



POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Carbono: Anclaje de Nanopartículas de Plata en Nanotubos de Carbono : Teoría y Experimento

Tesis que presenta

Adalberto Zamudio Ojeda

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Nanociencias y Nanotecnología

Codirectores de la Tesis:

Prof. Mauricio Terrones Maldonado

Dr. Florentino López Urías

San Luis Potosí, S.L.P., 21 de agosto de 2006



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

COPIA CERTIFICADA

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 017 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 26 días del mes de septiembre del año 2006, se reunió a las 10:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Mauricio Terrones Maldonado	Presidente	IPICYT
Dra. Yadira Itzel Vega Cantú	Secretaria	IPICYT
Dr. Florentino López Urías	Sinodal	IPICYT
Dr. José Luis Rodríguez López	Sinodal	IPICYT
Dr. Miguel Angel Vidal Borbolla	Sinodal externo	IICO-UASLP

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

sustentó el C.

Adalberto Zamudio Ojeda

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Carbono y Anclaje de Nanopartículas de Plata en Nanotubos de Carbono: Teoría y Experimento

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Florentino López Urías
Dr. Mauricio Terrones Maldonado

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 14:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fé el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 26 días del mes septiembre de 2006.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


L.C.C. Ivonne Lizette Cuevas Velez
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares



Resumen

En este trabajo se describen tres métodos sencillos y eficientes de anclaje de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno. La importancia de los métodos desarrollados en este trabajo radica en la ausencia de tratamientos agresivos a la superficie de los nanotubos (tratamientos de oxidación). Los diferentes métodos de anclaje incluyen la reducción de las nanopartículas en presencia de los nanotubos. El procedimiento más prometedor se encuentra basado en la mezcla de suspensiones de nanotubos dopados con cúmulos de plata presintetizados. La caracterización de estas muestras incluyó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X. Además, se propone un posible mecanismo de anclaje de los cúmulos con la superficie de los tubos dopados, en el cual, la molécula del solvente empleado (Dimethyl sulfoxido, DMSO) actúa como eslabón entre la superficie del tubo y los cúmulos de plata. Para entender este mecanismo se realizó un estudio teórico empleando cálculos de primeros principios en el marco de la teoría funcional de la densidad. Los cálculos incluyeron estudios sobre la interacción de diferentes estructuras de carbono con la molécula de DMSO ó con átomos de plata. Finalmente, se presentan resultados sobre la síntesis y caracterización de nanotubos de pared sencilla y el efecto del dopaje con nitrógeno en estos. La síntesis se llevó a cabo usando la técnica de deposición química de vapores. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopia Raman, HRTEM, SEM y análisis termogravimétrico (TGA).

Indice

Capitulo 1: Introducción general

Capitulo 2: Anclaje eficiente de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

2.1 Introducción: Importancia de los nanotubos de carbono

2.2 Diferentes rutas para activar la superficie de nanotubos de carbono

2.3 Anclaje de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono: métodos químicos propuestos en este trabajo

2.4 Métodos de síntesis: procedimiento químico de anclaje

2.5 Caracterización de nanopartículas de plata sobre la superficie de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno y sin dopar

2.6 Posible mecanismo de anclaje de partículas de plata sobre nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

2.7 Conclusiones

Referencias

Capitulo 3: Mecanismo de anclaje de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

3.1 Introducción

3.2 Teoría y método de cálculo

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Molécula de dimetil sulfoxido (DMSO)

3.3.2 Grafenos dopados con nitrógeno

3.3.3 Grafenos dopados y no dopados con nitrógeno: Interacción con dimetil sulfoxido (DMSO)

3.3.3.1 Ausencia del dopaje (carbono puro)

3.3.3.2 Dopaje substitucional con nitrógeno

3.3.3.3 Dopaje piridínico con nitrógeno

3.3.4 Nanotubos dopados y no dopados con nitrógeno

3.3.5 Interacción de nanotubos de carbono finitos (5,5) dopados y sin dopar en interacción con Dimethyl sulfóxido (DMSO)

3.3.5.1 Nanotubo de carbono (5-5)-DMSO

3.3.5.2 Nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma sustitucional-DMSO

3.3.5.3 Nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma piridínico-DMSO

3.3.5.4 Nanotubo de carbono (5,5) con un defecto tipo Stone-Wales-DMSO

3.3.5.5 Nanotubos de carbono (5,5)-plata

3.3.5.6 Nanotubo de carbono (5,5)-plata

3.3.5.7 Nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma sustitucional-plata

3.3.5.8 Nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma piridínica-plata

3.4 Conclusiones

Referencias

Capítulo 4: Nanotubos de carbono de pared sencilla sin dopar y dopados con nitrógeno: síntesis y caracterización

4.1 Introducción

4.2 Síntesis de nanotubos de pared sencilla sin dopar

4.2.1 Detalle experimental

4.2.2 Caracterización de nanotubos de carbono de pared sencilla obtenidos empleando la técnica de deposición química de vapores

4.3 Síntesis de nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno

4.3.1 Detalle experimental

4.3.2 Caracterización de nanotubos de carbono de pared sencilla dopados con nitrógeno obtenidos empleando la técnica de deposición química de vapores

4.4 Conclusiones

Referencias

Capítulo 5: Conclusiones generales

Lista de Figuras

Figura 1.1:- Perfil de espectroscopia de masa del experimento llevado a cabo por el grupo de trabajo del Prof. H. Kroto. Note que existen dos señales sobresalientes correspondientes al C_{60} y C_{70} [3].

Figura 1.2: Modelación de los tres alótopos del carbono (a) diamante, (b) grafito, (c) fullereno C_{60} [5].

Figura 1.3: Micrografía electrónica de microtúbulos de carbono. Las líneas oscuras corresponden a una malla 002 de grafito enrollada. En cada caso se ilustra la sección transversal de los tubos: a) un tubo con cinco capas de diámetro de 6.7nm. b) un tubo de únicamente dos capas y con un diámetro externo de 5.5 nm c) un tubo de siete capas con un diámetro externo de 6.5 nm. Este último es el que tiene el tubo interior con el menor diámetro interno (2.2 nm) [2].

Figura 1.4: Microscopía electrónica de transmisión de una muestra obtenida en condiciones óptimas halladas por Ajayan, 500 Torr en presencia de Helio. [7].

Figura 1.5: Micrografía electrónica que muestra los manojos de nanotubos los cuales son curvos y enmarañados. Las partículas que se observan son de cementita [8].

Figura 1.6: Lámina de grafeno en la cual se muestran los parámetros que indican las diferentes formas en las cuales se puede enrollar para formar la estructura tubular. Los vectores usados definen cada punto en la red: en donde a_1 y a_2 representan los vectores unitarios los cuales son necesarios para determinar la dirección de enrollamiento expresada por el vector C_n [3].....

Figura 1.7: Modelos de nanotubos de carbono de una sola capa con diferentes quiralidades (a) configuración armchair, (b) configuración zig-zag y (c) conformación quiral La dirección en el plano y el diámetro del nanotubo están definidos por un par de enteros (n, m) que denotan el tipo de arreglo tubular. Dependiendo del arreglo de los hexágonos, éstos pueden ser armchair (n=m), zigzag (n=0 ó m=0) o quiral (las demás combinaciones de n, m). Todos los armchair son metálicos, los zigzag pueden ser metálicos si (n-m)=3k donde k es un entero diferente de cero y los arreglos restantes son semiconductores [3].....

Figura 1.8: Estructura atómica y espectroscopia de nanotubos de pared sencilla individuales. Imágenes de STM. Los ejes de los tubos en ambas imágenes se indican con las

flechas, además en el zigzag se resalta la estructura cristalina del tubo. Los símbolos en ambas imágenes corresponden a los lugares donde se realizó la medición de I-V. Las diferentes mediciones a lo largo de la muestra se hicieron para corroborar la reproducibilidad de las mediciones [12].....

Figura 1.9: Microscopía electrónica de transmisión de muestras típicas de nanotubos dopados con nitrógeno. Note que la estructura esta formada por eslabones interconectados formando una estructura tipo bamboo (izq.). (a) Espectro de tunelamiento de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Los espectros 1-3 se tomaron en diferentes puntos de la superficie. Es importante notar el pico en 0.18 eV en todos los espectros el cual rompe la simetría que se observa en nanotubos sin dopaje [16].....

Figura 1.10: curva de corriente contra voltaje almacenada para diferentes voltajes después de haber depositado el potasio en la superficie de los nanotubos de carbono [19].....

Figura 1.11: Imagen de microscopia de transmisión de extremos de nanotubos de carbono sobre los cuales se determinó el módulo de Young [20].....

Figura 1.12: Representación esquemática del equipo utilizado para realizar la síntesis de nanotubos de carbono mediante vaporización laser [3].....

Figura 1.13: Representación esquemática del equipo utilizado para la síntesis de arco eléctrico [21].....

Figura 1.14: Representación esquemática de montaje experimental comúnmente utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono mediante la técnica de deposición química de vapores.....

Figura 2.1: Micrografías de transmisión electrónica de manojos y/o nanotubos de carbono de pared sencilla o de una sola capa mojados por líquidos cuya tensión superficial es pequeña. (a) Azufre en un nanotubo de carbono individual (61 mN/m); (b) Cesio (67 mN/m); (c) pentóxido de vanadio el cual recubre con una película delgada formada por un manajo de nanotubos (80 mN/m); y (d) monóxido de plomo (132 mN/m) [13].....

Figura 2.2: Imágenes de microscopia electrónica de transmisión (alta resolución) de nanotubos de carbono de una sola pared recubiertos con (a) titanio, (b) níquel, (c) paladio, (d) oro, (e) aluminio y (f) hierro. Note que el mejor recubrimiento se consigue

cuando se emplea Ti, con un recubrimiento homogéneo de la pared del tubo. Caso contrario se observó cuando se emplean átomos de oro, en este caso solo se forman cúmulos aislados los cuales pueden migrar a lo largo de la superficie [7].....

Figura 2.3: Forma esquemática del proceso de anclaje de nanopartículas de oro sobre la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Note que este proceso utiliza medios ácidos los cuales generan sitios carboxílicos a lo largo de la superficie del tubo. Además, los medios ácidos ayudan a que por interacción electrostática se adhiera un polielectrolito catiónico. Este último sirve a su vez como una molécula puente para el anclaje final con nanopartículas de oro [18].

Figura 2.4: Forma esquemática del proceso de anclaje de nanopartículas de oro sobre la superficie de nanotubos de carbono utilizando la técnica de wrapping desarrollado por Correa-Duarte et al. [21]. El proceso se basa en cuatro pasos: el primero consiste en suprimir la superficie hidrofóbica del tubo al ponerlos en contacto con una solución acuosa junto con un polielectrolito catiónico, para posteriormente agregar un polielectrolito aniónico el cual finalmente va funcionar como puente entre el tubo y las nanopartículas de oro recubiertos por átomos de silicio.....

Figura 2.5: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas de plata depositadas en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y sin dopar (ausencia de nitrógeno): (a) Nanopartículas de plata con diámetros desde 2 a 5 nm depositadas en nanotubos dopados (CN_x), utilizando el método 1. Las imágenes revelan que el manojito de nanotubos está recubierto uniformemente. (b) Nanopartículas de plata con diámetros desde 10 a 20 nm las cuales recubren pobremente los nanotubos sin dopar; la muestra fue obtenida empleando el método 3. Note que en (b) se obtienen nanopartículas más grandes con respecto al método utilizado en (a), además en (b) los nanotubos son escasamente cubiertos.....

Figura 2.6: Imágenes de HRTEM de nanotubos de carbono dopados y sin dopar decorados con nanopartículas de plata.: (a) MWCNTs cubiertos con nanopartículas de plata. La muestra fue obtenida reduciendo AgNO₃ en una suspensión de nanotubos de carbono en DMF (método 3). Es importante notar que los nanotubos tienen encapsulado hierro debido a su proceso de síntesis. En la superficie de estos tubos sin dopaje, observamos partículas de plata relativamente grandes que se aglomeran y exhiben diferentes morfologías; (b) - (d) CN_xMWNTs decorados con cúmulos de plata. La síntesis se llevó a cabo reduciendo el AgNO₃ en DMSO empleando Na-Ethex (método 2). Es importante enfatizar que los cúmulos de plata (2nm de diámetro) están firmemente adheridos a la superficie de los tubos, posiblemente debido a la presencia del DMSO.....

Figura 2.7: Imágenes de SEM y STEM (campos claro y oscuro) de nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata. El primer renglón (a-c) corresponde a nanotubos dopados con nitrógeno (CN_xMWNTs) y el segundo renglón (d-f) a nanotubos no dopados (MWCNTs). Las imágenes (b) y (e) corresponden al campo oscuro de (a) y (d) respectivamente. Las imágenes de campo claro son presentadas en (c) y (f). Al hacer una comparación resulta claro que existe un recubrimiento homogéneo cuando se emplean nanotubos dopados con nitrógeno, con diámetros de partículas que van de 5 a 10 nm. Mientras que en la muestra formada por tubos no dopados se obtiene un recubrimiento inhomogéneo, con diámetros de partícula que van de 10 a 20 nm. Además, en (f) se muestra que existen nanotubos no decorados. Ambas muestras fueron preparadas utilizando el método 1.....

Figura 2.8: Imágenes de SEM de nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata. Resultados correspondientes a CN_xMWNTs en (a) y MWCNTs en (b). Las muestras fueron sintetizadas empleando el método 3. Al hacer una comparación resulta claro que existe un recubrimiento homogéneo cuando se emplean nanotubos dopados con nitrógeno. Mientras que en muestras sin dopar se obtiene un recubrimiento pobre e inhomogéneo.

Figura 2.9: Patrón de difracción de rayos X de nanotubos decorados con plata. Los patrones fueron obtenidos de muestras sintetizadas con el método 3. En ambos casos, la curva superior corresponde a muestras de nanotubos en ausencia de plata. Note la presencia de reflexiones tipo grafito, correspondientes a los planos (002) y (100). La baja intensidad del pico (002) es debida a la presencia de cilindros corrugados debido a la inserción de nitrógeno en la red gráfica. Las curvas inferiores corresponden a muestras de nanotubos decorados. En ambas es posible observar las reflexiones debidas a la plata, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311).....

Figura 2.10. Espectro de UV-visible obtenido del decorado de nanotubos dopados (superior) y sin dopar (inferior) empleando los tres métodos desarrollados. (a) y (d) empleando el método 1, (b) y (e) empleando el método 2, (c) y (f) utilizando el método 3. En todos los casos se observa que existe una leve respuesta del plasmón de excitación de la plata (ver flechas), que puede indicar que gran parte de las partículas dejaron de estar en solución y se depositaron en la superficie de los tubos.

Figura 2.11: (a)-(c) Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de nanopartículas ancladas en la superficie de CN_xMWNTs (muestra obtenida por el

método 1). Una inspección cercana a las partículas muestra que estas se encuentran formadas por un centro cristalino rodeado por una capa de material amorfo, posiblemente formada por molécula de DMSO, iones ethex y iones citratos utilizados en la síntesis (ver [figuras 11b](#) y [11c](#)). En (d) se muestra una representación esquemática de la partícula de plata rodeada por material amorfo.....

Figura 2.12: Representación esquemática de una partícula de plata rodeada por iones ethex y por DMSO antes y después de agregar el citrato trisódico. Este último incrementa el potencial repulsivo entre los cúmulos impidiendo la agregación el crecimiento continuo de los agregados de plata.....

Figura 2.13. (a) Imagen de TEM de un nanotubo de carbono dopado con nitrógeno decorado con nanopartículas de plata utilizando el método 1, (b) Espectro de EDX de la sección mostrada en (a). Note la presencia de Ag, C, O y S. Creemos que las señal de azufre proviene de las moléculas de DMSO que rodean las partículas de plata. La señal del cobre se debe a la rejilla empleada en los estudios de TEM, mientras que el Si y Fe vienen del soporte de sílice empleado y del catalizador que se utilizan para crecer los nanotubos de carbono. La traza de oxígeno puede provenir de las moléculas de DMSO, citrato y 2 ethil hexanoato.....

Figura 2.14. Representación esquemática del mecanismo de anclaje propuesto. Note que el átomo de oxígeno se enlaza al nanotubo de carbono, mientras que el de azufre se adhiere al cúmulo de plata.....

Figura 3.1: Modelos de nanotubos de carbono de una sola capa exhibiendo diferentes quiralidades (a) configuración armchair, (b) configuración zig-zag y (c) conformación quiral La dirección en el plano y el diámetro del nanotubo están definidos por un par de enteros (n, m) que denotan el tipo de arreglo tubular. Dependiendo del arreglo de los hexágonos, éstos pueden ser armchair ($n=m$), zigzag ($n=0$ ó $m=0$) o quiral (las demás combinaciones de n, m). Todos los armchair son metálicos, los zigzag pueden ser metálicos si $(n-m)=3k$ donde k es un entero diferente de cero y los arreglos restantes son semiconductores [\[2\]](#).....

Figura 3.2: Ilustración de cúmulos de aluminio con 13 átomos rodeados por moléculas de amonía unidos a la superficie del nanotubo de carbono ($CN-Al_{13}-NH_3$). Las moléculas de amonía actúan como donadoras de electrones. Esquema publicado por Zhao *et al.* [\[3\]](#).....

Figura 3.3: Densidad de estados electrónicos (DOS) y conductancia de nanotubos de carbono (8,0). En la parte superior se muestra resultados para nanotubos limpios donde tanto la DOS y la conductancia son cero en el nivel de Fermi (corrido a cero). Note que las moléculas de amonía (NH_3) incrementan los estados alrededor del nivel de Fermi en la DOS, al igual, la conductancia llega a ser diferente de cero. Sin embargo, cuando los nanotubos de carbono son rodeados por moléculas BH_3 no favorecen la conductancia. Resultados obtenidos por Zhao *et al.* [3].....

Figura 3.4: Dependencia de la resistencia con respecto a la temperatura en muestras de pristina y nanotubos dopados con Yodo. Datos obtenidos con descarga de arco (símbolos llenos) y vaporización laser (símbolos vacíos). Se muestra como hay una variación en la resistencia conforme se incrementa la cantidad de yodo [4].....

Figura 3.5: Círculos abiertos: Conductancia vs voltaje para manojos de nanotubos sin dopar. Note que la conductancia incrementa con la disminución del voltaje, indicando un comportamiento tipo p. En el recuadro de la izquierda muestra el diagrama de la estructura de bandas que corresponde a esta situación. Cuadrados en negro: conductancia de una muestra diferente dopada con potasio. Círculos en blanco: la misma muestra después de un ciclo de intercalación y re-intercalación con una menor cantidad de dopaje. La conductancia incrementa conforme aumenta el voltaje, indicando un comportamiento tipo n. El recuadro de la derecha muestra el diagrama de la estructura de banda correspondiente a esta situación [6].....

Figura 3.6: Imágenes de microscopia de transmisión de partículas metálicas depositadas en la superficie de nanotubos de carbono de una sola capa utilizando la técnica de sputtering. (a) Ti, (b) Ni, (c) Pd, (d) Au, (e) Al, (f) Fe . Note que el mejor recubrimiento es obtenido para titanio. Para el caso del oro se observa la formación de agregados de gran tamaño. Resultados obtenido por H. Dai y colaboradores [7].....

Figura 3.7: Imagen de Microscopia de Transmisión de Alta Resolución de una sección de un CN_x decorado con nanopartículas de plata. a) muestra la sección del tubo con un recubrimiento homogéneo de cúmulos de plata. En la imagen b) se muestra el acercamiento de una partícula donde puede observarse como existe un recubrimiento amorfo alrededor de ésta, representado por c). En la imagen d) se muestran de forma esquemática las diferentes moléculas que rodean el cúmulo de plata.....

Figura 3.8: Modelo molecular del Dimethyl sulfóxido (DMSO). Note que esta molécula esta formada por dos grupos metiles (CH_3), un átomo de oxígeno y uno de azufre.

Resultados de cálculos previos de Kalugin et al. [25] sobre la estabilidad de esta molécula son presentados en la [Tabla 1](#).....

Figura 3.9: Densidad de estados electrónicos para la molécula de dimetil sufoxido (DMSO). En la parte superior se muestra la distribución de carga electrónica para el orbital molecular ocupado con mas alta energía (HOMO, por su siglas en ingles) y para el orbital molecular desocupado con menor energía (LUMO, por su siglas en ingles).....

Figura 3.10: Densidad de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi (línea a trazos) para tres diferentes sistemas formados por láminas finitas de carbono. (a) Lámina de grafeno sin dopaje, (b) dopada con nitrógeno de forma piridínica y (c) dopada con nitrógeno de forma sustitucional. Note que el dopaje piridínico incrementa los estados alrededor de la banda de valencia y el sustitucional genera estados en la banda de conducción.....

Figura 3.11: Energía de cohesión como función de la distancia para la interacción de la molécula de DMSO frente a una hoja de grafeno sin dopaje. Se emplean como átomos pivote el azufre (línea roja) y el oxígeno (línea negra). Los diferentes símbolos indican cada una de las posiciones de la molécula sobre la lámina. Observamos que el enlace más estable se obtiene cuando el oxígeno se sitúa verticalmente sobre un átomo de carbono.....

Figura 3.12: Energía de cohesión como función de la distancia de separación entre la molécula de DMSO y una hoja de grafeno dopada sustitucionalmente con un átomo de nitrógeno. Las líneas de color negro indican que se está utilizando como pivote el átomo de azufre y la línea roja que el oxígeno es el átomo de referencia. Los cálculos se realizan tomando el nitrógeno como átomo principal. Los símbolos indican la posición del DMSO con la cual se interacciona. Observamos la tendencia del DMSO a orientarse con el oxígeno dirigido hacia la lámina y que la estructura más estable se obtiene en la posición **T**.....

Figura 3.13: Energía de cohesión en función de la distancia entre la molécula dimetil sufoxido DMSO y una lámina de grafeno dopada piridínicamente. Se utilizan dos diferentes orientaciones del DMSO con el azufre dirigido hacia la lámina (símbolos en negro) y con el oxígeno orientado en dirección de la lámina (símbolos en rojo). Los cálculos se realizan tomando uno de los tres átomos de nitrógeno como eje principal. Cada símbolo representa las diferentes formas de acercamiento sobre un átomo (círculo), en la parte media del enlace (cuadrado) y en el centro de los tres nitrógenos

(triángulo). Note que la configuración más estable corresponde cuando el oxígeno es acercado al centro del enlace.....

Figura 3.14: Densidades de estados electrónicos de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. En lado izquierdo, se exhiben resultados para el tubo (5,5), mientras que en el lado derecho se presentan los resultados para nanotubos (8,0). En ambos sistemas, se presenta los casos: no dopado, dopado sustitucional y piridínico.....

Figura 3.15: Energía de cohesión entre un nanotubo tipo (5,5) y la molécula de DMSO. Se toman dos formas de acercamiento del DMSO con los nanotubos (por medio del oxígeno o el azufre). Estos átomos pivotes se acercan de tres diferentes formas. Note que el mejor enlace se obtiene cuando el oxígeno se acerca directamente al carbono....

Figura 3.16: Energía de cohesión entre el nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma sustitucional. Note que la configuración más estable corresponde cuando el átomo de oxígeno es acercado al átomo de nitrógeno (línea a trazos y símbolos en cuadros color blanco). Más detalles ver el texto.....

Figura 3.17: Energía de cohesión como función de la distancia de interacción entre la molécula de DMSO y un nanotubo de carbono dopado piridínicamente con tres átomos de nitrógeno. Se utilizan dos diferentes orientaciones de la molécula de DMSO con el azufre dirigido hacia el nanotubo (línea continua) y con el oxígeno orientado en dirección del nanotubo (línea punteada). Los cálculos se realizan tomando uno de los tres átomos de nitrógeno como eje principal. Cada símbolo representa una diferente posición de interacción sobre un átomo (**T**), en la parte media del enlace (**B**) En la parte central del hueco que se forma entre los tres átomos de nitrógeno (**H**) y una configuración adicional que es cuando la molécula se pone en la parte central del hexágono formado por 5 átomos de carbono y uno de nitrógeno (**H2**). Note que la configuración más estable es **B** con el oxígeno orientado hacia el tubo.....

Figura 3.18: Energía de cohesión entre la molécula de DMSO y un nanotubo de carbono (5,5) con un defecto tipo Stone Wales. La configuración más estable corresponde cuando el átomo de oxígeno es puesto en el centro del pentágono del defecto (véase línea a trazos con símbolos triangulares). Para mas detalles ver el texto.....

Figura 3.19: Energía de cohesión en función de la distancia para un átomo de plata sobre la superficie de un nanotubo de carbono sin dopar. La configuración más estable

corresponde cuando el átomo de plata es puesto directamente sobre el átomo de carbono.....

Figura 3.20: Energía de cohesión entre el nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma substitucional con un átomo de plata puesto sobre la superficie. Note que cuando el átomo de plata es puesto en el centro del anillo hexagonal la energía de cohesión es más estable.....

Figure 3.21: Energía de cohesión entre nanotubos de carbono (5,5) dopados con nitrógeno (dopaje piridínico) y un átomo de plata puesto en la superficie. La configuración más estable corresponde cuando el átomo de plata es puesto directamente sobre el átomo de nitrógeno, para las otras dos configuraciones estudiadas se observa fluctuaciones de la energía cuando la distancia es variada. Para mas detalle, ver el texto.....

Figura 4.1: Imagen de TEM (A) e imagen de SEM (B) de nanotubos de pared sencilla sintetizados mediante la descomposición de etanol sobre partículas de Fe-Co depositadas sobre zeolitas tipo Y a 800° C. La sección oscura del panel A es debido a las Zeolitas al igual que las partículas claras que se observan en B. Note que cada partícula esta cubierta por manojos de nanotubos de pared sencilla [10].....

Figura 4.2: Nanotubo de carbono de pared sencilla de 4 cm. de largo. a) fotografía de un sustrato de silicio de 4.8 cm de largo en el cual se sintetizaron nanotubos de carbono de pared sencilla de 4 cm de longitud. La curva fue formada superponiendo en la fotografía 230 imágenes de SEM a lo largo (b) Segmento inicial del manajo nanotubo de carbono.....

Figura 4.3: Espectro de fotoemisión de electrones al nivel de core C1s para muestras producidas en He y en una mezcla de gases N/He al 50% (A superior). Espectro de fotoemisión de electrones al nivel de core N1s de muestras de nanotubos de carbono generados en presencia de dos diferentes razones de concentración de N₂/He 20% y 50% (A inferior). Micrografías de TEM de muestras producidas en atmósfera de He mostrando un manajo de SWNTs (B superior), y una muestra producida en presencia de nitrógeno (50%) (medio). En la parte inferior se muestra la estructura graffítica irregular de nanotubos de pared múltiple nitrogenados (a), en (b) se observa la capa amorfa que recubre el tubo y finalmente la cavidad central.[15]

Figura 4.4: Micrografía electrónica de barrido de una muestra de nanotubos de pared sencilla (a) tomadas desde el collarets (N= 1%). (b) Polvo colectado en el reactor. Los cristales observados en esta muestra vienen de la melamina que se recristalizó [16].....

Figura 4.5: Espectro de EEL core electrón K-Shell de manojos de nanotubos de pared sencilla dopados con 1% de nitrógeno. Para el eje G-K se encuentra bien definido la estructura fina característica p^* y s^* . La cual es representativa de la hibridización sp^2 en estructuras gráficas. En el recuadro se muestra una magnificación del eje N-K [16].....

Figura 4.6: Imágenes de SEM de (a) pristina y (b) sw dopados con nitrógeno preparados en sustratos de cuarzo a partir de la descomposición química de vapores (xileno y xileno-acetonitrilo) empleando partículas de hierro como catalizador [17].....

Figura 4.7: Espectros de micro Raman de muestras de nanotubos de pared sencilla obtenidas a diferentes concentraciones de N inyectado en el reactor (1, 2, 3, 5, 10, 33 %). Es importante hacer notar que no es la cantidad de nitrógeno que se encuentra dopando los nanotubos, ya que como se mencionó anteriormente, solo una pequeña cantidad de los átomos de nitrógeno se intercalan en la red del nanotubo [17].....

Figura 4.8: Fotografía que muestra la formación y recolección de la tela o malla de nanotubos de carbono de pared sencilla después de la reacción de una solución de ferroceno-alcohol a 950 C. (a) Película que muestra la formación de nanotubos de pared sencilla en la zona exterior al horno, después de 5 minutos de reacción; (b,c) Imágenes que muestran la forma en la cual es recolectada la malla de nanotubos de pared sencilla, con una espátula. (d) Fotografía que exhibe la hebra de nanotubos de pared sencilla obtenidos en nuestros experimentos. En este caso la hebra fue de 12 cm de longitud y consiste de nanotubos de pared sencilla y de partículas contaminantes de hierro que provienen del catalizador empleado.....

Figura 4.9: Imágenes de SEM de (a,b) producto carbonaceo recolectado dentro de la zona caliente (en esta caso partículas a 950 °C). En estas es posible observar que los filamentos que sobresalen de partículas sólidas de gran tamaño; estos filamentos no están distribuidos de manera homogénea ni son homogéneos. Además, en los extremos de los filamentos se pueden observar regiones de contraste, los cuales son atribuidas a partículas de hierro del catalizador empleado. (c,d) Malla obtenida en la región fría; este material consiste de filamentos unidos y de partículas.....

Figura 4.10: (a) Imagen de TEM del material recolectado en la zona de reacción (950 °C) el cual consiste de MWCNTs de entre 10 y 35 nm de diámetro. Partículas de hierro también pueden ser observadas en los extremos de los tubos y en el interior de estos. Los diámetros de los tubos son remarcablemente más delgados que los obtenidos empleando otras fuentes de carbono. (b) Imágenes de TEM del material colectado en la zona fría (aprox. 500 °C). En esta imagen se puede observar la presencia de manojos de nanotubos de pared sencilla y de partículas de hierro. (c) Magnificación de nanotubos de pared sencilla de un diámetro relativamente grande (2.5-3nm).....

Figura 4.11: Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución del material colectado en la zona fría cuando la reacción se lleva a cabo a: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C y (d-h) 950 °C. Es interesante notar que al incrementar la temperatura, el diámetro de los tubos también incrementa. Note que existen tubos de un diámetro grande (2.5-4nm). Aunado a esto, parece que al incrementar la temperatura de reacción disminuye la cantidad de material amorfo en la superficie de los tubos.....

Figura 4.12: (a) Espectro de Raman en la región RBM, obtenida empleando una longitud de onda laser de 532 nm en muestras producidas a diferentes temperaturas de reacción. En esta se puede observar que conforme se incrementa la temperatura de reacción el diámetro de los tubos se incrementa. Notar que las diferencias en las muestras de 900° y 950 °C es muy pequeña, esto se debe a que diámetros de más de 1.8nm no pueden ser detectados en el espectrómetro. Espectro de Raman que muestra las bandas D (1550 cm⁻¹) y G (1594cm⁻¹), y la banda D (1340 cm⁻¹) para diferentes temperaturas. La intensidad de la banda D disminuye conforme se aumenta la temperatura. Esto indica que esa banda se va apagando debido a que a una mayor temperatura permite la formación de una muestra más cristalina. (c) espectro Raman obtenido utilizando una longitud de onda laser de 632 nm en muestras producidas a diferentes concentraciones de ferroceno.(0.6, 1.0 y 1.2 % en peso) a una temperatura de 950 °C. Encontramos que conforme se incrementa la concentración de ferroceno aumenta el hombro ubicado en 1500 cm⁻¹ el cual es atribuido a tubos metálicos. Por lo que un incremento en la concentración de ferroceno nos permite incrementar la cantidad de nanotubos metálicos en la muestra.....

Figura 4.13: Microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de pared sencilla sintetizados con (0%) y (b) 7% de bencilamina en la solución. La concentración de ferroceno empleada en la solución fue de 1.2% en peso. Y el proceso de síntesis se realizó a 950 °C.....

Figura 4.14: Microscopía electrónica de transmisión de manojos de tubos sintetizados con (a) 0%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 7%, (e) 13%, (f) 17%, (g) 23% en peso de bencilamina. La concentración de Ferroceno en la solución fue de 1.2% en peso y en cada uno de los diferentes procesos de síntesis se realizó a 950 °C.....

Figura 4.15: Parte del espectro Raman que permite analizar la dependencia del contenido nominal de nitrógeno para tres diferentes líneas de excitación laser (columna Izq.). Cada uno de los espectros mostrados es el resultado de promediar el espectro de 5 mediciones. Se puede observar que independientemente de la línea de excitación usada existen siempre dos picos característicos. Además, al analizar la razón entre las intensidades de ambos picos se puede apreciar que el comportamiento es el mismo para las diferentes concentraciones nominales de nitrógeno (columna derecha).....

Figura 4.16: Espectro Raman para tres diferentes líneas de excitación para diferentes concentraciones nominales de nitrógeno. En cada recuadro del espectro Raman se encierran las intensidades de los picos D y G. En la columna de la derecha se muestran las razones entre las intensidades de ambos picos. Note que conforme se incrementa la concentración nominal de nitrógeno en la muestra se incrementa la intensidad de la banda de desorden (D).....

Figura 4.17: (a) Muestra la dependencia de la conductancia como función de la temperatura para cuatro diferentes concentraciones nominales de nitrógeno. En cada caso la conductancia esta normalizado con el valor que tiene esta a temperatura ambiente. Note como al incrementar la concentración de nitrógeno la conductividad a bajas temperaturas se desvía y no alcanza el cero. Además de que la curva se empieza a hacer más plana con la concentración de nitrógeno.....

Figura 4.18: Análisis termogravimétrico de muestras de nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno. Porcentaje en peso como función de la temperatura para seis diferentes concentraciones nominales de nitrógeno, en una atmósfera de nitrógeno. La primera pérdida de masa alrededor de 120 C se debe a la vaporización de compuestos volátiles. El segundo (~550 °C) a la descomposición térmica de partículas de carbono amorfo y de nanotubos con una cristalinidad muy baja. A más altas temperaturas se observa una diferencia en la rapidez de pérdida de masa como función a la concentración de nitrógeno. La rapidez de pérdida de masa puede verse más claramente en la derivada del peso con respecto a la temperatura (b).....

Capítulo 1

Introducción general

1.1 Antecedentes

Cada etapa de la historia del hombre ha sido enmarcada por algún desarrollo científico o tecnológico. Podemos recordar la edad del cobre, del hierro, del bronce y más recientemente la del silicio. Esta última etapa ha marcado la pauta a seguir en la época contemporánea, ya que la mayor parte de los dispositivos electrónicos y desarrollos tecnológicos están basados en este abundante elemento. Sin embargo, descubrimientos recientes, han mostrado que podemos estar en una etapa de transición donde el carbono parece jugar un papel importante. Estos nuevos hallazgos científicos son parte de una nueva rama de la ciencia comúnmente llamada “nanociencias” cuyo objetivo es explorar e investigar el mundo nanoscópico, es decir, a escalas de nanómetros (sistemas del orden de 10^{-9} m). Los fascinantes y nuevos fenómenos originados en estos sistemas es una consecuencia de los efectos de confinamiento electrónico.

Tal vez, los descubrimientos que mayor impacto han tenido a nivel científico y tecnológico son los descubrimientos de los fullerenos y nanotubos de carbono realizados por H. Kroto et al. [1] y por S. Iijima [2] respectivamente. A mediados de 1980, Harold Kroto descubrió una nueva estructura formada únicamente por átomos de carbono con coordinación similar a la del grafeno. Este encuentro se realizó mientras intentaban sintetizar cyanopolainilenos (HC_nN), los cuales son cadenas largas formadas por átomos de carbono y que por lo regular son observadas en el espacio estelar. Su experimento consistía en hacer incidir un haz laser de 20 a 40 mJ con una longitud de onda de 532 nm, en un disco rotatorio de grafito, sometido a un flujo de helio a una presión de 760 atms, esto con la idea de simular las condiciones en estrellas gigantes rojas. Al analizar el espectro de masa observaron un pico dominante alrededor de 60 átomos (ver figura 1.1). Esta

estructura presentaba una gran estabilidad por lo que atribuyeron que esta cualidad se debía a que los átomos que la conformaban se arreglaban en una estructura cerrada. Esta nueva estructura formada por 60 átomos de carbono se estructuraba en forma de un icosaedro truncado al cual se le bautizó como “Buckminsterfullerene” en honor al arquitecto americano R. Buckminster Fuller, quien se hizo famoso por su diseño de domos geodésicos con topologías similares a las de la nueva molécula, (ver figura 1.2c). El fullereno más conocido actualmente es el C_{60} . Los átomos en la molécula se acomodan de tal forma que la estructura esta compuesta 32 caras de las cuales 12 son pentagonales y 20 son hexagonales, similar a un balón de fútbol. Del punto de vista químico se tiene que el C_{60} tiene todos sus enlaces saturados y sus átomos están triplemente coordinados, es decir, cada átomo tiene 3 primeros vecinos.

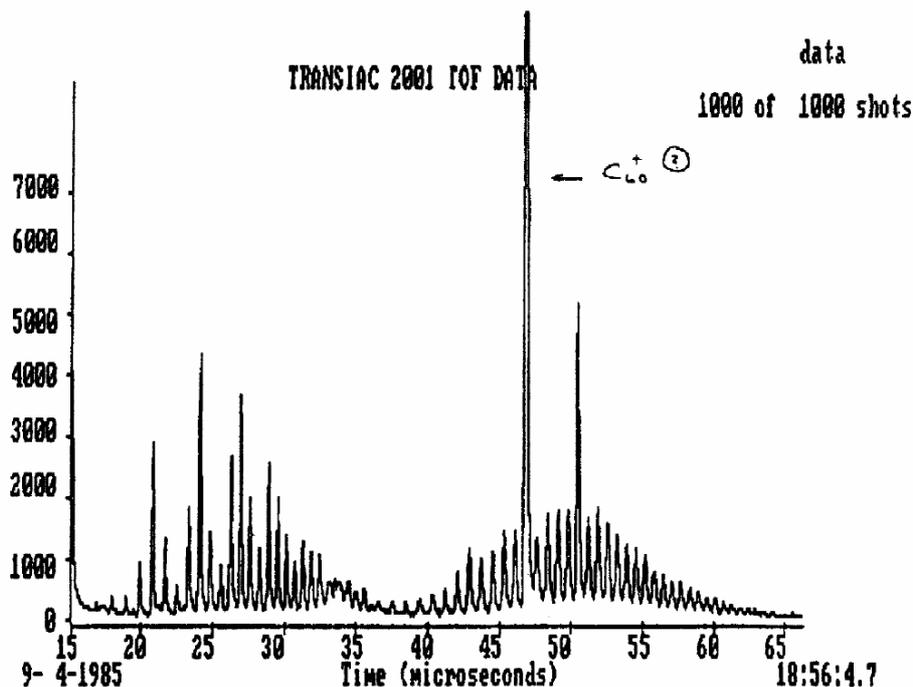


Figura 1.1:- Perfil de espectroscopia de masa del experimento llevado a cabo por el grupo de trabajo del Prof. H. Kroto. Note que existen dos señales sobresalientes correspondientes al C_{60} y C_{70} [3].

Sin embargo, los avances en la caracterización de esta molécula se vieron frenados por la poca producción que se tenía mediante el método que empleaban Kroto et al. Posteriormente, a principios de los 90's W. Krätschmer y

colaboradores [4] lograron preparar grandes cantidades de este material (miligramos). Ellos reportaron que el C_{60} se formaba entre los electrodos de grafito empleados en arco eléctrico, al realizar el experimento bajo una atmósfera de He. Ellos mostraron que el material producido podía ser disuelto en benceno y que la solución adoptaba un color magenta. Una vez lograda la producción en grandes cantidades, fue posible caracterizar el material utilizando difracción de electrones, espectroscopia de masas, difracción de electrones, microscopía de transmisión de alta resolución y espectroscopia de absorción infrarroja. Esta nueva estructura representó un avance sobre el conocimiento de los alótropos del carbono (ver figura 1.2c), ya que únicamente se conocían dos estructuras cristalinas estables de carbono (grafito y diamante). El grafito es un material formado por capas de carbono con simetría hexagonal que se encuentran débilmente acopladas con las capas vecinas (véase figura 1.2a). En el otro caso el diamante está formado por una red cúbica tetragonal donde cada átomo de carbono tiene cuatro primeros vecinos (ver figura 1.2b).

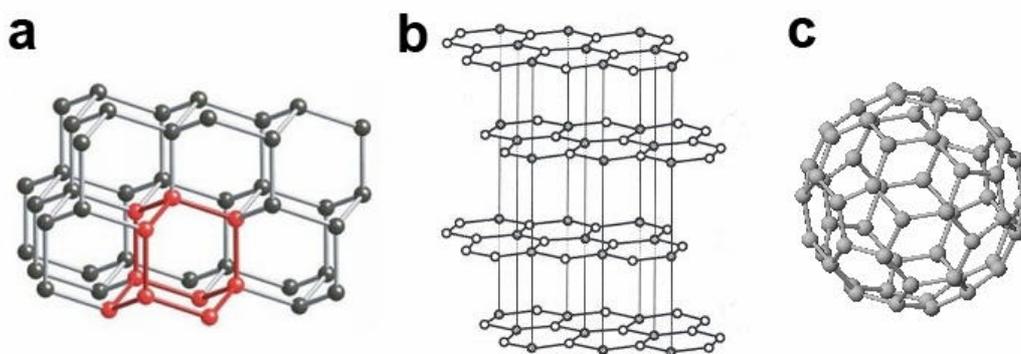


Figura 1.2: Modelación de los tres alótropos del carbono (a) diamante, (b) grafito, (c) fullereno C_{60} [5].

Posteriormente en 1991 S. Iijima [2] reportó la producción de una nueva clase de estructuras similares a un fullereno elongado, a los que llamó microtúbulos helicoidales de carbono gráfico. El reportó la síntesis de un nuevo tipo de estructuras con una topología tubular que fueron producidas en un aparato similar al utilizado para la síntesis en masa de fullerenos. En este caso, estas nuevas estructuras crecían en el extremo negativo del electrodo usado para la descarga

eléctrica. En la [figura 1.3](#) se observa la micrografía de transmisión, la cual muestra que los tubos están compuestos por una serie de tubos concéntricos (coaxiales). Las evidencias reportadas por Iijima muestran que el número de tubos anidados variaban de 2 a 50, en donde la separación entre los tubos concéntricos es de 0.34 nm, ligeramente más grande que en el caso del grafito en bulto (0.335 nm). En consecuencia, las interacciones entre los tubos al igual que las capas del grafito son tipo van der Waals.

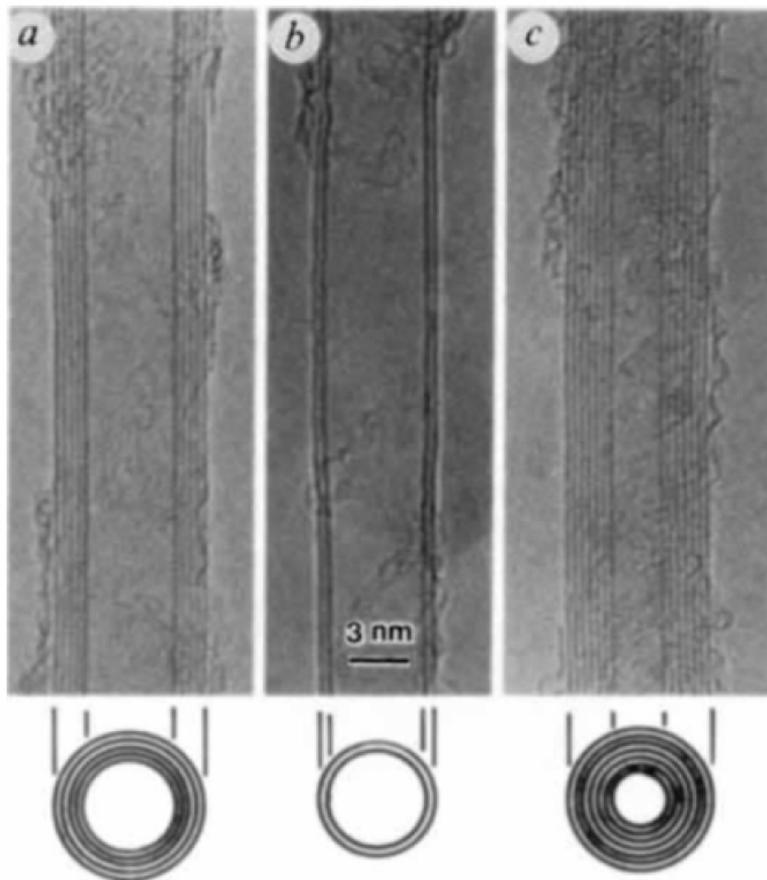


Figura 1.3: Micrografía electrónica de microtubos de carbono. Las líneas oscuras corresponden a una malla 002 de grafito enrollada. En cada caso se ilustra la sección transversal de los tubos: a) un tubo con cinco capas de diámetro de 6.7nm. b) un tubo de únicamente dos capas y con un diámetro externo de 5.5 nm c) un tubo de siete capas con un diámetro externo de 6.5 nm. Este último es el que tiene el tubo interior con el menor diámetro interno (2.2 nm) [2].

Es importante hacer mención, antes de continuar avanzando en la historia de los nanotubos de carbono, que en 1976 M. Endo et al. [6] publicaron un artículo en el cual mencionan haber detectado fibras de carbono que contenían tubos huecos con diámetros de entre 20 y 500 Å. Esto lo consiguieron al pirolizar mezclas de benceno e hidrógeno a 1100 °C. Sin embargo, a sus resultados no les fue dada la importancia que se merecían, por lo que en la actualidad cuando se habla sobre el descubrimiento de los nanotubos se le atribuye a Iijima.

Posteriormente, Ajayan y Ebessen [7] optimizaron los parámetros para la obtención en “gran escala” de nanotubos de paredes múltiples. Para esto, ellos variaron los diferentes parámetros para la producción: como son el empleo de diferentes gases inertes, diferentes presiones y diferentes voltajes. De acuerdo a su estudio, los parámetros óptimos para la producción de nanotubos son: presión de 500 torrs un voltaje de 18 V de corriente directa y una atmósfera de Helio (véase figura 1.4).

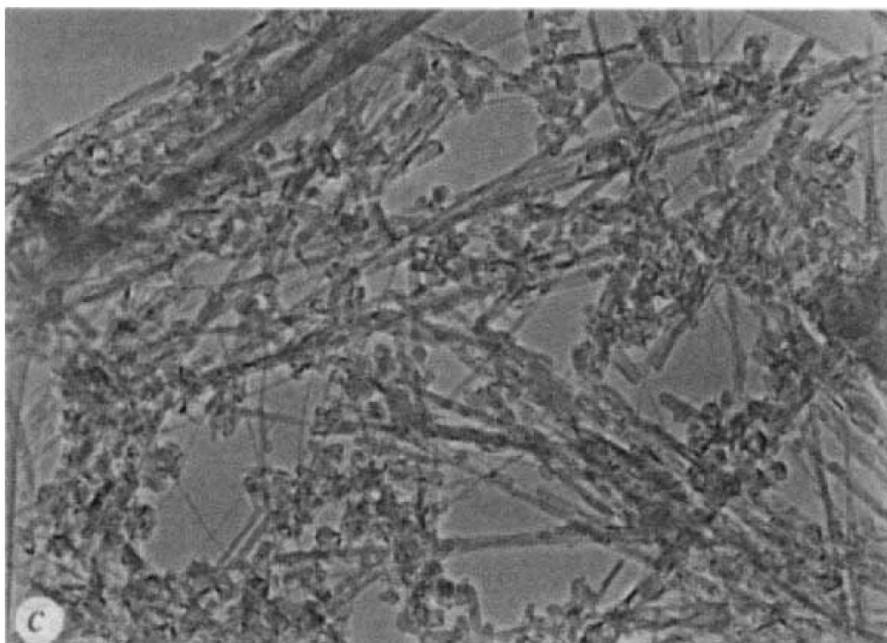


Figura 1.4: Microscopía electrónica de transmisión de una muestra obtenida en condiciones óptimas halladas por Ajayan, 500 Torrs en presencia de Helio. [7].

Posterior al reporte que hicieran Ajayan y Ebbesen sobre la optimización de los parámetros para la producción en bulto de nanotubos de pared múltiple, Iijima [8] publicó la síntesis de nanotubos de carbono de una sola pared con diámetros de aproximadamente un nanómetro. La producción de estos, la llevó a cabo modificando la técnica de arco eléctrico al poner dentro de uno de los electrodos una partícula de hierro, la cual favoreció el crecimiento de tubos de pared sencilla. Al momento de hacer pasar la corriente en una atmósfera de metano/argón se evapora el electrodo y también el hierro, llenándose la cámara con átomos de carbono y de hierro entre otros. Estos últimos se depositan en las paredes del contenedor formando pequeños cúmulos que funcionan como centros de nucleación de nanotubos de carbono de pared sencilla. Estos fueron caracterizados mediante microscopía de transmisión en donde se muestra que los tubos se encuentran rodeados por grandes partículas (ver figura 1.5).

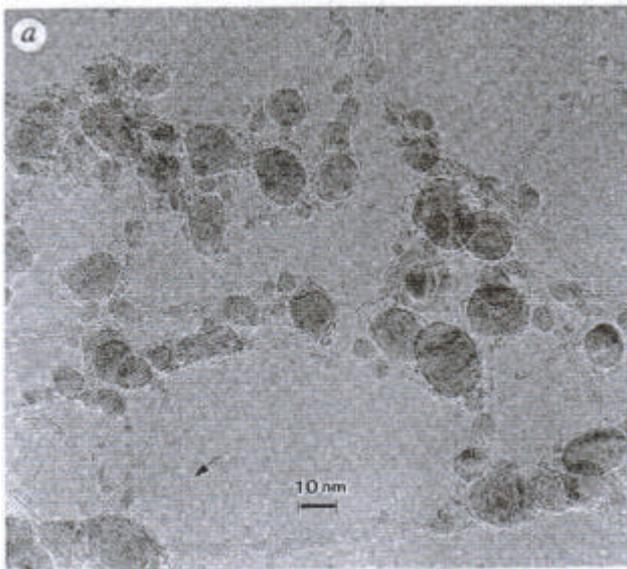


Figura 1.5: Micrografía electrónica que muestra los manojos de nanotubos los cuales son curvos y enmarañados. Las partículas que se observan son de cementita [8].

Unos meses antes de este reporte ya se habían realizado los primeros cálculos sobre las propiedades electrónicas de este tipo de nuevas estructuras. Los cuales mostraban que las propiedades electrónicas de los tubos dependían de la forma en la cual se enrolla la lámina alrededor del eje [9].

1.2 Propiedades estructurales de nanotubos de carbono

La estructura geométrica de los nanotubos de carbono esta formada por láminas de grafeno y de acuerdo a la simetría de los hexágonos a lo largo de su superficie, estos han sido catalogados como armchair, zigzag y quirales. La forma de enrollamiento de las láminas de grafeno está definida por el vector quiral C_h determinado de la siguiente manera

$$C_h = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$$

en donde a_1, a_2 son los vectores unitarios en la lámina de grafeno y m, n son dos enteros que conectan un punto de la lamina de grafeno con el origen definido en $(0,0)$. Conocido el vector quiral, es posible conocer el diámetro del nanotubos y la dirección de enrollamiento utilizando las siguientes relaciones

$$d = \frac{a(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\mathbf{p}}$$

$$\mathbf{q} = \arctan\left(\frac{3n}{2m + 2}\right)$$

donde $a = 1.42$ raíz de 3 \AA , el cual corresponde a la constante de red de la hoja de grafito y \mathbf{q} define la dirección entre C_h y la dirección zigzag.

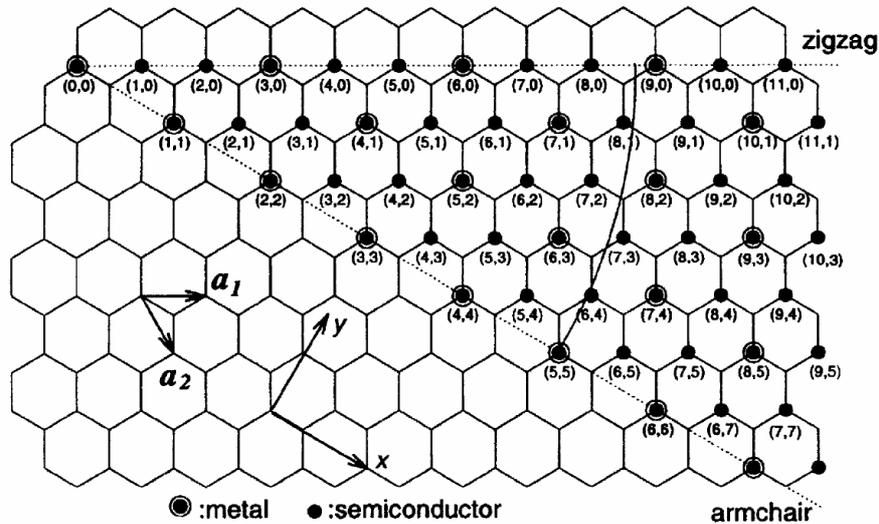


Figura 1.6: Lámina de grafeno en la cual se muestran los parámetros que indican las diferentes formas en las cuales se puede enrollar para formar la estructura tubular. Los vectores usados definen cada punto en la red: en donde a_1 Y a_2 representan los vectores unitarios los cuales son necesarios para determinar la dirección de enrollamiento expresada por el vector C_n [3].

La determinación de la estructura armchair y zigzag se obtiene cuando se cumplen las siguientes dos condiciones:

$$\theta = 0, (m,n) = (p,0) \text{ en donde } p \text{ es un entero (zig zag)}$$

Y

$$\theta = \pm 30^\circ, (m,n) = (2p,p) \text{ o } (p,p) \text{ (arm chair)}$$

En el primer caso los enlaces entre carbonos son perpendiculares al eje del tubo y en el segundo son paralelos a este. Todas las demás configuraciones que no cumplen estas condiciones son llamadas quirales y a estas dos se les conoce como no quirales (ver figura 1.7).

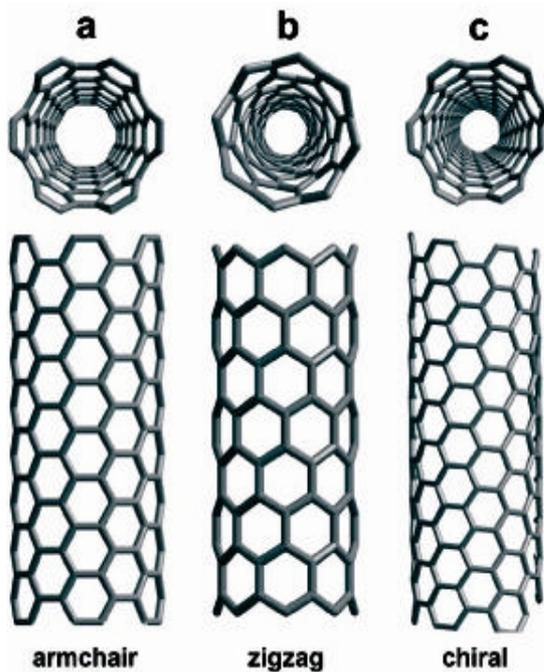


Figura 1.7: Modelos de nanotubos de carbono de una sola capa con diferentes quiralidades (a) configuración armchair, (b) configuración zig-zag y (c) conformación quiral. La dirección en el plano y el diámetro del nanotubo están definidos por un par de enteros (n, m) que denotan el tipo de arreglo tubular. Dependiendo del arreglo de los hexágonos, éstos pueden ser armchair ($n=m$), zigzag ($n=0$ ó $m=0$) o quiral (las demás combinaciones de n, m). Todos los armchair son metálicos, los zigzag pueden ser metálicos si $(n-m)=3k$ donde k es un entero diferente de cero y los arreglos restantes son semiconductores [3].

1.3 Propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono

Uno de los primeros reportes sobre las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono fue realizado por R. Saito et al. [10] al estudiar la densidad de estados de nanotubos zigzag. Ellos mencionan que los tubos pueden tener comportamientos metálicos dependiendo de sus diámetros. Además, ellos demostraron que la brecha energética para nanotubos semiconductores disminuye con el incremento en el radio de estos hasta hacerse un semiconductor de brecha cero (similar al grafito). Además, reportan que la condición para que los nanotubos presenten un comportamiento metálico es que $2n+m=3q$, siendo q un número entero.

Inmediatamente después Hamada et al. [9] reportaron cálculos de amarre fuerte. Ellos estudiaron el comportamiento de la estructura de bandas de nanotubos zigzag y armchair. Sus resultados coincidieron con los de Saito et al. al comprobar que el gap en tubos zigzag es dependiente de su diámetro. Mientras que en el caso de los armchair encontraron que su comportamiento siempre es metálico.

Fue hasta 1998 que experimentalmente se realizaron las primeras mediciones conjuntas de microscopía electrónica de barrido (STM) y de espectroscopia de tunelamiento de electrones (STS) en nanotubos de carbono de pared sencilla obtenidos mediante vaporización laser [11,12]. Estos experimentos comprobaron la dependencia de las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono con respecto a su quiralidad y diámetro. Así pues, las dos técnicas de caracterización (STM y STS) se complementaron, pudiéndose observar el arreglo hexagonal de átomos de carbono en las paredes de los tubos y al mismo tiempo medir sus densidades de estados electrónicos (ver figura 1.8).

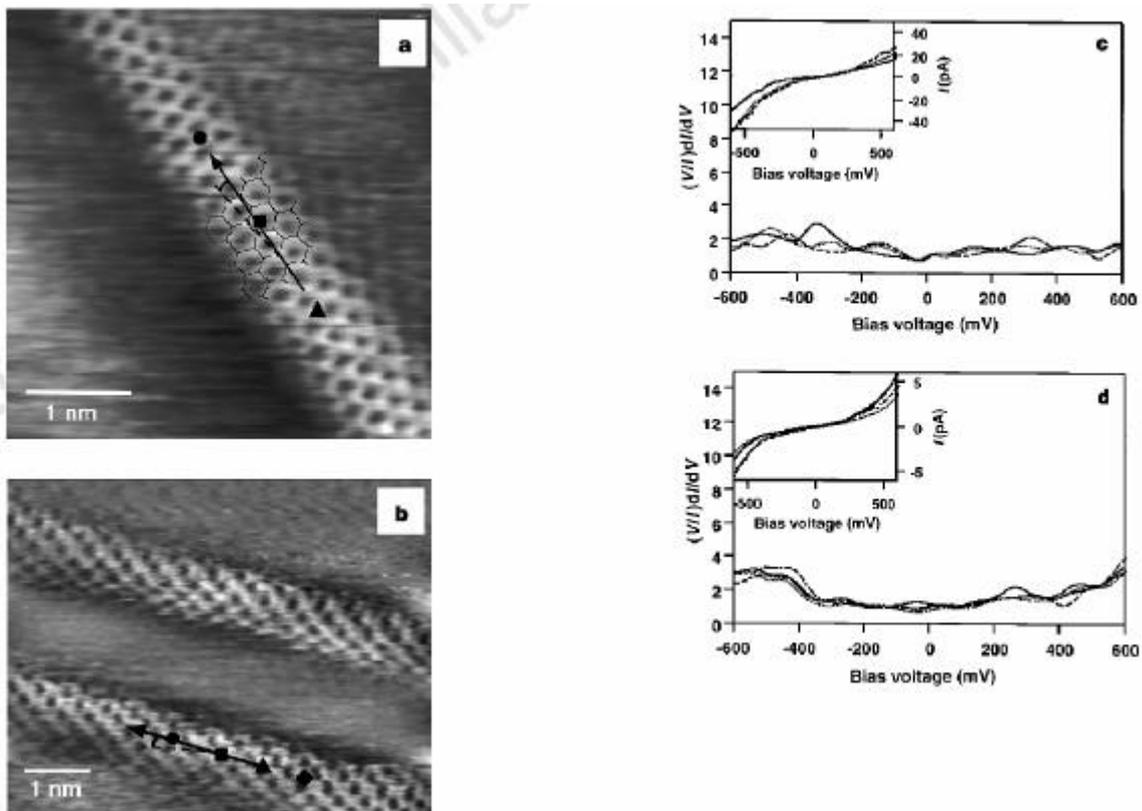


Figura 1.8: Estructura atómica y espectroscopia de nanotubos de pared sencilla individuales. Imágenes de STM. Los ejes de los tubos en ambas imágenes se indican con las flechas, además en el zigzag se resalta la estructura cristalina del tubo. Los símbolos en ambas imágenes corresponden a los lugares donde se realizó la medición de IV. Las diferentes mediciones a lo largo de la muestra se hicieron para corroborar la reproducibilidad de las mediciones [12].

Es importante mencionar que en nanotubos de múltiples paredes las mediciones de la conductividad muestran que cada nanotubo exhibe propiedades únicas de transporte. Ellos muestran comportamientos metálicos y no metálicos en los tubos, así como saltos abruptos en la conductividad conforme la temperatura varía, sugiriendo que las propiedades de este tipo de tubos se encuentran reguladas por su quiralidad, diámetro y cristalinidad [13].

Aun cuando teóricamente los nanotubos están bien caracterizados, experimentalmente no existen métodos de síntesis que permitan controlar su diámetro, quiralidad y cristalinidad. Esto es, al momento de la síntesis se obtiene una amplia dispersidad de diámetros, longitudes, número de capas etc. Por lo que actualmente, se han propuesto dos métodos alternativos que permiten modificar las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono. El primer método se basa en dopar al nanotubo *in situ* con boro, nitrógeno ó fósforo. La segunda opción, es mediante la deposición de diferentes materiales en la superficie de los tubos con propiedades de aceptores o donadores de electrones.

1.3.1 Dopaje de nanotubos de carbono con átomos de nitrógeno.

La motivación inicial del efecto del dopaje en nanotubos de carbono empezó con estudios teóricos sobre nitruros de carbono (C_3N_4) [14]. Estos demuestran que la dureza y la compresibilidad del material son comparables a la del diamante. Sin embargo, se observó que el dopaje con nitrógeno permite obtener muestras con características puramente metálicas, independientemente de la quiralidad de los tubos. Esto se debe a que los pares aislados de electrones aportados por el nitrógeno (dopaje sustitucional) se conjugan con los orbitales p de los nanotubos de carbono [15].

Por otra parte, Czerw et al. [16], reportaron que el dopaje con nitrógeno de nanotubos carbono no solo es de tipo sustitucional, sino que este puede también ser de tipo piridínico (ver figura 1.9). Es importante señalar que el dopaje de forma sustitucional incrementa los estados alrededor de la banda de conducción,

mientras que el dopaje de forma piridínica incrementa los estados en la banda de valencia (ver capítulo 3).

Así mismo, las propiedades catalíticas también se incrementan debido a que la inserción del átomo de nitrógeno altera la superficie inerte de los nanotubos volviéndolos más reactivos. Aunado a esto, se ha visto que conforme se incrementa la concentración de nitrógeno aumenta la corrugación de la superficie de los tubos. Esta pérdida en la cristalinidad de la superficie del nanotubo, se encuentra directamente relacionada con la morfología tipo bamboo, característica de este tipo de nanotubos. Esta pérdida de cristalinidad y la inserción de átomos de nitrógeno aumentan la reactividad a lo largo de la superficie del tubo. Por lo cual este tipo de sistemas son excelentes candidatos para la generación de un nuevo tipo de sistemas químicamente funcionalizados.

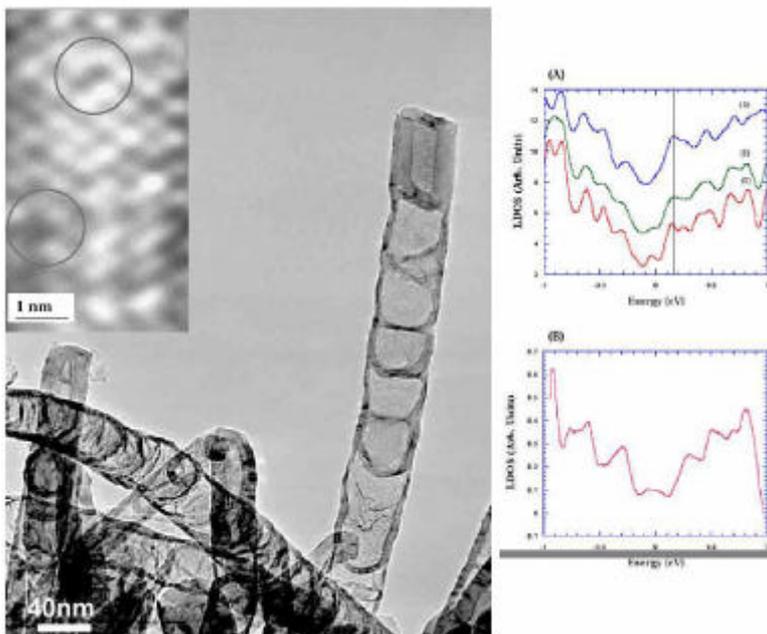


Figura 1.9: Microscopía electrónica de transmisión de muestras típicas de nanotubos dopados con nitrógeno. Note que la estructura esta formada por eslabones interconectados formando una estructura tipo bamboo (izq.). (a) Espectro de tunelamiento de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Los espectros 1-3 se tomaron en diferentes puntos de la superficie. Es importante

notar el pico en 0.18 eV en todos los espectros el cual rompe la simetría que se observa en nanotubos sin dopaje [16].

1.3.2 Deposición de partículas metálicas en la superficie de nanotubos de carbono

Otra forma de modificar las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono consiste en depositar metales con características de donadores o aceptores de electrones en su superficie. Desde el punto de vista electrónico, las nanopartículas metálicas pueden proporcionar estados en el nivel de Fermi [17], los cuales hacen a los nanotubos más activos químicamente hablando. Sin embargo, la activación de la superficie de los nanotubos de carbono es un problema difícil de resolver, debido a que la superficie de estos materiales es cuasi inerte. Sobre esto Dujardin et al. [18] encontraron que los nanotubos de carbono solo pueden ser mojados y llenados por sustancias que tienen una tensión superficial por debajo de los 200 milinewtons/metro (por ejemplo, silicio, selenio, cesio). Esta limitación conlleva a que la mayor parte de los metales no mojan la superficie de los nanotubos de carbono. Por lo que no ha habido un gran interés por explotar experimentalmente este método de modulación de las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono. Sin embargo, hay algunos trabajos en los cuales se ha comprobado la regulación de las propiedades electrónicas al poner nanotubos de carbono en contacto con metales con características de donadores (Li, Na, K, Cs) o de aceptores de electrones. (Br₂, I₂). Por ejemplo, J. Kong et al. [19] han reportado el dopaje de nanotubos de carbono de pared sencilla semiconductores con potasio. Mediciones de la conductancia antes del dopaje muestran que estos tubos presentan características de semiconductor tipo p y después del dopaje su comportamiento es de tipo n (ver figura 1.10).

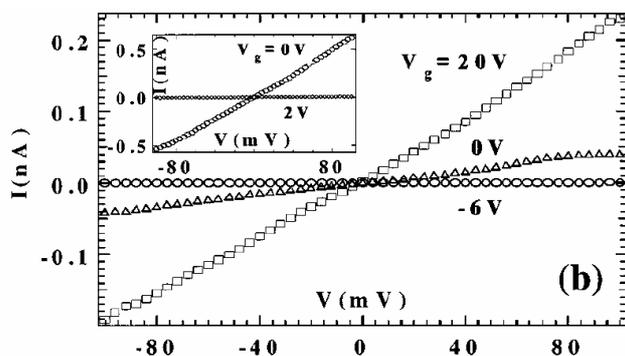


Figura 1.10: curva de corriente contra voltaje almacenada para diferentes voltajes después de haber depositado el potasio en la superficie de los nanotubos de carbono [19].

Sin embargo, la principal limitación

de este método radica en la débil interacción que existe entre los nanotubos y la mayor parte de los metales. Por otra parte, los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno presentan una mayor reactividad química a lo largo de su superficie en comparación con los nanotubos sin dopar.

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es investigar tanto del punto de vista teórico como experimental, la influencia que tiene el dopaje con nitrógeno en la reactividad química de los nanotubos de carbono. Esta reactividad fue estudiada utilizando nanopartículas de plata, la cual ha sido elegida por su baja afinidad con superficies gráficas. También, hemos sintetizado nanotubos de carbono de pared sencilla dopados con nitrógeno. Es bien sabido que los efectos de curvatura son más notorios en nanotubos de pared sencilla que en los de múltiples paredes.

1.4 Propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono

Diversos grupos se han dedicado a investigar las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono. Tracy et al. [20] fueron los primeros en reportar el módulo de Young para nanotubos de múltiples paredes individuales, sintetizados mediante descarga de arco.

La estimación del módulo de Young se realizó midiendo la amplitud de las vibraciones térmicas intrínsecas de los tubos asistidos por microscopía electrónica de transmisión. El módulo de Young fue derivado a partir de la energía de vibración y la amplitud de vibración de la punta de un nanotubo a 600 °K. De acuerdo a sus resultados, el valor promedio del módulo de Young es de 1.8 TPa, el cual es mayor que el del diamante. El montaje experimental fue el siguiente: un manojo de tubos se colocó en el eje de una rejilla de níquel comúnmente usado en TEM. Las observaciones sobre las frecuencias de vibraciones y amplitudes las hicieron sobre las puntas de algunos nanotubos aislados ([ver figura 1.11](#)).

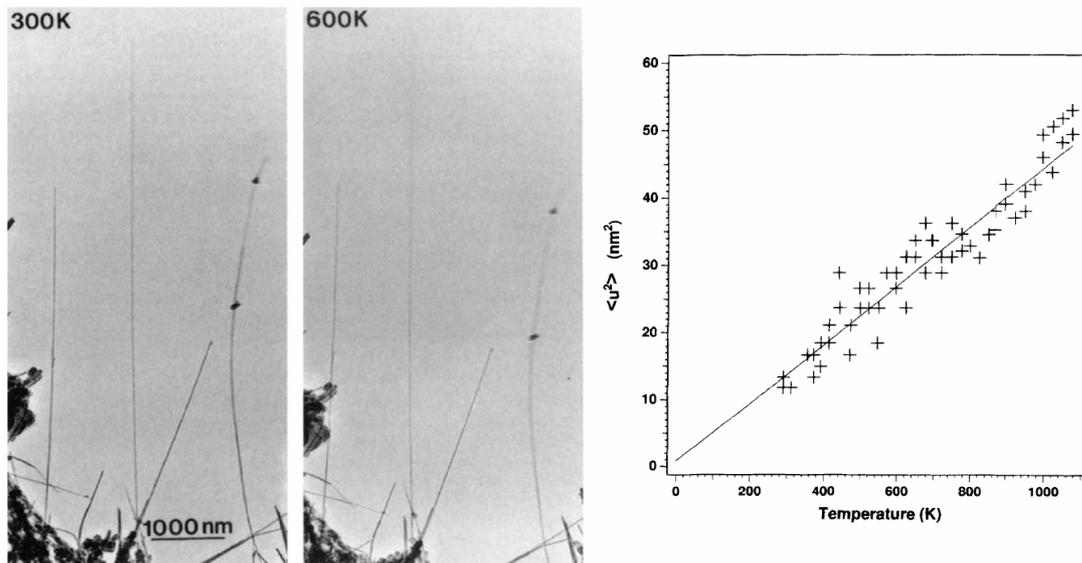


Figura 1.11: Imagen de microscopia de transmisión de extremos de nanotubos de carbono sobre los cuales se determinó el módulo de Young [20].

1.5 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono

En esta sección describimos tres de los métodos mas usados para sintetizar nanotubos de carbono: arco eléctrico, vaporización laser y deposición química de vapores. Con estas técnicas de síntesis se pueden obtener nanotubos de carbono con diferentes características: pared sencilla, múltiples paredes y dopados. Este tipo de técnicas están catalogadas como “*métodos de síntesis de altas temperaturas*”, dado que se necesitan vaporizar las fuentes de carbono.

1.5.1 Vaporización laser

El uso del laser de alta potencia y de hornos es uno de los métodos empleados para la producción de nanotubos de pared sencilla y de múltiples paredes. En particular, se basa en hacer incidir un haz sobre un blanco de grafito, el cual se encuentra en un tubo de cuarzo colocado dentro de un horno a una temperatura de 1200 °C. En uno de los extremos del tubo de cuarzo se pone el laser y en el otro un enfriador en donde se colecta el material. Para la producción de nanotubos

de pared múltiple, únicamente es necesario utilizar un blanco de grafito. Sin embargo, la producción de nanotubos de pared sencilla se logra al agregar un catalizador en el blanco de grafito [3]. En la [figura 1.12](#) se muestra el esquema del montaje experimental.

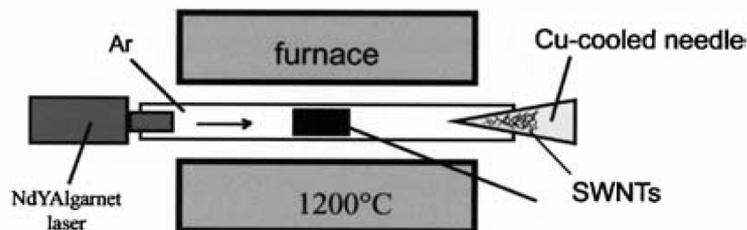


Figura 1.12: Representación esquemática del equipo utilizado para realizar la síntesis de nanotubos de carbono mediante vaporización láser [3].

1.5.2 Arco eléctrico

Este método de arco eléctrico se ha utilizado desde el descubrimiento de las nanoestructuras de carbono (nanotubos de simple y múltiples capas, fullerenos). Este método se basa en generar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito separados por aproximadamente 1mm, bajo una atmósfera inerte por lo regular de argón o de helio a una presión de 500 torrs ([ver figura 1.13](#)). En este proceso, el ánodo se consume y el material es depositado en el cátodo en la producción de nanotubos de paredes múltiples. Una vez culminado el proceso se saca el cátodo y de ahí se extrae el material. En el caso de síntesis de nanotubos de pared sencilla se modifica ligeramente el experimento. En el ánodo se pone un catalizador, comúnmente se utiliza hierro, el cual es evaporado en el proceso de síntesis, permitiendo la deposición de partículas catalizadoras en la cámara. Estas partículas funcionan como semillas para crecer nanotubos de carbono de pared sencilla.

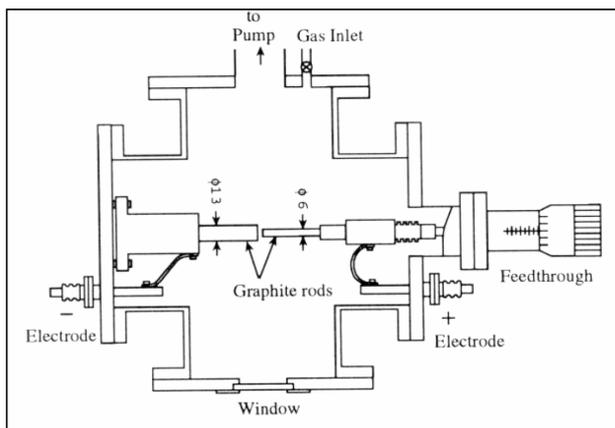


Figura 1.13: Representación esquemática del equipo utilizado para la síntesis de arco eléctrico [21].

Una de las ventajas que se tienen con el método de descarga de arco es que es posible realizar la síntesis de nanotubos de paredes sencillas en cantidades de gramos en pocas horas [3]. Además, algunos estudios han mostrado que con esta técnica es posible realizar la síntesis de nanotubos de carbono de pared sencilla dopados con nitrógeno. Sobre esto se han hecho un par de variante en las cuales la síntesis se realiza en presencia de gas de nitrógeno [22] ó poniendo algún precursor rico en nitrógeno en el ánodo (por ejemplo, melamina) [23] (ver capítulo 4).

1.5.3 Pirólisis de hidrocarburos.

La pirólisis de precursores organometálicos tales como metalocenos y mezclas de ellos con hidrocarburos ha sido utilizada para la síntesis de nanotubos de carbono. Este método proporciona una alternativa interesante para la producción de diversas estructuras de carbono. Uno de los parámetros importantes en este proceso se basa en controlar las razones de hidrocarburos y metalocenos. El tamaño de las partículas catalizadoras juegan un rol importante en la formación de nanoestructuras de carbono. Por ejemplo, Rao et al. [24] han reportado que para partículas menores a 5nm se favorece la síntesis de nanotubos de pared sencilla y para partículas muy grandes, el material consiste de carburos metálicos. El montaje experimental de la técnica de pirólisis se muestra en la figura 1.14. Una ventaja del uso de organometálicos es que proporcionan átomos para la formación de las partículas catalizadoras y al mismo tiempo funcionan como fuente de átomos de carbono. Para más detalles de este método ver el capítulo 4. Con este método ha sido posible la síntesis de nanotubos de pared sencilla, de

múltiples paredes y se han logrado dopar ambos tipos de estructuras con boro y nitrógeno.

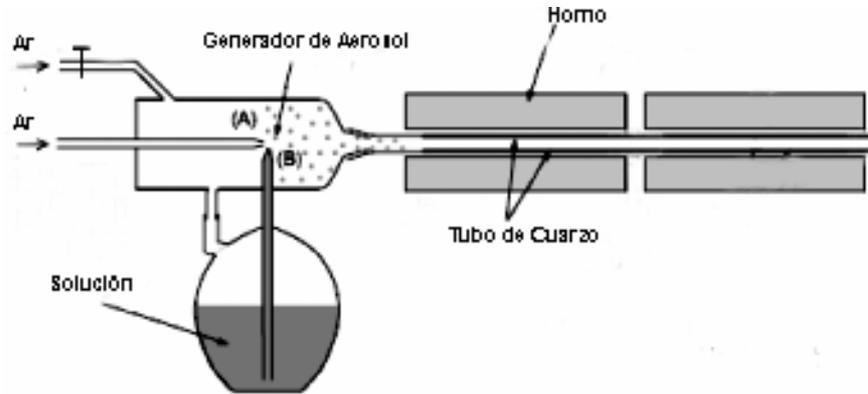


Figura 1.14: Representación esquemática de montaje experimental comúnmente utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono mediante la técnica de deposición química de vapores.

1.6 Aplicaciones tecnológicas de los nanotubos de carbono

Actualmente se está intentando aprovechar las propiedades que presentan los nanotubos de carbono en el desarrollo de nuevas tecnologías. Por lo que se han desarrollado prototipos de dispositivos electrónicos basados en el uso de nanotubos de carbono. Por ejemplo, fuentes de emisión de campo, dispositivos electroquímicos, sensores, etc.

1.6.1 Emisores de Campo

Cuando un potencial es aplicado entre un ánodo y la superficie de los nanotubos de carbono se ha observado que estos emiten electrones muy fácilmente por sus puntas [25, 26]. Esta emisión es debida a la curvatura que presentan en las tapas. Así pues, los nanotubos de carbono pueden utilizarse para la fabricación de pantallas planas, fuentes de luz intensas y fuentes de rayos X. La ventaja que presentan es que son fuentes de emisión estables durante prolongados periodos de tiempo, producen baja emisión para potenciales umbrales y es posible su utilización aun en ausencia de vacío debido a la naturaleza casi inerte de su superficie [27].

Lámparas basadas en nanotubos de carbono han exhibido tiempos de vida de 8000 hrs y una eficiencia superior a la de los bulbos de luz verde [27, 28]. Otro ejemplo es el de pantallas planas las cuales tienen un brillo más intenso y una respuesta más rápida que las de cristales líquidos [27, 28].

En relación a las propiedades de emisión de campo, se ha propuesto que nanotubos dopados con nitrógeno pueden tener mejor respuesta que los tubos sin dopar. Sin embargo, debido al gran diámetro de los tubos y a la baja concentración de nitrógeno dopante, las propiedades de emisión que se han observado en estos, es similar al del caso sin dopaje [29]. Sin embargo, el incremento en la reactividad química de las paredes de estos puede permitir la absorción de gases que pueden alterar las propiedades de emisión de este tipo de nanotubos.

1.6.2 Dispositivos electroquímicos.

Debido a la gran área superficial que presentan los nanotubos de carbono y a sus propiedades de conductividad eléctrica, estos son excelentes candidatos para su utilización en dispositivos electroquímicos [30]. Por ejemplo, estos pueden utilizarse para la producción de super capacitores. En 1997 Niu et al. [31] demostraron que al utiliz

ar electrodos cubiertos con nanotubos de múltiples paredes era posible alcanzar capacitancias de 102 y 49 F/g en un dispositivo que contenía 38% en peso de H₂SO₄.

1.6.3 Sensores de Gases

La reactividad química que presenta la superficie de los nanotubos dopados con nitrógeno les da una ventaja sobre los nanotubos sin dopar, debido a que ellos presentan una mayor sensibilidad en sus propiedades de transporte. Por lo cual, este tipo de tubos puede emplearse como sensores de gases ya que diferentes moléculas tienden a enlazarse con ciertas regiones de los tubos y esto produce cambio en sus propiedades de transporte. Respecto a esto Villalpando-Páez et al. [32] ha investigado la conductividad eléctrica de películas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en presencia de amonía y de vapores solventes como acetona y etanol. Ellos reportan cambios en la conductancia de los nanotubos independientemente de que las especies estén absorbidas químicamente o físicamente.

Referencias

- [1] H. W. Kroto, H. W. Heath, O. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene" *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] Iijima, S. "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] M. Terrones, "Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications" *International Materials Reviews* **49**, 1 (2004).
- [4] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. "Solid C₆₀: a new form of carbon" *Nature* **347**, 354 (1990).
- [5] <http://www.oviedo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras.htm>
- [6] A. Oberun, M. Endo, T. Koyama. "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition" *J. of Cryst. Growth* **32**, 335 (1976).
- [7] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan "Large-scale synthesis of carbon nanotubes" *Nature*, 358, 220 (1992).
- [8] S. Iijima, T. Ichihashi. "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature* **363**, 603 (1993).
- [9] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules" *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [10] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. "Electronic structure of chiral graphene tubules" *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).

- [11] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker: "*Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*" *Nature* **391**, 59 (1998).
- [12] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber: "*Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*" *Nature* **391**, 62(1998).
- [13] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, "*Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*", *Nature* **382**, 54 (1996).
- [14] Y. Miyamoto, M.L. Cohen, S.G. Louie, "*Theoretical Investigation of Graphitic Carbon Nitride and Possible Tubule Forms*". *Solid. State Comm.* **102**, 605 (1997).
- [15] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Ruhle, J.P. Zhang, K. Cheetham. "*Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures*". *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3932 (1999).
- [16] R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blasé, B. Foley, R. Kamalkaran, N. Grobert, H. Terrones, P.M. Ajayan, W. Blau, D. Tekleab, M. Rhle, D.L. Carroll "*Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes*" *Nano Lett.* **1**, 457 (2001).
- [17] C. P. Ewels, M. Glerup. "*Nitrogen doping in carbon nanotubes*", *J. Nanosci. Nanotech* **5**, 1345 (2005).
- [18] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki. "*Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes*" *Science* **265**, 1850 (1994).
- [19] J. Kong, C. Zhou, E. Yenilmez, H. Dai " *Alkaline metal-doped n-type semiconducting nanotubes as quantum dots*" *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3977(2000).

[20] M.M.J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson “*Exceptionally High Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes*” Nature **381**, 678 (1996).

[21] http://sisbib.unmsm.edu.pe/BibVirtualData/Tesis/Basic/alcca_qf/cap4.PDF#search=%22vaporizaci%C3%B3n%20laser%20sintesis%20de%20nanotubos%20de%20carbono%22

[22] R. Droppa Jr. P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, F. Alvarez, “*Incorporation of Nitrogen in Carbon Nanotubes*” J. Non-Crystalline Solids **299-302**, 874 (2002).

[23] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stéphan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier. “*Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure*” Chem. Phys. Lett. **387**, 193 (2004).

[24] C.N.R.Rao, A. Govindaraj, R. Sen, B.C. Satishkumar. “*Synthesis of multi-walled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors*”. Mat. Res. Inn. **2**, 128 (2004).

[25] A. De Vita, J. C. Charlier, X. Blasé, R. Car. “*Electronic structure at carbon nanotube tips*” Appl. Phys. A. **68**, 283(2002).

[26] J. M. Bonard, T. Stockli, F. Mainer, W. A. Chatelaine. “*Field-Emission-Induced Luminescence from Carbon Nanotubes*” Phys. Rev. Lett. **81**, 1441(1998).

[27] M. Terrones, “*Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes*” Ann. Rev. of Mat. Resch. **33**: 419 (2003).

[28] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. De Heer. “*Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications*” Science **297**, 787 (2002).

[29] J.M Bonard, R. Kurt, C. Klinke. "*Influence of the deposition conditions on the field emission properties of patterned nitrogenated carbon nanotube films*" Chem. Phys. Lett. **343**, 21 (2001)

[30] R. H. Baughman, A.A. Zakhidov, W. A. Der Heer. " *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*" Science **297**, 787 (2002).

[31] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennet. "*High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes*" Appl. Phys. Lett. **70**. 1480 (1997).

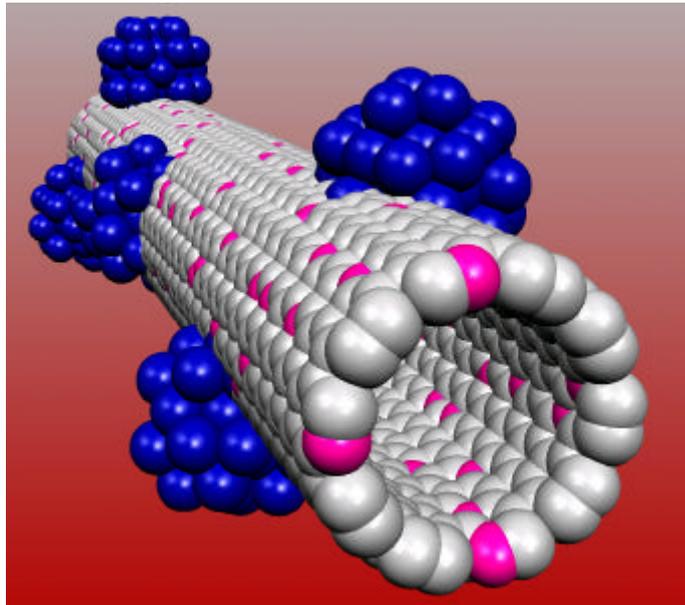
[32] F. Villalpando-Paéz, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martínez, H. Terrones, M. Terrones. "*Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes*" Chem. Phys. Lett. **386**, 137 (2004).

Capítulo 2

Anclaje eficiente de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

2.1 Introducción: Importancia de los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono representan una nueva forma del carbono cuyas propiedades mecánicas y eléctricas pueden ser muy diferentes de las dos formas antiguamente conocidas del carbono (diamante y grafito). Estas estructuras tubulares están formadas por láminas de grafito. Se ha demostrado teóricamente que dependiendo



de la forma de enrollar estas láminas, las propiedades de los nanotubos de carbono pueden variar drásticamente, así como también de su diámetro. El primer reporte experimental sobre la existencia de estructuras tubulares de carbono fue publicado por el grupo del Prof. M. Endo en el año de 1976 [1], alcanzando mayor auge con el reporte experimental publicado por el Prof. S. Iijima en el año de 1991 en una de las revistas más prestigiosas "Nature" [2]. A partir de este hecho se generó un remarcable interés por investigar estas estructuras tanto teórica como experimentalmente. Dentro de las cualidades de los nanotubos de carbono se encuentra su alta dureza y flexibilidad, con un módulo de Young del orden de 1

TPa. Además, los nanotubos de carbono pueden emitir electrones como ningún otro material. Así pues, la diversidad en sus propiedades eléctricas y mecánicas, hace a los nanotubos fuertes candidatos para emplearse como soporte de catalizadores, como plantillas para la síntesis de nanoalambres [3-5], sensores [6-10], circuitos, refuerzo de polímeros, entre otros. Por ejemplo, la incorporación de nanotubos en matrices poliméricas podría mejorar la flexibilidad de los plásticos actuales, así como proporcionar características conductoras. Este avance seguramente revolucionará la industria de los plásticos la cual está presente en domésticos, en la industria automotriz, espacial, etc. Además, actualmente ha sido posible dopar nanotubos de carbono con átomos de nitrógeno observándose modificaciones en sus propiedades electrónicas. Esto ha sido corroborado experimentalmente mediante STM (Scanning Tunneling Microscopy) y STS (Scanning Tunneling Spectroscopy), en donde se ha observado que este tipo de nanotubos muestran un comportamiento metálico independientemente de la quiralidad. Además, la inserción de nitrógeno a lo largo de la red gráfica del nanotubo puede modificar la nube electrónica aumentando la reactividad química de este tipo de estructuras. Aunado a esto se ha observado que este tipo de nanotubos muestran una baja cristalinidad lo cual aumenta la reactividad de sus paredes. .

Otro ejemplo importante que nos concierne más directamente en este trabajo doctoral, es la decoración de nanotubos de carbono con nanoestructuras metálicas. Desde el punto de vista electrónico, las nanopartículas metálicas pueden proporcionar estados en el nivel de Fermi [11] los cuales hacen a los nanotubos más activos químicamente hablando. Esto sin duda abriría una brecha generacional en el desarrollo de nuevos sensores con alta eficiencia para la industria electrónica. Sin embargo, las posibles aplicaciones señaladas anteriormente involucran la activación de la superficie de los nanotubos de carbono, lo cual no es un problema fácil de resolver. Es bien conocido que el grafito y el diamante son altamente inertes y difícilmente estas formas del carbono pueden interaccionar con elementos químicos o moléculas, los nanotubos al igual que estas formas del carbono interaccionan débilmente con cualquier otro

material. En este capítulo, el principal objetivo es investigar rutas para mejorar la capacidad catalítica de los nanotubos de carbono, en otras palabras buscaremos formas novedosas de anclar o pegar químicamente nanopartículas de plata sobre la superficie de los tubos.

2.2 Diferentes rutas para activar la superficie de nanotubos de carbono.

En la actualidad se han desarrollado diversas técnicas para decorar o adherir nanopartículas metálicas en la superficie de nanotubos de carbono. Uno de los trabajos pioneros en la funcionalización de la superficie de nanotubos de carbono fue desarrollado por Dujardin en 1994 [12,13]. En esta investigación los autores estudian la relación que existe entre el mojado y capilaridad de los nanotubos con diferentes metales. Sus resultados muestran que los nanotubos de carbono pueden ser mojados y llenados por sustancias que tienen una tensión superficial por debajo de los 200 milinewtons/metro (por ejemplo, silicio, selenio, cesio) (ver figura 2.1). Esta limitación implica que la mayor parte de los metales de la tabla periódica no mojan la superficie de los nanotubos de carbono.

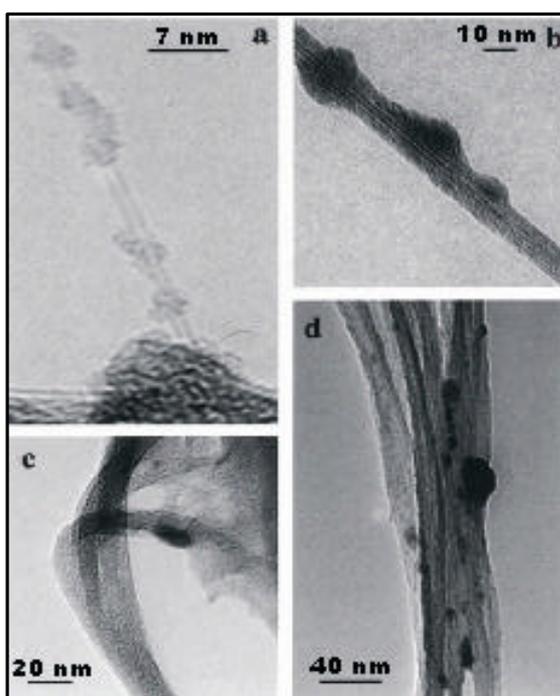


Figura 2.1: Micrografías de transmisión electrónica de manojos y/o nanotubos de carbono de pared sencilla o de una sola capa mojados por líquidos cuya tensión superficial es pequeña. (a) Azufre en un nanotubo de carbono individual (61 mN/m); (b) Cesio (67 mN/m); (c) pentóxido de vanadio el cual recubre con una película delgada formada por un manajo de nanotubos (80 mN/m); y (d) monóxido de plomo (132 mN/m) [13].

Con el fin de sobrellevar las limitaciones ocasionadas por la baja reactividad de su superficie (la cual es muy similar a la del grafito) se han sugerido diferentes procedimientos de activación. Uno de estos métodos propone la modificación de la superficie de los nanotubos empleando tratamientos de oxidación (calentamiento en presencia de aire). Esta técnica permite generar sitios carboxílicos (-COOH), carbonílicos (-C=O) e hidroxílicos (-COH) sobre la superficie de los nanotubos de carbono. Estos sitios funcionalizados actúan como centros de nucleación para que nanopartículas metálicas puedan adherirse en estos sitios. Empleando esta técnica, se han logrado depositar nanopartículas de uranio, plata, oro y platino sobre la superficie de los nanotubos de carbono con múltiples paredes o varias capas (nanotubos concéntricos) [14-16]. Desafortunadamente los tratamientos de oxidación modifican severamente las propiedades mecánicas y electrónicas de los nanotubos de carbono.

Por otra parte H. Dai et al [7], han estudiado la interacción de metales con nanotubos de carbono de pared sencilla o de una sola capa con diámetros que van desde 1 a 4 nm. Este tipo de nanotubos muestran una mayor actividad química en su superficie. Esto es debido a que los nanotubos de una capa exhiben una superficie más curva en comparación con los nanotubos de varias capas (MWCNTs). La deposición de las nanopartículas de titanio, níquel, paladio, oro, aluminio y hierro se realizó mediante la evaporación de un haz de electrones (*electron beam evaporation*). Estos autores [7] demostraron que metales que forman carburos estables como titanio, níquel y paladio recubren los nanotubos de una forma uniforme o cuasi uniforme dando como resultado estructuras tipo alambre a lo largo de la superficie de los nanotubos. Sin embargo, cuando ellos emplearon aluminio, oro y hierro se formaron nanopartículas cristalinas desconectadas, y no se encuentran recubriendo uniformemente los tubos. Además, señalan que la débil interacción Au–nanotubo permite que las partículas migren a lo largo del tubo dando lugar a la coalescencia con otras partículas, para formar así grandes agregados (obsérvese las figuras 2.2d-2.2f).

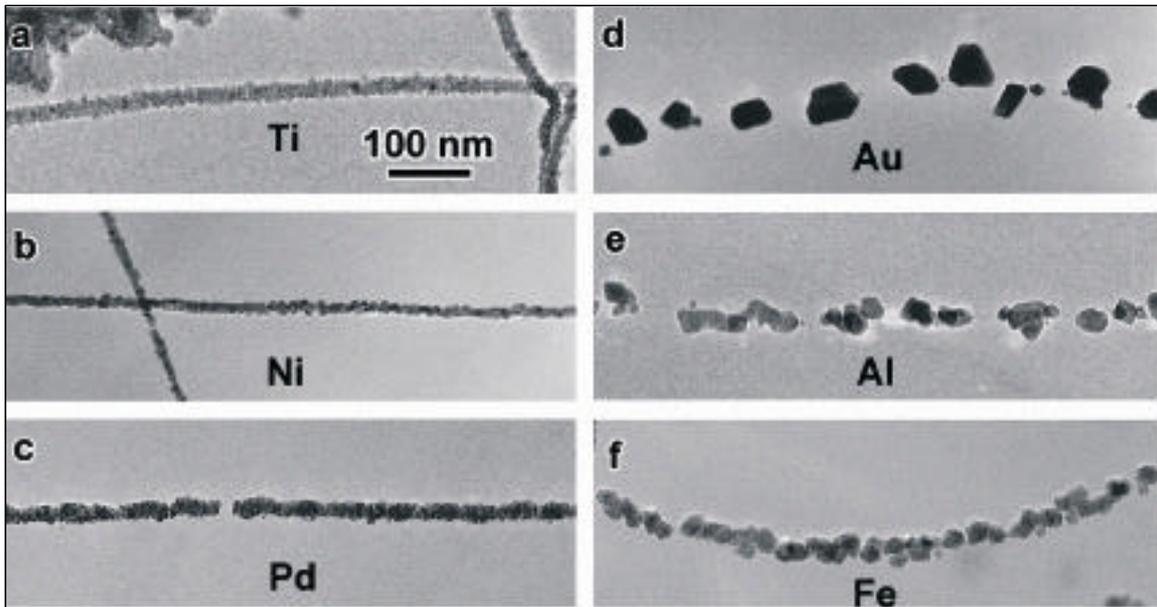


Figura 2.2: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (alta resolución) de nanotubos de carbono de una sola pared recubiertos con (a) titanio, (b) níquel, (c) paladio, (d) oro, (e) aluminio y (f) hierro. Note que el mejor recubrimiento se consigue cuando se emplea Ti, con un recubrimiento homogéneo de la pared del tubo. Caso contrario se observó cuando se emplean átomos de oro, en este caso solo se forman cúmulos aislados los cuales pueden migrar a lo largo de la superficie [7].

Efectos similares fueron observados por B. Xue et al. [17] en nanotubos de carbono de pared múltiple decorados con diferentes metales: paladio, platino, oro y plata. El método empleado consiste en la descomposición térmica de sales metálicas. Al realizar la microscopía de transmisión observaron que el tamaño y forma de las partículas cambiaba con la intensidad del haz de electrones. En el caso de paladio, se observó que conforme el haz de electrones incrementaba su intensidad, pequeñas partículas se movían a lo largo del nanotubo y se fundían con otros cúmulos. Una comparación de cúmulos de paladio y platino con cúmulos de oro y plata mostró que estos últimos se aglomeran más rápidamente bajo la misma intensidad del haz de electrones. Esta investigación confirmó las observaciones realizadas por H. Dai [6] sobre una débil interacción de los cúmulos de oro con la superficie de los nanotubos de carbono.

Otro método utilizado para depositar átomos en la superficie de los tubos fue desarrollado por K. Jiang et al [18], ellos emplearon nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (mencionados anteriormente). Estos fueron activados empleando una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. Una vez activados, se pusieron en contacto con un polielectrolito catiónico el cual fue absorbido por la superficie de los nanotubos. Esta absorción se debe a la interacción electrostática del polielectrolito con los sitios carboxílicos. Posteriormente, ellos agregaron nanopartículas de oro presintetizadas. Exitosamente, las nanopartículas de oro se adhirieron a la superficie de los nanotubos, consiguiendo además un recubrimiento homogéneo a lo largo de la superficie de los tubos como puede apreciarse en la **figura 2.3**. Sin embargo, como ya se ha señalado anteriormente, la activación de la superficie mediante oxidación seguramente afecta las propiedades mecánicas y electrónicas de los nanotubos de carbono.

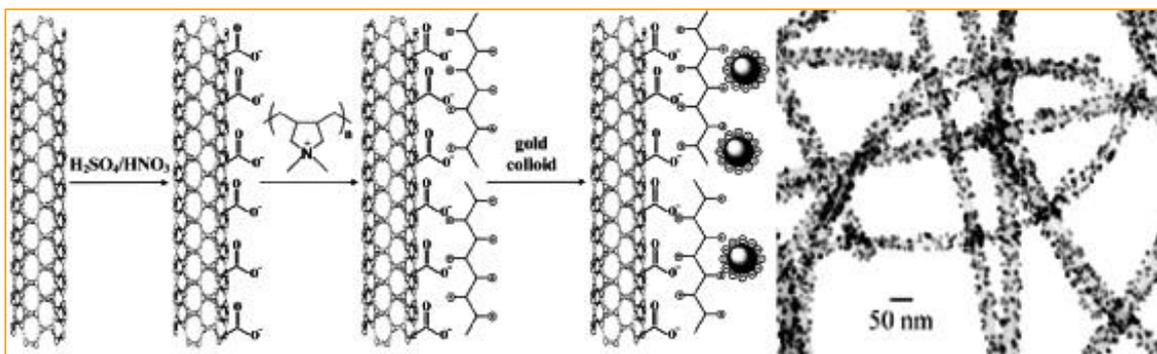


Figura 2.3: Forma esquemática del proceso de anclaje de nanopartículas de oro sobre la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Note que este proceso utiliza medios ácidos los cuales generan sitios carboxílicos a lo largo de la superficie del tubo. Además, los medios ácidos ayudan a que por interacción electrostática se adhiera un polielectrolito catiónico. Este último sirve a su vez como una molécula puente para el anclaje final con nanopartículas de oro [18].

Uno de las primeras investigaciones relacionadas con la decoración de nanotubos de carbono sin emplear procesos químicos corrosivos fue reportado por Correa-Duarte et al. [19]. Ellos emplearon nanotubos de pared múltiple (sin dopar), para su investigación, éstos fueron sintetizados empleando la técnica de CVD. En esta investigación se reporta un método de ensamble de nanopartículas de oro en la superficie de nanotubos de carbono con varias capas. A diferencia del trabajo

desarrollado por K. Jiang [18], Correa-Duarte no empleó ningún tratamiento ácido que pudiera modificar la superficie de los tubos. Esta técnica conocida como *wrapping* comprende la funcionalización a través del acoplamiento no covalente de macromoléculas en soluciones acuosas. Un polímero recubre la superficie del tubo originando un ambiente idóneo para la absorción de un polielectrolito catiónico que ayuda a la adhesión de nanopartículas de oro recubiertas con silicio. La forma esquemática de este proceso es mostrada en la figura 2.4. Aún cuando los resultados arrojados por esta técnica son excelentes, es difícil garantizar una interacción directa entre las partículas metálicas y el nanotubo de carbono.

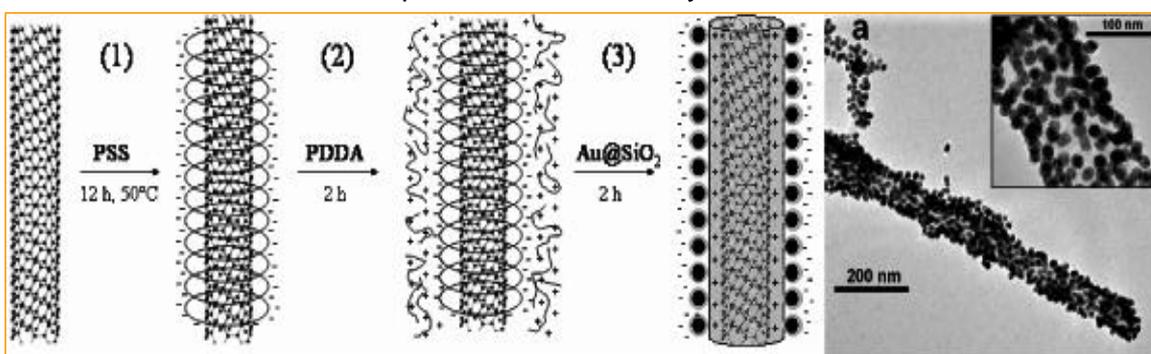


Figura 2.4: Forma esquemática del proceso de anclaje de nanopartículas de oro sobre la superficie de nanotubos de carbono utilizando la técnica de *wrapping* desarrollado por Correa-Duarte et al. [21]. El proceso se basa en cuatro pasos: el primero consiste en suprimir la superficie hidrofóbica del tubo al ponerlos en contacto con una solución acuosa junto con un polielectrolito catiónico, para posteriormente agregar un polielectrolito aniónico el cual finalmente va funcionar como puente entre el tubo y las nanopartículas de oro recubiertos por átomos de silicio.

A continuación enumeramos las desventajas de los métodos utilizados en la literatura anteriormente descritos para decorar o pegar nanopartículas metálicas en la superficie de nanotubos de carbono:

1. Daños en las propiedades mecánicas y electrónicas de los nanotubos a través de los tratamientos de oxidación. Debido a modificaciones en la red gráfica por la introducción de sitios carboxílicos, carbonílicos, hidroxílicos, sulfúricos y otros defectos estructurales.
2. Interacción a través de una molécula puente entre el nanotubo de carbono y los metales. Se eligen moléculas que interaccionen fuertemente con los nanotubos y con la especie que se desean decorar. Sin embargo, la

interacción entre el cúmulo metálico y la red gráfica no se lleva a cabo de manera directa.

3. Débil interacción entre ambas especies (partícula-nanotubo), que solo permite una decoración de poca interacción y no un anclaje. La débil interacción de los tubos con la mayor parte de los elementos de la tabla periódica impide que se formen enlaces con la superficie gráfica de los nanotubos. Sin embargo, hay que resaltar que una pérdida de cristalinidad de la red permite que los nanotubos presenten una mayor reactividad química. Ésta puede ser una ventaja de los nanotubos crecidos por técnicas de Deposición Química de Vapores (CVD) en comparación a los crecidos por arco eléctrico. Estos últimos presentan un índice de cristalinidad mucho mayor a lo largo de sus paredes, lo que ocasiona que su superficie presente una débil interacción covalente con nanopartículas.

2.3 Anclaje de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono: métodos químicos propuestos en este trabajo.

En esta tesis reportamos nuevos métodos para anclar nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x MWNTs). La gran ventaja de nuestros métodos de síntesis radica en la ausencia de tratamientos ácidos, recordemos que este tipo de tratamientos pueden dañar de forma importante la superficie de los tubos. Nosotros proponemos tres diferentes formas de obtener nanotubos de carbono recubiertos por nanopartículas de plata. Uno de los métodos de síntesis se basa en la mezcla de nanotubos de carbono con nanopartículas de plata presintetizadas por el método utilizado por G. Gattorno et al. [20]. El tamaño promedio de las partículas depositadas fue de 2 a 10 nm. Además se realizó la reducción de dos diferentes sales de plata en presencia de nanotubos de carbono. Esto se realizó utilizando dos solventes polares dimetil sulfóxido (DMSO) y dimetil formamida (DMF). Los solventes DMSO y DMF funcionan como especies reductoras. Siendo DMF un mejor agente

reductor en comparación con el DMSO. Para asegurar la morfología y tamaño de las nanopartículas fue necesario utilizar en algunos casos citrato trisódico, que proporciona una gran estabilidad a la solución coloidal. Además de los iones citrato en el proceso de reducción del Ag-Ethex ($\text{AgOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$), se generan iones ethex que también favorecen la estabilidad de los cúmulos de plata. El método más prometedor se basa en poner en contacto CN_xMWNTs con una suspensión de nanopartículas de plata pre-sintetizadas, obteniéndose un recubrimiento uniforme en la superficie de los nanotubos de carbono. Para destacar el efecto del dopaje con nitrógeno en nanotubos de carbono, se elaboraron los mismos experimentos empleando nanotubos de carbono con múltiples paredes o de varias capas en ausencia del nitrógeno, es decir, nanotubos no dopados (MWCNTs).

2.4 Métodos de síntesis: procedimiento químico de anclaje.

Método 1: En este método los nanotubos de carbono (dopados y sin dopar) fueron decorados mezclando partículas de plata presintetizadas con una suspensión de nanotubos de carbono. Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas disolviendo [Ag-ethex] (1.25-5 mg strem 99%) en dimethyl sulfóxido (DMSO) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) (25mL; Sigma), el cual actúa como solvente y como agente reductor. El tamaño de la nanopartícula y la estabilidad del coloide se controlan adhiriendo un agente estabilizador ($\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99%) a la reacción, con la misma concentración molar que la sal de plata. Esta mezcla fue agitada magnéticamente y calentada a 60°C por 20 minutos para garantizar la homogeneidad en el tamaño de las partículas e incrementar la rapidez del proceso de reducción. Posteriormente, se tomaron 5 mL de la dispersión coloidal y se mezclaron con 5mL de una solución que contiene nanotubos de carbono (0.1-0.3mg). Para asegurar una dispersión uniforme de los nanotubos fue necesario tratarlos ultrasónicamente en presencia de DMSO por aproximadamente 30 minutos.

Método 2: Los nanotubos de carbono se decoraron vía la síntesis *in situ* de nanopartículas de plata en una solución de DMSO (25 mL), en la cual previamente los nanotubos de carbono fueron dispersados ultrasónicamente (0.1-0.3 mg; dopados o sin dopar) por 30 minutos. Subsecuentemente, se agregó nitrato de plata (AgNO_3) (0.85-3.4 mg) a la suspensión de nanotubos. Con el propósito de asegurar la formación de nanopartículas de plata fue necesario agregar un agente reductor (2 ethil hexanoato de sodio [Na-Ethex] ($\text{NaOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$); Aldrich, 97 %) a la mezcla, a la misma concentración molar del AgNO_3 . En este método, la temperatura se mantuvo a 60°C , y la suspensión se mantuvo bajo agitación continua por 20 min.

Método 3: Los nanotubos de carbono fueron decorados de manera similar al método previo, pero empleando N,N-dimethylformamida [(DMF; Baker), ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)] en lugar de DMSO. Esta aproximación no involucra el uso de un agente estabilizador. Los nanotubos de carbono fueron dispersados ultrasónicamente (0.1-0.3 mg) en DMF por 15 minutos y posteriormente se agregó AgNO_3 . Finalmente, la solución se mantuvo bajo agitación continua a temperatura constante de 60°C por 20 min. En este caso, la dispersión de los nanotubos de carbono fue más rápida que en el caso en que se usa DMSO.

Una vez obtenida la muestra (suspensión coloidal) para cada uno de los métodos expuestos anteriormente, la suspensión fue sometida a varios procesos de centrifugado (a 4000 rpm), a temperatura ambiente. En cada paso, el sobrenadante (parte clara de la suspensión) fue removido y reemplazado con acetona. Finalmente, la acetona fue evaporada quedando un polvo formado mayoritariamente por nanopartículas de plata y nanotubos de carbono como lo mostrarán los análisis de caracterización descritos en la siguiente sección.

Con el propósito de conocer la morfología y composición química de nuestras muestras se realizaron diversos análisis a continuación descritos: primeramente, las muestras (polvos) fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio de marca FEI-XL30 SFEG (operado entre 10 y 15

kV). También utilizamos microscopía electrónica de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) con un microscopio de marca JEOL JEM-4000 EX (operado a 400kV). La preparación de la muestra para HRTEM fue realizada añadiendo acetona o etanol a los polvos, esta suspensión fue dispersada durante 5 minutos. De la suspensión resultante sólo se depositaron algunas gotas en una rejilla de carbono para la observación en el microscopio.

Se llevaron a cabo análisis de dispersión de rayos X (EDX) empleando un Zeiss EM 912 Omega Operado a 120 kV. Estudios de difracción de rayos X se realizaron en un Siemens D5000 y un Bruker D8 utilizando radiación CuK α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

2.5 Caracterización de nanopartículas de plata sobre la superficie de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno y sin dopar.

En esta sección presentaremos los resultados arrojados por las técnicas de caracterización anteriormente descritas. Como se mencionó anteriormente, se estudiaron varias formas de anclaje de cúmulos de plata en nanotubos de carbono de múltiples capas (MWCNTs) y de múltiples capas dopados con nitrógeno (CN $_x$ MWNTs). En la [figura 2.5](#), se muestran imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución de manojos de CN $_x$ MWNTs (ver [figura 2.5a](#)) y MWCNTs (ver [figura 2.5b](#)), los cuales fueron sometidos a diferentes procesos de anclaje de nanopartículas de plata. Las imágenes revelan un recubrimiento uniforme en la superficie de los CN $_x$ MWNTs, con partículas de entre 2 y 10 nm de diámetro (véase la [figura 2.5a](#)). Esta muestra fue preparada mezclando partículas de plata presintetizadas con una suspensión de nanotubos de carbono dopados (método 1). Por otro lado, se muestra la imagen de nanotubos de carbono sin dopaje (ausencia de nitrógeno en la superficie de los tubos) recubiertos empleando el método 3 (ver [figura 2.5b](#)). De nuestras observaciones, concluimos que es difícil controlar el tamaño de las nanopartículas de plata depositadas en la superficie si los nanotubos de carbono no están dopados (MWCNTs). Creemos que esto es debido a la débil interacción que existe entre la superficie tipo gráfica

y la plata, ocasionado que las partículas migren a los largo de la superficie tubular dando origen a la coalescencia y aglomeración de cúmulos. Cabe resaltar que en éste método no se emplearon estabilizadores, los cuales son fundamentales para evitar interacción plata-plata.

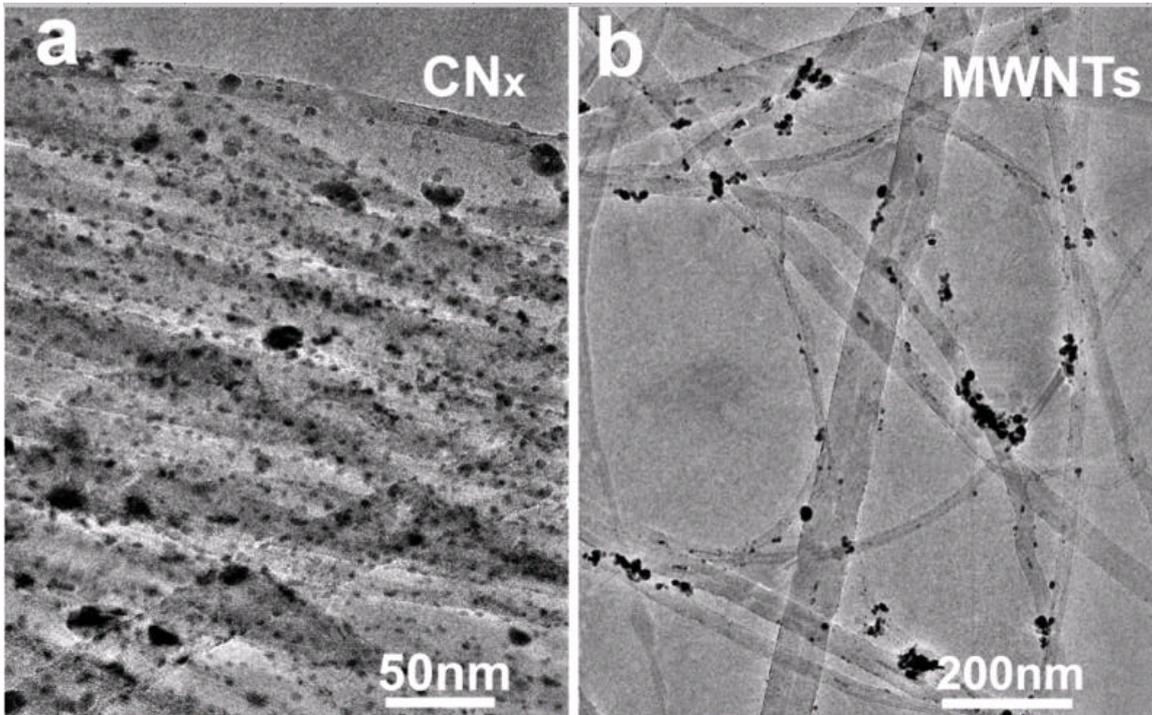


Figura 2.5: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas de plata depositadas en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y sin dopar (ausencia de nitrógeno): (a) Nanopartículas de plata con diámetros desde 2 a 5 nm depositadas en nanotubos dopados (CNx), utilizando el método 1. Las imágenes revelan que el manojito de nanotubos está recubierto uniformemente. (b) Nanopartículas de plata con diámetros desde 10 a 20 nm las cuales recubren pobremente los nanotubos sin dopar; la muestra fue obtenida empleando el método 3. Note que en (b) se obtienen nanopartículas más grandes con respecto al método utilizado en (a), además en (b) los nanotubos son escasamente cubiertos.

Se encontró que, en el caso donde se utiliza el método 3, las nanopartículas de plata forman una polidispersidad en tamaños (que va desde unos cuantos hasta cientos de nanómetros). Este comportamiento es debido a que el DMF es un agente reductor más fuerte que el DMSO, y como consecuencia la reducción de la sal de plata toma lugar de manera más rápida. De nuestros resultados podemos

concluir que la ausencia de agentes estabilizadores permite la coalescencia de cúmulos aislados de plata. (ver [figura 2.6a](#)).

Sin embargo, cuando se emplearon nanotubos dopados en DMSO (método 2) fue posible encontrar cúmulos de 2 nm de diámetro aun en ausencia de algún agente estabilizador (ver [figura 2.6b-d](#)). En este caso es posible observar que las partículas metálicas se encuentran firmemente adheridas a la superficie de los CN_x MWNTs (ver [figura 2.6c-d](#)).

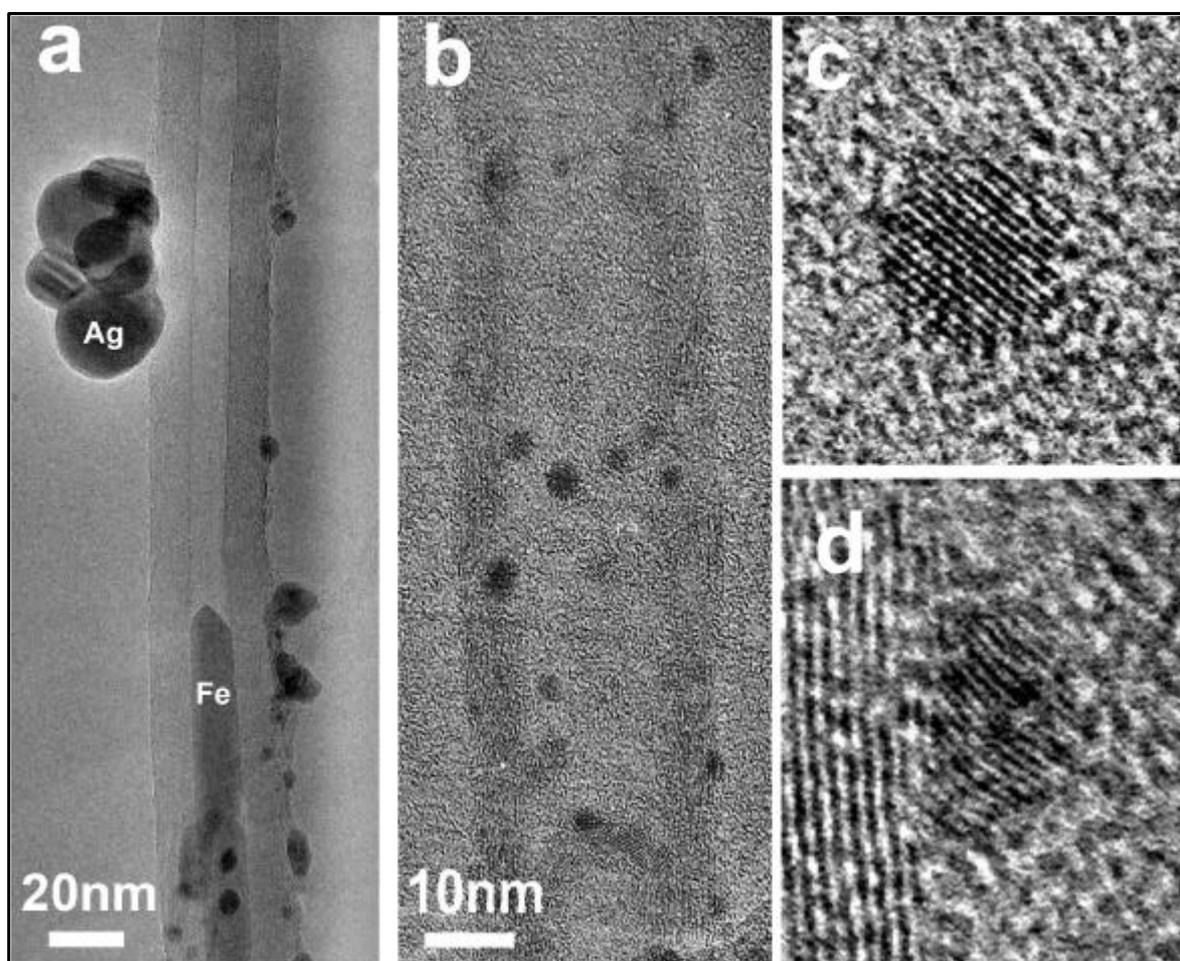


Figura 2.6: Imágenes de HRTEM de nanotubos de carbono dopados y sin dopar decorados con nanopartículas de plata.: (a) MWCNTs cubiertos con nanopartículas de plata. La muestra fue obtenida reduciendo $AgNO_3$ en una suspensión de nanotubos de carbono en DMF (método 3). Es importante notar que los nanotubos tienen encapsulado hierro debido a su proceso de síntesis. En la superficie de estos tubos sin dopaje, observamos partículas de plata relativamente grandes que se aglomeran y exhiben diferentes morfologías; (b) - (d) CN_x MWNTs decorados con cúmulos de plata. La síntesis se llevó a cabo reduciendo el $AgNO_3$ en DMSO empleando Na-Ethex (método 2).

Es importante enfatizar que los cúmulos de plata (2nm de diámetro) están firmemente adheridos a la superficie de los tubos, posiblemente debido a la presencia del DMSO.

En las [figuras 2.7a](#) y [2.7d](#) se muestran imágenes de nanotubos de carbono con y sin dopaje, decorados empleando el método 1. Es claro y consistente con las [figuras 2.3a](#) y [2.3b](#), que en el caso de nanotubos dopados existe un recubrimiento uniforme con nanopartículas de plata, contrario a lo observado con nanotubos sin dopaje. Además, se presentan las imágenes de campo claro y campo oscuro en la [figura 2.7](#). Ambas imágenes ayudan a concluir, que cúmulos pequeños (con 5 a 10 nm de diámetro) de plata se anclan más eficientemente en tubos dopados. Así mismo, los tubos sin dopaje solo son cubiertos con aglomerados de cúmulos de plata (10-20 nm en diámetro) que se encuentran inhomogéneamente distribuidos a lo largo de su superficie (véase las [figuras 2.7e](#) a [2.7f](#)).

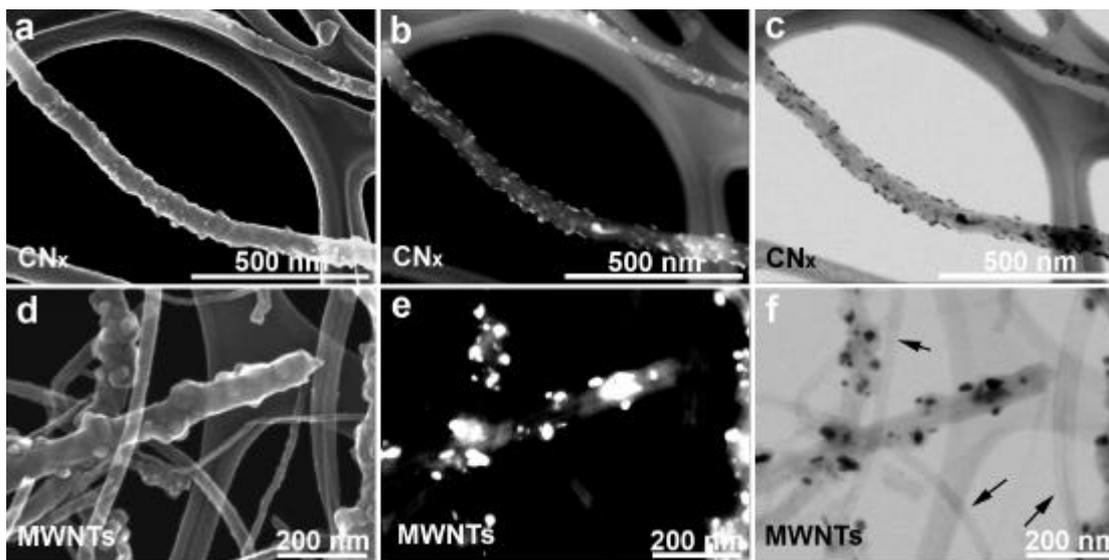


Figura 2.7: Imágenes de SEM y STEM (campos claro y oscuro) de nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata. El primer renglón (a-c) corresponde a nanotubos dopados con nitrógeno (CNxMWNTs) y el segundo renglón (d-f) a nanotubos no dopados (MWCNTs). Las imágenes (b) y (e) corresponden al campo oscuro de (a) y (d) respectivamente. Las imágenes de campo claro son presentadas en (c) y (f). Al hacer una comparación resulta claro que existe un recubrimiento homogéneo cuando se emplean nanotubos dopados con nitrógeno, con diámetros de partículas que van de 5 a 10 nm. Mientras que en la muestra formada por tubos no dopados se obtiene un recubrimiento inhomogéneo, con diámetros de partícula que van de 10 a 20 nm. Además, en (f) se muestra que existen nanotubos no decorados. Ambas muestras fueron preparadas utilizando el método 1.

Es importante resaltar que las muestras caracterizadas empleando TEM y en algunos casos SEM fueron dispersadas ultrasónicamente por 5 minutos en etanol o acetona, y las partículas permanecieron eficientemente ancladas en la superficie de los tubos dopados aún después de la sonicación. En el caso de MWCNTs, se encontró un recubrimiento en la superficie de los tubos y en algunos de los casos se observaron tubos libres de partículas de plata (ver figura 2.7f). Esto último confirma la eficiencia de los nanotubos dopados con nitrógeno para captar o anclar nanopartículas de plata en su superficie.

En la figura 2.8 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido para dos muestras obtenidas de la decoración de nanotubos de carbono dopados (figura 2.8a) y sin dopar (figura 2.8b), empleando el método 3. Cuando se emplearon nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, los tubos fueron recubiertos eficientemente por nanopartículas de plata. Caso contrario se observó que cuando nanotubos de pared múltiples no dopados fueron utilizados. De estos últimos se puede observar que existe una gran cantidad de tubos sin cúmulos en su superficie. Cuando se realiza la reducción de AgNO_3 en DMF la reducción es más brusca, que en DMSO, y en un espacio de horas las partículas llegan a adherirse a la superficie del contenedor. En el caso de MWCNTs se aseguró que la mayor parte de los cúmulos al no haberse estacionado en la superficie de estos tubos se depositaron en las paredes del contenedor. Sin embargo, en el caso de CNxMWNTs una cantidad importante de las nanopartículas se adhirieron a la superficie de los tubos.

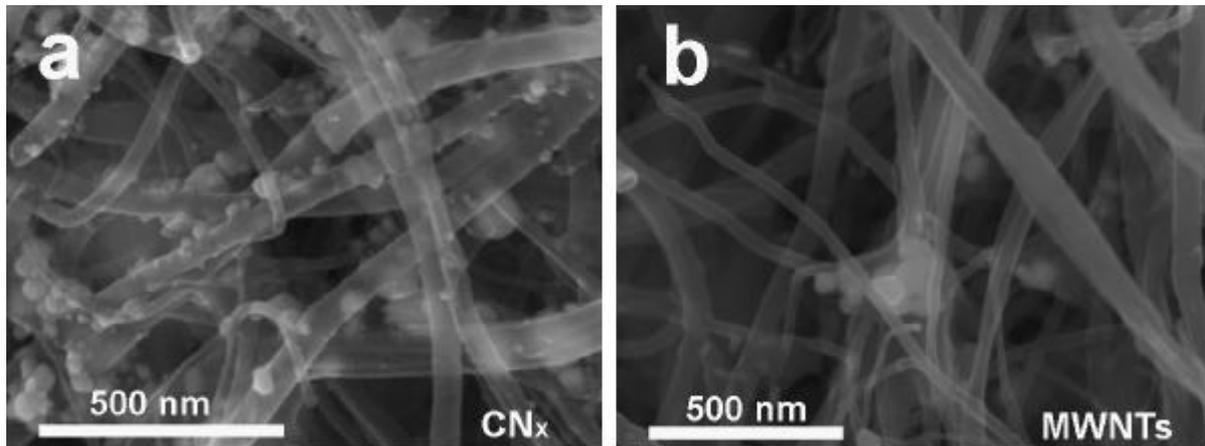


Figura 2.8: Imágenes de SEM de nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata. Resultados correspondientes a CN_x MWNTs en (a) y MWCNTs en (b). Las muestras fueron sintetizadas empleando el método 3. Al hacer una comparación resulta claro que existe un recubrimiento homogéneo cuando se emplean nanotubos dopados con nitrógeno. Mientras que en muestras sin dopar se obtiene un recubrimiento pobre e inhomogéneo.

En la [figura 2.9](#) se muestran patrones de difracción de rayos X de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y sin dopar: ambos tubos están decorados con nanopartículas de plata. Además, se anexan las curvas correspondientes a una muestra de nanotubos dopados y no dopados en ausencia de la plata (curvas superiores en la [figura 2.9](#)). Se puede observar que las nanopartículas de plata exhiben cuatro picos principales correspondientes a la reflexión de los diferentes planos cristalográficos (véase los picos indexados (111), (200), (220) y (311) en [figura 2.9](#)). En el caso de nanotubos en ausencia de plata se dejan ver únicamente las reflexiones (002) y (101) características de materiales gráfiticos (mostrado en la curva superior de las [figuras 2.9a](#) y [2.9b](#)). La baja intensidad del pico (002) en los tubos de CN_x es causada por la pérdida de cristalinidad de la red hexagonal debido al dopaje.

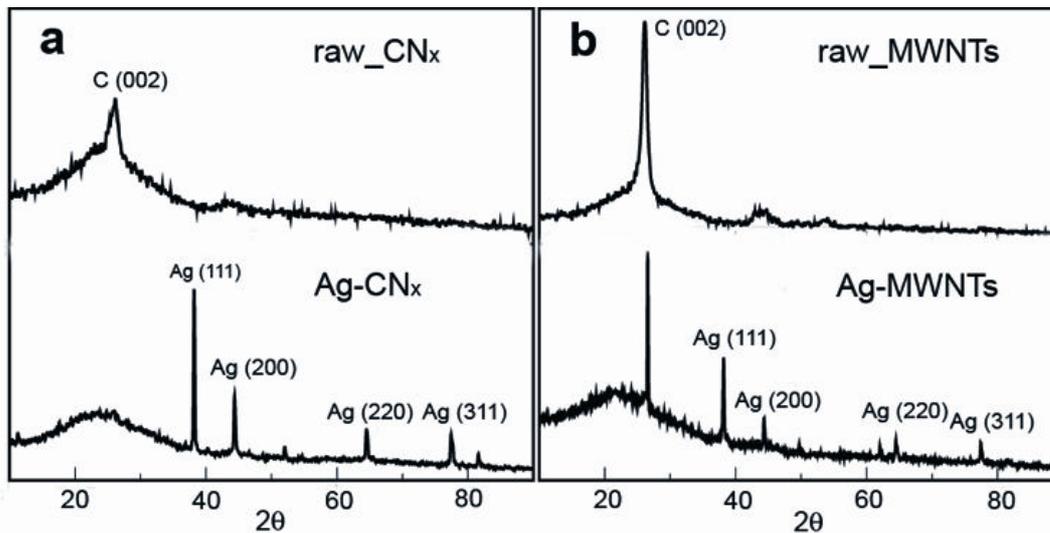


Figura 2.9: Patrón de difracción de rayos X de nanotubos decorados con plata. Los patrones fueron obtenidos de muestras sintetizadas con el método 3. En ambos casos, la curva superior corresponde a muestras de nanotubos en ausencia de plata. Note la presencia de reflexiones tipo grafito, correspondientes a los planos (002) y (100). La baja intensidad del pico (002) es debida a la presencia de cilindros corrugados debido a la inserción de nitrógeno en la red gráfica. Las curvas inferiores corresponden a muestras de nanotubos decorados. En ambas es posible observar las reflexiones debidas a la plata, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311).

Para asegurar la reducción de la plata se realizó un estudio mediante espectroscopia de UV visible (ver [figura 2.10](#)). Del análisis de UV visible se desprende que el plasmón de la plata, se encuentra centrado en 424 nm, lo cual confirma la presencia de partículas de plata en forma coloidal. En cada uno de los casos se observó una disminución de la intensidad del plasmón debido a que la cantidad de partículas en solución fue reducida. Esto indica que un número grande de partículas pudieron adherirse a la superficie de los nanotubos. Sin embargo, los análisis de las muestras en diferentes caracterizaciones revelan que los tubos sin dopar se encuentran pobremente recubiertos con nanopartículas de plata. Es importante mencionar una vez más que en el proceso de preparado de muestras para análisis de microscopía es necesario realizar la dispersión ultrasónica de la muestra en algún solvente, lo cual puede indicar que las partículas se depositan en los MWCNTs pero no se anclan y son removidas en el proceso de dispersión. Esto último concuerda con los cálculos realizados por Ciraci et al. [21], quienes muestran que existe una muy débil energía de enlace entre la superficie de un

nanotubo y un átomo de plata. En cambio, en los tubos CN_x MWNTs las partículas se encuentran fuertemente ancladas y pueden soportar el proceso de dispersión ultrasónica. En nuestro caso, creemos que el incremento en la reactividad permite que las nanopartículas se adhieran más eficientemente.

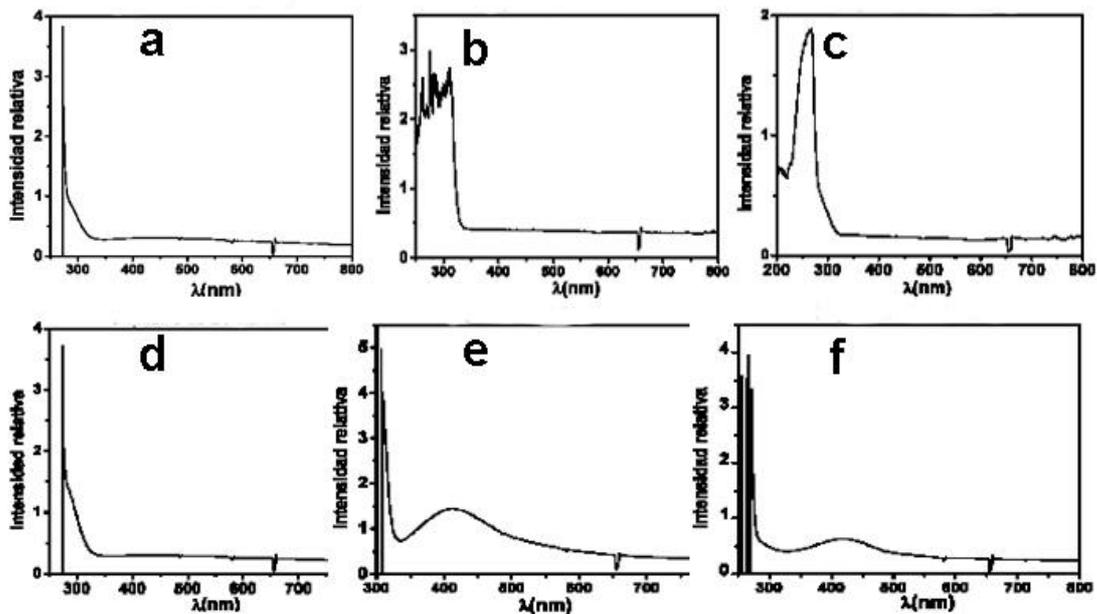


Figura 2.10. Espectro de UV-visible obtenido del decorado de nanotubos dopados (superior) y sin dopar (inferior) empleando los tres métodos desarrollados. (a) y (d) empleando el método 1, (b) y (e) empleando el método 2, (c) y (f) utilizando el método 3. En todos los casos se observa que existe una leve respuesta del plasmón de excitación de la plata (ver flechas), que puede indicar que gran parte de las partículas dejaron de estar en solución y se depositaron en la superficie de los tubos.

2.6 Posible mecanismo de anclaje de partículas de plata sobre nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Estudios teóricos y experimentales han demostrado que existe una débil interacción entre nanotubos de carbono y nanopartículas metálicas [21]. De nuestras evidencias experimentales, en esta sección nosotros proponemos un posible mecanismo de anclaje de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

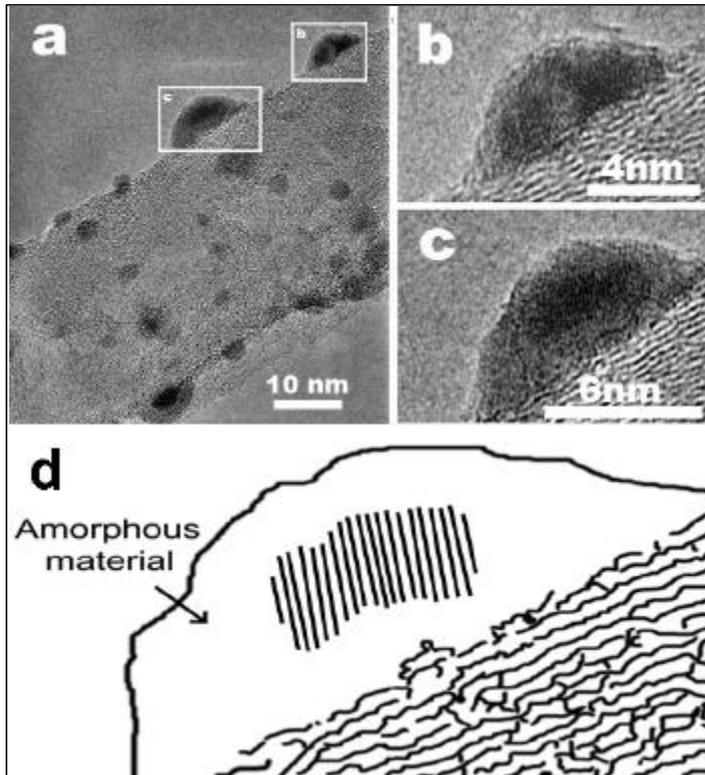


Figura 2.11: (a)-(c) Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de nanopartículas ancladas en la superficie de CN_xMWNTs (muestra obtenida por el método 1). Una inspección cercana a las partículas muestra que estas se encuentran formadas por un centro cristalino rodeado por una capa de material amorfo, posiblemente formada por molécula de DMSO, iones ethex y iones citratos utilizados en la síntesis (ver [figuras 11b](#) y [11c](#)). En (d) se muestra una representación esquemática de la partícula de plata rodeada por material amorfo.

Cuando los CN_xMWNTs se mezclaron con una solución de partículas presintetizadas (método 1), se logró un recubrimiento uniforme de partículas de plata a lo largo de la superficie de los tubos, con dimensiones menores a 10 nm de diámetro (ver [figura 2.11a](#)). Para nanopartículas con diámetros relativamente grandes (de 6 a 10 nm), se observa que los cúmulos depositados en la superficie de los tubos “mojan” la superficie de los nanotubos como es ilustrado en las [figuras 2.11b](#) y [2.11c](#) donde se muestran magnificaciones de un par de estas partículas. En estas imágenes se observa que existe un centro cristalino (correspondiente a la plata) rodeado por una capa de material amorfo de procedencia desconocida.

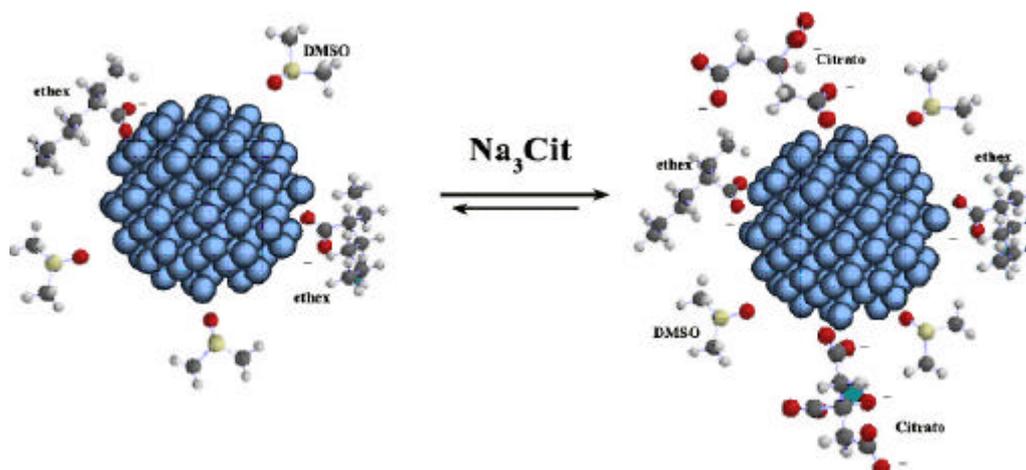


Figura 2.12: Representación esquemática de una partícula de plata rodeada por iones ethex y por DMSO antes y después de agregar el citrato trisódico. Este último incrementa el potencial repulsivo entre los cúmulos impidiendo la agregación el crecimiento continuo de los agregados de plata.

Geonel Rodríguez-Gattorno et al., quienes originalmente utilizaron el método de síntesis de las nanopartículas de plata empleado en este trabajo, han elucidado que las partículas de plata se encuentran rodeadas por grupos ethil-hexanoato y posiblemente por moléculas de DMSO (una forma esquemática puede verse en la [figura 2.12](#)). Esta propuesta es consistente con nuestros estudios de EDX sobre una de estas partículas, los cuales revelan que además de carbono y plata, existe azufre y oxígeno (véase [figura 2.13](#)). La presencia de estos elementos permite proponer un posible mecanismo de anclaje de las nanopartículas de plata en la superficie de los nanotubos de carbono.

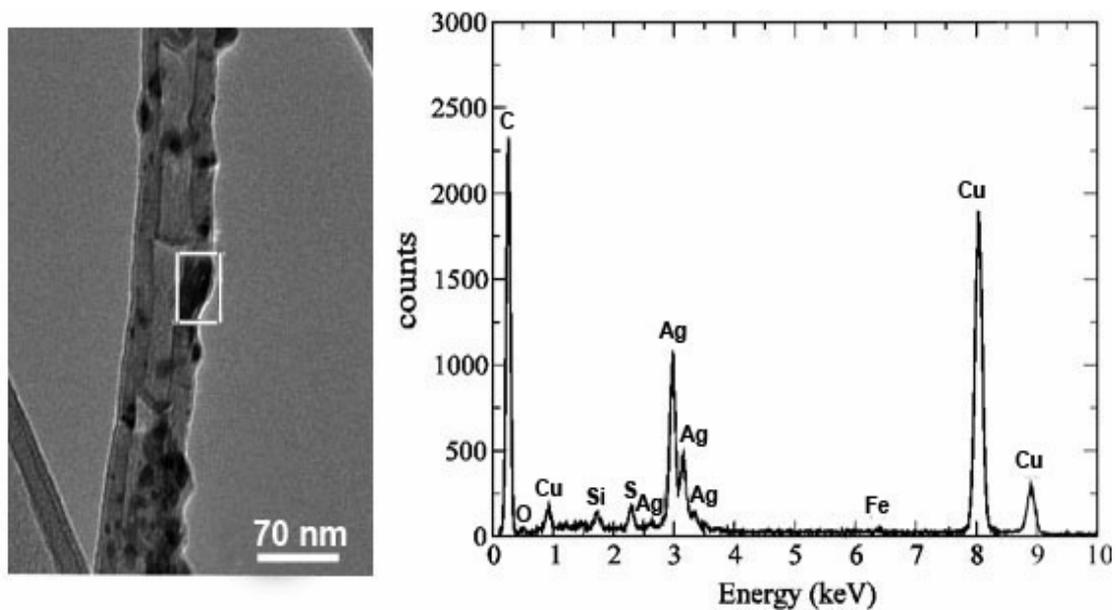


Figura 2.13. (a) Imagen de TEM de un nanotubo de carbono dopado con nitrógeno decorado con nanopartículas de plata utilizando el método 1, (b) Espectro de EDX de la sección mostrada en (a). Note la presencia de Ag, C, O y S. Creemos que las señal de azufre proviene de las moléculas de DMSO que rodean las partículas de plata. La señal del cobre se debe a la rejilla empleada en los estudios de TEM, mientras que el Si y Fe vienen del soporte de sílice empleado y del catalizador que se utilizan para crecer los nanotubos de carbono. La traza de oxígeno puede provenir de las moléculas de DMSO, citrato y 2 etil hexanoato.

Para explicar este anclaje eficiente de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono dopados (método 1 y 2), proponemos un mecanismo de anclaje, en el cual el átomo de oxígeno contenido en la molécula DMSO reacciona directamente con los grupos nitrogenados y/o con los defectos de la red gráfica, y el átomo de azufre también contenido en el DMSO se liga con la superficie de la nanopartícula de plata. En la [figura 2.14](#) se muestra de forma esquemática los tres actores principales en el proceso de anclaje. En el caso del DMF es posible que el nitrógeno piridínico o sustitucional reaccione directamente con el oxígeno y algunos átomos de nitrógeno de las moléculas de DMF que se encuentran ligadas a las nanopartículas de plata. Con el propósito de validar y así confirmar las propuestas sobre el mecanismo de anclaje realizaremos cálculos de estructura electrónica los cuales serán presentados en el capítulo siguiente.

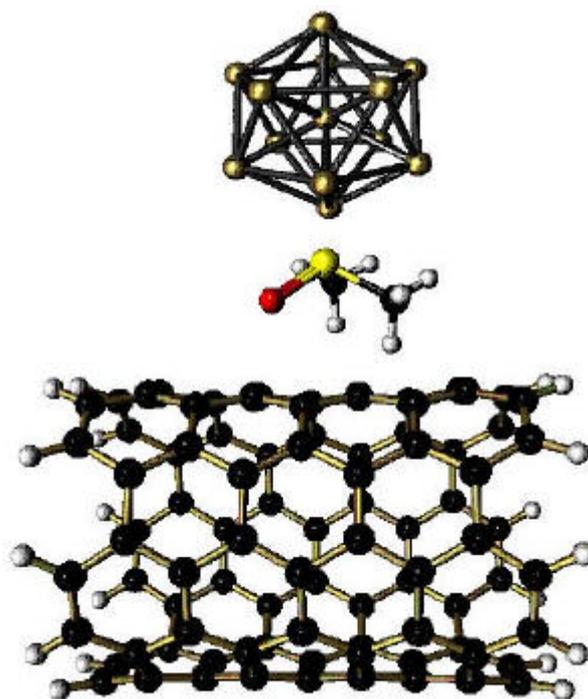


Figura 2.14. Representación esquemática del mecanismo de anclaje propuesto. Note que el átomo de oxígeno se enlaza al nanotubo de carbono, mientras que el de azufre se adhiere al cúmulo de plata.

Resulta importante enfatizar que la presencia de nitrógeno a lo largo de la red gráfica (de forma sustitucional o piridínica) en los CN_x MWNTs tiende a hacer más reactiva la superficie de los nanotubos. Estos sitios generan picos cercanos a la energía de Fermi en la densidad electrónica de estados (DOS). Esto es, en los tubos dopados los orbitales moleculares p se modifican incrementando la reactividad química. Además, cabe resaltar que en tubos sin dopaje, las partes reactivas son las tapas y los defectos, en el caso de CN_x MWNTs la inserción de nitrógeno genera una pérdida de cristalinidad de la red, lo cual a su vez fomenta un incremento de la reactividad en este tipo de tubos.

Como ha sido mencionado en la introducción, la idea de anclar cúmulos en la superficie de nanotubos de carbono es motivada por el reto que implica la modificación de sus características. La motivación de emplear plata, se basa en

sus características electrónicas que le hacen ser un excelente donador de electrones. Sin embargo, el objetivo es regular las propiedades electrónicas de los nanotubos mediante la deposición de cúmulos aceptores y donadores de electrones, de tal forma que se puedan modular sus propiedades electrónicas. Por tal razón es importante estudiar la interacción de los nanotubos de carbono en contacto con diferentes materiales y estudiar su afinidad. Por lo cual, en este caso particular se pusieron en contacto con un aceptor de electrones. Sin embargo, es necesario realizar algunos cálculos sobre su interacción y ver como se modifican sus propiedades electrónicas al ponerlos en contacto.

Conclusiones

Hemos desarrollado métodos sencillos para anclar cúmulos de plata en la superficie de nanotubos de carbono. **Encontramos que el procedimiento mediante el cual existe un mayor recubrimiento a lo largo de la superficie de los tubos se obtiene cuando se emplea el método 1.** Encontramos que el mejor procedimiento de anclaje se obtiene cuando se mezcla una suspensión de CN_xMWNTs y una de nanopartículas de plata pre-sintetizadas, las cuales se obtuvieron de la reducción de Ag-ethex en DMSO utilizando Citrato trisódico como agente estabilizador (método 1). A pesar de que los otros métodos permiten anclar cúmulos de plata, el método 1 resultó ser el más eficiente. Además, podemos concluir que es posible depositar cúmulos de plata en MWCNTs, sin embargo el anclaje sólo se logra en tubos dopados. Un resultado importante es la ausencia de tratamientos ácidos para realizar el anclaje de las partículas, lo cual facilita el proceso de decorado y permite realizar la síntesis *in situ* con cúmulos de plata en presencia de los nanotubos de carbono.

Referencias

- [1] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition" *J. Cryst. Growth* **32**, 335-349 (1976).
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] Y. Zhang, H. Dai, "Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes". *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3015 (2000).
- [4] X.R. Ye, Y. Lin, C. Wang, and C.M. Wai, "Supercritical Fluid Fabrication of Metal Nanowires and Nanorods Templated by Multiwalled Carbon Nanotubes" *Adv. Mater.* **15**, 316 (2003).
- [5] J. Cao, J.Z. Sun, J. Hong, H.Y. Li, H. Zheng, M. Wang, "Carbon nanotube/CdS core-shell nanowires prepared by a simple room-temperature chemical reduction method". *Adv. Mater.* **16**, 84 (2004).
- [6] J. Kong, M.G. Chapline, and H. Dai, "Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors". *Adv. Mater.* **13**, 1384 (2001).
- [7] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors". *Science* **287**, 622 (2000).
- [8] S. Peng, K. Cho, "Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors" *Nano Lett.* **3**, 513 (2003).
- [9] J. Andzelm, N. Govind, A. Maiti, "Nanotube-based gas sensors – Role of structural defects" *Chem. Phys. Lett.* **421**, 58 (2006).
- [10] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan, "Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection" *Nano Lett.* **3**, 929 (2003).

- [11] Q. Zhao, M. B. Nardelli, W. Lu, J. Bernholc, “Carbon Nanotube-Metal Cluster Composites: A New Road to Chemical Sensors?” *Nano Lett.* **5**, 847 (2005).
- [12] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki.” *Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes” Science* **265**, 1850 (1994).
- [13] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Krishnan, M.M.J. Treacy, “Wetting of Single Shell Carbon Nanotubes” *Adv. Mater.* **10**, 1472 (1998).
- [14] T.W. Ebbesen, H. Hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J.L. Sheevey, and R.C. Haushalter, “Decoration of carbon nanotubes” *Adv. Mater.* **8**, 155 (1996).
- [15] B.C. Satishkumar, E.M. Vogl, A. Govindaraj and C.N.R. Rao. “The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 3173 (1996).
- [16] Y. Zhang, N.W. Franklin, R.J. Chen, H. Dai, “Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction” *Chem. Phys. Lett.* **331**, 35 (2000).
- [17] B. Xue, P. Chen, Q. Hong, J. Lin, K.L. Tan “Growth of Pd, Pt, Ag and Au nanoparticles on carbon nanotubes” *J. Mater. Chem.* **11**, 2379 (2001).
- [18] K. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, “Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes”, *Nanolett.* **3**, 275 (2003).
- [19] M.A. Correa-Duarte, N. Sobal, L.M. Liz Marzán, and M. Giersig. .” *Linear Assemblies of Silica-Coated Gold Nanoparticles Using Carbon Nanotubes as Templates”*. *Adv. Mater* **16**, 2179 (2004).

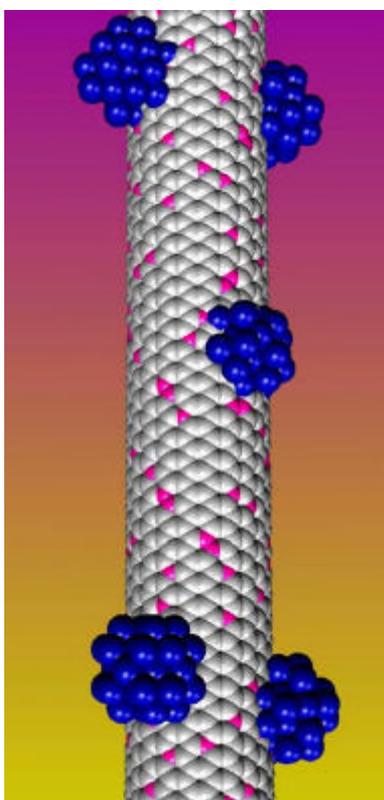
[20] G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz, L. Rendon, G.O. Hernandez-Segura, *Metallic Nanoparticles from Spontaneous Reduction of Silver(I) in DMSO. Interaction between Nitric Oxide and Silver Nanoparticles*” *J. Phys. Chem. B* **106**, 2482 (2002).

[21] E. Durgun, S. Dag, V.M.K. Bagci, O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci, “*Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube*” *Phys. Rev B* **67**, 201401 (2003).

Capítulo 3

Mecanismo de anclaje de nanopartículas de plata en la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

3.1 Introducción



Antes de 1985 se creía que el grafito y el diamante eran las únicas estructuras cristalinas formadas por átomos de carbono. A partir de esta fecha, para ser precisos en 1985, se descubrió una molécula de carbono con sesenta átomos de forma esférica llamada fullereno. En esta molécula los átomos se encuentran triplemente coordinados, es decir, similares a los átomos de grafito. Años más tarde, en 1991, descubrieron las estructuras tubulares de carbono llamadas nanotubos, en las cuales al igual que los fullerenos, sus átomos se encuentran triplemente coordinados (véase la [figura 3.1](#)) [1]. Estas nuevas nanoestructuras por sí solas, muestran propiedades prometedoras desde el punto de vista electrónico y mecánico. Por ejemplo, los nanotubos de carbono son flexibles, es decir, son difícilmente rompibles, además que estos son muy livianos. Por otra parte, las nanoestructuras metálicas presentan propiedades físicas y químicas que difieren significativamente del material en bulto. Por lo cual ha habido un considerable interés por investigar las propiedades ópticas, magnéticas, catalíticas y electrónicas de estas estructuras conforme sus dimensiones son disminuidas. En lo que respecta a metales como Au, Ag y Cu se ha observado que la densidad de estados electrónicos (DOS) exhibe una estrechez (reducción del ancho de banda) conforme se disminuye la dimensión del

material. La disminución en el ancho de banda de la DOS se atribuye a la reducción en la extensión radial de los electrones localizados en los orbitales tipo d y a la disminución en el número de coordinación debido a que estos sistemas contienen un número elevado de átomos en la superficie.

El acoplamiento de nanoestructuras de carbono con nanopartículas metálicas es un tema de actualidad del que se esperan nuevos materiales útiles para las futuras tecnologías. Trabajos teóricos recientes realizados por Zhao *et al.* [3] sobre cúmulos de aluminio (Al_{13} con geometría icosaedro) enlazados con nanotubos de carbono zigzag (8,0) han mostrado un incremento en la conductancia electrónica cuando estos cúmulos son pasivados por moléculas de amoníaco (NH_3) (ver figuras 3.2 y 3.3). Estas moléculas actúan como donadores de electrones al cúmulo de aluminio. Sin embargo, si estos cúmulos son pasivados con diboruro (BH_3)₂ la conductancia de los nanotubos es prácticamente nula.

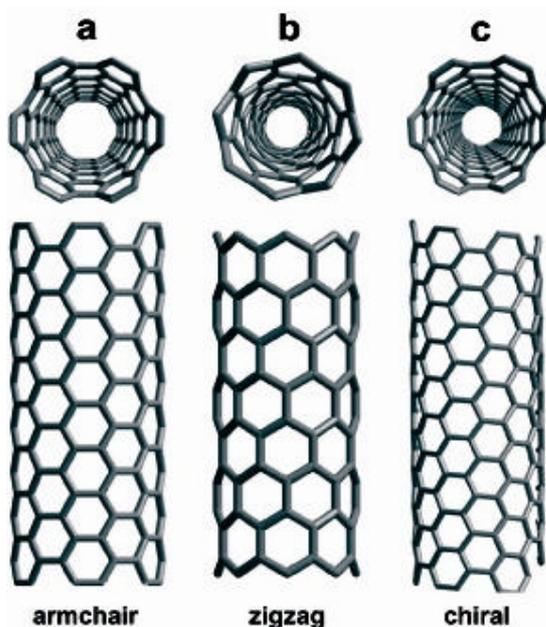


Figura 3.1: Modelos de nanotubos de carbono de una sola capa exhibiendo diferentes quiralidades (a) configuración armchair, (b) configuración zigzag y (c) conformación quiral. La dirección en el plano y el diámetro del nanotubo están definidos por un par de enteros (n, m) que denotan el tipo de arreglo tubular. Dependiendo del arreglo de los hexágonos, éstos pueden ser armchair ($n=m$), zigzag ($n=0$ ó $m=0$) o quiral (las demás combinaciones de n, m). Todos los armchair son metálicos, los zigzag pueden ser metálicos si $(n-m)=3k$ donde k es un entero diferente de cero y los arreglos restantes son semiconductores [2].

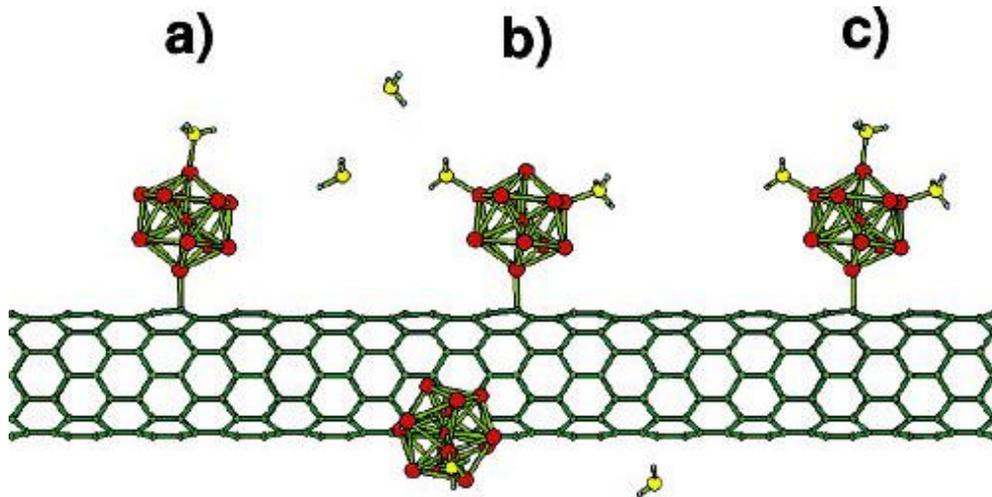


Figura 3.2: Ilustración de cúmulos de aluminio con 13 átomos rodeados por moléculas de amonía unidos a la superficie del nanotubo de carbono (CN- Al_{13} - NH_3). Las moléculas de amonía actúan como donadoras de electrones. Esquema publicado por Zhao *et al.* [3].

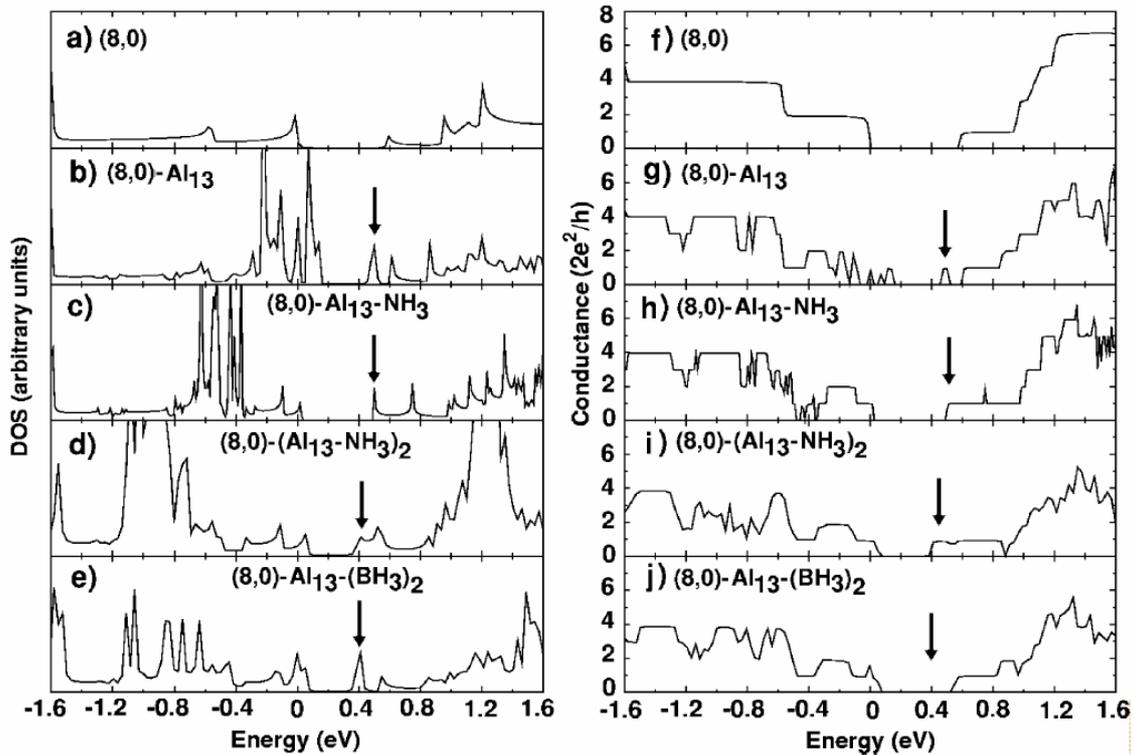


Figura 3.3: Densidad de estados electrónicos (DOS) y conductancia de nanotubos de carbono (8,0). En la parte superior se muestra resultados para nanotubos limpios donde tanto la DOS y la conductancia son cero en el nivel de Fermi (corrido a cero). Note que las moléculas de amonía (NH_3) incrementan los estados alrededor del nivel de Fermi en la DOS, al igual, la conductancia llega a ser diferente de cero. Sin embargo, cuando los nanotubos de carbono son rodeados por moléculas BH_3 no favorecen la conductancia. Resultados obtenidos por Zhao *et al.* [3].

Unas de las aplicaciones más prometedoras de nanotubos recubiertos con partículas metálicas es el desarrollo de nanocircuitos electrónicos y sensores. Desafortunadamente, desde el punto de vista experimental, actualmente ningún método de síntesis permite controlar la quiralidad de los nanotubos cuando estos son sintetizados y en consecuencia, las muestras contienen nanotubos de diferentes características electrónicas (metálicos y semimetálicos), por lo que hoy en día permanece un problema abierto. Respecto a esto se ha propuesto, modular las propiedades electrónicas a través de la decoración de los tubos con nanopartículas metálicas o moléculas, que tengan características de donadores o aceptores de electrones. Esto ha motivado diversas investigaciones en las cuales los nanotubos de carbono se han puesto en contacto con metales alcalinos (Li, Na, K, Cs) con propiedades de donadores de electrones [4,5] y materiales aceptores de electrones (Br_2 , I_2) [6]. Estos estudios se han llevado a cabo con la finalidad de modular la resistencia de los nanotubos al agregar o remover portadores en el sistema. Por ejemplo, al doparlos con potasio se encontraron cambios en la conductancia de tubos semiconductores de cero a $1\mu\text{S}$. Este comportamiento se atribuye a la transferencia de electrones del potasio al nanotubo [7].

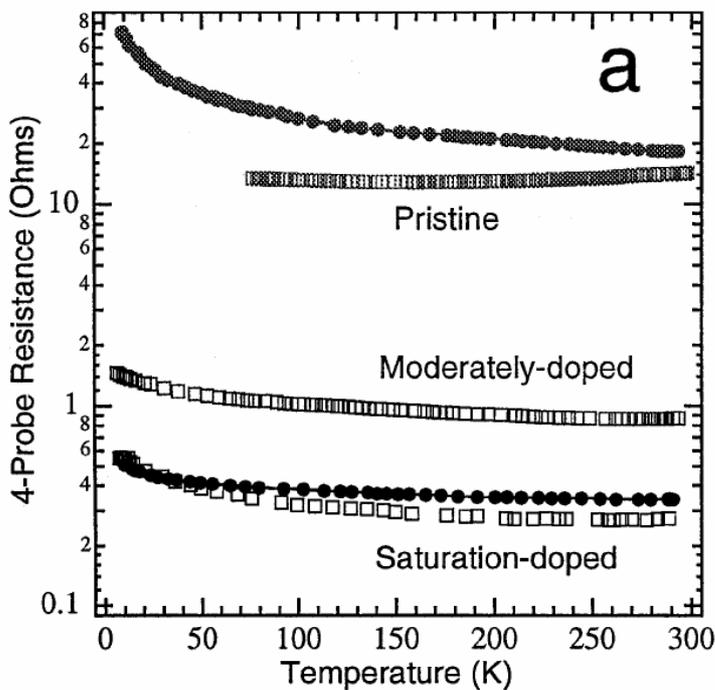


Figura 3.4: Dependencia de la resistencia con respecto a la temperatura en muestras de prístina y nanotubos dopados con Yodo. Datos obtenidos con descarga de arco (símbolos llenos) y vaporización láser (símbolos vacíos). Se muestra como hay una variación en la resistencia conforme se incrementa la cantidad de yodo [4].

Otro ejemplo interesante es el poner nanotubos de una sola capa en contacto con vapor de yodo: aquí se introduce un significativo incremento en la concentración de huecos móviles en la banda p de los nanotubos [4]. Obsérvese en la [figura 3.4](#) que un incremento en la concentración de yodo intercalado con los tubos reduce la resistencia del material sobre un amplio rango de temperaturas; al saturar la muestra puede notarse una reducción en la resistencia por un factor de 40.

Investigaciones realizadas por Smalley et al. [6] muestran que al dopar con potasio nanotubos de carbono semiconductores de pared sencilla es posible cambiar los portadores de carga de huecos a electrones. Esto debido a que el potasio dona electrones a los nanotubos. En la [figura 3.5](#) la curva (símbolos cuadrados) muestra la conductancia como función del voltaje para un manojo de nanotubos ampliamente dopados al ponerlos en contacto con vapor de potasio. Se observa que la conductancia de los tubos dopados incrementa conforme el voltaje aumenta (curva a cuadros). Esto implica que los portadores de carga son electrones en lugar de huecos. En cambio en manojos de nanotubos de pared sencilla sin dopar, la conductancia se aproxima a cero conforme el voltaje se incrementa. Esto debido a que huecos son adheridos al manojo. Además, muestran que el comportamiento es reversible, y que al incrementar la temperatura se puede evaporar la cantidad de material dopante de la muestra de nanotubos. La curva de círculos llenos muestra el comportamiento de nanotubos con una menor cantidad de potasio. Esta se obtuvo después de un ciclo de dopaje, el cual consta de poner en contacto los tubos con vapor de *potasio*, después se realiza la desorción de potasio para posteriormente ponerlos en contacto con el material dopante de una forma controlada, que permite regular la cantidad de material dopante intercalado entre los tubos.

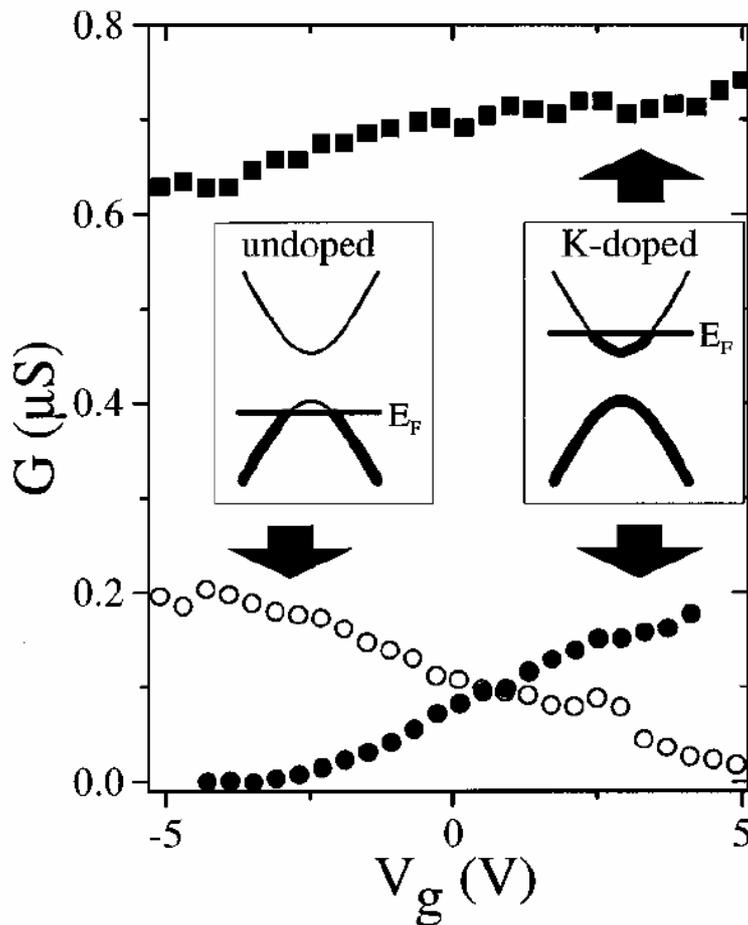


Figura 3.5: Círculos abiertos: Conductancia vs voltaje para manojos de nanotubos sin dopar. Note que la conductancia incrementa con la disminución del voltaje, indicando un comportamiento tipo p. En el recuadro de la izquierda muestra el diagrama de la estructura de bandas que corresponde a esta situación. Cuadrados en negro: conductancia de una muestra diferente dopada con potasio. Círculos en blanco: la misma muestra después de un ciclo de intercalación y reintercalación con una menor cantidad de dopaje. La conductancia incrementa conforme aumenta el voltaje, indicando un comportamiento

tipo n. El recuadro de la derecha muestra el diagrama de la estructura de banda correspondiente a esta situación [6].

Sin embargo, el principal impedimento para realizar acoplamiento de diferentes materiales es la baja reactividad química que presenta la superficie de los nanotubos de carbono. Uno de los grupos pioneros en este campo es el de H. Dai [7], depositando diferentes metales en la superficie de los nanotubos empleando técnicas tipo sputtering (ver figura 3.6).

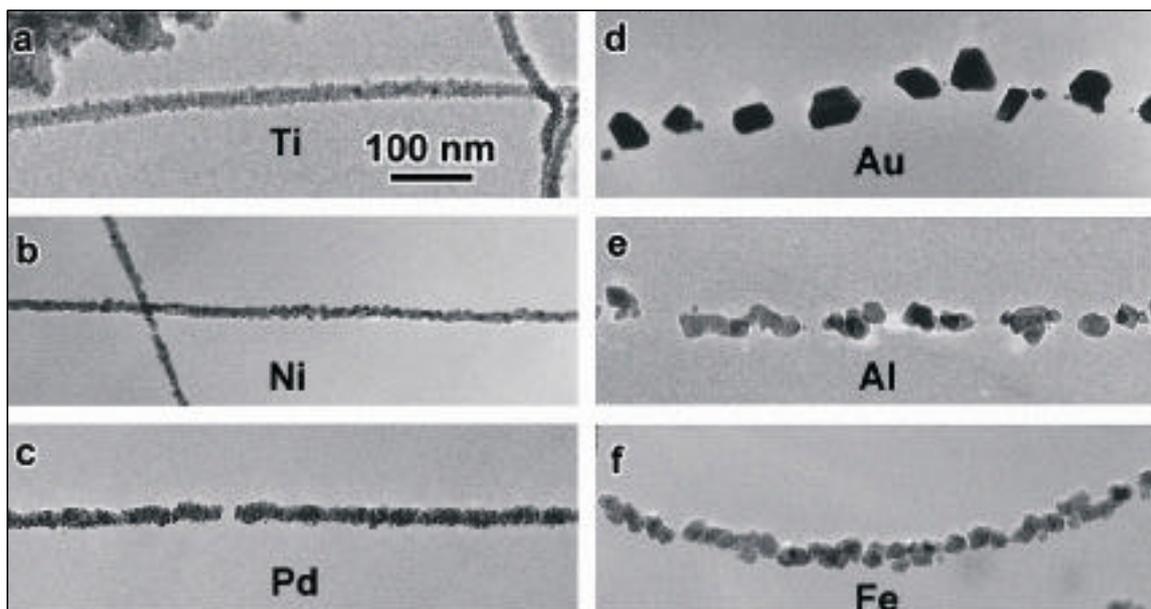


Figura 3.6: Imágenes de microscopía de transmisión de partículas metálicas depositadas en la superficie de nanotubos de carbono de una sola capa utilizando la técnica de sputtering. (a) Ti, (b) Ni, (c) Pd, (d) Au, (e) Al, (f) Fe . Note que el mejor recubrimiento es obtenido para titanio. Para el caso del oro se observa la formación de agregados de gran tamaño. Resultados obtenidos por H. Dai y colaboradores [7].

Sus resultados muestran que la mejor interacción metal-nanotubo se obtiene cuando el metal empleado tiene vacancias en los orbitales de valencia (orbitales d). La intensidad de la energía de cohesión se atribuye a una rehibridización de los orbitales d parcialmente llenos con los sp^2 del carbono.

Lo que limita el número de metales que pueden anclarse a la superficie de los nanotubos de carbono. Por ejemplo, la débil interacción con oro impide realizar un recubrimiento homogéneo y estable a lo largo del nanotubo de carbono, debido a que los átomos tienden a difundirse y formar grandes agregados. A diferencia del titanio ($3d^2$) que muestra un revestimiento homogéneo a lo largo del tubo [7, 8]. Esto concuerda con cálculos realizados por Ciraci [9] que muestran que átomos de oro, plata y cobre se enlazan muy débilmente a la superficie del nanotubo. Para sobrellevar este obstáculo otros grupos han optado por activar la superficie de los nanotubos por medio de tratamientos ácidos, generando grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$), carbonílicos ($-\text{C=O}$) e hidroxílicos ($-\text{COH}$) que actúan como centros de

nucleación de iones metálicos a lo largo de la estructura del tubo [10, 11, 12, 13]. Sin embargo, los ataques ácidos modifican las propiedades mecánicas y electrónicas de los tubos.

Como ejemplo se han observado cambios en la resistencia de tubos al ponerlos en contacto con diferentes gases (NH_3 y NO_2) [14]. También se han realizado análisis detallados de los cambios en los estados electrónicos de nanotubos de carbono al incorporarles en su superficie cadenas de titanio. En particular, al absorber cadenas de titanio en nanotubos semiconductores tipo zigzag, estos llegan a ser metálicos [15].

Un método alternativo para controlar las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono ha sido mediante el dopado con nitrógeno. La inserción de átomos de diferente especie intercalados en la red gráfica de los nanotubos de carbono introduce estados adicionales alrededor del nivel de Fermi, haciéndolos amplios candidatos para incrementar la emisión electrónica. Esto tiene potenciales aplicaciones en puntas de microscopios, como emisores de campo en pantallas, etc. Además, cálculos de primeros principios realizados en el marco de la teoría funcional de la densidad muestran que en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno de manera sustitucional presentan una mayor actividad química y electrónica en la vecindad de la impureza [16]. Por esta razón este tipo de tubos son excelentes candidatos para la generación de una nueva clase de tubos químicamente funcionalizados de manera controlada. Por lo que hemos propuesto una ruta alternativa que emplea nanotubos de carbono dopados con nitrógeno como plantillas para anclar nanopartículas de plata [17]. Las cuales son sintetizadas utilizando el método desarrollado por D. Díaz [18] y por L. Marzán [19]. Los resultados muestran el anclaje homogéneo y estable de nanocúmulos de plata en la superficie de nanotubos dopados con nitrógeno. Las nanopartículas continúan ligadas a la superficie tubular a pesar de ser sometidos a tratamientos ultrasónicos y además son capaces de soportar observaciones de microscopía de transmisión (TEM) sin aglomerarse. Sin embargo, el mecanismo de anclaje aún no está bien entendido. Por esta razón, en este trabajo presentamos un estudio

teórico sobre la interacción de la molécula DMSO con láminas finitas de grafeno, con nanotubos. Además se presentan los resultados de cálculos sobre la interacción de átomos plata con superficies gráficas y con nanotubos de carbono. Como se mencionó anteriormente, la incorporación de nitrógeno en la superficie de los nanotubos de carbono de manera sustitucional incrementa la reactividad química de los tubos. Sin embargo, ha sido reportado por Czerw et al. [20], que el dopaje con nitrógeno puede ocurrir de dos formas posibles (sustitucional y piridínica). Por lo que es necesario realizar cálculos que permitan entender la actividad química en la vecindad de sitios dopados piridínicamente. Además, en diferentes estudios se muestra que el dopaje induce defectos a lo largo de las paredes de los nanotubos, por lo que en este estudio también incluye análisis sobre la reactividad química alrededor de defectos tipo Stone-Wales.

El objetivo de este capítulo es entender el mecanismo mediante el cual nanopartículas de plata se anclan a la superficie de nanotubos de carbono, se pondrá especial énfasis sobre los trabajos teóricos y experimentales existentes en la literatura.

Nosotros hemos desarrollado diferentes métodos experimentales que permiten anclar de manera eficiente nanocúmulos de plata en la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (capítulo 2). Una de las propuestas para explicar el mecanismo de anclaje, utiliza a la molécula de DMSO como ligadura entre la superficie del nanotubos y los cúmulos de plata. Esta se basa en observaciones realizadas en imágenes de HRTEM (figura 3.7) que muestran nanopartículas de plata ancladas en la superficie de un nanotubo de carbono dopado con nitrógeno. Diferentes imágenes mostraron que las partículas de metal se encuentran firmemente adheridas a la superficie del nanotubo dopado. En la figura 3.7, se nota que existe un efecto de mojado de las partículas con respecto al nanotubo. Sin embargo, al realizar algunas magnificaciones, se observa que las partículas depositadas en la superficie del tubo muestra un núcleo cristalino rodeado de una capa amorfa. Posiblemente debido a iones citratos, DMSO y grupos ethex, que se obtienen del estabilizador, solvente y de la sal empleada, respectivamente.

Como respuesta a este eficiente método de anclaje, que es capaz de soportar tratamientos ultrasónicos, se propone un mecanismo basado en el empleo del DMSO como eslabón de ambas especies. Nosotros creemos que el oxígeno localizado en la molécula de DMSO reacciona directamente con los grupos nitrogenados y que el azufre interactúa fuertemente con los cúmulos de plata.

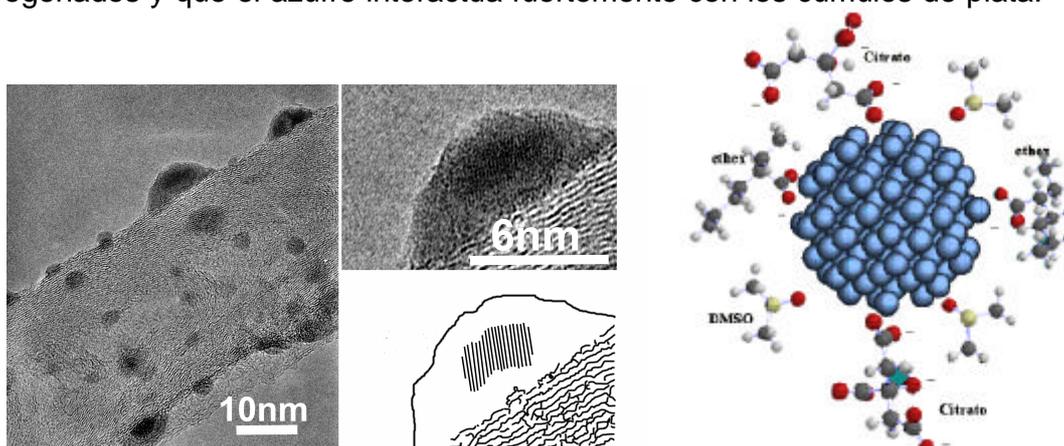


Figura 3.7: Imagen de Microscopía de Transmisión de Alta Resolución de una sección de un CN_x decorado con nanopartículas de plata. a) muestra la sección del tubo con un recubrimiento homogéneo de cúmulos de plata. En la imagen b) se muestra el acercamiento de una partícula donde puede observarse como existe un recubrimiento amorfo alrededor de ésta, representado por c). En la imagen d) se muestran de forma esquemática las diferentes moléculas que rodean el cúmulo de plata.

Para comprobar el mecanismo de anclaje es necesario realizar cálculos de primeros principios sobre la interacción de DMSO-nanotubo de carbono y cúmulos de plata-DMSO. Además, se realizaron cálculos sobre la interacción de átomos de plata con superficies gráficas y nanotubos de carbono (sin dopar y dopados con nitrógeno). La posibilidad de realizar cálculos de cúmulos de plata y superficies gráficas se ve limitada por lo demandante en tiempo de cálculo, debido a lo cual únicamente se hace una extensión de los cálculos de Ciraci empleando nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y únicamente se analiza la interacción con el átomo de plata.

3.2 Teoría y método de cálculo

Los cálculos se realizan en el marco de la teoría funcional de la densidad (DFT). Los cálculos electrónicos en el marco de dft en los últimos años ha ganado una

gran popularidad debido a que mejora los resultados obtenidos por Hartree-Fock (HF) con un modesto incremento en el tiempo de cálculo. Además, incluye efectos de correlación de electrones sin un costo extra como ocurre en métodos tradicionales. Esta teoría reemplaza la utilización de la función de onda de N electrones $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ y la ecuación de Schrödinger asociada por una densidad electrónica $\rho(r)$ y su esquema de cálculo asociado. En este trabajo se emplea la funcional híbrida de B3LYP [21,22,23].

3.3 Resultados y discusión

En esta sección presentamos los resultados obtenidos por medio de cálculos de primeros principios con el código Gaussian98 [24]. Primeramente, se presentan los resultados de la molécula DMSO y láminas finitas de grafeno saturadas con átomos de hidrógeno sobre los átomos de carbono externos. También, estas láminas de carbono serán dopadas con nitrógeno en dos formas diferentes. Se hará un dopado sustitucional, el cual consiste en remover un átomo de carbono e introducir un átomo de nitrógeno, y se hará un dopado piridínico, es decir tres átomos de nitrógeno con coordinación dos serán introducidos. Después de haber estudiado el rol del dopaje en estos pequeños sistemas se hará un estudio de la interacción de la molécula DMSO con las diferentes láminas de carbono. Hemos tomado el oxígeno y azufre como átomos pivotes, estos serán acercados a las láminas de carbono, este acercamiento será en diferentes regiones y formas. Las tres diferentes posiciones serán: sobre uno de los átomos, en medio del enlace entre dos átomos y situado en el centro del hexágono formado por el enlace de seis átomos o en su caso en medio de los tres átomos de nitrógeno en el sitio piridínico. Finalmente, se presentara un estudio sobre la interacción de la molécula DMSO con nanotubos de carbono finitos. De igual manera estos tubos serán saturados en las puntas con átomos de hidrógeno y se investigará el rol del dopaje en la interacción tubo y DMSO.

3.3.1 Molécula de dimetil sulfoxido (DMSO)

La molécula de DMSO mostrada en la [figura 3.8](#), es un solvente industrial ampliamente utilizado en química orgánica y fisicoquímica. Esta tiene una capacidad única de penetrar el tejido vivo sin causar daños significativos, esto probablemente debido a su naturaleza polar, a su capacidad de aceptar enlaces de hidrógenos y a su estructura compacta.

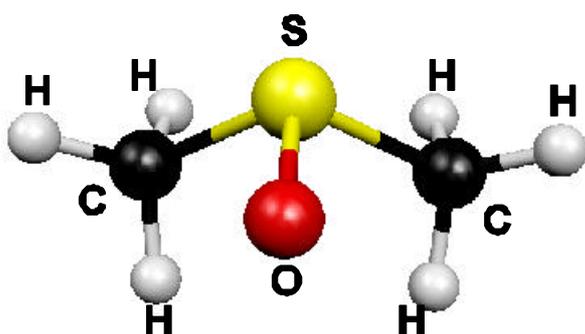


Figura 3.8: Modelo molecular del Dimethyl sulfoxido (DMSO). Note que esta molécula esta formada por dos grupos metiles (CH_3), un átomo de oxígeno y uno de azufre. Resultados de cálculos previos de Kalugin et al. [\[25\]](#) sobre la estabilidad de esta molécula son presentados en la [Tabla 1](#).

Con el propósito de dar validez a nuestros resultados obtenidos usando la funcional B3LYP con una base 3-21G, nosotros primeramente comparamos los cálculos realizados utilizando diferentes metodologías. En la [Tabla 3.1](#) se muestran resultados teóricos previos encontrados en la literatura para la molécula de dimetil sulfoxido (DMSO) [\[25\]](#): cálculos semiempíricos (AM1, PM3) y primeros principios (HF, MP2) con una base extendida. Las distancias entre los diferentes elementos que conforman la molécula, la carga electrónica y los ángulos han sido comparadas con nuestros cálculos. Esta comparación ha sido bastante buena, por ejemplo, la distancia azufre-oxígeno (r_{so}) usando cálculos semiempíricos AM1 es 0.1491 nm, usando primeros principios UHF es 0.14854nm (valores mostrados en la [tabla 3.1](#)) mientras que nuestros cálculos arrojan valor de 0.1637 nm.

Table 1

Molecular geometry and intermolecular potential parameters for DMSO

Parameter	RS	P1	P2	VG	OPLS	RSB
r_{SO} , nm	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.1496
r_{SC} , nm	0.180	0.180	0.180	0.195	0.180	0.180
$\angle OSC$, °	106.75	106.75	106.75	106.75	106.75	107.2
$\angle CSC$, °	97.4	97.4	97.4	97.4	97.4	99.2
σ_{OO} , nm	0.294	0.280	0.280	0.263	0.293	0.294
σ_{SS} , nm	0.356	0.340	0.340	0.356	0.356	0.356
σ_{CC} , nm	0.360	0.380	0.380	0.366	0.381	0.360
ϵ_{OO} , kJ/mol	0.276144	0.29922	0.29922	1.7154	1.17230	0.29922
ϵ_{SS} , kJ/mol	0.845168	0.99741	0.99741	1.2970	1.65379	0.99741
ϵ_{CC} , kJ/mol	0.66999	1.230	1.230	0.9414	0.66989	1.230
$q_O(e)$	-0.459	-0.54	-0.459	-0.459	-0.459	-0.459
$q_S(e)$	+0.139	+0.54	+0.139	+0.139	+0.139	+0.139
$q_C(e)$	+0.160	0	+0.160	+0.160	+0.160	+0.160
	Semiempirical			<i>ab initio</i>		
	AM1	PM3	RHF/6-31(d, p)	RHF/6-311++(3df, spd)	RMP2/6-31(d, p)	
r_{SO} , nm	0.1491	0.1557	0.14854	0.1486	0.1511	
r_{SC} , nm	0.1739	0.1818	0.17951	0.1797	0.1808	
$\angle OSC$, °	105.67	104.61	106.69	106.35	107.42	
$\angle CSC$, °	99.69	99.24	97.82	98.32	95.60	
$q_O(e)$	-0.7785	-0.6946	-0.7856	-0.5558	-0.7894	
$q_S(e)$	+1.3939	+0.94277	+0.9443	+0.7433	+0.9449	
$q_C(e)$	-0.3077	-0.1241	-0.0793	-0.0937	-0.0777	

Tabla 3.1: Parámetros reportados por Kalugin et al. [25] para la molécula dimetil sulfóxido (DMSO) utilizando diferentes métodos de relajación. Nuestros resultados utilizando funcionales de la densidad (B3LYP) con una base 3-21G son los siguientes: la distancia azufre-oxígeno $r_{so}=0.1637\text{nm}$, distancia azufre-carbono $r_{sc}=0.1932\text{nm}$, ángulo oxígeno-azufre-carbono **OSC** $<108^\circ$, Angulo carbono-azufre-carbono **CSC** $<93^\circ$, carga electrónica en: oxígeno $q_o=-0.580778$, azufre $q_s=0.847703$, carbono $q_c=-0.133461$.

La [figura 3.9](#) muestra la densidad de estados electrónicos y las propiedades los orbitales moleculares correspondientes al HOMO y el LUMO en la molécula de DMSO. Para el orbital molecular correspondiente al HOMO se aprecia una fuerte localización electrónica en el átomo de azufre. Por otro lado, el LUMO se encuentra localizado en el oxígeno y los átomos de carbono.

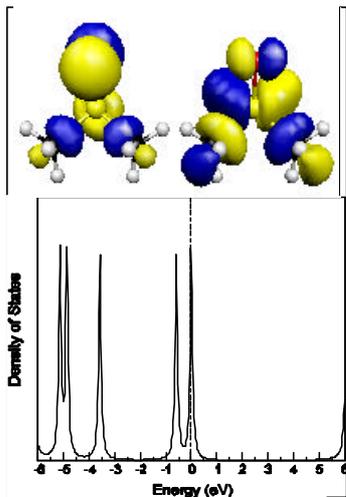


Figura 3.9: Densidad de estados electrónicos para la molécula de dimetil sufoxido (DMSO). En la parte superior se muestra la distribución de carga electrónica para el orbital molecular ocupado con mas alta energía (HOMO, por su siglas en ingles) y para el orbital molecular desocupado con menor energía (LUMO, por su siglas en ingles).

3.3.2 Grafenos dopados con nitrógeno

Inicialmente se calculan las propiedades electrónicas de las tres diferentes láminas de grafito aisladas consideradas en este trabajo. La intención es entender el efecto del dopaje en las propiedades electrónicas de las tres estructuras. Es bien sabido que las láminas de grafeno presentan un gap HOMO-LUMO nulo. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran estados alrededor del nivel de Fermi, los cuales se encuentran relacionados con las dimensiones finitas de las láminas empleadas en este trabajo (ver figura 3.10). Sin embargo, la presencia de impurezas cambia sus propiedades electrónicas. Por ejemplo, al doparla piridínicamente surgen estados alrededor de la banda de valencia; en cambio al dopar de forma sustitucional, existe un ligero incremento en la banda de valencia en comparación a la hoja de grafeno y un gran incremento de estados relacionados con la banda de conducción. El comportamiento sobre el dopaje sustitucional ha sido previamente reportado por Alvarez y dos Santos [26] a través de técnicas semiempíricas utilizando pseudopotenciales. Sus resultados muestran una evolución en la DOS conforme se incrementa el contenido de nitrógeno en una lámina de grafito aumentan los estados relacionados tanto con la banda de valencia como de conducción. Este hecho se encuentra asociado con los electrones de las bandas s y p los cuales son recorridos a más grandes energías de enlace y la ocupación de los estados p^* se incrementan. En el dopaje piridínico dos de los electrones forman parte de enlaces tipo s otro forma un

enlace pp y los dos restantes forman un estado no enlazado tipo p_x , los cuales como se observa en la DOS incrementan los estados alrededor de la banda de valencia.

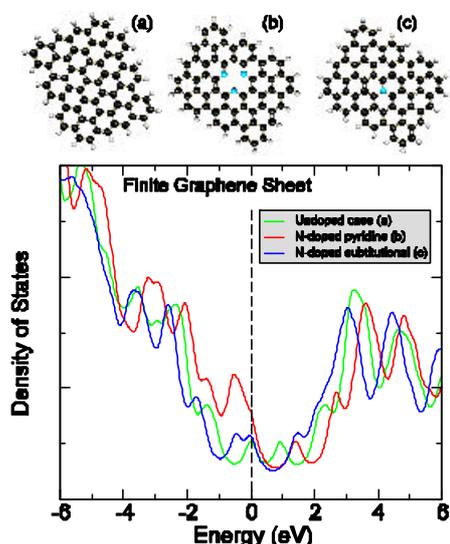


Figura 3.10: Densidad de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi (línea a trazos) para tres diferentes sistemas formados por láminas finitas de carbono. (a) Lámina de grafeno sin dopaje, (b) dopada con nitrógeno de forma piridínica y (c) dopada con nitrógeno de forma sustitucional. Note que el dopaje piridínico incrementa los estados alrededor de la banda de valencia y el sustitucional genera estados en la banda de conducción.

3.3.3 Grafenos dopados y no dopados con nitrógeno: Interacción con dimetil sulfoxido (DMSO)

En esta sección estudiaremos las propiedades electrónicas y la estabilidad estructural de sistemas formados por las láminas de grafeno previamente discutidas y la molécula de DMSO. Hemos definido la energía de cohesión de la siguiente manera

$$E_{\text{cohesión}} = E(\text{grafeno} + \text{DMSO}) - E(\text{grafeno}) - E(\text{DMSO})$$

Esta energía será sistemáticamente calculada como función de la distancia entre el DMSO y las diferentes láminas de grafeno. Hemos tomado como átomos pivotes para el acercamiento el oxígeno o el azufre, ambos contenidos en el DMSO. Estos átomos se aproximaron de tres formas: (1) de forma vertical y sobre un átomo ya sea carbono o nitrógeno, esta forma será referenciada como **T**, (2) En la parte media de un enlace **B**, (3) en la parte central de los anillos atómicos presentados por la superficie de la lámina de grafeno **H**.

3.3.3.1 Ausencia de dopaje (carbono puro)

En la [figura 3.11](#) se muestran las energías de enlace como función de la distancia entre el DMSO y la lámina de grafeno sin dopar. Note que hemos tomado como punto pivotes de acercamiento los átomos de azufre (línea roja) y el oxígeno (línea continua). Cada símbolo corresponde a las diferentes localizaciones de la molécula sobre la lámina de grafeno, el círculo se refiere a la configuración **T**, el cuadrado a la **B** y finalmente el triángulo a la configuración **H** definidas en la introducción a ésta sección.

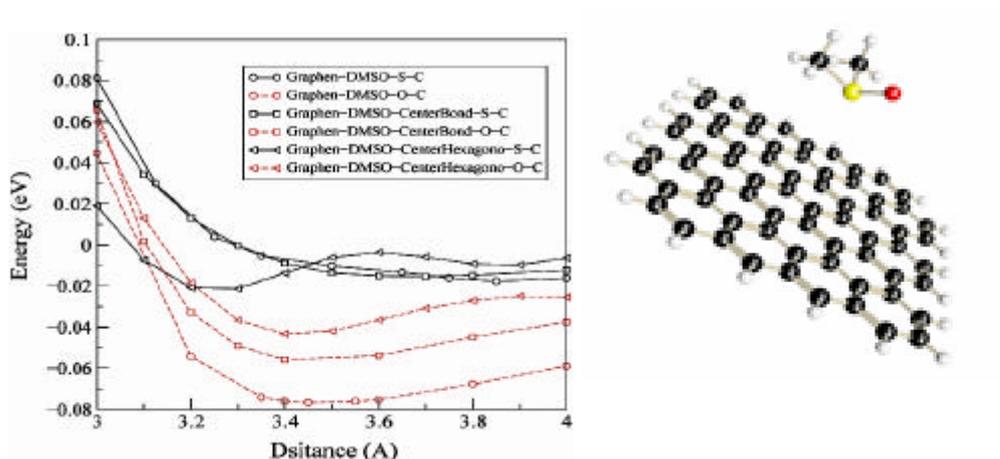


Figura 3.11: Energía de cohesión como función de la distancia para la interacción de la molécula de DMSO frente a una hoja de grafeno sin dopaje. Se emplean como átomos pivote el azufre (línea roja) y el oxígeno (línea negra). Los diferentes símbolos indican cada una de las posiciones de la molécula sobre la lámina. Observamos que el enlace más estable se obtiene cuando el oxígeno se sitúa verticalmente sobre un átomo de carbono.

Es interesante señalar que la molécula de DMSO presenta una tendencia a orientarse con el oxígeno hacia la lámina de grafeno, siendo **T** la configuración más estable, la de menor coordinación. Las otras dos estructuras estables se obtienen cuando el oxígeno se localiza en la posición **B** y **H**. Bajo esta orientación de la molécula se encontró que la distancia de enlace se mantiene en 3.4 Å, para cada configuración. A pesar de que la molécula de DMSO puede enlazarse a la lámina de grafeno a menores distancias, su energía de cohesión es mucho más débil que en la otra orientación. Para la configuración más estable de todas las configuraciones la energía de cohesión es de -0.08 (eV), más de 0.02 eV de

diferencia con respecto a la configuración que le sigue en estabilidad. Es necesario mencionar nuevamente que la distancia de separación se mide de la hoja de grafeno al átomo de DMSO más cercano. Se hace referencia a lo anterior porque en los resultados pareciera que cuando el oxígeno se sitúa sobre el átomo de carbono es mayor la separación (3.45?).

3.3.3.2 Dopaje sustitucional con nitrógeno

En la [figura 3.12](#) se muestra la dependencia de la energía de cohesión con respecto a las diferentes posiciones y localizaciones de la molécula de DMSO. Se observa que las configuraciones de menor energía son aquellas en las cuales la molécula de DMSO se orienta con el átomo de oxígeno dirigido hacia la hoja de grafeno dopada.

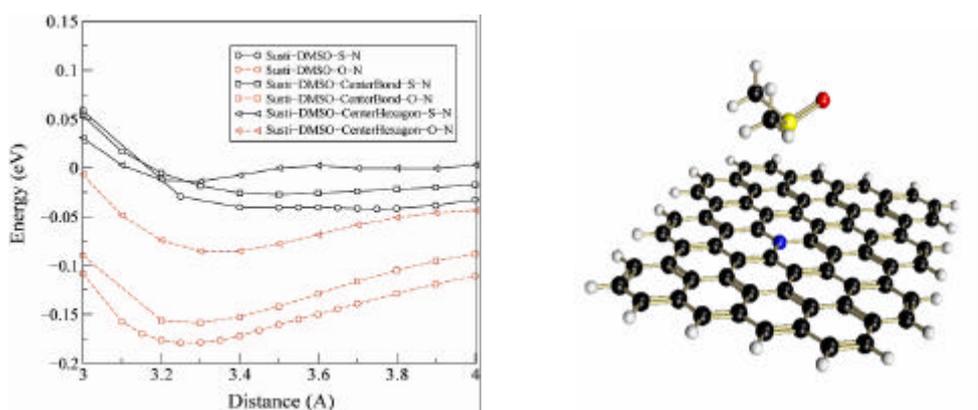


Figura 3.12: Energía de cohesión como función de la distancia de separación entre la molécula de DMSO y una hoja de grafeno dopada sustitucionalmente con un átomo de nitrógeno. Las líneas de color negro indican que se está utilizando como pivote el átomo de azufre y la línea roja que el oxígeno es el átomo de referencia. Los cálculos se realizan tomando el nitrógeno como átomo principal. Los símbolos indican la posición del DMSO con la cual se interactúa. Observamos la tendencia del DMSO a orientarse con el oxígeno dirigido hacia la lámina y que la estructura más estable se obtiene en la posición **T**.

También, es interesante notar que existe un mayor enlace que la encontrada en la hoja sin dopar y que nuevamente la configuración **T** es la más estable con una distancia de separación entre el nitrógeno y el oxígeno de 3.2 ?, lo cual sugiere que la inserción del átomo dopante modifica los orbitales atómicos, incrementando la reactividad de la lámina. Se puede observar la energía de cohesión se

incrementa más del doble en comparación al caso de la lámina sin dopar. Las siguientes configuraciones más estables se obtienen cuando el oxígeno se sitúa en las posiciones **B** y **H**, respectivamente. Es de resaltar que en las configuraciones con la molécula de DMSO orientada con el oxígeno hacia la lámina siempre tiene una mayor energía de cohesión en comparación al caso anterior. También hay que notar que la distancia de enlace se acorta alrededor de 0.2 Å (casi imperceptible). Además, la localización de la interacción más inestable se ubica en la posición **H** a diferencia del caso sin dopar que se localiza en la **T**.

3.3.3.3 Dopaje piridínico con nitrógeno

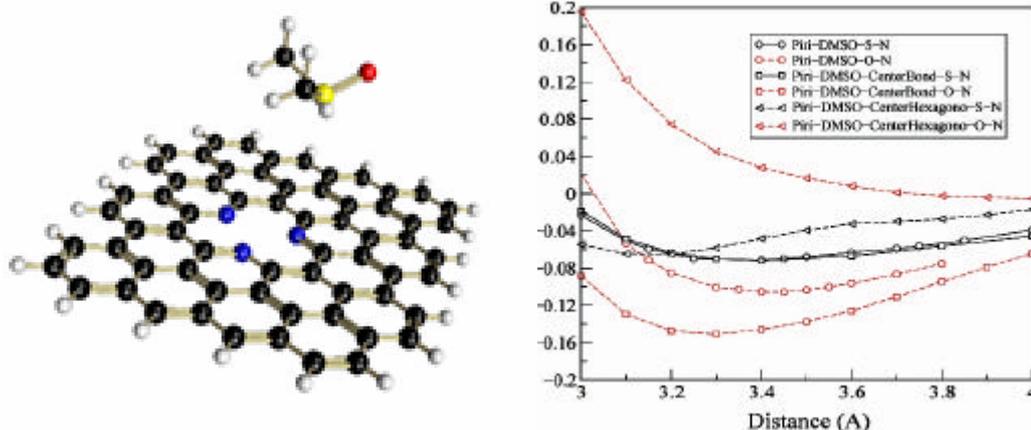


Figura 3.13: Energía de cohesión en función de la distancia entre la molécula dimetil sufoxido DMSO y una lámina de grafeno dopada piridínicamente. Se utilizan dos diferentes orientaciones del DMSO con el azufre dirigido hacia la lámina (símbolos en negro) y con el oxígeno orientado en dirección de la lámina (símbolos en rojo). Los cálculos se realizan tomando uno de los tres átomos de nitrógeno como eje principal. Cada símbolo representa diferentes forma de acercamiento sobre un átomo (círculo), en la parte media del enlace (cuadrado) y en el centro de los tres nitrógenos (triángulo). Note que la configuración más estable corresponde cuando el oxígeno es acercado al centro del enlace.

Aquí presentamos resultados arrojados por nuestros cálculos sobre la interacción de la molécula de dimetil sufoxido (DMSO) con una lámina de grafeno dopada con nitrógeno de forma piridínica, es decir hemos introducido tres átomos de nitrógeno y hemos retirado cuatro átomos de carbono. Se han usado las tres formas de acercamiento del DMSO que se utilizaron en los dos casos anteriores. La [Figura](#)

3.13 muestra la dependencia de la energía de cohesión con respecto a la distancia de separación entre la molécula DMSO y la lámina de grafeno dopada en forma piridínica con nitrógeno.

Hemos encontrado una ligera estabilidad del DMSO cuando es unido por medio del azufre al grafeno (ver símbolos en color negro, [figura 3.13](#)). La energía mínima cuando el azufre es acercado al centro de hexágono es encontrada para una distancia de aproximadamente 3.15 Å. Curvas similares han sido encontradas para los casos donde el azufre es acercado directamente al átomo de nitrógeno y al centro del enlace carbono-nitrógeno. En ambos casos la distancia de equilibrio encontrada es de 3.4 Å aproximadamente. Por otra parte, cuando el oxígeno (contenido en DMSO) es acercado a la lámina de grafeno se obtiene una mayor estabilidad en comparación a la otra orientación de la molécula de DMSO. Sin embargo, si el oxígeno es acercado al centro del hexágono, este es inestable, no presentado un mínimo en la energía de cohesión (**H**). Para los otros dos casos, se tiene que la forma más estable de enlace se obtiene en una configuración tipo **B** con una distancia de equilibrio de 3.3 Å. A pesar de que las energías de enlace son mayores en este caso en comparación al caso sin dopar es de recalcar que son menores al caso donde se tiene un dopaje sustitucional.

3.3.4 Nanotubos de carbono dopados y no dopados con nitrógeno

Antes de abordar las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono con la plata y la molécula de DMSO, se hará un estudio sobre sus propiedades en ausencia de estos dos últimos. Hemos tomado dos sistemas representativos: nanotubos metálicos (5,5) y nanotubos semimetálicos (8,0) para entender la influencia del dopaje en las propiedades electrónicas de estos. Para esto, el dopaje con nitrógeno es introducido de forma sustitucional o piridínica como puede apreciarse en la [figura 3.14](#) (ver parte superior).

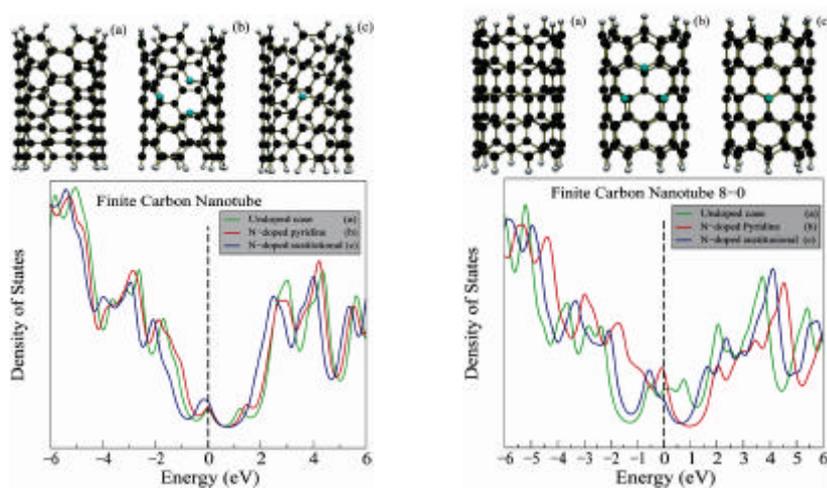


Figura 3.14: Densidades de estados electrónicos de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. En lado izquierdo, se exhiben resultados para el tubo (5,5), mientras que el lado derecho se presentan los resultados para nanotubos (8,0). En ambos sistemas, se presenta los casos: no dopado, dopado sustitucional y piridínico.

En el tubo (8,0) es posible observar que el dopaje sustitucional genera estados alrededor de la banda de valencia y de conducción (vease [figura 3.14](#)). Sin embargo, al doparlo de manera piridínica, la DOS exhibe estados en el nivel de Fermi, incrementando además los estados en la banda de valencia.

En el caso del dopaje de nanotubos metálicos (5,5) se aprecia también un incremento del número de estados en el nivel de Fermi. Además, otra diferencia es que el tubo dopado piridínicamente sólo incrementa el número de estados alrededor de la banda de valencia, y la banda de conducción solo sufre un ligero corrimiento. A diferencia del efecto en el tubo semiconductor, en este caso el nivel de Fermi solo presenta un ligero incremento en los estados al compararlo con el tubo sin dopar.

Algo ha resaltar es el hecho de que en el tubo semiconductor podamos encontrar estados en el nivel de Fermi. Este hecho se lo atribuimos a las dimensiones finitas de los sistemas estudiados.

3.3.5 Interacción de nanotubos de carbono finitos (5,5) dopados y sin dopar con Dimethyl sulfóxido (DMSO).

Como se mencionó en la sección anterior la inserción de nitrógeno a lo largo de la red gráfica modifica la estructura electrónica de los nanotubos de carbono, debido a que existe una alteración en la naturaleza inerte de su superficie (nube debido a los electrones tipo π). Lo cual permite que este tipo de tubos sean más reactivos en la vecindad del sitio nitrogenado. Por esta razón este tipo de tubos son excelentes candidatos para la generación de materiales químicamente funcionalizados. Esto ha motivado la realización de un estudio sobre la interacción de este tipo de estructuras con la molécula de DMSO y con átomos de plata. Al igual que en la lámina de grafeno los átomos se aproximan de tres formas: (1) de forma vertical y sobre un átomo ya sea carbono o nitrógeno, esta forma será referenciada como **T**, (2) En la parte media de un enlace **B**, (3) en la parte central de los anillos atómicos presentados por la superficie de la lámina de grafeno **H**.

3.3.5.1 Nanotubo de carbono (5-5)-DMSO

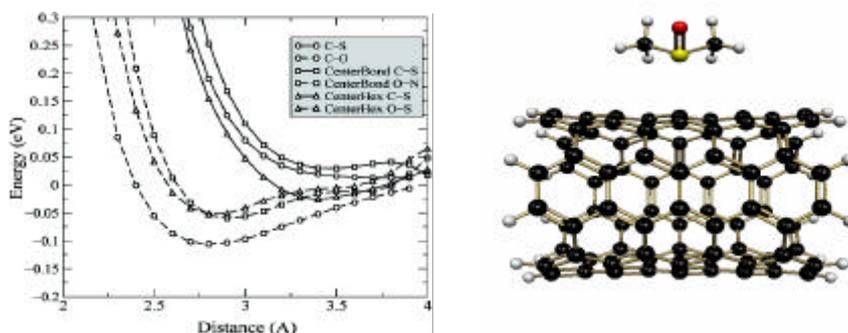


Figura 3.15: Energía de cohesión entre un nanotubo tipo (5,5) y la molécula de DMSO. Se toman dos formas de acercamiento del DMSO con los nanotubos (por medio del oxígeno o el azufre). Estos átomos pivotes se acercan de tres diferentes formas. Note que el mejor enlace se obtiene cuando el oxígeno se acerca directamente al carbono.

Como primer caso, se estudia la interacción del nanotubo (5,5) sin dopar con la molécula de DMSO (véase [figura 3.15](#)). Se estudiaron dos diferentes orientaciones de la molécula de DMSO. En la primera el átomo de oxígeno se encuentra dirigido

hacia la estructura del nanotubo de carbono y en la segunda con el átomo de azufre orientado hacia el nanotubo.

La molécula de DMSO se colocó en la parte central del nanotubo tratando de evitar los efectos del tamaño finito. Como puede observarse en la [figura 3.15](#) la orientación más estable de la molécula de DMSO se obtiene cuando el átomo de oxígeno se encuentra dirigido hacia la estructura tubular (líneas punteadas). La distancia promedio del enlace cuando la molécula se encuentra en esa orientación es de 2.7 Å aproximadamente. En cambio, cuando invertimos la orientación de la molécula, la distancia del enlace se incrementa casi un Armstrong y la energía de cohesión disminuye. Las tres localizaciones de la molécula que presentan mayor estabilidad son: con el átomo de oxígeno situado en la posición **H**, en la posición **B** y finalmente sobre uno de los átomos de carbono (**T**). Esta última es la que permite una mayor estabilidad en el enlace de ambos sistemas, con una energía de anclaje de aproximadamente 0.125eV. Como es bien sabido el enrollamiento de la lámina de grafeno para formar la estructura tubular incrementa la reactividad química que tendría la lámina en una conformación planar. El enrollamiento induce una hibridización de los estados gráficos s, p, p^*, s^* [27]. Por lo que un resultado esperado es un incremento en la energía del enlace en comparación a la lámina de grafito, además de la disminución de la distancia de enlace la cual disminuyó casi 0.7 Å. La diferencia en estabilidad al comparar con las otras dos estructuras estables es de aproximadamente 0.7 eV. Cuando la molécula es invertida solo es posible encontrar una conformación que podría formar un enlace metastable con el tubo al situar el átomo de azufre de la molécula en la posición **H**. Sin embargo, por la intensidad del enlace y la distancia a la cual se estabiliza, es menos probable que ocurra, que en los casos en los cuales la molécula se orienta con el átomo de oxígeno hacia el tubo.

3.3.5.2 Nanotubo de carbono (5,5) con dopaje sustitucional-DMSO

Se analiza la interacción que existe entre la molécula de DMSO y una sección de un nanotubo dopado de manera sustitucional con un átomo de nitrógeno (véase la [figura 3.16](#)). Como en el caso anterior, la molécula se orientó en dos direcciones diferentes. Con el átomo de oxígeno dirigido hacia el nanotubo e invirtiendo la molécula para analizar la interacción del átomo de azufre con el nanotubo. El átomo de nitrógeno se situó en la parte media del nanotubo para evitar efectos de frontera debido a las dimensiones finitas del sistema. Los cálculos sobre la interacción de la molécula de DMSO y el tubo se realizaron en la vecindad del átomo dopante.

A diferencia del nanotubo sin dopar en el cual se encontraron seis posibles configuraciones de interacción estables o metastables, en este caso sólo fue posible encontrar cinco. Siendo las más estables aquellas en las cuales el átomo de oxígeno se orienta hacia el nanotubo. Sin embargo, la interacción en la cual el átomo de oxígeno se localiza sobre la sección **T** del tubo fue una configuración sumamente inestable, por lo cual no se adhirió a las curvas de la gráfica. En comparación al caso anterior la distancia de enlace se incrementó a 3.2 Å, casi 0.7 Å más que en el caso sin dopar. Sin embargo, la energía más estable de interacción entre ambas especies continuó estando alrededor de -0.12eV, siendo **B** la configuración de mayor estabilidad. Otra diferencia en comparación al caso sin dopar es que al situar el átomo de oxígeno en **H** se incrementa la energía de cohesión. Es de resaltar que en esta ocasión no se observó un incremento en la reactividad del tubo, que permitiera una mayor energía de cohesión entre la molécula alrededor del sitio dopado. Algo que se esperaba de acuerdo a los resultados que se habían obtenido para los casos sin dopar. Sin embargo, para el caso con dopaje sustitucional los resultados de las distancias de enlace y de la energía de cohesión permanecieron dentro del mismo orden. Para la otra configuración de la molécula (átomo de azufre dirigido hacia el tubo) la posición más estable se obtiene colocándola alrededor del sitio **H**. Una diferencia más con

el caso sin dopar es el hecho de que la distancia de enlace en ambas configuraciones y localizaciones de la molécula se mantiene alrededor de 3.2 Å.

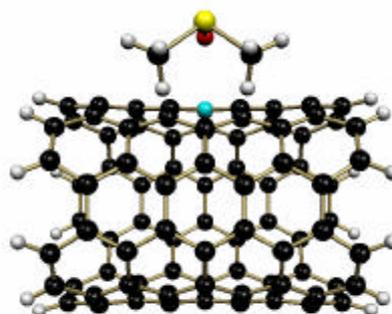
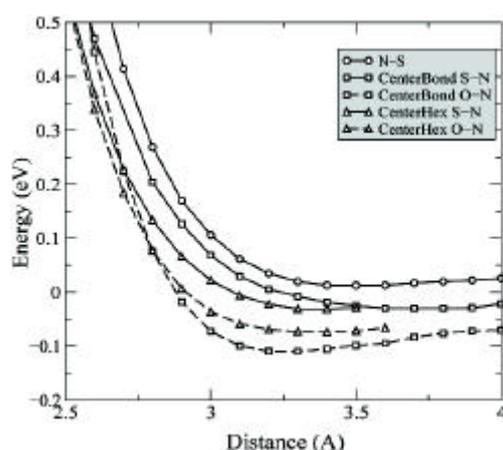


Figura 3.16: Energía de cohesión entre el nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma sustitucional. Note que la configuración más estable corresponde cuando el átomo de oxígeno es acercado al átomo de nitrógeno (línea a trazos y símbolos en cuadros color blanco). Más detalles ver el texto.

3.3.5.3 Nanotubo de carbono (5,5) dopado de forma piridínica-DMSO.

Se analiza la interacción de la molécula de DMSO con un nanotubo armchair (5,5) dopado piridínicamente, con la finalidad de observar el efecto de la curvatura en la energía de cohesión con la molécula de DMSO. Al igual que en los casos anteriores fue necesario saturar los enlaces libres con átomos de hidrógeno. Como en los casos anteriores la molécula de DMSO se orientó en dos direcciones

diferentes. Con el átomo de oxígeno dirigido hacia el nanotubo e invirtiendo la molécula para analizar la interacción del átomo de azufre con el nanotubo. Estos análisis incluyeron el estudio del comportamiento de la molécula de DMSO en las configuraciones **T**, **B** y **H**. además se analizó una nueva configuración en la cual la molécula se pone en el centro del hexágono formado por cinco átomos de carbono y uno de nitrógeno a la cual nombramos **H2**.

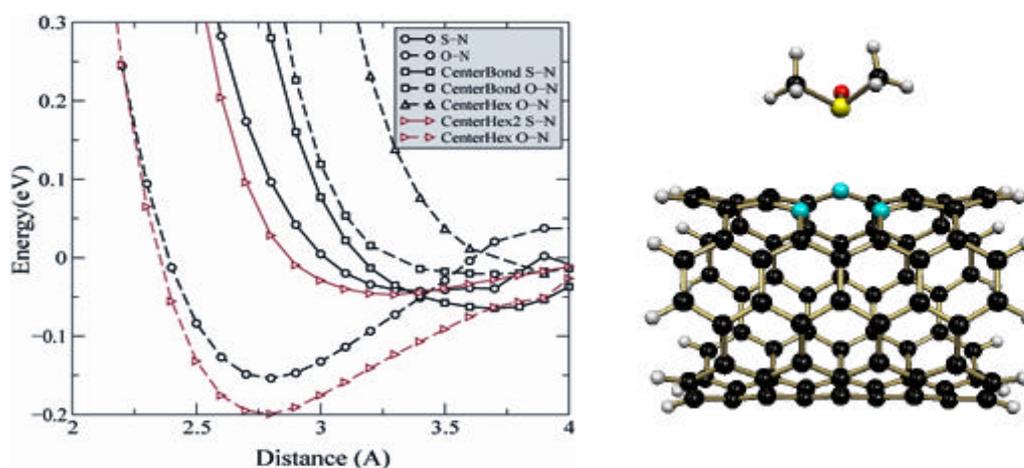


Figura 3.17: Energía de cohesión como función de la distancia de interacción entre la molécula de DMSO y un nanotubo de carbono dopado piridínicamente con tres átomos de nitrógeno. Se utilizan dos diferentes orientaciones de la molécula de DMSO con el azufre dirigido hacia el nanotubo (línea continua) y con el oxígeno orientado en dirección del nanotubo (línea punteada). Los cálculos se realizan tomando uno de los tres átomos de nitrógeno como eje principal. Cada símbolo representa una diferente posición de interacción sobre un átomo (**T**), en la parte media del enlace (**B**) En la parte central del hueco que se forma entre los tres átomos de nitrógeno (**H**) y una configuración adicional que es cuando la molécula se pone en la parte central del hexágono formado por 5 átomos de carbono y uno de nitrógeno (**H2**). Note que la configuración más estable es **B** con el oxígeno orientado hacia el tubo.

En la [figura 3.17](#) se muestra que **H2** es la configuración más estable con la cual se enlaza el oxígeno al nanotubo. A diferencia del caso en el cual se estudió la lámina de grafeno dopada piridínicamente, la configuración **T** es más estable que la **B**. También, existe un acortamiento en la distancia de separación de aproximadamente 0.65 Å, en comparación a la hoja de grafeno dopada piridínicamente. Un comportamiento similar se observa al comparar las diferentes configuraciones estudiadas en esta subsección ya que las dos configuraciones

más estables en este tubo tienen una menor distancia de enlace que los casos menos estables. Al comparar estos resultados con los del caso del tubo sin dopaje o con dopado piridínico podemos concluir que la molécula se lga de forma más estable alrededor de los sitios piridínicos, y que el nitrógeno favorece el incremento de la reactividad química de los tubos.

3.3.5.4 Nanotubo de carbono (5,5) con un defecto tipo Stone-Wales-DMSO

En esta sección se incluye defectos tipo Stone-Wales en la estructura de los tubos, sobre estos sistemas se introdujo dopaje (nitrógeno) y se analizó la interacción con la molécula de DMSO. Se ha reportado que en nanotubos de carbono sin dopaje las partes reactivas son las tapas de los tubos y aquellas regiones en las cuales se encuentran diferentes defectos topológicos. Entre los diferentes defectos que se pueden encontrar en un tubo están el de Stone Wales, el de monovacancia (ausencia de un átomo de carbono en la red), y el intersticial (un puente extra con un átomo de carbono). En este estudio únicamente se analizará el primero de los casos anteriormente mencionados. El defecto Stone Wales se forma debido a la rotación de uno de los enlaces que permite la formación de un par de pentágono y heptágono a lo largo de la red hexagonal. Estos generan una pequeña deformación local a lo largo del tubo y una perturbación electrónica [28] la cual incrementa la reactividad química de estos sistemas. En relación a esto J. Andzelm y colaboradores [29] han reportado cálculos sobre el incremento en la interacción que existe entre el NH_3 y la superficie de tubos que tienen entre otros un defecto tipo Stone Wales.

Para el estudio de la molécula de DMSO con esta estructura se emplearon dos diferentes orientaciones de la molécula. La primera consta de acercar la molécula con el átomo de oxígeno orientado hacia el nanotubo y la siguiente con el azufre dirigido hacia este. La región del defecto se encuentra en la parte media del tubo finito, para evitar los efectos del borde. El estudio se realizó alrededor de uno de los pentágonos. Las tres diferentes regiones estudiadas son: sobre uno de los átomos que une ambos pentágonos (**T**), en la parte media del enlace entre dos

átomos de carbono del pentágono (**B**) y en la parte central del pentágono formado por cinco átomos de carbono (**P**). En la [figura 3.18](#) podemos observar que se conserva el comportamiento anteriormente mostrado en el cual las estructuras más estables son aquellas en las cuales el átomo de oxígeno se orienta hacia el nanotubo. Siendo la estructura de mayor estabilidad aquella en la cual el átomo de oxígeno se sitúa en la posición **P**, con una energía de cohesión de aproximadamente -0.15 eV. A diferencia del caso sin dopaje en el cual el átomo de oxígeno se estabiliza en el sitio **T**. Al comparar los resultados con el caso no dopado y con el tubo dopado sustitucionalmente observamos que no existe un incremento significativo en la energía de cohesión. Por lo que al comparar la energía de cohesión con el caso piridínico observamos que el defecto Stone-Wales presenta una energía de cohesión menor. La distancia de enlace más estable es de aproximadamente 2.7 Å. Las otras dos configuraciones estables son en la parte media del enlace (**B**) y sobre el átomo de carbono respectivamente (**T**). Con un ligero corrimiento del enlace de 0.3 Å.

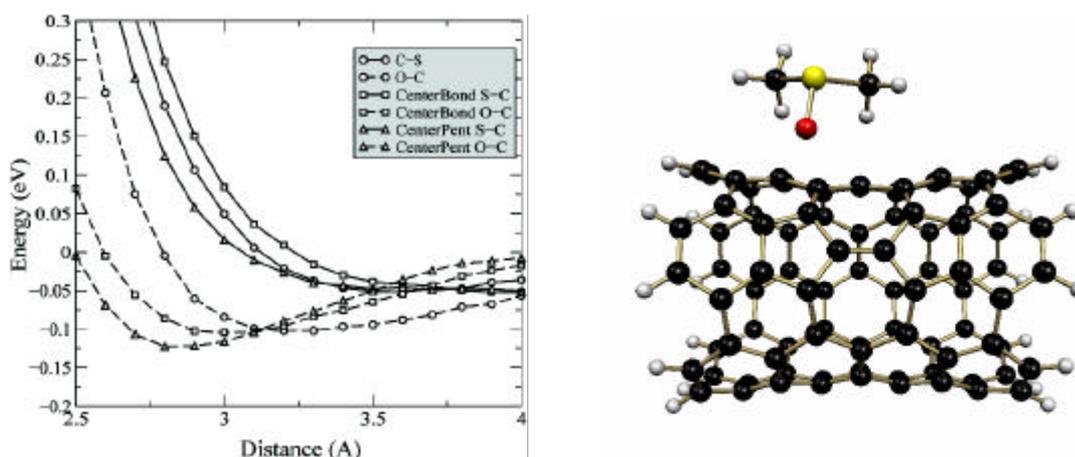


Figura 3.18: Energía de cohesión entre la molécula de DMSO y un nanotubo de carbono (5,5) con un defecto tipo Stone Wales. La configuración más estable corresponde cuando el átomo de oxígeno es puesto en el centro del pentágono del defecto (véase línea a trazos con símbolos triangulares). Para más detalles ver el texto.

Para el caso en que el átomo de azufre se orienta en dirección del tubo, las estructuras presentan una misma distancia de enlace de aproximadamente 3.5 Å, para cada uno de los casos. En esta configuración la diferencia en la energía de

cohesión es muy pequeña para esta orientación de la molécula y mucho menor al caso en el cual la molécula se orienta de manera inversa.

3.3.5.5 Interacción de nanotubos de carbono (5,5) con átomos de plata.

Aquí realizamos un estudio acerca de la energía de cohesión entre la superficie de los diferentes tubos anteriormente estudiados y un átomo de plata. Como se mencionó anteriormente el modelo propuesto se basa en emplear la molécula de DMSO como puente de unión entre el tubo y la plata. Sin embargo, es importante estudiar la interacción directa entre el tubo y la plata. Como ha sido reportado en la literatura, la interacción de la plata con carbono es muy débil. Sin embargo recientemente hemos reportado [17] el anclaje de nanocúmulos de plata en la superficie de nanotubos de carbono, los cuales han logrado soportar algunos minutos de dispersión ultrasónica. La principal diferencia con otras investigaciones es el uso de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. En los cuales el nitrógeno incrementa la reactividad química de los tubos. De los diferentes modelos de dopaje con nitrógeno propuestos en la literatura únicamente empleamos el dopaje sustitucional y el piridínico. Los cuales creemos distorsionan la nube electrónica de la red permitiendo un incremento en la energía de interacción entre ambas especies. A continuación se hace referencia a los resultados obtenidos.

3.3.5.6 Nanotubo de carbono (5,5)- Plata.

La interacción directa de átomos de plata con superficies de nanotubos de carbono sin dopaje ha sido estudiada por los grupos de Ciraci y M.S. Dresselhaus [9,30]. Ambos realizaron sus análisis empleando un nanotubo semiconductor (8,0) con condiciones periódicas. Ellos reportan una energía de cohesión muy débil. Sin embargo, no hacemos una comparación directa con los resultados reportados en

estos trabajos debido a que existen ciertas diferencias entre ambos, en la energía de cohesión, la posición de mínima energía y la distancia de enlace. Además en este análisis empleamos un tubo metálico (5,5) con dimensiones finitas. Sin embargo, nuestro estudio permite hacer una comparación al mismo nivel de cálculo sobre la influencia del nitrógeno a lo largo de la red.

Al igual que en los casos anteriores el átomo de plata se colocó en diferentes posiciones del tubo, tomando como referencia el centro de este, para evitar efectos de borde. Sobre uno de los átomos de carbono (**T**), en la parte media del enlace de dos átomos de carbono (**B**) y en la parte central del hexágono formado por seis átomos de carbono (**H**). La configuración de mínima energía que hemos obtenido es cuando el átomo de plata se localiza sobre uno de los átomos de carbono. Sin embargo, al igual que M.S.Dresselhaus et al. [30] encontramos que la brecha energética de las diferentes configuraciones es muy pequeña. La diferencia en energías de enlace entre las otras dos posiciones es tan pequeña que en la posición del mínimo no se observa gran diferencia. La distancia de mínimo enlace para los tres casos se ubica en 2.27 Å. Estos resultados muestran que la interacción de los átomos de plata con la superficie del tubos es mayor a la que existe entre la molécula de DMSO y el nanotubo (véase figura 3.19).

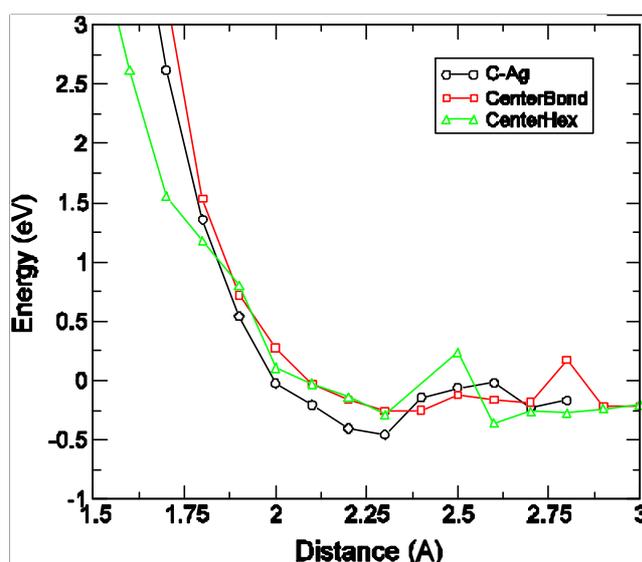


Figura 3.19: Energía de cohesión en función de la distancia para un átomo de plata sobre la superficie de un nanotubo de carbono sin dopar. La configuración más estable corresponde cuando el átomo de plata es puesto directamente sobre el átomo de carbono.

3.3.5.7 Nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma sustitucional-plata.

En este segundo caso estudiamos la interacción de un átomo de plata en la vecindad de un átomo de nitrógeno que dopa un tubo metálico. Nuevamente se escogieron tres posiciones diferentes para la colocación del átomo de plata, sobre el átomo de nitrógeno (**T**), en medio del enlace del átomo de nitrógeno y uno de carbono (**B**) y en parte central del hexágono formado por cinco átomos de carbono y uno de nitrógeno (**H**).

En la [figura 3.20](#) se muestra la dependencia de la energía con respecto a la distancia de separación entre el átomo de plata y el nanotubo de carbono. La energía de interacción en este caso no se incrementó, se mantuvo en el mismo orden del caso sin dopaje. Dentro de los pocos cambios que se pueden observar es un incremento en la distancia de enlace entre ambas especies y un cambio en la configuración de mínima energía. En este caso la configuración más estable se encuentra cuando el átomo de plata se deposita en la posición tipo **H**. A diferencia del caso anterior en el cual el átomo prefiere estar en la estructura de menor coordinación. Sin embargo, existe una cierta similitud entre ambos casos y es que la diferencia en energías de las tres configuraciones es muy pequeña. Sin embargo, no se observan cambios abruptos en el incremento en la energía de cohesión de ambas especies, en comparación al caso sin dopaje. Por lo que el dopaje sustitucional no es el que favorece la fuerte interacción observada experimentalmente:

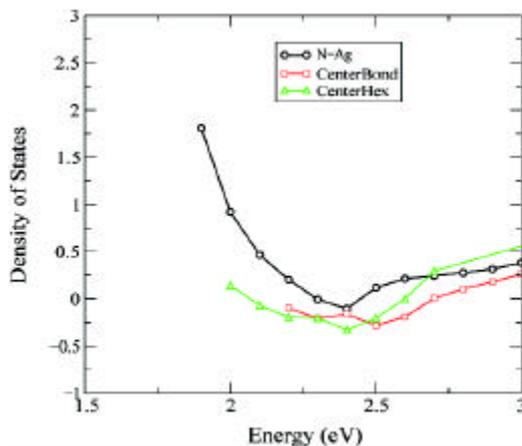


Figura 3.20: Energía de cohesión entre el nanotubo de carbono (5,5) dopado con nitrógeno de forma sustitucional con un átomo de plata puesto sobre la superficie. Note que cuando el átomo de plata es puesto en el centro del anillo hexagonal la energía de cohesión es más estable.

3.3.5.8 Interacción del Nanotubo (5,5) dopado con nitrógeno de forma piridínica-plata.

Como se mencionó en la introducción de esta sección se realizaron estudios sobre la interacción de la molécula de DMSO y de átomos de plata con diferentes estructuras tubulares (véase la [figura 3.21](#)). En este caso se estudia la interacción de un nanotubo finito dopado con nitrógeno de forma piridínica. Al igual que en casos anteriores, se analizaron diferentes configuraciones de enlace. Nuevamente se coloca el átomo de plata sobre uno de los tres átomos de nitrógeno (**T**), otra configuración consta de poner el átomo de plata en la parte media del enlace formado por un átomo de nitrógeno y uno de carbono (**B**) y finalmente en la parte central del hueco formado al dopar de forma piridínica (**H**). En este modelo la configuración más estable presenta un incremento en la energía de cohesión en comparación a los casos anteriores. La energía se incrementa casi al doble, en comparación a los dos casos anteriormente estudiados. Además existe un ligero acortamiento de la distancia de enlace más estable, la cual se obtiene cuando el átomo de plata se localiza en la posición **T**. También se puede observar que la brecha de energía entre la estructura más estable y la más inestables es casi nula. Sin embargo, la distancia de enlace en la configuración **H** es mucho menor. Además, el incremento en la energía de cohesión nos permite creer que los sitios piridínicos favorecen el anclaje de las partículas de plata en la superficie de los tubos en comparación con los otros dos casos estudiados.

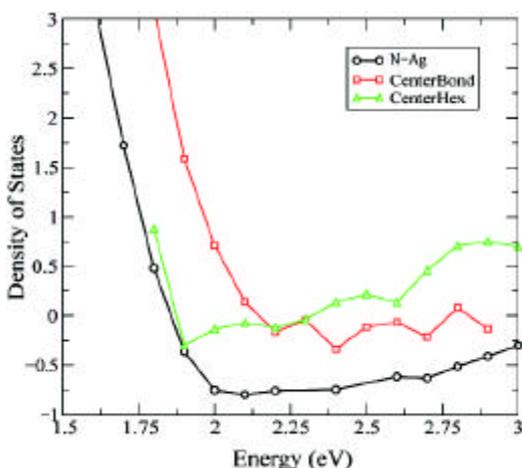


Figure 3.21: Energía de cohesión entre nanotubos de carbono (5,5) dopados con nitrógeno (dopaje piridínico) y un átomo de plata puesto en la superficie. La configuración más estable corresponde cuando el átomo de plata es puesto directamente sobre el átomo de nitrógeno, para las otras dos configuraciones estudiadas se observa fluctuaciones de la energía cuando la distancia es variada. Para más detalle, ver el texto.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se estudió la interacción de la molécula DMSO y la plata con nanotubos y láminas finitas de carbono. En general, se encontró que el átomo de oxígeno contenido en el DMSO muestra una energía de cohesión mayor que la mostrada por el azufre cuando son acercados a la superficie de carbono. Estos resultados apoyan parte de nuestra hipótesis sobre que esta molécula actúa como puente entre los cúmulos de plata y los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Además, de acuerdo a nuestros resultados, hemos podido observar que en la vecindad de los sitios piridínicos se encuentran las zonas más reactivas de los nanotubos. Por otro lado, se analizó la interacción de átomos de plata con nanotubos de carbono sin la presencia del DMSO mostrando un mejor acople con el nitrógeno. Este análisis, nos sugiere que el mecanismo de anclaje de nanopartículas de plata se puede llevar a cabo por medio de dos rutas: (1) utilizando la molécula DMSO como eslabón de ambas especies, (2) mediante la interacción directa de los átomos de plata con los sitios piridínicos.

Referencias

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] M. Terrones, "Science and technology of the twenty first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes" *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 419 (2003).
- [3] Q. Zhao, M. Buongiorno Nardelli, W. Lu, and J. Bernholc, "Carbon Nanotube-Metal Cluster Composites: A New Road to Chemical Sensors?" *Nano Lett.* **5**, 847-851 (2005).
- [4] L. Grigorian, K.A. Williams, S. Fang, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper, E.C. Dickey, S.J. Pennycook, P.C. Eklund, "Reversible Intercalation of Charged Iodine Chains into Carbon Nanotube Ropes" *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5560 (1998).
- [5] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fisher, J. Lefebvre, M. Radosavljevic, J. Hone, A.T. Johnson, "Transport properties of a potassium-doped single-wall carbon nanotube rope" *Phys. Rev B*, **61**, 4526 (2000).
- [6] M. Bockrath, J. Hone, A. Zettl, Paul L. McEuen, A. G. Rinzler, R. E. Smalley "Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotube ropes" *Phys. Rev. B* **61**, R10606 (2000).
- [7] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, H. Dai, "Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction" *Chem. Phys. Lett.* **331**, 35 (2000).
- [8] Y. Zhang, H Dai, "Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes" *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3015 (2000).

- [9] E. Durgun, S. Dag, V. M. Bagci, O. Gulseren, T. Yildirim and S. Ciraci, "Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube" *Phys. Rev. B* **67**, 201401(2003).
- [10] B. C. Satishkumar, E. M. Vogl, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, "The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles" *J. Phys. D. Appl. Phys.* **29**, 3173 (1996).
- [11] T. W. Ebbesen, H. Hiura, M.E. Bisher, M. M. J. Treacy, J. L. Shreeve-Keyer, and R. C. Haushalter. "Decoration of carbon nanotubes" *Adv. Mater* **8**, 155 (1996).
- [12] K. Jiang, A. Eitan, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, R. W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, "Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes" *Nano Lett.* **3**, 275 (2003).
- [13] M. A. Correa-Duarte, N. Sobal, L. M. Liz-Marzán, and M. Giersig. "Linear Assemblies of Silica-Coated Gold Nanoparticles Using Carbon Nanotubes as Templates" *Adv. Mater* **16**, 2179 (2004).
- [14] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors" *Science* **287**, 622 (2000)
- [15] C.-K. Yang, J. Zhao, J. P. Lu, "Binding energies and electronic structures of adsorbed titanium chains on carbon nanotubes" *Phys. Rev B* **66**, 041403 (2002).
- [16] A. H. Nevidomsky, G. Csányi, M.C. Payne "Chemically Active Substitutional Nitrogen Impurity in Carbon Nanotubes" *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105502 (2003).

[17] A. Zamudio, A. L. Elías, J. A. Rodríguez-Manzo, F. López-Urías, G. Rodríguez-Gattorno, F. Lupo, M. Rühle, D. J. Smith, H. Terrones, D. Díaz and M. Terrones. “*Efficient Anchoring of Silver Nanoparticles on N-Doped Carbon Nanotube*” *Small* **2**, 346-350 (2006).

[18] G. Rodriguez-Gattorno, D. Diaz, L. Rendon, G.O. Hernandez-Segura, “*Metallic Nanoparticles from Spontaneous Reduction of Silver(I) in DMSO. Interaction between Nitric Oxide and Silver Nanoparticles*” *J. Phys. Chem. B* **106**, 2482 (2002)

[19] I. P. Santos, L. M. Liz-Marzán, “*Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N,N-Dimethylformamide*” *Langmuir* **15**, 948 (1999)

[20] R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blasé, B. Foley, R. Kamalkaran, N. Grobert, H. Terrones, P.M. Ajayan, W. Blau, D. Tekleab, M. Rhle, D.L. Carroll “*Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes*” *Nano Lett.* **1**, 457 (2001).

[21] A. D. Becke. “*Completely numerical calculations on diatomic molecules in the local-density approximation*” *Phys. Rev. A*, **33**, 2786 (1986).

[22] A. D. Becke.”*Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*” *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).

[23] Axel D. Becke. “*Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*” *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

[24] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M.

Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).

[25] O.N. Kalugin, M.N. Volobuev, A.V. Ishchenko; A.K. Adya, “Structure and dynamics of Na⁺ and Cl⁻ solvation shells in liquid DMSO: molecular dynamics simulations” *J. of Molecular Liquids* **91**, 135 (2001).

[26] M.C. dos Santos, F. Alvarez, “Nitrogen Substitution of Carbon in graphite: Structure evolution toward molecular forms”, *Phys. Rev. B* **58**,13918 (1998).

[27] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, S.G. Louis. “Hybridization Effects and metallicity in small radius carbon nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994).

[28] R. Tamura, M. Tsukada, “Disclinations of monolayer graphite and their electronic states” *Phys. Rev B* **49**, 7697 (1994).

[29] J. Andzelm, N. Govind, A. Maiti. “Nanotube-based gas sensors – Role of structural defects” *Chem. Phys. Lett.* **421**, 58 (2006).

[30] S. B. Fagan, A.G.S. Filho, J.M. Filho, P. Corio, M.S. Dresselhaus, “Electronic properties of Ag- and CrO- filled single-wall carbon nanotubes”, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 54 (2005).

Capítulo 4

Nanotubos de carbono de pared sencilla sin dopar y dopados con nitrógeno: Síntesis y caracterización

4.1 Introducción

Los inusuales atributos mecánicos y electrónicos que presentan los nanotubos de carbono han llamado la atención en décadas recientes. Como referencia en la literatura siempre se hace mención a sus propiedades electrónicas las cuales son reguladas por el diámetro y por el arreglo de los anillos hexagonales a lo largo de su longitud. Por otro lado, sus propiedades mecánicas son por demás interesantes ya que a pesar de estar constituidos únicamente por átomos de carbono con coordinación similar al grafeno, presentan un módulo de Young de aproximadamente 1 TPa [1] (casi 5 veces más fuerte que el diamante). Así pues estas características los hacen candidatos tanto para su utilización como refuerzo mecánico en sistemas poliméricos o para el desarrollo de circuitos electrónicos basados en sistemas moleculares. Por ejemplo, nanotubos semiconductores pueden utilizarse para construir dispositivos análogos a sistemas metal-oxígeno-silicio (usados en FETs) y nanotubos metálicos pueden emplearse para estudiar el movimiento de los electrones en sistemas unidimensionales. Actualmente, se pronostica que gran parte del desarrollo de la tecnología del futuro se basará en este tipo de sistemas. Por lo cual es necesario generar métodos de síntesis que permitan la producción de manera controlada de nanotubos de carbono con diferentes características (quiralidad, diámetro, longitud).

Posterior al reporte experimental realizado por Iijima en 1991 [2], se desarrollaron diversos métodos de síntesis que han permitido controlar algunas características de estas nanoestructuras. Actualmente es posible sintetizar nanotubos de pared

múltiple, de pared doble, de pared sencilla y se han podido intercalar en la red gráfitica algunos átomos a manera de dopaje (nitrógeno, boro, fósforo).

Sin embargo, en los diferentes procesos el material obtenido presenta una amplia dispersidad en diámetros, longitud, quiralidad y cristalinidad, lo cual no resulta atractivo para aplicaciones tecnológicas. Por lo que es necesario desarrollar métodos que permitan sintetizar de manera controlada nanotubos con características metálicas o semimetálicas.

Desde el punto de vista de ciencia básica, los nanotubos de pared sencilla son más interesantes en comparación con los de múltiples paredes ya que los efectos de confinamiento cuántico de los electrones son más notorios. Esto debido a que una mayor cantidad de paredes indica un mayor diámetro del tubo externo y por lo tanto una menor curvatura, por lo que a diámetros muy grandes sus propiedades tienden a las del grafito. Por ejemplo, nanotubos de pared sencilla de aproximadamente un nanómetro de diámetro, presentan una desviación de la conformación planar de alrededor de 7° , en cambio nanotubos de pared múltiple de aproximadamente 25 nm de diámetro externo, sólo se desvían únicamente 0.5° [3]. Esta desviación ocasiona que nanotubos de pared sencilla presenten una reactividad química mayor, debido a que la curvatura induce tensiones locales, las cuales surgen por la piramidalización de los enlaces sp^2 y por el desalineamiento de los orbitales p.

Sin embargo, la producción de nanotubos de pared sencilla es más complicada que la de los MWCNTs. Algunas de las técnicas más utilizadas para la producción de nanotubos es mediante descarga de arco eléctrico [4,5], ablación laser [6] y descomposición química de vapores (CVD) [7]. Esta última es una de las técnicas más prometedoras para la producción a gran escala de MWCNT y de SWCNTs. Su ventaja radica en la posibilidad de emplear precursores sólidos, líquidos y gaseosos. En este último método regularmente se utiliza la descomposición de organometálicos, para la producción de nanotubos. En este caso es necesario controlar las razones de solvente metaloceno.

Las partículas metálicas son esenciales para la formación de nanotubos por la descomposición de hidrocarburos. El tamaño de las partículas metálicas juega un papel importante en la determinación de la naturaleza de los nanotubos obtenidos. Esto es, nanotubos de pared sencilla son producidos en presencia de cúmulos menores a 5 nm y su diámetro está correlacionado con el tamaño de las partículas catalizadoras [8]. En cambio, partículas muy grandes dan lugar a carburos metálicos o partículas metálicas cubiertas con grafeno [9]. Una ventaja de emplear precursores organometálicos es que, no únicamente provee de partículas catalizadoras, sino que además funcionan como fuente de carbono.

Recientemente Maruyama et al. [10] reportó la producción de nanotubos de pared sencilla, a bajas temperaturas y bajas presiones, mediante la descomposición térmica de etanol, metanol ó 1-propanol sobre partículas metálicas de Fe-Co depositadas en zeolitas tipo Y. Sus resultados muestran que al emplear etanol es posible obtener muestras de nanotubos de pared sencilla, libres de contaminantes, es decir, en la muestra no se observaron partículas amorfas, nanotubos de pared múltiple o partículas metálicas (ver figura 4.1). Permitiendo la producción de nanotubos de alta pureza en un rango de temperaturas que varía de 600-900 °C. Por otro lado, al utilizar metanol como fuente de carbono, ellos observaron que existe una reducción en el tamaño de los manojos de nanotubos en comparación al caso donde se utilizó etanol. Además, con metanol reportan que se encontraron algunas partículas metálicas dispersas en los manojos de nanotubos al momento de caracterizar la muestra. Ellos concluyen que la ventaja del etanol en comparación a las otras fuentes de carbono se basa en el hecho de que los radicales OH remueven el carbono amorfo. La explicación a esto se basa en que los radicales OH atacan átomos con baja coordinación (*dangling bonds*), formándose CO gaseoso. La remoción de los nanotubos de pared múltiple, la explican mediante un mecanismo de crecimiento de nanotubos, que se basa en proponer que la formación de nuevas paredes se inicia a partir del carbono amorfo adherido a las superficies de los nanotubos de pared sencilla.

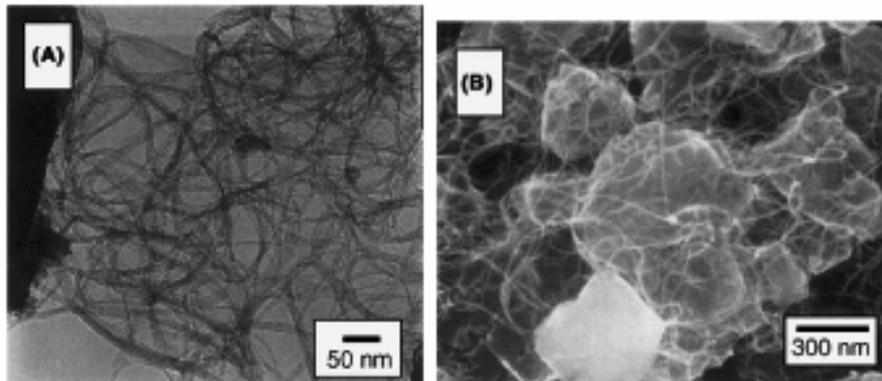


Figura 4.1: Imagen de TEM (A) e imagen de SEM (B) de nanotubos de pared sencilla sintetizados mediante la descomposición de etanol sobre partículas de Fe-Co depositadas sobre zeolitas tipo Y a 800° C. La sección oscura del panel A es debido a las Zeolitas al igual que las partículas claras que se observan en B. Note que cada partícula esta cubierta por manojos de nanotubos de pared sencilla [10].

Posteriores reportes de Maruyama, especifican que la síntesis de nanotubos de pared sencilla a bajas temperaturas (650° C) se lleva a cabo únicamente a bajas presiones (de 2 a 5 torr) [11]. Subsecuentemente Zheng et al, [12] reportó la síntesis de nanotubos de pared sencilla de varios centímetros de longitud empleando etanol como fuente de carbono y hierro como catalizador. Ellos emplearon silicio como sustrato y portador de las partículas catalíticas. De acuerdo a sus resultados, asumen que el tamaño del sustrato es el que determina la longitud de los tubos, así pues ellos hacen mención de la posibilidad de realizar la síntesis de nanotubos de cualquier longitud (obsérvese figura 4.2).

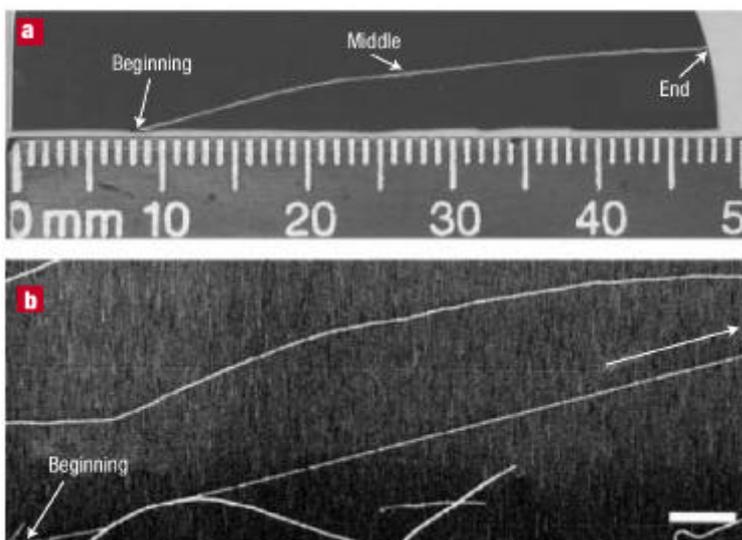


Figura 4.2: Nanotubo de carbono de pared sencilla de 4 cm. de largo. a) fotografía de un sustrato de silicio de 4.8 cm de largo en el cual se sintetizaron nanotubos de carbono de pared sencilla de 4 cm de longitud. La curva fue formada superponiendo en la fotografía 230 imágenes de SEM a lo largo (b) Segmento inicial del manojito nanotubo de carbono.

Sin embargo, la síntesis de nanotubos de carbono de pared sencilla no necesariamente se realiza en presencia de oxígeno como lo han mostrado Zhu et al. [13]. Ellos reportan la síntesis de grandes cuerdas de nanotubos de pared sencilla alineados, empleando la técnica de CVD con un catalizador flotante (de aproximadamente 0.3 mm.). La síntesis la llevaron a cabo utilizando una mezcla de *n*-hexano-ferroceno-tiofeno e hidrógeno como gas portador. La influencia del hidrógeno en el proceso es de carácter esencial, debido a que al realizar algunas pruebas en ausencia de este encontraron que la producción de nanotubos de carbono disminuía considerablemente.

Como se mencionó anteriormente, los nanotubos presentan propiedades metálicas o semimetálicas dependiendo de su quiralidad. Sin embargo, durante el proceso de síntesis aún no se ha logrado controlar la quiralidad de los nanotubos, por lo que se ha propuesto regular sus propiedades electrónicas y de transporte mediante el dopaje de los nanotubos con diferentes especies atómicas (boro, fósforo, nitrógeno). Recientemente se ha observado que nanotubos de pared sencilla dopados con boro exhiben características de conductor tipo *p* y los dopados con nitrógeno de conductor tipo *n*.

Además, estos últimos se espera tengan un comportamiento metálico independientemente del diámetro y la quiralidad, debido a que láminas de carbono-nitrógeno se especula son metálicas con una gran superficie de Fermi, de acuerdo al argumento de conteo de electrones. Sin embargo, la principal motivación que empujó hacia el estudio del dopaje de nanotubos con nitrógeno se basó en las diferentes investigaciones sobre nitruros de carbono, los cuales de acuerdo a resultados teóricos muestran ser estructuras con una gran dureza y compresibilidades comparables a la del diamante [14].

Uno de los primeros trabajos sobre la síntesis de nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno fue realizado por R. Droppa et al. [15]. Ellos emplearon el método de descarga de arco para sintetizar nanotubos de pared sencilla. El dopaje se obtiene al realizar el proceso en presencia de una atmósfera compuesta por diferentes concentraciones de helio-nitrógeno. **Para lo cual utilizaron tres**

diferentes concentraciones de nitrógeno (0%, 20% y 50%) a una presión de 300 torr. Las diferentes razones entre ambos gases posibilitan controlar la razón de dopaje en la muestra. Esto fue comprobado empleando diferentes técnicas de caracterización. Empleando espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) se observa que el pico N1s se encuentra compuesto por al menos dos componentes principales, las cuales se encuentran relacionadas con el medio ambiente químico de los átomos de nitrógeno en la muestra (ver [figura 4.3B](#)). Análisis a nivel de core N1s muestran que las componentes se encuentran centradas en 398.9 eV (PN1), 401 eV (PN2) y 403.0 eV (PN3). Además, realizaron mediciones en muestras nitrogenadas y no nitrogenadas a nivel del core C1s (véase la [figura 4.3A](#)). La principal observación es que el pico principal sufre un corrimiento a energías mayores cuando se analiza una muestra dopada, lo cual es un indicador acerca de la inserción de átomos de nitrógeno en la red gráfica de los tubos. Esta caracterización permite obtener la razón de N/C contenido en el nanotubo al considerar las razones de las áreas de N1s/C1s. Mediante este método se pudo observar que la concentración de nitrógeno dopante es de aproximadamente 4.6% y 13.7% para las muestras obtenidas en una atmósfera de 20% y 50% de N/He respectivamente.

Mediante microscopía de transmisión de alta resolución, confirmaron la presencia de manojos de nanotubos de pared sencilla recubiertos por material amorfo (ver [figura 4.3B](#)). Por otro lado, el utilizar la mezcla He/N permitió la producción no deseada de tubos de pared múltiple como puede apreciarse en la [figura 4.3B](#).

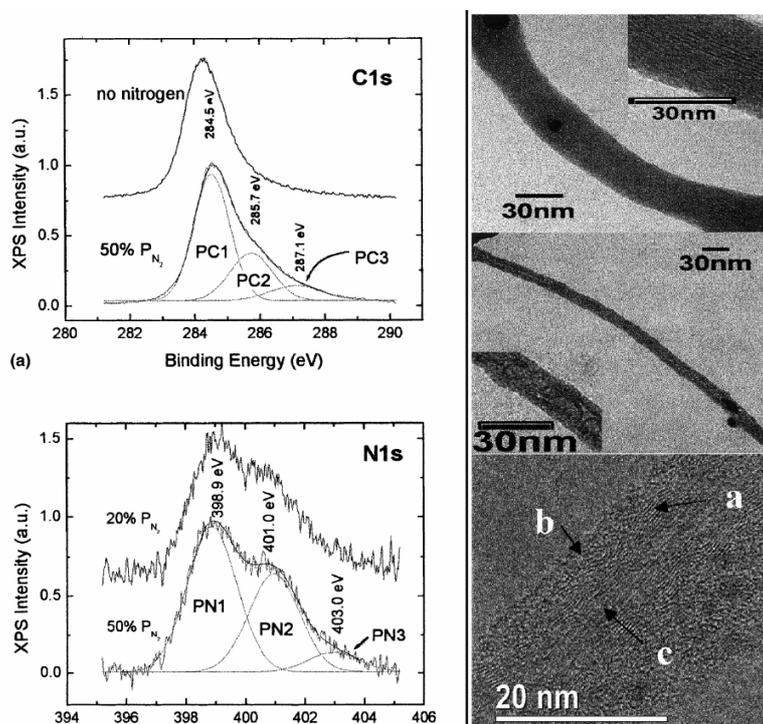


Figura 4.3: Espectro de fotoemisión de electrones al nivel de core C1s para muestras producidas en He y en una mezcla de gases N/He al 50% (A superior). Espectro de fotoemisión de electrones al nivel de core N1s de muestras de nanotubos de carbono generados en presencia de dos diferentes razones de concentración de N_2/He 20% y 50% (A inferior). Micrografías de TEM de muestras producidas en atmósfera de He mostrando un manojo de SWNTs (B superior), y una muestra producida en presencia de nitrógeno (50%) (medio). En la parte inferior se muestra la estructura gráfica irregular de nanotubos de pared múltiple nitrogenados (a), en (b) se observa la capa amorfa que recubre el tubo y finalmente la cavidad central. [15].

Posteriormente Glerup et al. [16] reportó la síntesis de nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno empleando una variante del método desarrollado por Droppa. En este método, el ánodo no únicamente porta el catalizador, sino que además se agregó melamina ($C_3N_6H_6$) el cual es un precursor rico en nitrógeno (en vez de realizar la síntesis en presencia de una atmósfera de He-N). En este método, el control en la cantidad de dopaje se obtiene al incrementar o disminuir la cantidad de melamina en el ánodo. Sus estudios los realizaron para cuatro diferentes concentraciones de melamina 1%, 2%, 4%, 8% dentro del ánodo. En la [figura 4.4](#) se presentan imágenes representativas de microscopía electrónica de

barrido de una muestra de nanotubos de pared sencilla obtenida en presencia de melamina en donde se puede observar que los nanotubos se encuentran rodeados por una gran cantidad de partículas amorfas, las cuales mediante una modalidad de espectroscopia infrarroja (IR) se identificó que son de melamina pura. Debido a que parte del precursor se evapora antes de participar en la reacción.

Además mediante EEL pudieron ver que las muestras están constituidas por redes gráficas de carbono. Analizando la estructura fina N-K muestra dos picos uno alrededor de 398.6 eV y otro en 402 eV los cuales son atribuidos a estados p^* asociados con nitrógeno piridínico y tipo grafito (ver figura 4.5).

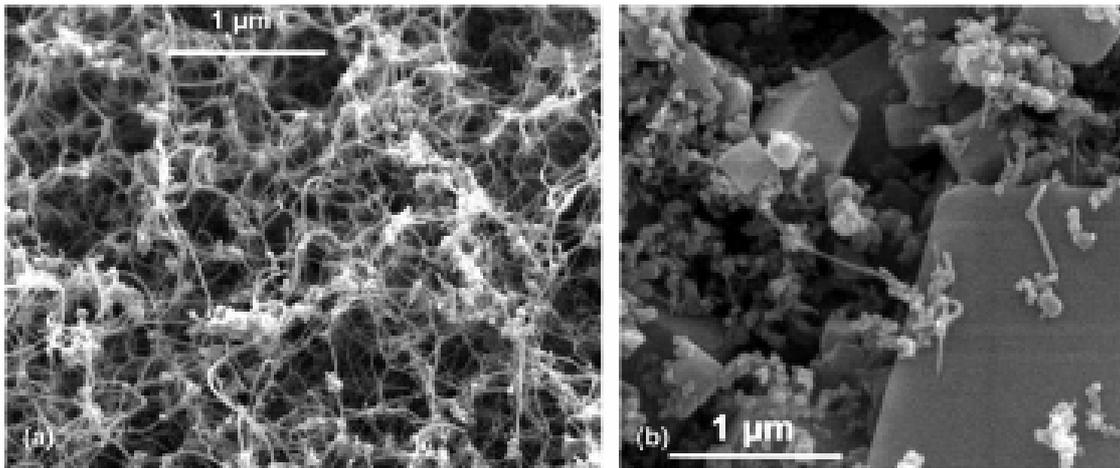


Figura 4.4: Micrografía electrónica de barrido de una muestra de nanotubos de pared sencilla (a) tomadas desde el collarets (N= 1%). (b) Polvo colectado en el reactor. Los cristales observados en esta muestra vienen de la melamina que se recristalizó [16].

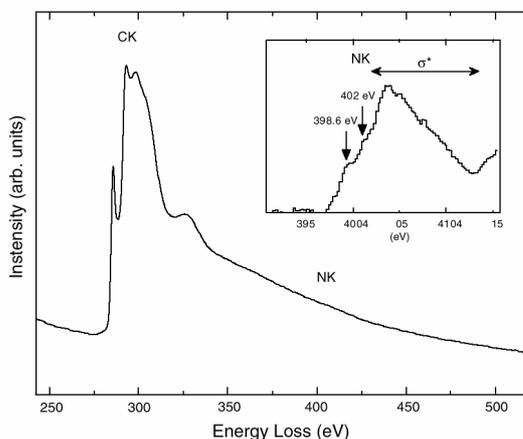


Figura 4.5: Espectro de EEL core electrón K-Shell de manojos de nanotubos de pared sencilla dopados con 1% de nitrógeno. Para el eje C-K se encuentra bien definido la estructura fina característica p^* y s^* . La cual es representativa de la hibridación sp^2 en estructuras gráficas. En el recuadro se muestra una magnificación del eje N-K [16].

Como hemos visto utilizando arco eléctrico, es posible sintetizar nanotubos de pared sencilla dopados y sin dopar. Empleando variantes en las cuales la síntesis se puede desarrollar en una atmósfera que contiene nitrógeno o adhiriéndolo en forma de precursor en el ánodo, en la misma zona del catalizador. Sin embargo, como mencionamos anteriormente, una de las técnicas más prometedoras para sintetizar nanotubos es la conocida como CVD. En esta dirección, recientemente G. Keskar et al [17] reportaron la síntesis aislada de nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno. La síntesis la llevaron a cabo sobre sustratos de cuarzo o de SiO₂/Si. La fuente de carbono utilizada fue xileno y adhirieron ciertas cantidades de acetonitrilo como fuente de nitrógeno (desde 0% a 33%). El método empleado por Keskar, se basa en recubrir el sustrato con partículas catalíticas utilizando el método de dip-coated, para posteriormente introducirlo dentro de un tubo de cuarzo. La temperatura de reacción fue de 750 °C, como se menciona anteriormente, se introduce un flujo a diferentes concentraciones de xileno y acetonitrilo empleando una bomba inyectora, todo en presencia de una atmósfera de Ar-H. En la [figura 4.6](#) se comparan dos muestras aisladas de nanotubos de pared sencilla dopados y sin dopar. Los autores subrayan el hecho de que en ambos casos la muestra puede verse más gruesa de lo que en realidad es debido a que existen efectos residuales de carga que ocasionan este efecto visual. Sin embargo, analizando el espectro Raman estimaron el diámetro de los tubos de entre 1.33 y 1.75 nm.

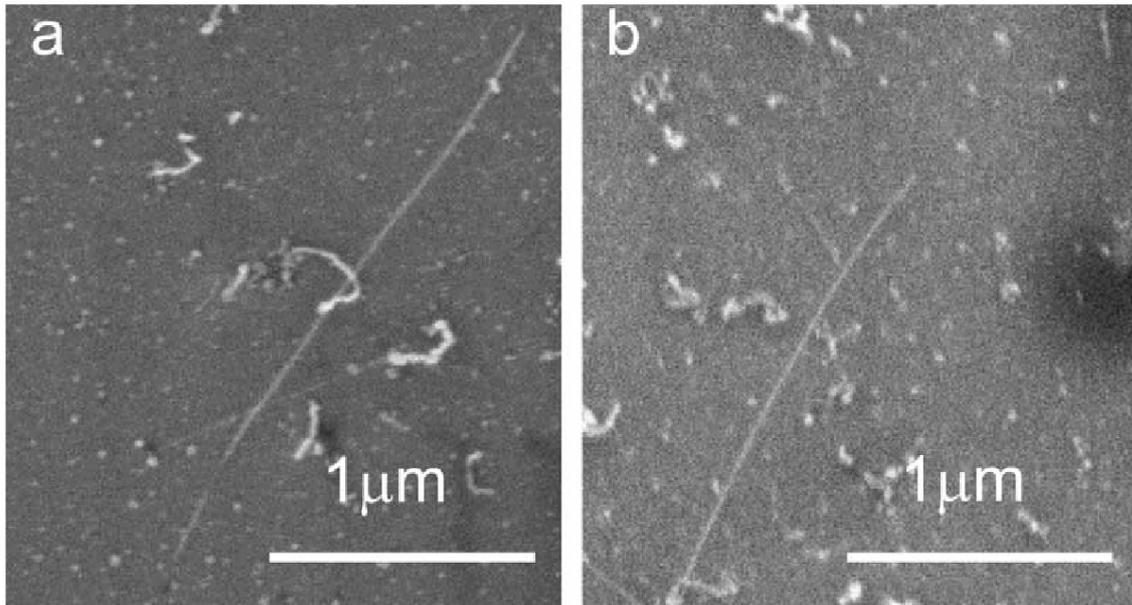
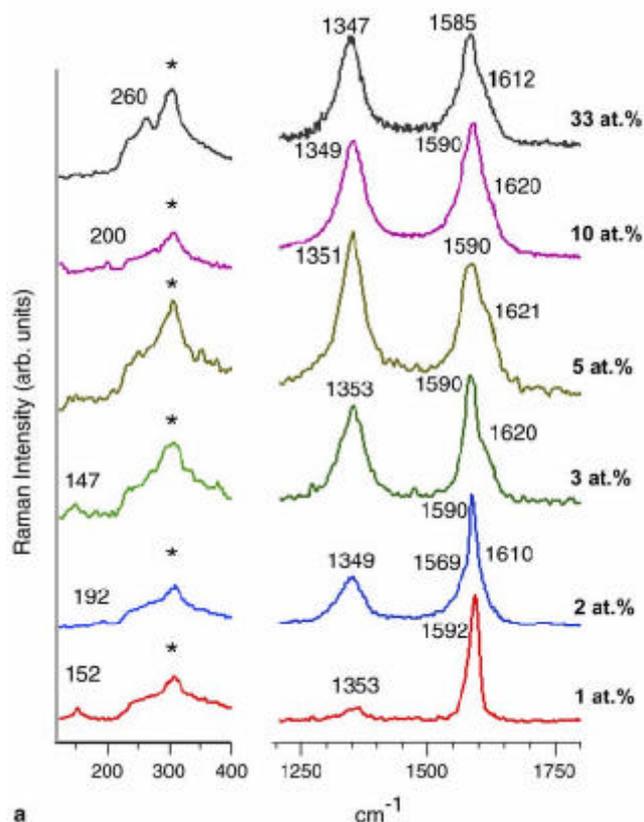


Figura 4.6: Imágenes de SEM de (a) pristine y (b) sw dopados con nitrógeno preparados en sustratos de cuarzo a partir de la descomposición química de vapores (xileno y xileno-acetonitrilo) empleando partículas de hierro como catalizador [17].

En la [figura 4.7](#) se muestra el espectro de Raman de nanotubos de pared sencilla aislados, como función de la concentración de nitrógeno inyectado. La concentración de nitrógeno correspondiente al porcentaje de nitrógeno entre el xileno y el acetonitrilo. En esta se puede observar que conforme se incrementa la concentración de nitrógeno, disminuye el modo radial de respiración (RBM) en relación al pico que se encuentra en 303 cm^{-1} y que está relacionado con el sustrato. Además, muestran que conforme la concentración de nitrógeno se incrementa, existe un aumento en la banda de desorden (D band $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$). La disminución en la cristalinidad de la muestra se atribuye a que el nitrógeno influye en el grado de ordenamiento de la red hexagonal a lo largo del nanotubo. La estimación de nitrógeno dopante obtenida empleando EDX fue de entre un 2-6% en manojos de nanotubos. Lo que muestra que solo una mínima cantidad del nitrógeno inyectado es la que se intercala en la red de los nanotubos de carbono.

Figura 4.7: Espectros de micro Raman de muestras de nanotubos de pared sencilla obtenidas a diferentes concentraciones de N inyectado en el reactor (1, 2, 3, 5, 10, 33 %). Es importante hacer notar que no es la cantidad de nitrógeno que se encuentra dopando los nanotubos, ya que como se mencionó anteriormente, solo una pequeña cantidad de los átomos de nitrógeno se intercalan en la red del nanotubo [17].



En este trabajo hemos realizado la síntesis de nanotubos de pared sencilla empleando ferroceno como precursor y etanol como fuente de carbono. Se realizó un barrido sobre las concentraciones del metaloceno y la dependencia con la temperatura. La importancia de este trabajo radica en la ausencia de bajas presiones, ausencia de azufre y con una mínima proporción de hidrógeno. Además, realizando alguna variante hemos logrado sintetizar nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno. Esto se logra al mezclar diferentes concentraciones de bencilamina en la solución de etanol. Para esta segunda parte se realizó un barrido de concentraciones de bencilamina que van desde una concentración cero a una concentración de 23% con un barrido de concentraciones que incrementa en un 0.5% en peso. El límite al cual es posible obtener nanotubos de pared sencilla dopados es de 23%. A continuación se describe el procedimiento experimental empleado para la síntesis de estas estructuras.

4.2 Síntesis de Nanotubos de Pared Sencilla sin Dopar

4.2.1.-Detalle experimental

Se preparó una solución de etanol (C_2H_5OH , Aldrich 99.99%)-ferroceno ($FeCp_2$) disolviendo diferentes concentraciones de ferroceno en etanol. Posteriormente las soluciones fueron sometidas a tratamientos ultrasónicos de aproximadamente 30 minutos con la finalidad de dispersar el metaloceno en el solvente. Posteriormente la solución fue transferida al generador ultrasónico (sprayer). Las diferentes concentraciones fueron 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% y 1.2% de ferroceno en la solución. En cada caso el porcentaje está dado en peso. El generador ultrasónico empleado ha sido descrito anteriormente [18,19]. La reacción se lleva a cabo dentro de un tubo de cuarzo de 70 cm de largo y 2.4 cm de diámetro externo. Las diferentes temperaturas de reacción estudiadas fueron de 700° a 950° C empleando un horno tubular de 39 cm de largo. El tubo de cuarzo se colocó de tal forma que el extremo que va conectado al generador ultrasónico queda a una distancia de 12 cm de la entrada del horno. Una vez que la temperatura de reacción es alcanzada, la solución de etanol-ferroceno es inyectada al interior del tubo de cuarzo por donde se hace pasar un flujo de gas mezclado de argón (95%)-hidrógeno (5%). El flujo del gas portador se varió desde 0.1 a 0.8 lt/min. La razón de inyección de la solución fue de aproximadamente 0.3 lt/min con un tiempo de 30 minutos. Después de 5 minutos de iniciada la reacción fue posible observar que en a la salida del horno se forma una zona de color oscuro. Esta sección tiende a incrementarse con el tiempo, aunque pasados 15 minutos ya no es posible observar a simple vista cambio alguno en la película oscura que se forma a la salida del horno. La zona donde se forman los tubos de pared sencilla es en la sección externa al horno. Esta zona se encuentra a una temperatura menor a la del interior del horno, y se encuentra a temperaturas menores a 500 °C. Una vez que el tiempo de reacción concluye, el horno es apagado y se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, todo esto en una atmósfera de Ar-H. Posteriormente, se procedió a retirar el tubo y a raspar la zona del tubo localizadas dentro y fuera del horno de manera separada. La capa de material dentro del

horno fue raspada con una espátula y depositada en un vial para su posterior caracterización. En cambio la parte posterior del tubo únicamente fue necesario pasar de forma suave la espátula en la zona oscura localizada en la salida del horno para obtener una tela delgada (véase [figura 4.8](#)). Al ser removida esta malla se pudieron sacar secciones de hasta 12 cm de largo. Es importante resaltar que al realizar los mismos experimentos empleando únicamente argón como gas portador se obtuvieron resultados similares.

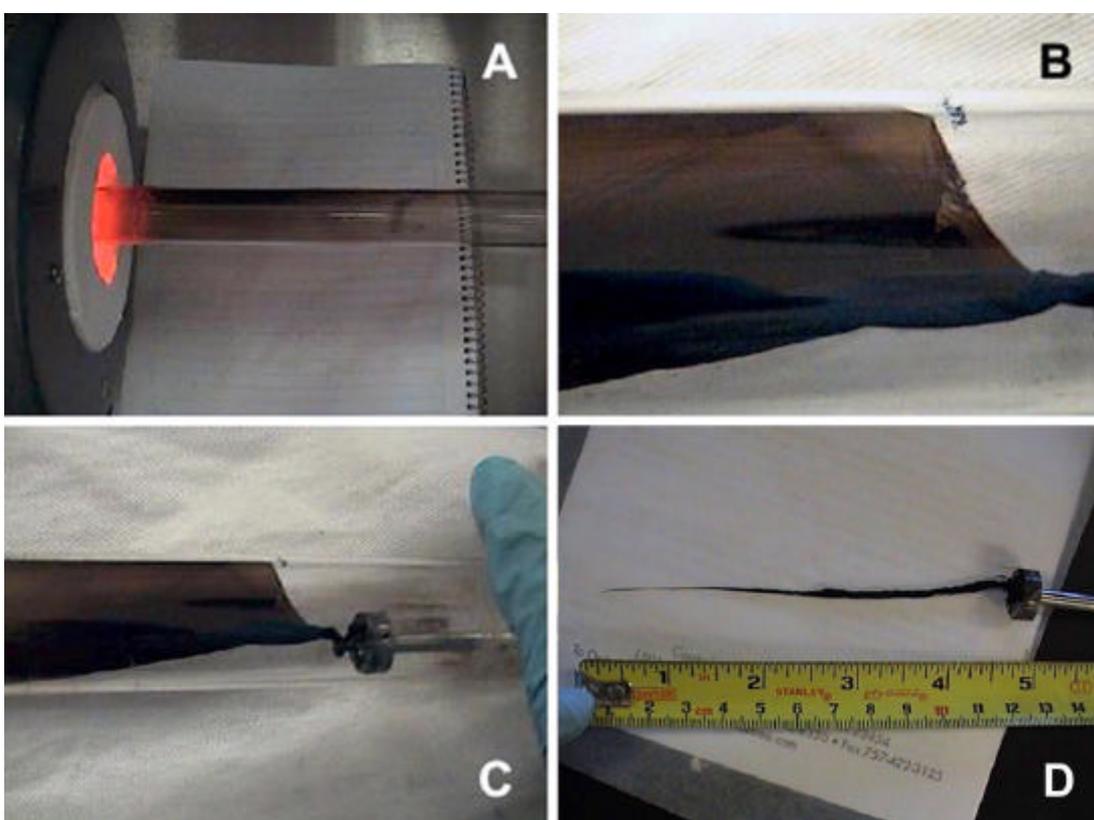


Figura 4.8: Fotografía que muestra la formación y recolección de la tela o malla de nanotubos de carbono de pared sencilla después de la reacción de una solución de ferroceno-alcohol a 950 C. (a) Película que muestra la formación de nanotubos de pared sencilla en la zona exterior al horno, después de 5 minutos de reacción; (b,c) Imágenes que muestran la forma en la cual es recolectada la malla de nanotubos de pared sencilla, con una espátula. (d) Fotografía que exhibe la hebra de nanotubos de pared sencilla obtenidos en nuestros experimentos. En este caso la hebra fue de 12 cm de longitud y consiste de nanotubos de pared sencilla y de partículas contaminantes de hierro que provienen del catalizador empleado.

4.2.2 Caracterización de nanotubos de carbono de pared sencilla obtenidos utilizando la técnica de deposición química de vapores.

El depósito oscuro obtenido en el interior del horno y la malla de material que creció en la sección a la salida del horno, fueron caracterizadas empleando microscopía electrónica de barrido (SEM; JEOL JSM 6300F, equipado con un detector Noran EDX 6300F y un emisor de campo FEI XL30). Análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución fue realizada en muestras que previamente fueron dispersadas en etanol por 5 minutos y posteriormente algunas gotas se depositaron en una rejilla de carbono. Para estas observaciones se utilizó un JEOL JEM-2010 FEF operado a 200 kV, JEOL JEM 4000EX operado a 400 kV y un PHILIPS CM20 operado a 200 kV. Además espectros Raman se obtuvieron con un Kaiser Holo Lab 5000 y un Lab Ram 1.2 empleando unas energías de excitación de $\lambda=532$ nm (2.33 eV) y $\lambda=632$ nm (1.96 eV) respectivamente.

El material que se forma en el interior del horno (zona caliente) y la malla que se forma a la salida del horno (zona fría) se analizaron mediante SEM, HRTEM y espectroscopia Raman. En la [figura 4.9](#), se presentan micrográficas electrónicas de barrido de una muestra preparada empleando una solución con etanol y 1% en peso de ferroceno. En particular, la muestra obtenida dentro del horno o de la zona de reacción (mantenida a 950 °C durante el proceso de reacción) está compuesta por nanotubos de carbono de diámetros menores a 35 nm y exhiben partículas en uno de sus extremos, las cuales son de hierro corroborado con análisis de EDX (ver [figuras 4.9a y 4.9b](#)). Es importante mencionar que en la zona de reacción el material obtenido no es homogéneo y consiste de fragmentos de carbono coexistiendo con los filamentos como puede apreciarse en la [figura 4.9a](#).

En cambio el material obtenido en la zona externa, exhibe una microestructura completamente diferente al que se encuentra en la zona de reacción. En este caso el material que constituye la malla se encuentra distribuido de manera homogénea dentro de esta (ver [figura 4.9c](#)). Una ampliación de la [figura 4.9c](#) muestra que la malla esta formada de manojos de filamentos que se encuentran unidos y de

partículas esférica (véase [figura 4.9d](#)). De estas observaciones hemos podido concluir que en la zona de reacción crecen nanotubos de pared múltiple, en cambio en la zona fría, el producto se encuentra constituido por una malla formada de nanotubos de pared sencilla. Para corroborar estas suposiciones se realizaron análisis de TEM y espectroscopia Raman

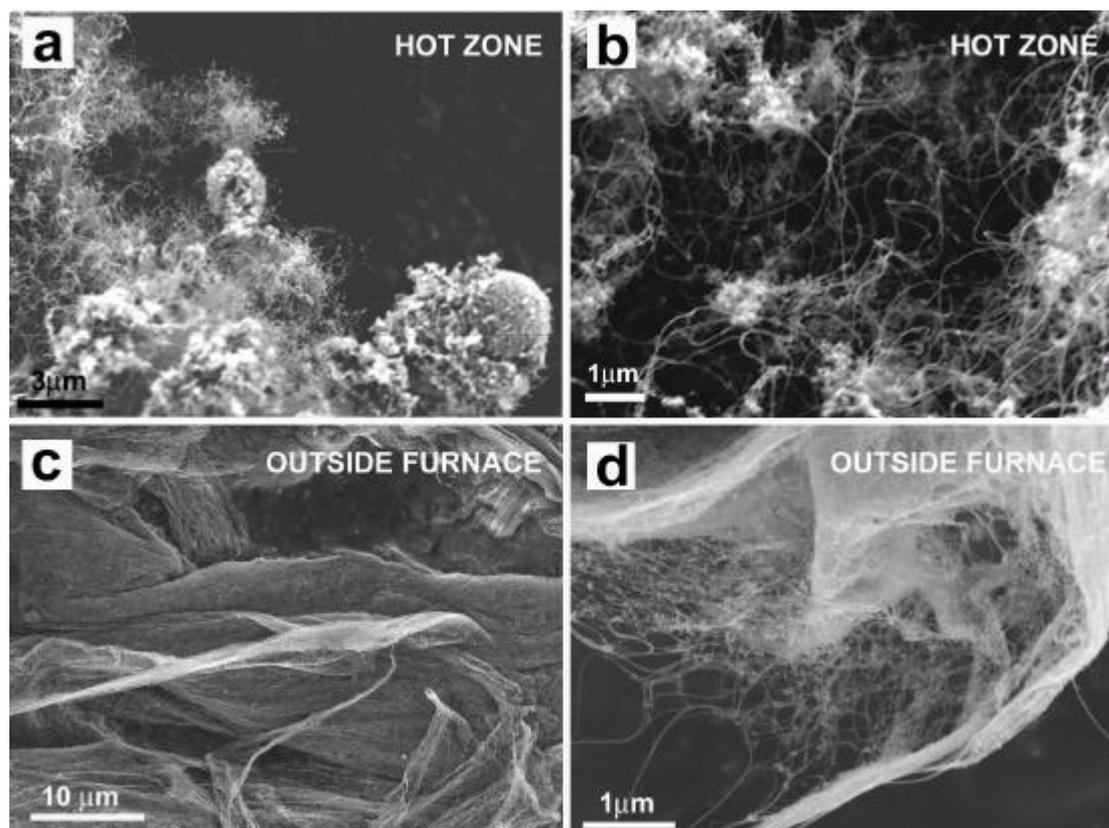


Figura 4.9: Imágenes de SEM de (a,b) producto carbonaceo recolectado dentro de la zona caliente (en esta caso partículas a 950 °C). En estas es posible observar que los filamentos que sobresalen de partículas sólidas de gran tamaño; estos filamentos no están distribuidos de manera homogénea ni son homogéneos. Además, en los extremos de los filamentos se pueden observar regiones de contraste, los cuales son atribuidas a partículas de hierro del catalizador empleado. (c,d) Malla obtenida en la región fría; este material consiste de filamentos unidos y de partículas.

En la [figura 4.10a](#) se muestra una micrografía de TEM obtenida del material recolectado en la zona de reacción. En esta se puede observar que existen nanotubos de carbono de pared múltiple con diámetros de entre 10-35 nm. Sin embargo, en la muestra obtenida de esta sección también es posible observar partículas amorfas de aproximadamente 25 nm, las cuales como se mencionó

anteriormente son partículas de hierro, esto fue confirmado al realizar un análisis EDX. Es importante mencionar que estas partículas metálicas poseen un diámetro pequeño en comparación a las obtenidas al sintetizar nanotubos de pared múltiple (30-50nm). Por lo tanto, esto confirma una vez más la hipótesis acerca de que el diámetro externo de los tubos de pared múltiple esta correlacionado con el tamaño de las partículas catalizadoras [9, 20]. Una de las irregularidades encontradas en la muestra obtenida del interior del horno, es que algunos de los tubos tenían hierro en su interior y otras únicamente lo presentaban en sus extremos; por lo tanto es posible resaltar que se observaron dos posibles mecanismos de crecimiento: *root-growth* y *tip-growth*.

Es importante resaltar que en todos los análisis de las muestras extraídas de la zona de reacción del horno no se encontraron nanotubos de pared sencilla, lo cual indica que estos no se forman a altas temperaturas.

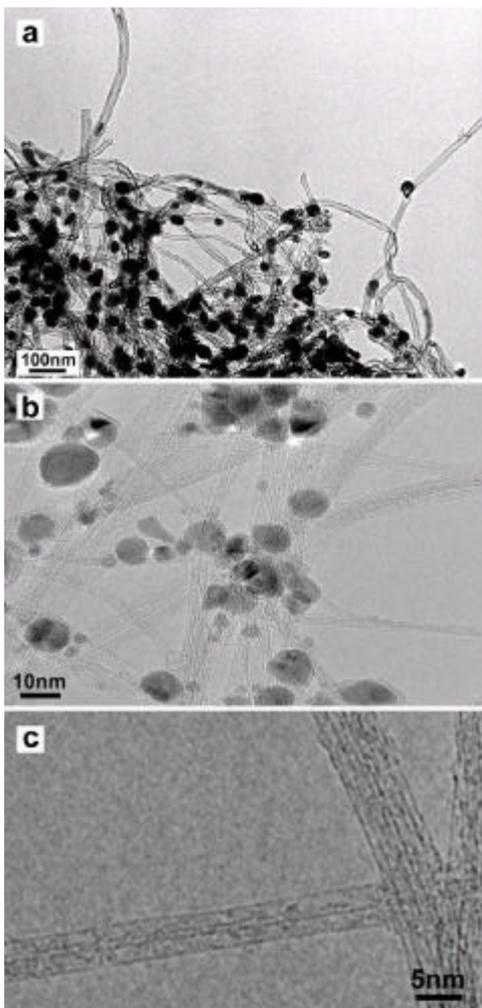


Figura 4.10: (a) Imagen de TEM del material recolectado en la zona de reacción (950 °C) el cual consiste de MWCNTs de entre 10 y 35 nm de diámetro. Partículas de hierro también pueden ser observadas en los extremos de los tubos y en el interior de estos. Los diámetros de los tubos son remarcablemente más delgados que los obtenidos empleando otras fuentes de carbono. (b) Imágenes de TEM del material colectado en la zona fría (aprox. 500 °C). En esta imagen se puede observar la presencia de manojos de nanotubos de pared sencilla y de partículas de hierro. (c) Magnificación de nanotubos de pared sencilla de un diámetro relativamente grande (2.5-3nm).

Estudios de microscopía de transmisión sirvieron para confirmar que la malla esta formada por manojos de tubos de pared sencilla unidos a partículas metálicas (ver [figura 4.10b](#)). Los diámetros de las partículas de hierro en esta zona variaron de entre 2 a 25 nm. Estos nanotubos de pared sencilla son extremadamente largos y fue imposible identificar ambos extremos empleando TEM (ver [figura 4.10c](#)). Además, fue muy difícil encontrar la sección transversal de un manajo de tubos.

De acuerdo a nuestros resultados podemos decir, que las mejores condiciones para obtener nanotubos de pared sencilla cristalinos ocurre cuando se piroliza una solución compuesta por etanol y ferroceno al 1.2% en peso con una temperatura de reacción de 950 °C. Además, los tubos sintetizados a esa temperatura son de mayor diámetro (hasta 3.5 nm) en comparación a los sintetizados a menores temperaturas (ver [Figuras 4.11a y 4.11d](#)). Cuando la temperatura de reacción fue de 800°C se encontraron en la muestra una gran cantidad de tubos de diámetro pequeño (0.9-1.4 nm). Es importante mencionar que cuando la temperatura de reacción fue menor a 800 °C y la concentración de ferroceno menor a 0.6% en peso fue muy difícil extraer material de la zona donde crecen los tubos de pared sencilla.

Para tener un mejor entendimiento sobre el crecimiento de los nanotubos en la región fría, realizamos diferentes tipos de experimentos en los cuales variamos la temperatura de reacción desde 800° a 950°C utilizando una concentración fija de ferroceno (1.25% en peso) en etanol y diferentes concentraciones de ferroceno en alcohol (0.6, 0.8, 1.0, 1.25 % en peso) a una temperatura fija de 950 °C ([ver figura 4.11](#)). Posterior al análisis utilizando microscopía electrónica de transmisión, se realizó un estudio de las muestras utilizando espectroscopia Raman con la finalidad de identificar la distribución de diámetros, cristalinidad y cantidad de material amorfo en la muestra.

En particular, el espectro Raman de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas y diferentes concentraciones de ferroceno revela múltiples picos a bajas frecuencias (asociadas con el modo radial de respiración o RBM). Estos

picos son inversamente proporcionales al diámetro de los tubos (ver [figura 4.12a](#)). Además, a altas frecuencias puede observarse otros picos relacionados con la banda G (aprox.=1500 cm^{-1}) y una relativamente débil banda D (aprox.= 1340 cm^{-1}) y la banda G' (~2640 cm^{-1}).

El espectro RBM mostrado (ver [figura 4.12a](#)) exhibe picos debajo de 250 cm^{-1} indicando la presencia de tubos de “gran” diámetro. y picos arriba de 250 cm^{-1} asociados con tubos de diámetro “pequeño”. Empleando la ecuación $\nu_{\text{rbm}} = 248/d_t$, encontramos que existe una dependencia del diámetro de los tubos con la temperatura y la concentración de ferroceno.

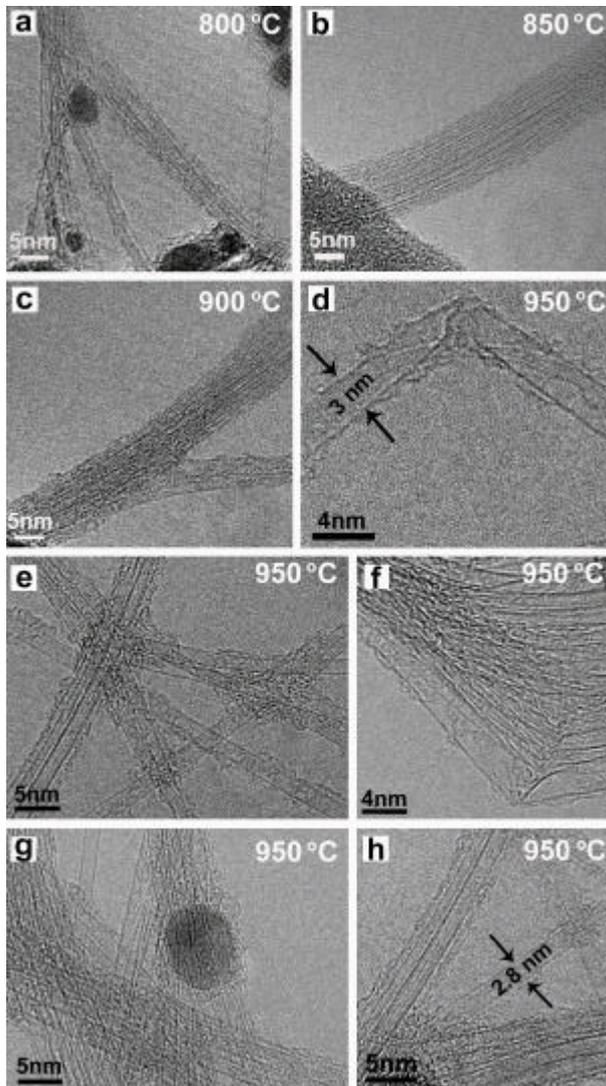


Figura 4.11: Imágenes de microscopia de transmisión de alta resolución del material colectado en la zona fría cuando la reacción se lleva a cabo a: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C y (d-h) 950 °C. Es interesante notar que al incrementar la temperatura, el diámetro de los tubos también incrementa. Note que existen tubos de un diámetro grande (2.5-4nm). Aunado a esto, parece que al incrementar la temperatura de reacción disminuye la cantidad de material amorfo en la superficie de los tubos.

Primeramente caracterizamos por espectroscopia Raman las muestras obtenidas al realizar la síntesis a diferentes temperaturas y una concentración de 1.2% de ferroceno con una excitación laser de 532 nm (ver [figura 4.12a](#)). En el espectro notamos intensidades en 136 cm^{-1} y de 228 cm^{-1} cuando realizamos la síntesis a 950 y 800 °C respectivamente, lo cual demuestra que tubos de mayor diámetro se producen a mayor temperatura. En la [figura 4.12a](#) podemos observar que conforme se incrementa la temperatura, empieza a disminuir la intensidad del pico lo cual indica la existencia de tubos con diámetros de 0.9 nm y aparecen tubos de 1.8 y 1.5 nm no encontrados a temperaturas de 800 °C. En relación a la cristalinidad de los nanotubos obtenidos analizamos la relación que existe entre las bandas D y G (ver [figura 4.12b-c](#)). Conforme la banda D se hace más débil, el material tiende a ser más cristalino. En particular, nosotros encontramos que a una mayor temperatura la muestra es más cristalina; a 950 °C, la razón de intensidad entre los picos D y G (I_D/I_G) es de 0.08, mientras que a temperaturas de 800, 850 y 900 °C I_D/I_G es de 0.32, 0.25 y 0.12 respectivamente. Lo que nos indica que el material óptimo se obtiene a una temperatura de 950 °C, por lo cual elegimos esta temperatura para analizar el efecto de la concentración de ferroceno en la solución. Para obtener el espectro Raman de este último análisis se utilizó una línea de excitación de 632 nm. Uno puede observar que conforme la concentración de ferroceno se incrementa, nanotubos con diámetros de mayor tamaño empiezan a surgir en la muestra y tubos delgados tienden a desaparecer. Esto se encuentra relacionado con la dependencia que existe entre el diámetro de los tubos y el tamaño de las partículas catalizadoras. Por ejemplo, cuando se utilizó una solución con una concentración en peso de 1.2% de ferroceno la señal de tubos de 0.9 nm desaparece y la señal de tubos de 1.4 nm disminuye en intensidad y se observa que se incrementa la intensidad de diámetros grandes. Es importante hacer mención que tubos de entre 2 y 3.5 nm no pueden ser detectados mediante Raman debido a limitaciones técnicas del detector para identificar a muy frecuencias. Sin embargo, si se pudieran detectar estos rangos esperaríamos encontrar un incremento en la señal de tubos de gran diámetro (arriba de 2nm). Además, resulta interesante recalcar que mediante microscopia de transmisión nunca se observaron tubos de pared doble, a los cuales se les

podrían atribuir las señales de tubos con diferentes diámetros. Otro punto importante de estos resultados es que conforme la concentración de ferroceno se incrementa la señal localizada en 1550cm^{-1} , la cual corresponde a tubos metálicos. Por lo que podemos concluir de manera directa que la concentración parece tener influencia en la producción de tubos metálicos o de gran diámetro. Debemos recordar que al incrementar el diámetro de los tubos está relacionado con la concentración de ferroceno y que a diámetros muy grandes el comportamiento de estos tiende al de un semiconductor de gap cero.

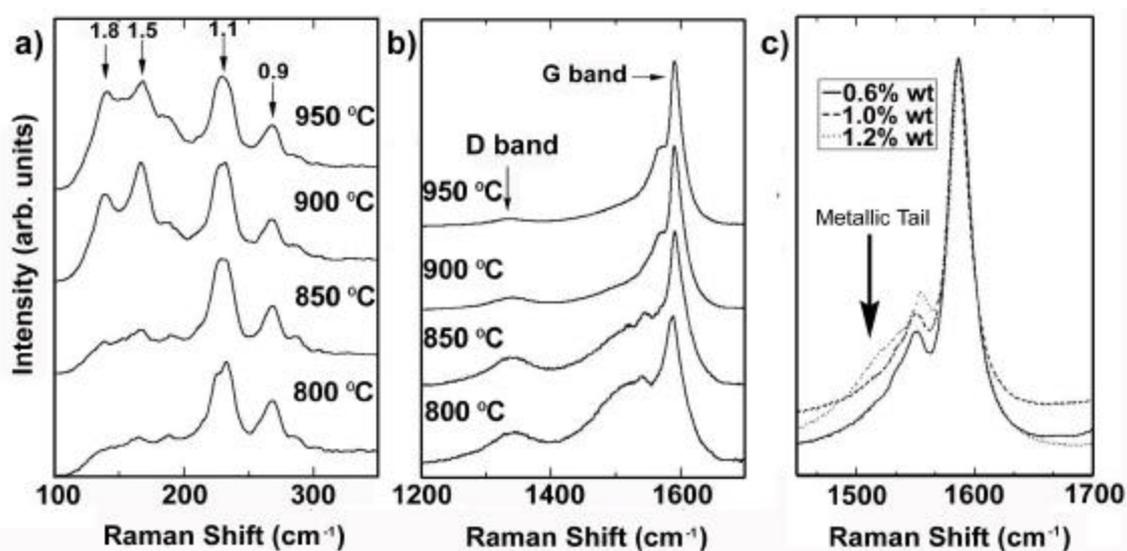


Figura 4.12: (a) Espectro de Raman en la región RBM, obtenida empleando una longitud de onda laser de 532 nm en muestras producidas a diferentes temperaturas de reacción. En esta se puede observar que conforme se incrementa la temperatura de reacción el diámetro de los tubos se incrementa. Notar que las diferencias en las muestras de 900° y 950° C es muy pequeña, esto se debe a que diámetros de más de 1.8nm no pueden ser detectados en el espectrómetro. Espectro de Raman que muestra las bandas D (1550 cm^{-1}) y G (1594 cm^{-1}), y la banda D (1340 cm^{-1}) para diferentes temperaturas. La intensidad de la banda D disminuye conforme se aumenta la temperatura. Esto indica que esa banda se va apagando debido a que la una mayor temperatura permite la formación de una muestra más cristalina. (c) espectro Raman obtenido utilizando una longitud de onda laser de 632 nm en muestras producidas a diferentes concentraciones de ferroceno.(0.6, 1.0 y 1.2 % en peso) a una temperatura de 950° C. Encontramos que conforme se incrementa la concentración de ferroceno aumenta el hombro ubicado en 1500 cm^{-1} el cual es atribuido a tubos metálicos. Por lo que un incremento en la concentración de ferroceno nos permite incrementar la cantidad de nanotubos metálicos en la muestra.

De acuerdo a los resultados podemos concluir que al hacer fluir la solución dentro del horno, la molécula que funciona como solvente y fuente de carbono es eficientemente descompuesta y que además se forman partículas catalizadoras de hierro. Posteriormente algunas de estas partículas se depositan en el tubo de cuarzo y funcionan como semillas para el crecimiento de nanotubos de pared múltiple dentro del horno. Por otro lado, también observamos que en la parte exterior del horno se forma una capa oscura que cubre una sección del tubo de cuarzo. Creemos que en esa zona es donde las partículas catalíticas encuentran las condiciones apropiadas para promover el crecimiento de nanotubos de pared sencilla en un limitado rango de temperaturas. Sin embargo, no solo contamos con partículas que actúan como semillas sino con otras que contaminan la muestra.

4.3 Síntesis de nanotubos de carbono de pared sencilla dopados con nitrógeno

Una vez controlados los parámetros para realizar una óptima síntesis de nanotubos de pared sencilla, nos dimos a la tarea de dopar este tipo de estructuras con nitrógeno. Es importante mencionar que actualmente a nivel mundial existen pocos grupos que han logrado dopar nanotubos de pared sencilla con nitrógeno. A continuación describimos de manera el método y los resultados de esta parte del trabajo.

4.3.1.-Detalle experimental

Los nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno fueron sintetizados empleando deposición química de vapores, utilizando los parámetros más adecuados para la síntesis de nanotubos de pared sencilla sin dopar. Esto es a una temperatura de 950 °C y a una concentración de ferroceno de 1.25%, sin embargo, también se agregó bencilamina, la cual como sabemos, es utilizada como fuente de nitrógeno y carbono para la síntesis de nanotubos de pared múltiple dopados con nitrógeno. Entonces, lo que se piroliza es una solución de ferroceno-etanol-bencilamina. La concentración de bencilamina en la solución se

varió de 0-23 % en pasos de 0.5% en peso. Esta concentración de bencilamina, es la que a lo largo de este capítulo mencionaremos como concentración nominal de nitrógeno. En cada caso se mantuvo la concentración de ferroceno en 1.25% en peso.

Las soluciones fueron sometidas a tratamientos ultrasónicos de aproximadamente 30 minutos con la finalidad de dispersar el metaloceno en el solvente. Posteriormente la solución fue transferida al generador ultrasónico (sprayer). El sprayer empleado ha sido descrito anteriormente por Kamalakaran y Mayne [18,19]. La reacción se lleva a cabo dentro de un tubo de cuarzo de 70 cm de largo y 2.4 cm de diámetro externo. La temperatura de reacción fue de 950° C ya que para nanotubos sin dopaje encontramos que es la temperatura ideal para obtener una muestra óptima. Se empleó un horno tubular de 39 cm de largo. El tubo de cuarzo se coloca de tal forma que el extremo conectado al generador ultrasónico queda a una distancia de 12 cm de la entrada del horno. Una vez que la temperatura de reacción es alcanzada, la solución de etanol-ferroceno-bencilamina (EFB) es inyectada al interior del tubo de cuarzo empleando como portador un flujo de gas mezclado de Ar (95%) - H(5%). La razón de inyección de la solución fue de aproximadamente 0.3 lt/min. La reacción se llevó a cabo en un tiempo de 30 minutos. Al igual que en el caso donde se sintetizaron tubos de pared sencilla sin dopaje después de 5 minutos de iniciada la reacción, es posible observar que a la salida del horno se forma una zona de color oscuro, la cual varía en intensidad dependiendo de la concentración de bencilamina. Otra similitud con el caso sin dopaje es que se forman los tubos en la sección externa al tubo de cuarzo. Como recordaremos esta zona se encuentra a una temperatura menor a la del interior del horno (menor a 500 °C). Una vez que el tiempo de reacción concluyó, el horno fue apagado y se deja termalizar a temperatura ambiente bajo una atmósfera de Ar-H. Posteriormente, se procedió a retirar el tubo y a raspar la zona dentro del horno y fuera del horno de manera separada. La capa de material dentro del horno fue raspada con una espátula y depositada en un vial para su posterior análisis. En cambio, la parte posterior del horno únicamente fue necesario pasar de forma suave la espátula en la zona oscura localizada en la

salida del horno para obtener una tela delgada, similar al caso en el cual no se dopó la muestra (ver figura 4.8). Sin embargo, la dimensión de la malla tiende a ser de menor tamaño conforme se incrementa la cantidad de bencilamina en la solución. Esto último se debe a que conforme aumentamos la concentración de bencilamina en la zona, en la cual se sintetizan los tubos de pared sencilla, se condensa parte de la bencilamina que no participa en la formación de tubos dentro y fuera del horno.

4.3.2 Caracterización de nanotubos de carbono de pared sencilla obtenidos empleando la técnica de deposición química de vapores

El depósito que se forma en el interior del horno y la malla de material que crece a la salida de este, fueron caracterizados empleando microscopía electrónica de transmisión de muestras que previamente fueron dispersadas en etanol por 5 minutos y posteriormente, algunas gotas se depositaron en una rejilla de carbono. Para estas observaciones se utilizó un JEOL EM-2011 operado a 200kV y uno de alta resolución JEOL JEM-2010FEF equipado con un filtro de energía tipo omega operado a 200kV. Microscopía Electrónica de Barrido se realizó utilizando un JEOL JSM 6300F, equipado con un Noran Instrument detector EDX 6300F y un emisor de campo FEI XL30.

Los espectros Raman se obtuvieron empleando nueve excitaciones laser (476.5 nm , 514 nm, 595 nm, 605 nm, 615, 629 nm, 678 nm, 785 nm y 798nm). Cada medición se realizó a temperatura ambiente y se mantuvieron los niveles de potencia debajo de 0.5mW, para evitar un calentamiento excesivo que modificara las muestras. Además, empleando un laser de 1.9eV se analizó la potencia desde 0.3-2.2 mW para asegurar que el calentamiento en la muestra era insignificante. Un lente de 100X se empleó para enfocar el haz en un blanco de 1 μ m de diámetro y la adquisición de datos se varió de 5 segundos a un minuto dependiendo de la intensidad de la señal Raman. Con el propósito de generar las energías de excitación requeridas, un laser (dye laser). Los espectros de este trabajo son el resultado de promediar cinco mediciones independientes, tomadas

en diferentes regiones de la muestra, para tomar en cuenta posibles inhomogeneidades de la muestra. Además, cada uno de los espectros fue normalizado con respecto a la intensidad de la banda G.

Posteriormente se realizaron mediciones de la conductividad eléctrica. Aquí se utilizaron fibras de nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno los cuales fueron puestos sobre un pin y alambres de oro ultra delgados ($\sim 10\mu$ de ancho) y se utilizó pasta de plata para conectar los cuatro contactos a lo largo de la muestra. Se analizaron diferentes muestras con un analizador de semiconductores HP-4156 dentro de una cámara de SQUID (Super Conducting Quantum Interferente Device). Las mediciones de la conductividad eléctrica se realizaron variando la temperatura desde 300 K hasta 4 K, en pasos de 8K por minuto.

Finalmente para las diferentes concentraciones nominales de nitrógeno se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) utilizando un Perkin-Elmer TGA-7, bajo atmósferas de aire y nitrógeno. La razón de calentamiento fue de <5 °C por minuto y el promedio de masa que se utilizó por muestra fue de ~ 1.7 mg.

4.3.3 Resultados

La microscopía electrónica de barrido del material muestra la presencia de manojos de nanotubos de pared sencilla de entre 10 y 30 nm de diámetro (ver figura 4.13). Note que las muestras exhiben una gran cantidad de partículas de hierro (detectadas utilizando EDX) provenientes del catalizador utilizado para el crecimiento de los tubos. Conforme se incrementó la cantidad de bencilamina en la solución la cantidad de manojos y el diámetro de éstos disminuyó. Además se incrementó la cantidad de partículas metálicas que contaminan la muestra.

La disminución en el diámetro de los manojos de tubos, se encuentra relacionada a su vez con la disminución en la cantidad de material producido al momento de la síntesis. De acuerdo a los resultados que observamos a lo largo de los procesos de síntesis, un incremento de bencilamina en la solución por encima del 23% inhibe la producción de tubos de pared sencilla. Esto puede ser debido a que al

incrementar la cantidad de nitrógeno dopante se promueve la formación de sitios piridínicos los cuales no favorecen el crecimiento de estos.

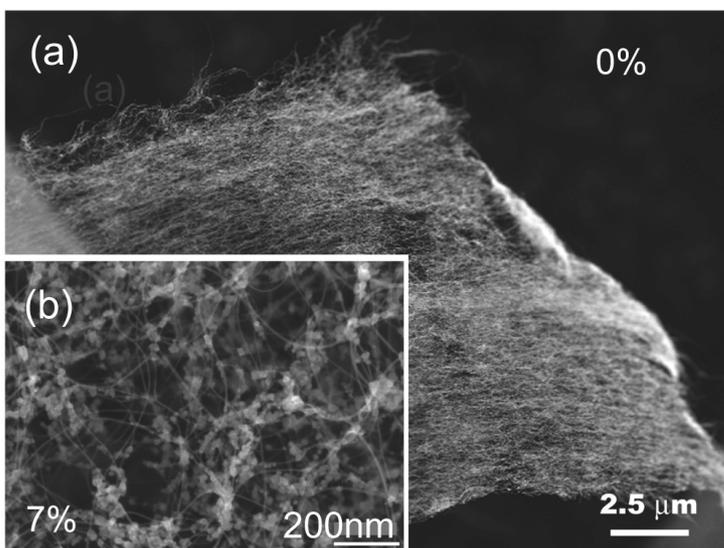


Figura 4.13: Microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de pared sencilla sintetizados con (a) 0% y (b) 7% de bencilamina en la solución. La concentración de ferroceno empleada en la solución fue de 1.2% en peso. Y el proceso de síntesis se realizó a 950 °C.

Por otra parte las imágenes de microscopía electrónica de transmisión confirman la presencia de nanotubos de pared sencilla en la muestra como puede apreciarse en la [figura 4.14](#). Además, ratificó la ausencia de nanotubos de doble o múltiples paredes. Este análisis se realizó para diferentes concentraciones nominales de nitrógeno que variamos desde 0% hasta 23% ([véase figura 4.14](#)). Además, es importante notar en esta figura que la estructura que los manojos de tubos de pared sencilla dopados con nitrógeno no muestra la estructura típica de los tubos de pared múltiple dopados con nitrógeno la cual es tipo bamboo. Esto puede deberse a que el nitrógeno intercalado en la red de manera piridínica resta estabilidad a la estructura o frena el crecimiento continuó de los tubos. En consecuencia, inferimos que el nitrógeno se intercala de forma sustitucional a lo largo de las paredes de los nanotubos de carbono. En relación a esto se ha probado teóricamente que la intercalación de átomos de nitrógeno de forma sustitucional a lo largo de redes gráficas no provoca mayores deformaciones a menos de que el porcentaje de este sea mayor al 14% [21]. En algunos casos se pudo observar que existen tubos con una menor cristalinidad, lo cual es atribuido al dopaje con nitrógeno, esto fue comprobado mediante Raman (ver abajo). Una segunda opción es que la muestra sea menos cristalina en la zona más alejada de

la salida del horno, debido a que es más fría. También la pérdida de cristalinidad puede atribuirse al gradiente de temperaturas en la salida del horno. Esto es consistente con los resultados de Raman que muestran que conforme se incrementa la concentración de nitrógeno aumenta la intensidad de la banda D. Además, existe otra coincidencia importante entre TEM y Raman, debido a que muestran que el diámetro de los tubos se encuentra distribuido alrededor de 1.6 nm. Como punto negativo dentro de este nivel de caracterización es la imposibilidad de realizar mediciones de EELS, debido a que el límite de detección del instrumento es mayor a la cantidad de nitrógeno contenido en las muestras (2%). Por esta razón fue necesario realizar caracterizaciones complementarias: TGA y mediciones de conductividad, las cuales nos proporcionan información acerca de la influencia del dopaje en la muestra.

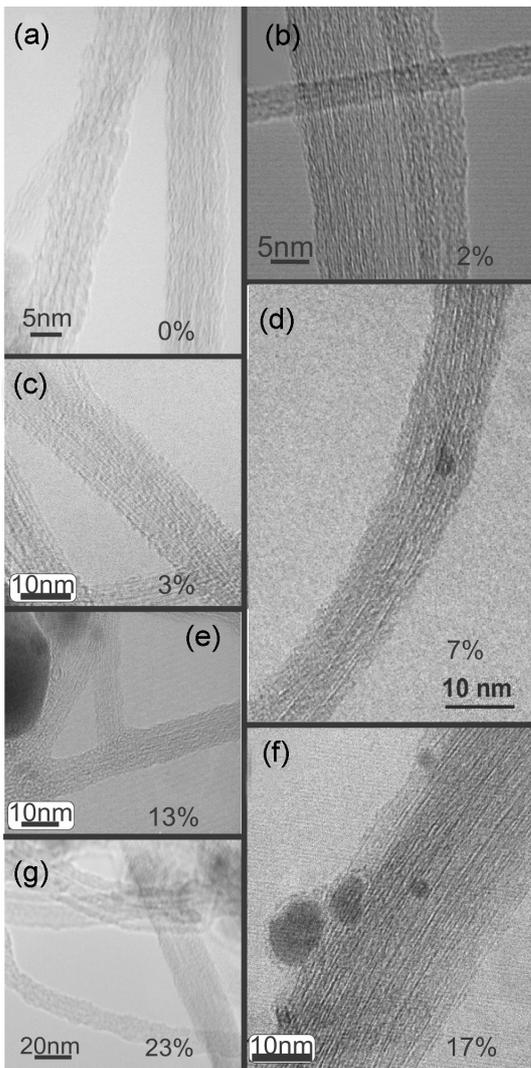


Figura 4.14: Microscopía electrónica de transmisión de manojos de tubos sintetizados con (a) 0%, (b) 2% , (c) 3%, (d) 7%, (e) 13%, (f) 17%, (g) 23% en peso de bencilamina. La concentración de Ferroceno en la solución fue de 1.2% en peso y en cada uno de los diferentes procesos de síntesis se realizó a 950 °C.

Para entender la influencia que tiene el incremento de la bencilamina en la síntesis de nanotubos y en el dopaje de estos se realizó un amplio análisis de espectroscopia Raman empleando nueve longitudes de onda laser y se utilizó la grafica de Kataura [22] para determinar si la resonancia de los tubos era de tubos metálicos o semimetálicos. Algo a resaltar es que el modelo de Kataura [22,23] fue realizado para tubos sin dopaje y aun hace falta acoplarlo a nanotubos con diferentes tipos de dopaje. Al analizar los espectros Raman de las diferentes muestras encontramos que conforme se incrementa la concentración nominal de nitrógeno existe una disminución en la cantidad de tubos con diámetro grandes. En la [figura 4.15](#) se puede observar que a concentración cero de nitrógeno o bajas concentraciones de este tenemos una señal de Raman centrada en 140 cm^{-1} la cual casi desaparece para concentraciones del 17%. En este caso, el análisis se realizó utilizando una longitud de onda de 678nm ($E_{\text{laser}}=1.82\text{ eV}$) ([véase figura 4.15a](#)). Sin embargo, esta propiedad es dependiente de la longitud de onda. Además, se muestra como disminuye la razón de las intensidades de ambos picos y se puede ver que la razón del pico A (diámetro grande) entre el B (diámetro pequeño) muestra que a grandes concentraciones de nitrógeno esta razón disminuye casi a la mitad.

Utilizando otras longitudes de onda se aprecian diferentes respuestas en espectroscopia Raman correspondientes a dos picos característicos de nanotubos de carbono en la banda RBM. Uno de estos picos es asociado a nanotubos metálicos y el otro a semimetálicos ([ver figuras 4.15a-4.15c](#)). A pesar que a 728 cm^{-1} se observa una disminución en la cantidad de nanotubos con diámetros pequeño en comparación de diámetros mayores, se aprecia una dependencia con la concentración nominal del nitrógeno. Sin embargo independientemente de la longitud de onda incidente fue posible observar un comportamiento general en las muestras el cual corresponde a la disminución en proporción de los tubos semimetálicos en comparación a los metálicos.

Estudios previos han demostrado que a bajas concentraciones de nitrógeno, este tiende a dopar sustitucionalmente la red grafitica, mientras que a altas concentraciones el dopaje es piridínico. Estas observaciones son consistentes con

los resultados observados debido a que nosotros notamos una disminución en la producción de los nanotubos cuando se incrementa la cantidad de bencilamina.

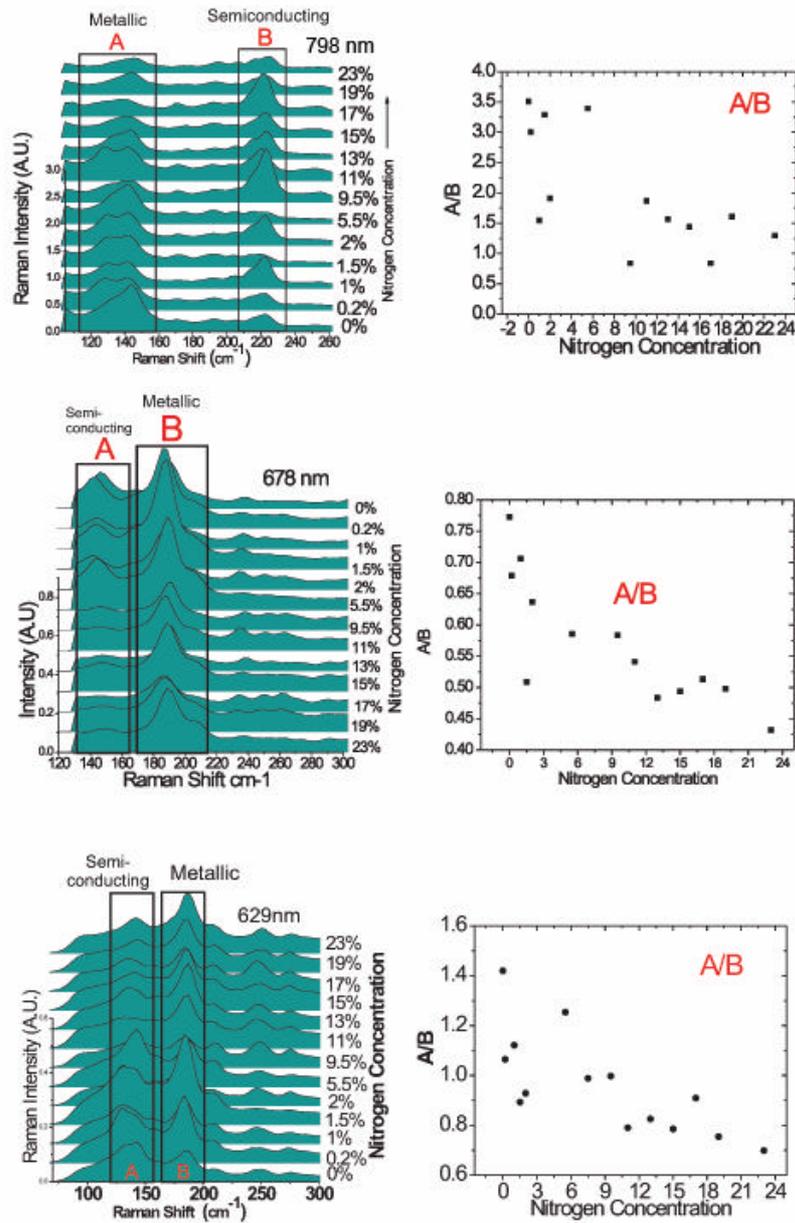


Figura 4.15: Parte del espectro Raman que permite analizar la dependencia del contenido nominal de nitrógeno para tres diferentes líneas de excitación láser (columna Izq.). Cada uno de los espectros mostrados es el resultado de promediar el espectro de 5 mediciones. Se puede observar que independientemente de la línea de excitación usada existen siempre dos picos característicos. Además, al analizar la razón entre las intensidades de ambos picos se puede apreciar que el comportamiento es el mismo para las diferentes concentraciones nominales de nitrógeno (columna derecha).

Una segunda propuesta sobre el entendimiento sobre la disminución de la producción de nanotubos de pared sencilla se basa en observaciones al momento de sacar la muestra. Así pues, en el instante que se retira la muestra del tubo de cuarzo hemos notado que cierta sección donde crecen los tubos está mojada. Atribuimos esto a que cierta parte de la bencilamina se condensa fuera del horno y moja la malla impidiendo que esta pueda ser retirada completamente.

Además de estudiar el modo de respiración radial de las muestras es importante analizar de qué manera afecta la cristalinidad de los tubos al incrementarse la concentración nominal de nitrógeno. Para esto es necesario analizar frecuencias de fonones de alto orden. En particular, el comportamiento de la banda D, la cual se activa por la presencia de procesos de dispersión de primer orden que pueden deberse a la presencia de vacancias, dopaje, fronteras de grano y cualquier fenómeno que disminuya la simetría de la red. En la [figura 4.16](#) se muestran las bandas D y G del espectro Raman. En ésta se puede observar que conforme se incrementa la concentración de nitrógeno en la muestra aumenta la intensidad de la banda D. Este comportamiento puede ser un indicativo sobre el aumento del dopaje conforme se incrementa la concentración nominal de nitrógeno. Además, se muestra la razón de las bandas D/G que muestra un incremento lineal conforme se incrementa la concentración nominal de nitrógeno. Estos resultados pueden dar información indirecta sobre la concentración de nitrógeno dopante ya que con otras técnicas como EELS no fue posible observarlo de manera directa debido a la baja concentración de nitrógeno. Este resultado del comportamiento lineal de D/G coincide con resultados previamente reportados al dopar nanotubos de pared sencilla empleando otro método [\[17\]](#). Sin embargo, con esta técnica no podemos saber de qué manera esta dopando el nitrógeno al nanotubo de carbono (pyrola, piridínicamente, sustitucionalmente). Aunque creemos que el nitrógeno se incorpora de manera sustitucional, ya que otros tipos de defectos pueden impedir el crecimiento de los tubos.

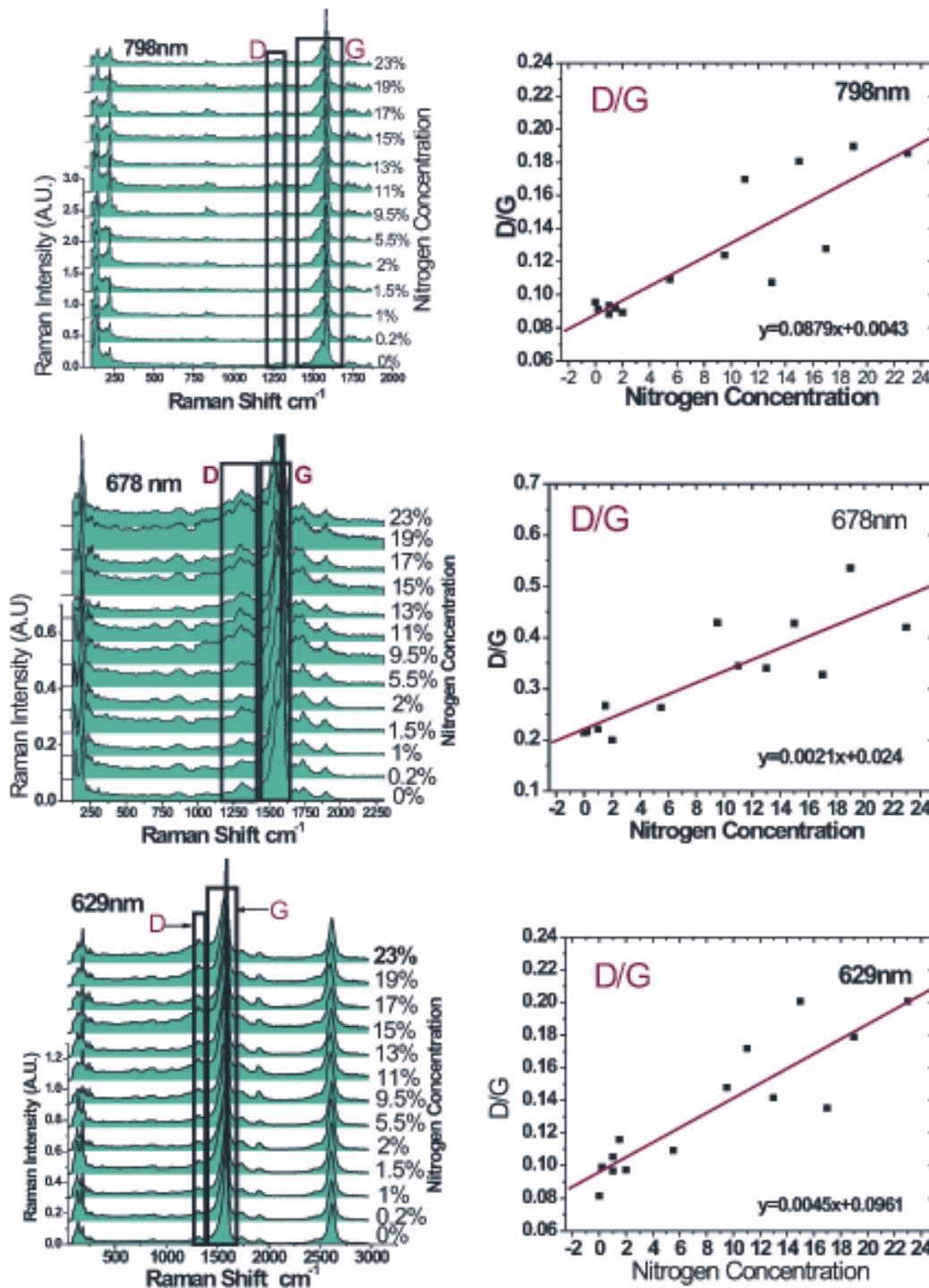


Figura 4.16: Espectro Raman para tres diferentes líneas de excitación para diferentes concentraciones nominales de nitrógeno. En cada recuadro del espectro Raman se encierran las intensidades de los picos D y G. En la columna de la derecha se muestran las razones entre las intensidades de ambos picos. Note que conforme se incrementa la concentración nominal de nitrógeno en la muestra se incrementa la intensidad de la banda de desorden (D).

Otro resultado importante es el corrimiento de la banda G hacia menores frecuencias y el corrimiento de la banda D a mayores frecuencias conforme la razón nitrógeno/carbono se incrementa. Esto fue reportado por Yang y colaboradores [24] en nanotubos de pared doble. Ellos establecieron que este comportamiento es más notorio para boro que para nitrógeno. Basándonos en el trabajo de Yang, analizamos el comportamiento de la frecuencia de las bandas D y G en las muestras. De acuerdo a nuestros resultados existe un ligero corrimiento en las frecuencias para una energía de excitación del laser. Sin embargo, las tendencias observadas no están directamente correlacionadas con la concentración nominal de nitrógeno.

Adicionalmente, hemos realizado mediciones de la conductividad en cuatro muestras sintetizadas con diferentes niveles de concentración nominal de nitrógeno: (0%), 2%, 13% y 23 %. Con estas mediciones podemos entender de acuerdo al comportamiento presentado por las mediciones la forma en la cual se incorpora el nitrógeno en los nanotubos. Esto debido a que la densidad de estados electrónicos tiene un comportamiento que depende del tipo de dopaje (piridínico, pirola o sustitucional).

En primer lugar se analizó la muestra sin dopar y se observó que esta presenta un comportamiento semiconductor a cualquier temperatura. Esto es, la conductividad (s) exhibe un decaimiento exponencial con la temperatura siguiendo la relación

$$s = q\mu n,$$

con

$$n = n_i e^{(E_F - E_i)/kT},$$

donde s es la conductividad eléctrica, μ es la movilidad, n es la concentración total de carga, n_i es la concentración intrínseca de carga, E_F es la energía de Fermi, E_i es la energía de Fermi intrínseca, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. En la [figura 4.17](#) se muestra el comportamiento de la conductividad para las cuatro diferentes muestras, sobre las cuales se ajustó a una exponencial.

En la misma se incluyeron las gráficas para las diferentes concentraciones de nitrógeno. Cada punto está normalizado con respecto a la conductividad a 300 K (s/s_{300}). En la [figura 4.17](#) se observa que conforme se incrementa la concentración del dopante, la conductividad se incrementa a bajas temperaturas. Por ejemplo en el caso sin dopar, la conductividad de las muestras decae a cero, en cambio en las muestras dopadas el decaimiento se desvía de cero. Como caso particular, cuando se emplea un 23% de bencilamina en la solución la muestra a 4K tiende a tener una conductividad relativa de 0.3.

También es posible observar que conforme se incremente la concentración relativa de nitrógeno, la curva de conductividad se hace más plana. Esto es debido a que se necesita menos energía para excitar los portadores de carga en la banda de conducción. Para ajustar las curvas se utilizó el siguiente modelo

$$n = n_1 e^{(dE_1)/kT} + n_2 e^{(dE_2)/kT} + n_3 e^{(dE_3)/kT} + \dots \quad (3)$$

Los parámetros se muestran en la [tabla 4.1](#)

Tabla 4.1: Parámetros para la Ecuación 3 considerando cuatro concentraciones nominales de nitrógeno.

Muestra	Modelo
Sin dopar	$n = 0.266e^{0.93\text{meV}/kT} + 0.701e^{4.3\text{meV}/kT}$
2% de N	$n = 0.137 + 0.189e^{2\text{meV}/kT} + 0.946e^{8.1\text{meV}/kT}$
13% de N	$n = 0.234 + 0.795e^{8.7\text{meV}/kT} + 1.27e^{50\text{meV}/kT}$
23% de N	$n = 0.297 + 1.07e^{12\text{meV}/kT} + 1.33e^{81\text{meV}/kT}$

Esto nos permite entender que el dopante incrementa los estados alrededor de la banda de conducción. Sin embargo, es remarcable el comportamiento a bajas temperaturas ya que las muestras dopadas se desvían del comportamiento presentado por muestras sin dopar. En el caso en que la muestra en que el dopaje nominal es del 23% la conductividad se desvía del comportamiento sin dopaje alrededor de 30 °K (ver [figura 4.17](#)). Este comportamiento puede ser explicado en términos de un repentino incremento en la movilidad. Sin embargo, conforme se incrementa el nivel de dopaje, no es posible ignorar la dispersión por impurezas

ionizadas. Esto ha sido reportado por Latil y colaboradores [25] realizaron cálculos sobre la influencia del dopaje de nanotubos de carbono con átomos de boro y nitrógeno. Ellos reportan que la trayectoria libre media de los portadores de carga disminuye linealmente con la concentración del dopante a bajos niveles de dopaje. Además, sus resultados muestran que la conducción electrónica puede incrementarse a muy bajas concentraciones de dopantes ($< 0.5\%$). Esto nos sugiere que a grandes concentraciones de bencilamina en la solución, el contenido de dopantes es tan grande que se generan efectos de interferencia cuántica que disminuyen las propiedades conductoras de los tubos. Conjuntamente, a bajas temperaturas el incremento en la conductividad puede estar relacionado con un incremento en la movilidad o en el número de portadores de carga disponibles a esa temperatura.

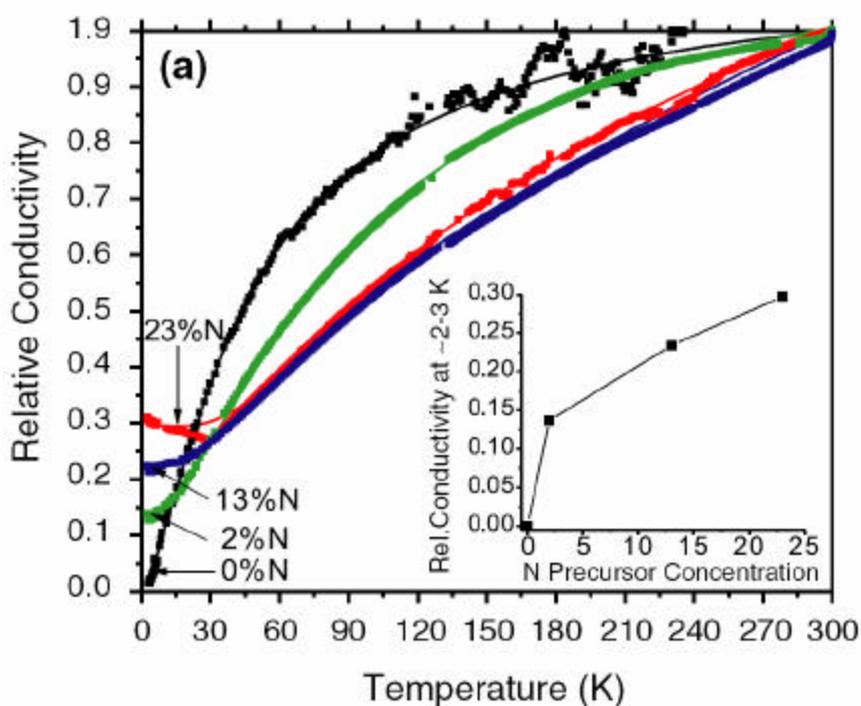


Figura 4.17: (a) Muestra la dependencia de la conductancia como función de la temperatura para cuatro diferentes concentraciones nominales de nitrógeno. En cada caso la conductancia está normalizada con el valor que tiene esta a temperatura ambiente. Note como al incrementar la concentración de nitrógeno la conductancia a bajas temperaturas se desvía y no alcanza el cero. Además de que la curva se empieza a hacer más plana con la concentración de nitrógeno.

Posteriormente realizamos análisis termogravimétricos de las muestras obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis. Debido a que en espectroscopia Raman y en TEM se observó que el incremento en la concentración nominal de nitrógeno disminuye tanto la cristalinidad de la muestra como el diámetro promedio de los tubos. Ambos aspectos restan estabilidad termodinámica por lo que es interesante realizar análisis de TGA

En la [figura 4.18](#) se muestra que alrededor de 120 °C existe una pérdida de masa de la muestra, la cual se atribuye a la evaporación de compuestos volátiles (agua o moléculas de gas) que se absorben en la superficie de los tubos. Sin embargo, no resulta muy interesante analizar el fenómeno que sucede a esa temperatura debido a que todas las muestras presentan ese comportamiento.

Posteriormente sufre otra pérdida de masa alrededor de 550 °C la cual se atribuye a la descomposición térmica de partículas de carbono amorfo y de nanotubos con una cristalinidad muy baja. Si observamos detenidamente la [figura 4.18](#) podemos observar que a la temperatura anterior existe una diferencia de la rapidez de pérdida de masa en muestras con bajo dopaje en comparación a las muestras con dopajes mayores. Esta diferencia de comportamiento se atribuye a que existe una gran cantidad de especies absorbidas en la superficie de los nanotubos crecidos a bajas concentraciones de nitrógeno o en muestras sin dopar. Sin embargo, en muestras con gran dopaje puede existir una interacción química entre los nanotubos y las especies absorbidas, por lo que se requerirá una mayor temperatura para desorber estas especies. Además, algunas de estas especies pueden reparar algunos de los defectos generados en la red por sitios piridínicamente dopados. En la [figura 4.18](#) se muestran los cambios que existen sobre la pérdida de masa analizando la primer derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura. En esta se muestran comportamientos que ocurren solo a altas concentraciones de nitrógeno. Además de que pueden ocurrir ciertas reacciones en los sitios nitrogenados que permitan la formación de nuevas moléculas (NX, donde X=O,N, etc) en este rango de temperaturas. Sin embargo, hay otros picos que no pudieron ser explicados y para los cuales es necesario realizar algunos cálculos que permitan entender a que se debe esa señal.

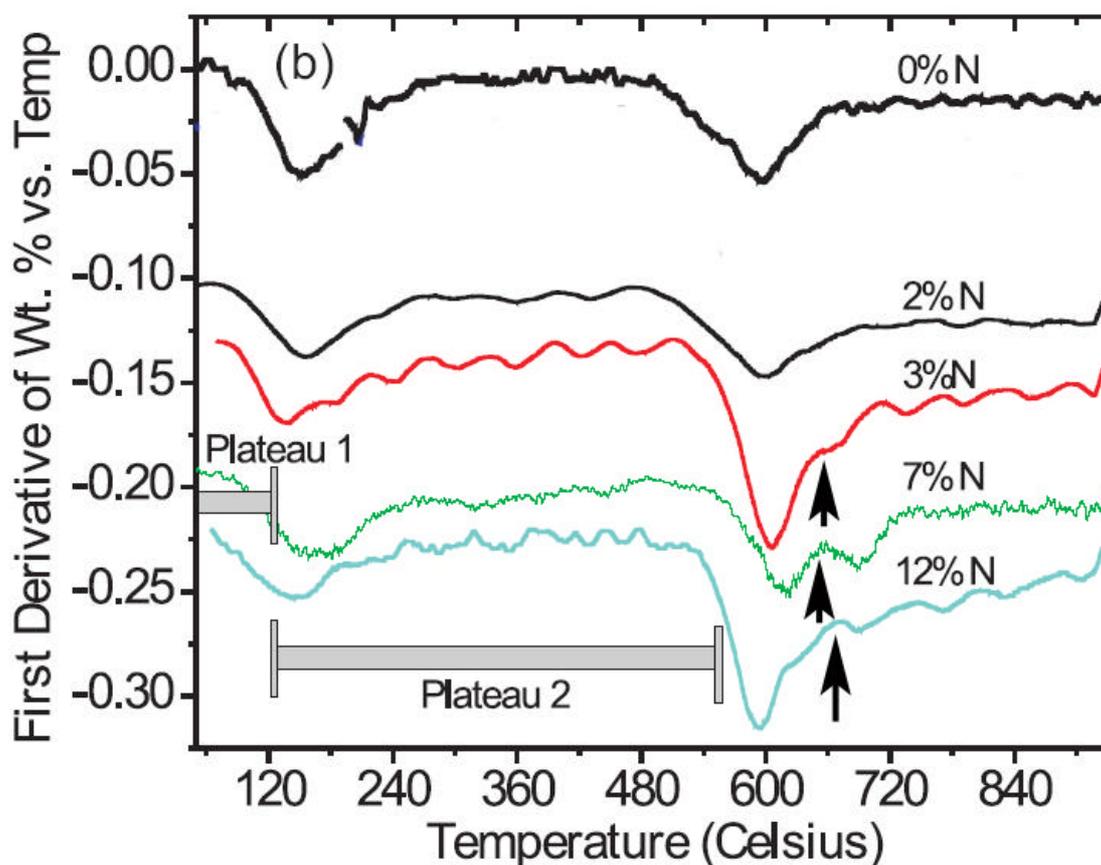


Figura 4.18: Análisis termogravimétrico de muestras de nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno. Porcentaje en peso como función de la temperatura para seis diferentes concentraciones nominales de nitrógeno, en una atmósfera de nitrógeno. La primera pérdida de masa alrededor de 120 °C se debe a la vaporización de compuestos volátiles. El segundo (~550 °C) a la descomposición térmica de partículas de carbono amorfo y de nanotubos con una cristalinidad muy baja. A más altas temperaturas se observa una diferencia en la rapidez de pérdida de masa como función a la concentración de nitrógeno. La rapidez de pérdida de masa puede verse más claramente en la derivada del peso con respecto a la temperatura (b).

4.4 Conclusiones

Hemos desarrollado un método de producción de nanotubos de carbono de pared sencilla utilizando la técnica de deposición química de vapores. Se ha utilizado mezclas de etanol-ferroceno en un rango de temperaturas que va desde 800 a 950 °C. Además, hemos observado que los nanotubos de pared sencilla se generan en la parte exterior del horno, la cual se encuentra siempre debajo de 500 °C. La

ventaja de este método respecto a otros es la ausencia de tiofeno, agua e hidrógeno. Además, hemos encontrado los parámetros óptimos para la producción de nanotubos de mayor diámetro y cristalinidad (950 °C y Fecp2 1.2% en peso). Asimismo, se he observado que al incrementar la concentración de ferroceno en la solución se obtienen una respuesta metálica en el espectro Raman.

Una vez conocidos los parámetros óptimos para la síntesis de nanotubos de pared sencilla, se realizó la síntesis de nanotubos de pared sencilla dopados con nitrógeno. De estos resultados hemos observado que a diferencia del caso de nanotubos de múltiples paredes, los tubos de pared sencilla no muestran una estructura tipo bamboo cuando se dopan con nitrógeno. Además, mediante espectroscopia Raman se pudo observar que al incrementar la concentración de nitrógeno se inhibe la formación de nanotubos de diámetros grandes. También fue posible observar en el espectro Raman que al incrementar la concentración nominal de nitrógeno, la muestra pierde cristalinidad. Además, se observó que al incrementar la concentración de nitrógeno en la red la muestra se hace más inestable, ya que al realizar un análisis de TGA la muestra con mayor contenido de nitrógeno pierde masa a mayor rapidez.

Referencias

- [1] N.G. Chopra, A. Zettl, "Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube", *Sol. St. Comm.* **105**, 297 (1995).
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] O. Stéphan, P.M. Ajayan, C. Colliex, F. Cyrot-Lackmann, É. Sandré. "Curvature-induced bonding changes in carbon nanotubes investigated by electron energy-loss spectrometry" *Phys. Rev. B* **53**, 13824 (1996).
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" *Nature (London)* **363**, 603 (1993).
- [5] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer. "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique" *Nature (London)* **388**, 756 (1997).
- [6] A. Thess et. al. "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes" *Science* **273**, 483 (1996).
- [7] J. Kong, A.M. Cassell, and H. Dai, "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567 (1998).
- [8] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, Richard E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide" *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471 (1996).
- [9] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, R. Sen, B.C. Satiskumar, "Synthesis of multi-walled and single walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors" *Chem. Commun.* **15**, 1525 (1998).

- [10] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol", *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002)
- [11] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama. "Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol" *Chem. Phys. Lett.* **374**, 53 (2003).
- [12] L.X. Zheng, M.J. O`Connell, S.K. Doorn, X.Z. Liao, Y.H. Zhao, E.A. Akhadov, M.A. Hoffbauer, B.J. Roop, Q.X. Jia, R.C. Dye, D.E. Peterson, S.M. Huang, J. Liu, Y.T. Zhu, "Ultralong single-wall carbon nanotubes" *Nat. Mater.* **3**, 673 (2004).
- [13] H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, "Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands" *Science* **296**, 884 (2002).
- [14] Y. Miyamoto, M.L. Cohen, S.G. Louie, "Theoretical investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms". *Solid. State Comm.* **102**, 605 (1997).
- [15] R. Droppa Jr. P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, F. Alvarez, "Incorporation of Nitrogen in Carbon Nanotubes" *J. Non-Crystalline Solids* **299-302**, 874 (2002).
- [16] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stéphan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier. "Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure" *Chem. Phys. Lett.* **387**, 193 (2004).
- [17] G. Keskar, R. Rao, J. Luo, J. Hudson, J. Chen, A. M. Rao. "Growth nitrogen doping and characterization of isolated single-wall carbon nanotubes using liquid precursor". *Chem. Phys. Lett.* **412**, 269 (2005).

- [18] R. Kamalakaran, F. Lupo, N. Grobert, D. Lozano-Castello, Y.J. Philip, M. Rühle, "In-situ formation of carbon nanotubes in an alumina–nanotube composite by spray pyrolysis" *Carbon* **41**, 2737 (2003).
- [19] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols" *Chem. Phys. Lett.* **338**, 101 (2001).
- [20] F. Ding, A. Rosén, K. Bolton, "The role of the catalytic particle temperature gradient for SWNT growth from small particles" *Chem. Phys. Lett.* **393** (2004) 309.
- [21] M.C. dos Santos and F. Alvarez. "Nitrogen substitution of carbon in graphite: Structure evolution toward molecular forms" *Phys. Rev. B* **58**, 13918 (1999).
- [22] C. Tomasen, H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich. "Chirality assignments in carbon nanotubes based on resonant Raman scattering" *Phys. Status Solidi B* **242**, 1802 (2005).
- [23] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes" *Synth. Metals* **103**, 2555 (1999).
- [24] Q.H. Yang, P.X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, T. Kyotani. "Dual raman features of double coaxial carbon nanotubes with N-doped and B-doped multiwalls" *Nano Lett.* **5**, 2465 (2005).
- [25] S. Latil, S. Roche, D. Mayou, J.C. Charlier. "Mesoscopic transport in chemically doped carbon nanotubes" *Phys. Rev. Lett.* **92**, 2568051 (2004).

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

Hemos desarrollado tres métodos rápidos, sencillos y económicos que permiten realizar la decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas de plata. Lo novedoso de la técnica radica en la utilización de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Debido a que la inserción de nitrógeno en la red y la baja cristalinidad que presentan este tipo de sistemas favorecen la formación de sitios químicamente activos a lo largo de la superficie de los tubos. Esto lo corroboramos al realizar una comparación de los resultados empleando nanotubos de carbono sin y con dopaje. De acuerdo a nuestros resultados hemos visto que existe una gran diferencia en la cantidad de nanopartículas de plata ancladas en sus superficies. Además, algo a resaltar es que la afinidad entre la plata y los nanotubos de carbono dopados llega a ser tan grande que las partículas de plata logran soportar algunos minutos de sonicación sin desprenderse de los tubos. Además, de acuerdo a observaciones de microscopía de transmisión y de barrido hemos podido concluir que el mejor método para el anclaje de nanopartículas de plata en la superficie de los nanotubos se obtiene cuando mezclamos una suspensión de tubos y una de nanopartículas de plata presintetizadas. Basándonos en diferentes observaciones de microscopía electrónica de transmisión y en estudios de EDX hemos propuesto un mecanismo de anclaje el cual se basa en utilizar la molécula del solvente (DMSO) como eslabón que une las nanopartículas de plata con la superficie de los tubos. Nuestra propuesta se basa en el posible enlace que puede llegar a formarse entre los sitios nitrogenados y el átomo de oxígeno del DMSO. Permitiendo así que en el otro extremo quede el azufre, del cual se conoce su afinidad con la plata. Para esto realizamos una serie de cálculos que incluyeron estudios de láminas de grafeno y de nanotubos de carbono finitos. En ambos casos se estudio la interacción con un sistema sin dopaje y con dos formas en las cuales es posible dopar las estructuras de carbono con nitrógeno (piridínicamente y sustitucionalmente). En resumen, podemos concluir que puede haber dos posibles rutas de anclaje, una en las cuales el átomo de plata se ancla

directamente a la superficie del tubo y en un segundo caso utilizando la molécula de DMSO como eslabón para anclarse al tubo. Esto lo podemos concluir por los resultados sobre la energía de cohesión entre tubo-plata y tubo dmsO.

Posteriormente, basándonos en los diferentes reportes sobre las diferencias que existen en las propiedades de nanotubos de carbono de pared múltiple y de pared sencilla. Nos dimos a la tarea de desarrollar un método por el cual sea posible realizarse la síntesis de nanotubos de carbono de pared sencilla y de pared sencilla dopados con nitrógeno. Después de variar diferentes parámetros como son temperatura, flujo y concentraciones, pudimos constatar mediante diferentes técnicas de caracterización que las condiciones ideales para la producción de nanotubos de pared sencilla sin dopar se obtiene cuando se utiliza una concentración de 1.2% de ferroceno en peso a una temperatura de 950 °C. Hay que recalcar que este método que desarrollamos en este trabajo presenta las ventajas de que no es necesario meter fuentes de azufre o mantener el sistema sometido a condiciones extremas de presión para obtener material de buena calidad. Otro punto por demás interesante es el haber constatado que los nanotubos de carbono de pared sencilla crecen a bajas temperaturas. Una vez controlados estos parámetros nos dimos a la tarea de intentar doparlos. Para esto, tomamos las condiciones ideales a las cuales se producen los mejores nanotubos sin dopar. Utilizando estos parámetros de referencia hemos agregado a la solución diferentes concentraciones de benzilamina (0-23%). Conforme la concentración de benzilamina se incrementaba hemos podido observar que la cantidad de muestra producida disminuía. Posiblemente debido a que se ha observado que a grandes concentraciones de nitrógeno, este tiende a dopar de manera piridínica. Lo cual resta estabilidad a los tubos y puede llegar a interrumpir su crecimiento. Al mismo tiempo, hemos visto que a diferencia de los tubos de paredes múltiples, estos no exhiben una estructura tipo bamboo.

