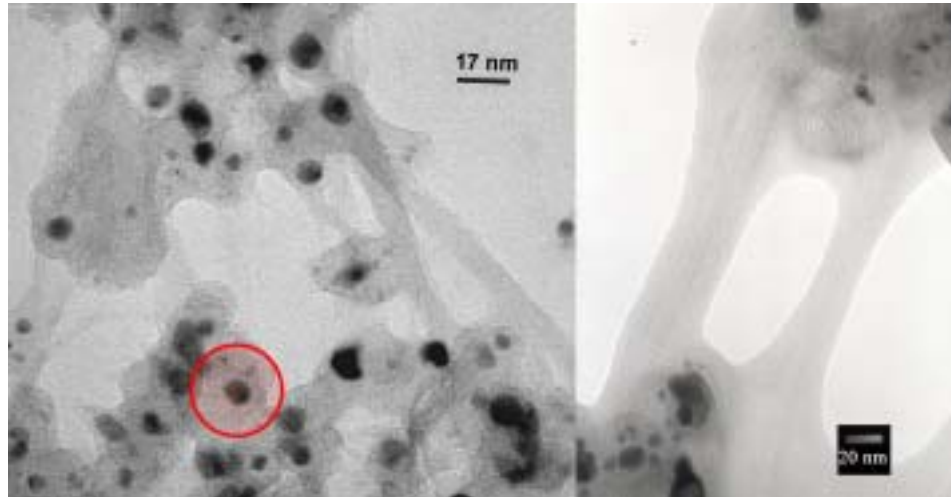


Figura 3.6. Imatges de TEM de la mostra impura de SWNT de CarboLex. A la imatge esquerra i encerclat es pot veure el detall de la secció transversal d'un feix de nanotubs. La imatge dreta és un detall d'un feix de SWNTs.

Capítol 4

Tractament àcid

La purificació àcida té com a objectiu l'eliminació dels metalls Ni i Y presents a la mostra impura de CarboLex. El que es pretén en aquest capítol és veure quins són els factors que afecten aquesta eliminació, com l'afecten i trobar les condicions òptimes de la purificació àcida dels SWNTs.

4.1 Determinació dels paràmetres que intervenen en una purificació àcida

Inicialment es va provar de reproduir alguna de les purificacions descrites a la bibliografia i es van observar grans diferències entre els resultats de les nostres caracteritzacions i les publicades. Això era degut a que els nanotubs de carboni amb els quals es realitzaven les purificacions eren d'òrgens diferents, és a dir, provinents de diferents produccions.

Un cop observades les variables que influïen en una purificació àcida, es va procedir a dur a terme un estudi comparatiu de diferents purificacions on es variaven aquests paràmetres. L'ATG va ser clau per a aquesta part del tractament ja que indicava la quantitat de metalls restants.

4.1.1 Purificació àcida segons Liu *et al.*

Liu *et al.* [29] descriuen un mètode de purificació aplicable a nanotubs de diferent grau de puresa amb rendiments entorn del 10-20 % en pes. Consta de dues parts ben diferenciades: la primera part, com es pot veure a l'esquema de la Figura 4.1, és la purificació pròpiament dita i es basa en una oxidació en fase líquida; la segona part té com objectiu obrir els extrems dels nanotubs i tallar-los i s'aplica per fer el mètode més efectiu i eficient.

Descripció experimental

PART 1: Es purifiquen 100 mg de SWNTs amb un reflux de 45 hores en 14 mL d'àcid nítric de concentració 2.6 M. Successives centrifugacions de 2 hores, realitzades en tubs de polipropilè i a 2500 g, permeten separar el sòlid de la solució àcida. Els SWNTs sòlids s'afegeixen a una solució de tensioactiu al 0.2 % en volum, concretament Triton X-100 (Aldrich), i s'ajusta a pH = 10 amb sosa per a tenir una solució tampó. La filtració es fa en membranes de policarbonat de 0.2 μm de mida de porus (Millipore, tipus Isopore VCTP). Els SWNTs s'obtenen com *buckypaper*. Totes les caracteritzacions explicades es realitzaran en aquests *buckypapers*.

En els cicles de centrifugacions/decantacions s'observa com la solubilitat dels nanotubs augmenta, fent una tercera centrifugació innecessària ja que no s'aconsegueix separar el sòlid. Això es pot explicar degut a la presència dels grups carboxílics àcids que funcionalitzen els nanotubs de carboni. A pH = 1 al qual té lloc la purificació àcida, aquests grups funcionals estan completament protonats i a mesura que s'afegeix aigua desionitzada augmenta el pH, adquirint aquesta càrrega negativa degut a la desprotonació del grup àcid. Això provoca una repulsió que fa augmentar la solubilitat, arribant a ser aquesta moderada en solucions bàsiques.

PART 2: Es posen 10 mg dels SWNTs purificats a l'ultrasons (Branson 2510, 42 kHz) durant 24 hores a 35 - 40 °C en una solució de 40 mL de H₂SO₄/HNO₃ 3:1. S'afegeixen 200 mL d'aigua destil·lada i es filtra en membranes de policarbonat de 0.1 μm de mida de porus (Millipore, tipus Isopore GTTP). Finalment es renta amb NaOH 10 mM.

L'ús dels ultrasons en presència d'un medi àcid fa que s'ataquin els possibles

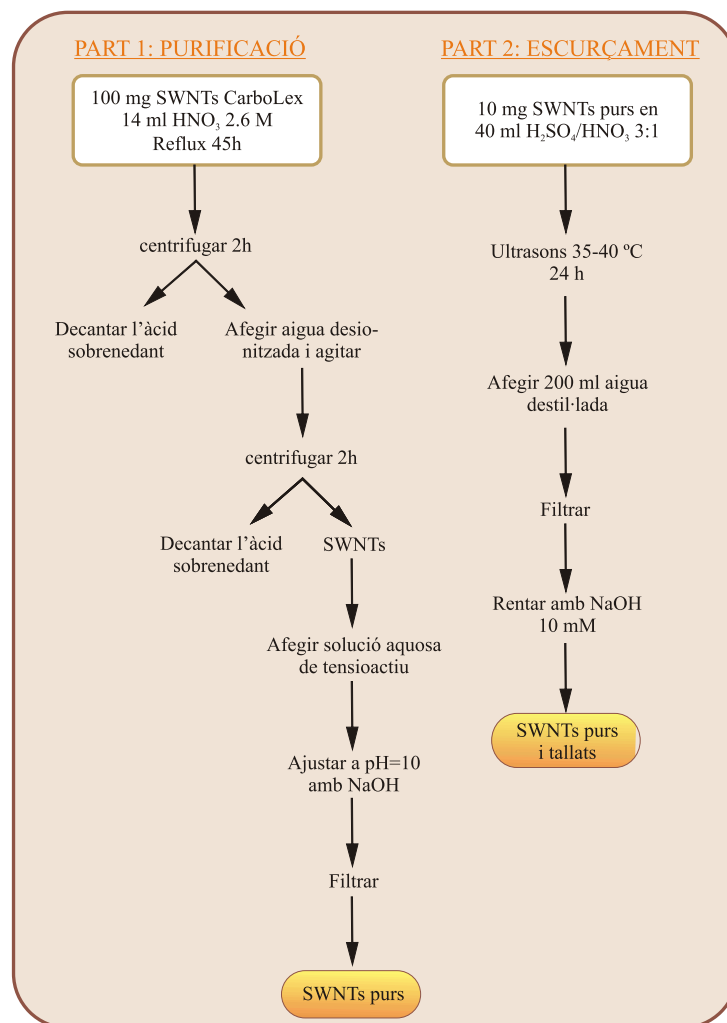


Figura 4.1. Esquema de la primera i segona part de la purificació descrita per Liu *et al.* que permet obtenir els nanotubs purificats i escurçats.

defectes estructurals de la superfície dels nanotubs, permetent que es tallin i al mateix temps se separin els nanotubs agregats en els feixos de nanotubs. Així, d'aquesta manera s'aconsegueixen eliminar en part els defectes estructurals dels nanotubs i en una mateixa mostra augmentar el nombre de punts reactius.

Caracterització

Un cop realitzada la purificació a les mostres impures procedents de CarboLex, es va obtenir un rendiment del 26 % en pes de la primera part de la purificació i un 1 % en pes de la segona. La caracterització per SEM¹, Figura 4.2, de les mostres va deixar veure com era l'evolució de la purificació. El primer pas del tractament és efectiu ja que s'observa un augment en el nombre de nanotubs, imatge (B), i en canvi la segona part els destrueix, observar la imatge (C) on el material està completament amorfitzat. Possiblement la destrucció dels nanotubs és deguda a dos factors: el principal és l'ús dels ultrasons ja que com ja s'ha comentat a l'apartat 1.6.4 de la introducció, llargues exposicions poden arribar a destruir els nanotubs. L'altre factor és que una solució de 3:1 de nítric i sulfúric concentrat és massa agressiva per aquesta oxidació.

L'anàlisi de la mostra per Raman va confirmar que el segon pas de la purificació havia convertit tota la mostra en carboni amorf, Figura 4.3 (B). Es pot veure que no hi ha la senyal del mode radial de respiració dels SWNTs, cosa que indica que no hi ha nanotubs monocapa. En canvi, el primer pas de la purificació sí que és efectiu, espectre (A), encara que la quantitat de formes desordenades de carboni en aquesta mostra és superior a la impura. Quantitativament la relació d'àrees $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$ pels nanotubs purs és de 5.2 i pels nanotubs purs i tallats és de 0.9. És a dir, la proporció de nanotubs disminueix respecte altres formes de carboni en la mostra de SWNTs purificats, i quan es tallen el contingut en formes desordenades de carboni és major que el de nanotubs.

¹ Es van caracteritzar les mostres purificades amb SEM, però degut a l'obtenció dels nanotubs en forma de *buckypapers* s'observava només una superfície llisa, la qual cosa no permetia obtenir-ne cap informació. És per aquesta raó que només s'ha treballat amb el TEM per a fer el seguiment de les purificacions.

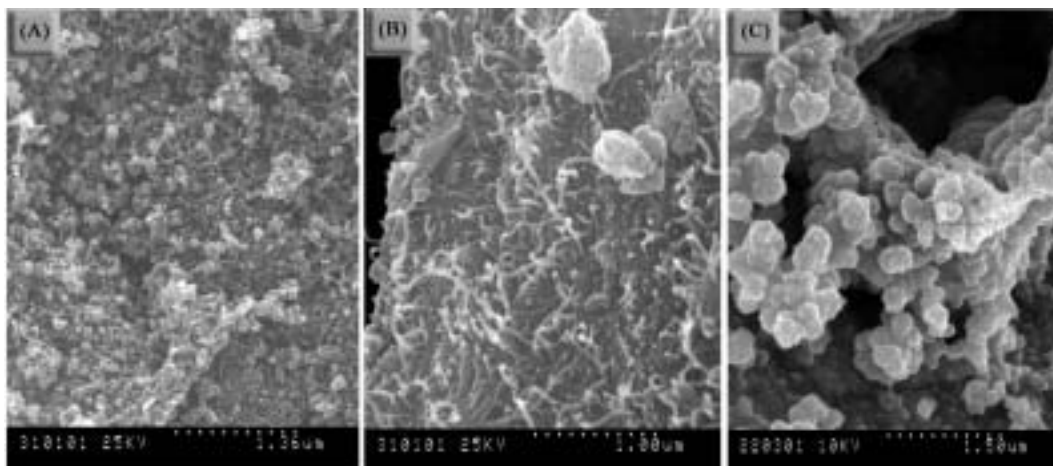


Figura 4.2. Seguiment de l'evolució per SEM de les mostres purificades segons Liu *et al.* (A) Imatge dels nanotubs impurs de CarboLex. (B) Imatge de SWNTs purs en la primera part de la purificació. (C) Imatge de la mostra un cop aplicada la segona part de la purificació.

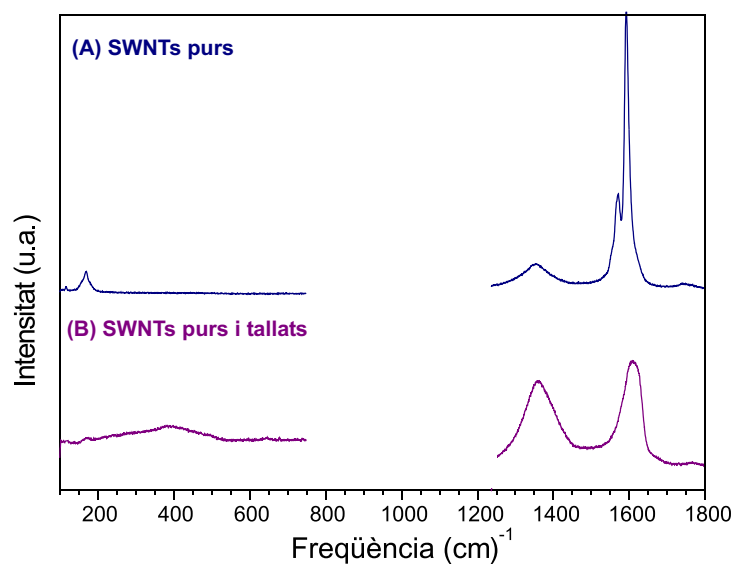


Figura 4.3. Espectres Raman dels nanotubs purificats pel mètode de Liu *et al.*. (A) SWNTs purs i (B) SWNTs purs i tallats on no hi ha nanotubs monocapa. Espectres registrats a 12 W/mm².

L'anàlisi d'ATG en atmosfera d'aire indica que a 900 °C hi ha un 19.2 % en pes d'òxids metàl·lics, veure Figura 4.4. Així, s'ha eliminat gran part del metalls presents a la mostra tot i que el percentatge encara és molt elevat.

Aquesta mostra presenta una pèrdua en pes del 2.8 % en pes fins a 100 °C. Aquesta temperatura fa pensar en una pèrdua en pes d'aigua, per aquest motiu s'ha corregit el % en pes a 100 °C per a poder-lo fer comparable amb el de la mostra impura. El material inicia la combustió a una temperatura de 252 °C i finalitza a 491 °C. Es pot veure una única $T_d = 382$ °C que correspon a la temperatura a la que descomponen els nanotubs. És de remarcar que aquesta mostra només presenta una única temperatura de descomposició.

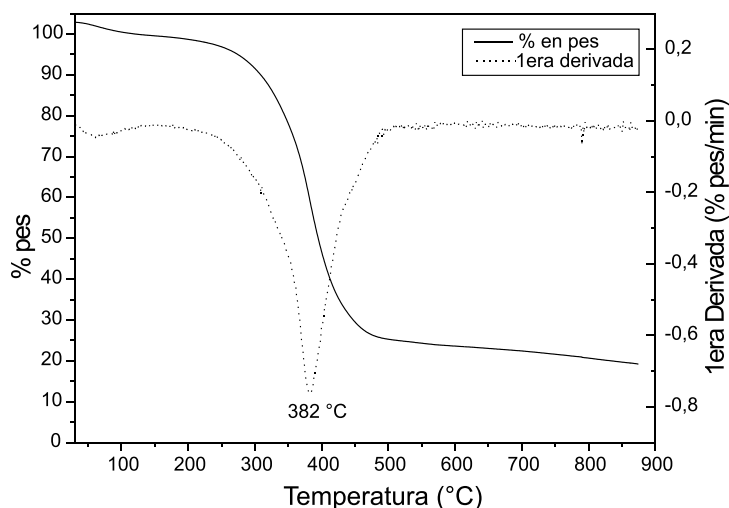


Figura 4.4. ATG dels SWNTs purs segons el mètode de purificació de Liu *et al.* El percentatge d'òxids metàl·lics a 900 °C és d'un 19.2 % en pes i la $T_d = 382$ °C.

Un cop caracteritzada la mostra purificada es pot concloure que l'efecte d'aquesta purificació sobre els nanotubs de carboni de CarboLex té grans diferències respecte el descrit a la bibliografia. La principal diferència es dona en la segona part del mètode de purificació, ja que aquesta part no és aplicable a les mostres de CarboLex degut a que és una oxidació massa agressiva que danya els nanotubs fins al punt de convertir-los en carboni amorf.

També s'ha de destacar que experimentalment l'ús d'un agent tensioactiu ajuda a mantenir el material en suspensió homogènia durant llargs períodes de temps, però a la vegada dificulta molt la caracterització per microscòpia electrònica. El tensioactiu envolta els nanotubs formant micelles, impeding l'observació dels nanotubs de carboni pel microscopi. A més a més, també dificulta la filtració fins al punt que s'arribaven a obturar els porus de les membranes, obligant a canviar-les constantment.

Com s'ha dit anteriorment l'efecte de l'ús prolongat dels ultrasons danya l'estructura dels nanotubs, encara que el seu ús és necessari per a la disgregació i suspensió del material.

4.1.2 Purificació àcida segons Dillon *et al.*

Es va creure oportú provar una altra purificació donada la poca reproductibilitat del mètode de Liu *et al.*. Dillon *et al.* descriuen un mètode [32] que consta de dos parts diferenciades. Una primera part es basa en l'eliminació dels metalls mitjançant la purificació àcida, i l'altra part es basa en tractaments tèrmics per a l'eliminació de la matriu carbonosa. Així doncs, aquí només es descriu la part relacionada amb el tractament àcid que està esquematitzada a la Figura 4.5.

Descripció experimental

Es reflueix a 120 °C durant 16 hores 80 mg de nanotubs impurs en 60 mL d'àcid HNO₃ 3 M. Posteriorment es filtra en membranes de 0.2 μm de polipropilè, es renta amb aigua destil·lada i s'asseca. Aquí els nanotubs també s'obtenen com *buckypaper*.

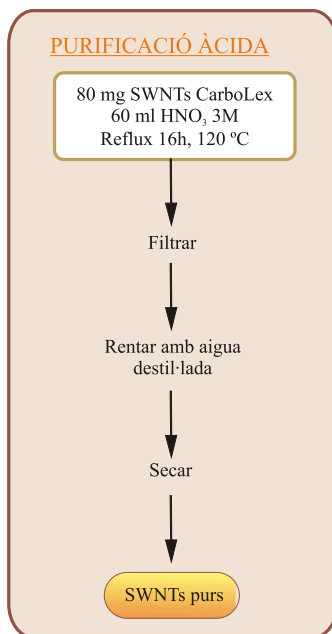


Figura 4.5. Esquema de la purificació descrita per Dillon *et al.* per obtenir els nanotubs purificats.

Caracterització

Un cop realitzada la purificació amb els nanotubs de CarboLex el rendiment en pes de la reacció va ser d'un 46 % en pes.

En el Raman de la mostra purificada, Figura 4.6, la banda present del mode radial de respiració indica que en aquest cas sí que hi ha SWNTs, però la proporció de formes desordenades de carboni és força elevada. Així doncs, aquest tractament ha generat carboni amorf respecte la mostra impura de partida. Quantitativament la relació d'àrees trobada és 1.5.

La imatge de SEM, Figura 4.7 (B), mostra una proporció significativament més elevada de nanotubs respecte el material impur (A). Les imatges de TEM no semblen haver disminuït el carboni amorf, però sí que mostren una clara disminució de la presència de metalls.

L'anàlisi d'ATG en atmosfera d'aire indica que el contingut d'òxids metàl·lics a 900 °C és d'un 8.1 % en pes, Figura 4.8, i la T_d és de 506 °C. El procés de combustió

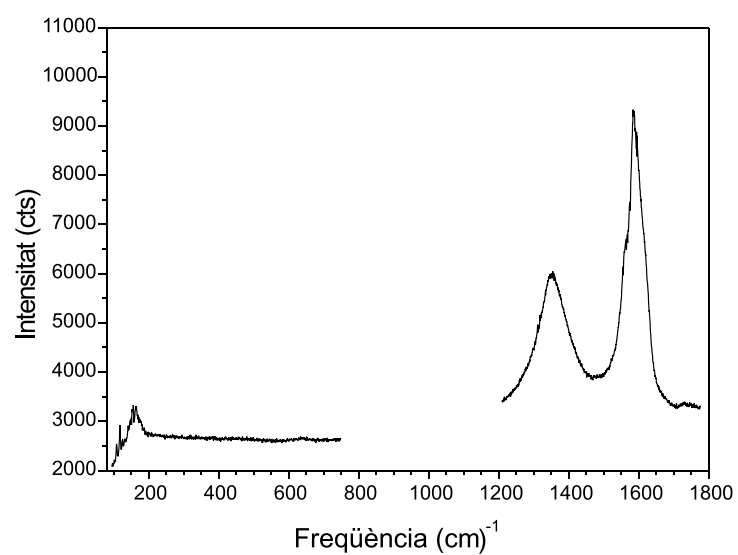


Figura 4.6. Espectre Raman dels nanotubs de CarboLex purificats pel mètode de Dillon *et al.*. El valor de la relació d'àrees és d'1.5.

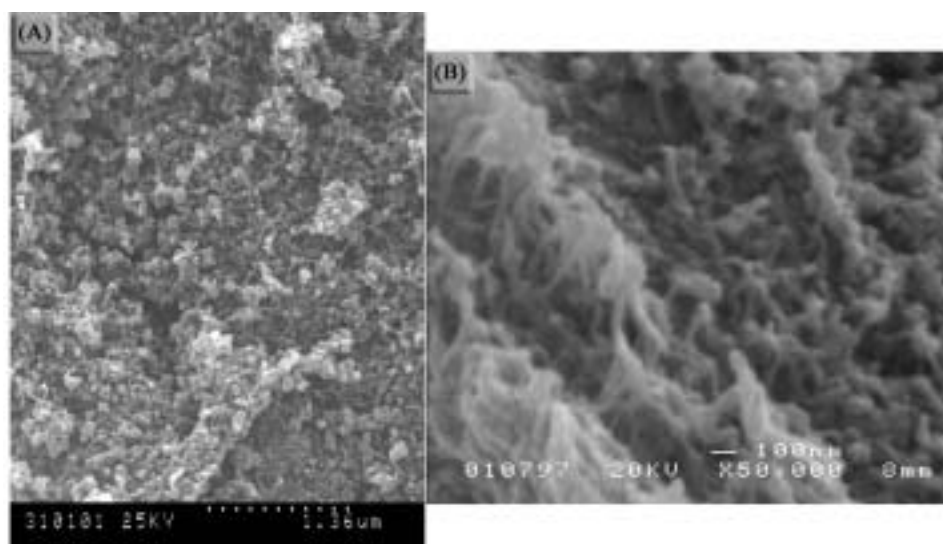


Figura 4.7. (A) Imatge de SEM de la mostra impura de CarboLex. (B) Mostra purificada segons el mètode de Dillon *et al.* on s'observa una elevada proporció de nanotubs.

dels nanotubs s'inicia a 400 °C i finalitza a 606 °C, tot i que s'observa una pèrdua en pes progressiva des dels 228 - 400 °C que pot ser deguda a l'oxidació de formes carbonoses diferents als nanotubs. S'ha de destacar que Dillon *et al.* obtenen un material pur amb un 0.4 % en pes de metalls a 850 °C, el més baix publicat per a una purificació àcida (però s'ha de tenir en compte que el material de partida conté un 8 % en pes de metalls oxidats).

Aquest mostra també presenta un 3.6 % de pèrdua en pes fins a 100 °C, així sembla ser que les mostres de nanotubs de carboni són higroscòpiques. Aquest fenomen que no s'observa per les mostres impures, però que sí s'ha descrit a l'article de Dillon *et al.*, pot ser degut a la formació de grups àcids: carboxílics, aldehids o cetones. Aquests grups es formen bàsicament a causa de l'oxidació del l'àcid nítric, tant en la superfície dels nanotubs com en la matriu carbonosa. També pot ser degut a l'eliminació d'aigua absorbida en els nanotubs durant el procés de purificació, o bé també de la humitat de l'ambient. Així doncs, les corbes d'ATG es normalitzaran a 100 % en pes als 100 °C, per donar el valor de percentatge dels metalls de la mostra deshidratada.

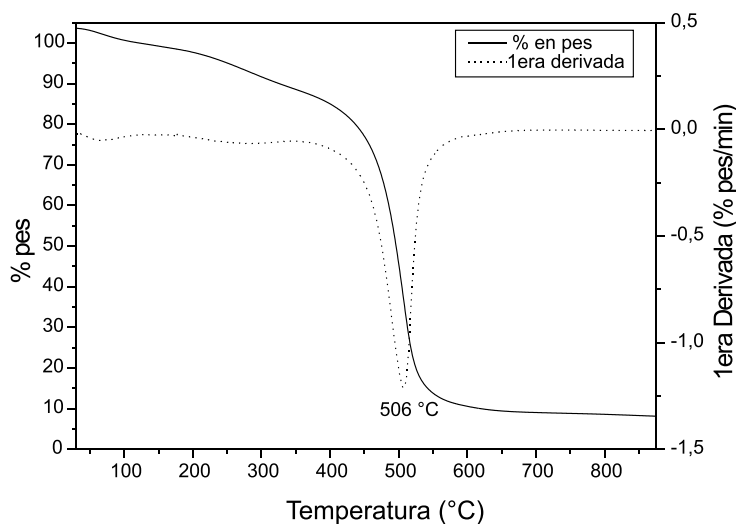


Figura 4.8. ATG dels nanotubs de CarboLex purificats segons el mètode de Dillon *et al.* El percentatge d'òxids metàl·lics a 900 °C és d'un 8.1 % en pes i la $T_d = 506$ °C.

4.1.3 Comparació purificacions de Liu *et al.* i Dillon *et al.*

Comparant les dues purificacions i només tenint en compte la primera part de la purificació de Liu *et al.* es constata que els resultats d'ambdues són molt diferents. A la Taula 4.1 es mostren els resultats de les anàlisis de Raman i ATG, i aquelles variables que poden afectar de manera important en una purificació àcida de nanotubs. Aquests paràmetres són: les hores de reflux, la concentració de l'àcid emprat i per últim, la proporció de material impur per volum d'àcid. Es pot definir aquest últim factor com una concentració de la purificació de $\text{mg}_{NT}/\text{mL}_{HNO_3}$.

Taula 4.1. Resultats de les anàlisis d'ATG i Raman per les mostres impures de CarboLex, les mostres purificades segons Liu *et al.* i Dillon *et al.*. Paràmetres experimentals remarcables d'una purificació àcida de SWNTs.

	SWNT impurs	Liu <i>et al.</i>	Dillon <i>et al.</i>
ATG (% pes a 900 °C)	40.7	19.2	8.1
Raman ($\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$)	11.6	0.9	1.5
Hores reflux	—	45	16
Concentració (M) HNO_3	—	2.6	3
mg NT	—	100	80
mL HNO_3	—	14	60
$\text{mg}_{NT}/\text{mL}_{HNO_3}$	—	7.14	1.33

Si s'observen els resultats de l'ATG indicats a la Taula 4.1, la puresa respecte els metalls de la primera purificació és del 80.8 % en pes i de la segona gairebé el 91.9 % en pes. Així, els dos tractaments àcids eliminen exitosament part de la fracció metàl·lica.

La purificació de 16 hores elimina gairebé el doble de metalls que la de 45 hores, però tenint en compte que són menys hores de reflux el més lògic seria pensar que l'eliminació ha de ser inferior. La concentració de l'àcid en ambdós casos és molt semblant com per ésser un factor que pugui donar una variació tant important en l'eliminació de metalls. L'altre variable que pot influir és la concentració $\text{mg}_{NT}/\text{mL}_{HNO_3}$: per la $C=1.33$ s'obté un 8.1 % en pes d'òxids metàl·lics, i per la $C = 7.14$ un 19.2 %. Així doncs, sembla que l'eliminació depèn en gran mesura de la proporció de nanotubs que es tracti en un cert volum d'àcid.

La relació d'àrees extreta del Raman de la primera purificació és 0.9 i de la segona és 1.5. En els dos casos s'ha generat carboni amorf respecte la mostra impura. Això es pot explicar ja que l'acció de l'àcid genera carboni amorf a partir de l'oxidació dels nanotubs, però no s'ha d'oblidar que a la vegada segur que part de les formes desordenades de carboni inicials també s'eliminen [48].

Donat que l'objectiu d'aquesta part del treball és investigar què passa durant una purificació, es tracta de fer un estudi comparatiu de purificacions en que es variïn els factors que més afecten a la purificació. En aquest cas s'ha decidit estudiar com afecten els següents paràmetres: hores de reflux i concentració de la solució.

Evidentment el tipus d'àcid emprat en la purificació també fa variar el grau de puresa obtingut per unes mateixes condicions de reacció aplicades, però se centrarà l'estudi amb el tractament amb l'àcid nítric i amb una única molaritat d'aquest. Estudis de purificació on s'ha emprat tant l'àcid nítric com el clorhídric demostren que en les mateixes condicions s'eliminen més metalls amb l'àcid nítric [33].

4.2 Optimització de la purificació de SWNTs

Per tal d'optimitzar la part del tractament àcid de la purificació es planteja un pla de treball on es tingui en compte, com s'ha dit abans, les hores i la concentració emprada en la solució. Així, l'estratègia de treball és provar tres temps de reflux: 16, 24 i 45 hores; i per cada temps fer dues purificacions a dues concentracions diferents: 1.33 i 1.00 $\text{mg}_{NT}/\text{mL}_{HNO_3}$, fent un total de dotze tipus de purificacions. Totes les purificacions es van fer experimentalment de la mateixa manera, seguint l'esquema que es mostra a la Figura 4.9. Pel reflux de $C = 1.00 \text{ mg}_{NT}/\text{mL}_{HNO_3}$ es van emprar 100 mg en 100 mL, i per la $C = 1.33$ 80 mg en 100 mL. Un cop finalitzat el reflux es deixa refredar i es centrifuga la mescla en tubs de polipropilè a 3500 g. Una primera centrifugació de 30 minuts, decantació del sobrenedant àcid (pH=1 i de color ataronjat) i substitució per aigua destil·lada, seguit de dos cicles iguals i successius de 2 hores cadascun. La filtració es fa en membranes de policarbonat de 0.2 μm de mida de porus (Millipore, tipus Isopore VCTP). Per últim, es renta la mostra amb aigua destil·lada i es deixa assecar. Totes les caracteritzacions realitzades s'han fet de la mostra en *buckypaper*.

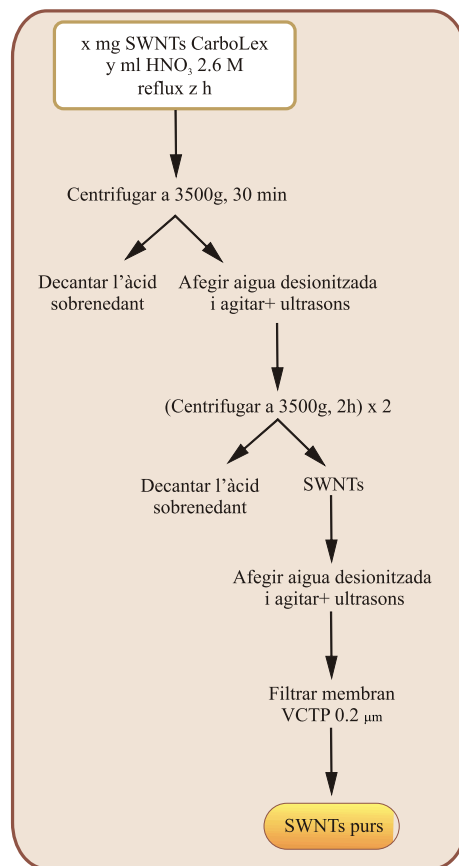


Figura 4.9. Esquema de l'optimització de la purificació àcida realitzada a les mostres de CarboLex.

4.3 Resultats tractament àcid

A continuació es presenta la Taula 4.2 amb els resultats de les caracteritzacions realitzades a les diferents purificacions. De la caracterització per Raman s'indica la relació $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$, de l'ATG el percentatge en pes a 900 °C d'òxids metàl·lics i la temperatura de descomposició dels SWNTs, i per últim el rendiment de la purificació. El rendiment en pes indicat és el de la mostra seca.

Els rendiments obtinguts de les diferents purificacions realitzades indiquen un augment de pèrdua de pes a l'augmentar les hores de reflux, no havent-hi diferències significatives entre les dues concentracions emprades. Per a facilitar extreure la informació de cada purificació també s'ha inclòs la mitjana dels valors anteriors.

Taula 4.2. Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents tractaments àcids realitzats a la mostra de Carbol'ex.

Purificació	Condicions experimentals		Raman		ATG		Rendiment (% pes)
	Hores reflux	mg _{NT} /mL _{HNO₃}	Area _{NT} /Area _{C_{desor.}}	% pes a 900 °C	T _d (°C)		
SWNTs impurs	—	—	11.6	40.7	372/427	—	
1	45	1.33	2.3	7.5	526	27	
2			2.9			459	34
3			4.8	492	44		
4	24	1.00	2.8	3.3	428	30	
5			3.8				442
6			3.5	417	39		
7	16	1.00	4.1	3.4	482	43	
8			7.4				487
9			1.5	506	46		
10	16	1.33	3.6	8.3	453	45	
11			4.8				490
12			1.00	429	48		

4.3.1 Anàlisi per ATG

L'evolució del contingut en metalls de les mostres purificades va ser seguit per ATG en atmosfera d'aire, veure la Figura 4.10 de cadascuna de les purificacions realitzades. Hi ha pèrdua de pes fins a 100 °C i després hi ha una estabilització fins a l'inici de l'oxidació de les formes carbonoses, això confirma el fet que les mostres de nanotubs de carboni són higroscòpiques.

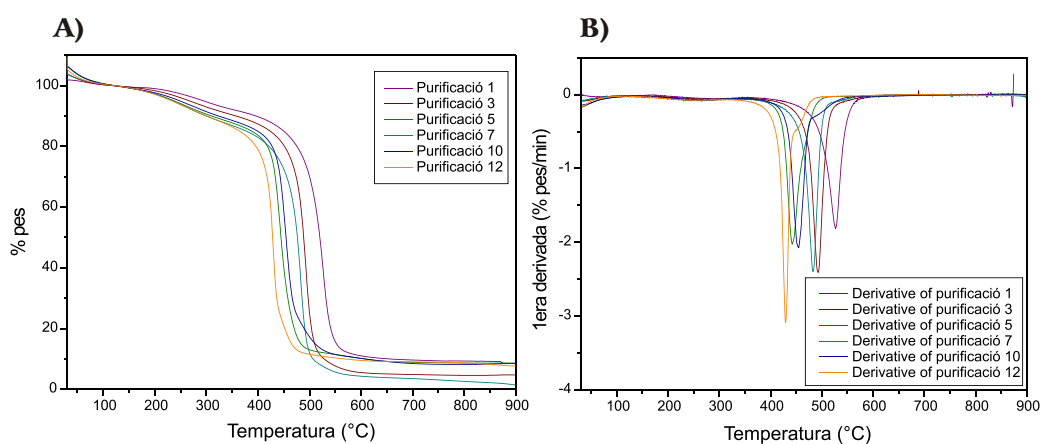


Figura 4.10. (A) ATG en aire de les mostres purificades de CarboLex. (B) Primeres derivades corresponents als ATG.

Respecte a les temperatures de descomposició que s'han pogut determinar dels SWNTs es poden observar dues coses.

La primera d'elles és que en comparació amb la mostra impura, les mostres pures només tenen una sola temperatura de descomposició. Això indica que l'oxidació provoca que s'eliminin les formes carbonoses que descomponen a temperatures inferiors a les quals se'ls assignava la T_{d1} , però això no vol dir que no es tinguin formes desordenades de carboni. Tant el TEM com el Raman confirmen com no s'han eliminat definitivament les formes desordenades de carboni, sinó que fins i tot la seva quantitat n'és superior. Però el que sí que es pot veure és que les formes carbonoses que hi ha s'han tornat més resistents a l'oxidació, és a dir, que tenen unes T_d en el mateix rang que les temperatures de combustió dels nanotubs.

La segona és que de la T_d mitjana de totes les purificacions realitzades ha aug-

mentat sensiblement respecte la mostra impura: la T_d mitjana és de 467 °C i la de la mostra impura és 427 °C. Aquest fet pot ser degut a diferents factors ja que la T_d depèn dels defectes estructurals, dels metalls i de les formes desordenades de carboni: com més defectes estructurals, com més impureses carbonoses hi hagi i com més contingut en metalls es tingui abans s'oxidaran els nanotubs. La presència de **defectes estructurals** fa que els nanotubs s'escurcin perquè l'oxidació àcida ataca les zones on els nanotubs tenen defectes ja que aquests són punts més reactius. Així els nanotubs purificats són més perfectes estructuralment parlant [26] i més resistents a l'oxidació, és a dir, afavoreixen l'augment de la T_d . Els **metalls** actuen de catalitzadors de l'oxidació en aire, per això, l'eliminació de metalls durant la purificació afavoreix l'augment de la T_d de la mostra pura. Però a la vegada se sap que el contingut de **formes desordenades de carboni** ha augmentat durant la purificació i com aquestes són menys estables a l'oxidació que els nanotubs descomponen a temperatures més baixes, és a dir, afavoreixen la disminució de la T_d . Així doncs, com experimentalment s'observa que la T_d augmenta podem concloure que l'eliminació de metalls i de defectes estructurals són els paràmetres amb més pes dins la purificació àcida perquè són els factors que afavoreixen l'augment de la T_d .

Dels valors del percentatge en pes d'òxids metàl·lics de la Taula 4.2 es destaquen dues coses.

La primera és que l'eliminació de metalls de la purificació amb $C=1.00$ és sempre superior a la de $C=1.33$, veure la Figura 4.11. Sembla ser que un major volum d'àcid per una mateixa quantitat de material permet eliminar més metalls. La $C=1.00$ dóna percentatges d'òxids metàl·lics entre un 6-10 % inferiors que la $C=1.33$.

La segona és que el percentatge va disminuint a mesura que augmenten les hores de reflux, però per temps de reacció més enllà de 24 hores el tractament només permet eliminar un 0.1 % en pes més per la $C=1.00$ i un 0.3 % en pes per la $C=1.33$. Així, l'augment d'hores de reflux permet augmentar la puresa, però més enllà de 24 hores de reflux l'eliminació de metalls és pràcticament inexistent. Això indica que hi ha un petita fracció de contingut metàl·lic que és difícil d'eliminar [33, 106].

D'acord amb aquests resultats es pot concloure que la purificació òptima per a l'eliminació de metalls és **$C=1.00$ i 24 hores** de reacció.

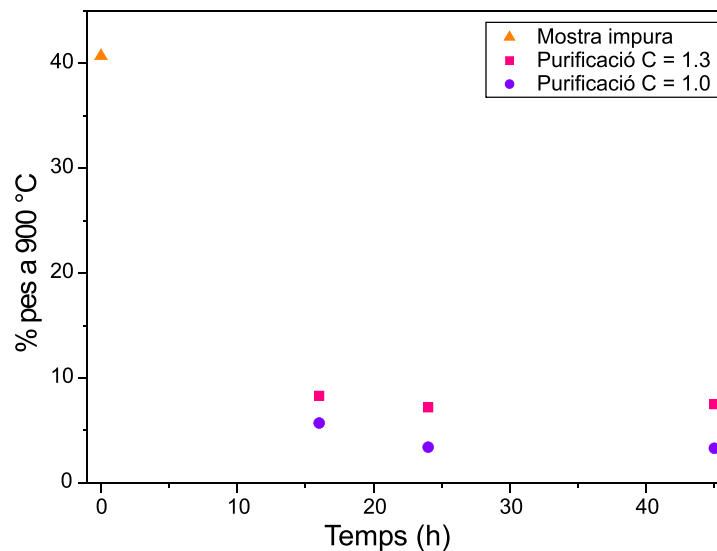


Figura 4.11. Percentatge en pes degut als òxids metàl·lics determinat per ATG de les mostres purificades per tractament àcid amb HNO_3 2.6 M *versus* el temps de reflux, per a dues concentracions donades 1.00 i 1.33. També s'indica el percentatge en pes de la mostra impura.

4.3.2 Anàlisi per Raman

L'evolució del material carbonós de les mostres purificades va ser seguit per Raman. Es presenten al gràfic A) de la Figura 4.12 els espectres Raman representatius de cada un dels estudis realitzats.

En tots els casos s'observa la presència del mode radial de respiració, així com també dels modes tangencials característics dels SWNTs. Després del tractament àcid s'observa, també en tots els espectres, un increment de la banda al voltant de 1350 cm^{-1} i un eixamplament de la mateixa, indicant una presència de formes desordenades de carboni superior a la de la mostra impura. Això pot ser degut a la destrucció parcial de SWNTs.

Dels valors de la Taula 4.2 de $\frac{\text{Àrea}_{NT}}{\text{Àrea}_{C_{desor.}}}$ i representant-los en una gràfic, Figura 4.12 gràfic B), s'observen dues coses.

El primer és que la $C=1.33$ de la purificació sempre presenta una relació d'àrees entre un 8-18 % més baixa que la $C=1.00$.

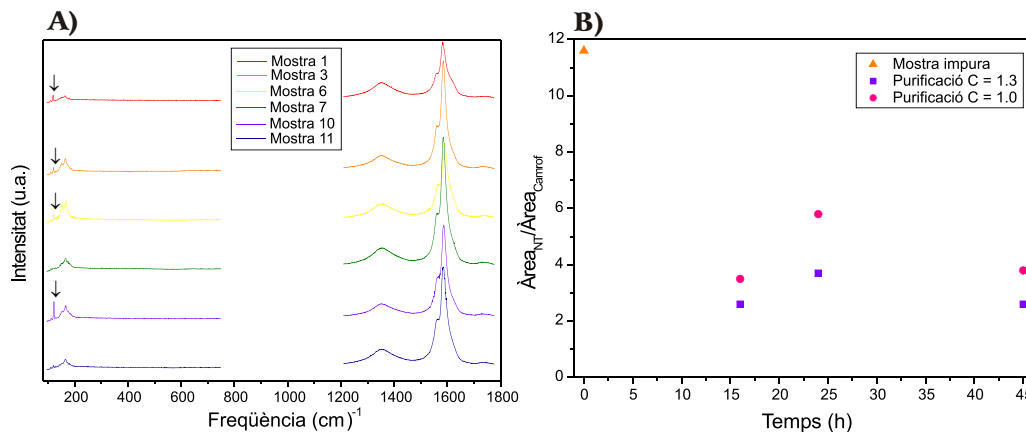


Figura 4.12. (A) Espectres Raman de les purificacions realitzades. La fletxa, ↓, senyala pics de plasma deguts al làser verd (514.5 nm). (B) Relació d'àrees $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$ determinada per Raman de les mostres purificades per tractament àcid en HNO_3 2.6 M per diferents temps de purificació i per les dues concentracions 1.00 i 1.33. També s'indica el valor de la mostra impura.

La segona cosa a destacar d'aquesta gràfica és una tendència, per ambdues concentracions, a augmentar la relació d'àrees per a la purificació de 24 hores i al passar a 45 hores torna a baixar, és a dir, la relació d'àrees màxima es dona a les 24 hores de purificació. El tractament àcid sempre implica dos processos a la vegada: el primer és l'eliminació de les formes desordenades de carboni i el segon, que es dona a la vegada que el primer, és que es genera massa amorfa a partir de l'oxidació dels nanotubs [48]. L'àcid ataca els extrems dels nanotubs, els obre, i l'atac continua escurçant els nanotubs. S'ha de destacar que si es comparen els valors de la relació d'àrees amb el valor de la mostra impura tots ells són més baixos, tots els valors de la relació d'àrees oscil·len entre 1.5 i 7.4 i el de la impura és 11.6. És a dir, totes les mostres que reben un tractament àcid veuen disminuït el nombre de nanotubs, tot i que no s'ha d'oblidar que a la vegada les formes desordenades de carboni augmenten respecte la mostra impura.

D'acord amb aquests resultats la purificació òptima per a la mínima formació de formes desordenades de carboni és **$C=1.00$ i 24 hores** de reflux. Aquesta optimització respecte la impuresa del carboni coincideix amb l'optimització respecte

els metalls.

Així, es pot confirmar que per aquest material la purificació àcida optimitzada es basa en:

reflux de 24 h, HNO₃ 2.6 M i concentració C = 1.00 mg_{NT}/mL_{HNO₃}

La freqüència del mode actiu en Raman A_{1g}, el mode radial de respiració, s'ha utilitzat àmpliament com eina per a l'estimació de la distribució de diàmetres dels SWNTs. Tot i això, la relació entre freqüència i diàmetre no és directe, i els resultats són dependents dels models emprats. Donat que la gran majoria d'experiments es realitzen sobre les estructures anomenades *bundles* i no sobre nanotubs aïllats, els models emprats haurien de tenir en compte especialment les forces de Van der Waals que es donen en la interacció entre nanotubs.

Per nanotubs aïllats, càlculs teòrics realitzats per Bandow *et al.* mostren com la freqüència del mode radial de respiració té una dependència simple amb el diàmetre [107] segons:

$$\nu = \frac{A}{d} = \frac{224(\text{cm}^{-1}\text{nm})}{d(\text{nm})} \quad (4.1)$$

on el valor del factor A és model dependent.

La freqüència, ν , no és sensible a l'helicitat (simetria) dels nanotubs, per aquest motiu el mode radial actiu en Raman és ideal per a la determinació dels diàmetres dels nanotubs. Les freqüències del RBM per un nanotub (10,10) s'han calculat en diferents grups donant valors molt diferents entre ells [108]: 157 cm⁻¹, 165 cm⁻¹ (valor pel qual A= 224 cm⁻¹ nm), 175 cm⁻¹ i 195 cm⁻¹. Aquesta gran dispersió de valors en les freqüències del RBM il·lustren com l'estimació del diàmetres a partir de la freqüència no és senzill.

La interacció tub-tub en un *bundle* va ser calculada de produir un augment entre ~ 6-20 cm⁻¹ en la freqüència respecte el valor dels corresponents nanotubs aïllats [109]. Tenint en compte les interaccions tub-tub segons Rols *et al.* [108] el millor ajust per a determinar els diàmetres es fa segons l'equació 4.2. També destaquen que en un rang de diàmetres típic de SWNTs (entre 1.2-2 nm), l'equació 4.1 amb un valor de A = 243 nm cm⁻¹ dona resultats de diàmetres satisfactoris.

$$\nu = \frac{238}{d^{0.93}} \quad (4.2)$$

Rao *et al.* determinen el valor del diàmetre tenint en compte les interaccions tub-tub segons l'equació 4.3 [109].

$$\nu = \frac{224}{d} + 14 \quad (4.3)$$

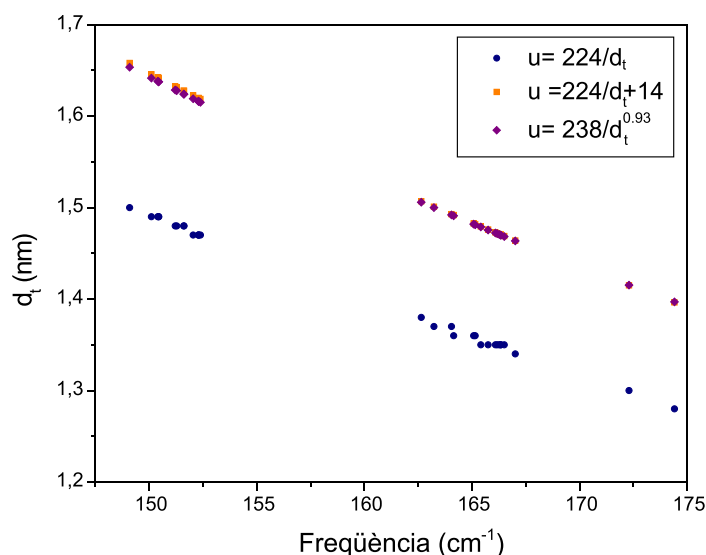


Figura 4.13. Diàmetres dels nanotubs purificats àcidament calculats en funció de les equacions 4.1, 4.2 i 4.3.

Els modes radials de respiració dels nanotubs purificats només mostren dues vibracions, en canvi, la mostra impura en té tres. Això indica que la purificació àcida d'alguna manera és selectiva, la destrucció dels nanotubs més petits es veu afavorida respecte els de diàmetre més gran. La mitjana dels diàmetres dels nanotubs sense tenir en compte la interacció tub-tub és d'1.41 nm i tenint en compte la interacció, la mitjana segons l'equació 4.2 és d'1.54 nm i segons 4.3 és d'1.55 nm. L'equació 4.2 considera que la interacció inter-tub és deguda a unes forces de Van der Waals que separen els nanotubs 7.3 Å i l'equació 4.3 d'1.4 Å.

A la Figura 4.13 estan representats els valors dels diàmetres dels nanotubs puri-

ficats. S'observa com la tendència dels valors dels diàmetres és inversament proporcional a la freqüència i és independent de si es consideren o no les forces de Van der Waals. L'efecte de tenir en compte les interaccions entre nanotubs és més important a baixes freqüències, és a dir, per diàmetres de nanotubs grans. Donat que l'efecte nanotub-nanotub no es pot menysprear i la diferència entre els diàmetres calculats segons l'equació 4.2 i 4.3 és mínima, es decideix calcular els diàmetres dels nanotubs de carboni a partir de l'equació 4.3 ja que és la més referida a la bibliografia. Així doncs els nanotubs purificats tenen una distribució de diàmetres que oscil·la entre 1.45 - 1.65 nm. Els diàmetres calculats per la mostra impura tenen valors entre 1.40 - 1.63 nm, no sent significatives les diferències dels valors dels diàmetres.

A la bibliografia hi ha descrit com els tractaments àcids produeixen la intercalació i exfoliació parcial dels SWNTs degut a l'àcid nítric [110, 111]. La intercalació de molècules d' HNO_3 en l'estructura de *bundles* dels SWNTs es mostra com un augment de les freqüències tant del RBM com del mode tangencial. Aquest fet es pot entendre com un augment de la constant de xarxa 2D dels feixos de nanotubs. Així, aquesta intercalació provoca un augment de $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ en el RBM i a més a més és reversible, és a dir, tractaments tèrmics posteriors recuperen les freqüències de vibració inicials de la mostra impura.

Aquest fet no és observat per les mostres purificades de CarboLex. A la Taula 4.3 es presenten les freqüències del RBM dels nanotubs de la mostra impura i de les purificacions àcides realitzades, i les diferència de $\varpi_{RBM_{impur}} - \omega_{RBM_{NT}}$. Es comprova que els valors resultants de $\varpi_{RBM_{impur}} - \omega_{RBM_{NT}}$ de les mostres pures no tenen cap tendència preferent a augmentar o disminuir la seva freqüència, sinó que els seus valors són completament aleatoris.

Taula 4.3. Freqüències del RBM dels nanotubs impurs i de les mostres purificades per tractament àcid, i les seves diferències: $\varpi_{RBM\ impur} - \omega_{RBM\ NT}$.

Mostra	Freqüència (cm^{-1})	Δ ($\varpi_{impur} - \omega_{NT}$) (cm^{-1})
Mostra impura	151,21	—
	166,27	
	174,41	
1	149,09	-2.12
	163,23	-3.04
	172,30	-2.11
2	151,60	0.39
	166,50	0.23
3	150,40	-0.81
	164,15	-2.12
4	152,29	1.08
	166,09	-0.18
5	152,04	0.83
	167,01	0.74
6	151,62	0.41
	166,34	0.07
7	152,29	1.08
	165,41	-0.86
8	152,38	1.17
	166,17	-0.10
9	162,64	-3.63
10	152,29	1.08
	166,34	0.07
11	150,44	-0.77
	165,15	-1.12
12	150,10	-1.11
	165,08	-1.19

4.3.3 Imatges de TEM

Després de l'estudi per TEM de totes les mostres purificades, aquí es presenten algunes de les micrografies obtingudes per il·lustrar com són les mostres purificades.

L'observació per TEM d'una mostra pura i que s'hagi dispersat bé durant la seva preparació, permet diferenciar les parts típiques d'una mostra de nanotubs. A la imatge (A) de la Figura 4.14 corresponent a la mostra 6, s'observen els feixos de nanotubs formant una xarxa, el material amorf i les parts més enfosquides que corresponen als metalls. De la impressió general de la mostra, i en comparació amb la mostra impura, es veu que el contingut en metalls és inferior.

Tant a la imatge (B) com la (C), corresponents a la mostra 7, es poden veure un elevat nombre de cavitats circulars buides. Aquestes podrien correspondre o bé a ful·lerens, o bé a nanocàpsules de carboni que anteriorment contenien metalls i que a causa del tractament àcid s'han eliminat [42, 112]. Inicialment a la mostra impura aquestes formes no eren observades o bé poc observades, així doncs, no sembla que siguin formes ful·lerèniques. Degut a la síntesi dels nanotubs, els metalls estan recoberts per capes de carboni que dificulten la seva eliminació. L'àcid les ataca aconseguint eliminar generalment els metalls, encara que no sempre és així, tal i com mostra el detall encerclat on es veu l'embolcall de capes de carboni en el metall.

La imatge (D) correspon a la purificació 8 i és molt representativa de la morfologia de moltes mostres. El material sol trobar-se agregat en grans blocs i pels extrems s'observen la gran quantitat de nanotubs que el formen. Com ja es va dir, els SWNTs formen agrupacions de feixos de nanotubs que estan units per forces de Van der Waals i el diàmetre d'aquests feixos està entre 20-50 nm, ja que depèn del nombre de nanotubs monocapa que el formen.

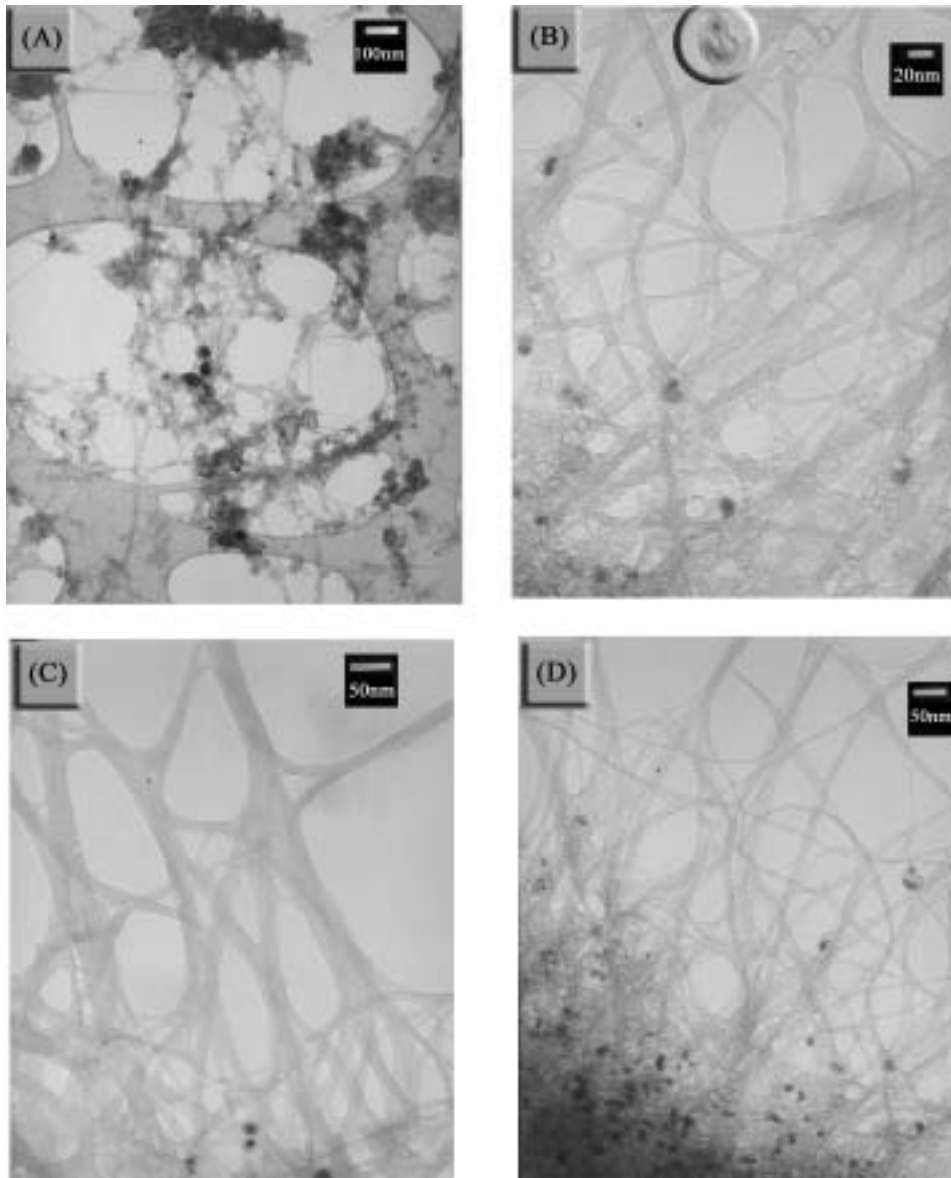


Figura 4.14. Imatges de TEM de les mostres purificades. La imatge (A) correspon a la mostra 6, la (B) i (C) a la 7 i la (D) a la 8.