

**ESTRUCTURAS HIPERRAMIFICADAS SOBRE  
NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA OBTENCIÓN  
DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS:  
FIJACIÓN A TRAVÉS DE FUNCIONES HALOGENADAS  
Y FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA**

---

Hyperbranched structures on carbon nanotubes to obtain supported metal nanoparticles: attachment by means of halogenated functions and direct functionalization



[Universidad de Granada]

**Víctor Karim Abdelkader Fernández**

Departamento de Química Inorgánica

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales  
Autor: Víctor Karim Abdelkader Fernández  
ISBN: 978-84-9125-158-3  
URI: <http://hdl.handle.net/10481/40369>



TESIS DOCTORAL



**ESTRUCTURAS HIPERRAMIFICADAS SOBRE NANOTUBOS DE  
CARBONO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS SOPORTADAS: FIJACIÓN A TRAVÉS DE FUNCIONES  
HALOGENADAS Y FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA**

---

Memoria presentada por **Víctor Karim Abdelkader Fernández** para optar  
al Grado de Doctor con Mención Internacional en Química

Granada a 22 de mayo de 2015

Fdo. Víctor K. Abdelkader Fdez.

Directores de la Tesis

Fdo. Dr. F. Javier López Garzón

Catedrático de Universidad del  
Departamento de Química Inorgánica de  
la Universidad de Granada

Fdo. Dr. Manuel J. Pérez Mendoza

Profesor Titular de Universidad del  
Departamento de Química Inorgánica de  
la Universidad de Granada



El doctorando D. Víctor Karim Abdelkader Fernández y los directores de la tesis D. F. Javier López Garzón, Catedrático de Universidad del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada y D. Manuel J. Pérez Mendoza, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 22 de mayo de 2015

Doctorando

Fdo.:

Víctor Karim Abdelkader Fernández

Directores de la Tesis

Fdo.:

F. Javier López Garzón

Fdo.:

Manuel J. Pérez Mendoza



***A todos aquellos que han hecho posible  
que esta tesis se convierta en realidad***

*“Lo que sabemos es una gota de agua;  
lo que ignoramos es el océano”  
(Isaac Newton)*

*“Lo que entra con dificultad no sale con facilidad”  
(Ibn Hazm, el Collar de la Paloma, Capítulo VI)*





## AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que, directa o indirectamente, han contribuido a hacer realidad este trabajo:

En primer lugar, a mis directores de tesis, prof. Dr. D. Javier López Garzón y prof. Dr. D. Manuel Pérez Mendoza de la Universidad de Granada, por su inestimable guía y ayuda, así como por sus numerosos y útiles consejos e ideas, sin las que la finalización de esta tesis no hubiera sido ni remotamente posible. Además, me gustaría agradecerles expresamente la confianza depositada en mí y que me hayan permitido formar parte de su grupo de investigación.

Asimismo, hago extensivo los agradecimientos anteriores a los profesores Dr. Dña. María Domingo García, de la Universidad de Granada, y prof. Dr. D. Manuel Melguizo Guijarro, de la Universidad de Jaén, puesto que con su enorme capacidad de trabajo y su extenso conocimiento han contribuido de manera decisiva al rigor científico y al enriquecimiento de la presente memoria. Además, sería injusto no recordar la ayuda y aliento proporcionado por los profesores Celeste García Gallarín, M<sup>a</sup> Luz Godino Salido, Rafael López Garzón, Lola López de la Torre y M<sup>a</sup> Dolores Gutiérrez Valero, entre otros.

También me gustaría agradecer el apoyo (y las cervecillas y buenos ratos) a todos mis compañeros, mejor dicho amigos, del grupo y del departamento (y de la facultad), tanto a los que siguen por aquí como a los que ya han “volado” en busca de nuevos retos, los cuales sabrán perdonarme si me olvido de alguno de ellos: Fran, Fernando, Miguel, Sara, Cala, Noelia, Vivo, Elsa “la española”, Elsa “la italiana”, Elena, Natalia, Manu, Rodenete, Kiko, Ana, Silvia, Carmen, Maikel, Pablo, Tamara, Simone, Nouha, Davide, Chiqui, Ana Belén, Schagh, Ester, Fermín, Eloísa, David, Juanra, Fran de radioquímica, ...

Tampoco quiero pasar por alto a tantos profesores que, desde el primer momento, me han acogido como uno más dentro del departamento, ofreciéndome siempre su ayuda en todo tipo de cuestiones: Jorge, Antonillo, Agustín, Pacopepe, Juanma, Paco Carrasco, Enrique, José M<sup>a</sup>, Puri, Antonio Mota, Elisa, Josema, Nati, M<sup>a</sup> Angeles Ferro, Isa y Pepe Ruiz (se te echa de menos Pepe). Además, no puedo olvidar a Mari Carmen y Antonio de la Torre por solucionarme tantos y tantos problemas de logística y de gestión, facilitándome mucho (con creces) la existencia.

¡Y qué sería de la investigación sin los servicios técnicos del CIC! Muchísimas gracias a Laura (qué haríamos sin ti), Miguel Ángel, Bendi, Elena, M<sup>a</sup> del Mar, entre otros muchos.

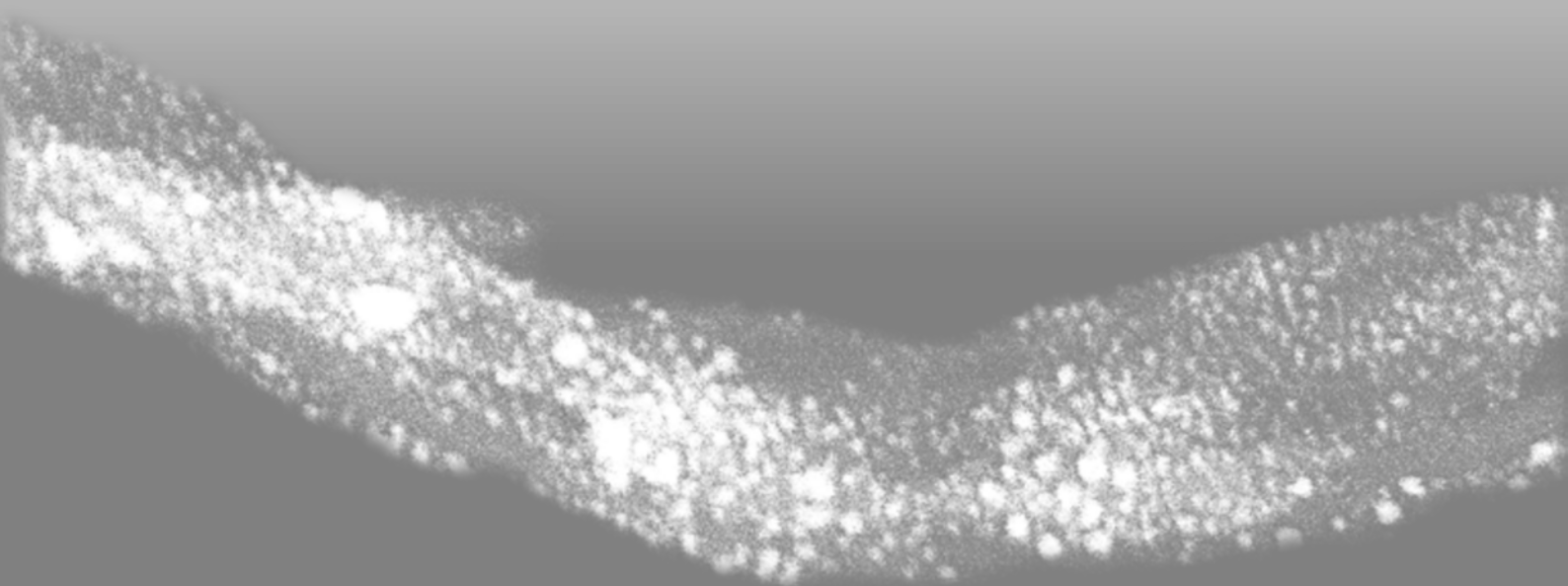
I would like to thank Dr. Asmus Meyer-Plath and Barbara Katrin, among others, their supervision, clever advices and scientific discussions during my brief but profitable stay at BAuA (Federal Institute for Occupational Safety and Health) in Berlin (Germany).

Al Ministerio de Ciencia e Innovación, hoy en día englobado dentro del Ministerio de Economía y Competitividad (así nos va), por la concesión de la Beca predoctoral de Formación de Personal de Investigación, FPI, para la realización del doctorado. Y por la financiación del proyecto MAT2009-14185-C02-01: Tratamientos de CNTs y CBs mediante plasmas para su funcionalización con estructuras hiperramificadas.

Y a mis amigos, los de toda la vida, perdonadme si últimamente os he tenido un poco abandonados: Óscar, Rafa, Jose, Pop, Elenas (Alcalá y Orozco), Analena, Ale, Nacho, Lydia, Christian, Antoñete, Curro, Romano, Lauri, Efrén, Suyi, Togui, Cid, Joaquino, Fátima, Pepote, y los que se me habéis ido lejos, muy lejos, Miguelo y Rafolla, un fuerte abrazo rumbo Perú e India.

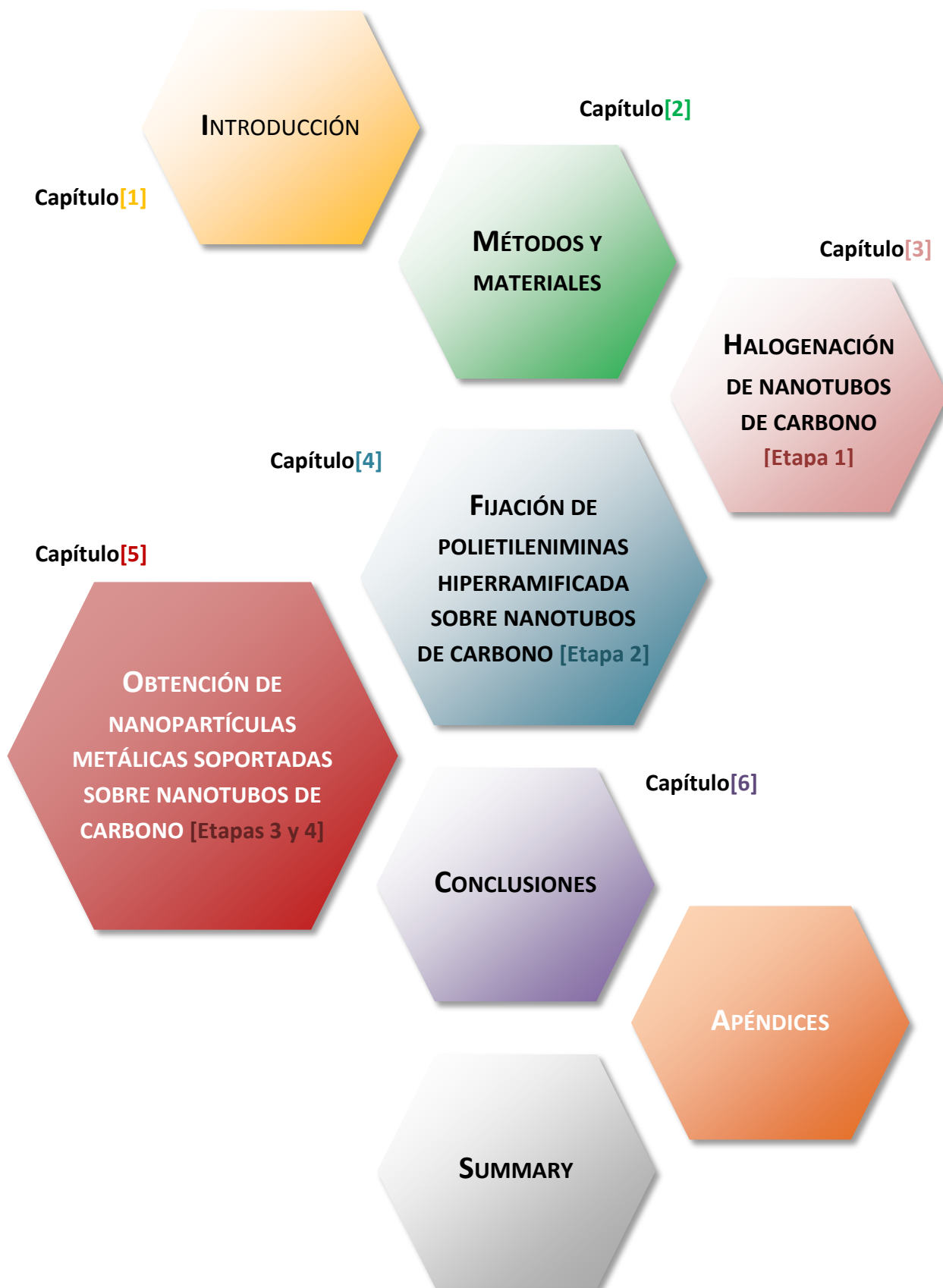
Por último, lo más importante, gracias de corazón a toda mi familia, la mejor del mundo, a mi padre y a mi madre, a mi hermana y a mi hermano, a todos los que se han ido, en especial a mi abuela Paca y a mi tía Ana, porque sin todos vosotros no sería quien soy, os lo debo todo. Y a ti, Alma, por enseñarme que no hay que perder nunca las ganas de soñar, a ver todo con una mirada nueva, y sobre todo, por estar siempre apoyándome y aguantándome, por hacerme feliz. Gracias.

# CONTENIDOS





# TABLA DE CONTENIDOS





# ÍNDICE DE CONTENIDOS

## Capítulo[1]

Introducción.....	3
<b>1. Nanotubos de carbono (CNTs): aplicaciones y limitaciones.....</b>	<b>3</b>
1.1. Aplicaciones.....	4
1.2. Limitaciones.....	5
<b>2. Funcionalización de nanotubos de carbono.....</b>	<b>8</b>
2.1. Funcionalización no covalente.....	9
2.2. Funcionalización covalente.....	12
2.2.1. Métodos de funcionalización covalente.....	15
2.2.2. Halogenación.....	19
2.2.3. Funcionalización con polímeros.....	26
2.2.3.1. <i>Materiales híbridos de base carbonosa funcionalizados con polietileniminas (PEIs).....</i>	<i>29</i>
<b>3. Funcionalización mediante plasmas.....</b>	<b>32</b>
3.1. Plasmas de elevadas temperaturas.....	33
3.2. Plasmas fríos.....	34
<b>4. Objetivos y esquema global del trabajo.....</b>	<b>38</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>41</b>

## Capítulo[2]

Métodos y materiales.....	53
<b>1. Preparación de los materiales.....</b>	<b>53</b>
1.1. Etapa 1. Halogenación de los nanotubos de carbono.....	53
1.1.1. Métodos en disolución: compuestos interhalogenados.....	53
1.1.1.1. <i>Cloración: variables estudiadas.....</i>	<i>54</i>
1.1.1.2. <i>Bromación: variables estudiadas.....</i>	<i>54</i>
1.1.2. Tratamientos con plasmas fríos.....	54



1.1.2.1.	Fluoración (plasma de $CF_4$ ): variables estudiadas.....	57
1.1.2.2.	Cloración (plasma de $CCl_4$ ): variables estudiadas.....	57
1.1.2.3.	Bromación (plasma de $CH_3Br$ ): variables estudiadas.....	57
1.2.	Etapa 2. Funcionalización con polietileniminas hiperramificadas (HBPEIs).....	58
1.2.1.	Funcionalización de los nanotubos clorados con HBPEIs.....	59
1.2.2.	Funcionalización de los nanotubos originales con HBPEIs.....	60
1.3.	Etapa 3. Coordinación de iones metálicos.....	60
1.4.	Etapa 4. Reducción de los iones metálicos: obtención de nanopartículas metálicas (MNPs) soportadas.....	62
<b>2.</b>	<b>Caracterización de los materiales.....</b>	<b>63</b>
2.1.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	63
2.2.	Análisis elemental (EA).....	65
2.3.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	65
2.4.	Desorción térmica programada (TPD).....	66
2.5.	Espectroscopía Raman.....	67
2.6.	Difracción de rayos X (XRD).....	69
2.7.	Adsorción de gases.....	70
2.8.	Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).....	71
2.9.	Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	71
2.10.	Microscopía electrónica de alta resolución de barrido (HRSEM) y de transmisión (HRTEM).....	72
<b>3.</b>	<b>Descripción técnica de productos, equipos y software empleados.....</b>	<b>74</b>
3.1.	Materiales y productos (Tabla 1).....	74
3.2.	Equipos (Tabla 2).....	76
3.3.	Software (Tabla 3).....	78
<b>4.</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>79</b>

## Capítulo[3]

Halogenación de los nanotubos de carbono (Etapa 1).....	83
1. Caracterización de los materiales de partida.....	83

1.1. Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs).....	83
1.1.1. Especificaciones del fabricante.....	83
1.1.2. Caracterización de MW.....	83
1.1.2.1. <i>Composición y química superficial</i> .....	83
1.1.2.2. <i>Estructura</i> .....	86
1.1.2.3. <i>Descripción y consideraciones finales</i> .....	90
1.2. Nanoláminas de grafito (GNPs).....	92
1.2.1. Especificaciones del fabricante.....	92
1.2.2. Caracterización de G.....	93
1.2.2.1. <i>Composición y química superficial</i> .....	93
1.2.2.2. <i>Estructura</i> .....	94
<b>2. Fluoración de MW y G por reacción con plasmas fríos de tetrafluoruro de carbono.....</b>	<b>96</b>
2.1. Optimización de los parámetros experimentales.....	96
2.1.1. Composición del plasma y pretratamiento con plasma de helio.....	96
2.1.2. Duración del tratamiento.....	98
2.2. Caracterización de MW y G fluorados.....	99
2.2.1. Composición y química superficial.....	99
2.2.2. Estructura.....	110
<b>3. Cloración de MW por reacción con plasmas fríos de tetracloruro de carbono y mediante tratamientos con compuestos interhalogenados.....</b>	<b>114</b>
3.1. Optimización de los parámetros experimentales.....	114
3.1.1. Plasma de tetracloruro de carbono (CCl <sub>4</sub> ).....	114
3.1.1.1. <i>Composición del plasma y pretratamiento con plasma de He.</i>	114
3.1.1.2. <i>Duración del tratamiento</i> .....	115
3.1.2. Compuestos interhalogenados (ICl e ICl <sub>3</sub> ) en disolución.....	116
3.1.2.1. <i>Naturaleza del interhalógeno y del disolvente</i> .....	117
3.1.2.2. <i>Duración del tratamiento</i> .....	119
3.2. Caracterización de MW clorados.....	120
3.2.1. Composición y química superficial.....	120
3.2.2. Estructura.....	130

<b>4. Bromación de MW por reacción con plasmas fríos de bromuro de metilo y mediante tratamientos con monobromuro de yodo.....</b>	<b>133</b>
4.1. Optimización de los parámetros experimentales.....	133
4.1.1. Plasma de bromuro de metilo (CH <sub>3</sub> Br).....	133
4.1.1.1. <i>Composición del plasma y del pretratamiento con plasma de He.....</i>	<i>133</i>
4.1.1.2. <i>Potencia de la fuente de microondas.....</i>	<i>134</i>
4.1.1.3. <i>Metodología.....</i>	<i>135</i>
4.1.1.4. <i>Duración del tratamiento.....</i>	<i>136</i>
4.1.2. Monobromuro de yodo (IBr) en disolución.....	137
4.1.2.1. <i>Duración del tratamiento y temperatura de reacción.....</i>	<i>137</i>
4.2. Caracterización de MW bromados.....	138
4.2.1. Composición y química superficial.....	138
4.2.2. Estructura.....	146
<b>5. Consideraciones generales.....</b>	<b>149</b>
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>156</b>

## Capítulo[4]

<b>Fijación de polietileniminas hiperramificadas sobre nanotubos de carbono (Etapa 2).....</b>	<b>163</b>
<b>1. Caracterización de las aminas poliméricas.....</b>	<b>163</b>
1.1. Polietilenimina hiperramificada de peso molar intermedio (M <sub>n</sub> promedio de 1800 g/mol).....	163
1.1.1. Especificaciones del fabricante.....	163
1.1.2. Caracterización de HBPEI <sub>1800</sub> .....	164
1.2. Polietileniminas hiperramificadas de alto y bajo peso molar promedio.....	168
<b>2. Funcionalización de nanotubos de carbono clorados con polietilenimina hiperramificada.....</b>	<b>169</b>
2.1. Efecto de las condiciones de reacción estándar sobre el contenido en cloro de MW-Cl.....	169

2.2. Fijación de HBPEI<sub>1800</sub> sobre MW-Cl. Caracterización del híbrido  
 MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>.....170

2.3. Ensayos con yoduro de cobre.....175

**3. Funcionalización directa de nanotubos de carbono con polietileniminas hiperramificadas.....178**

3.1. Preparación de un material híbrido de tipo MW/HBPEI con elevado contenido en polímero. Influencia de los factores experimentales.....178

    3.1.1. Estimación de la concentración óptima de yoduro de cobre (I).....178

    3.1.2. Influencia del disolvente y de la temperatura de reacción.....188

    3.1.3. Influencia del tamaño medio de la polietilenimina en el grado de funcionalización.....190

    3.1.4. Influencia de la extensión y orden estructural de los dominios grafénicos de MW.....192

    3.1.5. Influencia de la presencia de oxígeno en el medio de reacción.....199

    3.1.6. Influencia de la concentración de los reactivos en el medio de reacción.....200

    3.1.7. Influencia de la naturaleza del catalizador.....201

    3.1.8. Influencia del tiempo de reacción.....203

**4. Propuesta de mecanismos para los procesos de fijación de las polietileniminas hiperramificadas sobre los nanotubos de carbono.....206**

4.1. Mecanismo 1: fijación de HBPEI sobre MW-Cl.....207

4.2. Mecanismo 2: fijación directa de HBPEI sobre MW catalizada por yoduro de cobre (I).....209

**5. Bibliografía.....216**

## Capítulo[5]

**Obtención de nanopartículas metálicas soportadas sobre los nanotubos de carbono (Etapas 3 y 4).....223**

1. Introducción.....223

2. Captura de iones metálicos en disolución (Etapa 3).....228

2.1. Capacidad de captación de iones paladio (II) en disolución acuosa de los híbridos nanotubo/polietilenimina.....	228
2.1.1. Influencia de la cantidad de HBPEI del material híbrido sobre la captura de iones paladio (II).....	231
2.1.2. Estudio del estado de oxidación del paladio retenido en los materiales híbridos.....	233
2.1.3. Estudio de la coordinación del paladio dentro de los materiales híbridos.....	234
2.2. Captura de níquel (II), paladio (II) y platino (II) por el material híbrido seleccionado: MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16).....	236
<b>3. Plasma de hidrógeno para la obtención de nanopartículas metálicas de paladio y platino soportadas (Etapa 4).....</b>	<b>241</b>
3.1. Optimización de los parámetros experimentales: duración del tratamiento y potencia de la fuente de microondas.....	241
3.2. Caracterización de los materiales, con nanopartículas metálicas, obtenidos mediante reducción con plasma de hidrógeno.....	244
3.2.1. Materiales con nanopartículas metálicas de paladio, serie CNT/PEI/Pd(0)-.....	244
3.2.2. Materiales con nanopartículas metálicas de platino, serie CNT/PEI/Pt(0)-15.....	254
<b>4. Captura de dióxido de carbono por los materiales híbridos de tipo MW/HBPEI.....</b>	<b>262</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>268</b>

## Capítulo[6]

Conclusions.....	275
------------------	-----

## Apéndices

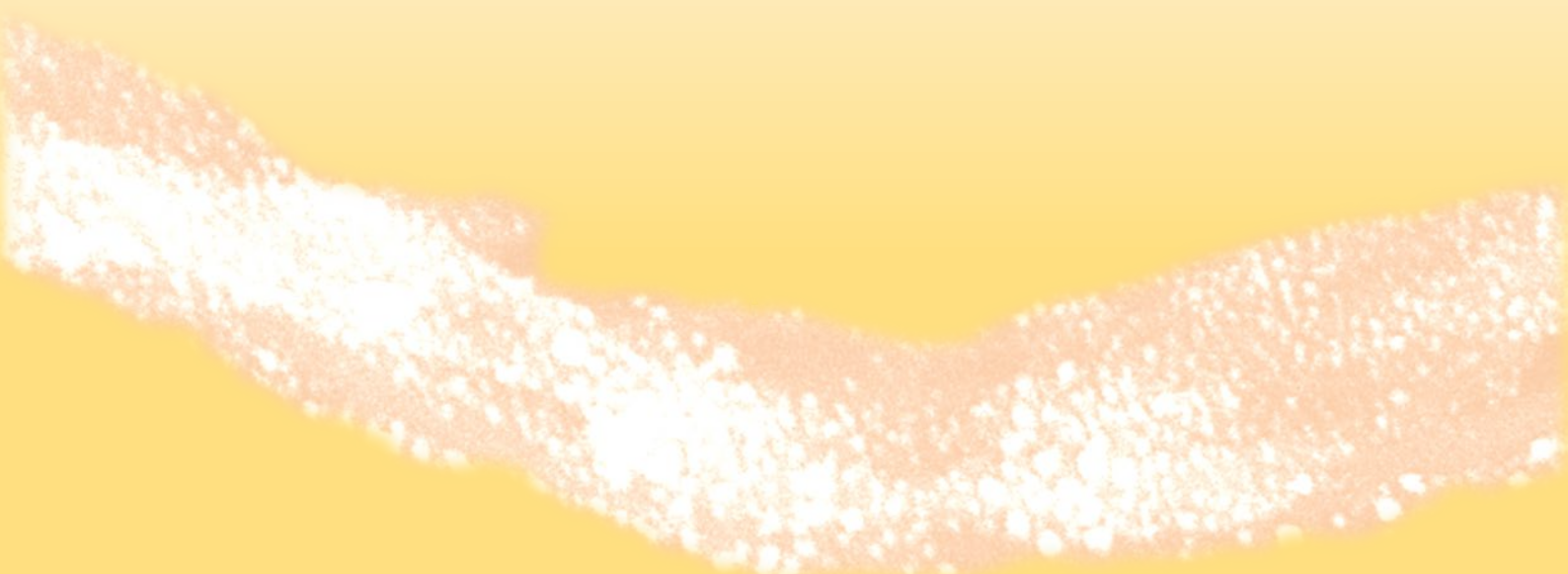
Apéndice 1.....	279
Apéndice 2.....	283
Apéndice 3.....	285

## Summary

<b>1. Introduction.....</b>	<b>289</b>
1.1. Functionalization of carbon nanotubes.....	289
1.2. Objectives of the work.....	290
<b>2. Halogenation of carbon nanotubes (Stage 1).....</b>	<b>292</b>
2.1. Methodology.....	292
2.1.1. Cold plasmas.....	292
2.1.2. Reactions in non-aqueous solutions.....	293
2.2. Results.....	293
2.2.1. Degree of halogenation.....	293
2.2.2. Characteristics of the halogens bound to the nanotubes.....	293
2.2.3. Characteristics of the halogenated carbon nanotubes.....	295
<b>3. Grafting carbon nanotubes with hyperbranched polyethyleneimines (Stage 2).297</b>	
3.1. Methodology.....	297
3.2. Results.....	299
3.2.1. Functionalization of chlorinated MWCNTs with hyper-branched polyethyleneimines.....	299
3.2.2. Direct functionalization of MWCNTs with hyper-branched polyethyleneimines.....	300
<b>4. Removing metal ions from solution (Stage 3).....</b>	<b>303</b>
4.1. Methodology.....	303
4.2. Results.....	303
4.2.1. Pd <sup>2+</sup> capture capacity by the hybrid materials.....	303
4.2.2. Capture of Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> and Pt <sup>2+</sup> by the hybrid material MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16).....	304
<b>5. Hydrogen cold plasma for the obtention of Pd and Pt supported metal nanoparticles (Stage 4).....</b>	<b>305</b>
5.1. Methodology.....	305
5.2. Results.....	305
5.2.1. Degree of reduction achieved.....	305
5.2.2. Analysis of the supported metal nanoparticles (MNPs).....	306



# INTRODUCCIÓN

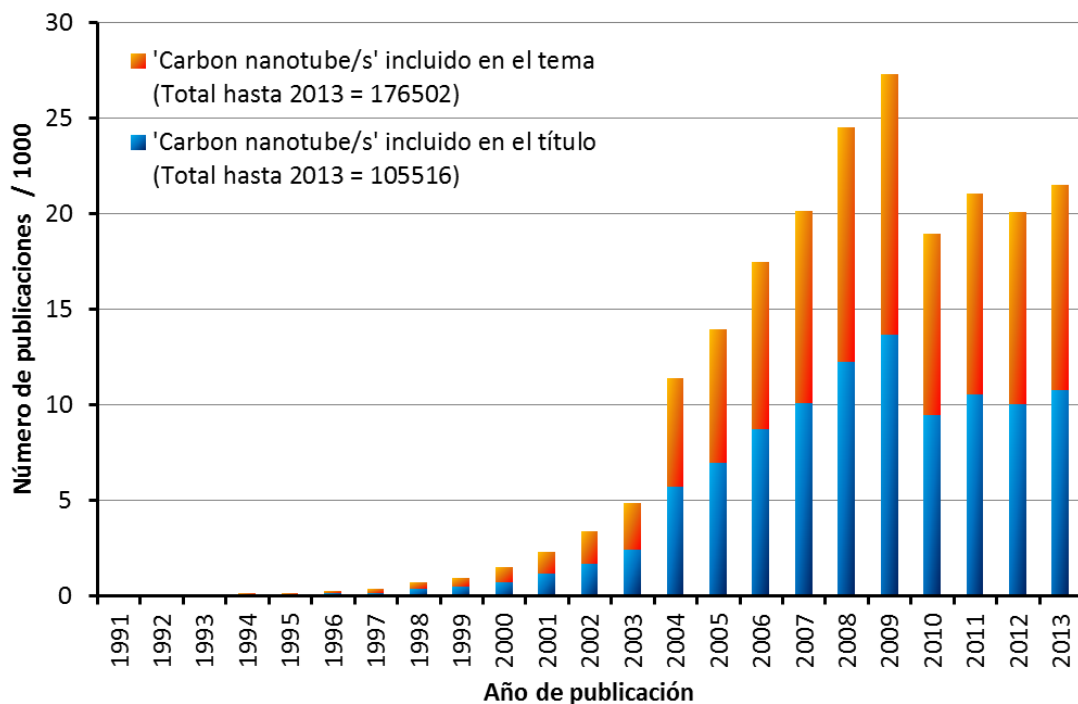






## 1. NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs): APLICACIONES Y LIMITACIONES

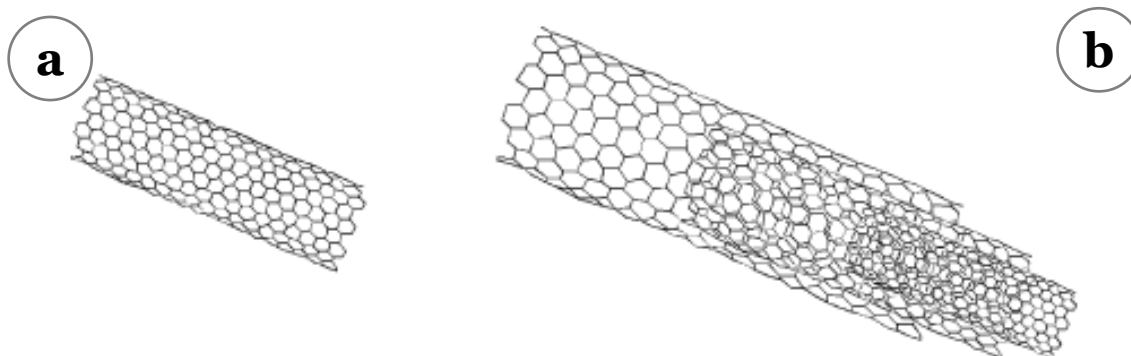
Los nanotubos de carbono (CNTs), cuyo descubrimiento suele atribuirse a S. Iijima, que fue quien primero acertó con su descripción, son uno de los materiales que más interés han suscitado en las últimas décadas debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas y mecánicas, así como por sus potenciales aplicaciones. Una medida del creciente interés generado por este material la proporciona la evolución del número de publicaciones sobre nanotubos de carbono a lo largo de los últimos años (**Fig. 1.1**):



**Figura 1.1.** Número de publicaciones por año sobre CNTs desde su descubrimiento hasta 2013. Datos obtenidos de Web of Science™ utilizando “Carbon nanotube\*” como palabras clave para título (azul) y tema (naranja) de publicación. *Elaboración propia.*

En cuanto a su estructura, un nanotubo de carbono de pared simple (SWCNT) (**Fig. 1.2 a**) puede explicarse como la resultante del enrollamiento de una lámina de grafeno en forma de cilindro. De esta manera se tiene un tubo con una alta relación dimensional entre longitud y diámetro (pocos nanómetros de grosor y varias micras de longitud) constituyendo un ejemplo típico de material unidimensional. En función de la orientación de la pared gráfenica con respecto al eje longitudinal del nanotubo (quiralidad), estos materiales presentan comportamientos electrónicos diferentes, exhibiendo desde comportamiento metálico hasta semiconductor. Desde el punto de vista mecánico, presentan una bajísima densidad y una extraordinaria resistencia frente a cargas axiales.

La otra gran rama dentro de la familia de los nanotubos de carbono, es la formada por los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs), cuya estructura consiste en varios SWCNTs concéntricos, a modo de “muñecas rusas”, separados radialmente por unos 0.34 nm, un espaciado muy similar al de las láminas de grafeno en el grafito, y con un diámetro externo de entre 10 y 50 nm (**Fig. 1.2 b**).



**Figura 1.2. (a)** Representación esquemática de un nanotubo de carbono de pared única, SWCNT, y **(b)** de un nanotubo de pared múltiple, MWCNT.<sup>1</sup>

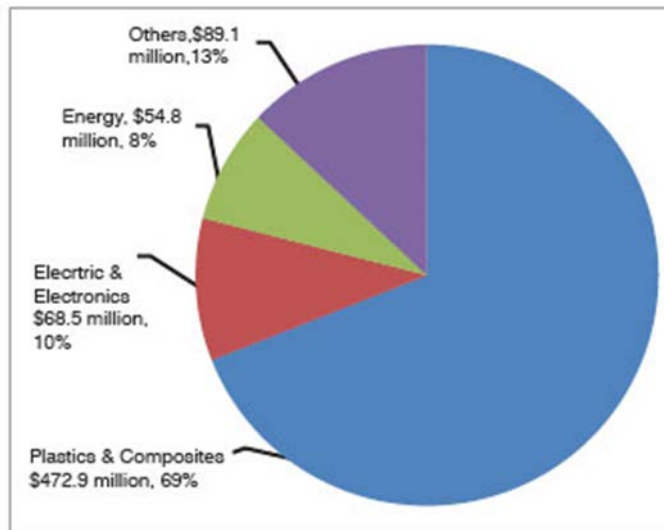
Desde un punto de vista químico, los nanotubos son materiales con un alto contenido en carbono, el cual se encuentra en su gran mayoría como átomos con hibridación  $sp^2$ , si bien pueden contener algunos de dichos átomos con hibridación  $sp^3$  los cuales aparecen en forma de defectos.

Debido a la popularidad que han alcanzado, no es objeto de esta introducción hacer una descripción exhaustiva de estos materiales ni de sus métodos de producción, altamente descritos en muchas monografías,<sup>2-6</sup> sino centrarnos en otros aspectos interesantes como los procesos de funcionalización y las potenciales aplicaciones que estos generan.

### 1.1. Aplicaciones

Las propiedades únicas de los CNTs, altas conductividades térmicas y eléctricas, diámetros nanométricos, grandes relaciones dimensionales (longitud/diámetro), prometedoras propiedades mecánicas, áreas superficiales cercanas al límite teórico (mientras menor es dicha área, más se concentra el campo eléctrico y mayor es el factor de mejora de campo)<sup>7</sup> y sus precios cada vez más bajos, hacen de estos materiales candidatos perfectos para formar parte de dispositivos electrónicos, (bio)sensores, transistores, emisores de efecto de campo (FET), baterías, fuentes de luz blanca, células de almacenamiento de hidrógeno, tubos de rayos catódicos (CRTs) y aplicaciones de descarga electrostática (ESD) y de protección eléctrica.

Una prueba de que los nanotubos de carbono ya son a día de hoy una realidad, es que la industria global de producción de CNTs facturó alrededor de 668.3 millones de dólares en 2010, repartidos entre MWCNTs, 631.5 millones de dólares, y SWCNTs, 36.8 millones.<sup>8</sup> Esta producción anual se reparte en diferentes sectores industriales lo cual da idea del peso relativo de las diferentes aplicaciones de estos materiales (**Fig. 1.3**):



**Figura 1.3.** Mercado global de CNTs en la industria.<sup>8</sup>

Dentro de las aplicaciones actuales de los CNTs, caben destacar la fabricación de material deportivo, aditivos para electrodos de baterías, aditivos para plásticos, cascos de barco, hojas de turbinas, puntas de sondas de barrido, sensores, membranas filtrantes, pantallas planas, textiles, impresión y embalaje.<sup>9</sup> Así, por ejemplo, en nuestros días existen termoplásticos que incluyen nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNTs, combinados con policarbonato, polieterimida y polieteretercetona, que se usan en cámaras limpias para la producción de chips de ordenador y discos duros.

Igualmente, a estas aplicaciones que ya son una realidad, en los próximos años se prevé que se le sumen otras como la obtención de dispositivos de memoria electromecánicos, electrodos de almacenamiento de hidrógeno, biosensores, sistemas de testeo basados en arrays de sondas, contactos de tipo “cepillo” (brushcontacts), transistores de efecto de campo (FETs), interconectores, piezas electrónicas flexibles y por último, sistemas de suministro controlado de fármacos (drug-delivery).<sup>9</sup>

## 1.2. Limitaciones

Si bien las aplicaciones mencionadas hacen que estos materiales tengan un gran interés, hay que tener en cuenta que, tanto desde el punto de vista de la investigación

como desde el de su aplicación real como materiales funcionales, presentan limitaciones de diversa naturaleza.

En primer lugar, los costes de producción, que aún siguen siendo relativamente elevados, los cuales encarecen el precio del producto final para el que se utilizan, limitando especialmente aquellas aplicaciones en las que se emplean volúmenes grandes de material. Aunque es cierto que, en función de la pureza del lote y del tipo de nanotubos que contenga, los precios pueden variar enormemente, por regla general son superiores a los de otros materiales de base carbonosa o no carbonosa. Así mientras que los MWCNTs pueden obtenerse con una pureza alta a precios razonablemente asequibles, los SWCNTs son mucho más caros y suelen contener una mayor proporción de impurezas. Estas diferencias son debidas principalmente a que las condiciones requeridas para la síntesis de nanotubos de pared única son muy específicas y, por lo tanto, se necesita un elevado control de las mismas, el cual es mucho mayor que el necesario para la obtención de los MWCNTs. Aun así, debido al aumento de la producción mundial de nanotubos de carbono y a la aparición de diferentes productores, los precios han sufrido importantes descensos en los últimos años, acercándose cada vez más a los costes que permitan una implantación a mayor escala.

En segundo lugar, otro hándicap a considerar es la heterogeneidad existente tanto dentro de un mismo lote, como entre productos de diferentes fabricantes. De esta forma se tiene que dentro de una misma muestra siempre existe cierta dispersión del tamaño de los nanotubos, con variación de los diámetros y por tanto del número de capas que los forman. Por ejemplo, las muestras reales de SWCNTs contienen una distribución de diámetros y ángulos quirales debido a que, por el momento, no existen técnicas experimentales de síntesis que los produzcan con quiralidad única. Así en función del método de síntesis empleado (en la actualidad los principales son: deposición química desde fase vapor, CVD; su variantes catalizadas por metales, CCVD<sup>10-18</sup> y la obtención a partir de la descomposición de monóxido de carbono a altas presiones, HiPco<sup>19-23</sup>)<sup>8</sup> y de las condiciones concretas de producción, los diferentes lotes pueden contener CNTs con una mayor o menor variación de tamaños, número de defectos estructurales y cantidad de impurezas. Este hecho es el principal responsable de la variabilidad en las propiedades de estos materiales y consecuentemente de la frecuente dificultad para reproducir los resultados obtenidos en la investigación sobre CNTs a nivel mundial, limitando su uso en aplicaciones electrónicas.

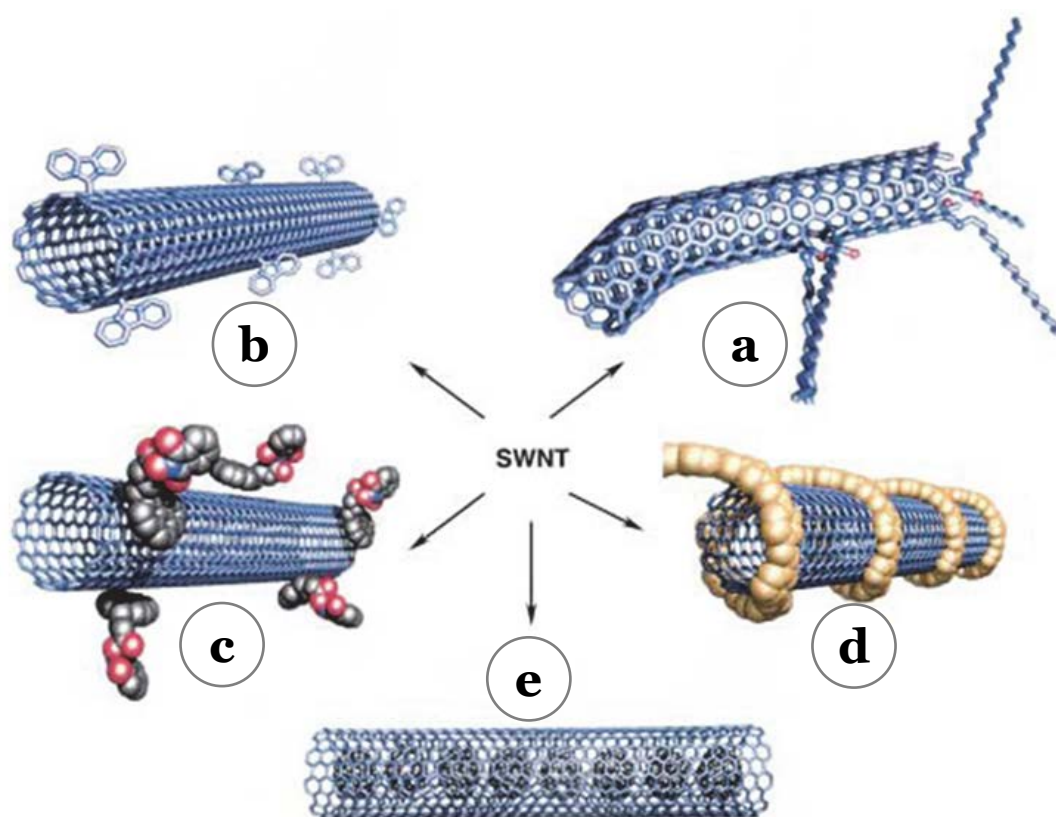
Otra limitación a tener en cuenta está relacionada con la presencia de impurezas en las muestras (carbón amorfo y/o restos metálicos de las partículas catalíticas utilizadas

en su síntesis) que, en ocasiones, hacen que sea necesaria la aplicación de diferentes métodos de purificación, que pueden llegar a ser complejos y costosos, con mucha pérdida de material en el proceso.

Por último hay que hacer mención al hecho de que los nanotubos de carbono presentan una alta hidrofobicidad e inercia química, por lo que para hacerlos aptos para muchas de las aplicaciones anteriormente mencionadas se requiere una modificación química de los mismos. Este hecho ha acelerado el desarrollo de numerosos métodos de funcionalización de CNTs para introducir en su estructura multitud de funciones químicas de diferente tipo que puedan ampliar el espectro de aplicaciones de estos materiales.

## 2. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO.

En los últimos años ha ido confeccionándose toda una colección de diferentes enfoques y metodologías tendentes a la funcionalización de los nanotubos de carbono, con implicación dentro de los campos de la química molecular y supramolecular. Estas aproximaciones incluyen la funcionalización de CNTs aprovechando sus defectos estructurales, funcionalización covalente de las paredes de los nanotubos, funcionalización exohédrica no covalente, por ejemplo la formación de aductos supramoleculares con surfactantes o polímeros, y funcionalización endohédrica (**Fig. 1.4**):<sup>24</sup>



**Figura 1.4.** Posibilidades para la funcionalización de CNTs: **(a)** funcionalización en defectos, **(b)** funcionalización covalente de las paredes, **(c)** funcionalización exohédrica no covalente con surfactantes, **(d)** funcionalización no covalente con polímeros, y **(e)** funcionalización endohédrica con C<sub>60</sub>.<sup>24</sup>

Dejando de lado la funcionalización del interior de los nanotubos (funcionalización endohédrica), los métodos de funcionalización de CNTs pueden dividirse a grosso modo en dos grandes grupos: funcionalización covalente y no covalente. La primera lleva consigo la formación de nuevos enlaces covalentes entre los átomos de carbono de los nanotubos y otros átomos bien individuales o pertenecientes a moléculas. La segunda se puede llevar a cabo mediante adsorción de diversas especies la cual en algunos casos se produce mediante interacciones relativamente intensas de tipo  $\pi$ - $\pi$ .

## 2.1. Funcionalización no covalente

Esta aproximación genera nanotubos funcionalizados sin modificaciones importantes de la estructura original de los mismos, aunque, por otro lado, el conjunto presenta una menor estabilidad que en el caso en que las funciones se encuentran ancladas de manera covalente. Los tipos de interacción débil que se generan entre las moléculas y los CNTs suelen ser interacciones mediante fuerzas de van der Waals y/o apilamiento por interacción de nubes de electrones  $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  stacking) entre anillos aromáticos de las moléculas y las paredes gráficas externas de los nanotubos.

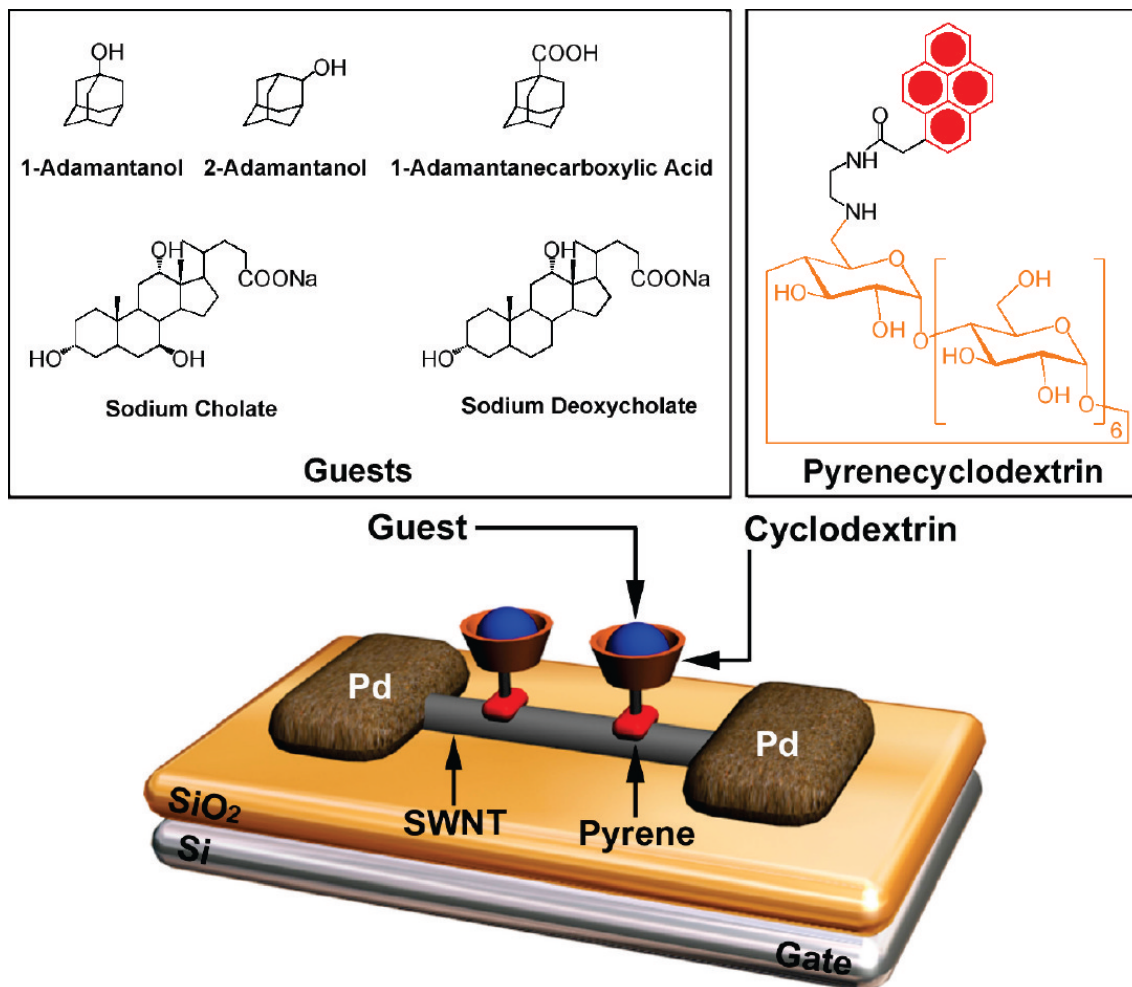
Fundamentalmente se utilizan tres tipos de moléculas para la funcionalización no covalente de los nanotubos de carbono: moléculas aromáticas de tamaño pequeño, bio-macromoléculas y polímeros.

En el primer caso destacan moléculas tales como el pireno, la porfirina y sus derivados. Por ejemplo, las moléculas de N-succinimidil-1-pirenobutanoato ancladas sobre la superficie de SWCNTs son altamente resistentes a la desorción en disolución acuosa, un hecho que permite una posterior funcionalización de los nanotubos mediante ataque nucleofílico por parte de grupos amino de algunas proteínas a los grupos succinimidil éster. Esto ha permitido la inmovilización de muchas biomoléculas sobre las paredes de SWCNTs con prometedoras aplicaciones en el desarrollo de biosensores. Además ya se han fabricado dispositivos FET con SWCNTs decorados con pirenociclodextrinas (**Fig. 1.5**), los cuales pueden servir como sensores químicos para la detección selectiva de moléculas orgánicas no fluorescentes, basándose en el reconocimiento de las mismas por parte de las ciclodextrinas.<sup>25</sup> Asimismo se ha estudiado el ensamblaje supramolecular de un derivado aniónico de la porfirina, la safirina, con los nanotubos, los cuales experimentan una transferencia electrónica intramolecular cuando el conjunto es sometido a fotoexcitación, lo cual sugiere que los SWCNTs enlazados con safirina pueden actuar como antenas para la captación de luz.<sup>26</sup>

En el caso de la funcionalización no covalente con bio-macromoléculas se han empleado desde sacáridos y polisacáridos hasta proteínas, enzimas y DNA. Así se ha visto que los híbridos de SWCNTs recubiertos con polisacáridos suelen presentar biocompatibilidad, lo cual los hace potencialmente aplicables en multitud de áreas de la biomedicina.<sup>27,28</sup> Análogamente se ha demostrado que el DNA es un muy buen agente solubilizante de nanotubos. Así los híbridos SWCNT/DNA se dispersan individualmente gracias a que la superficie curva de los SWCNTs es envuelta por la hélice de DNA generando disoluciones acuosas muy estables bajo ciertas

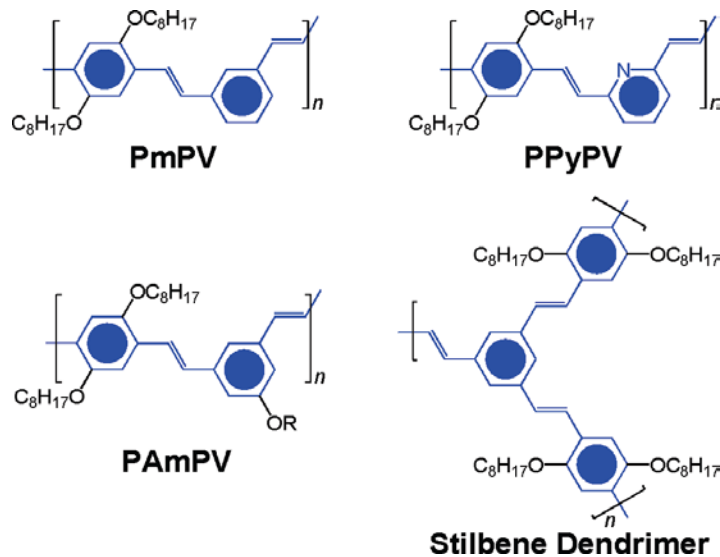


circunstancias. Estas disoluciones acuosas pueden usarse para una gran variedad de propósitos en el contexto de las aplicaciones bioquímicas y foto- electroquímicas.<sup>26</sup>



**Figura 1.5.** Representación esquemática de un dispositivo FET con un nanotubo decorado con pirenociclodextrinas mostrando cómo interactúan las ciclodextrinas con las moléculas huésped.<sup>25</sup>

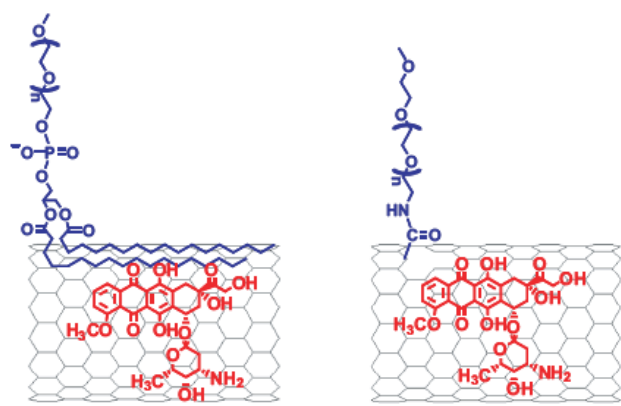
En el último caso, esto es, la funcionalización no covalente de nanotubos con polímeros, y especialmente, polímeros conjugados, se ha visto que éstos envuelven de manera muy efectiva a los SWCNTs como resultado de la formación de interacciones  $\pi$ - $\pi$  y de interacciones de Van der Waals entre dichos polímeros y las superficies de los nanotubos. Por ejemplo, aprovechando el comportamiento como material fotónico con propiedades fotofísicas distintivas del poli(m-fenilenvinilen)-co-(2,5-dioctoxi-p-fenilenvinileno), PmPV (**Fig. 1.6**), se han preparado materiales compuestos de tipo PmPV/MWCNT que presentan una conductividad ocho órdenes de magnitud superior a la del polímero PmPv.<sup>25</sup> Además, investigaciones computacionales recientes apuntan a que los dendrímeros basados en estilbeno (**Fig. 1.6**), los cuales pueden considerarse



**Figura 1.6.** Fórmulas estructurales del PmPV, PAmPV y del dendrímero basado en estilbeno empleados en la preparación de híbridos con SWCNTs.<sup>25</sup>

como análogos hiperramificados del PmPV, se enrollan de manera muy selectiva sobre SWCNTs-(10,10), hecho que sugiere que estos polímeros hiperramificados pueden ser una herramienta muy eficiente para la disgregación de los haces (o agregados) que suelen formar los SWCNTs. En el campo de la liberación controlada de fármacos, se han llevado a cabo ensamblajes supramoleculares de moléculas sobre SWCNTs prefuncionalizados covalente o no covalentemente con surfactantes o mediante oxidación por tratamiento ácido. Por ejemplo, SWCNTs funcionalizados con polietilenglicol (PEG) mediante esos procedimientos permiten el apilamiento  $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  stacking) de moléculas aromáticas. Este es el caso de un fármaco utilizado en quimioterapia contra el cáncer (doxorrubicina) el cual se consigue fijar en cantidades muy elevadas, de hasta aproximadamente el 400 % con respecto al peso de nanotubo (**Fig. 1.7**). Pues bien, se ha puesto de manifiesto que el enlace de las moléculas de doxorrubicina a los nanotubos, así como su liberación, dependen del diámetro de los mismos y pueden controlarse mediante la variación del pH.<sup>29</sup> Estos resultados han

**Figura 1.7.** Representación esquemática del apilamiento  $\pi$  de la molécula de doxorrubicina sobre un CNT prefuncionalizado no covalentemente con fosfolípidos (PL)-PEG (izquierda) y covalentemente por PEGilación de un grupo -COOH de la pared (derecha).<sup>29</sup>



abierto nuevas oportunidades en el uso de los nanotubos en nuevos campos que abarcan desde la liberación de fármacos hasta la formación de imágenes y sensores de utilidad en bioquímica y medicina.

## 2.2. Funcionalización covalente

La modificación químico-superficial mediante la formación de enlaces covalentes entre los átomos de carbono de los nanotubos y otras especies atómicas o moleculares ha sido, sin lugar a dudas, el enfoque que se ha desarrollado en mayor grado durante los últimos años. Este hecho se debe principalmente a que, a pesar de que la funcionalización no covalente mantiene prácticamente intacta la estructura original de los CNTs, esta metodología se encuentra limitada a la fijación de moléculas que puedan establecer interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking y/o de fuerzas de Van der Waals con las paredes del nanotubo. En cambio, la funcionalización covalente permite ampliar enormemente la diversidad de las funciones a anclar sobre los CNTs y, además, permite crear materiales funcionalizados con mayor estabilidad que la que presentan los preparados mediante métodos de funcionalización no covalente.

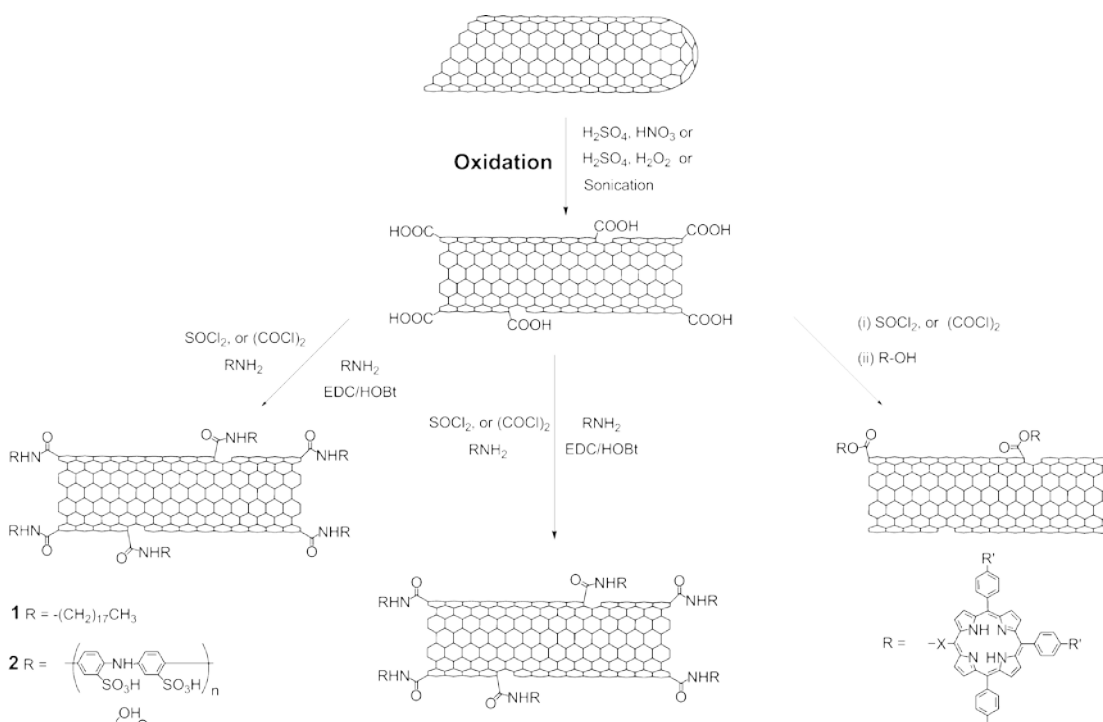
La gran cantidad de trabajos sobre funcionalización covalente de nanotubos de carbono realizados hasta la fecha hace difícil realizar una clasificación sistemática que los englobe a todos. Uno de los criterios de clasificación más empleados se basa en dividir los métodos de funcionalización covalente usando como base el lugar de anclaje de los grupos funcionales sobre el nanotubo. De este modo, se describen dos grandes grupos de métodos: los que conducen a la fijación de las funciones sobre los defectos y bordes de las paredes de los CNTs y los que generan grupos funcionales anclados sobre las paredes gráficas de los mismos (sidewall functionalization).

Además de dicho criterio, también es usual clasificar los métodos de funcionalización covalente en base al tipo de tratamiento empleado así como en función de la naturaleza del grupo a fijar sobre los CNTs. Asimismo, dentro de las diferentes metodologías utilizadas para la modificación covalente de los nanotubos, las rutas sintéticas que llevan consigo varias etapas son muy frecuentes. Estas consisten en una funcionalización primaria de los CNTs con objeto de hacerlos más reactivos para, en un posterior tratamiento de funcionalización secundaria, introducir otros grupos funcionales, siendo estos generalmente moléculas de estructura más compleja que la de los grupos fijados inicialmente. Precisamente esta es una de las estrategias que se ha seguido en el presente trabajo para la obtención de nanotubos funcionalizados con poliaminas tipo dendrímero (hiperramificadas). Entre los diversos

procedimientos de funcionalización covalente en dos etapas consecutivas caben mencionar, entre otros muchos, como los más frecuentes los siguientes:

- I. Oxidación + Esterificación/Amidación
- II. Fluoración + Sustitución nucleofílica
- III. Cicloadición de zwitterión + Sustitución nucleofílica
- IV. Cicloadición 1,3-dipolar + Formación de enlace peptídico

De los procedimientos anteriores, la ruta sintética que ha sido más explotada es la primera, cuya etapa inicial consiste en la oxidación de los nanotubos, tradicionalmente mediante tratamientos con diversos reactivos como ácido nítrico y/o sulfúrico, entre otros, y aplicación de ultrasonidos o altas temperaturas. Así se generan principalmente grupos carboxilo en defectos y bordes de pared, a los cuales pueden acoplarse diferentes moléculas mediante formación de grupos éster o amido en una posterior funcionalización secundaria (**Fig. 1.8**).<sup>30</sup> En algunas ocasiones, puede añadirse una

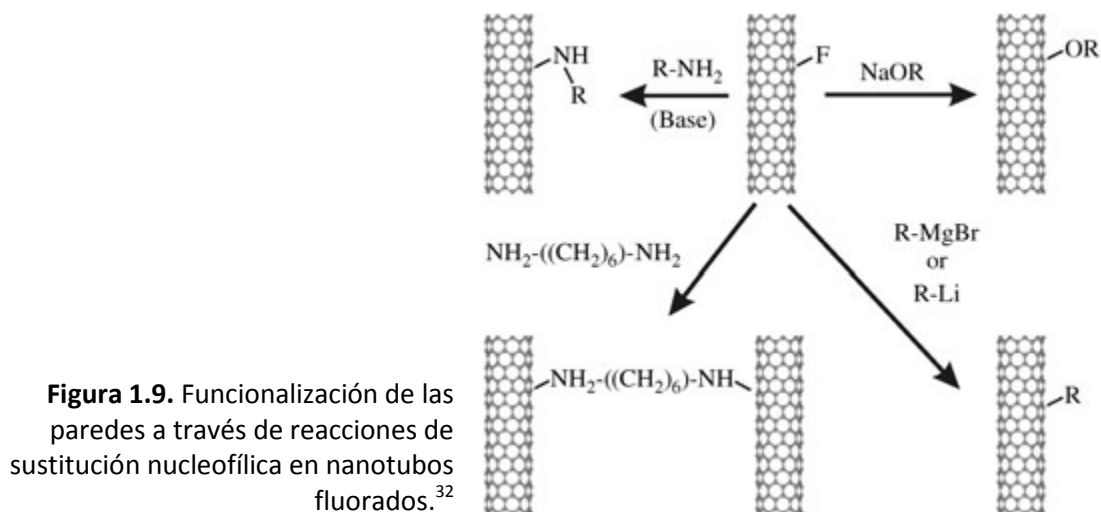


**Figura 1.8.** Funcionalización covalente de CNTs seguida de reacciones de esterificación y amidación de los grupos carboxilos.<sup>30</sup>

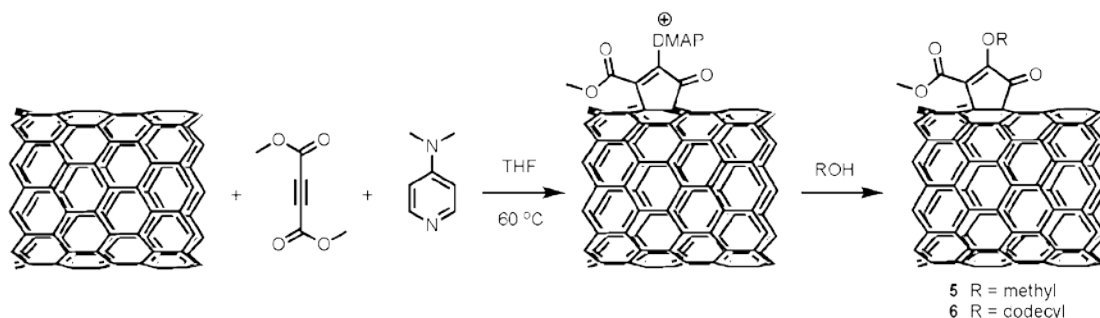
tercera etapa de funcionalización para fijar otras funciones. Este es el caso de derivados del pirilio, o moléculas bio-inspiradas como los mononucleótidos de flavina.<sup>31</sup>

Respecto al segundo procedimiento, hay trabajos en los que reactivos de carácter nucleofílico, tales como alcoholes, aminas, reactivos de Grignard y compuestos de

alquil-litio se han fijado con éxito sobre nanotubos prefuncionalizados con átomos de flúor (**Fig. 1.9**).<sup>32</sup>



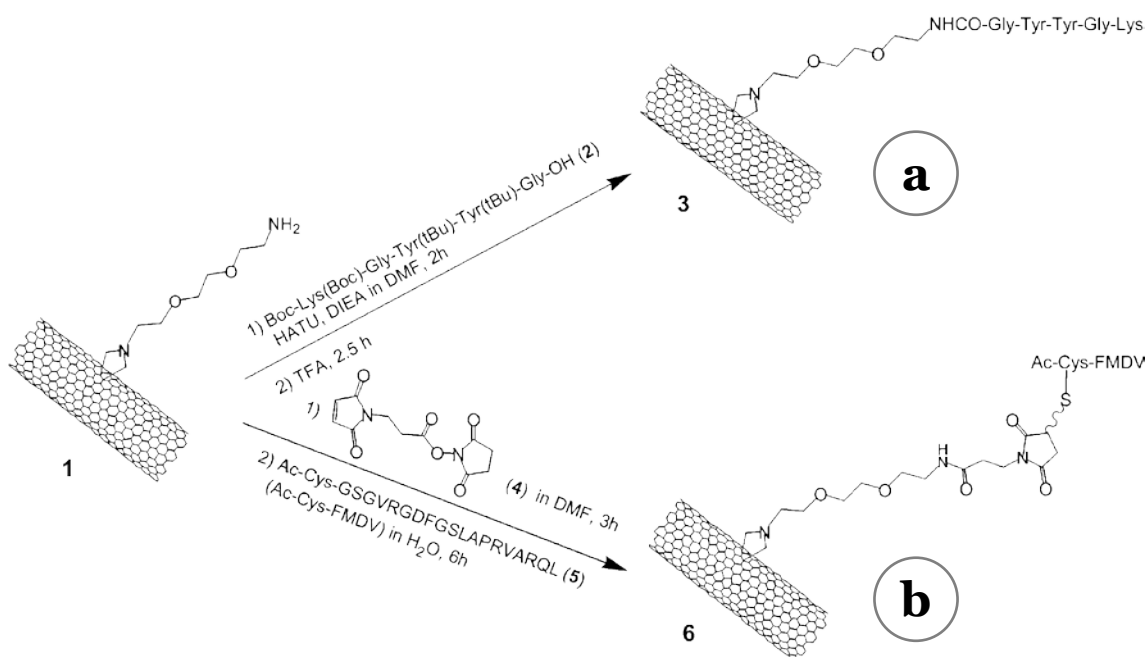
En la etapa de funcionalización primaria de los dos últimos procedimientos, se hace uso de las denominadas reacciones de cicloadición. Este tipo de reacciones, las cuales generalmente se dan a través de la redistribución de electrones entre dos sistemas insaturados para formar un producto cíclico, son de las más importantes dentro de la síntesis en la química moderna.<sup>33</sup> Así el procedimiento (III) consiste esencialmente en un primer paso en el que se forma un anillo de cinco miembros cargado positivamente como resultado del ataque por parte de especies altamente nucleófilas, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), sobre la pared de los CNTs en presencia del electrófilo dimetilacetilendicarboxilato (DMAD). Finalmente, en la funcionalización secundaria la DMAP es sustituida por otros nucleófilos, tales como metanol y 1-dodecanol, para obtener los grupos funcionales con los fragmentos alquílicos deseados (**Fig. 1.10**).<sup>31</sup>



**Figura 1.10.** Funcionalización en dos etapas de SWCNTs mediante reacción de cicloadición con formación de zwitterión seguida de sustitución nucleofílica.<sup>31</sup>

Por último, la etapa de funcionalización primaria del procedimiento (IV) consiste en el tipo más extendido de reacción de cicloadición sobre nanotubos de carbono: la cicloadición 1,3-dipolar de iluro de azometino. Esta reacción se basa en la adición de

un iluro de azometino, que cuenta con un sistema  $\pi$  con un total de seis electrones, a la pared de los CNTs. En el primer trabajo en el que se describió esta reacción, Prato *et al.* obtuvieron CNTs funcionalizados y solubilizados mediante la generación in situ de iluros de azometino por condensación térmica de aldehídos y  $\alpha$ -aminoácidos a 130 °C durante cinco días. Así, obtuvieron dispersiones estables de SWCNTs y MWCNTs en agua a través del anclaje sobre los mismos de moléculas de glicina.<sup>34</sup> Pues bien, posteriormente, partiendo de nanotubos funcionalizados previamente mediante cicloadición 1,3-dipolar con cadenas de trietilenglicol terminadas en grupos amino (**Fig. 1.11, 1**), se han obtenido híbridos de tipo péptido/SWCNT (**Fig. 1.11, 3 y 6**) por formación de enlaces peptídicos:



**Figura 1.11.** Síntesis de híbridos péptido/CNT via **(a)** condensación de fragmentos peptídicos y **(b)** ligadura quimioselectiva.<sup>31</sup>

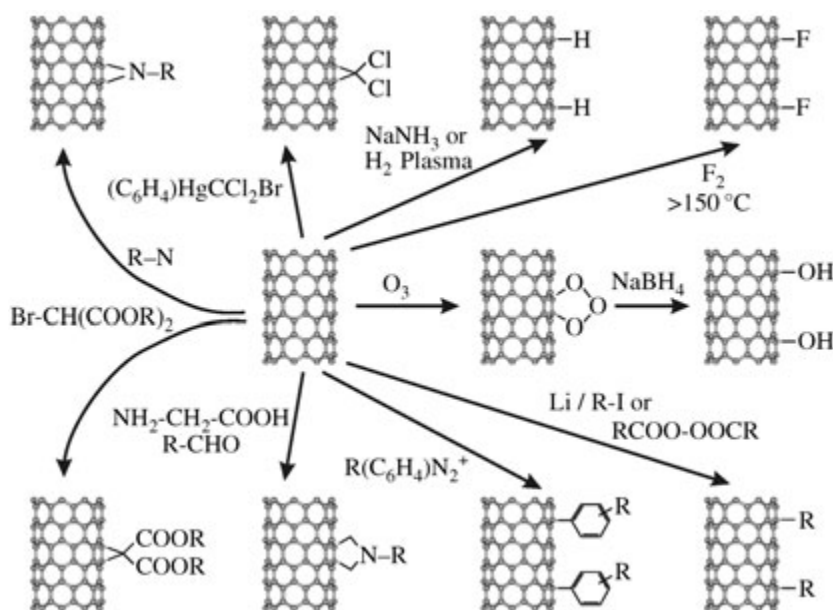
Además, se ha demostrado que estos nanotubos modificados con péptidos presentan una capacidad de acumulación en células mamarias a niveles por encima de 10  $\mu$ M sin citotoxicidad apreciable, dejando entrever este hecho las potenciales aplicaciones de estos materiales híbridos en su uso como vehículos para la liberación controlada de fármacos.<sup>31</sup>

### 2.2.1. Métodos de funcionalización covalente

En función de la naturaleza de los tratamientos de funcionalización covalente de los nanotubos cabe hacer mención a los métodos basados en reacciones activadas térmicamente, los métodos electroquímicos, los fotoquímicos y, los más novedosos, de

aplicación de plasmas (que serán descritos con posterioridad en un apartado específico).

Los métodos de activación térmica generalmente consisten en reacciones llevadas a cabo a altas temperaturas que transcurren por vía “húmeda” si bien con cierta frecuencia son de tipo gas-sólido. De esta forma, los ejemplos comentados anteriormente de generación de grupos carboxilo sobre los defectos de CNTs por oxidación de los mismos con mezcla de ácidos, así como las reacciones de cicloadición, estarían incluidas en esta categoría. Por ejemplo, para llevar a cabo reacciones de adición que fijen directamente funciones sobre las zonas gráficas ordenadas de las paredes de los CNTs (**Fig. 1.12**) es necesario el aumento de la temperatura o la aplicación de ultrasonidos. Así se generan especies reactivas (átomos, radicales, carbenos, o nitrenos) que tenderán a anclarse en mayor medida sobre los SWCNTs que sobre los MWCNTs debido a la mayor curvatura y por lo tanto, reactividad, de las paredes de los primeros respecto a las de los segundos.<sup>32</sup> Un factor importante a tener en cuenta es el hecho de que a medida que las condiciones de reacción se hacen más severas, mayor es la modificación de la estructura original de los nanotubos y por ende, la de sus propiedades originales. Este hecho ha propiciado la búsqueda de

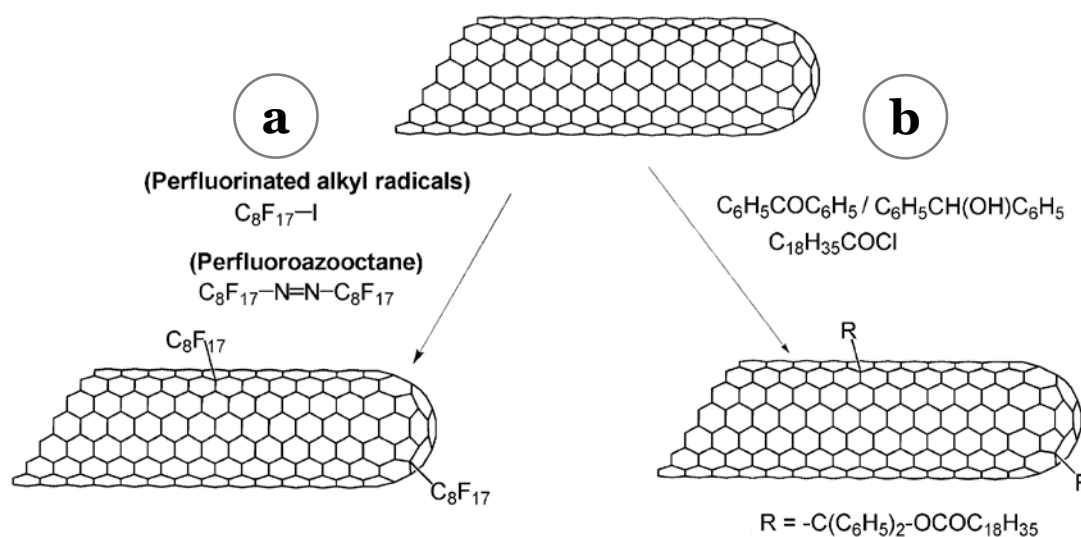


**Figura 1.12.** Vista general de posibles reacciones de adición para la funcionalización de las paredes de los nanotubos.<sup>32</sup>

estrategias de funcionalización menos “agresivas”, pero igualmente efectivas. Así por ejemplo, para la oxidación de CNTs se han explorado vías alternativas a los tratamientos ácidos, tales como el uso del ozono ( $O_3$ ) en fase gas o en disolución básica y de plasmas de oxígeno ( $O_2$ ).<sup>35</sup>

Dentro de los métodos fotoquímicos, se han llevado a cabo reacciones de adición de radicales libres para la funcionalización de las paredes de los CNTs. Además de por

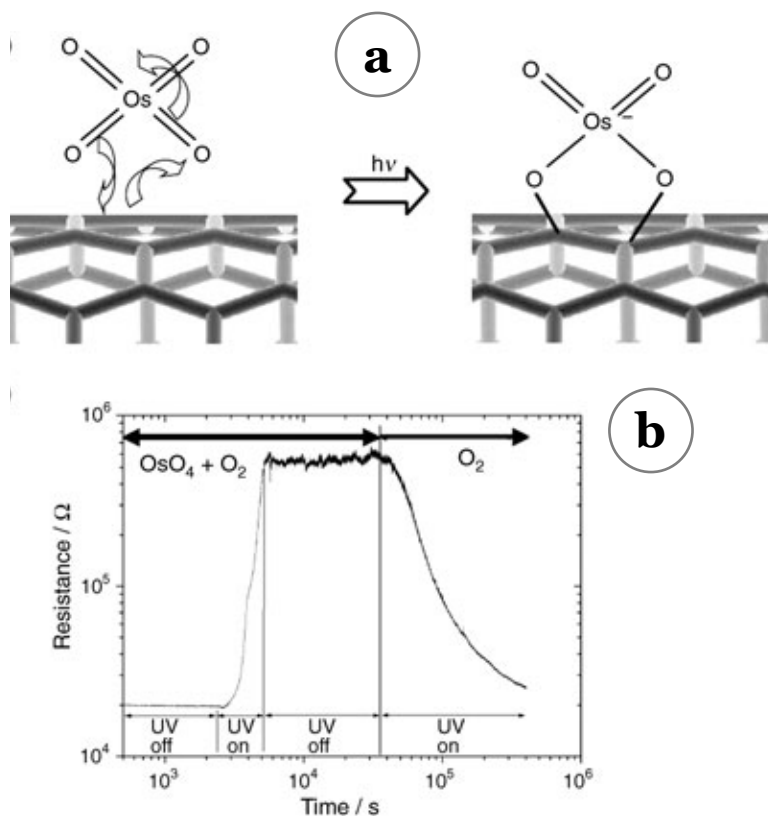
activación térmica y electrólisis, los radicales puede generarse fotoquímicamente en reacciones de oxidación-reducción. De esta forma, se han adicionado grupos perfluorooctilos a la superficie de nanotubos produciendo radicales mediante fotólisis de yoduro de heptadecafluorooctilo o de perfluoroazooctano (**Fig. 1.13 a**). En la misma línea, se ha llevado a cabo la funcionalización covalente de nanotubos con cetonas aromáticas fotorreducidas por alcoholes (**Fig. 1.13 b**):<sup>36-38</sup>



**Figura 1.13.** Funcionalización fotoquímica de SWCNTs mediante reacciones de adición de radicales.<sup>30</sup>

Aun así la única modificación fotoquímica “real” de nanotubos de carbono descrita hasta la fecha es la denominada osmilación, ya que en las reacciones descritas anteriormente, y en otras similares, la fotoactivación solamente interviene en la formación inicial de los radicales a partir de los correspondientes precursores. En un principio, se observó que los SWCNTs expuestos a tetróxido de osmio ( $OsO_4$ ) e irradiados con luz ultravioleta (UV) experimentaban un acentuado aumento en su resistencia eléctrica (**Fig. 1.14 b**). Este cambio se ha atribuido a una cicloadición fotoinducida del  $OsO_4$  a los enlaces dobles parciales C-C de las paredes de los nanotubos (**Fig. 1.14 a**), la cual provocaría la disminución de la densidad de electrones  $\pi$  de los CNTs.<sup>39,40</sup>

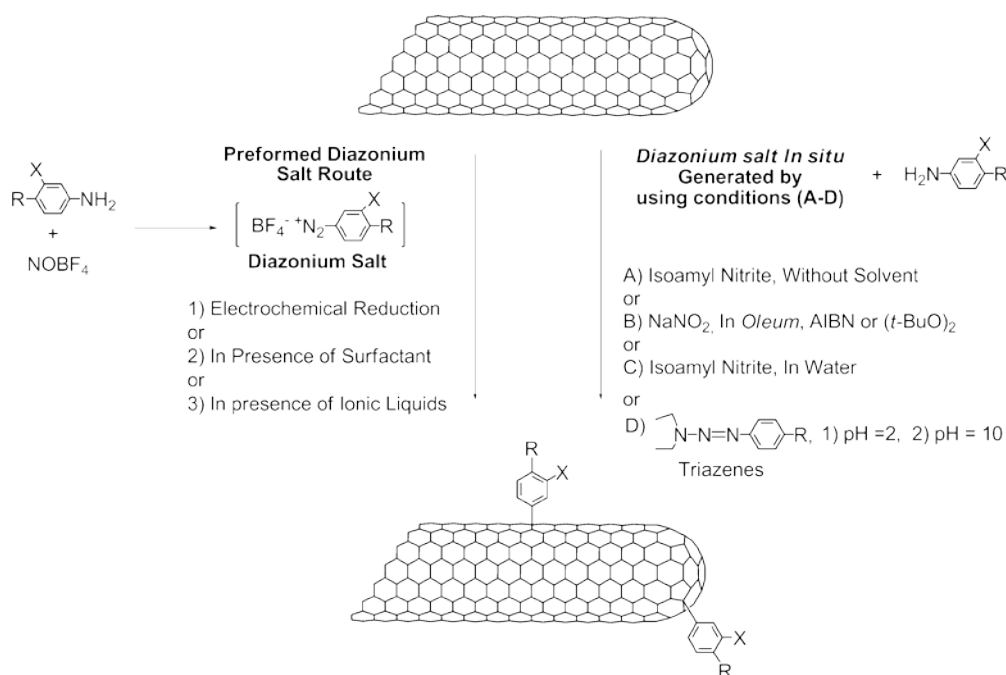




**Figura 1.14.** (a) Esquema de reacción para la osmilación de la pared de un CNT mediante el uso de luz UV y (b) cambio en la resistencia eléctrica de un SWCNT metálico individual provocado por exposición a  $\text{OsO}_4$  y  $\text{O}_2$  bajo irradiación con luz UV.<sup>39</sup>

Otro tipo de reacciones empleadas para la funcionalización de CNTs son las de tipo electroquímico. Éstas constituyen una elegante herramienta para la modificación selectiva y controlada de los nanotubos. De manera general, esta metodología se basa en la aplicación a un electrodo de CNTs de un potencial constante (variante potencioestática) o bien, de una corriente constante (variante galvanoestática). El electrodo debe estar sumergido en una disolución que contenga un reactivo apropiado para que se produzcan especies muy reactivas (radicales) por transferencia de electrones entre el mismo y los CNTs. De este modo, residuos de tipo fenilo se han fijado covalentemente sobre nanotubos a través del acoplamiento de sales aromáticas de diazonio por vía electroquímica.<sup>41</sup> Posteriormente, se han desarrollado otras vías alternativas para llevar a cabo esta reacción (**Fig. 1.15**).<sup>30</sup>

Por último, mediante deposición electroquímica se han recubierto con óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) CNTs alineados verticalmente. Con ello se ha estudiado el posible uso de nanotubos alineados verticalmente recubiertos y no recubiertos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  como cátodo y ánodo, respectivamente, debido a que, por sus propiedades únicas (alta área superficial expuesta, conductividad eléctrica, estructura porosa regular, accesibilidad de los electrolitos, transporte de carga, etc.) son candidatos para reemplazar a los electrodos tradicionales.<sup>42</sup>



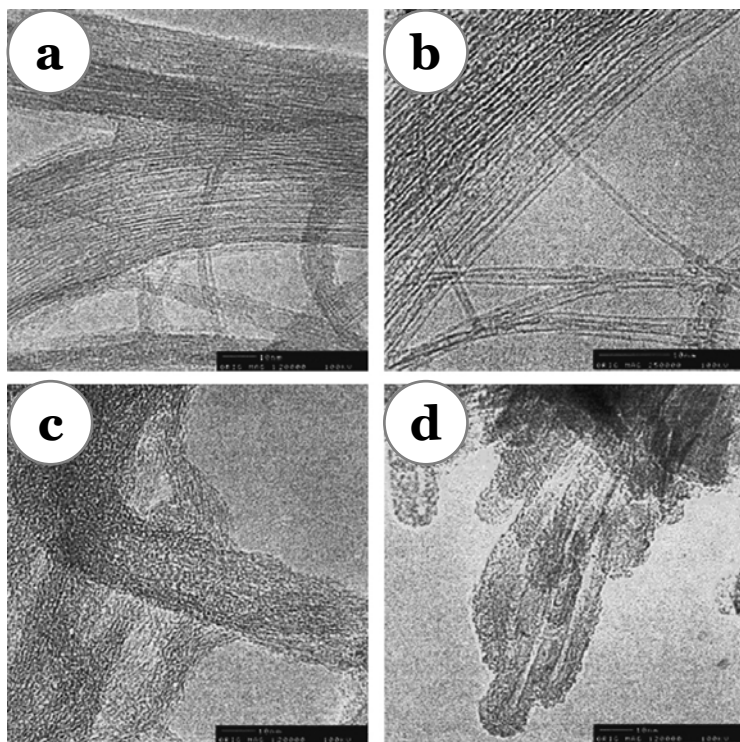
**Figura 1.15.** Funcionalización de SWCNTs mediante reacciones (electroquímicas y no electroquímicas) de acoplamiento de sales de diazonio.<sup>30</sup>

### 2.2.2. Halogenación

Como se ha apuntado anteriormente, la introducción de grupos halogenados anclados mediante enlace covalente a los átomos de carbono de la superficie de los nanotubos puede emplearse con el fin de activar a los CNTs para posteriores reacciones de sustitución nucleofílica y, de esta forma, obtener nanotubos de carbono altamente funcionalizados con moléculas complejas de diversa naturaleza. Así la fluoración de SWCNTs produce un drástico aumento de la reactividad de sus paredes gráficas haciendo posible subsiguientes modificaciones.<sup>30,32,43</sup> No obstante, la fijación de halógenos sobre los CNTs es un campo mucho menos estudiado y explotado que la oxidación de los mismos. Además, en la investigación sobre los tratamientos de halogenación, la mayoría de los trabajos se han centrado en la fijación de flúor, lo cual se debe principalmente a la dificultad de introducir átomos de cloro, bromo y yodo en altas concentraciones sobre los nanotubos, por la menor reactividad de éstos.

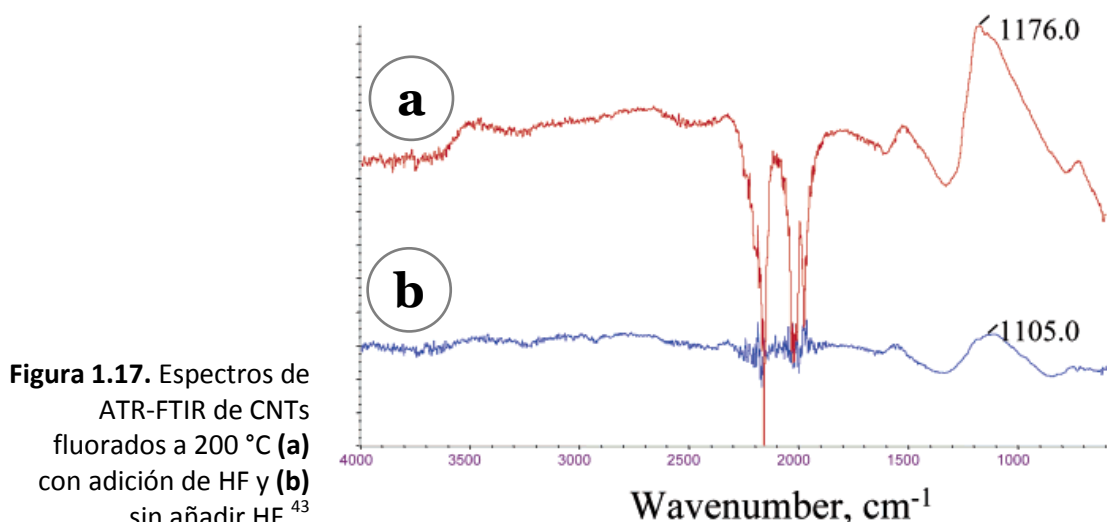
Aprovechando la extrema reactividad y poder oxidante del flúor molecular,  $\text{F}_2$ , y la enorme electronegatividad del flúor atómico, que conducen a la formación de enlaces muy fuertes entre el flúor y la mayoría de los restantes elementos de la tabla periódica, se han empleado diferentes estrategias para la modificación de las superficies de diferentes materiales utilizando tanto el flúor molecular como derivados de flúor, así como plasmas de compuestos fluorados.<sup>44</sup> Para la fluoración directa de nanotubos de carbono con flúor molecular son necesarias altas temperaturas y largos tiempos de reacción, lo cual produce cambios en las estructuras originales de los CNTs.

Así, se ha demostrado que cuando se someten SWCNTs a tratamientos de fluoración a 500 °C, la mayoría de los nanotubos quedan destruidos mientras que aparecen estructuras con zonas gráficas similares a MWCNTs (**Fig. 1.16**).<sup>44</sup>



**Figura 1.16.** (a) Imagen TEM de SWCNTs sin tratar (b) TEM de SWCNTs tras haber sido fluorados a 325 °C (c) TEM de SWCNTs tras haber sido fluorados a 500 °C y (d) TEM de SWCNTs fluorados a 500 °C mostrando la formación de MWCNTs.<sup>44</sup>

Por esta razón, se han realizado múltiples estudios con el fin de establecer las condiciones óptimas de fluoración (temperaturas de reacción, tiempos de reacción, adición de HF como catalizador) para alcanzar la estequiometría de saturación (cercana a la proporción  $C_2F$ ) sin destruir el material. Por ejemplo, la adición de HF permite bajar de manera notable las temperaturas de reacción sin menoscabo del grado de fluoración obtenido. Además, el otro efecto observable del HF es el del aumento de la cantidad de enlaces C-F covalentes, y por tanto más fuertes, frente a los de carácter semi-iónico.<sup>43</sup> Este hecho se deduce a partir del aumento de intensidad en la zona de las frecuencias de stretching del enlace C-F en los espectros de IR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), entre 1100 y 1200  $cm^{-1}$  aprox., realizados sobre SWCNTs fluorados en presencia de HF (**Fig. 1.17 a**) y en ausencia del mismo (**Fig. 1.17 b**).<sup>43</sup>

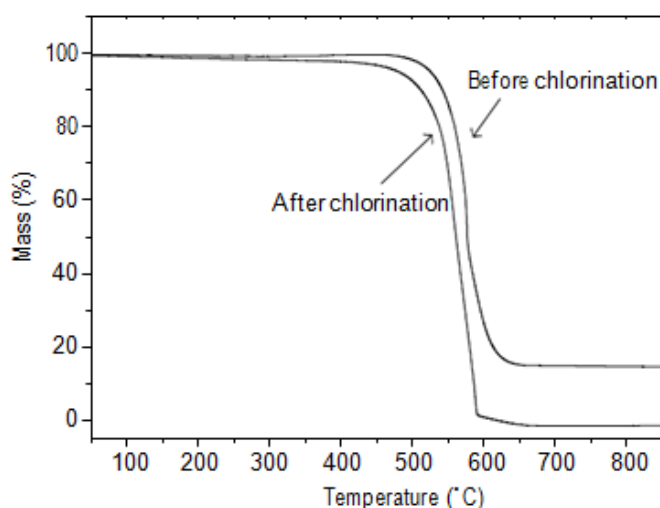


**Figura 1.17.** Espectros de ATR-FTIR de CNTs fluorados a 200 °C **(a)** con adición de HF y **(b)** sin añadir HF.<sup>43</sup>

Aparte del aumento de la reactividad de los nanotubos de carbono por medio del anclaje covalente de flúor, la fluoración tiene interés por sí misma debido a las posibilidades que abre para la modificación de las propiedades originales de los CNTs. En este sentido, mientras que los SWCNTs sin funcionalizar no se disuelven en alcohol, se ha comprobado que los nanotubos fluorados se disuelven bien en alcoholes mediante cortos períodos de ultrasonidos formando suspensiones metaestables entre varios días y una semana aproximadamente.<sup>45</sup> Asimismo son capaces de formar suspensiones metaestables en N,N-dimetilformamida (DMF) y tetrahidrofurano (THF).<sup>43</sup> Por otro lado, la funcionalización con átomos de flúor de los nanotubos de carbono modifica las propiedades electroquímicas de los mismos. Así, en la actualidad se está estudiando la aplicabilidad de estos materiales en su uso como cátodos en las baterías de litio. En este campo se ha puesto de manifiesto que los SWCNTs fluorados a temperaturas bajas exhiben un potencial de descarga ( $\approx 3$  V) mayor que los fluorados a temperaturas más altas ( $\approx 2.4$  V) debido probablemente a la diferente naturaleza de los enlaces C-F presentes en dichos materiales. Asimismo, los nanotubos fluorados presentan una mayor caída del potencial de descarga que los grafitos fluorados, lo cual se explica por la dependencia de la energía de los enlaces C-F con la extensión de la funcionalización de la pared de los nanotubos, ya que los enlaces C-F son más fuertes cuando los contenidos en flúor son bajos.<sup>45</sup> En la misma línea, se ha puesto de manifiesto que en MWCNTs fluorados mediante tratamientos con plasmas de tetrafluoruro de carbono,  $\text{CF}_4$ , las propiedades de emisión de campo de los mismos se alteran en función de los parámetros del tratamiento de plasma empleado, observándose modificaciones de la densidad electrónica de los estados cercanos al nivel de Fermi, esto es, de la banda de valencia de los espectros obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS. Este hecho hace pensar que la fluoración puede usarse para modular la emisión de electrones de estos materiales.<sup>46</sup> Respecto a las propiedades superficiales y de adherencia, se ha demostrado, por

ejemplo, que la inclusión de MWCNTs fluorados en matrices de poli(dimetilsiloxano), PDMS, resulta más efectiva que si estos no han sido modificados, de cara a la mejora de las propiedades antiincrustantes (fouling-release) de los recubrimientos de barcos frente al fouling marino.<sup>47</sup> De esta forma, la modificación de estas y otras propiedades de los nanotubos mediante la fluoración covalente de los mismos, abre las puertas al uso de estos materiales en nuevas aplicaciones, tales como materiales nanocompuestos (nanocomposites), lubricantes sólidos, aplicaciones en ingeniería y biomedicina, y electrónica molecular.<sup>44</sup>

Aunque en menor número que la fluoración, se han desarrollado asimismo estrategias para la cloración, bromación y yodación covalentes de los nanotubos de carbono. Hasta el presente la funcionalización con átomos de cloro de los CNTs se ha llevado a cabo partiendo de diferentes precursores, tales como cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ), cloroformo ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ), tetracloroetileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) dentro de los precursores líquidos; y por otro lado, diclorocarbano ( $\text{CCl}_2$ ) y cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ), sólido y gaseoso, respectivamente.<sup>48</sup> La mayoría de las estrategias consisten en tratamientos a elevadas temperaturas (métodos de activación térmica). Por ejemplo, con tratamientos de MWCNTs en corriente de cloro durante dos horas a temperaturas de hasta  $450\text{ }^\circ\text{C}$  se han alcanzado grados de funcionalización del 2.2 % en concentración atómica medida mediante XPS. Asimismo, esta estrategia puede servir a la vez para la eliminación de las partículas metálicas presentes en las muestras de nanotubos obtenidos por CVD catalizada (**Fig. 1.18**).<sup>48</sup> En otros trabajos se han obtenido MWCNTs clorados, bromados y yodados alcanzándose concentraciones

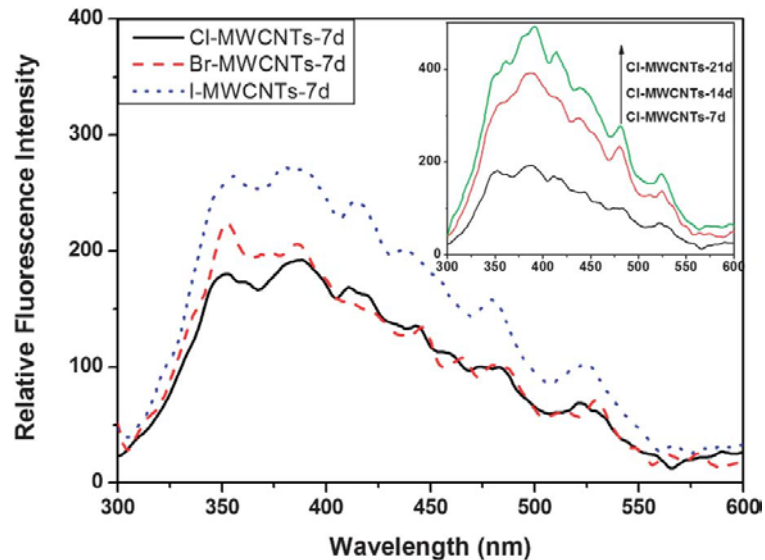


**Figura 1.18.** Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) de MWCNTs obtenidos con catalizadores de hierro/cobalto antes y después de someterse a cloración.<sup>48</sup>

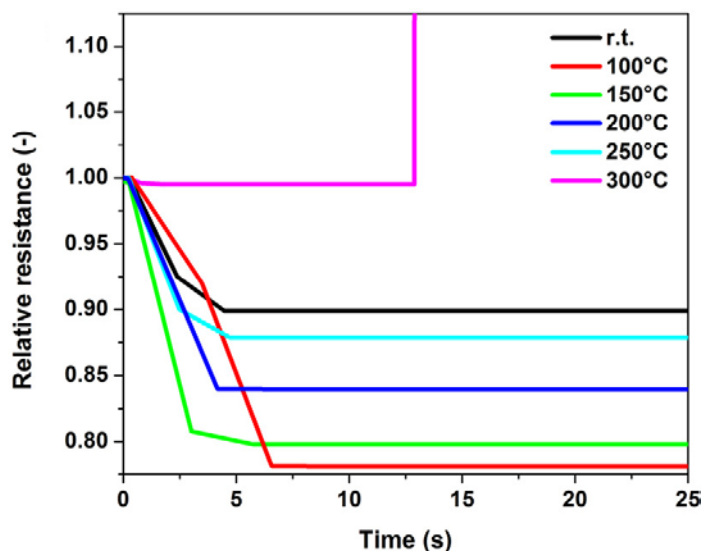
atómicas medidas mediante XPS de hasta 2.9, 0.6 y 0.3 %, de Cl, Br y I, respectivamente. Para ello, se han utilizado como agentes halogenantes  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$ , en condiciones similares a las hidrotermales, es decir, en recipientes sellados a elevada

presión y 200 °C de temperatura. Estos materiales halogenados muestran unas poco usuales propiedades fotoluminiscentes, ya que se observa en sus espectros variaciones significativas de la intensidad de fluorescencia en función tanto del tipo de halógeno introducido como de la cantidad del mismo (**Fig. 1.19**).<sup>49</sup>

**Figura 1.19.** Espectros de fotoluminiscencia de MWCNTs clorados, bromados y yodados a una longitud de onda de excitación de 233 nm. **Recuadro:** Espectros de fotoluminiscencia de MWCNTs con cantidades crecientes de cloro.<sup>49</sup>

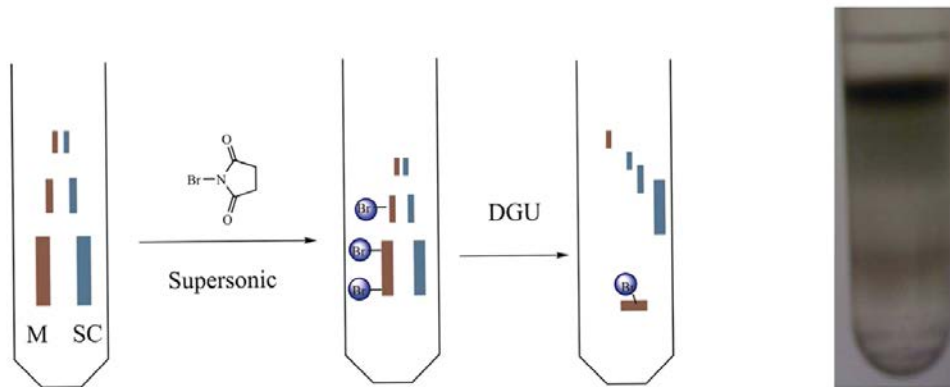


Por otro lado, en películas de CNTs depositadas sobre acetato de celulosa se han llegado a niveles de funcionalización con cloro de hasta el 6.7 % mediante un tratamiento electrotérmico consistente en la aplicación del potencial eléctrico apropiado sobre la lámina de nanotubos para mantenerla a cierta temperatura mientras que es expuesta a atmósfera de cloro. De manera análoga, se han alcanzado valores del 6.0 % para bromo y del 1.5 %, para yodo. Además, se ha observado la disminución de la resistencia eléctrica de estas películas como consecuencia de su halogenación (**Fig. 1.20**).<sup>50</sup> En otros trabajos, se han alcanzado grados de cloración más elevados, del 13.0 %, sobre láminas de MWCNTs mediante la reacción con átomos de cloro generados mediante fotólisis con radiación ultravioleta (UV) de la molécula de  $\text{Cl}_2$ .<sup>51</sup>



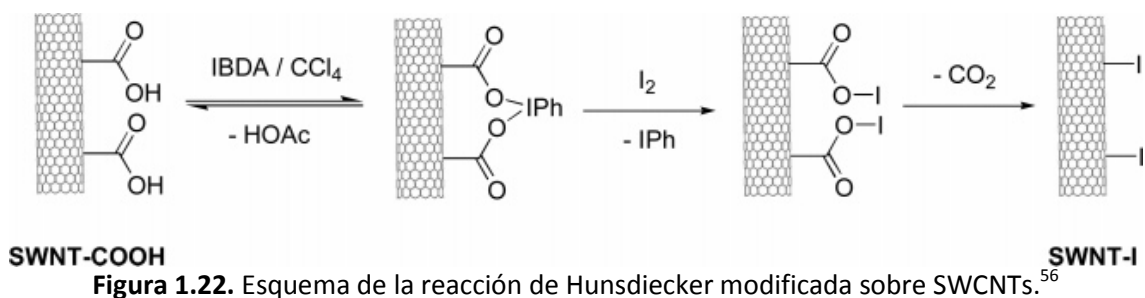
**Figura 1.20.** Cambios en la resistencia eléctrica de las películas de nanotubos de carbono tras su exposición a atmósfera de  $\text{Cl}_2$  a diferentes temperaturas.<sup>50</sup>

Respecto a la bromación, el principal reactivo utilizado ha sido el bromo molecular, tanto en fase vapor como en disolución acuosa. De este modo, en reacciones asistidas por microondas con  $\text{Br}_2$  en agua y catalizadas por ácidos de Lewis tipo tribromuro de hierro ( $\text{FeBr}_3$ ) se han obtenido grados de bromación comprendidos entre el 5 y el 8 % en peso sobre nanotubos de pared doble (DWCNTs).<sup>51</sup> Otras variantes en disolución han resultado mucho más eficientes, alcanzándose en MWCNTs valores comprendidos entre el 10 y el 22 % de bromo atómico superficial (de los cuales aproximadamente la mitad se corresponden con moléculas de  $\text{Br}_2$  adsorbidas e intercaladas, y el resto a bromo anclado de manera covalente) empleando para ello bromo molecular en presencia de tribromuro de aluminio ( $\text{AlBr}_3$ ) en di-n-hexil éter a 200 °C durante dos horas.<sup>52</sup> Por otro lado, sometiendo a la acción de los vapores de bromo a DWCNTs a temperatura ambiente durante siete días se observan concentraciones atómicas de aproximadamente del 5.6 %, en las que, de manera similar al caso anterior, un 3.5 % corresponde a  $\text{Br}_2$  fisisorbido.<sup>53</sup> Además del bromo molecular, se han estudiado otros agentes halogenantes para la introducción de bromo. Así, por ejemplo, mediante el uso de tribromuro de fósforo ( $\text{PBr}_3$ ) se han generado grupos bromuro de acilo ( $\text{COBr}$ ) sobre SWCNTs previamente funcionalizados con grupos carboxilo, registrándose un aumento significativo de la conductividad eléctrica en películas transparentes confeccionadas con dichos nanotubos bromados respecto al material análogo sin funcionalizar.<sup>54</sup> Por último, aprovechando el ataque selectivo de la n-bromosuccinimida (NBS) sobre SWCNTs de carácter metálico frente a los semiconductores, se ha llegado a desarrollar un protocolo de bromación-separación de nanotubos de pared única a través del proceso de ultracentrifugación por gradiente de densidad (DGU), (Fig. 1.21):<sup>55</sup>



**Figura 1.21.** Metodología de separación de SWCNTs en función de su carácter metálico o semiconductor por bromación-DGU.<sup>55</sup>

Finalizando con la yodación de nanotubos de carbono, hasta la fecha no se ha descrito funcionalización efectiva alguna de MWCNTs debido a la baja reactividad de estos y del yodo, aunque sí se han obtenido resultados sobre SWCNTs y DWCNTs. En primer lugar, nanotubos de pared única se han yodado mediante funcionalización multietapa consistente en una oxidación inicial con ácido nítrico seguida de una reacción con yodo molecular y diacetato de yodosobenceno (IBDA) (**Fig. 1.22**):<sup>56</sup>



**Figura 1.22.** Esquema de la reacción de Hunsdiecker modificada sobre SWCNTs.<sup>56</sup>

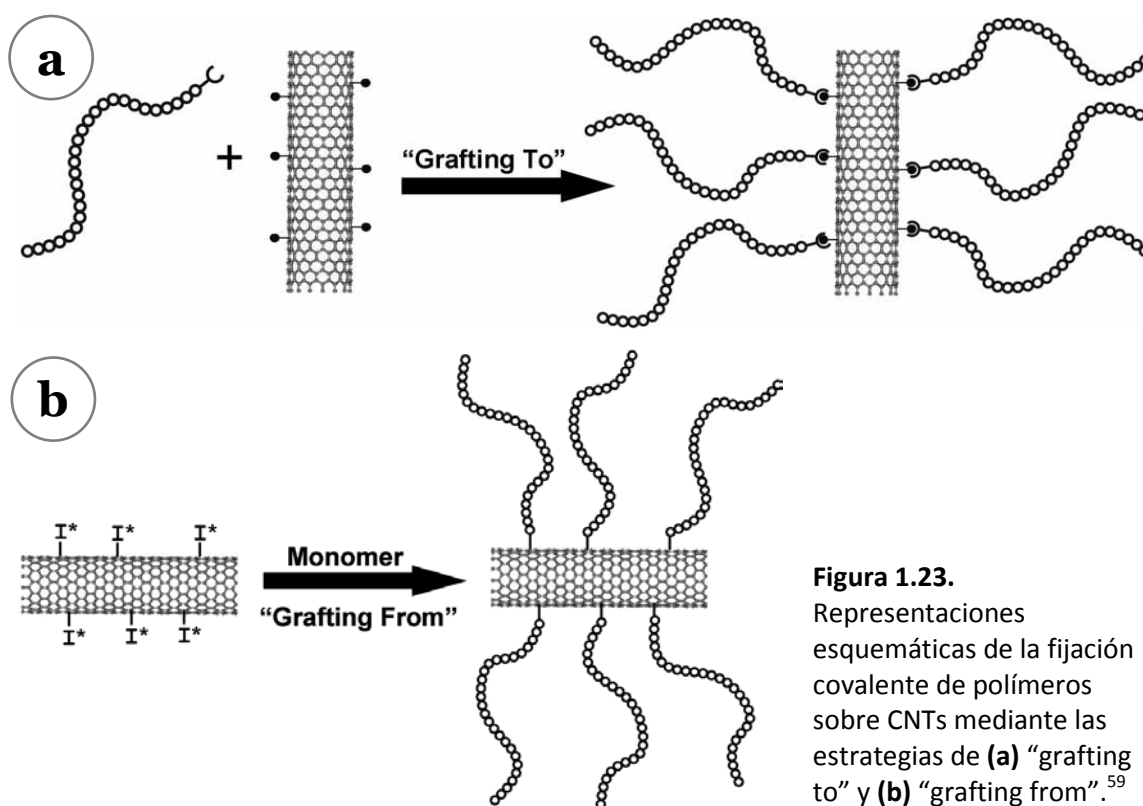
Los mejores resultados se han publicado recientemente y se han conseguido sobre nanotubos de pared doble tratados con monoyoduro de yodo (I<sub>2</sub>) durante ocho horas a temperatura ambiente o bien, brevemente a 350 °C, alcanzándose un grado de funcionalización máximo del 4.9 % atómico medido por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX). Aun así, la introducción de yodo no es selectiva puesto que va acompañada de la fijación de hasta un 1.1 % de átomos de cloro y de un drástico aumento de la cantidad de oxígeno: de un 5.6 % presente desde el principio en los nanotubos sin funcionalizar a un 13.2 % en los DWCNTs yodados. A pesar de ello, la introducción de yodo sobre la superficie de los DWCNTs aumenta en un 64 % su conductividad original.<sup>57</sup>



### 2.2.3. Funcionalización con polímeros

La fijación covalente de polímeros sobre la superficie de los nanotubos de carbono permite dotar a los mismos de nuevas e interesantes propiedades, tales como mayor solubilidad en agua, incremento de la interacción con las matrices en materiales compuestos, aumento de la capacidad de complejación de iones, disminución de la citotoxicidad, mejora del transporte a través de las membranas celulares, reconocimiento biomolecular, adsorción de gases, formación de complejos fotoactivos, etc. Esto ha propiciado la aparición de diversas metodologías encaminadas a la funcionalización de los CNTs con polímeros en los últimos años.

Las estrategias seguidas para el anclaje (grafting) de polímeros sobre CNTs dentro del enfoque covalente se dividen en dos grandes grupos: “grafting to” y “grafting from”. El primero engloba aquellos tratamientos que conducen a la fijación de polímeros previamente sintetizados sobre los nanotubos, los cuales pueden estar o no prefuncionalizados con grupos que mejoren su anclaje (Fig. 1.23 a). El segundo consiste en la polimerización in situ de los monómeros sobre las paredes de los nanotubos, las cuales suelen estar previamente modificadas con funciones que actúan como iniciadores de la polimerización (Fig. 1.23 b).<sup>58,59</sup>

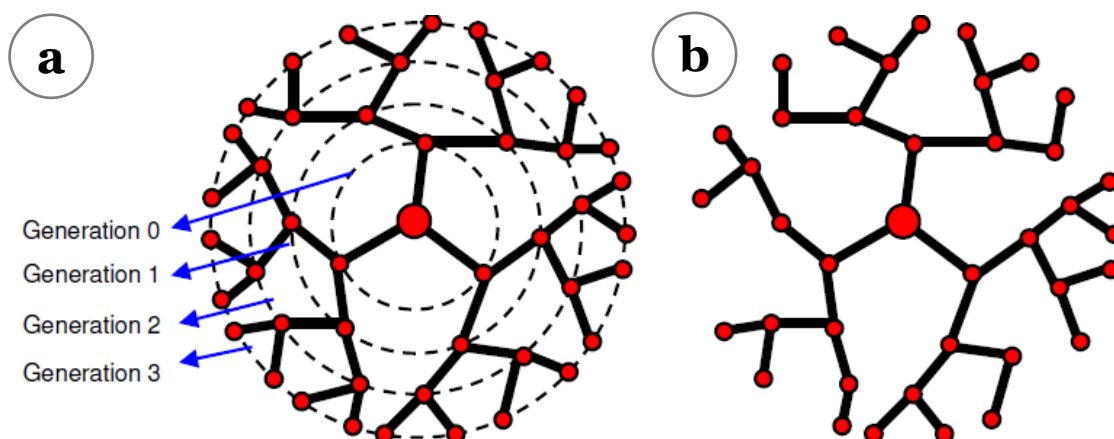


**Figura 1.23.** Representaciones esquemáticas de la fijación covalente de polímeros sobre CNTs mediante las estrategias de (a) “grafting to” y (b) “grafting from”.<sup>59</sup>

La mayor complejidad de las polimerizaciones in situ se ve compensada por el hecho de que el crecimiento del polímero no se ve limitado por fenómenos de

impedimento estérico, conduciendo de este modo a la fijación de polímeros con altos pesos moleculares.<sup>59</sup> Con esta metodología se han obtenido multitud de materiales híbridos de tipo CNT/polímero. Así, valgan como ejemplos entre muchos otros, la síntesis de estructuras anfifílicas núcleo-vaina (core-shell) solubles tanto en disolventes polares como no polares, formadas por MWCNTs revestidos con copolímeros de poliestireno (PS), de carácter hidrofóbico, en el interior y de grupos acrilatos hidrofílicos exteriores.<sup>59</sup> Análogamente, se han obtenido MWCNTs funcionalizados con poli(urea-uretano) (PU) hiperramificado que modifican drásticamente el comportamiento reológico de sus disoluciones con la variación de la temperatura.<sup>60</sup> Finalmente, nanotubos han sido modificados con poli(amido-amina) (PAMAM) hiperramificada sobre los que se han soportado nanopartículas de plata, las cuales realzan el efecto antimicrobiano del material frente a bacterias Gram-positivas.<sup>61</sup>

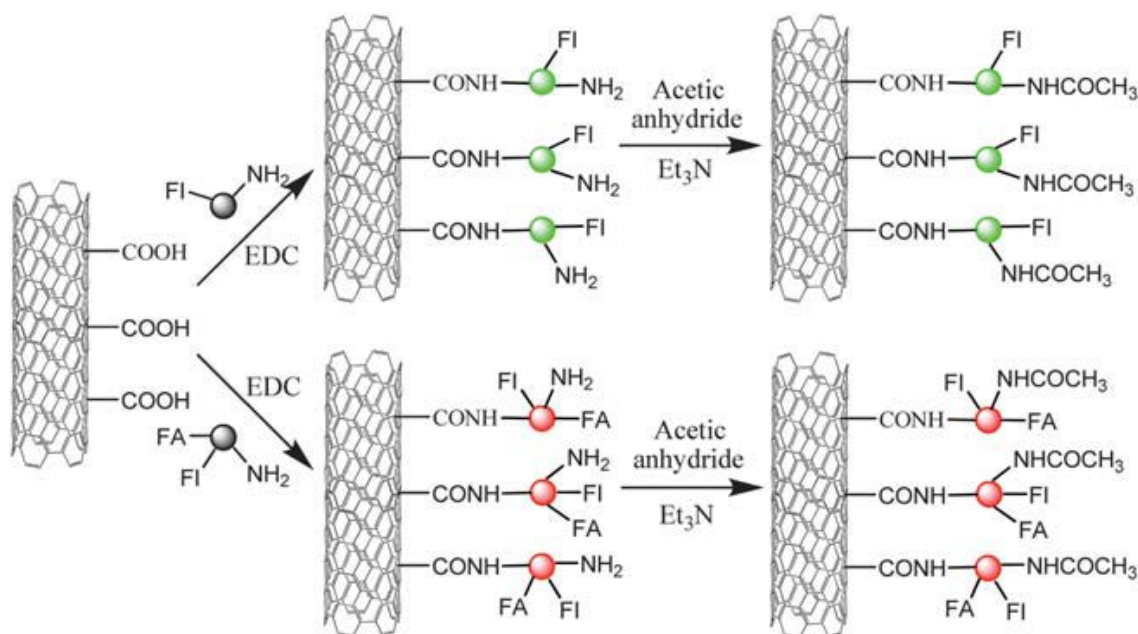
Teniendo en cuenta los objetivos del presente trabajo que posteriormente se detallan, la estrategia que mayor interés suscita es el “grafting to” de los denominados polímeros hiperramificados. Éstos forman parte, junto con los dendrímeros, del grupo de los polímeros dendríticos. Así mientras que los dendrímeros poseen estructuras perfectamente ordenadas tipo estrella (**Fig. 1.24 a**), los polímeros hiperramificados basan su topología en ramificaciones imperfectas que conducen a estructuras irregulares (**Fig. 1.24 b**). Ambos tipos se generan por repetición de unidades monoméricas que emanan de un núcleo central en sucesivas generaciones.<sup>62</sup> En comparación con los polímeros lineales, los dendrímeros y los polímeros



**Figura 1.24.** Esquema general de las estructuras de (a) un dendrímero de tres generaciones y (b) un polímero hiperramificado.<sup>62</sup>

hiperramificados son macromoléculas con estructuras 3D que presentan una buena solubilidad, bajas temperaturas de transición al comportamiento viscoso y una enorme densidad de grupos funcionales en sus superficies.<sup>63</sup> En la mayoría de los casos, se anclan polímeros hiperramificados de cadenas terminadas en grupos amino o hidroxilo mediante reacciones de amidación o esterificación sobre CNTs, los cuales han sido

previamente funcionalizados en su superficie con grupos carboxilo o similares. Por ejemplo, se han llevado a cabo anclajes covalentes tipo “grafting to” mediante esterificación de dendrímeros de PAMAM sobre nanotubos de pared múltiple prefuncionalizados obteniéndose materiales híbridos tipo CNT/PAMAM empleados para la generación de quantum dots de sulfuro de cadmio (CdS) o para la estabilización de quantum dots de telururo de cadmio (CdTe).<sup>64</sup> Asimismo, mediante reacción de amidación se han funcionalizado nanofibras de carbono carboxiladas con dendrímeros de PAMAM para soportar nanopartículas de platino-rutenio (Pt-Ru).<sup>65</sup> Dentro del campo de las aplicaciones biomédicas, se han sintetizado MWCNTs funcionalizados con moléculas de PAMAM, funcionalizadas a su vez con ácido fólico (FA) e isotiocianato de fluoresceína (FI), y se acetilaron los grupos amino terminales remanentes de los dendrímeros con el objetivo de neutralizar las cargas superficiales (**Fig. 1.25**). Este material híbrido es muy prometedor tanto para la señalización (targeting) de células cancerígenas como para la obtención de imágenes para diagnóstico.<sup>65</sup> Por último, atendiendo a las interesantes propiedades mecánicas de los CNTs, se han preparado composites de CNT/resina en los que sus propiedades mecánicas (incremento del módulo de Young, de la tenacidad y de la resistencia a la



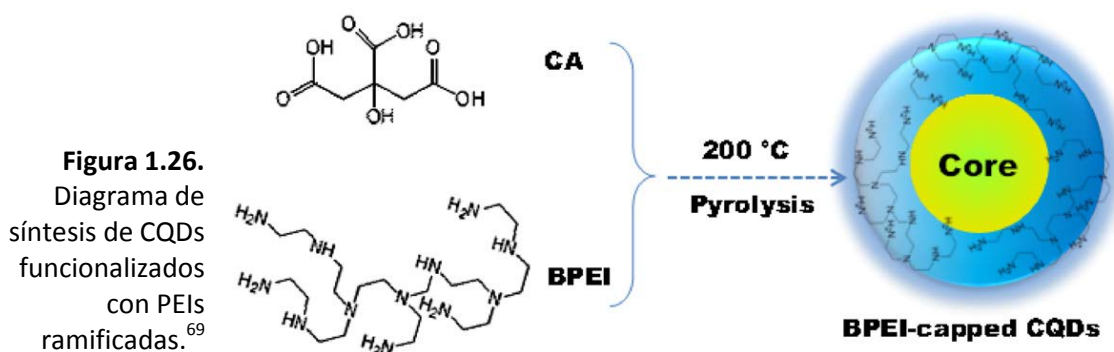
**Figura 1.25.** Esquema de funcionalización multietapa para la modificación de MWCNTs con dendrímeros para la señalización de células cancerígenas.<sup>65</sup>

tracción) se ven ampliamente mejoradas cuando la superficie de los MWCNTs se modifica vía formación de puentes con isocianato.<sup>66</sup>

### 2.2.3.1. Materiales híbridos de base carbonosa funcionalizados con polietileniminas (PEIs)

Dentro de la extensa familia de los polímeros, revisten un elevado interés las denominadas polietileniminas (PEIs), las cuales pueden describirse como polímeros de tipo poliamina basados en la repetición del monómero etilenamina (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). En función de los tipos de uniones que se establecen en la polimerización de dicho monómero existen PEIs lineales, las cuales solo contienen grupos amino primarios (-NH<sub>2</sub>, terminales) y secundarios (-NH-, lineales), o (hiper)ramificadas, que además poseen grupos amino terciarios (-N<, ramificados o dendríticos). Debido, entre otras características, a su alta capacidad de complejación de iones, de adsorción de CO<sub>2</sub>, de modificación de las características superficiales de los materiales que funcionalizan, en las últimas décadas se han empleado para la funcionalización de diferentes tipos de materiales, entre los que destacan los materiales de carbono. Por esta razón, a continuación se hace un breve repaso de los trabajos de funcionalización de materiales carbonosos con PEIs, centrados en el anclaje covalente de las mismas, realizados hasta la fecha.

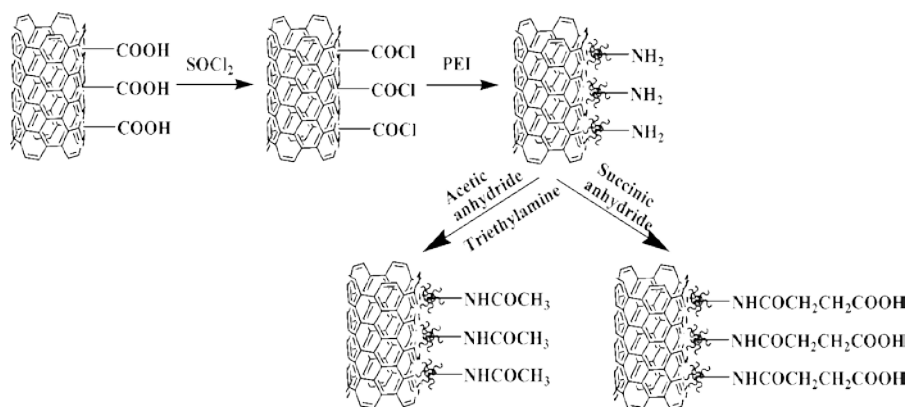
Así, cabe hacer mención a un trabajo que describe la preparación de electrodos de carbón vítreo reticulado (RVC) prefuncionalizados con grupos carbodiimida los cuales han sido recubiertos con PEIs lineales. Dichos electrodos funcionalizados con polietileniminas se han activado en una posterior etapa de funcionalización con glutaraldehído para la inmovilización de la enzima glicerol deshidrogenasa, obteniéndose así un sistema de detección de nicotinamida adenina dinucleótido (NADH) con bajo límite de detección.<sup>67</sup> Asimismo, polietileniminas hiperramificadas (HBPEIs) se han empleado en la funcionalización covalente de ánodos de espuma de carbono previamente oxidados.<sup>68</sup> En trabajos muy recientes se ha descrito la obtención de quantum dots de carbono (CQDs) recubiertos de PEIs ramificadas en una sola etapa partiendo de ácido cítrico como fuente de carbono (**Fig. 1.26**)<sup>69</sup> o en dos etapas consecutivas: sintetizando los CQDs a partir de glucosa y funcionalizándolos seguidamente con polietileniminas.<sup>70</sup> Estos CQDs modificados covalentemente con



PEIs exhiben una elevada fluorescencia, lo cual puede aprovecharse para la fabricación de sensores,<sup>69</sup> o bien para la señalización de células y obtención de imágenes in vitro o in vivo.<sup>70</sup> Asimismo, se han alcanzado elevados grados de funcionalización con polietileniminas hiperramificadas (HBPEIs) en carbones activados (AC) mediante las siguientes etapas: oxidación, esterificación y amidación. El material híbrido así obtenido es capaz de capturar mediante coordinación, entre otros iones, hasta 1.72 mmol de Pd(II) por gramo de material.<sup>71</sup> Por otro lado, también se han anclado moléculas de PEI, tanto hiperramificadas como lineales, sobre negros de carbón (CBs). Así, se ha estudiado la variación de la resistencia eléctrica de composites formados por CBs funcionalizados con polietileniminas, embebidos a su vez en matrices de PEI, frente a la adsorción de vapores de metanol, etanol y agua. Esto posibilitaría la fabricación de sensores para la detección de dichos compuestos.<sup>72</sup> En otro caso no se ha introducido directamente la PEI sobre la superficie del negro de carbón, sino que en primer lugar se ha generado in situ (“grafting from”) un copolímero de metil metacrilato (MMA) y glicidil metacrilato (GMA), iniciándose la polimerización por la acción de grupos azo anclados previamente sobre los CBs, y posteriormente, se ha anclado la PEI aprovechando la reacción entre los grupos glicidilos y los grupos amino terminales de la misma. Se ha mostrado que puede modularse el carácter hidrofílico/hidrofóbico de los CBs en función de la cantidad de PEI post-anclada, obteniéndose un carácter anfifílico con una proporción de PEI post-anclada del 3.9 %.<sup>73</sup> Recientemente, se han confeccionado electrodos de carbón vítreo modificado con óxido de grafeno (OG) funcionalizado con polietileniminas debido a las interesantes propiedades de dicho híbrido: buena capacidad de transferencia electrónica, grandes áreas superficiales, destacada biocompatibilidad y gran capacidad de adsorción. Con ellos se ha estudiado la detección de ácido gálico en muestras de té, llegándose a límites de detección muy bajos (de 0.07 mg/L) en condiciones óptimas.<sup>74</sup>

Respecto al material de carbono que nos ocupa, esto es, los nanotubos de carbono, se han llevado a cabo reacciones de sustitución nucleofílica sobre SWCNTs previamente funcionalizados con flúor para la fijación covalente de diferentes PEIs. Entre ellas, se han utilizado ramificadas, con pesos moleculares medios ( $M_w$ ), 600, 1800, 10000 y 25000 Da, y una lineal, de 25000 Da. Se ha comprobado que el número de moléculas de polímero ancladas es mayor cuando se utilizan PEIs de bajo peso molecular medio, si bien por encima de 1800 Da el número de moléculas fijado permanece constante. Asimismo, se ha observado un importante aumento de la solubilidad en agua del material híbrido SWCNT/PEI, y se ha evaluado la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del mismo, poniéndose de manifiesto que la eficiencia de la poliamina aumenta con su peso molecular, alcanzándose un valor de adsorción máximo a 27 °C del 9.2 % en peso en el material SWCNT/PEI-25000.<sup>75</sup> Respecto a la

funcionalización covalente de MWCNTs con PEIs, además de estudios sobre la obtención de los materiales híbridos tipo MWCNT/PEI en sí mismos, existen diversos trabajos que se centran en la modificación de las cargas superficiales de dicho híbrido mediante la fijación de anhídrido acético o anhídrido succínico a través de la reacción de éstos con los grupos amino terminales de las PEIs ancladas. Un ejemplo reciente de funcionalización con poliaminas de este tipo, ha consistido en el anclaje de PEIs sobre MWCNTs previamente funcionalizados con grupos carboxilo,<sup>76-80</sup> lo cual aumenta la dispersabilidad de los mismos en aproximadamente 16 veces, evaluándose además su baja citotoxicidad en ensayos in vitro.<sup>76</sup> Debido a la protonación de los grupos amino de las moléculas de polietilenimina, los híbridos MWCNT/PEI en disolución acuosa están cargados positivamente en su superficie, pudiendo esto resultar ser una desventaja para ciertas aplicaciones de los mismos, sobre todo en aplicaciones donde se requieren altos grados de biocompatibilidad. Este hecho ha conducido a la modificación de las cargas superficiales antes mencionada (**Fig. 1.27**).<sup>80</sup> De este modo, los materiales híbridos tipo MWCNT/PEI/Anhídrido acético son neutros, mientras que



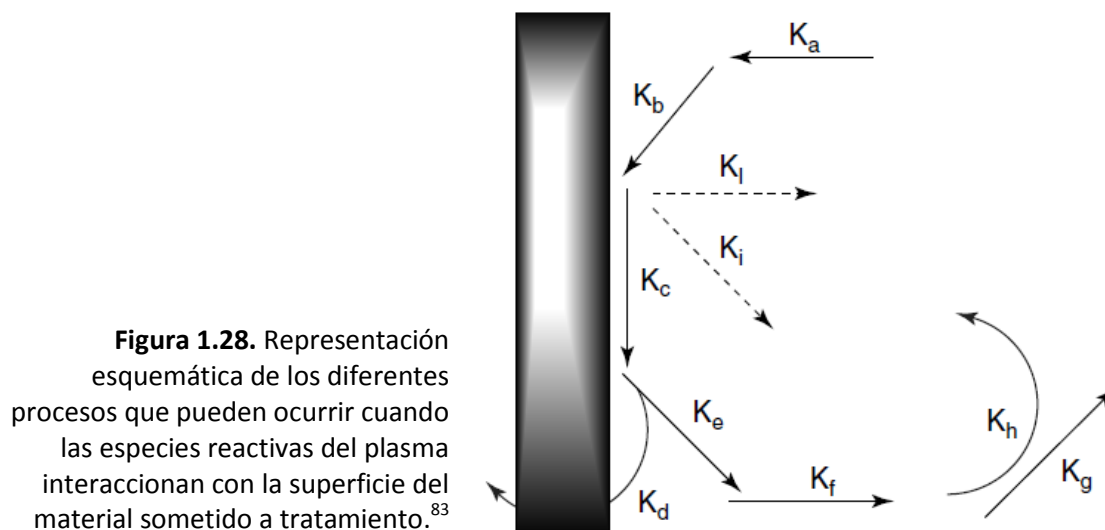
**Figura 1.27.** Esquema de las reacciones para la modificación de MWCNTs a través de intermedios modificados con PEIs ramificadas.<sup>80</sup>

los funcionalizados con anhídrido succínico exhiben cargas negativas superficiales gracias a los grupos carboxilos expuestos. Además, en varios estudios se ha puesto de manifiesto la enorme influencia del potencial superficial de estos materiales compuestos sobre la citotoxicidad de los mismos. De esta forma, se ha comprobado que mientras que los que tienen superficies con cargas positivas son tóxicos frente a diversas líneas celulares, los neutros y los cargados negativamente no lo son hasta concentraciones de hasta 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .<sup>80</sup> Se ha estudiado asimismo el efecto de las cargas superficiales de estos composites, en el campo de la ecología y del medioambiente,<sup>77,78</sup> y por ejemplo, en la mejora de la reacción en cadena de la polimerasa (PCR), la cual constituye una de las técnicas de investigación más importantes en biología molecular y medicina clínica en la actualidad.<sup>79</sup>

### 3. FUNCIONALIZACIÓN MEDIANTE PLASMAS

Algunos científicos ya comenzaron a experimentar con plasmas en el siglo XVII, si bien no ha sido hasta los años 20 del siglo pasado cuando comenzó a desarrollarse la física del plasma de manera planificada y sistemática. De este modo, I. Langmuir y L. Tonks fueron los primeros que en 1923 emplearon la palabra “plasma” para referirse a cierto estado singular del gas ionizado.<sup>81</sup> Al plasma se le conoce habitualmente como “el cuarto estado de la materia” en el que un número significativo de átomos y/o moléculas se encuentran eléctricamente cargados o ionizados con la característica fundamental de exhibir un comportamiento colectivo debido a interacciones coulombianas de largo alcance.<sup>82</sup> La consideración del plasma como el cuarto estado de la materia, tras el sólido, líquido y gaseoso, se debe a que, en general, puede asegurarse que a temperaturas por encima de los  $10^4$  °C todas las sustancias se encuentran en forma de plasma,<sup>81</sup> estimándose que más del 99.9 % del universo apreciable está en estado de plasma.<sup>82</sup>

Una de las relevantes aplicaciones de los plasmas consiste en su utilización para la modificación superficial de diversos materiales. En la modificación química de las superficies de materiales mediante dichos tratamientos coexisten diferentes procesos (Fig. 1.28) con diferentes constantes cinéticas (K)<sup>83</sup> que se pueden sistematizar de la siguiente forma:



**Figura 1.28.** Representación esquemática de los diferentes procesos que pueden ocurrir cuando las especies reactivas del plasma interactúan con la superficie del material sometido a tratamiento.<sup>83</sup>

- (a) Activación de las moléculas del plasma  $A \rightarrow A^*$ .
- (b) Adsorción de las especies activadas sobre la superficie.
- (c) Reacción química de las mismas con la superficie.
- (d) Penetración de las mismas en el material.

(e) Desorción de las especies reactivas hacia la fase gas, la cual puede ser asociativa  $A(s) + B(s) \rightarrow AB + 2s$ , siendo “s” los sitios que ocupaban sobre la superficie las especies A y B cuando estaban adsorbidas, o no asociativa  $A(s) \rightarrow A + s$ .

(f) Migración del producto de reacción AB hacia la fase gas.

(g) Las especies reactivas pueden recombinarse en el seno del plasma para formar grandes núcleos de material o bien, partículas de polvo.

(h) los productos formados por la recombinación de las especies desorbidas y las especies activadas del plasma pueden volver de nuevo a la superficie del material.

En función de cuáles son los procesos con más preponderancia en la interacción plasma-superficie, lo cual depende en gran medida tanto de la naturaleza y características del plasma como de las propiedades superficiales del material a tratar, los procesos resultantes pueden variar enormemente. Así, entre otros, fundamentalmente suelen producirse dos tipos de procesos: la ablación de las zonas más expuestas y reactivas de la superficie (“etching”) y la funcionalización de la misma (anclaje y/o deposición de grupos funcionales sobre la superficie).<sup>83</sup>

Una clasificación muy frecuente de los plasmas consiste en separarlos en función de sus propiedades termodinámicas. Así se tienen dos grandes grupos: por un lado, el de los plasmas térmicos (TPs) o de elevadas temperaturas y por otro, el de los plasmas no térmicos (NTPs) o plasmas fríos. Seguidamente se describen sus características y aplicaciones.

### 3.1. Plasmas de elevadas temperaturas (TPs)

Estos plasmas pueden describirse como plasmas calientes de altas presiones, los cuales se encuentran en equilibrio termodinámico. Se caracterizan porque sus presiones exceden de los  $10^3$  Pa con altas temperaturas de los electrones ( $T_e$ ), del orden de  $10^4$  K o superiores. En estos sistemas la frecuencia de colisiones entre las diferentes especies del plasma es muy eficiente, es decir, la frecuencia de las colisiones es alta respecto a los tiempos de tránsito o desplazamiento sin chocar de las partículas. Esto hace que el grado de ionización (número de iones sobre el total de partículas del plasma) sea muy cercano o igual al 100 %.<sup>82</sup> Este tipo de plasmas se generan, entre otros sistemas, en los arcos eléctricos, los chorros de los motores de los cohetes espaciales o las reacciones termonucleares, por lo que son extremadamente energéticos. Esto hace que produzcan la fragmentación de todas las moléculas orgánicas hasta niveles atómicos, limitando este hecho sus aplicaciones a la generación de altísimas energías calóricas o a la modificación de materiales inorgánicos térmicamente estables (metales, óxidos metálicos, etc.). Habitualmente, los TPs se



obtienen por la acción de una descarga de arco sobre gases sometidos a campos eléctricos de variadas frecuencias.<sup>82</sup>

### 3.2. Plasmas fríos (NTPs)

Este tipo de plasmas, también llamados plasmas de no equilibrio, en contraste con los plasmas térmicos (de alta temperatura), muestran diferentes temperaturas para las diferentes especies que los forman. La situación más usual es que los electrones tengan energías correspondientes a altas temperaturas ( $T_e \approx 10^4$  K) mientras que las energías de los iones y las partículas neutras se encuentren cercanos a la temperatura ambiente ( $T_i \approx T_n \approx 10^2$  K), presentando bajos grados de ionización ( $10^{-4} - 10^{-1}$  %).<sup>82</sup> En función de la fuente que aporta la energía necesaria para la ionización parcial de la masa de gas precursor y por ende, la obtención del plasma frío, existen diferentes tipos de NTPs: micro-plasmas, coronas, descargas de barrera dieléctrica, plasmas obtenidos a partir de fuentes de iones de resonancia de electrones de ciclotrón (ECRISs) y, finalmente, los plasmas generados por radiofrecuencias (RF) y, los que presentan más interés en el presente trabajo, por microondas (**Fig. 1.29**). Estos últimos se mantienen mediante disipación de la energía de microondas en el medio de reacción. Aquí la absorción de las microondas depende de la frecuencia con que los electrones colisionan, lo cual a su vez depende de las especies atómicas y moleculares presentes.<sup>82</sup>



**Figura 1.29.** Aspecto de la cámara de trabajo de un equipo generador de plasma durante la formación de un plasma de microondas para el tratamiento de CNTs. La fuente de microondas puede observarse al fondo de la cámara rodeada de un halo luminoso.

Debido a las propiedades ya expuestas de los plasmas fríos, éstos pueden emplearse sin el riesgo de causar daños por altas temperaturas en los materiales circundantes. Se utilizan en industrias tan variadas como la de la iluminación, la del tratamiento de gases de tubos de escape y la de procesamiento de materiales,<sup>82</sup> ya sean alimentos, textiles o pertenecientes al área de la biomedicina. Los plasmas fríos, al estar lejos del equilibrio, son muy reactivos, erigiéndose en los últimos años en útiles

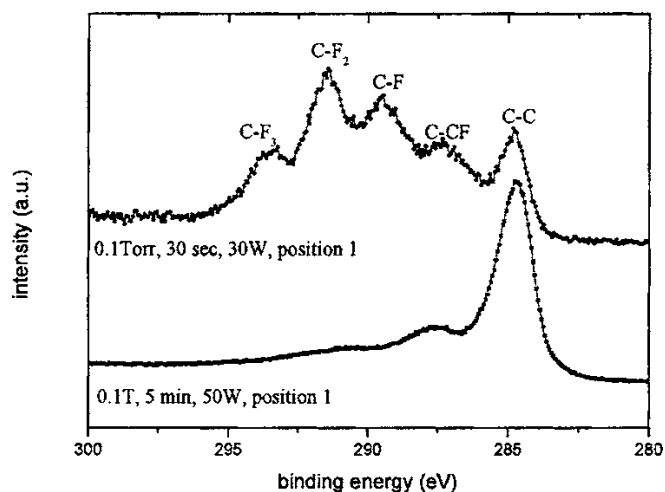
herramientas para la funcionalización superficial de diversos materiales, como por ejemplo, la fijación covalente de grupos funcionales sobre los materiales de carbono. Cabe mencionar que los tratamientos con plasmas son rápidos (suelen durar segundos o como mucho minutos) y limpios, ya que utilizan pequeñas cantidades de reactivos, no necesitan disolventes y generan cantidades mínimas de residuos.

Los plasmas fríos se han utilizado con relativa asiduidad para la modificación superficial de diversos materiales, entre ellos la oxidación de nanotubos de carbono. En este caso, se han usado plasmas de diversos precursores, entre los que destacan los de oxígeno puro y los de mezclas binarias y terciarias. Así mediante plasmas de  $O_2$  generados por RF se han logrado altos grados de funcionalización en MWCNTs, por ejemplo la introducción de un átomo de O por cada dos átomos de carbono,<sup>84</sup> comprobándose que con plasmas de alta potencia se generan procesos de “etching” que destruyen la estructura original de los nanotubos.<sup>84</sup> En otras condiciones, se han llegado a valores de concentración atómica del 9.4 % con plasmas de  $O_2$ , mientras que con plasmas de aire se ha alcanzado el 6 % de oxígeno en superficie, usándose estos nanotubos oxidados como refuerzo en matrices de poliamida-6.<sup>85</sup> Análogamente, se ha llegado a concentraciones de oxígeno del 6.6 % en MWCNTs empleado plasmas de  $O_2$  a presión atmosférica de un segundo de duración. Los nanotubos así oxidados contienen sobre todo grupos carboxilo e hidroxilo, los cuales incrementan la dispersabilidad de los CNTs en agua.<sup>86</sup> Por otro lado, con tratamientos de 30 minutos con plasmas de  $O_2$  generados por microondas se han registrado porcentajes atómicos del 17.3 % en la funcionalización de MWCNTs.<sup>35</sup> Asimismo, distintos plasmas de RF, de microondas y de descarga de barrera eléctrica<sup>87</sup> de otras composiciones ( $Ar/O_2$ ,<sup>88,89</sup>  $Ar/H_2O$ ,<sup>90</sup>  $Ar/O_2/C_2H_6$ <sup>91</sup> y  $CO_2$ <sup>92</sup>) han demostrado ser muy efectivos en la introducción de grupos oxigenados sobre nanotubos de carbono. Por último, destacar que recientemente se ha logrado un 37.5 % de átomos de oxígeno en superficie sobre “bosques” de CNTs alineados verticalmente, mediante la aplicación de plasma de RF de  $CO_2$ , el cual además elimina por “etching” de manera selectiva las impurezas de carbón amorfo presentes.<sup>92</sup>

Para la introducción de nitrógeno enlazado covalentemente a los átomos de carbono de la superficie de los CNTs mediante aplicación de plasmas, generalmente se ha recurrido a plasmas fríos (casi siempre generados por radiofrecuencias o microondas) formados o bien por vapor de amoníaco ( $NH_3$ )<sup>84,93,94</sup> o por mezcla  $Ar/N_2$ .<sup>95,96</sup> Los grupos nitrogenados que suelen fijarse por medio de estos tratamientos suelen ser grupos amino ( $-NH_2$ ), imino ( $C=NH$ ), nitrilo ( $-C\equiv N$ ), amido ( $-CONH-$ ) e imido ( $-N=H$ ).<sup>84</sup> Muy a menudo se fijan mayores cantidades de oxígeno que de nitrógeno sobre los nanotubos debido a la mayor reactividad del primero. Mediante plasmas de RF

obtenidos a partir de  $\text{NH}_3$  se han alcanzado concentraciones atómicas de nitrógeno de aproximadamente el 15 % sobre MWCNTs,<sup>84</sup> mientras que con los plasmas de microondas generados a partir de la mezcla  $\text{Ar}/\text{N}_2$  los valores de concentración superficial de N descritos hasta la fecha son del 10 % aproximadamente.<sup>96</sup>

Para la halogenación de CNTs se han empleado, asimismo, diferentes plasmas fríos, tanto de RF como de microondas, estando este campo todavía mucho menos desarrollado que los anteriores. Los plasmas utilizados se han generado a partir de precursores halogenados tales como el tetrafluoruro de carbono ( $\text{CF}_4$ ),<sup>84,97,98</sup> cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ),<sup>99</sup> bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ), bromuro de metilo ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) y bromuro de alilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ ),<sup>100</sup> para la fluoración, cloración y bromación, respectivamente. La interacción entre los plasmas de RF de  $\text{CF}_4$  y la superficie de los MWCNTs puede dar lugar, en función de las características del plasma, a dos fenómenos diferentes: a medida que se aplican tratamientos más cortos y/o potencias más bajas se favorece la polimerización in situ del monómero,  $\text{CF}_4$ , sobre las paredes de los nanotubos (llegándose a valores altísimos, del 57 %, de concentración atómica de flúor), mientras que con tratamientos más largos y/o energéticos se favorece la funcionalización de su superficie con grupos fluorados (con concentraciones máximas de aproximadamente el 27 %) (Fig. 1.30).<sup>84</sup> Por otro lado, se han llevado a cabo asimismo tratamientos de fluoración sobre SWCNTs, obteniéndose materiales altamente funcionalizados sobre



**Figura 1.30.** Espectros de XPS del pico C 1s de nanotubos recubiertos de polímero fluorado (arriba) y de MWCNTs funcionalizados con flúor (abajo).<sup>84</sup>

los que posteriormente se han anclado diferentes aminas alifáticas, tales como butilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ), dietilamina ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ), dietilentriamina ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ )<sup>98</sup> y etilendiamina ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ),<sup>97</sup> favoreciéndose la bifuncionalización, esto es, el anclaje de la etilendiamina mediante sus dos grupos amino al aumentar el grado de fluoración de los nanotubos.<sup>97</sup> Respecto a la introducción de cloro mediante plasmas, únicamente se ha realizado la cloración de MWCNTs nitrogenados sometiéndolos a la acción de un reactor de plasma acoplado

por inducción y alimentado con cloro gas, observándose mejoras en las características de emisión de campo de los mismos.<sup>99</sup> Por último, se ha estudiado el uso de plasmas generados a partir de  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  y  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$  para la bromación de diferentes materiales carbonosos grafiticos: grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y nanotubos de carbono de pared múltiple, alcanzándose grados de funcionalización que varían desde los 15 hasta los 50 átomos de bromo por 100 átomos de carbono. Asimismo, se ha comprobado que los enlaces covalentes C-Br pueden ser sustituidos parcialmente por ataque de nucleófilos tipo amina.<sup>100</sup>

De manera similar a la polimerización de  $\text{CF}_4$  sobre MWCNTs descrita anteriormente, se han realizado revestimientos de CNTs con diversas macromoléculas mediante la polimerización in situ producida por plasma. De esta forma, mediante tratamientos con plasmas de RF generados a partir de mezclas de argón con ácido acrílico se han formado películas ultrafinas de ácido poli(acrílico) (PAA) sobre MWCNTs, las cuales mejoran la resistencia al impacto, al ser dispersados como refuerzo, de matrices tipo cianato-éster/epoxi.<sup>101</sup> En otros estudios se han depositado capas de otros polímeros sobre nanotubos generando plasmas a partir de otros monómeros, tales como el metil metacrilato (MMA) y la alilamina (AA), controlándose de manera efectiva el espesor de las películas poliméricas mediante la variación de la potencia de la fuente de RF del plasma, y la duración de los tratamientos.<sup>102</sup>

Asimismo, se han empleado plasmas fríos para la síntesis de nanotubos de carbono, mediante la técnica denominada deposición química desde fase vapor ayudada por plasma (PECVD).<sup>99,103</sup> Con esta metodología los CNTs crecen verticalmente alineados sobre nanopartículas de hierro (catalizadores) soportadas, empleándose como fuente de carbono las moléculas de acetileno ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) que se forman en plasmas de metano ( $\text{CH}_4$ ). El número de paredes de los nanotubos así obtenidos, así como la proporción de carbón amorfo y de defectos sobre las paredes pueden controlarse mediante las condiciones del plasma y por tratamientos posteriores con plasmas de  $\text{He}/\text{H}_2$  o  $\text{H}_2/\text{O}_2$ .<sup>103</sup> Asimismo, se han empleado plasmas de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  para la modificación de la textura porosa de materiales carbonosos con porosidades más desarrolladas que los CNTs, tales como carbones vítreos.<sup>104,105</sup> Por último, entre los múltiples usos que se les ha dado a los plasmas fríos, destaca el de la obtención de nanopartículas metálicas. Recientemente se ha descrito la deposición controlada de nanopartículas de oro sobre nanotubos mediante el uso de plasmas de descarga en interfaz gas-líquido (GLIDP)<sup>106</sup> y el empleo de plasmas de RF o de descarga generados a partir de  $\text{H}_2$  como fuentes de electrones para la reducción asistida por electrones (EAR) de iones metálicos y por ende, obtención de MNPs con alto grado de dispersión.<sup>107,108</sup>

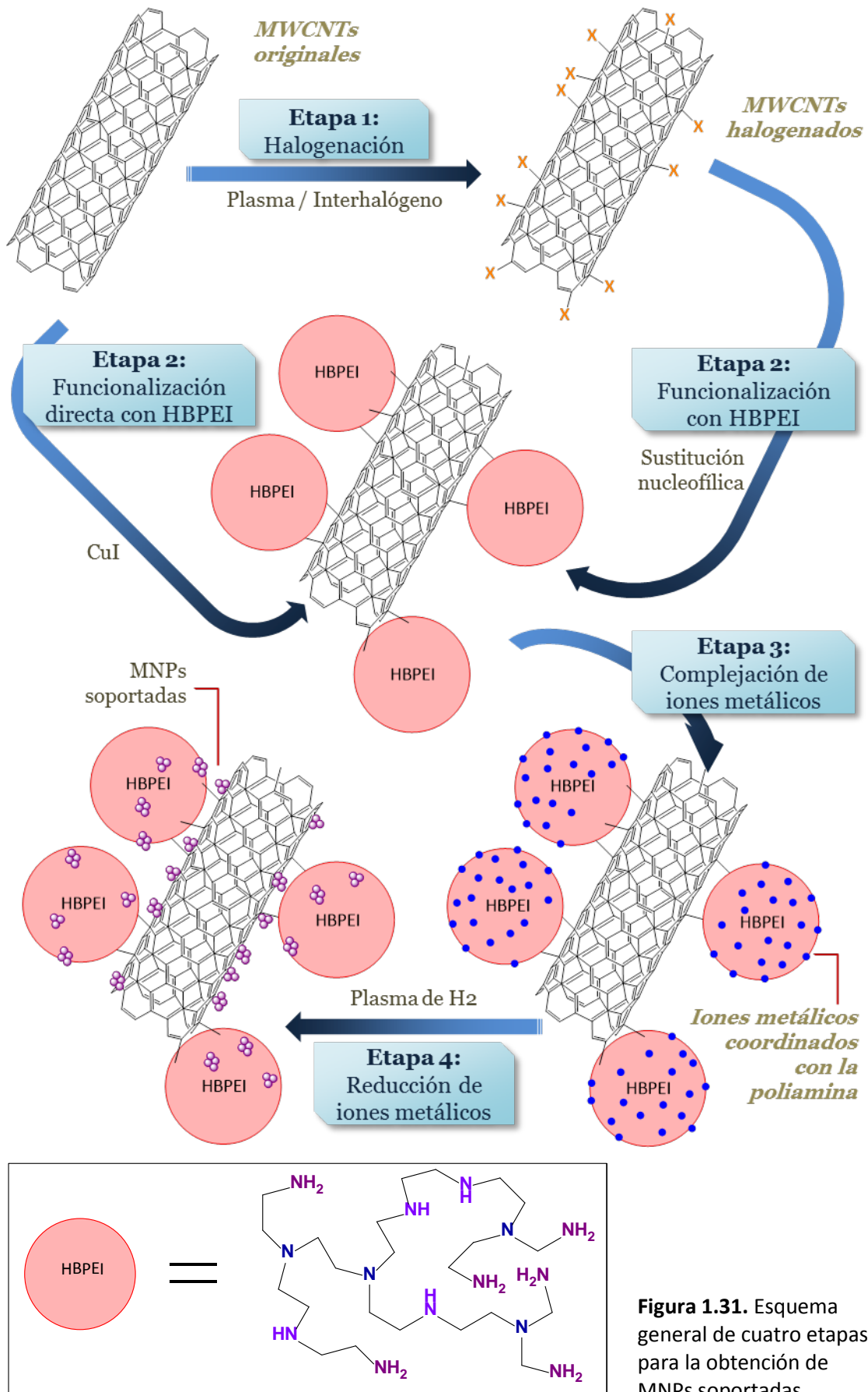
## 4. OBJETIVOS Y ESQUEMA GLOBAL DEL TRABAJO

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal la obtención de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados covalentemente con poliaminas (o polietileniminas) hiperramificadas (HBPEIs) para el soporte de nanopartículas metálicas (MNPs).

Además de por las propiedades expuestas al comienzo del capítulo, los MWCNTs pueden ser un soporte adecuado para la fijación de estructuras hiperramificadas y MNPs debido a la altísima relación superficie/volumen que presentan. Este hecho minimiza los procesos de difusión en la complejación de iones metálicos y, unido a su baja densidad, permite obtener materiales funcionales muy ligeros que pueden presentar un elevado rendimiento en la captación de metales. Hay que considerar que las polietileniminas hiperramificadas son polímeros estadísticos de tipo poliamina con estructuras dendríticas, de ahí su gran capacidad para la coordinación y por tanto, fijación de iones metálicos. La fijación de dichos iones presenta un doble interés: por una parte porque puede permitir obtener nanopartículas soportadas sobre los nanotubos de carbono, una vez reducidos los iones, que pueden ser utilizados en procesos catalíticos. Por otra, porque es un proceso que permite recuperar iones metálicos de elevado valor añadido como Pd(II) o Pt(II). Además, el hecho de que las polietileniminas dispongan de un elevado número de grupos aminos accesibles les hace muy buenos candidatos para la adsorción de CO<sub>2</sub>. Por ello, los híbridos preparados mediante su fijación en nanotubos pueden ser utilizados para tal fin.

El esquema global del proyecto comprende cuatro etapas (**Fig. 1.31**) que contienen sus correspondientes objetivos parciales:

- 1. Funcionalización primaria: halogenación de los MWCNTs.** Fijar funciones halogenadas en la superficie de los MWCNTs que mejoren su reactividad y pudieran facilitar la funcionalización posterior con las PEIs. Para ello se propone explorar dos metodologías diferentes, por un lado, aplicación de plasmas fríos generados a partir de diferentes precursores, tanto gaseosos como líquidos, para la introducción de flúor, cloro y bromo; y por otro, el empleo de compuestos interhalógenos en disolución para la fijación de cloro y bromo sobre los MWCNTs.
- 2. Funcionalización secundaria: anclaje de las polietileniminas hiperramificadas.** Anclar, de forma covalente, las polietileniminas generando materiales híbridos MWCNT/HBPEI estables. En la síntesis de materiales híbridos tipo MWCNT/HBPEI también se pretende estudiar dos vías: reacciones de sustitución nucleofílica de



**Figura 1.31.** Esquema general de cuatro etapas para la obtención de MNPs soportadas.

las poliaminas sobre MWCNTs previamente halogenados y anclaje directo catalizado por CuI de las HBPEIs sobre nanotubos sin funcionalizar.

- 3. Coordinación de iones metálicos en disolución.** Estudiar la capacidad de los materiales híbridos para la captación de iones metálicos en disolución. Evaluar la influencia de la proporción de poliamina fijada sobre los híbridos MWCNT/HBPEI en la capacidad de complejación de estos materiales frente a diferentes iones metálicos: Pd(II), Pt(II) y Ni(II).
  
- 4. Reducción de los iones metálicos complejados.** Proponer procesos de reducción efectivos con el fin de generar nanopartículas metálicas soportadas sobre los materiales preparados. Se pretende estudiar la reducción de los iones metálicos mediante tratamientos con plasmas fríos de hidrógeno, analizando la influencia de los parámetros experimentales y del contenido inicial de iones capturados por los híbridos sobre la distribución de tamaños, composición, grado de dispersión y estabilidad de las nanopartículas soportadas sobre los nanotubos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Pastorin, G. Crucial Functionalizations of Carbon Nanotubes for Improved Drug Delivery: A Valuable Option? *Pharmaceutical Research* **2009**, *26*, 746-769.
- (2) O'Connell, M. J.: *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*; Taylor & Francis group, 2006.
- (3) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; P., A.: *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, 2001.
- (4) Harris, P. J. F.: *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*; Cambridge University Press, 2001.
- (5) Yamabe, T.; Fukui, K.; Tanaka, K.: *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*; Elsevier, 1999.
- (6) Endo, M.; Iijima, S.; Dresselhaus, M. S.: *Carbon Nanotubes*; Elsevier, 1996.
- (7) *Production and Applications of Carbon Nanotubes, Carbon Nanofibers, Fullerenes, Graphene and Nanodiamonds: a Global Technology Survey and Market Analysis* for Inc., I. R. a. P.: Innovative Research and Products Inc. [http://www.innoresearch.net/report\\_summary.aspx?id=77&pg=531&rcd=et-113&pd=2/1/20112011](http://www.innoresearch.net/report_summary.aspx?id=77&pg=531&rcd=et-113&pd=2/1/20112011).
- (8) Patel, V. Global Carbon Nanotubes Market-Industry Beckons[Online early access]2011. <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23118.php>.
- (9) Endo, M.; Strano, M. S.; Ajayan, P. M. Potential applications of carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes* **2008**, *111*, 13-61.
- (10) Yu, B.; Liu, C.; Hou, P.-X.; Tian, Y.; Li, S.; Liu, B.; Li, F.; Kauppinen, E. I.; Cheng, H.-M. Bulk Synthesis of Large Diameter Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by Oxygen-Assisted Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 5232-5235.
- (11) Zhang, Q.; Wang, D.-G.; Huang, J.-Q.; Zhou, W.-P.; Luo, G.-H.; Qian, W.-Z.; Wei, F. Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nanotube arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method. *Carbon* **2010**, *48*, 2855-2861.
- (12) Zhang, Q.; Huang, J.-Q.; Zhao, M.-Q.; Qian, W.-Z.; Wei, F. Modulating the diameter of carbon nanotubes in array form via floating catalyst chemical vapor deposition. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2009**, *94*, 853-860.
- (13) Liu, H.; Zhang, Y.; Arato, D.; Li, R.; Merel, P.; Sun, X. Aligned multi-walled carbon nanotubes on different substrates by floating catalyst chemical vapor deposition: Critical effects of buffer layer. *Surface & Coatings Technology* **2008**, *202*, 4114-4120.
- (14) Li, Y. L.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science* **2004**, *304*, 276-278.



- (15) Chhowalla, M.; Teo, K. B. K.; Ducati, C.; Rupesinghe, N. L.; Amaratunga, G. A. J.; Ferrari, A. C.; Roy, D.; Robertson, J.; Milne, W. I. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 5308-5317.
- (16) Sinnott, S. B.; Andrews, R.; Qian, D.; Rao, A. M.; Mao, Z.; Dickey, E. C.; Derbyshire, F. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* **1999**, *315*, 25-30.
- (17) Kong, J.; Cassell, A. M.; Dai, H. J. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **1998**, *292*, 567-574.
- (18) Che, G.; Lakshmi, B. B.; Martin, C. R.; Fisher, E. R.; Ruoff, R. S. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 260-267.
- (19) Carver, R. L.; Peng, H. Q.; Sadana, A. K.; Nikolaev, P.; Arepalli, S.; Scott, C. D.; Billups, W. E.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. A model for nucleation and growth of single wall carbon nanotubes via the HiPco process: A catalyst concentration study. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, *5*, 1035-1040.
- (20) Nikolaev, P. Gas-phase production of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide: A review of the HiPco process. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2004**, *4*, 307-316.
- (21) Gokcen, T.; Dateo, C. E.; Meyyappan, M. Modeling of the HiPco process for carbon nanotube production. II. Reactor-scale analysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2002**, *2*, 535-544.
- (22) Dateo, C. E.; Gokcen, T.; Meyyappan, M. Modeling of the HiPco process for carbon nanotube production. I. Chemical kinetics. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2002**, *2*, 523-534.
- (23) Bronikowski, M. J.; Willis, P. A.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2001**, *19*, 1800-1805.
- (24) Hirsch, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 1853-1859.
- (25) Zhao, Y.-L.; Stoddart, J. F. Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1161-1171.
- (26) Komatsu, N. Heterocyclic Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes. *Heterocyclic Supramolecules I* **2008**, *17*, 161-198.
- (27) Tamesue, S.; Numata, M.; Kaneko, K.; James, T. D.; Shinkai, S. Hierarchical carbon nanotube assemblies created by sugar-boric or boronic acid interactions. *Chemical Communications* **2008**, 4478-4480.
- (28) Numata, M.; Asai, M.; Kaneko, K.; Bae, A. H.; Hasegawa, T.; Sakurai, K.; Shinkai, S. Inclusion of cut and as-grown single-walled carbon nanotubes in the helical superstructure

of schizophyllan and curdlan (ss-1,3-glucans). *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5875-5884.

(29) Liu, Z.; Sun, X.; Nakayama-Ratchford, N.; Dai, H. Supramolecular chemistry on water-soluble carbon nanotubes for drug loading and delivery. *Acs Nano* **2007**, *1*, 50-56.

(30) Singh, P.; Campidelli, S.; Giordani, S.; Bonifazi, D.; Bianco, A.; Prato, M. Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 2214-2230.

(31) Peng, X.; Wong, S. S. Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 625-642.

(32) Balasubramanian, K.; Burghard, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small* **2005**, *1*, 180-192.

(33) Kumar, I.; Rana, S.; Cho, J. W. Cycloaddition Reactions: A Controlled Approach for Carbon Nanotube Functionalization. *Chemistry-a European Journal* **2011**, *17*, 11092-11101.

(34) Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. Organic functionalization of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 760-761.

(35) Morales-Lara, F.; Perez-Mendoza, M. J.; Altmajer-Vaz, D.; Garcia-Roman, M.; Melguizo, M.; Javier Lopez-Garzon, F.; Domingo-Garcia, M. Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Ozone at Basic pH. Comparison with Oxygen Plasma and Ozone in Gas Phase. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 11647-11655.

(36) Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F. Sidewall functionalization of carbon nanotubes. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 4002-+.

(37) Nakamura, T.; Ishihara, M.; Ohana, T.; Tanaka, A.; Koga, Y. Sidewall modification of single-walled carbon nanotubes using photolysis of perfluoroazooctane. *Chemical Communications* **2004**, 1336-1337.

(38) Wei, L.; Zhang, Y. Covalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes via one-electron reduction of benzophenone by potassium. *Chemical Physics Letters* **2007**, *446*, 142-144.

(39) Cui, J. B.; Burghard, M.; Kern, K. Reversible sidewall osmylation of individual carbon nanotubes. *Nano Letters* **2003**, *3*, 613-615.

(40) Banerjee, S.; Wong, S. S. Selective metallic tube reactivity in the solution-phase osmylation of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 2073-2081.

(41) Knez, M.; Sumser, M.; Bittner, A. M.; Wege, C.; Jeske, H.; Kooi, S.; Burghard, M.; Kern, K. Electrochemical modification of individual nano-objects. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *522*, 70-74.

- (42) Van Hooijdonk, E.; Bittencourt, C.; Snyders, R.; Colomer, J.-F. Functionalization of vertically aligned carbon nanotubes. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2013**, *4*, 129-152.
- (43) Khabashesku, V. N.; Billups, W. E.; Margrave, J. L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1087-1095.
- (44) Lee, Y.-S. Syntheses and properties of fluorinated carbon materials. *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, *128*, 392-403.
- (45) Bettinger, H. F. Experimental and computational investigations of the properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes. *Chemphyschem* **2003**, *4*, 1283-1289.
- (46) Bittencourt, C.; Van Lier, G.; Ke, X.; Suarez-Martinez, I.; Felten, A.; Ghijsen, J.; Van Tendeloo, G.; Ewels, C. P. Spectroscopy and Defect Identification for Fluorinated Carbon Nanotubes. *Chemphyschem* **2009**, *10*, 920-925.
- (47) Irani, F.; Jannesari, A.; Bastani, S. Effect of fluorination of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the surface properties of fouling-release silicone/MWCNTs coatings. *Progress in Organic Coatings* **2013**, *76*, 375-383.
- (48) Pelech, I.; Pelech, R.; Narkiewicz, U.; Moszynski, D.; Jedrzejewska, A.; Witkowski, B. Chlorination of Carbon Nanotubes Obtained on the Different Metal Catalysts. *Journal of Nanomaterials* **2013**.
- (49) Qian, Z.; Ma, J.; Zhou, J.; Lin, P.; Chen, C.; Chen, J.; Feng, H. Facile synthesis of halogenated multi-walled carbon nanotubes and their unusual photoluminescence. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 22113-22119.
- (50) Janas, D.; Boncel, S.; Koziol, K. K. K. Electrothermal halogenation of carbon nanotube films. *Carbon* **2014**, *73*, 259-266.
- (51) Colomer, J. F.; Marega, R.; Traboulsi, H.; Meneghetti, M.; Van Tendeloo, G.; Bonifazi, D. Microwave-Assisted Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 4747-4749.
- (52) Hanelt, S.; Friedrich, J. F.; Orts-Gil, G.; Meyer-Plath, A. Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2012**, *50*, 1373-1385.
- (53) Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Flahaut, E.; Asanov, I. P.; Gevko, P. N.; Koroteev, V. O.; Fedoseeva, Y. V.; Yaya, A.; Ewels, C. P. Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2708-2715.
- (54) Fanchini, G.; Unalan, H. E.; Chhowalla, M. Modification of transparent and conducting single wall carbon nanotube thin films via bromine functionalization. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*.
- (55) Wang, W. Z.; Mahasin, A. S.; Gao, P. Q.; Lim, K. H.; Chan-Park, M. B. Mild Bromination-Assisted Density-Gradient Ultracentrifugation to Sort Single-Walled Carbon Nanotubes by Metallicity. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 23027-23035.

- (56) Coleman, K. S.; Chakraborty, A. K.; Bailey, S. R.; Sloan, J.; Alexander, M. Iodination of single-walled carbon nanotubes. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1076-1081.
- (57) Janas, D.; Herman, A. P.; Boncel, S.; Koziol, K. K. Iodine monochloride as a powerful enhancer of electrical conductivity of carbon nanotube wires. *Carbon* **2014**, *73*, 225-233.
- (58) Ma, P.-C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 1345-1367.
- (59) Homenick, C. M.; Lawson, G.; Adronov, A. Polymer grafting of carbon nanotubes using living free-radical polymerization. *Polymer Reviews* **2007**, *47*, 265-290.
- (60) Yang, Y.; Xie, X.; Yang, Z.; Wang, X.; Cui, W.; Yang, J.; Mai, Y.-W. Controlled synthesis and novel solution rheology of hyperbranched poly(urea-urethane)-functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5858-5867.
- (61) Yuan, W.; Jiang, G.; Che, J.; Qi, X.; Xu, R.; Chang, M. W.; Chen, Y.; Lim, S. Y.; Dai, J.; Chan-Park, M. B. Deposition of Silver Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes Grafted with Hyperbranched Poly(amidoamine) and Their Antimicrobial Effects. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18754-18759.
- (62) <http://www.swinburne.edu.au/ict/success/cms/documents/disertations/Tu%20Cam%20Le/Chapter%20%20Hyperbranched%20polymers.pdf>; Swinburne University of Technology; pp 4-11.
- (63) Sun, J.-T.; Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. Surface modification of carbon nanotubes with dendrimers or hyperbranched polymers. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 998-1007.
- (64) Zeng, Y.; Tang, C.; Wang, H.; Jiang, J.; Tian, M.; Shen, G.; Yu, R. A novel density-tunable nanocomposites of CdTe quantum dots linked to dendrimer-tethered multi-wall carbon nanotubes. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, *70*, 966-972.
- (65) Maiyalagan, T.; Viswanathan, B. Electrochemical fabrication and characterization of poly(o-phenylenediamine) nanotubes by template method. *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry* **2009**, *48*, 198-201.
- (66) Zhou, W.; Xu, H.; Shi, W. Surface modification of multi-wall carbon nanotube with ultraviolet-curable hyperbranched polymer. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4076-4082.
- (67) Tang, X. J.; Xie, B.; Larsson, P. O.; Danielsson, B.; Khayyami, M.; Johansson, G. Polyethyleneimine-coated reticulated vitreous carbon electrode with immobilized enzymes as a substrate detector. *Analytica Chimica Acta* **1998**, *374*, 185-190.
- (68) Kramer, J.; Soukiazian, S.; Mahoney, S.; Hicks-Garner, J. Microbial fuel cell biofilm characterization with thermogravimetric analysis on bare and polyethyleneimine surface modified carbon foam anodes. *Journal of Power Sources* **2012**, *210*, 122-128.

- (69) Dong, Y.; Wang, R.; Li, H.; Shao, J.; Chi, Y.; Lin, X.; Chen, G. Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing. *Carbon* **2012**, *50*, 2810-2815.
- (70) Han, B.; Wang, W.; Wu, H.; Fang, F.; Wang, N.; Zhang, X.; Xu, S. Polyethyleneimine modified fluorescent carbon dots and their application in cell labeling. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* **2012**, *100*, 209-214.
- (71) Peñas-Sanjuan, A.; Lopez-Garzon, R.; Lopez-Garzon, J.; Perez-Mendoza, M.; Melguizo, M. Preparation of a poly-alkylamine surface-functionalized carbon with excellent performance as a Pd(II) scavenger. *Carbon* **2012**, *50*, 2350-2352.
- (72) Tsubokawa, N.; Yoshikawa, S.; Maruyama, K.; Ogasawara, T.; Saitoh, K. Responsibility of electric resistance of polyethyleneimine-grafted carbon black against alcohol vapor and humidity. *Polymer Bulletin* **1997**, *39*, 217-224.
- (73) Takeuchi, Y.; Fujiki, K.; Tsubokawa, N. Preparation of amphiphilic carbon black by postgrafting of polyethyleneimine to grafted polymer chains on the surface. *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 85-90.
- (74) Luo, J. H.; Li, B. L.; Li, N. B.; Luo, H. Q. Sensitive detection of gallic acid based on polyethyleneimine-functionalized graphene modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2013**, *186*, 84-89.
- (75) Dillon, E. P.; Crouse, C. A.; Barron, A. R. Synthesis, characterization, and carbon dioxide adsorption of covalently attached polyethyleneimine-functionalized single-wall carbon nanotubes. *Acs Nano* **2008**, *2*, 156-164.
- (76) Guo, Y.; Ren, Q.; Xiong, Q.; Sun, L.; Li, X.; Han, B.; Chen, W. Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotubes-Polyethyleneimine Composite and Its Cytotoxicity on PC12 Cells. *Chinese Pharmaceutical Journal* **2013**, *48*, 1558-1563.
- (77) Petersen, E. J.; Pinto, R. A.; Mai, D. J.; Landrum, P. F.; Weber, W. J., Jr. Influence of Polyethyleneimine Graftings of Multi-Walled Carbon Nanotubes on their Accumulation and Elimination by and Toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 1133-1138.
- (78) Petersen, E. J.; Pinto, R. A.; Zhang, L.; Huang, Q.; Landrum, P. F.; Weber, W. J., Jr. Effects of Polyethyleneimine-Mediated Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Earthworm Bioaccumulation and Sorption by Soils. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 3718-3724.
- (79) Cao, X.; Chen, J.; Wen, S.; Peng, C.; Shen, M.; Shi, X. Effect of surface charge of polyethyleneimine-modified multiwalled carbon nanotubes on the improvement of polymerase chain reaction. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1741-1747.
- (80) Shen, M.; Wang, S. H.; Shi, X.; Chen, X.; Huang, Q.; Petersen, E. J.; Pinto, R. A.; Baker, J. R., Jr.; Weber, W. J., Jr. Polyethyleneimine-Mediated Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and In Vitro Toxicity Assay. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 3150-3156.
- (81) Milántiev, V. P.; Temkó, S. V.: Introducción. In *Física del Plasma*; URSS, E., Ed.: Moscú, 1995.

- (82) Perucca, M.: Introduction to plasma and plasma technology. In *Plasma technology for hyperfunctional surfaces. Food, biomedical and textile applications*; Rauscher, H., Perucca, M., Buyle, G., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- (83) D'Angelo, D.: Plasma-surface interaction. In *Plasma technology for hyperfunctional surfaces. Food, biomedical and textile applications*; Rauscher, H., Perucca, M., Buyle, G., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- (84) Felten, A.; Bittencourt, C.; Pireaux, J. J.; Van Lier, G.; Charlier, J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O-2, NH<sub>3</sub>, and CF<sub>4</sub> treatments. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*.
- (85) Scaffaro, R.; Maio, A.; Agnello, S.; Glisenti, A. Plasma Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Use in the Preparation of Nylon 6-Based Nanohybrids. *Plasma Processes and Polymers* **2012**, *9*, 503-512.
- (86) Lobo, A. O.; Ramos, S. C.; Antunes, E. F.; Marciano, F. R.; Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J. Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. *Materials Letters* **2012**, *70*, 89-93.
- (87) Naseh, M. V.; Khodadadi, A. A.; Mortazavi, Y.; Pourfayaz, F.; Alizadeh, O.; Maghrebi, M. Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment. *Carbon* **2010**, *48*, 1369-1379.
- (88) Zhao, B.; Zhang, L.; Wang, X.; Yang, J. Surface functionalization of vertically-aligned carbon nanotube forests by radio-frequency Ar/O-2 plasma. *Carbon* **2012**, *50*, 2710-2716.
- (89) Chen, C.; Liang, B.; Ogino, A.; Wang, X.; Nagatsu, M. Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7659-7665.
- (90) Chen, C.; Ogino, A.; Wang, X.; Nagatsu, M. Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/H<sub>2</sub>O plasma treatment. *Diamond and Related Materials* **2011**, *20*, 153-156.
- (91) Hordy, N.; Coulombe, S.; Meunier, J.-L. Plasma Functionalization of Carbon Nanotubes for the Synthesis of Stable Aqueous Nanofluids and Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites. *Plasma Processes and Polymers* **2013**, *10*, 110-118.
- (92) Babu, D. J.; Yadav, S.; Heinlein, T.; Cherkashinin, G.; Schneider, J. J. Carbon Dioxide Plasma as a Versatile Medium for Purification and Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 12028-12034.
- (93) Shin, E.-C.; Jeong, G.-H. Plasma functionalization of as grown carbon nanotubes for efficient dispersion. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 7129-7132.
- (94) Yook, J. Y.; Jun, J.; Kwak, S. Amino functionalization of carbon nanotube surfaces with NH<sub>3</sub> plasma treatment. *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 6941-6944.

- (95) Kalita, G.; Adhikari, S.; Aryal, H. R.; Afre, R.; Soga, T.; Sharon, M.; Umeno, M. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with nitrogen plasma for photovoltaic device application. *Current Applied Physics* **2009**, *9*, 346-351.
- (96) Ruelle, B.; Peeterbroeck, S.; Gouttebaron, R.; Godfroid, T.; Monteverde, F.; Dauchot, J.-P.; Alexandre, M.; Hecq, M.; Dubois, P. Functionalization of carbon nanotubes by atomic nitrogen formed in a microwave plasma Ar+N<sub>2</sub> and subsequent poly(epsilon-caprolactone) grafting. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 157-159.
- (97) Plank, N. O. V.; Forrest, G. A.; Cheung, R.; Alexander, A. J. Electronic properties of n-type carbon nanotubes prepared by CF<sub>4</sub> plasma fluorination and amino functionalization. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 22096-22101.
- (98) Valentini, L.; Puglia, D.; Armentano, I.; Kenny, J. M. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CF<sub>4</sub> plasma treatment and subsequent reaction with aliphatic amines. *Chemical Physics Letters* **2005**, *403*, 385-389.
- (99) Ray, S. C.; Palnitkar, U.; Pao, C. W.; Tsai, H. M.; Pong, W. F.; Lin, I. N.; Papakonstantinou, P.; Chen, L. C.; Chen, K. H. Enhancement of electron field emission of nitrogenated carbon nanotubes on chlorination. *Diamond and Related Materials* **2009**, *18*, 457-460.
- (100) Friedrich, J. F.; Wettmarshausen, S.; Hanelt, S.; Mach, R.; Mix, R.; Zeynalov, E. B.; Meyer-Plath, A. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon* **2010**, *48*, 3884-3894.
- (101) Li, J.; Wu, Z.; Huang, C.; Chen, Z.; Huang, R.; Li, L. Plasma functionalization for improving dispersion and interfacial bonding of multi-wall carbon nanotubes in cyanate ester/epoxy nanocomposites. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *433*, 173-180.
- (102) Abou Rich, S.; Yedji, M.; Amadou, J.; Terwagne, G.; Felten, A.; Avril, L.; Pireaux, J. J. Polymer coatings to functionalize carbon nanotubes. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2012**, *44*, 1012-1020.
- (103) Nozaki, T.; Yoshida, S.; Okazaki, K. Plasma-Induced Damage and Surface Functionalization of Double-Walled Carbon Nanotubes Using Atmospheric Pressure RF Discharge. *Plasma Processes and Polymers* **2012**, *9*, 1154-1159.
- (104) Domingo-Garcia, M.; Lopez-Garzon, F. J.; Perez-Mendoza, M. Modifications produced by O<sub>2</sub> plasma treatments on a mesoporous glassy carbon. *Carbon* **2000**, *38*, 555-563.
- (105) Perez-Mendoza, M.; Domingo-Garcia, M.; Lopez-Garzon, F. J. Modifications produced by O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> plasma treatments on a glassy carbon: comparison with molecular gases. *Carbon* **1999**, *37*, 1463-1474.
- (106) Kaneko, T.; Takahashi, S.; Hatakeyama, R.: Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes with Nanoparticles Using Gas-Liquid Interfacial Discharge Plasmas. In *Thermal and Plasma Cvd of Nanostructures and Their Applications*; Cvelbar, U., Li, J., Guldi, D. M., Eds.; ECS Transactions 31, 2013; Vol. 45; pp 21-26.

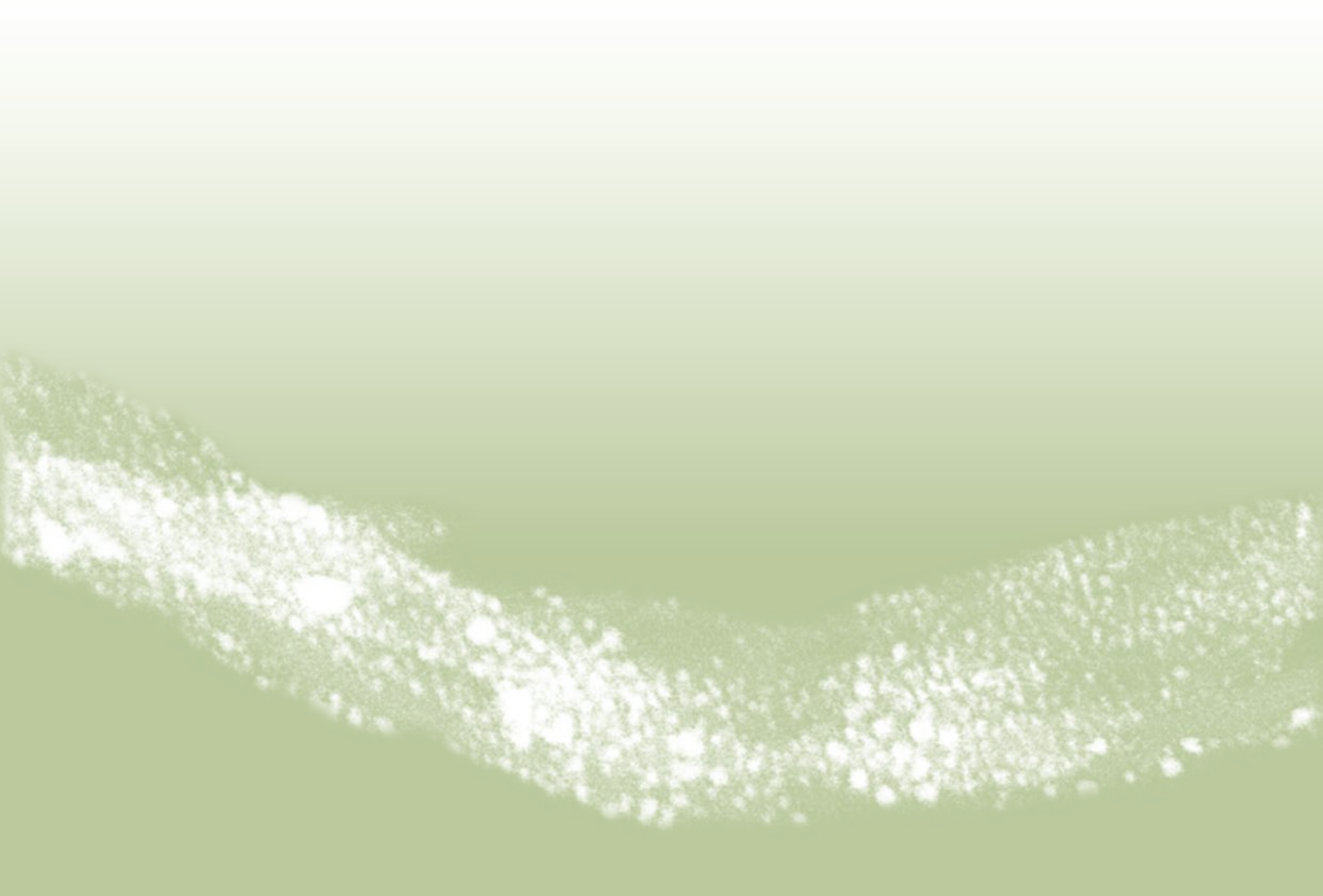
(107) Morales-Lara, F.; Domingo-García, M.; López-Garzón, J.; Pérez-Mendoza, M.; Godino-Salido, M. L.; Melguizo, M. Barcelona (SPAIN). Personal Communication, 2014.

(108) Liu, C.-J.; Zhao, Y.; Li, Y.; Zhang, D.-S.; Chang, Z.; Bu, X.-H. Perspectives on Electron-Assisted Reduction for Preparation of Highly Dispersed Noble Metal Catalysts. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2, 3-13.





# MÉTODOS Y MATERIALES





## 1. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

En esta sección se describen los procedimientos desarrollados (estrategias, materiales y variables estudiadas) para la funcionalización de los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs), así como para la captación por éstos de iones metálicos en disolución y la obtención de nanopartículas metálicas (MNPs) soportadas sobre los híbridos MWCNT/HBPEI. Los datos técnicos de los materiales empleados (nanotubos, gases, reactivos, disolventes, etc.) se recogen en la tabla 1 (apartado 3 del presente capítulo) y se referencian usando **[número en la tabla]**, mientras que las especificaciones de los equipos empleados están recogidas en la tabla 2 (apartado 3) y se referencian con **[letra en la tabla]**. Asimismo, el software usado para el tratamiento de datos y la representación de gráficos se incluyen en la tabla 3 (apartado 3).

### 1.1. Etapa 1. Halogenación de los nanotubos de carbono

Para el anclaje covalente de grupos halogenados sobre los MWCNTs de partida **[1]**, se han empleado dos estrategias diferentes: por un lado, se han utilizado compuestos interhalógenos en disolución y, por el otro, se han aplicado plasmas fríos (NTPs) generados a partir de precursores halogenados (métodos químico-físicos).

#### 1.1.1. Métodos en disolución: compuestos interhalogenados

La metodología general ha consistido en la inmersión del material carbonoso en una disolución del interhalógeno. Debido a la gran reactividad de estos compuestos la preparación de las disoluciones del interhalógeno y la reacción con los MWCNTs se han llevado a cabo en atmósfera inerte y en ausencia de humedad. Para ello se ha trabajado en atmósfera de argón **[2]** generada dentro de una cámara de atmósfera controlada **[A]**. Los nanotubos recién sumergidos en la disolución del interhalógeno se han sometido a baño de ultrasonidos durante una hora para asegurar una buena dispersión de los mismos. Transcurrido el tiempo de reacción se procedió al filtrado de las muestras, las mismas han sido lavadas con n-hexano **[3]** en sistemas de extracción soxhlet para la eliminación de los restos de halógenos. Finalmente, los materiales así obtenidos se han secado en estufa a 120 °C durante 24 horas.

Para la introducción de cloro sobre la superficie de los nanotubos se han utilizado dos interhalógenos con diferente estequiometría: monocloruro de yodo (ICl) **[4]** y tricloruro de yodo (ICl<sub>3</sub>) **[5]**, mientras que para la fijación de bromo se ha usado monobromuro de yodo (IBr) **[6]**.

1.1.1.1. *Cloración: variables estudiadas*

- I. Naturaleza del agente halogenante: monoclóruo de yodo y tricloruro de yodo.
- II. Tipo de disolvente: ácido acético glacial [7] y tetracloruro de carbono [8].
- III. Tiempo de reacción: 20 minutos, 1, 2, 8, 24 y 168 horas.

1.1.1.2. *Bromación: variables estudiadas*

- I. Tiempo de reacción: 24 y 168 horas.
- II. Temperatura de reacción: temperatura ambiente y 50 °C.

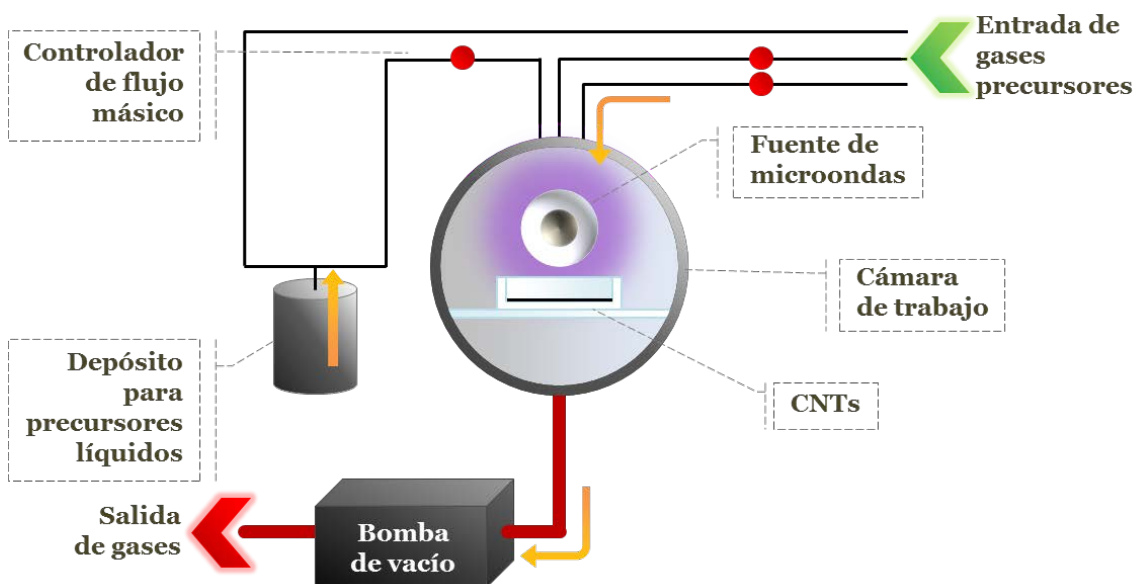
1.1.2. **Tratamientos con plasmas fríos**

El dispositivo comercial empleado en la obtención de los plasmas fríos [B] (Fig. 2.1) dispone de un generador de alta frecuencia (2.45 GHz) que usa microondas para la ionización parcial del gas o mezcla de gases precursores.



**Figura 2.1.** Imágenes del equipo comercial usado para la generación de NTPs de microondas: (a) vista frontal, (b) interior de la cámara de trabajo cilíndrica con la fuente de microondas en la pared posterior y (c) conducciones para la entrada de gases en el equipo.

El plasma frío es generado en una cámara de geometría cilíndrica donde se emplaza el generador o fuente de microondas antes descrito. En dicha cámara de trabajo se coloca la muestra a tratar. El equipo produce el plasma sobre un sistema dinámico en el que continuamente se produce la entrada controlada de gases a la cámara mediante sistemas de controladores de flujo másico, y la extracción de los mismos mediante la acción de una bomba de vacío. Asimismo, el dispositivo cuenta con un depósito o reservorio para líquidos, lo cual permite la obtención de plasmas a partir de precursores líquidos. Para ello, los vapores del líquido generados en el depósito tienen que alcanzar la cámara de trabajo. Así, el flujo de los vapores desde el reservorio a la cámara de trabajo puede establecerse mediante el arrastre con un gas portador o, en ausencia del mismo, fijando las condiciones experimentales concretas, particularmente la temperatura del reservorio, para cada tipo de tratamiento. En el esquema general incluido abajo (**Fig. 2.2**) se incluyen las principales partes del equipo, así como las conexiones entre las mismas:



**Figura 2.2.** Esquema simplificado del dispositivo comercial utilizado en el tratamiento de los MWCNTs con plasmas fríos.

De este modo, el equipo permite controlar los siguientes parámetros experimentales:

- I. Naturaleza del plasma: pueden introducirse en la cámara de trabajo diferentes precursores gaseosos o los vapores procedentes de precursores líquidos. Asimismo, pueden introducirse puros o mezclados.
- II. Presión del plasma: no es posible un control directo de la presión en la cámara, pero esta queda determinada, además de por la temperatura, por el equilibrio dinámico resultante del poder de extracción de la bomba de

vacío y el flujo de entrada de gas (o de gases), los cuales pueden ser modificados mediante el uso de los controladores de flujo másico incluidos en el montaje a tal efecto.

- III. Temperatura del plasma: la cámara de trabajo (junto con la puerta de la misma, el depósito de líquidos, la conducción y el controlador de flujo másico entre el depósito y la cámara) se encuentra termostatzada, pudiéndose calentar hasta 80 °C.
- IV. Potencia de la fuente de microondas: el generador puede llevar a cabo la ionización parcial del gas en la cámara produciendo microondas a diferentes niveles de potencia, siendo el máximo de 700 W.
- V. Duración del tratamiento: el tiempo de exposición de las muestras al plasma puede controlarse (al igual que los parámetros anteriores) tanto de manera manual como automática, mediante ejecución de programas determinados a través del software del control del equipo.

La metodología general para el tratamiento del material de carbono por exposición a plasmas fríos en el equipo anteriormente descrito se resume en las siguientes etapas:

- Paso 1: se introduce el material a tratar depositado en una placa petri en la cámara de trabajo (termostatzada a una temperatura dada).
- Paso 2: se hace vacío en la cámara (hasta unos pocos mTorr de presión base) para la eliminación parcial del aire del medio.
- Paso 3: una vez alcanzada la presión base, esto es, el vacío adecuado, se hace fluir el gas precursor (o gases) a través de la cámara permitiéndose un periodo de estabilización para asegurar que el flujo y, por lo tanto, la presión en la cámara permanecen constantes.
- Paso 4: generación del plasma mediante la activación de la fuente de microondas (a la que previamente se le ha fijado la potencia de trabajo): la cámara de trabajo se ilumina debido a la emisión luminosa originada por los procesos de relajación de las diferentes especies que forman el plasma.
- Paso 5: para finalizar el tratamiento con plasma se desactiva la fuente de microondas.
- Paso 6: se corta la entrada de gases a la cámara alcanzándose de nuevo valores de presión base similares a los de la segunda etapa. Por último, si no se va aplicar otro plasma sobre el material, la cámara se rellena con aire. Si la muestra hubiera de ser sometida a otro tratamiento de manera inmediata, se repite el proceso a partir de la tercera etapa.

Mediante la aplicación de plasmas fríos se ha llevado a cabo la funcionalización covalente de los MWCNTs fijando diferentes halógenos: flúor, cloro y bromo. Para la fluoración de los nanotubos se ha generado plasma a partir de un precursor gaseoso como es el tetrafluoruro de carbono ( $\text{CF}_4$ ) [9]; para la cloración, se ha empleado plasma del precursor líquido tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) y para la bromación, plasma de bromuro de metilo ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) [10], el cual se encuentra en fase gas a temperatura ambiente.

#### 1.1.2.1. Fluoración (plasma de $\text{CF}_4$ ): variables estudiadas

- I. Precursor: mezclas He [11]/ $\text{CF}_4$  en proporciones de 90/10, 50/50 en volumen y  $\text{CF}_4$  puro.
- II. Pretratamiento: plasma de He puro (300 W de potencia, aproximadamente 300 mTorr de presión en la cámara y una duración de 5 min).
- III. Tiempo de exposición (de los nanotubos al plasma reactivo): 0.5, 2, 5, 10, 30 y 45 minutos.
- IV. Material carbonoso a halogenar: nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)[1] y nanoláminas de grafito (GNPs) [12].

#### 1.1.2.2. Cloración (plasma de $\text{CCl}_4$ ): variables estudiadas

- I. Precursor: mezcla He/ $\text{CCl}_4$  de composición variable, conseguida arrastrando con He el vapor de  $\text{CCl}_4$  en equilibrio con el  $\text{CCl}_4$  líquido mantenido a 30, 40 y 50 °C, y vapor de  $\text{CCl}_4$  puro.
- II. Pretratamiento: plasma de He puro (condiciones estándar: iguales que en el apartado anterior, 1.1.2.1).
- III. Tiempo de exposición: 0.5, 2, 5, 10, 30 y 45 minutos.

#### 1.1.2.3. Bromación (plasma de $\text{CH}_3\text{Br}$ ): variables estudiadas

- I. Precursor:  $\text{CH}_3\text{Br}$  (puro) y mezcla  $\text{CH}_3\text{Br}/\text{H}_2$  [13] 94.5/5.5 en volumen.
- II. Potencia de la fuente de microondas: 300, 500 y 600 W.
- III. Pretratamiento:
  - Plasma de He puro (300 W de potencia, aproximadamente 300 mTorr de presión en la cámara y una duración de 5 min)
  - Plasma de mezcla He/ $\text{H}_2$  95.5/4.5 en volumen (300 W de potencia, aproximadamente 300 mTorr de presión en la cámara y una duración de 5 min).
- IV. Metodología:

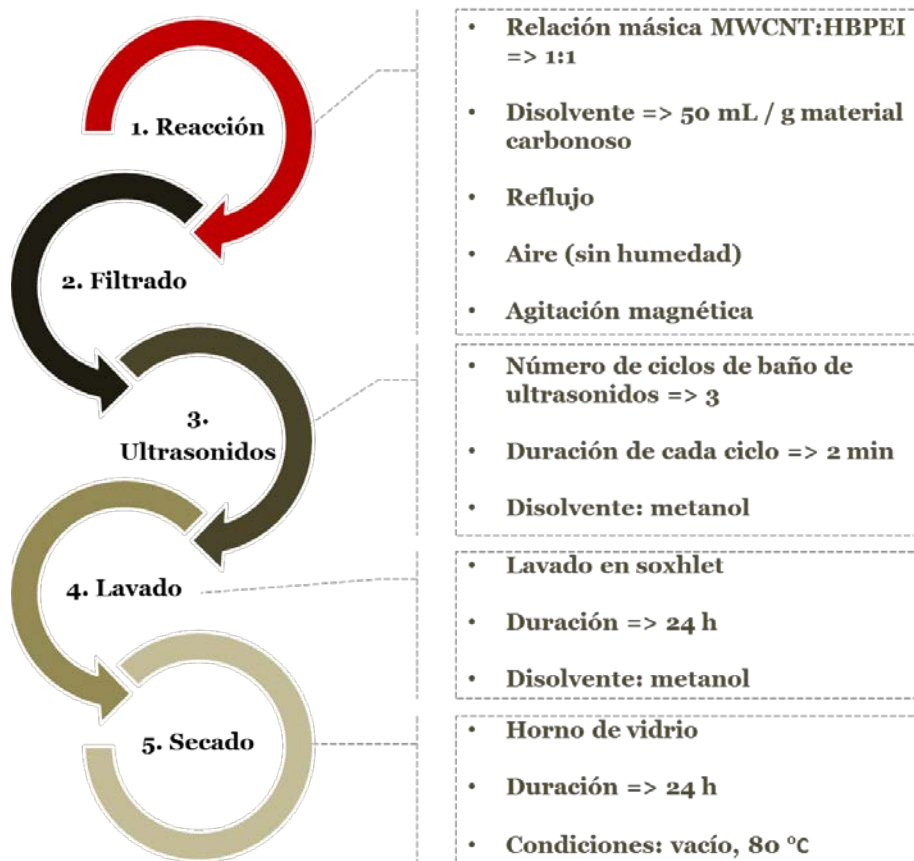


- a. Procedimiento I (dos plasmas diferenciados): pretratamiento con plasma He/H<sub>2</sub> transcurrido el cual se hace vacío en la cámara. Alcanzada una presión de aproximadamente 10 mTorr se introduce la mezcla CH<sub>3</sub>Br/H<sub>2</sub> y se procede al tratamiento con plasma (10 min).
  - b. Procedimiento II (plasma continuo de composición variable): pretratamiento con plasma He/H<sub>2</sub>, a continuación se cierra la entrada de He y se abre simultáneamente la entrada de CH<sub>3</sub>Br, de tal forma que, de manera gradual el plasma se va empobreciendo en He y enriqueciendo en CH<sub>3</sub>Br hasta que finalmente se compone exclusivamente de una mezcla CH<sub>3</sub>Br/H<sub>2</sub>, se fija en 500 W la potencia de la fuente de microondas y se mantiene el tratamiento durante un tiempo variable (entre 2 y 45 minutos).
- V. Tiempo de exposición: 2, 5, 10, 30 y 45 minutos.

### 1.2. Etapa 2. Funcionalización con polietileniminas hiperramificadas (HBPEIs)

Para la fijación covalente de las poliaminas hiperramificadas sobre los nanotubos de carbono, obteniendo así los materiales híbridos tipo MWCNT/HBPEI, se ha seguido una metodología general común a todas las experiencias (**Fig. 2.3**). Así en primer lugar, se ha llevado a cabo la reacción entre el soporte carbonoso y la HBPEI disuelta a temperatura moderada, con agitación media y al aire en ausencia de humedad. Tras la reacción, se ha procedido al filtrado de la muestra en placa filtrante y se ha sometido a tres ciclos de baño de ultrasonidos consecutivos en metanol **[14]** de dos minutos de duración cada uno. Finalizada la etapa de los baños de ultrasonidos, se ha procedido al lavado en soxhlet del material durante 24 horas empleando metanol como disolvente extractor. Por último, las muestras lavadas se han secado en horno de vidrio, en condiciones de vacío, a 80 °C y durante 24 horas.

La fijación de las poliaminas hiperramificadas se ha llevado a cabo sobre MWCNTs halogenados, en concreto, nanotubos con un alto grado de cloración, y MWCNTs originales (tal y como se reciben del proveedor). La polietilenimina empleada en la mayoría de los experimentos **[15]** es un polímero hiperramificado estadístico comercial, cuya masa molar promedio en número ( $M_n$ ) es de 1800 g/mol, y con masa molar promedio en peso ( $M_w$ ) igual a 2000 g/mol. De esta forma, se han estudiado dos vías para la obtención de los híbridos MWCNT/HBPEI:



**Figura 2.3.** Metodología general para la obtención de nanotubos de carbono funcionalizados con HBPEI.

- I. Funcionalización de MWCNTs clorados por reacción de sustitución nucleofílica.
- II. Funcionalización directa de MWCNTs originales.

En cada caso se ha estudiado la influencia que las condiciones experimentales tienen sobre la cantidad de HBPEI fijada.

### 1.2.1. Funcionalización de los nanotubos clorados con HBPEIs.

En el estudio de la fijación covalente de las moléculas de polietilenimina hiperramificada sobre MWCNTs previamente clorados, se ha empleado tolueno [16] como disolvente, mientras que las reacciones se han llevado a cabo a 111 °C (temperatura de ebullición del tolueno) y con una duración de 24 horas. En este caso, la variable estudiada ha sido el efecto de la presencia del catalizador de yoduro de cobre (I), CuI [17], así como de la cantidad del mismo, en el medio de reacción:

- I. Relación molar Cl:CuI, es decir, proporción entre el contenido en cloro de los nanotubos y la cantidad de CuI: 0 (ausencia de CuI), 50:1, 20:1, 10:1, 5:1 y 1:1.

### 1.2.2. Funcionalización de nanotubos originales con HBPEIs.

En el anclaje directo de HBPEI sobre nanotubos sin funcionalización previa se han estudiado las siguientes variables experimentales:

- I. Relación másica CuI/MWCNT: 0, 0.01, 0.04, 0.16, 0.35 y 0.75 mg CuI / mg de nanotubo.
- II. Tipo de disolvente: tolueno y N,N-dimetilformamida (DMF) [18].
- III. Temperatura de reacción: 80, 95 y 111 °C.
- IV. Tamaño (número de grupos amino) de las moléculas de poliamina a fijar covalentemente: HBPEI de bajo peso molecular ( $M_n = 600$  g/mol) [19], HBPEI de peso molecular medio ( $M_n = 1800$  g/mol) y HBPEI de alto peso molecular ( $M_n = 10000$ ) [20].
- V. Grado de grafitización de los nanotubos: MWCNTs originales sin grafitizar y MWCNTs originales grafitizados.
- VI. Disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción: reacción en aire o en atmósfera inerte de argón.
- VII. Concentración de los reactivos en el medio de reacción: 50 mL tolueno / g MWCNTs y 500 mL tolueno / g muestra.
- VIII. Naturaleza del catalizador: yoduro de cobre (I), CuI, y cloruro de níquel (II), NiCl<sub>2</sub> [21].
- IV. Tiempo de reacción: 1, 4, 8, 16, 24 y 48 horas.

### 1.3. Etapa 3. Coordinación de iones metálicos

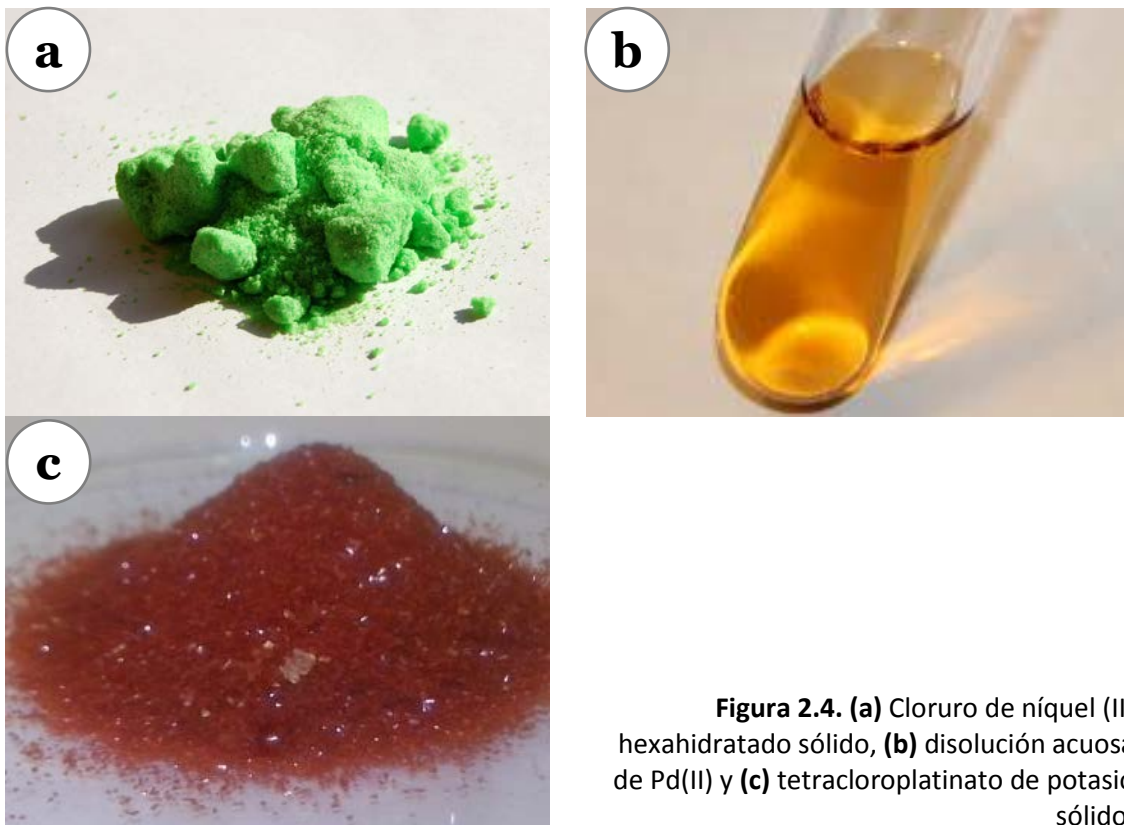
La evaluación de la capacidad de captura de iones metálicos de los híbridos MWCNT/HBPEI obtenidos en las dos primeras etapas del presente trabajo se ha llevado a cabo mediante el contacto de dichos híbridos con disoluciones acuosas de diversos iones metálicos de concentración conocida. Una vez transcurrido el tiempo necesario para la complejación de los iones por las aminas, se filtran las muestras y se determina la concentración final de los filtrados, para, por diferencia respecto a la concentración inicial de las disoluciones, hallar la cantidad de metal capturado por los materiales híbridos.

Con el objeto de asegurar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, se han fijado las siguientes condiciones experimentales:

- I. Las disoluciones acuosas de los iones metálicos, Ni(II), Pd(II) y Pt(II) han sido preparadas a partir de sales cloradas de los mismos (Fig. 2.4): cloruro

de níquel (II) hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [22], tetracloropaladato de potasio ( $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ) [23] y tetracloroplatinato de potasio ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) [24] respectivamente. En los casos de la coordinación de Ni(II) y Pd(II) se utilizaron disoluciones de la sal metálica con  $\text{pH} = 5$  y empleando una fuerza iónica 0.1 M en cloruro potásico (KCl) [25], mientras que la complejación de iones Pt(II) se ha llevado a cabo a un  $\text{pH}$  igual a 6 y utilizando una concentración 0.1 M de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) [26].

- II. Para la captación de los iones metálicos, una cantidad conocida del material híbrido MWCNT/HBPEI se sumerge en un volumen conocido de las disoluciones descritas en el apartado anterior. Los recipientes cerrados que contienen el híbrido MWCNT/HBPEI en suspensión en las disoluciones se mantienen en agitación orbital y a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura durante 24 horas, ya que previamente se estableció que es un período de tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio del proceso.
- III. Tras el período de 24 horas se filtran las muestras para obtener los filtrados libres de partículas de sólido en suspensión.



**Figura 2.4.** (a) Cloruro de níquel (II) hexahidratado sólido, (b) disolución acuosa de Pd(II) y (c) tetracloroplatinato de potasio sólido.

- IV. Por último, se determina la concentración final de los iones metálicos en los filtrados lo cual permite calcular la cantidad de los mismos retenida por las muestras de MWCNTs funcionalizados con HBPEIs. La determinación de la concentración de las disoluciones de Pd(II) se realiza mediante

espectroscopía UV-visible, mientras que la de las disoluciones de Ni(II) y Pt(II) se analiza mediante espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

#### **1.4. Etapa 4. Reducción de los iones metálicos: obtención de nanopartículas metálicas (MNPs) soportadas**

El método elegido para la reducción de los iones metálicos capturados en la etapa anterior por parte de un material híbrido MWCNT/HBPEI seleccionado consiste en una reducción asistida por electrones (EAR), donde un plasma frío de microondas generado a partir de gas hidrógeno ( $H_2$ ) [13] juega el papel de fuente de electrones. Los tratamientos con plasma de hidrógeno constan de los seis pasos descritos en la metodología general para el tratamiento del material de carbono por exposición a plasmas fríos descrito en el apartado 1.1.2 del presente capítulo. Además, el hidrógeno se ha purificado haciéndolo pasar por una trampa fría de nitrógeno líquido con anterioridad a su entrada en el equipo generador de plasma.

Con el objeto de optimizar los tratamientos de EAR con plasma de hidrógeno para alcanzar los mayores grados de reducción posibles de los cationes coordinados, Pd(II) y Pt(II), y de este modo, obtener grandes poblaciones de las correspondientes nanopartículas metálicas soportadas sobre el híbrido se han estudiado diferentes variables experimentales:

- I. Tiempo de exposición del híbrido MWCNT/HBPEI cargado con iones metálicos de paladio al plasma de  $H_2$ : 10 y 15 minutos.
- II. Potencia de la fuente de microondas: 300, 500 y 700 W.

Se han estudiado los niveles de reducción alcanzados con los diferentes tratamientos y muestras mediante XPS así como la morfología, la dispersión y el tamaño de las nanopartículas obtenidas por la técnica híbrida de microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM). En último lugar, se ha evaluado la estabilidad de las MNPs frente a la oxidación al aire.

## 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

El estudio de los materiales obtenidos en las diferentes etapas del trabajo se ha llevado a cabo mediante el uso de múltiples técnicas de análisis, cada una de las cuales proporciona información única, y a la vez complementaria, sobre la composición, estructura y propiedades de las muestras. Así, las técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis elemental (EA), análisis termogravimétrico (TGA) y desorción térmica programada (TPD) permiten una completa caracterización de los diferentes grupos funcionales introducidos, mientras que técnicas como la espectroscopía Raman y la difracción de rayos X (XRD) constituyen herramientas muy útiles para el estudio del impacto de los diferentes tratamientos sobre la estructura cristalina de los materiales. Asimismo, la adsorción de gases permite evaluar tanto las propiedades texturales de las muestras como la capacidad de las mismas para la adsorción de gases de interés medioambiental como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Por otro lado, en la determinación de la capacidad de captura de iones metálicos en disolución acuosa de los híbridos MWCNT/HBPEI se han empleado la espectroscopía ultravioleta-visible e ICP-MS. Por último, diferentes técnicas de microscopía electrónica han permitido visualizar la morfología que presentan los materiales sintetizados.

### 2.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

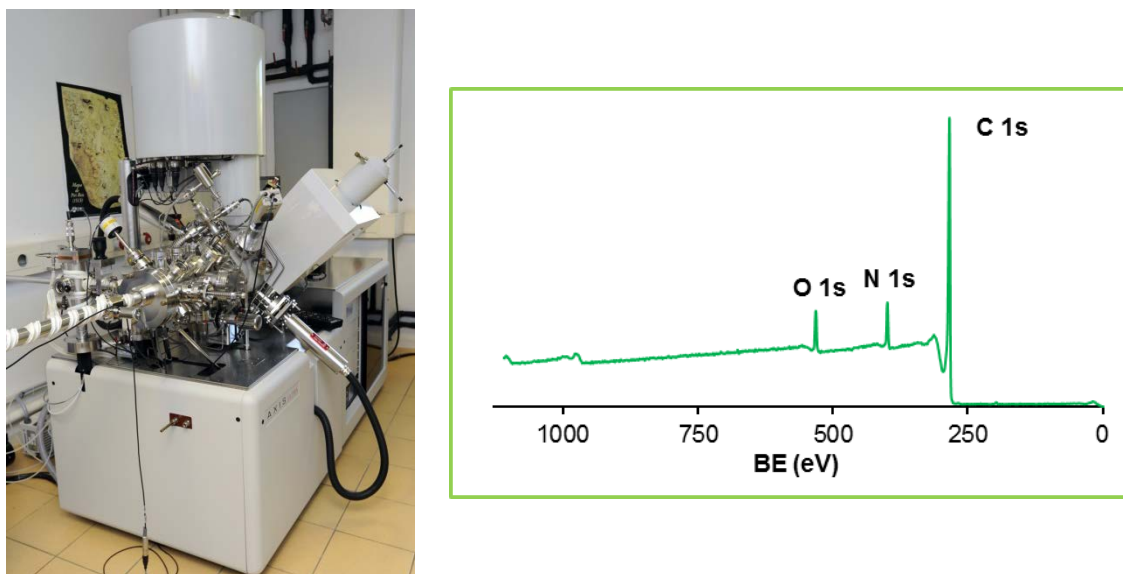
La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se ha erigido en los últimos años como una de las técnicas más potentes en el análisis de superficies. Su empleo como técnica de análisis superficial se debe a su gran sensibilidad y al hecho de que únicamente obtiene información de los átomos más superficiales de la muestra. El instrumento empleado en los análisis de XPS se conoce como espectrómetro de fotoelectrones de rayos X [C].

La técnica XPS se fundamenta en la emisión por efecto fotoeléctrico de electrones procedentes de niveles más o menos cercanos al núcleo. La energía característica de dicho electrón fotoemitido, la cual es analizada por un espectrómetro electrónico, constituye una valiosa fuente de información acerca de la naturaleza del átomo del que el electrón ha sido arrancado y, por ende, de la composición de la superficie de la muestra. Aunque los rayos X incidentes penetran la totalidad del espesor de la muestra, los electrones fotoemitidos a varias micras de profundidad no pueden escapar de la muestra al ser capturados por los átomos circundantes a través de distintos estados excitados. Así, solo se analizan los electrones de los átomos alojados en los primeros nanómetros del material estudiado. En el espectro de XPS (**Fig. 2.5**) se representa el número de electrones fotoemitidos (generalmente como intensidad o cuentas por segundo, CPS) frente a sus correspondientes energías de ligadura (BE). La

BE, relacionada con la fuerza con la que un electrón es atraído por el núcleo atómico, se calcula mediante la siguiente expresión (**Ecuación 1**):

$$BE = h\nu - KE - \phi \quad (1)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón de rayos X incidente;  $KE$ , la energía cinética con la que se emite el electrón (este es el parámetro que registra el instrumento) y  $\phi$ , la función de trabajo propia de cada espectrómetro.<sup>1,2</sup>



**Figura 2.5.** Vista general de un equipo de análisis superficial por XPS [C] (izquierda), y ejemplo de espectro general de XPS de un híbrido MWCNT/HBPEI (derecha).

En función del número de barridos acumulados en cada análisis realizado sobre una muestra dada, pueden obtenerse dos tipos de espectros:

- I. Espectros generales: son espectros de baja resolución y que abarcan la totalidad del rango de energías de ligadura. Este tipo de espectros se emplean para la cuantificación de los elementos presentes en la superficie de la muestra. Para ello, se utilizan los valores de las áreas de los picos corregidos por un factor de sensibilidad relativa que representa a la sección eficaz de captura de radiación del elemento en cuestión.
- II. Espectros de alta resolución: son espectros de intervalos más restringidos de BE en los que se observan los perfiles de los picos con un mayor detalle. Con el software adecuado, las señales de los picos registradas en alta resolución pueden descomponerse en curvas más simples (generalmente de tipo gaussiano-lorentziano) en un proceso iterativo denominado deconvolución. Mediante el estudio de los picos de XPS de alta resolución

puede obtenerse valiosa información acerca de la química superficial de las muestras, como:

- Entorno químico de los diferentes átomos presentes en la superficie.
- Tipo de enlace y número de átomos enlazados.
- Estado de oxidación de los átomos.

## 2.2. Análisis elemental (EA)

El análisis elemental (EA) se lleva a cabo en el denominado analizador CHNS-O [D], siendo una técnica destructiva que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio abanico de muestras de tipo orgánico e inorgánico, tanto sólidas como líquidas.<sup>3</sup>

Esta técnica se basa en la combustión de la muestra a analizar en atmósfera de oxígeno puro, a altas temperaturas (a 1000 °C aprox.). Con esta combustión se consigue la conversión de todo el material, exceptuando el contenido metálico, en gases simples: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, etc. En función de la naturaleza y estabilidad del material a analizar, puede ser necesaria la adición de pequeñas cantidades de estaño como catalizador para favorecer la combustión del mismo.<sup>4</sup> Una vez producidos, los gases se presurizan y se separan mediante una columna cromatográfica. Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas.<sup>3</sup>

## 2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

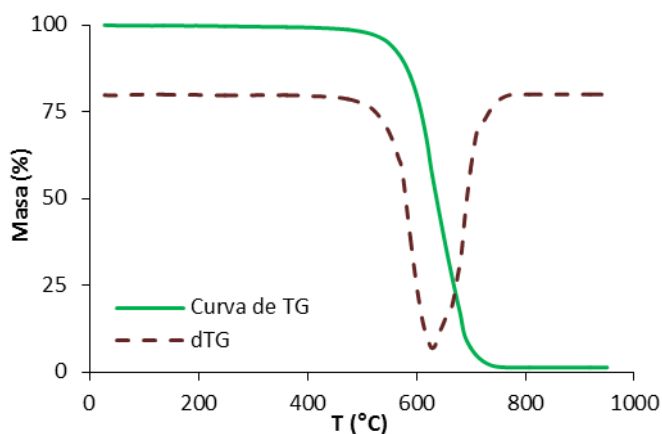
La termogravimetría (TGA), es una técnica perteneciente al grupo de las técnicas de análisis térmico o termoanálisis. Consiste en registrar la variación de la masa de una determinada muestra en función del tiempo y/o de la temperatura. El TGA presenta tres variedades: termogravimetría isoterma, termogravimetría cuasi-isoterma y la termogravimetría dinámica. Esta última es la más utilizada, y se basa en el registro de la disminución de la masa a medida que se calienta la muestra, a velocidad constante, en atmósfera controlada.<sup>5</sup> La caracterización de las muestras incluidas en el presente trabajo de tesis doctoral se ha realizado mediante esta técnica en un analizador termogravimétrico [E] con microbalanza termostatazada.

Los datos obtenidos mediante TGA se representan en forma de termograma o curva termogravimétrica (**Fig. 2.6**), en la que se representa la variación de masa de la muestra con respecto a la temperatura. Para la comparación de los termogramas de distintas muestras (con masas iniciales diferentes) se obtienen los valores de las masas



en porcentaje relativo a la cantidad de muestra inicial. A veces, se recurre a representar la derivada de la curva (dTG) para así resaltar los cambios de pendiente de la misma.

Las características de las muestras que influyen en la forma de las curvas de TGA son múltiples, entre las que destacan, la cantidad de la misma, el grado de retención de los gases generados en la muestra, el tamaño de partícula, los calores de reacción, el grado de compactación de la muestra, la naturaleza de la misma y su conductividad térmica. También hay factores instrumentales y del experimento concreto que pueden modificar el aspecto de los termogramas, por lo que dichos factores (flujo y naturaleza del gas, velocidad de calentamiento y temperatura final, entre otros) han de ser fijados cuando se desea usar las curvas termogravimétricas a efectos comparativos.



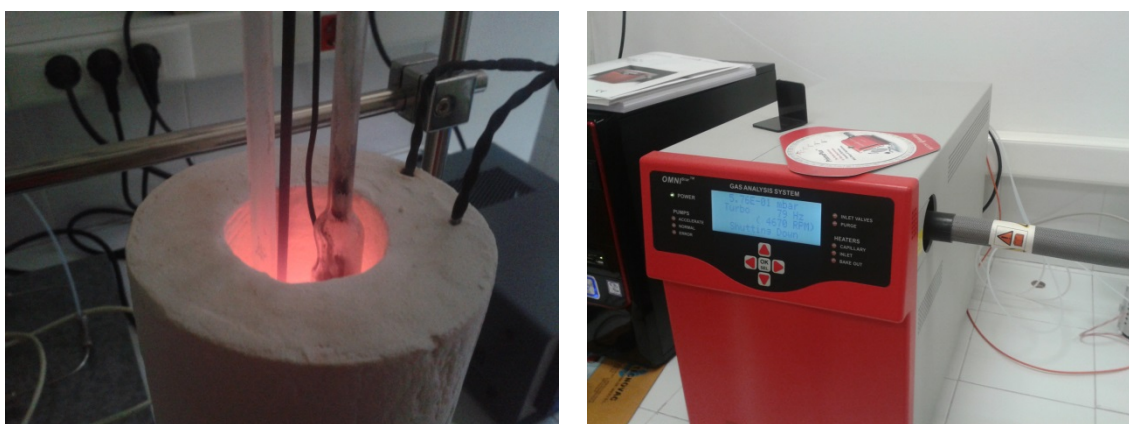
**Figura 2.6.** Termograma (con derivada) registrado en aire de una muestra de MWCNTs.

En función del tipo de atmósfera en la que se calienta la muestra, se obtienen diferentes datos acerca de la composición de la misma:

- I. Análisis termogravimétricos en atmósfera inerte: se llevan a cabo usando un flujo controlado de un gas inerte, ya sea  $N_2$ , He o Ar. Al no producirse la combustión de la muestra, las pérdidas de masa en este tipo de análisis dan información acerca de la cantidad de grupos funcionales presentes, y de la estabilidad térmica de los mismos.
- II. Análisis termogravimétricos en aire: en este tipo de TGA, al someter al material a altas temperaturas en presencia de  $O_2$ , se produce la total combustión de la parte orgánica de las muestras, por lo que, entre otros datos, a partir del peso residual al término del análisis puede estimarse el contenido en cenizas del material.

## 2.4. Desorción térmica programada (TPD)

La desorción térmica programada constituye una técnica de análisis complementaria al TGA, en la que, al igual que en este último, se calienta la muestra a una velocidad constante en una atmósfera inerte controlada. La diferencia con el TGA radica en que, en lugar de registrar los cambios de peso que sufre la muestra mediante el uso de una microtermobalanza, lo que se registra son los diferentes gases producidos por la desorción de los componentes más volátiles de la muestra. Para ello, los productos (gaseosos) desorbidos son arrastrados hasta un sistema de análisis, en nuestro caso al detector de un espectrómetro de masas [F] (Fig. 2.7), obteniéndose de este modo, perfiles de las especies gasificadas, con diferentes relaciones masa/carga ( $m/z$ ), en función de la temperatura de la muestra.



**Figura 2.7.** Detalle del reactor de cuarzo, donde se emplaza el material objeto de estudio, en el interior del horno cilíndrico de material refractario que produce el calentamiento (izquierda) y vista frontal del equipo de espectrometría de masas acoplado al sistema de TPD (derecha).

Dentro del presente trabajo, los análisis de TPD han sido empleados para la obtención de información acerca de la composición y estabilidad térmica de las diversas funciones químicas con las que se han modificado los MWCNTs.

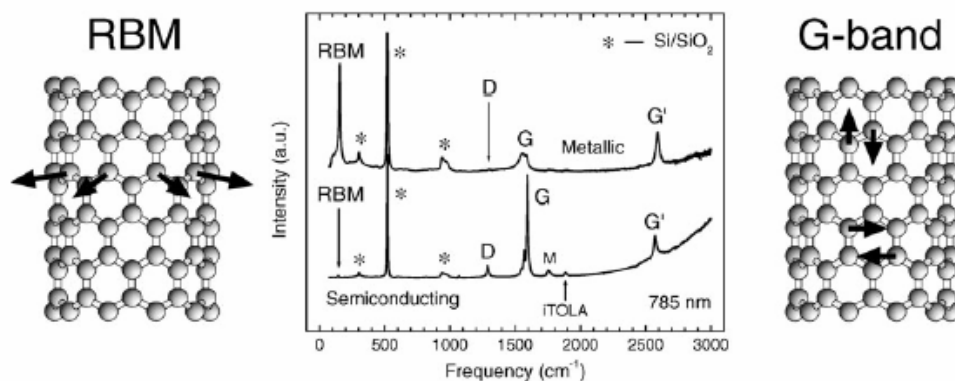
## 2.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, como toda técnica espectroscópica, se fundamenta en un proceso de interacción de la radiación electromagnética con la materia. En este caso, consiste en una dispersión inelástica de luz en la que las moléculas ganan o pierden energía, de forma que la luz incidente sobre la muestra tiene una energía distinta a la de la luz dispersada, al contrario de lo que ocurre en la dispersión elástica, tipo Rayleigh.

En el campo de los nanotubos de carbono (CNTs), la espectroscopia Raman se emplea para el estudio teórico de su estructura vibracional. Además, atendiendo a la

forma y posición de las bandas en el espectro Raman, puede obtenerse bastante información acerca de la geometría, orden estructural y propiedades de los CNTs. Las bandas más importantes de los nanotubos de carbono son, ordenadas de menor a mayor frecuencia, las que se recogen a continuación:

- I. Bandas RBM: aparecen como consecuencia del llamado modo de respiración radial, (RBM) y sus frecuencias pueden relacionarse con los diámetros internos de los CNTs. Estas bandas solo aparecen en los espectros Raman de nanotubos de pared única (SWCNTs) y doble (DWCNTs).
- II. Banda D: aunque su asignación es motivo de controversia (algunos autores la relacionan exclusivamente con modos vibracionales de los átomos de C con hibridación  $sp^3$ , mientras que últimamente se asigna también a los átomos de C  $sp^2$  de los límites de las capas gráficas),<sup>6-8</sup> está relacionada de manera unívoca con los defectos estructurales dentro de los materiales de carbono de naturaleza gráfica.
- III. Banda G: correspondiente al modo de vibración tangencial G del grafito. En el caso de los SWCNTs, a partir de su perfil puede extraerse información sobre el carácter metálico o semiconductor de los nanotubos<sup>9</sup> (Fig. 2.8).



**Figura 2.8.** Modos de vibración RBM y G en un SWCNT (a los lados), y espectros Raman de un SWCNT aislado metálico y semiconductor (centro).<sup>8</sup>

Hay que señalar que la presencia o ausencia de las bandas, así como sus intensidades, frecuencias y formas se ven muy influenciadas por la energía de excitación usada, por el tipo de nanotubo (SWCNTs, DWCNTs o MWCNTs) e, incluso, por la forma en que se presenten estos, ya sean aislados o en haces más o menos desordenados.

Además, la espectroscopía Raman proporciona valiosa información sobre el grado de pureza y homogeneidad estructural de las muestras de nanotubos, por lo que se

utiliza con frecuencia en el estudio del rendimiento de procedimientos de purificación y separación de mismos.<sup>10-12</sup>

Los análisis de las muestras por espectroscopía Raman se han llevado a cabo mediante un espectrómetro de microscopía Raman confocal **[G]** y un espectrómetro micro-Raman dispersivo **[H]**.

## 2.6. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) se ha convertido en la técnica de referencia para la determinación estructural de sólidos cristalinos. En términos generales, esta se basa en el fenómeno físico de dispersión de los rayos X de longitud de onda,  $\lambda$ , al incidir con un cierto ángulo,  $\theta$ , sobre los planos de átomos paralelos repetidos en el espacio de la red 3D del sólido cristalino a estudiar. Este fenómeno viene gobernado por la denominada ley de Bragg (**Ecuación 2**):

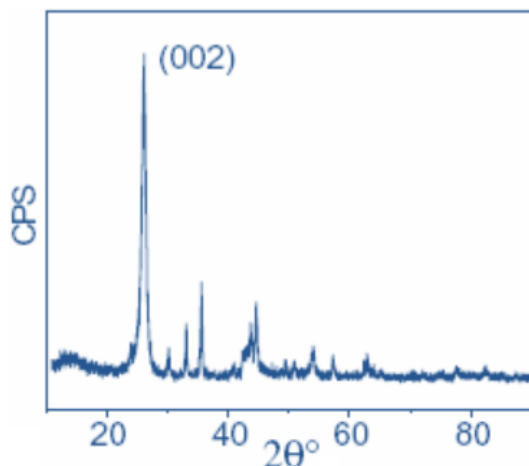
$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d$  la distancia entre los planos de átomos en la red cristalina y  $\theta$  el ángulo de incidencia de los rayos X (ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión).

Al aplicarse a la caracterización estructural de los materiales de carbono, ante la imposibilidad de obtener un monocristal, siempre se hacen las medidas utilizando el difractómetro de rayos X **[I]** en el modo de XRD en polvo, en el que la muestra se encuentra en forma de numerosos microcristales sin orientación preferente alguna. Esto hace que no pueda resolverse la estructura 3D del material, con la posición exacta de todos sus átomos en el espacio, pero sí que pueda obtenerse información acerca de los planos cristalinos presentes, del espaciado de los mismos y del grado de cristalinidad de la muestra a partir los patrones de difracción (**Fig. 2.9**).

Hay que tener en cuenta que para que se produzca un patrón de difracción o difractograma la muestra debe contener planos atómicos que se repitan en el espacio, por lo que un hipotético SWCNT aislado no generará difracción alguna, puesto que solo posee una única capa gráfica. Por el contrario los MWCNTs, al presentar múltiples paredes gráficas paralelas enrolladas de manera tubular, sí darán lugar a un difractograma.<sup>13</sup>

La XRD se ha aplicado al estudio de CNTs para la caracterización de parámetros estructurales como su geometría,<sup>15</sup> empaquetamiento o grado de alineamiento de los tubos en una muestra.<sup>14</sup>



**Figura 2.9.** Difractograma de una muestra de CNTs alineados perpendicularmente sobre un sustrato, obtenidos mediante CVD.<sup>14</sup>

## 2.7. Adsorción de gases

La adsorción física de gases se utiliza ampliamente para el análisis de las propiedades texturales de los materiales de carbono, entre otros materiales. Una isoterma de adsorción de gas sobre un adsorbente consiste en registrar la cantidad de gas adsorbido a distintas presiones relativas, manteniendo constante la temperatura del sistema. A partir de ella se puede obtener valiosa información aplicando distintos modelos de adsorción, tal como el valor del área superficial o superficie específica ( $S_{sp}$ ), expresado en  $m^2/g$  de adsorbente, y el volumen de microporos, en  $cm^3/g$  de adsorbente.<sup>16,17</sup>

Los variados experimentos de adsorción se diferencian principalmente en el gas empleado como adsorbato y en la temperatura a la que se realiza la experiencia, y se aplican en función de la estructura porosa del adsorbente estudiado. Los dos métodos más extendidos son la adsorción de  $N_2$  [27] a 77 K y la adsorción de  $CO_2$  [28] a 273 K. El primero se utiliza para la caracterización textural de sólidos con porosidad variada, mientras que el segundo se aplica al estudio de materiales eminentemente microporosos.

En este trabajo, se ha realizado la caracterización de la textura porosa de las muestras de MWCNTs usando adsorción de  $N_2$  debido a la ausencia de un volumen de microporosidad importante en estas muestras, aunque también se ha evaluado la capacidad de adsorción de  $CO_2$  por parte de los materiales híbridos MWCNT/HBPEI. La obtención de las isotermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$  se ha llevado a cabo en un analizador de porosidad y área superficial comercial [J].

## 2.8. Espectroscopía o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía UV-vis es una de las técnicas espectroscópicas cuyo uso se encuentra más ampliamente extendido, ya que, entre otras múltiples posibilidades, permite determinar la concentración de múltiples especies (tanto orgánicas como inorgánicas) en disolución, de una manera sencilla, rápida y económica.

El espectrofotómetro UV-vis **[K]** emplea haces monocromáticos pertenecientes a la parte del espectro electromagnético comprendida entre 100 y los 800 nm de longitud de onda,<sup>19</sup> produciendo ciertas transiciones electrónicas en los átomos, iones o moléculas que conforman la muestra mediante el denominado fenómeno de absorción. La magnitud de dicho fenómeno (generalmente medida como absorbancia) depende, entre otros factores, de la concentración de las especies que lo producen.

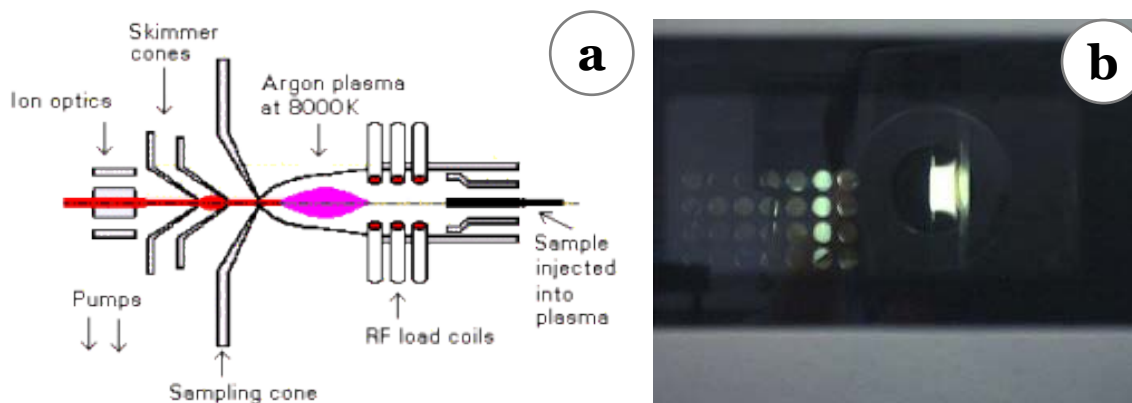
En el contexto del presente estudio, la espectroscopía UV-vis ha sido empleada en la evaluación de la capacidad de coordinación de iones Pd(II) en disolución de los híbridos MWCNT/HBPEI (etapa 3 del proyecto).

## 2.9. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Esta técnica analítica permite obtener la concentración de metales presentes en una muestra sólida o en una disolución con gran sensibilidad y precisión. Sus inconvenientes son la necesidad de destruir la muestra y la imposibilidad de analizar elementos, tales como C, O, N, H o halógenos. El equipo empleado para este tipo de análisis recibe el nombre de espectrómetro ICP-masas **[L]**.

El fundamento de este tipo de análisis consiste, en primer lugar, en la inyección de la muestra en el seno de un plasma generado en una antorcha de ICP (**Fig. 2.10**) para la obtención de los cationes metálicos. Dicha antorcha está formada por tres tubos concéntricos de cuarzo con diferentes flujos de gas Ar, estando rodeada por una espiral de cobre que transmite una radiofrecuencia al gas de su interior, induciendo un campo electromagnético oscilante que, junto a la acción de una chispa de alto voltaje, genera un plasma acoplado a dicho campo en el extremo de la antorcha. En estas condiciones, las colisiones inelásticas entre los iones  $\text{Ar}^+$  y los electrones del plasma hacen que se alcancen en su núcleo, por efecto Joule, temperaturas de hasta 10000 K.<sup>20</sup> Así, seguidamente, los cationes obtenidos por la acción del plasma se muestrean a través de una interfase a baja presión para, finalmente, ser detectados por un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo conectado al sistema.<sup>20</sup>

De manera análoga a la espectroscopía UV-vis, el ICP-MS ha sido empleado dentro del estudio de la complejación de iones Ni(II) y Pt(II) por parte de los nanotubos funcionalizados con HBPEIs, ya que, debido a que los iones Ni(II) y Pt(II) no absorben radiación en el rango ultravioleta-visible, no puede determinarse la concentración de los mismos por espectroscopía UV-vis.



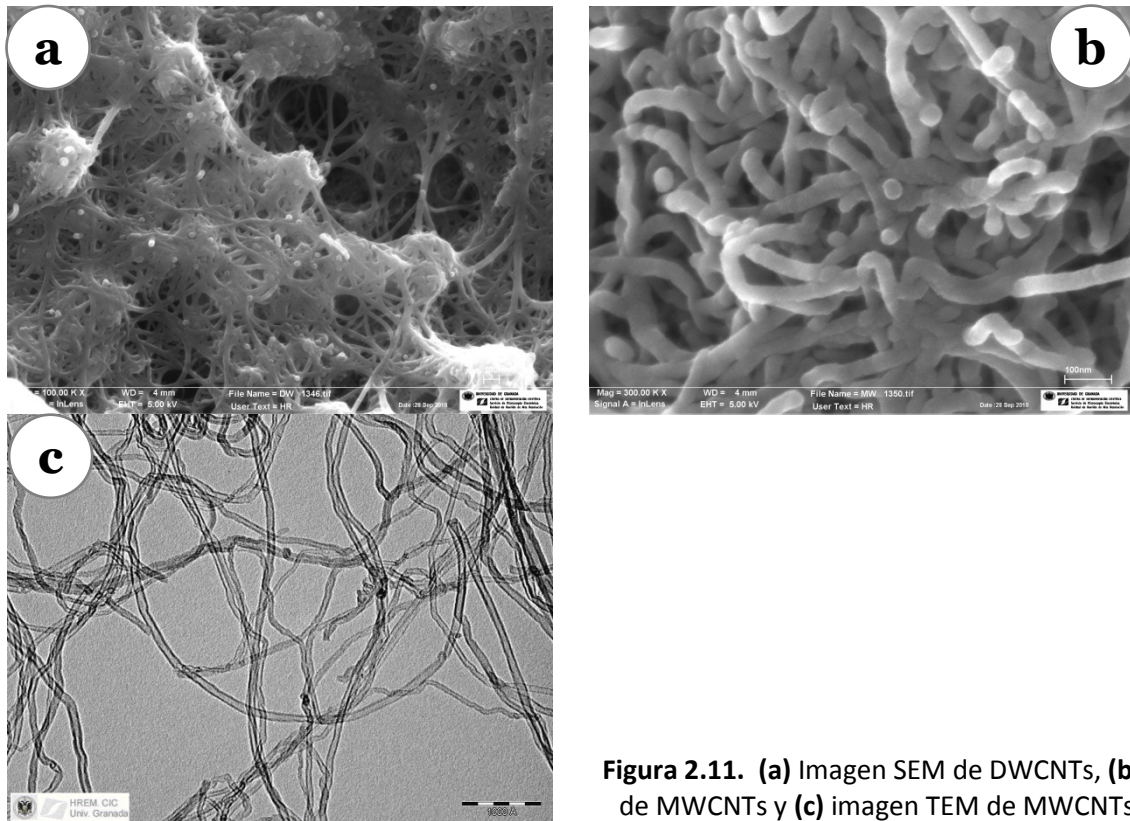
**Figura 2.10.** (a) Esquema general de la antorcha, fuente de iones y cono de muestreo en un equipo ICP-MS y (b) detalle del plasma inducido sobre el cono de muestreo en un equipo ICP-MS.<sup>21</sup>

## 2.10. Microscopía electrónica de alta resolución de barrido (HRSEM) y de transmisión (HRTEM)

La microscopía electrónica posee una capacidad de aumento y resolución inalcanzables para la microscopía óptica. Esto se debe a la sustitución del haz de luz de la microscopía óptica por un haz de electrones de menor longitud de onda. Este haz de electrones se forma gracias a la diferencia de potencial generada entre un ánodo y un cátodo, y se dirige mediante la acción de electroimanes colocados en su trayectoria, los cuales cumplen una función análoga a la de las lentes en el microscopio óptico.

La diferencia entre el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el de transmisión (TEM), es que el primero crea imágenes 3D de la superficie de las muestras, formando la imagen a partir de los electrones que rebotan en la muestra, mientras que el segundo proporciona imágenes planas a modo de corte transversal, generadas a partir de los electrones que la atraviesan.

Desde la obtención de los CNTs, su morfología ha sido exhaustivamente estudiada mediante este tipo de técnicas (**Fig. 2.11**). Dentro del presente trabajo, las muestras han sido estudiadas mediante SEM y TEM, ambos de alta resolución, obteniéndose las microfotografías pertinentes mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución por emisión de campo **[M]** y de un microscopio electrónico de transmisión de ultra alta resolución **[N]**.



**Figura 2.11.** (a) Imagen SEM de DWCNTs, (b) de MWCNTs y (c) imagen TEM de MWCNTs.



### 3. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DE PRODUCTOS, EQUIPOS Y SOFTWARE EMPLEADOS

#### 3.1. Materiales y productos (Tabla 1)

Referencia en el capítulo [ ]	Nombre	Fórmula	Proveedor	Especificaciones
1	Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)	-	Nanocyl	Thin MWCNTs (+ 95 % de pureza en C) Ref.: 3100
2	Argón	Ar	Air Liquide	Pureza global: 99.999 % (H <sub>2</sub> O < 3 ppm, O <sub>2</sub> < 2 ppm y C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> < 0.5 ppm)
3	n-hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Sigma-Aldrich	Anhidro (Pureza: 95 %)
4	Monocloruro de yodo	ICl	Sigma-Aldrich	Grado de reactivo (pureza: ≥95 %)
5	Tricloruro de yodo	I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich	Pureza: 97 %
6	Monobromuro de yodo	IBr	Sigma-Aldrich	Pureza: 98 %
7	Ácido acético glacial	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	Grado farmacéutico (BP)
8	Tetracloruro de carbono	CCl <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	Anhidro (Pureza: ≥99.5 %)
9	Tetrafluoruro de carbono	CF <sub>4</sub>	SIAD	Freon-14
10	Bromuro de metilo	CH <sub>3</sub> Br	SIAD	
11	Helio	He	Air Liquide	Pureza global: 99.999 % (H <sub>2</sub> O < 3 ppm, O <sub>2</sub> < 2 ppm y C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> < 0.5 ppm)
12	Nanoláminas de grafito (GNPs)	-	Angstrom Materials	Graphene Powder (≈ 97 % de pureza en C) Ref.: N0006-010-P
13	Hidrógeno	H <sub>2</sub>	Air Liquide	Pureza global: 99.999 % (H <sub>2</sub> O < 3 ppm, O <sub>2</sub> < 2 ppm y C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> < 0.5 ppm)

Referencia en el capítulo [ ]	Nombre	Fórmula	Proveedor	Especificaciones
14	Metanol	CH <sub>4</sub> O	VWR Chemicals	Grado HPLC
15	Polietilenimina hiperramificada (HBPEI), M <sub>n</sub> = 1800 g/mol	C <sub>84</sub> H <sub>210</sub> N <sub>42</sub>	Sigma-Aldrich	Disolución, 50 % en peso en H <sub>2</sub> O. M <sub>n</sub> promedio ≈ 1800. M <sub>w</sub> promedio ≈ 2000
16	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Sigma-Aldrich	Grado HPLC
17	Yoduro de cobre (I)	CuI	Sigma-Aldrich	Pureza: 98 %
18	N,N-dimetilformamida (DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Fluka-Chemika	Pureza: 99 %
19	Polietilenimina hiperramificada (HBPEI), M <sub>n</sub> = 600 g/mol	C <sub>28</sub> H <sub>70</sub> N <sub>14</sub>	Sigma-Aldrich	M <sub>n</sub> promedio ≈ 600. M <sub>w</sub> promedio ≈ 800
20	Polietilenimina hiperramificada (HBPEI), M <sub>n</sub> = 10000 g/mol	C <sub>466</sub> H <sub>1165</sub> N <sub>233</sub>	Sigma-Aldrich	M <sub>n</sub> promedio ≈ 10000. M <sub>w</sub> promedio ≈ 25000
21	Cloruro de níquel (II)	NiCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	Pureza: 98 %
22	Cloruro de níquel (II) hexahidratado	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Montplet & Esteban	Riqueza: 98 – 102 %
23	Tetracloropaladato de potasio	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	Alpha Aesar	Cristalino. 99.99 % (metals basis). Pd: 32.2 % (mínimo)
24	Tetracloroplatinato de potasio	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Alpha Aesar	Cristalino. 99.9 % (metals basis). Pt: 46.0 % (mínimo)
25	Cloruro de potasio	KCl	AppliChem. Panreac	Pureza: 99.5 – 100.5 %
26	Nitrato de potasio	KNO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	
27	Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Air Liquide	Pureza global: 99.999 % (H <sub>2</sub> O < 3 ppm, O <sub>2</sub> < 2 ppm y C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> < 0.5 ppm)
28	Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	Air Liquide	Pureza global: 99.999 % (H <sub>2</sub> O < 3 ppm, O <sub>2</sub> < 2 ppm y C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> < 0.5 ppm)

### 3.2. Equipos (Tabla 2)

Referencia en el capítulo [ ]	Equipo	Marca	Modelo	Institución
<b>A</b>	Cámara de atmósfera controlada portátil	Captair Pyramid	2200ANM	Grupo de investigación: Sólidos Porosos. Ref.: RNM342. Universidad de Granada (UGR)
<b>Descripción:</b>	Caja de guantes de butilo. Confeccionada en PVC transparente de alta calidad.			
<b>B</b>	Generador de plasmas fríos	Europlasma NV	Junior PLC Advanced SP	Grupo de investigación: Sólidos Porosos. Ref.: RNM342. Universidad de Granada (UGR)
<b>Descripción:</b>	Fuente de microondas de alta frecuencia. Descripción detallada en el apartado 1.1.2 del presente capítulo.			
<b>C</b>	Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X	Kratos	Axis Ultra-DLD	Centro de Instrumentación Científica (CIC). UGR
<b>Descripción:</b>	Fuente de rayos X de doble ánodo (Mg/Al). Potencia 450 W. Analizador hemisférico de electrones conectado a un detector DLD (delay-line detector).			
<b>D</b>	Analizador CHNS-O	Thermo Finnigan	FlashEA1112 CHNS-O	Servicios Técnicos de Investigación (STI). Universidad de Jaén (UJA)
<b>Descripción:</b>	Microbalanza electrónica Mettler Toledo MX5.			
<b>E</b>	Analizador termogravimétrico	Mettler-Toledo	TGA/DSC1	Centro de Instrumentación Científica (CIC). UGR
<b>Descripción:</b>	Horno de diseño horizontal. Microbalanza termostatizada con precisión de 0.1 µg.			
<b>F</b>	Espectrómetro de masas	Pfeiffer Vacuum Omnistar/ ThermoStar	GSD 320 C	Grupo de investigación: Sólidos Porosos. Ref.: RNM342. Universidad de Granada (UGR)
<b>Descripción:</b>	Detector de cuadrupolo.			
<b>G</b>	Microscopía Raman confocal	Renishaw/ LEIKA	DM LM	Servicios Técnicos de Investigación (STI). UJA
<b>Descripción:</b>	Espectrómetro Renishaw Raman con microscopio confocal adaptado. Láser ion Ar 514 nm de Láser-Physics.			

Referencia en el capítulo [ ]	Equipo	Marca	Modelo	Institución
<b>H</b>	Espectrómetro micro-Raman dispersivo	JASCO	NRS-5100	Centro de Instrumentación Científica (CIC). UGR
<b>Descripción:</b>	Láser: Diodo Verde 532 nm, 30 mW (Elforlight G4-30;Nd:YAG). Detector CCD, refrigerado mediante Sistema Peltier, modelo Andor DU 420 OE de 1024x256 píxeles. Microscopio confocal.			
<b>I</b>	Difractómetro de rayos X	Bruker	D2 PHASER	Grupo de investigación: Química de la Coordinación y Análisis Estructural, FQM195. UGR
<b>Descripción:</b>	Radiación CuK $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Detector Lynxeye.			
<b>J</b>	Analizador de porosidad y área superficial acelerado (analizador ASAP)	Micromeritics	ASAP 2020	Grupo de investigación: Sólidos Porosos. Ref.: RNM342. Universidad de Granada (UGR)
<b>Descripción:</b>	Dos sistemas de vacío independientes. Desgasificación totalmente automática. Equipado con seis entradas de gases.			
<b>K</b>	Espectrofotómetro UV-vis	PerkinElmer	Lambda 25	Grupo de Investigación: Química de la Coordinación con Ligandos de Interés Biológico. UJA
<b>Descripción:</b>	Rango: 190 – 1100 nm. Ancho de banda: 1nm (fijado). Lámparas de deuterio y de tungsteno-halógeno prealineadas.			
<b>L</b>	Espectrómetro ICP-masas	Agilent	Serie 7500	Servicios Técnicos de Investigación (STI). UJA
<b>Descripción:</b>	Chemstation ICP-MS AGILENT 750. Ionización de plasma de argón. Detector de cuadrupolo.			
<b>M</b>	Microscopio electrónico de barrido de alta resolución por emisión de campo	Carl Zeiss SMT	AURIGA (FIB-FESEM)	Centro de Instrumentación Científica (CIC). UGR
<b>Descripción:</b>	Incluye estación de trabajo CrossBeam por bombardeo iónico focalizado. Fuente de electrones por emisión de campo tipo Schottky. Detectores de SE, SE-inLens, BSE, EsB y STEM (BF/DF).			

Referencia en el capítulo [ ]	Equipo	Marca	Modelo	Institución
N	Microscopio electrónico de transmisión de ultra alta resolución y HAADF	TITAN	FEI TITAN G2	Centro de Instrumentación Científica (CIC). UGR
<b>Descripción:</b>	Magnificación: a) TEM: 1.25MX; b) STEM: 165MX. Detector de STEM de tipo HAADF. Sistema FEI de microanálisis mediante dispersión de energía de Rayos X (EDX) Super X equipado con 4 detectores.			

### 3.3. Software (Tabla 3)

Programa	Versión	Desarrollador	Uso
CASA XPS	2.3.16 Pre-rel 1.4	Casa Software Ltd.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Visualización de espectros de XPS</li> <li>• Cuantificación y deconvolución de picos</li> </ul>
Specwin32	1.71.6.1	Dr. Friedrich Menges	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Visualización y estudio de espectros de absorción en UV-vis</li> </ul>
Spectra Manager	2	JASCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Visualización y tratamiento de espectros Raman</li> </ul>
DIFFRAC.EVA		Bruker	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Visualización y tratamiento de difractogramas de rayos X</li> </ul>
ImageJ	1.48v	Wayne Rasband	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Visualización y tratamiento de imagen</li> <li>• Recuento y medida de nanopartículas</li> </ul>
PeakFit	4.12	SeaSolve Software Inc.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deconvolución de perfiles de DTP</li> </ul>
OriginPro	8.5.0 SR1 b161	OriginLab Corporation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Representación gráfica de datos</li> <li>• Suavizado de curvas</li> </ul>
ChemDraw Ultra	12.0.2.1076	CambridgeSoft.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elaboración de estructuras químicas y esquemas</li> </ul>
MarvinSketch	14.10.20.0	ChemAxon Ltd.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elaboración de estructuras químicas y esquemas</li> <li>• Cálculos de descriptores geométricos de estructuras químicas</li> </ul>

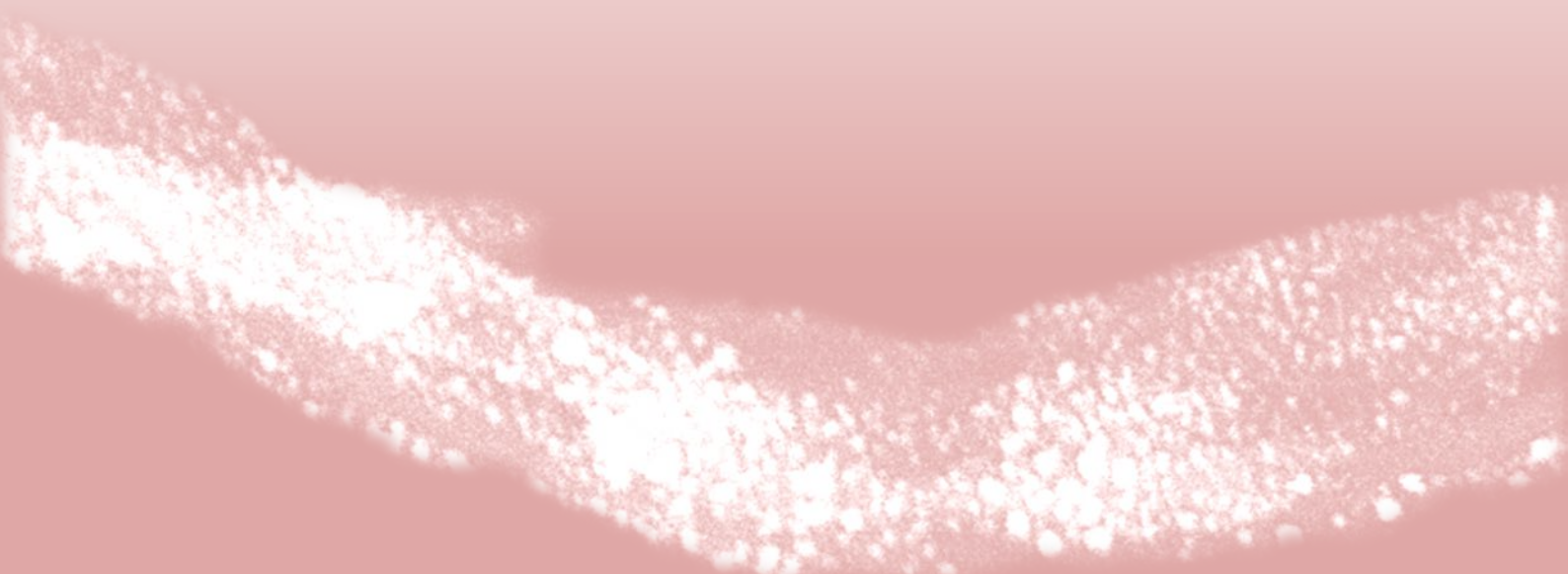
## 4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Briggs, D.; G., J. T.: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; IM Publications, 2003.
- (2) Watts, J. F.: Electron Spectroscopy: Some Basic Concepts. In *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; 1 ed.; Sons, J. W. a., Ed., 2003.
- (3) Caracterización de materiales cristalinos. Práctica guiada. Técnicas-Análisis químico. <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/AQ.htm>.
- (4) Peñas, A. **Preparación, caracterización y estudio de materiales híbridos de base carbonosa funcionalizados específicamente y utilización de los mismos para la adsorción de iones metálicos simples y complejos de interés ambiental y catalítico.**, Universidad de Jaén, 2011.
- (5) Wendlandt, W. W.: *Thermal Analysis*; 3 ed.; John Wiley & Sons, 1986.
- (6) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* **2001**, *64*.
- (7) Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
- (8) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2010**, *368*, 5355-5377.
- (9) Brown, S. D. M.; Jorio, A.; Corio, P.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Kneipp, K. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B* **2001**, *63*.
- (10) Anson-Casaos, A.; Gonzalez-Dominguez, J. M.; Martinez, M. T. Separation of single-walled carbon nanotubes from graphite by centrifugation in a surfactant or in polymer solutions. *Carbon* **2010**, *48*, 2917-2924.
- (11) Liu, Y.; Gao, L.; Sun, J.; Zheng, S.; Jiang, L.; Wang, Y.; Kajiura, H.; Li, Y.; Noda, K. A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2007**, *45*, 1972-1978.
- (12) Lee, S.; Peng, J.-W.; Liu, C.-H. Raman study of carbon nanotube purification using atmospheric pressure plasma. *Carbon* **2008**, *46*, 2124-2132.
- (13) Garcia-Gutierrez, M. C.; Nogales, A.; Rueda, D. R.; Domingo, C.; Garcia-Ramos, J. V.; Broza, G.; Roslaniec, Z.; Schulte, K.; Ezquerro, T. A. X-ray microdiffraction and micro-Raman study on an injection moulding SWCNT-polymer nanocomposite. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 798-805.

- (14) Cao, A. Y.; Xu, C. L.; Liang, J.; Wu, D. H.; Wei, B. Q. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2001**, *344*, 13-17.
- (15) Singh, D. K.; Iyer, P. K.; Giri, P. K. Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies[Online early access]. DOI: 10.1016/j.diamond.2010.06.0032010.
- (16) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.: *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*; Academic Press, 1999.
- (17) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.: *Adsorption, Surface Area, and Porosity*. Academic Press, 1991; pp 303.
- (18) Espectrometría.com-Espectrometría de fluorescencia. [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_de\\_fluorescencia](http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia).
- (19) Quijores-Elucidación estructural. <http://www.ugr.es/~quijored/espec/uv.htm>.
- (20) Skoog, D. A.; Leary, J. J.: *Espectrometría de masas*. In *Análisis Instrumental*; 4 ed.; McGraw-Hill, Ed., 1996.
- (21) Seminarios. La técnica de plasma-masas (ICP-MS). [http://www.uam.es/personal\\_pas/txrf/icpms.html](http://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html).

**H**ALOGENACIÓN DE **NANOTUBOS**  
DE **CARBONO**

**Etapa 1**







## RESUMEN DE CONTENIDO

En el presente capítulo se incluyen los resultados de la caracterización de los nanotubos de carbono de partida y de las muestras funcionalizadas con halógenos, flúor, cloro y bromo, obtenidas mediante diferentes métodos de halogenación (tratamientos con plasmas y en disolución), correspondiendo a la Etapa 1 del proyecto global (véase el apartado 4 del capítulo 1 y apartado 1.1 del capítulo 2). En el caso de la fluoración, se ha sometido a tratamiento otro material carbonoso nanoestructurado, nanoláminas de grafito (GNPs), a efectos comparativos.

### 1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

#### 1.1. Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)

El material inicial elegido consiste en una muestra comercial de **nanotubos de carbono de pared múltiple** (Thin MWCNTs ref.: 3100) de la casa Nanocyl™. Esta muestra de CNTs originales se ha denominado como **MW**.



**Figura 3.1.** Apariencia del material comercial Thin MWCNTs 3100 de Nanocyl™ (Muestra MW).

##### 1.1.1. Especificaciones del fabricante

- Thin MWCNTs, NC3100.
- Obtención: deposición química desde fase vapor catalizada (CCVD).
- Pureza:  $\geq 95$  % en carbono y  $< 5$  % en óxidos metálicos (TGA), purificado.
- Carbón amorfo: cantidad virtualmente nula (HRTEM).
- Diámetro externo medio: 9.5 nm (TEM).
- Longitud media: 1.5  $\mu\text{m}$  (TEM).

##### 1.1.2. Caracterización de MW

###### 1.1.2.1. Composición y química superficial

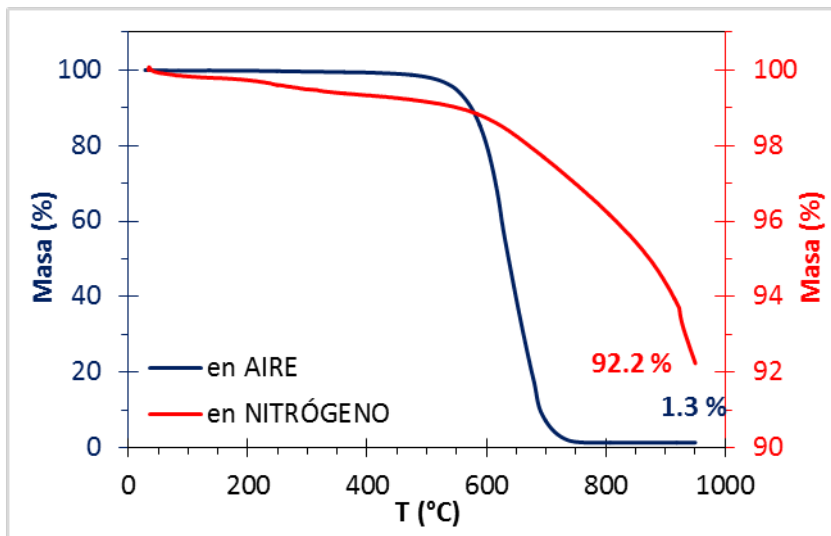
Por análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) la concentración atómica de los elementos presentes en la superficie del material es del 98.8 % para el carbono y del 1.2 % para el oxígeno (ratio C/O de 83.0). A partir de la posición de las componentes generadas en la deconvolución de los espectros C 1s y O 1s (**Apéndice 1, fig. i**), se ha asignado el entorno químico de los átomos haciendo uso de la bibliografía. Además, el área relativa de cada componente proporciona una estimación de la abundancia de cada grupo funcional (**Tabla 3.1**).

<b>Tabla 3.1. Posición, asignación<sup>1-9</sup> y área relativa de las componentes obtenidas por deconvolución de los espectros C 1s y O 1s en la muestra MW (XPS)</b>			
<b>Espectro C 1s</b>			
Nº de componente	Posición (eV)	Grupo/s funcional/es asignado/s	Área relativa (%)
C1	284.3 ± 0.1	C grafitico	93.5
C2	285.0 ± 0.2	C no conjugado	0.0
C3	286.4 ± 0.2	C-O-	0.4
C4	287.3 ± 0.2	C=O	0.4
C5	288.6 ± 0.2	COO-	0.1
C6	290.5 ± 0.5	Satélite $\pi \rightarrow \pi^*$ (shake-up)	5.7
<b>Espectro O 1s</b>			
Nº de componente	Posición (eV)	Grupo/s funcional/es asignado/s	Área relativa (%)
O1	531.5 ± 0.4	C=O	34.2
O2	533.4 ± 0.4	C-O-	56.5
O3	535.0 ± 0.4	H <sub>2</sub> O / COO-	9.3

De la deconvolución del espectro C 1s se deduce el carácter grafitico de las paredes más externas de los nanotubos (93.5 % de C grafitico, C1). Este hecho se confirma con la aparición de una interacción de tipo satélite shake-up (5.7 % de shake-up, C6) a una energía de ligadura mucho mayor, 290-291 eV, provocada por las transiciones electrónicas desde el orbital  $\pi$  enlazante al  $\pi$  antienlazante características de las estructuras grafiticas.<sup>2,3,10</sup> Estas transiciones provocan que los electrones 1s de los átomos de carbono conjugados en la red grafitica soporten más carga nuclear efectiva, pasando de presentar una BE de 284.3 eV a una de 290.5. A su vez, se observa la asimetría de la componente principal (grafítica, C1) propia de materiales conductores,<sup>2,5,6,11</sup> la cual aparece por la interacción de los huecos positivos cercanos a los núcleos, resultantes de los procesos primarios de fotoemisión, y los electrones de la banda de conducción.<sup>12</sup> También se aprecian tres pequeñas componentes asignables a átomos de carbono oxidados.

Los resultados obtenidos mediante análisis elemental también revelan un elevado contenido en carbono: 96.1, 0.3 y 3.6 % en masa para C, H y O, respectivamente. Por

otro lado, en la curva de TGA en aire (**Fig. 3.2**) no se aprecia ninguna caída de masa relevante por debajo de 520 °C lo que denota la ausencia de cantidades importantes de carbón amorfo,<sup>13</sup> más inestable que el grafitico. La masa relativa de 1.3 % tras la combustión de toda la muestra pone de manifiesto un bajo contenido en impurezas metálicas de la muestra MW.



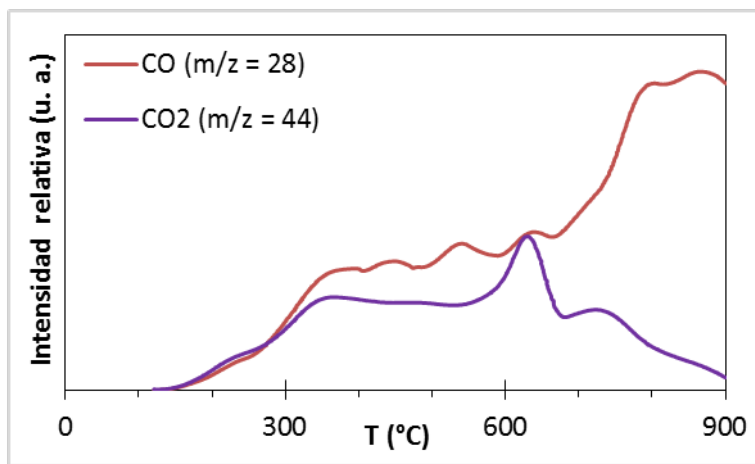
**Figura 3.2.** Diagramas de TGA en aire y en atmósfera inerte de nitrógeno (Muestra MW).

El diagrama de TGA registrado en atmósfera de nitrógeno (**Fig. 3.2**) da una idea aproximada de la cantidad de funciones oxigenadas presentes en todo el volumen (bulk) del material MW y de la estabilidad térmica de las mismas. Al ser calentada la muestra en un flujo de gas inerte se produce una disminución de la masa inicial como resultado de la gasificación de las funciones oxigenadas presentes en MW en forma de dióxido y, sobre todo, monóxido de carbono ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ) a partir de los 600 °C (véanse los comentarios sobre TPD). Respecto a la estabilidad de los grupos oxigenados, se aprecia una disminución importante y significativa de la masa únicamente a partir de los 600-650 °C, obteniéndose una masa remanente total al final de la experiencia (950 °C) del 92.2 %. Así, haciendo uso de la siguiente expresión (**Ecuación 4**),<sup>14</sup> se calcula el número de átomos de carbono por grupo funcional presente en la muestra utilizando los datos proporcionados por la curva de TGA en  $\text{N}_2$ :

$$X = \frac{R \times M_w}{L \times 12} \quad (4)$$

donde X corresponde a la ratio C/grupo funcional, R, al porcentaje de masa residual,  $M_w$ , al peso molar de la función desorbida (en este caso se ha tomado como aproximación el peso molar del  $\text{CO}$ , esto es, 28 g/mol, ya que, según las experiencias de TPD, es la forma mayoritaria a través de la que se pierden los grupos oxigenados), L, a la pérdida de peso final, es decir,  $100 - R$ , y finalmente, el valor 12 corresponde a la

masa molar del carbono. De este modo, el grado de funcionalización de MW, calculado como número de átomos de carbono por función oxigenada (similar a una ratio C/O), es del 27.6. Además, a través de las corrientes iónicas producidas por los iones  $\text{CO}^+$  y  $\text{CO}_2^+$  registradas durante el análisis de desorción térmica programada (TPD), se han estudiado la naturaleza, estabilidad térmica y abundancia relativa de los grupos funcionales de la muestra MW (Fig. 3.3):



**Figura 3.3.** Perfiles de desorción de CO y CO<sub>2</sub> (Muestra MW).

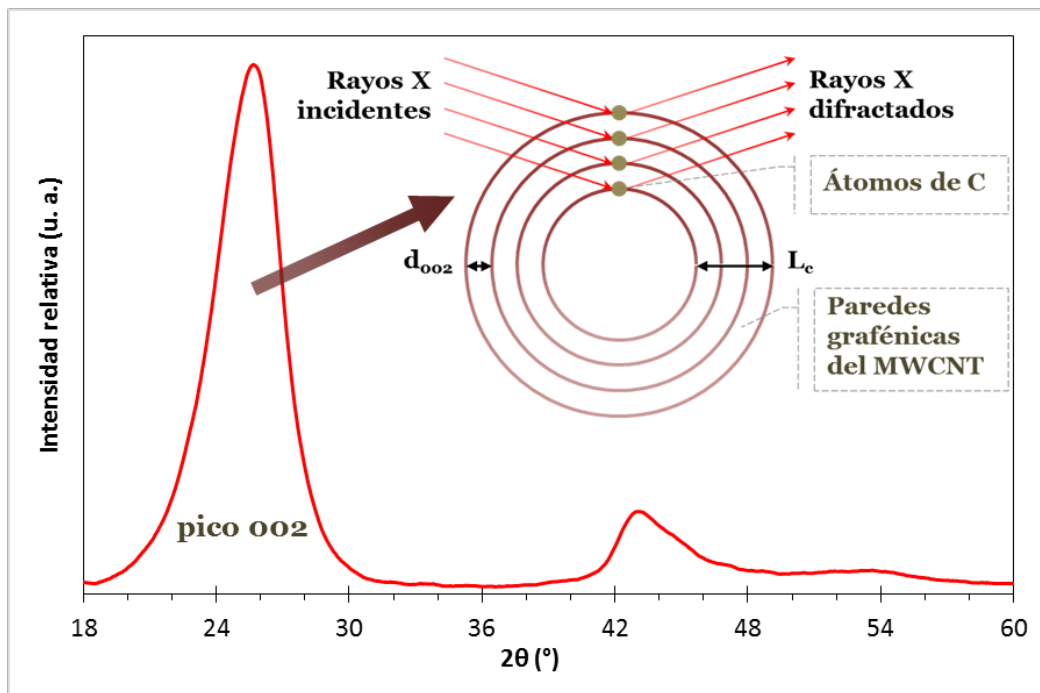
Las curvas de TPD muestran que el oxígeno se gasifica formando preferentemente CO frente al CO<sub>2</sub>, con una diferencia significativa a partir de los 600° C de temperatura. Asimismo, se observa que la mayoría de grupos oxigenados desorben por encima de los 300 °C, indicando que están enlazados covalentemente a los nanotubos.

Una vez estudiada la fracción carbonosa de la muestra MW, se ha estudiado la naturaleza y abundancia de sus impurezas metálicas (menor en conjunto al 1.3 % en peso) mediante espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) observándose que, entre una gran variedad de metales, predominan cobalto, níquel y cromo con concentraciones de 233.5, 173.8 y 167.7 ppm, respectivamente.

#### 1.1.2.2. Estructura

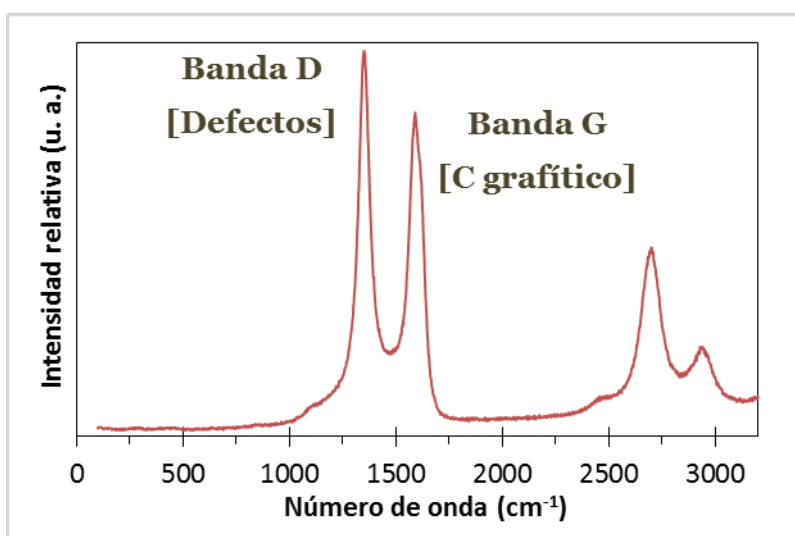
Partiendo de la posición y anchura a media altura (FWHM) del pico 002 del difractograma de los nanotubos (Fig. 3.4), producido por la difracción de los rayos X por parte de los planos de átomos de carbono de las paredes concéntricas, se ha obtenido una separación media de las paredes ( $d_{002}$ ) de 0.347 nm y un tamaño de cristal a lo largo del eje perpendicular a dichas paredes ( $L_c$ ) de 2.469 nm, deduciéndose un valor de aproximadamente 8 paredes gráficas por nanotubo en MW. El espaciado

de 0.347 nm para las paredes de los nanotubos es similar, aunque ligeramente superior al de las láminas paralelas de grafeno en el grafito, 0.335 nm.



**Figura 3.4** Difractograma junto a esquema simplificado del fenómeno de difracción de los rayos X por parte de los planos de átomos de C de las paredes del nanotubo (Muestra MW).

Las dos bandas relevantes de los espectros Raman de los MWCNTs reciben el nombre de banda D (defecto o desorden) y G (vibración de primer orden del grafito) (Fig. 3.5). La relación entre sus áreas o intensidades da una idea de la existencia de defectos, y por lo tanto, del orden estructural (nivel de grafitización) del material. A pesar de que tradicionalmente se ha asociado a la banda D con el carbono de hibridación  $sp^3$  y la G con el C  $sp^2$ , los últimos trabajos sobre la aplicación de la



**Figura 3.5.** Espectro Raman de la muestra MW.

espectroscopía Raman al estudio de los nanotubos de carbono y materiales carbonosos relacionados ponen de manifiesto que, en realidad, se requiere una concentración altísima de átomos de  $C\ sp^3$  para que éstos generen un pico D asignable a ellos. De hecho, la sección eficaz para el enlace  $C=C$  del grafito es aproximadamente unas 55 veces superior a la del enlace  $C-C$  del diamante, cuando se emplea una longitud de onda de excitación de 514 nm (2.41 eV).<sup>15</sup> Así, esta banda D (provocada por la presencia de  $C\ sp^3$ ) aparece en los espectros Raman de materiales como el diamante, constituidos casi exclusivamente por  $C\ sp^3$  y además, su posición ( $\approx 1332\ cm^{-1}$ ) difiere ligeramente de las bandas D de los materiales gráfiticos ( $\approx 1360\ cm^{-1}$ ).<sup>16</sup> Actualmente, tanto la banda D como la G de los espectros obtenidos sobre muestras de materiales gráfiticos, tales como los nanotubos de carbono, se asocian a la presencia de átomos de C con hibridación  $sp^2$ . Aunque la naturaleza de los defectos a los que se asigna la banda D no está completamente clara, diferentes experimentos de bombardeo con iones de láminas de grafito y nanotubos de pared simple y doble, ponen de manifiesto el aumento de la intensidad de la banda D a medida que los daños son mayores.<sup>17,18</sup> Asimismo, se ha observado que mientras los bordes de lámina con disposición sillón (“armchair”) son activos en Raman (contribuyendo a la señal del pico D), los límites con configuración zigzag no lo son<sup>17,18</sup> (Fig. 3.6). Independientemente de la identificación unívoca del tipo de defectos que generan el pico D en los espectros Raman de los sistemas gráfiticos ( $C\ sp^2$ ), parece claro que la banda G aparece por las vibraciones de los  $C\ sp^2$  ordenados dentro de las zonas gráficas, y la banda D por la “respiración” (breathing) de los  $C\ sp^2$  de los bordes de los cristales gráfiticos, los cuales se vuelven activos en Raman debido a la pérdida de simetría traslacional.<sup>19</sup> Al ser la banda D proporcional a la cantidad de desorden

Trazo grueso:

- $C\ sp^2$  de bordes de lámina tipo sillón (“armchair”) → Banda D
- $C\ sp^2$  de bordes de lámina zigzag → No activo

Trazo fino:

- $C\ sp^2$  en el interior de lámina gráficica → Banda G
- $C\ sp^3$  → No activo

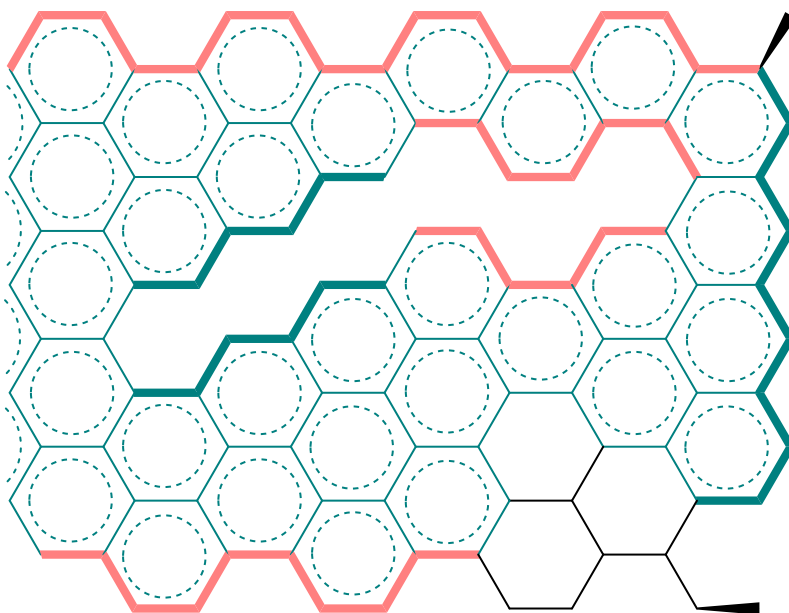


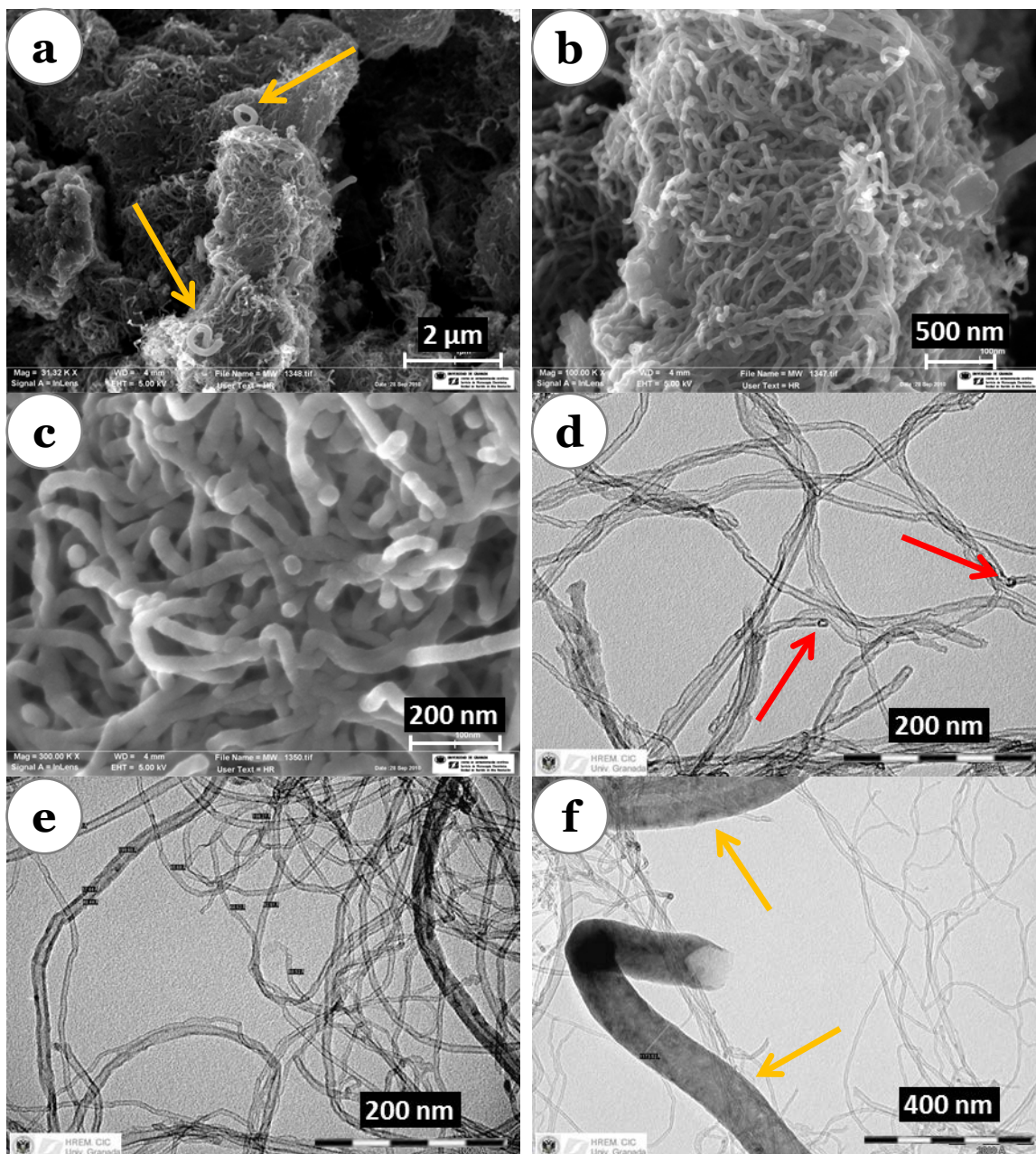
Figura 3.6. Esquema propuesto para las diferentes estructuras de los sistemas gráfiticos y su papel en la dispersión Raman con excitación en el visible ( $\lambda_{ex} = 514\ nm$ ).

(fronteras del cristal) en el material, la ratio entre las intensidades de ambos picos ( $I_D/I_G$ ) se erige como un parámetro válido para la cuantificación del desorden en cada muestra. Así, la relación entre las intensidades de las bandas D y G para la muestra MW, es de 1.08 (con una  $\lambda_{ex}$  igual a 514 nm) y de 1.26 (con una  $\lambda_{ex}$  igual a 532 nm) lo que indica la existencia de múltiples discontinuidades en los dominios grafénicos.

Por otra parte, se han estudiado las características texturales de la muestra MW con dos moléculas sonda diferentes: nitrógeno (adsorción a 77 K) y dióxido de carbono (a 273 K), obteniéndose así las correspondientes isothermas de adsorción (**Apéndice 3, fig. iii**). Respecto a la adsorción de nitrógeno a 77 K, la isoterma puede clasificarse como de tipo II de la clasificación BDDT. Este tipo de isoterma es generada por procesos de adsorción de  $N_2$  en sólidos no porosos o macroporosos. Además, dicha isoterma presenta un tramo inicial a bajas presiones relativas de tipo I lo que indica la existencia de cierta microporosidad, aunque no muy desarrollada. Por otro lado, a presiones relativas altas aparece un ciclo de histéresis con pendientes muy pronunciadas, tanto en la rama de adsorción como en la de desorción, pudiendo clasificarse como un ciclo de histéresis tipo F, el cual se genera cuando existen poros con una distribución muy heterogénea de tamaños y de diferentes geometrías.<sup>20,21</sup> Esto último no es de extrañar puesto que los nanotubos se encuentran en la muestra “retorcidos” aleatoriamente, en contacto directo unos con otros formando haces o agregados (véanse los comentarios sobre microscopía) de tal manera que se generan poros o huecos muy irregulares. A partir de los datos de esta isoterma, y utilizando el método BET, se ha calculado la superficie específica ( $S_{BET}$ ) de MW que ha resultado ser de 240 m<sup>2</sup>/g. En relación a la adsorción de  $CO_2$  a 273 K, se observa una baja capacidad de adsorción del mismo por parte del material, y mediante los datos de dicha isoterma y empleando el método de Dubinin-Raduskevich, se ha obtenido un valor de volumen de microporo ( $V_0$ ) igual a 0.09 cm<sup>3</sup>/g. Tanto el valor de superficie específica como el volumen de poros indican que se trata de un material carbonoso poco poroso.

Por último, las imágenes tridimensionales obtenidas mediante HRSEM de MW (**Fig. 3.7 a-c**) permiten la observación directa de la disposición de los nanotubos en el material, y las imágenes planas de HRTEM, la visualización de la estructura interna de los mismos (**Fig. 3.7 d-f**). En las primeras tres microfotografías se aprecia (a diferentes escalas) la agregación de los nanotubos en haces irregulares (bundles), encontrándose retorcidos y sin orientación preferente. A su vez, en las tres últimas pueden observarse las secciones transversales de los MWCNTs. Las franjas oscuras en las zonas externas de los nanotubos están constituidas por sus múltiples capas grafénicas, mientras que las zonas centrales, más claras, corresponden a los huecos internos de los mismos. En algunos tramos localizados se aprecian las irregularidades (defectos) de las paredes y,





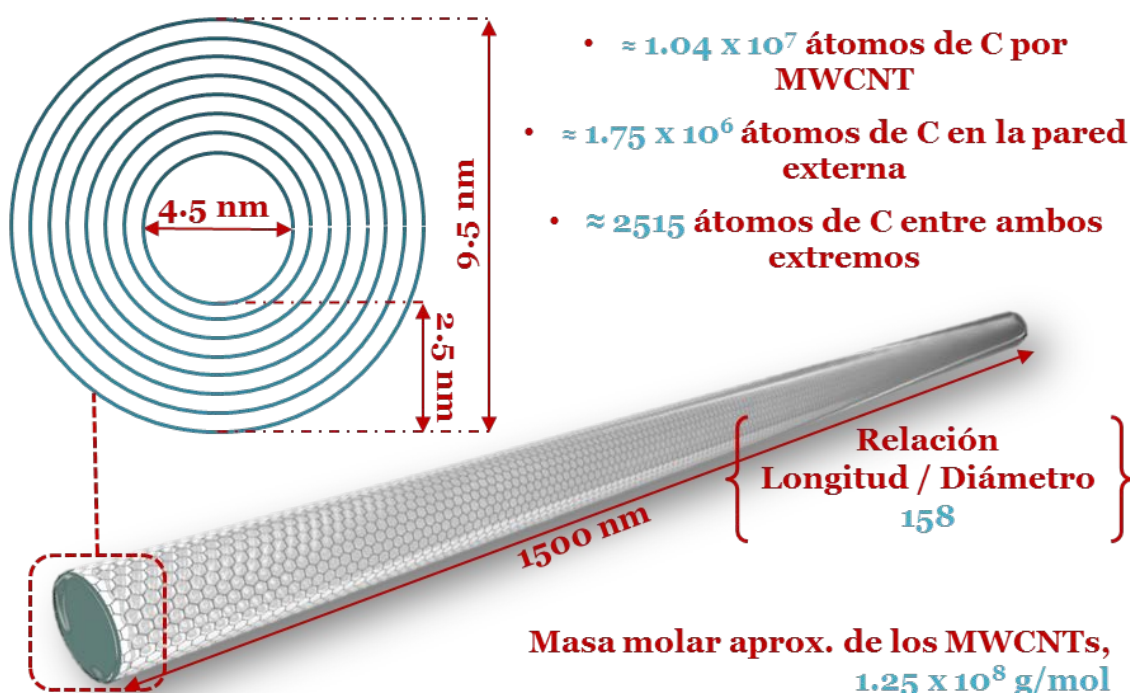
**Figura 3.7.** Microfotografías con diferentes magnificaciones obtenidas mediante HRSEM (a-c) y HRTEM (d-f) (Muestra MW).

mientras que algunos nanotubos parecen tener sus extremos cerrados, otros los muestran claramente abiertos (flechas rojas). Para terminar, se detecta la presencia de estructuras tubulares de mayor tamaño que los MWCNTs más gruesos, las cuales probablemente puedan identificarse como nanofibras de carbono (flechas naranjas).

### 1.1.2.3. Descripción y consideraciones finales.

- La muestra MW está constituida casi exclusivamente por nanotubos de carbono multicapa con un diámetro medio de 9.5 nm (HRTEM) y 8 paredes (XRD).

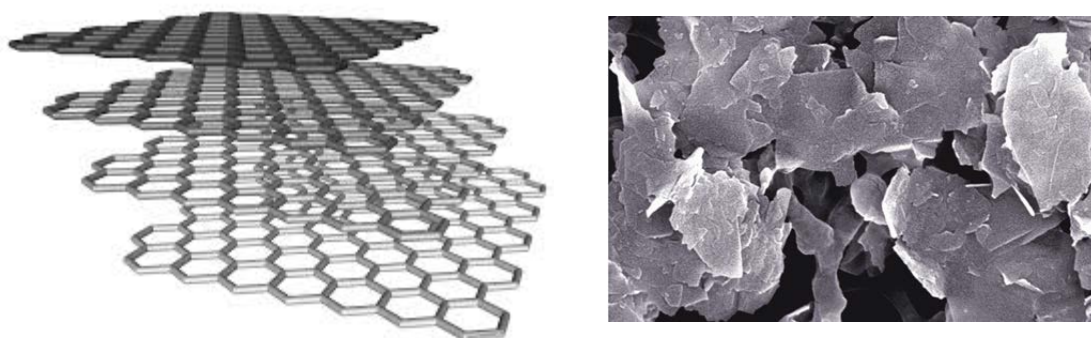
- Las impurezas, halladas en muy baja proporción, consisten en nanofibras de carbono (HRSEM y HRTEM) e impurezas metálicas de Co, Ni y Cr (ICP-MS), siendo posiblemente restos de los catalizadores usados en la producción de los MWCNTs.
- La muestra presenta un alto contenido en C y bajo en O pues la relación atómica C/O es igual a 83.0 en superficie (XPS), y de 19.8 (EA) y 27.6 (TGA) para todo el volumen del material.
- La naturaleza gráfica del material se manifiesta en la deconvolución del espectro C 1s de XPS, (93.5 % de C gráfico, C1), aunque se observa un pico D bastante intenso en Raman ( $I_D/I_G = 1.08$  con  $\lambda_{ex}$  de 514 nm), indicando este valor, la presencia de un número no despreciable de discontinuidades (defectos) en las capas gráficas.
- MW presenta una estructura porosa poco desarrollada, presentando una baja microporosidad (adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ ), con una  $S_{BET}$  de unos  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Así, obviando la complejidad de la muestra, podría definirse como estructura “ideal” promedio de los MWCNTs que forman la muestra MW (**Fig. 3.8**), la siguiente:
  - Nanotubo multicapa formado por  $C \text{ sp}^2$  con disposición hexagonal en planos gráficos concéntricos de geometría cilíndrica. Distancia C-C = 0.140 nm.
  - Ausencia total de defectos e irregularidades. Ambos extremos abiertos.
  - Longitud promedio de 1500 nm, diámetro externo promedio de 9.5 nm, espaciado de las paredes ( $d_{002}$ ), 0.347 nm, y 8 paredes de media.



**Figura 3.8.** Estructura ideal promedio de un nanotubo de la muestra MW.

## 1.2. Nanoláminas de grafito (GNPs)

Como ya se ha comentado, para experimentos seleccionados de fluoración mediante tratamientos con plasmas se ha empleado otro material de carbono denominado **nanoláminas de grafito**. Este material presenta una naturaleza intermedia entre el grafito y el grafeno, y su estudio reviste una gran importancia tanto a nivel teórico como práctico. Pueden definirse como materiales 2D resultantes del apilamiento de cierto número de láminas de grafeno (desde unas pocas hasta centenares) formando estructuras que no superan los 100 nm de espesor,<sup>22</sup> presentando aspecto de copos (flakes) (**Fig. 3.9**). Al igual que los nanotubos de carbono, en los últimos años las GNPs han atraído el interés científico y técnico por sus interesantes propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas. Por lo tanto, es necesario el avance en los métodos de funcionalización de dichos materiales para de este modo ampliar el rango de sus potenciales aplicaciones, ya sea en el campo de la nanoelectrónica, materiales conductores, catálisis o nanocomposites.



**Figura 3.9.** Esquema de la estructura ideal de capas grafénicas paralelas de las GNPs (izquierda)<sup>23</sup> y morfología de copos típica de estos materiales obtenida por SEM (derecha).<sup>24</sup>

La muestra concreta que se ha empleado en los tratamientos de fluoración es un material comercial de la casa Angstrom Materials™ (ref.: N006-P Polar Graphene Powder), el cual se ha etiquetado como **G**.

### 1.2.1. Especificaciones del fabricante

- N006-P Polar Graphene Powder
- Dimensión z (espesor) promedio: 10 – 20 nm
- Dimensiones x-y promedio:  $\leq 14 \mu\text{m}$
- $S_{\text{BET}}: \leq 21 \text{ m}^2/\text{g}$
- Densidad verdadera:  $\leq 2.20 \text{ g/cm}^3$
- Porcentaje sólido/humedad:  $\geq 98.80 / \leq 1.20$
- Composición: % C:  $\geq 97.00$ , % O:  $\leq 1.50$ , % H:  $\leq 0.70$  y % N:  $\leq 0.50$

- Contenido en cenizas:  $\leq 1.50\%$

## 1.2.2. Caracterización de G

### 1.2.2.1. Composición y química superficial

La composición atómica superficial de la muestra de partida G obtenida por XPS refleja, al igual que en la muestra MW, un alto contenido en carbono: C = 93.7, O = 4.6 y S = 1.7 (ratio C/O igual a 20.4), y la deconvolución de los espectros C 1s y O 1s (Apéndice 1, fig. ii) arroja los siguientes resultados (Tabla 3.2):

Tabla 3.2. Posición, asignación <sup>1-9</sup> y área relativa de las componentes obtenidas por deconvolución de los espectros C 1s y O 1s en la muestra G (XPS)			
Espectro C 1s			
Nº de componente	Posición (eV)	Grupo/s funcional/es asignado/s	Área relativa (%)
C1	284.5 $\pm$ 0.1	C gráfico	79.7
C2	285.5 $\pm$ 0.1	C no conjugado	13.7
C3	286.6 $\pm$ 0.2	C-O-	0.1
C4	287.2 $\pm$ 0.2	C=O	1.9
C5	288.7 $\pm$ 0.2	COO-	0.5
C6	290.7 $\pm$ 0.5	Satélite $\pi \rightarrow \pi^*$ (shake-up)	4.1
Espectro O 1s			
Nº de componente	Posición (eV)	Grupo/s funcional/es asignado/s	Área relativa (%)
O1	531.5 $\pm$ 0.4	C=O	81.0
O2	533.4 $\pm$ 0.4	C-O-	10.6
O3	535.0 $\pm$ 0.4	H <sub>2</sub> O / COO-	8.4

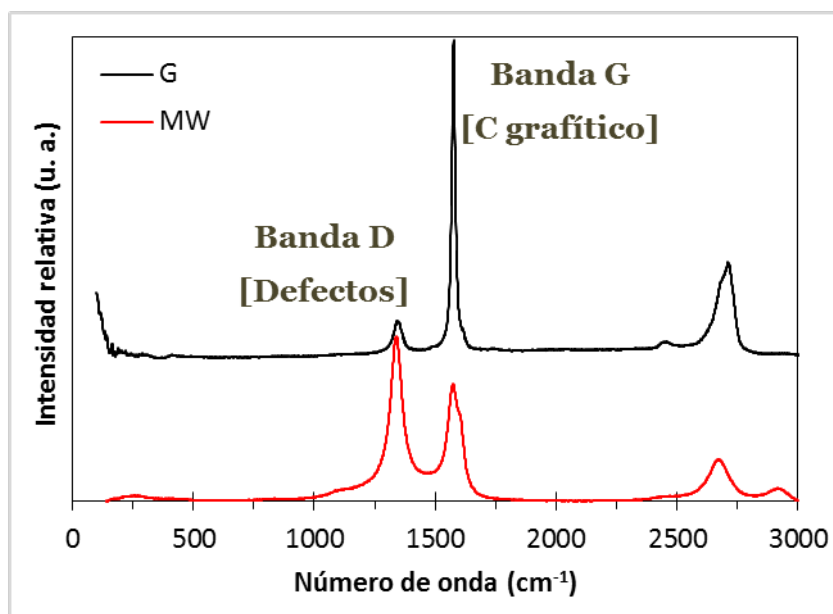
La deconvolución del espectro C 1s de los espectros XPS de alta resolución de la muestra G indica que, al igual que en el caso de MW, la componente dominante es el pico asimétrico C1, C gráfico, aunque en este caso también aparece una proporción no despreciable (del 13.7 %) de carbono no conjugado (C2) asignable a la presencia de defectos formados principalmente por C sp<sup>3</sup>. Esto se ve reflejado también en una ligeramente menor conjugación del material G respecto a MW, viéndose que la componente del satélite (C6) posee un área relativa del 4.1 % frente al 5.7 % en MW.

La curva de TGA en nitrógeno (Apéndice 1, fig. iii) muestra una pérdida de peso final del 10.0 %, arrojando una relación átomo de carbono / grupo funcional (similar a una ratio C/O) de 21. Como puede observarse, este valor prácticamente coincide con la ratio C/O obtenida a partir de los datos de XPS, 20.4, de lo que se deduce que la distribución de las funciones oxigenadas en la muestra G es muy uniforme.

1.2.2.2. Estructura

Mediante difracción de rayos X se han obtenido los siguientes valores para los parámetros estructurales de las nanoláminas de grafito de la muestra G: espaciado medio entre las láminas de grafito ( $d_{002}$ ) igual a 0.338 nm, tamaño de cristal ( $L_c$ ) de 18.237 nm y empaquetamiento promedio (número de láminas paralelas apiladas) de aproximadamente 55 unidades. De este modo, se observa un mayor número de planos grafénicos en el armazón estructural de G que de MW (8 paredes).

Por otro lado, la relación de intensidad de las bandas D y G del espectro Raman, obtenido con una longitud de onda de excitación de 532 nm, de la muestra G (Fig. 3.10) arroja un valor de 0.10, mucho menor que la  $I_D/I_G$  igual a 1.26 en el caso de los nanotubos, muestra MW. Esto sugiere un nivel de grafitización mayor de las



**Figura 3.10.** Comparación de los espectros Raman de la muestra G y MW.

nanoláminas de grafito en la muestra G respecto a los nanotubos multicapa de MW, aunque a priori los datos de la deconvolución de los espectros C 1s de XPS hagan pensar lo contrario: la muestra MW tiene un 93.5 % de C grafitico (C1) y un 0.0 % de C no conjugado (C2), mientras que G presenta un 79.7 y un 13.7 %, respectivamente. Sin embargo, esta aparente contradicción no es tal, ya que la componente de C no conjugado en XPS se corresponde principalmente con defectos formados por C de hibridación  $sp^3$ , mientras que la banda D en los espectros Raman es generada por los C  $sp^2$  de los límites (frontera) de los dominios grafénicos, así que aunque un material (como es el caso de G) muestre un porcentaje relativamente elevado de C no conjugado por XPS, puede presentar una ratio  $I_D/I_G$  en Raman muy baja, siempre y cuando las láminas grafénicas que lo formen sean de gran tamaño y los C  $sp^3$  de los

defectos estén bastante agrupados y no generen muchas discontinuidades (C  $sp^2$  frontera) en dichas láminas. Además, teniendo en cuenta el carácter superficial de los análisis por XPS y que el empaquetamiento medio en G es de 55 láminas, es lógico suponer que las láminas más expuestas tienen más defectos que las interiores, de las que el XPS no recaba información, contribuyendo al aumento del porcentaje de C no conjugado (principalmente C  $sp^3$ ) detectado por esta última técnica.

Por último, la adsorción de nitrógeno a 77 K sobre la muestra G ha permitido el cálculo de su superficie específica: 15  $m^2/g$ . Este valor tan bajo, muestra que las nanoláminas de grafito en G poseen una muy baja proporción de superficie expuesta respecto a la masa total del material y que, como cabe esperar, las moléculas de  $N_2$  a tan bajas temperaturas no tienen suficiente energía cinética como para acceder a los espacios interlaminares.

## 2. FLUORACIÓN DE MW Y G POR REACCIÓN CON PLASMAS FRÍOS DE TETRAFLUORURO DE CARBONO

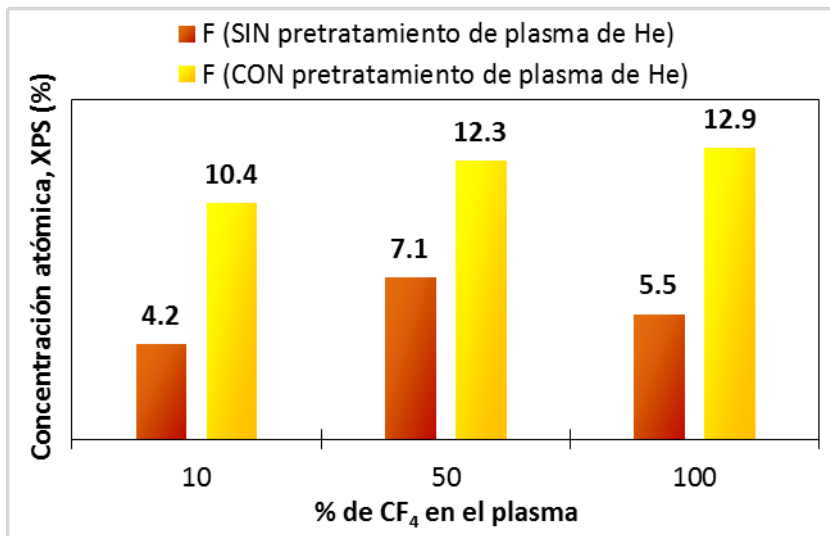
Para la fijación covalente de flúor sobre la superficie de las muestras de partida, nanotubos de carbono de pared múltiple (muestra MW) y nanoláminas de grafito (muestra G) se ha optado por la generación mediante microondas de plasmas fríos de tetrafluoruro de carbono ( $\text{CF}_4$ ). En la totalidad de los experimentos de esta sección se han fijado ciertos parámetros experimentales:

- Masa de material utilizada en cada tratamiento:  $\approx 0.5$  y  $\approx 0.2$  g de MW y G, respectivamente.
- Presión residual en la cámara:  $\leq 10.0$  mT.
- Tiempo de estabilización del flujo de gas: 180 s.
- Potencia de la fuente de microondas: 300 W.
- Temperatura en la cámara, depósito y demás partes termostatazadas:  $\approx 25$  °C (temperatura ambiente).
- Presión en la cámara: 280 – 300 mT.

### 2.1. Optimización de los parámetros experimentales

#### 2.1.1. Composición del plasma y pretratamiento con plasma de helio

Para estudiar la influencia de la composición del plasma se ha diluido el flujo de  $\text{CF}_4$  con He. Así, se ha evaluado el efecto de tres concentraciones diferentes de  $\text{CF}_4$ : 10, 50 y 100 %. A su vez, cada experimento se ha realizado con y sin pretratamiento con plasma de He de 5 minutos (véase el apartado 1.1.2.1 del capítulo 2). El tiempo de exposición de MW al plasma de  $\text{CF}_4$ , en las seis experiencias ha sido de dos minutos. Los grados de fluoración alcanzados se han medido mediante XPS (**Fig. 3.11**):

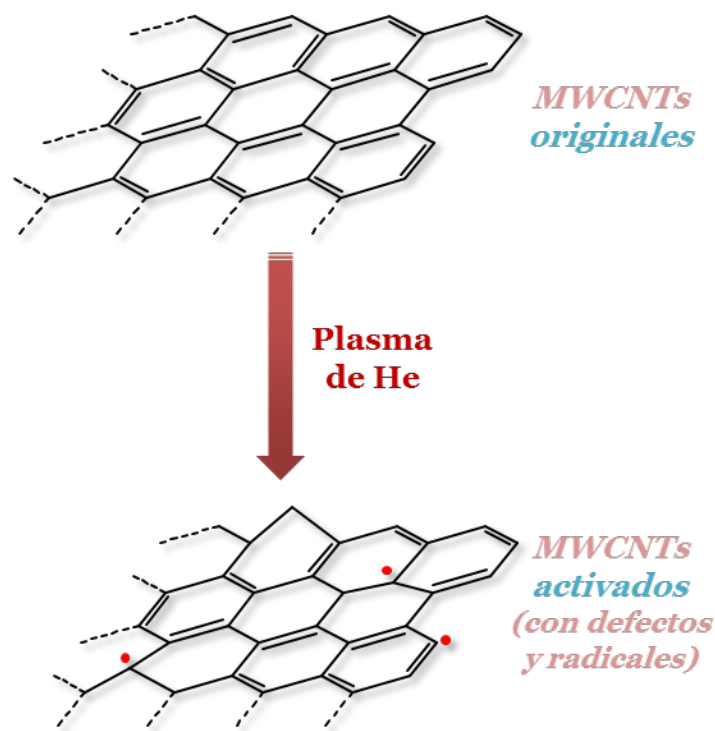


**Figura 3.11.** Concentración atómica superficial de flúor (XPS) de la muestra MW fluorada mediante plasmas de diferente composición (CF<sub>4</sub>/He) y con (y sin) pretratamiento con plasma de helio (columnas amarillas y naranjas, respectivamente).

A la vista de los resultados, se deduce:

- Cuando se emplea el pretratamiento con plasma de He, a medida que aumenta la concentración de CF<sub>4</sub> en la composición del gas precursor del plasma se obtiene mejor rendimiento en el proceso de fluoración de la muestra MW, debido probablemente al incremento de la proporción de especies con flúor en el medio.
- El pretratamiento con plasma de He conduce a un importante incremento del grado de funcionalización de los nanotubos respecto a la cantidad de flúor introducida sin tratamiento previo. Este fenómeno puede explicarse por la naturaleza inerte del gas noble, la cual impide que sus átomos excitados e iones generados en el plasma formen nuevos enlaces con los átomos de carbono de los nanotubos, hecho que posibilita que dichas especies energéticas del plasma “bombardeen” la estructura grafénica más externa del material, generando defectos y centros radicales que aumentan la, inicialmente baja, reactividad de los nanotubos (**Fig. 3.12**).
- Además de flúor, también se detectan pequeñas concentraciones superficiales de otros heteroátomos (oxígeno y nitrógeno), no incluidas en la gráfica, cuyo origen podría ser el aire residual que queda en la cámara tras el vacío previo a los tratamientos con plasma.

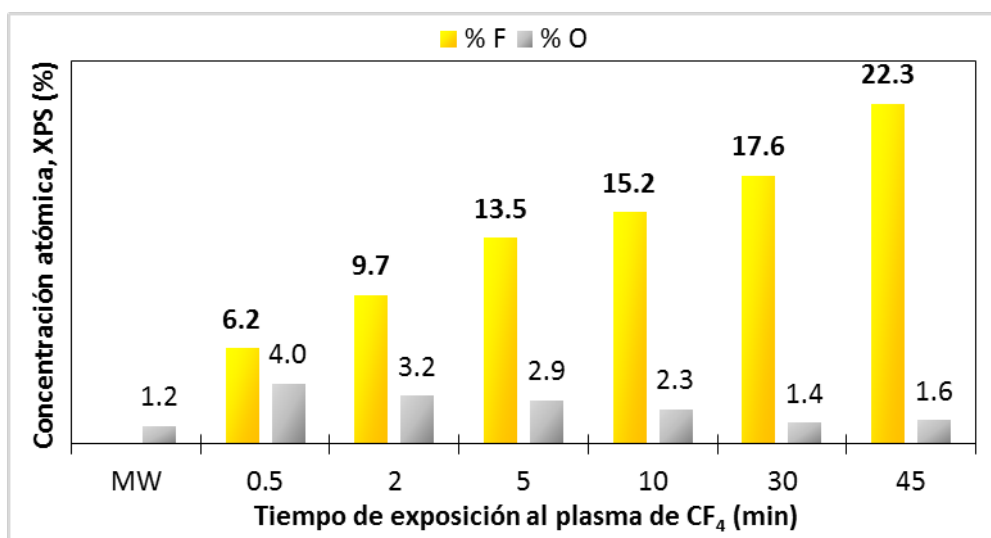




**Figura 3.12.** Representación esquemática de los cambios estructurales inducidos en las capas grafénicas más externas de los nanotubos de partida (muestra MW) por parte del tratamiento de activación con plasma de He.

### 2.1.2. Duración del tratamiento

Con el objeto de optimizar el tiempo de exposición de MW al plasma de  $CF_4$  puro se han estudiado diferentes tiempos de tratamiento: 0.5, 2, 5, 10, 30 y 45 minutos, siempre precedidos de plasma de He. Por análisis de XPS se ha evaluado la cantidad de flúor presente en la superficie de las diferentes muestras obtenidas (**Fig. 3.13**). De los datos se desprende que el aumento de la duración de los tratamientos con plasma de



**Figura 3.13.** Composición química superficial (XPS) (no incluye los porcentajes de contenido en C) de la muestra MW fluorada mediante plasmas de  $CF_4$  de diferente duración (todos con pretratamiento de plasma de He).

$\text{CF}_4$  produce un aumento ininterrumpido del grado de fluoración de la muestra MW, obteniéndose la mayor concentración de F (22.3 %) en el mayor tiempo de exposición ensayado: 45 minutos.

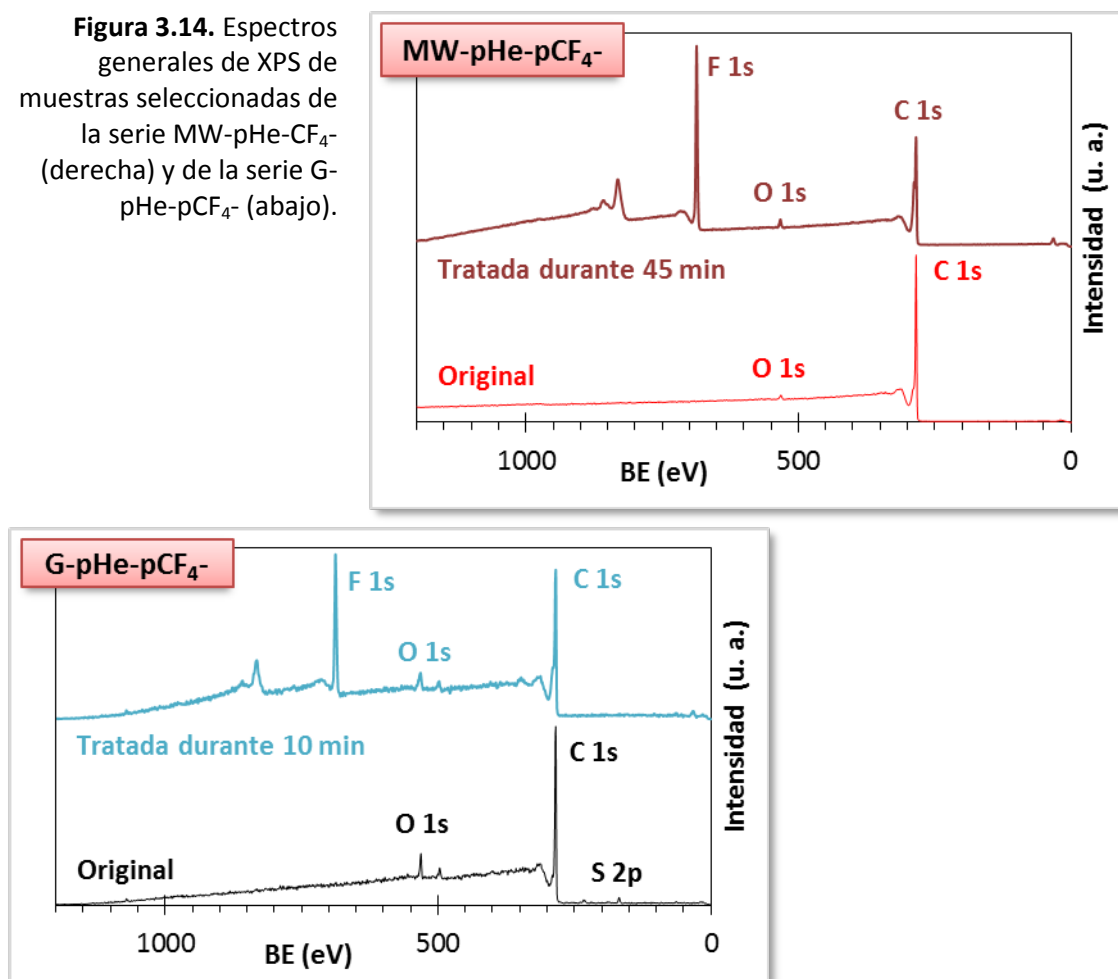
## 2.2. Caracterización de MW y G fluorados

A efectos comparativos, el tratamiento de fluoración (**plasma de He + plasma de  $\text{CF}_4$  puro**) descrito en el apartado anterior se ha aplicado sobre las muestra originales de nanotubos de carbono multicapa, MW, y sobre las nanoláminas de grafito, G. Para ello, se han utilizado unos tiempos de exposición similares a los del caso de la muestra MW: 0.5, 5, 10, 20 y 30 minutos. De este modo se han obtenido dos series de muestras, una para cada material a diferentes tiempos de tratamiento: **MW-pHe-p $\text{CF}_4$** - y **G-pHe-p $\text{CF}_4$** - (p hace referencia a “plasma”).

### 2.2.1. Composición y química superficial

Se ha cuantificado por XPS (**Fig. 3.14**) la composición de las zonas más externas de

**Figura 3.14.** Espectros generales de XPS de muestras seleccionadas de la serie MW-pHe- $\text{CF}_4$ - (derecha) y de la serie G-pHe- $\text{CF}_4$ - (abajo).



las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-y G-pHe-pCF<sub>4</sub>-. Los valores de concentración atómica obtenidos se incluyen en la **tabla 3.3**. En las dos series de muestras se observan cantidades de oxígeno bastante menores que las de flúor, a excepción de las muestras sometidas a plasma de CF<sub>4</sub> durante 0.5 minutos. Aun así, se aprecia un aumento del contenido en oxígeno con respecto a las muestras originales, hecho que suele acompañar a los tratamientos de halogenación.<sup>25,26</sup> Además, en la serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>-

**Tabla 3.3. Concentraciones atómicas superficiales (contenidos en C no incluidos) de las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub> y G-pHe-pCF<sub>4</sub>-(XPS)**

Duración del plasma de CF <sub>4</sub> (min)	Serie MW-pHe-pCF <sub>4</sub> -		Serie G-pHe-pCF <sub>4</sub> -		
	% F	% O	% F	% O	% S
Muestra original	<b>0.0</b>	1.2	<b>0.0</b>	4.6	1.7
0.5	<b>6.2</b>	4.0	<b>3.9</b>	5.3	0.8
2	<b>9.7</b>	3.2	-	-	-
5	<b>13.5</b>	2.9	<b>13.8</b>	5.7	0.5
10	<b>15.2</b>	2.3	<b>15.6</b>	4.6	0.1
20	-	-	<b>22.2</b>	2.7	0.1
30	<b>17.6</b>	1.4	<b>19.1</b>	2.6	0.0
45	<b>22.3</b>	1.6	-	-	-

se observa como la cantidad inicial de azufre (1.7 %) va decreciendo con el aumento de la duración de los tratamientos hasta desaparecer por completo, lo cual sugiere que dicho azufre reacciona con las especies reactivas de flúor generadas en el seno del plasma de CF<sub>4</sub>. Centrándonos en el flúor, en ambos sustratos, MW y G, se alcanzan valores altos de concentración atómica aunque las tendencias en función del tiempo de exposición difieren notablemente. Los máximos grados de fluoración registrados son similares (≈ 22 %) pero mientras que en las nanoláminas de grafito (serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>-) se alcanza a los 20 minutos de tratamiento, con los nanotubos de carbono (serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-) se requiere un tiempo mayor, 45 minutos. El hecho de que a partir de los 20 minutos de tratamiento la cantidad de flúor en G decaiga sugiere que se está llegando a la saturación de las zonas de las nanoláminas susceptibles de ser atacadas, mientras que en MW no se alcanza dicha saturación, la cual (según estudios anteriores)<sup>27</sup> se alcanza en torno al 33 %. Esto, unido a la naturaleza superficial de los tratamientos con plasma y a los valores de superficie específica de ambos soportes (240 y 15 m<sup>2</sup>/g para MW y G, respectivamente) lleva a la conclusión de que la fijación de los átomos de flúor a estos materiales está restringida por la cantidad de superficie expuesta que presentan. Por otro lado, la disminución hasta un 19.1 % de la cantidad de flúor obtenida en G al llegar a los 30 minutos de tratamiento puede explicarse por la existencia de dos procesos opuestos en la interacción de las especies fluoradas del plasma con los átomos de carbono expuestos. De este modo, cuando la superficie más externa de G no está totalmente saturada con grupos fluorados el proceso

predominante sería el de fijación de flúor por reacción química con el carbono del material, controlado por las constantes cinéticas  $K_b$  y  $K_c$  (véase el apartado 3 del capítulo 1), pero al llegar a la saturación se impondría la gasificación de las especies fijadas hacia el seno del plasma (probablemente como  $CF_4$ ), controlada por  $K_e$  y  $K_f$ .<sup>28</sup>

Los espectros XPS de alta resolución permiten la comparación (Fig. 3.15) y deconvolución de los espectros C 1s de ambas series de muestras (Fig. 3.16):

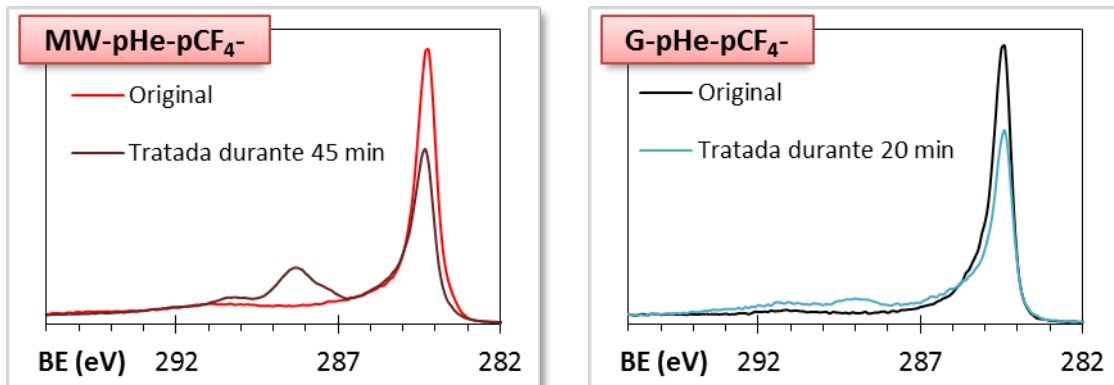
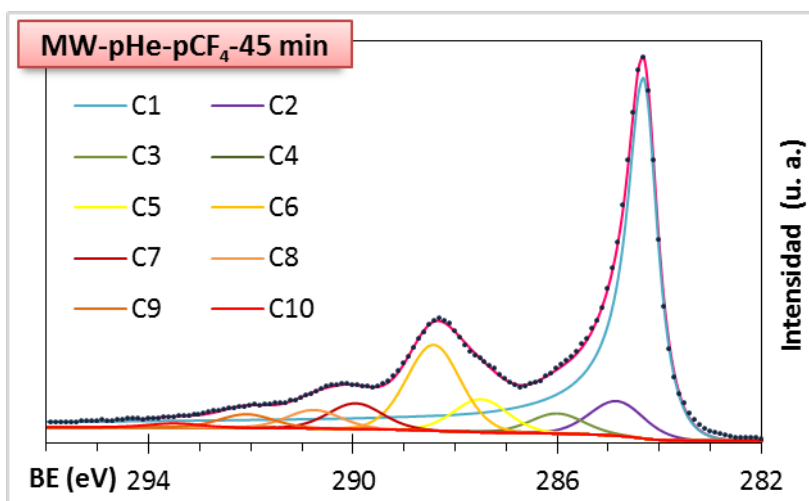
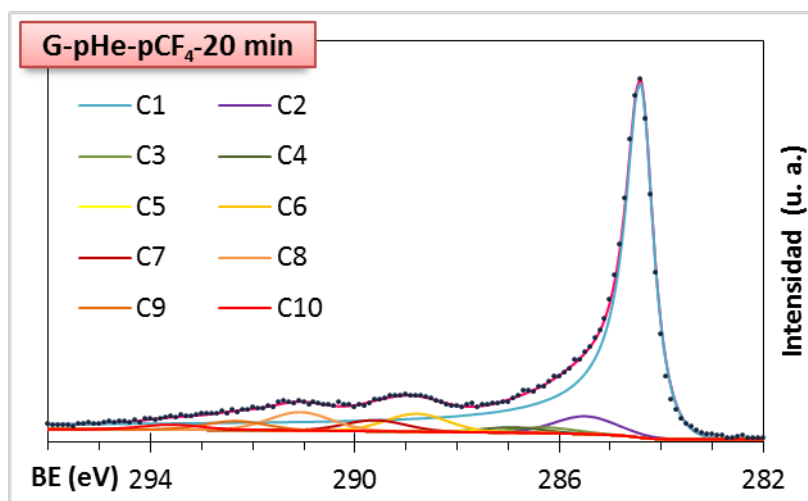


Figura 3.15. Perfiles superpuestos de los espectros C 1s (XPS) de las muestras originales y fluoradas de las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- (izquierda) y G-pHe-pCF<sub>4</sub>- (derecha).



**Figura 3.16.** Ejemplos de deconvolución de los espectros C 1s (XPS) de una muestra de MW (arriba) y de G (derecha) tratadas con plasmas de CF<sub>4</sub> de diferente duración.



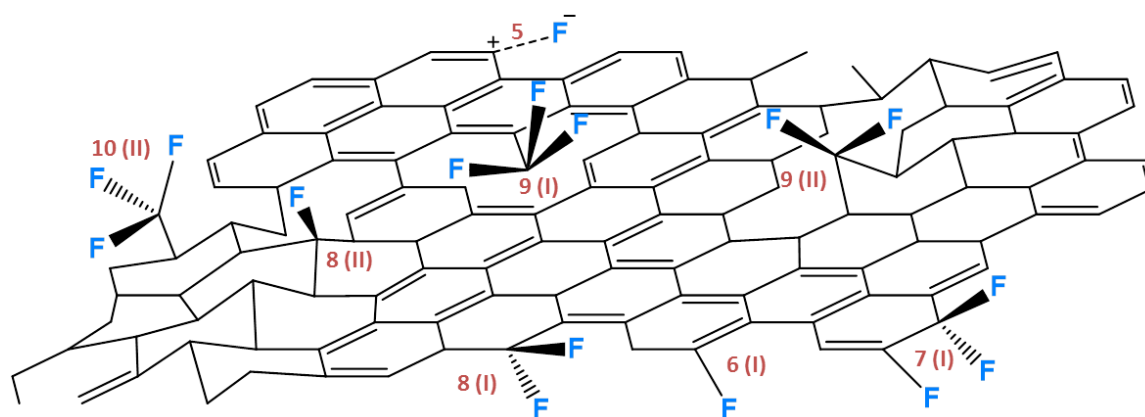
En la comparación de los perfiles se observa que cuando las muestras MW y G se funcionalizan aparecen nuevos entornos químicos para los átomos de carbono a mayores energías de ligadura que el pico principal (por encima de los 284 eV), mientras que la intensidad de dicho pico disminuye. Esto hace pensar que la proporción de carbono grafitico (sin funcionalizar) decrece con la introducción de flúor en estos materiales, lo cual se confirma con la deconvolución de los espectros. Así, en la **tabla 3.4** se recoge la asignación de las componentes<sup>29-33</sup> incluidas en dichas deconvoluciones. Aunque la similitud en energías de ligadura de los electrones 1s pertenecientes a átomos de carbono con entornos parecidos hace que la asignación de los diferentes grupos funcionales no sea unívoca, se aprecia la aparición de una componente que puede relacionarse con la presencia de enlaces C-F de carácter semi-iónico y de otras cinco componentes que corresponden a diferentes estequiometrías

**Tabla 3.4. Posición y asignación<sup>29-33</sup> de las componentes obtenidas por deconvolución de los espectros C 1s en la serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- y G-pHe-pCF<sub>4</sub>-(XPS)**

Nº de componente	Posición (eV)	Grupo/s funcional/es asignado/s
C1	284.3 ± 0.1	C grafitico
C2	285.3 ± 0.1	C no conjugado
C3	286.1 ± 0.1	C-CF <sub>x</sub> (x = 1,2) / Csp <sup>2</sup> -O
C4	286.9 ± 0.1	C-CF <sub>x</sub> (x = 2,3) / Csp <sup>3</sup> -O
<b>C5</b>	287.6 ± 0.1	Csp <sup>3</sup> -O (en posición β a F) / Csp <sup>3</sup> -CF <sub>x</sub> (x = 3) / <b>Csp<sup>2</sup>-F (semi-iónico)</b>
<b>C6</b>	288.5 ± 0.2	<b>Csp<sup>2</sup>-F(I)</b>
<b>C7</b>	289.7 ± 0.3	<b>CF(I)-CF<sub>2</sub></b>
<b>C8</b>	290.6 ± 0.4	Satéliteπ → π* (shake-up) / <b>CF<sub>2</sub>(I)</b> / <b>CF(II)</b>
<b>C9</b>	292.2 ± 0.4	<b>CF<sub>3</sub>(I)</b> / <b>CF<sub>2</sub>(II)</b>
<b>C10</b>	293.9 ± 0.4	<b>CF<sub>3</sub>(II)</b> / plasmón

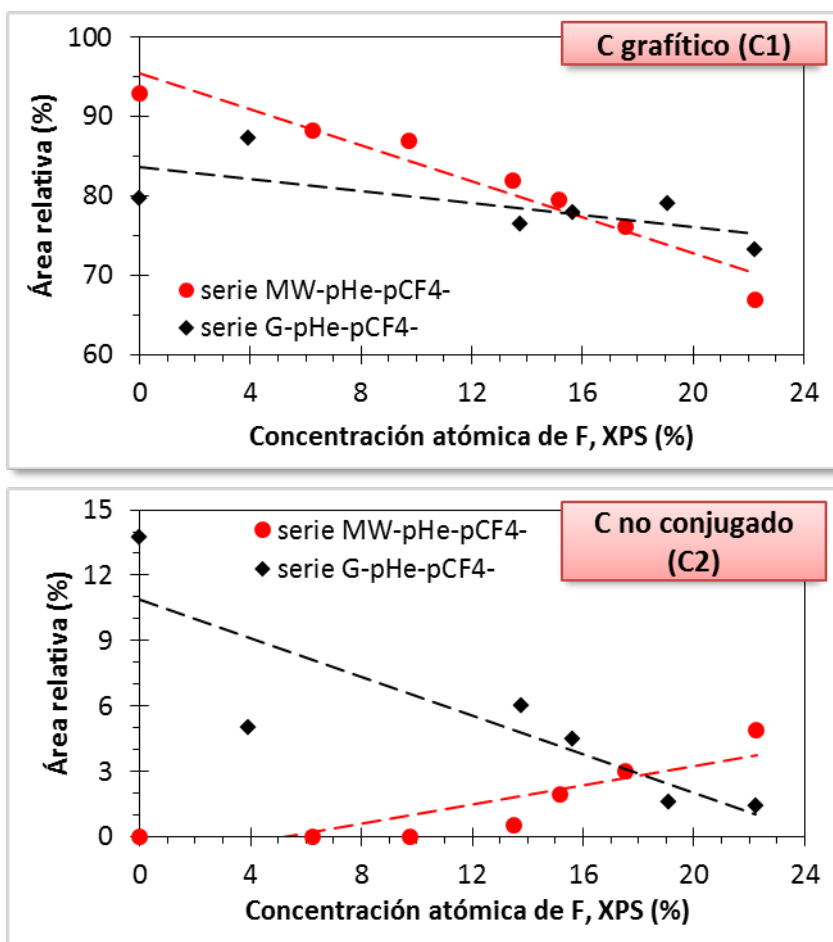
Los átomos de C enlazados directamente a átomos de F están **destacados**.

de enlaces C-F covalentes (**Fig. 3.17**). Además, se distingue entre dos tipos de estructuras dentro de estos materiales, por un lado, las de tipo I correspondientes a átomos de C fluorados en dominios gráficos (ordenados) y por el otro, las de tipo II que corresponderían a enlaces C-F en entornos más desordenados, es decir, zonas donde se ha perdido parcial o totalmente la conjugación de los átomos de carbono en la red gráfica, perdiéndose de esta forma la planaridad típica de la capa gráfica.



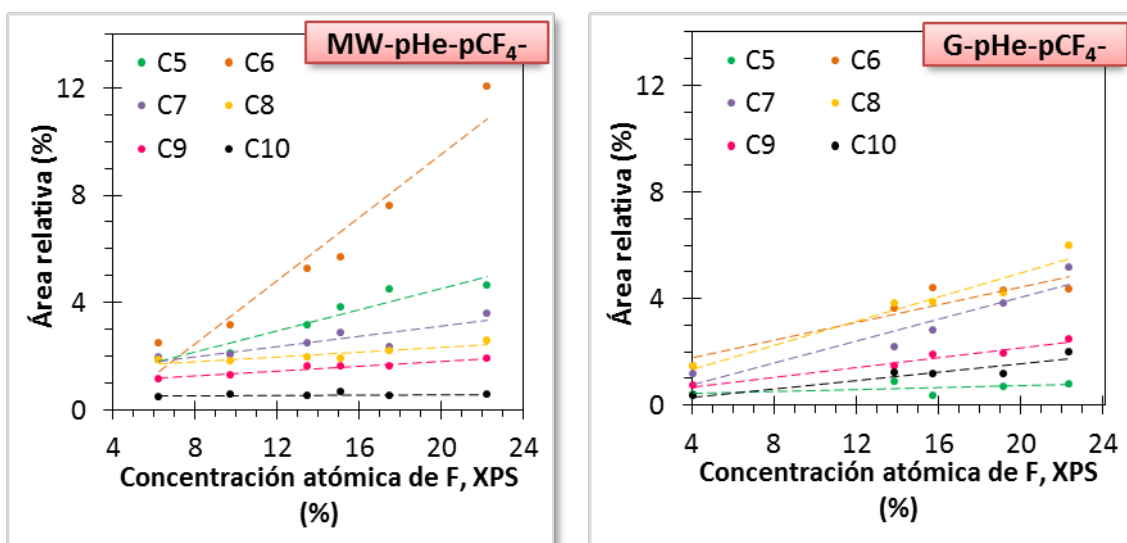
**Figura 3.17.** Representación esquemática propuesta para los diferentes grupos funcionales fluorados asignados a las componentes C5-C10 en la deconvolución del espectro C 1s en las muestras fluoradas por plasma de  $\text{CF}_4$  obtenidas a partir de los soportes MW y G.

La evolución de la proporción de los diferentes tipos de carbono no funcionalizado en las dos series en función del grado de fluoración alcanzado (**Fig. 3.18**) con los tratamientos de plasma de  $\text{CF}_4$  de diferente duración da una idea del impacto que el anclaje de los átomos de F tiene sobre las estructuras gráficas primigenias de los nanotubos (muestra MW) y nanoláminas (muestra G) de partida. Observando la evolución del área relativa de las componentes C1 y C2 en la deconvolución de los espectros de alta resolución C 1s de la serie MW-pHe-p $\text{CF}_4$ - se aprecia una paulatina disminución de la proporción de C gráfico acompañada del aumento de la cantidad de C no conjugado, lo cual sugiere el anclaje del flúor a átomos de carbono de las paredes gráficas y la generación de defectos en forma de C no conjugado (principalmente C  $\text{sp}^3$ ) cuando aumenta la duración de los tratamientos: a partir de los 5 minutos (puntos rojos por encima del 13 % de concentración de F en la gráfica inferior). En la serie G-pHe-p $\text{CF}_4$ - no se aprecia una disminución tan drástica del C gráfico con el aumento del F fijado (de un 79.7 % en G a un 73.3 % en G-pHe-p $\text{CF}_4$ -20 min, muestra de la serie con el mayor grado de fluoración) lo que sugiere la idea de que los átomos de flúor se enlazan principalmente a zonas defectuosas de C  $\text{sp}^3$ . Esto también se fundamenta en la drástica disminución de la proporción de C no conjugado respecto a G (13.7 % de C2) que además podría deberse a la gasificación de C amorfo presente en la muestra original G por acción del plasma, fenómeno conocido como “etching”.



**Figura 3.18.** Proporción de C grafitico (arriba) y de C no conjugado (abajo) en función del contenido en flúor de las muestras de las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- y G-pHe-pCF<sub>4</sub>-.

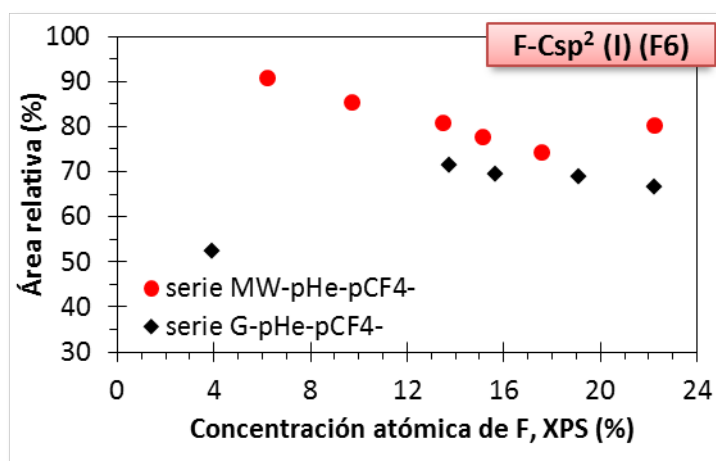
La comparación de la abundancia relativa de los diferentes tipos de átomos de carbono fluorados (correspondientes a las componentes C5-C10 en la deconvolución de los picos C 1s, véase la tabla 3.4) en las dos series de muestras fluoradas (**Fig. 3.19**),



**Figura 3.19.** Proporción de C funcionalizado (C5-C10) en función del contenido en flúor de las muestras de las serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- (izquierda) y G-pHe-pCF<sub>4</sub>- (derecha).

pone de manifiesto la gran dependencia de los tipos de grupos fluorados generados con la naturaleza del soporte carbonoso modificado. Mientras que la fluoración con plasma de  $\text{CF}_4$  en la serie MW-pHe-p $\text{CF}_4$  tiende a producir un grupo funcional preferentemente (C6:  $\text{Csp}^2$ -F en estructuras tipo I), en la serie G-pHe-p $\text{CF}_4$  los átomos de F se fijan sin que haya un tipo que predomine de forma tan clara sobre el resto, aunque C6 sigue siendo la mayoritaria junto con C8 (asignada al satélite  $\pi \rightarrow \pi^*$ /  $\text{CF}_2$ (I) /  $\text{CF}$ (II)). Esta diferencia en la fluoración de los dos materiales de carbono también se manifiesta en la deconvolución de los espectros F 1s de alta resolución (Apéndice 1, fig. iv) y por lo tanto, en la abundancia de los diferentes tipos de flúor (Fig. 3.20):

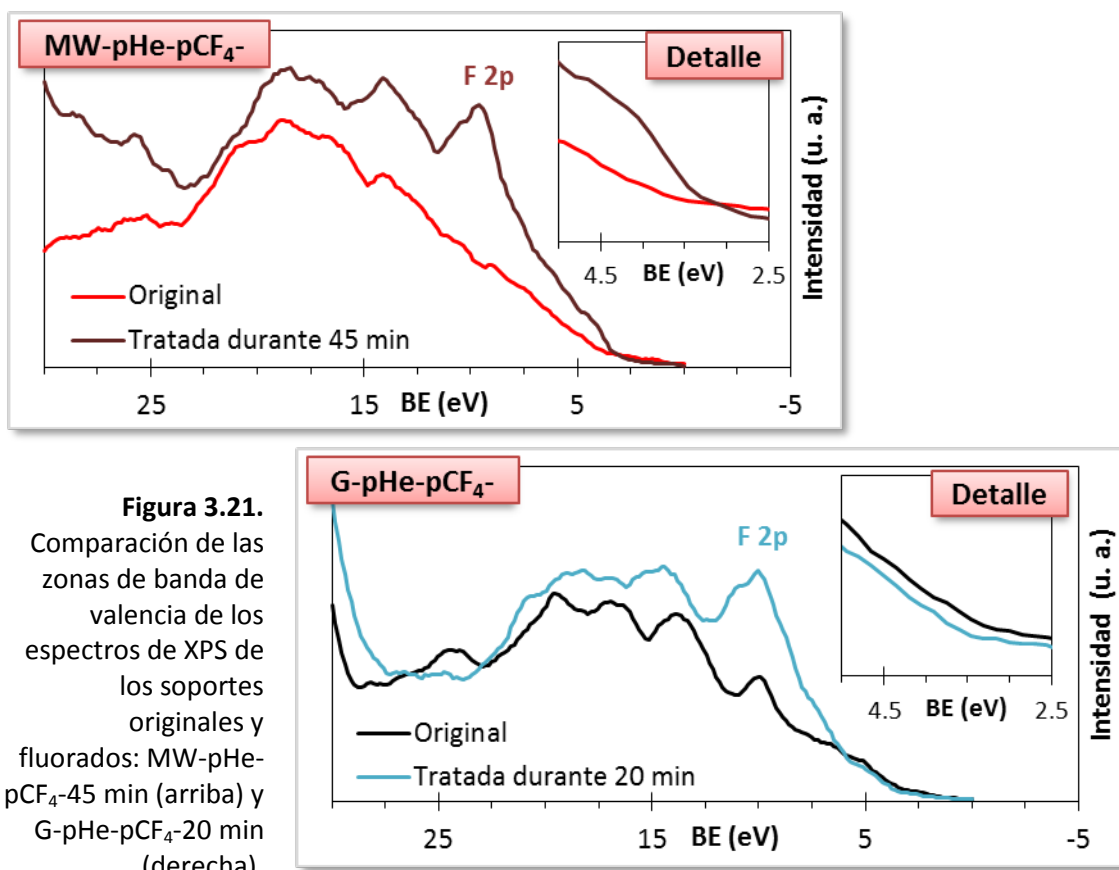
**Figura 3.20.** Proporción de F- $\text{Csp}^2$  (I), obtenida a partir de la deconvolución de los espectros F 1s, en función del contenido en flúor de las series MW-pHe-p $\text{CF}_4$  y G-pHe-p $\text{CF}_4$ .



Se aprecia que, aun siendo la componente F6 de los espectros F 1s (correspondiente a la componente C6 en la deconvolución de los espectros C 1s:  $\text{Csp}^2$ -F en estructuras tipo I) mayoritaria en ambas series, la proporción de dicho grupo fluorado está siempre por encima en la serie MW-pHe-p $\text{CF}_4$  que en la G-pHe-p $\text{CF}_4$ .

Por último, el estudio de las zonas del espectro de XPS de bajas energías de ligadura permite comprobar si la funcionalización con flúor de MW y G modifica la banda de valencia y por ende, las características electrónicas de dichos materiales (Fig. 3.21). En ambas series se aprecia la aparición de un pico a aproximadamente 9 eV de energía de ligadura en las muestras fluoradas, correspondiente al electrón 2p de los átomos de F. Sin embargo, al estudiar más de cerca los electrones con energías cercanas al nivel de Fermi<sup>34,35</sup> (zonas de las gráficas ampliadas,  $\text{BE} \approx 2.5\text{-}5.0$  eV) se observan comportamientos distintos en función del material, lo cual es lógico teniendo en cuenta que la diferencia energética entre las bandas de valencia y las bandas de conducción "band gap", así como la densidad de los estados electrónicos, dependen en gran medida de la estructura y fracción de  $\text{Csp}^2$  de dichos materiales. Por un lado, al comparar la muestra MW-pHe-p $\text{CF}_4$ -45 min con MW (original) se aprecia por encima de los 3 eV una mayor intensidad de la señal en el espectro del material fluorado y por



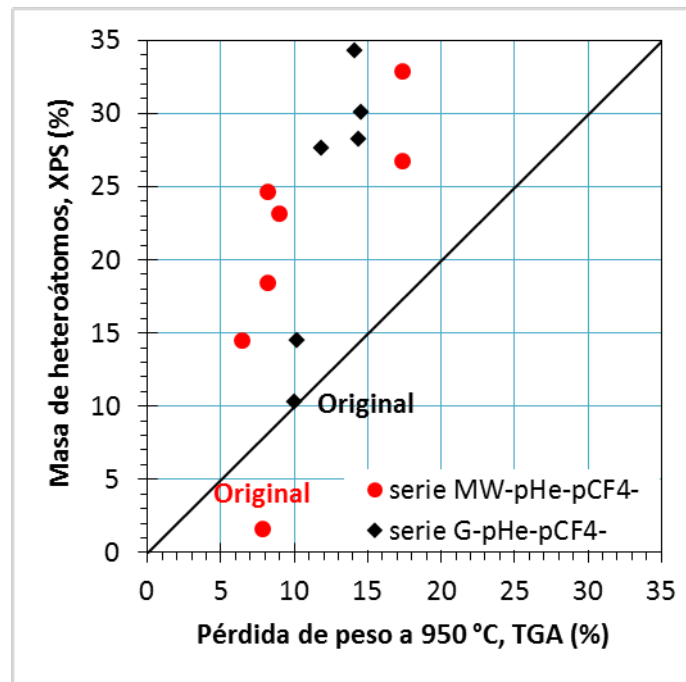


lo tanto, una mayor población de electrones cercanos al nivel de Fermi ( $E_F = 0$  eV), pero separados  $\approx 3$  eV del mismo, apareciendo un incipiente carácter semiconductor en los nanotubos funcionalizados con flúor. Por otro lado, en el espectro de G-pHe-pCF<sub>4</sub>-20 min no se observa una mayor intensidad respecto al de G, incluso se aprecia una leve disminución. Esto puede explicarse por el hecho de que la modificación de la estructura por parte de los tratamientos superficiales con plasmas se da en una mayor extensión en los nanotubos (los cuales poseen un promedio de 8 capas gráficas concéntricas) que en las nanoláminas de grafito (las cuales están formadas por unas 55 capas gráficas apiladas). Además, la formación de irregularidades en las zonas gráficas producida por los tratamientos con plasma es mayor en el caso de las nanoláminas que en el de los nanotubos de carbono (véanse los comentarios sobre espectroscopía Raman).

El análisis por TGA en atmósfera de nitrógeno puede resultar complementario y también permite estimar el grado de funcionalización obtenido en las muestras de las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- y G-pHe-pCF<sub>4</sub>- (**Apéndice 1, fig. v**), puesto que las curvas de los materiales funcionalizados con flúor exhiben mayores pérdidas de masa que los respectivos materiales sin funcionalizar como consecuencia de la gasificación de los grupos fluorados con el aumento de la temperatura. Así, la comparación de las

pérdidas de peso registradas por análisis termogravimétrico y de la masa de heteroátomos en la superficie (en estos casos, F y O principalmente) calculada a partir de las concentraciones atómicas obtenidas por XPS (Fig. 3.22) proporciona una idea de la distribución de los grupos funcionales en todo el volumen de los materiales obtenidos, ya que el XPS recaba información únicamente de las zonas más externas (superficie) y el TGA, de toda la muestra (bulk). Pueden darse tres casos diferentes:

**Figura 3.22.** Estudio de la distribución de las funciones fijadas en las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- y G-pHe-pCF<sub>4</sub>- mediante la comparación de los datos obtenidos por XPS (superficiales) y por TGA (todo el volumen).



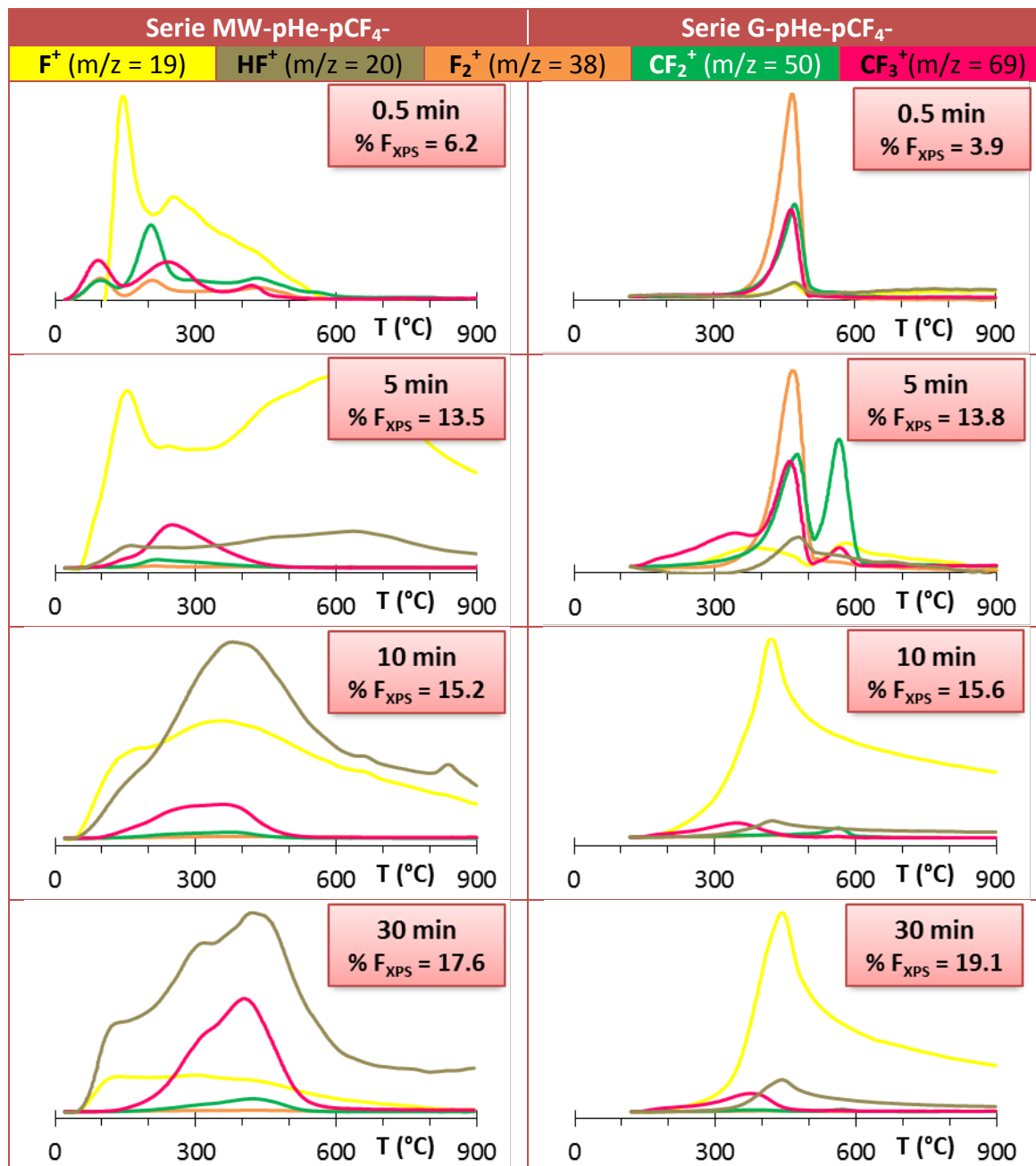
- **Distribución superficie-volumen uniforme.** Las funciones se ubican por igual en todo el volumen de la muestra por lo que los valores de pérdida de peso (TGA) y de masa de heteroátomos (XPS) son similares: la muestra aparece sobre la diagonal de la gráfica comparativa.
- **Distribución superficie-volumen no uniforme: concentrada en la superficie.** Se da en el caso en que todas las funciones fijadas se concentran casi por completo en la superficie más externa del material. De este modo las pérdidas de peso (TGA) son bastante menores que la suma de las masas de heteroátomos (XPS), apareciendo este tipo de muestras por encima de la diagonal de la gráfica.
- **Distribución superficie-volumen no uniforme: concentrada en el interior.** Ocurre cuando la mayoría de las funciones se ubica por todo el volumen de la muestra menos por las zonas más superficiales, haciendo que las pérdidas de peso (TGA) sean mayores que la masa total de heteroátomos (XPS). Las muestras con este tipo de distribución se localizarían por debajo de la diagonal de la gráfica comparativa.

Así en la figura 3.22 se aprecia que únicamente los materiales originales se encuentran en la diagonal (G con una ratio superficie/volumen de 1.0) o por debajo (MW, ratio igual a 0.2), mientras que las muestras fluoradas aparecen por encima de la diagonal, demostrándose así el carácter eminentemente superficial de los tratamientos con plasma de  $\text{CF}_4$ . La ratio superficie/volumen promedio de la serie G-pHe-p $\text{CF}_4$ - es de 2.3, mientras que la de la serie MW-pHe-p $\text{CF}_4$ - es de 2.0, poniendo de manifiesto la menor proporción de superficie expuesta de las nanoláminas en comparación con los nanotubos, viéndose aquí la influencia que tiene la geometría y estructura del soporte carbonoso sobre la distribución de las funciones fijadas.

A su vez, la gasificación de las funciones fluoradas se ha estudiado también mediante desorción térmica programada (Fig. 3.23) para conocer la estabilidad térmica del flúor enlazado a MW y G y la forma en la que se desorbe. En primer lugar, se detecta una gran variedad de especies que contienen flúor, deduciéndose de ello que los numerosos grupos fluorados presentes en ambos materiales desorben siguiendo diferentes mecanismos. De este modo, la gasificación del flúor anclado produce, en diferentes proporciones según la muestra, especies cargadas de relación masa/carga ( $m/z$ ) de 19, 20, 38, 50 y 69, atribuibles a F monoatómico, HF,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_2$  y  $\text{CF}_3$ , respectivamente. Aunque en general, por las temperaturas de desorción del flúor fijado, se deduce que la mayoría del mismo es encuentra enlazado de manera covalente a los átomos de carbono de MW y G (lo cual concuerda con lo visto mediante XPS), se observan claras diferencias en estabilidad térmica entre los diferentes grupos fluorados, así como en las especies en las que se gasifican, dependiendo del material de carbono y del tiempo de tratamiento empleado:

- **Serie MW-pHe-p $\text{CF}_4$ -.** El rango de temperaturas de desorción es muy amplio, desde los 50 a los 900 °C (temperatura a la cual termina el análisis) en la mayoría de los casos. Este hecho pone de manifiesto un mayor número de entornos químicos disponibles para el anclaje de las funciones fluoradas en los nanotubos respecto a las nanoláminas, lo que se traduce en una mayor variabilidad en la estabilidad térmica de estos. Asimismo, se observa que cuando la muestra MW ha sido fluorada con plasmas de  $\text{CF}_4$  durante cortos espacios de tiempo, la mayoría de los grupos se gasifican como F monoatómico, mientras que los tratamientos más largos conducen al anclaje de flúor que desorbe principalmente como HF. En cualquier caso, en todas las muestras de esta serie, las especies que contienen un único átomo de flúor (F y HF) son las que se producen en mayor proporción, hecho que refuerza que el grupo funcional más común con diferencia en esta serie de muestras es el  $\text{Csp}^2\text{-F}$  (componentes C6 y F6 en la

deconvolución de los espectros C 1s y F 1s de alta resolución de XPS, respectivamente), tal y como ya se ha comentado.



**Figura 3.23.** Perfiles de desorción de F, HF, F<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> y CF<sub>4</sub> de muestras pertenecientes a las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- (izquierda) y G-pHe-pCF<sub>4</sub>- (derecha).

- **Serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>-.** En este caso, las temperaturas de desorción están muy acotadas (alrededor de los 440 °C aproximadamente), revelando una estabilidad térmica común a la gran mayoría de las funciones fluoradas. Además, se observa que a medida que aumentan los tiempos de exposición, las especies en las que evolucionan los grupos fluorados al desorberse pasan de ser mayoritariamente F<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> y CF<sub>4</sub> (con más de un átomo de flúor

por molécula) a ser flúor monoatómico, por lo que no existe una especie predominante común a todas las muestras. Probablemente, en las muestras G-pCF<sub>4</sub>- tratadas durante 0.5 y 5 minutos el flúor tiende a enlazarse a átomos de C cercanos entre sí formando “clusters”.

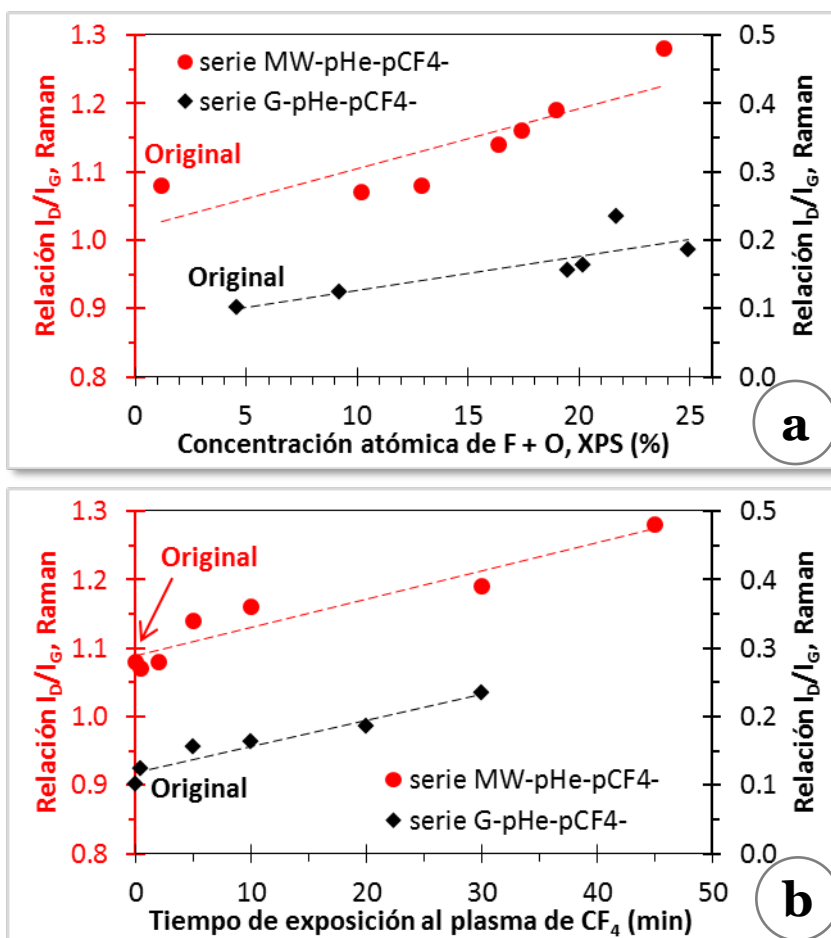
### 2.2.2. Estructura

La caracterización estructural de las muestras de las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- y G-pHe-pCF<sub>4</sub>- permite evaluar el impacto de los tratamientos con plasmas (plasma de He + plasma de CF<sub>4</sub> puro) sobre la estructura original de los soportes de partida: nanotubos de carbono de pared múltiple (muestra MW) y nanoláminas de grafito (muestra G). De este modo, por difracción de rayos X, a partir de las características del pico principal de los difractogramas (planos cristalográficos (hkl): 200, y posición (2θ) de 25.5° aproximadamente) se ha calculado el espaciado entre las capas grafénicas, d<sub>002</sub>, y el tamaño de los cristales en la dirección perpendicular a dichas capas, L<sub>c</sub>, de las muestras fluoradas (serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- y G-pHe-pCF<sub>4</sub>-) para la comparación con los soportes originales (Tabla 3.5):

Tabla 3.5. Parámetros estructurales de las series MW-pHe-pCF <sub>4</sub> - y G-pHe-pCF <sub>4</sub> - (XRD)				
Serie	Duración del plasma de CF <sub>4</sub> (min)	d <sub>002</sub> (nm)	L <sub>c</sub> (nm)	Número de paredes
MW-pHe-pCF <sub>4</sub> -	0 (Original)	0.347	2.469	8.1
	45	0.349	2.442	8.0
G-pHe-pCF <sub>4</sub> -	0 (Original)	0.338	18.237	55.0
	0.5	0.339	18.210	54.7
	10	0.338	17.361	52.4
	30	0.338	18.431	55.5

Aunque existe la posibilidad, sobre todo en el caso de las nanoláminas de grafito, de que al aumentar la cantidad de F introducido en las muestras, éste migre en forma de iones fluoruro a los espacios interlaminares para formar compuestos de intercalación (se ha descrito que a partir de 12 láminas de grafito apiladas se producen compuestos de intercalación fluorados empleando tricloruro de flúor),<sup>36</sup> no se aprecian aumentos significativos de las distancias entre capas (d<sub>002</sub>), lo cual permite descartar dicha posibilidad. Además, no se observan cambios importantes en el número medio de capas de ambos soportes por lo que los tratamientos con plasmas practicados no destruyen las capas más expuestas ni de los nanotubos, serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-, ni de las nanoláminas, serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>-.

Además, se ha realizado el estudio de espectroscopía Raman. Como ya se ha comentado (véase el apartado 1.1.2.2 de este capítulo), la relación de intensidades de las bandas D (defectos) y G (gráfrica) de los espectros Raman de materiales gráficos se relaciona directamente con el tamaño y continuidad de los dominios gráficos. Por esta razón, se ha obtenido la ratio  $I_D/I_G$  para las series MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- y G-pHe-pCF<sub>4</sub>- (Fig. 3.24). Respecto a la variación de las ratios  $I_D/I_G$  con el grado de funcionalización de las muestras (Fig. 3.24 a), en ambas series se observa la tendencia general del aumento de dicha relación y por lo tanto, del desorden en los dominios gráficos, conforme aumenta la cantidad de heteroátomos (F y O) en las muestras. Aun así dichas correlaciones distan mucho de ser directas, algo que sí se observa con más claridad cuando se representa la variación del cociente  $I_D/I_G$  frente a los tiempos de exposición de las muestras al plasma de CF<sub>4</sub> (Fig. 3.24 b), sobre todo en el caso de la serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>-. Este hecho sugiere que la relación de intensidades de la banda D y G está más relacionada con el efecto “físico” de bombardeo que las diversas especies energéticas del plasma puedan tener sobre las capas gráficas de estos materiales (lo cual depende directamente de la duración de los tratamientos) que con el anclaje de átomos de flúor, y en menor medida de oxígeno, sobre los átomos de carbono más expuestos de los soportes. El incremento más significativo se da en la serie G-pHe-

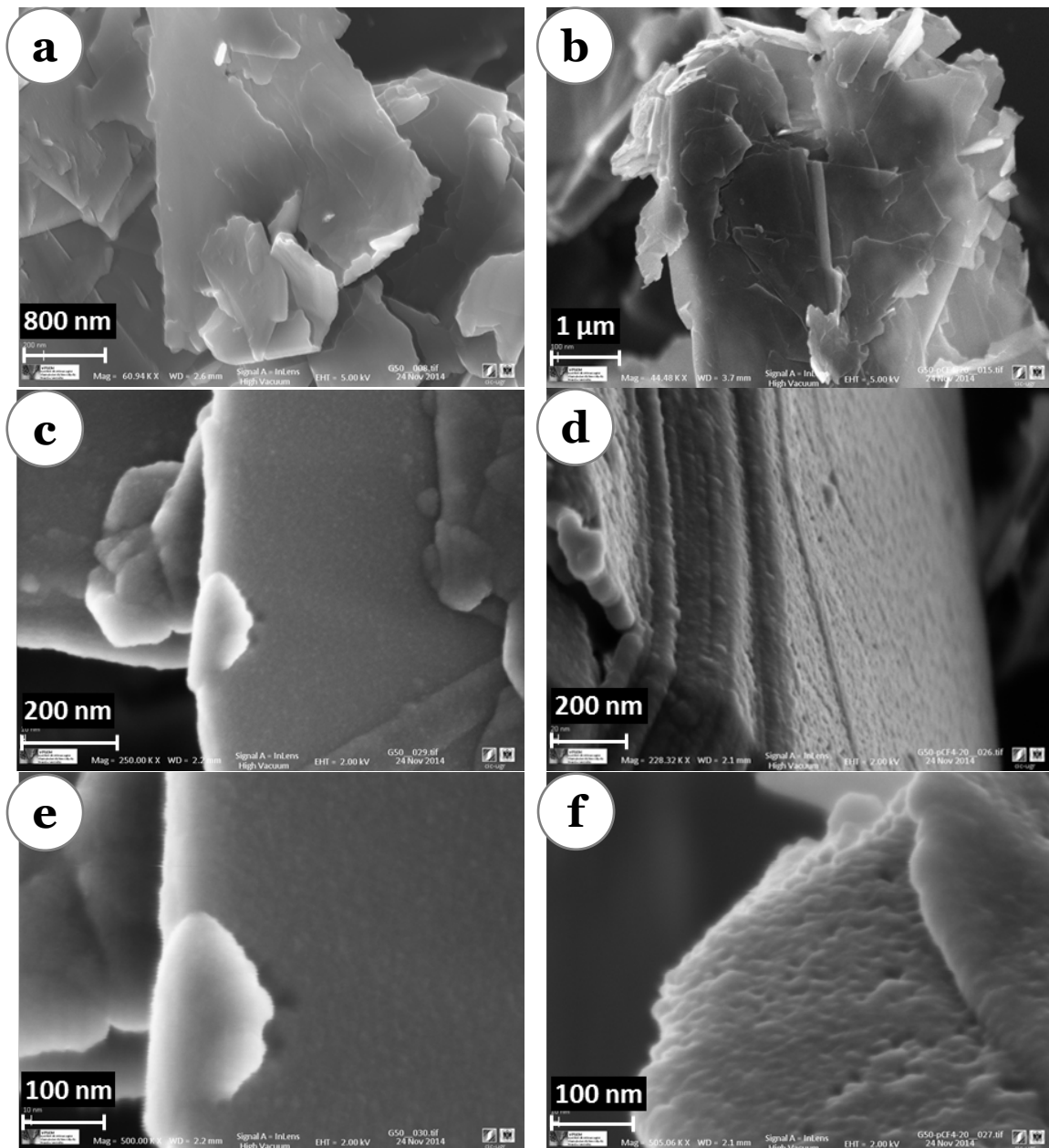


**Figura 3.24.** Variación de la ratio  $I_D/I_G$  en los espectros Raman ( $\lambda_{ex} = 514$  nm) obtenidos para las muestras de la serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- y G-pHe-pCF<sub>4</sub>- (a) en función de la concentración atómica superficial de heteroátomos, F + O, (XPS) y (b) de la duración de los tratamientos con plasma de CF<sub>4</sub> (abajo).

pCF<sub>4</sub>- al pasar de una relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de 0.10 en las nanoláminas no tratadas a más del doble, 0.23, en las sometidas a 30 minutos de exposición al plasma de CF<sub>4</sub>, mientras que la máxima modificación de dicha relación en la serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- se da al pasar de 1.08, en MW, a 1.28 en MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-45 min. Este mayor deterioro en forma de discontinuidades en las zonas gráficas atestiguado por el mayor aumento relativo de la ratio I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> en la serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>-, podría explicar también el hecho de que no experimenten aumento alguno del número de electrones cercanos al nivel de Fermi en la banda de valencia de XPS.

Seguidamente, mediante el registro de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de las muestras de ambas series, y la aplicación del método BET se han obtenido los valores de superficie específica, S<sub>BET</sub>. Se ha visto que la variación de las áreas específicas dentro de la serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- va desde los 240 m<sup>2</sup>/g de MW original hasta 217 m<sup>2</sup>/g de la muestra MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-45 min, una leve disminución que demuestra que la textura superficial de MW no se ve prácticamente afectada por la fluoración con plasma. Por otro lado, tenemos que en la serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>-, los valores obtenidos van desde los 15 m<sup>2</sup>/g de G hasta los 19 m<sup>2</sup>/g de la muestra G-pHe-pCF<sub>4</sub>-20 min, suponiendo un aumento que puede estar relacionado con el importante incremento de las ratios I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> obtenidas por espectroscopía Raman, y por consiguiente, de los límites (discontinuidades) de los planos gráficas, que se da en esta serie de muestras.

Por último, se ha estudiado mediante SEM el efecto de los tratamientos de fluoración con plasma de He y plasma de CF<sub>4</sub> sobre la morfología de los materiales de partida. En el caso de la serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-, al comparar la muestra con mayor grado de fluoración alcanzado (MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-45 min, % F<sub>XPS</sub> = 22.3) con MW (**Apéndice 1, fig. vi**) no se observan cambios apreciables en el aspecto de las superficies y agregados (bundles) de nanotubos. Sin embargo, entre la muestra de nanoláminas con mayor contenido en flúor (G-pHe-pCF<sub>4</sub>-20 min, % F<sub>XPS</sub> = 22.2) y el material original, G (**Fig. 3.25**), sí aparecen diferencias morfológicas claramente visibles: mientras que a bajos aumentos no se aprecian cambios en el aspecto de los copos formados por las nanoláminas (Fig. 3.25 a y b), a aumentos más altos (Fig. 3.25 c-f) se observan pequeñas irregularidades en forma de orificios de poca profundidad repartidos por las zonas más expuestas de los apilamientos de nanoláminas en la muestra fluorada, los cuales no aparecen en el material sin tratar, G. Esta aparición de rugosidad en las zonas más superficiales de las nanoláminas de grafito fluoradas corrobora la mayor modificación estructural, en forma de disminución de la cristalinidad por introducción de discontinuidades en los dominios gráficas, que sufre este material respecto a los



**Figura 3.25.** Microfotografías HRSEM con diferentes magnificaciones de la muestra original, G (a-c) y de la muestra G-pHe-pCF<sub>4</sub>-20 min (d-f).

nanotubos de carbono por acción del plasma. Hecho al que ya apuntaban los perfiles de las zonas de banda de valencia de los espectros de XPS (véase la figura 3.21), el mayor aumento relativo de la relación  $I_D/I_G$  en la serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>- (véanse los comentarios sobre espectroscopía Raman) y el significativo incremento de la superficie específica de las nanoláminas fluoradas comentado más arriba.



### 3. CLORACIÓN DE MW POR REACCIÓN CON PLASMAS FRÍOS DE TETRACLORURO DE CARBONO Y MEDIANTE TRATAMIENTOS CON COMPUESTOS INTERHALOGENADOS

#### 3.1. Optimización de los parámetros experimentales

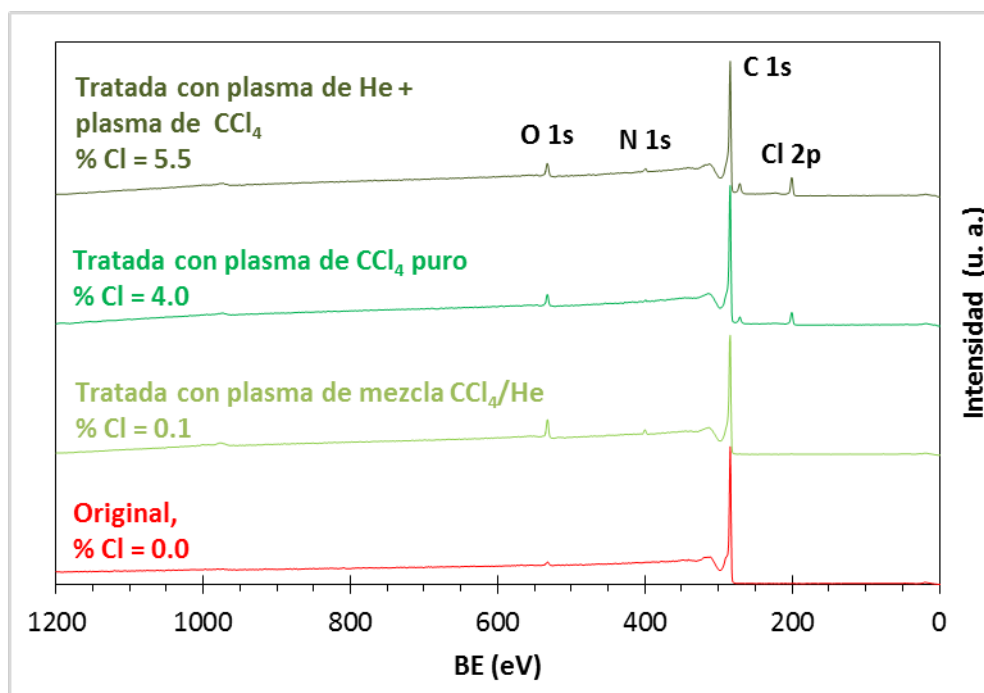
##### 3.1.1. Plasma de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>)

Uno de los dos enfoques explorados en la fijación covalente de cloro a los nanotubos de carbono de pared múltiple (muestra MW) ha consistido en el uso de plasmas fríos de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>). Al ser este precursor líquido a temperatura ambiente, se ha emplazado en el depósito incluido a tal efecto en el instrumento de producción de plasmas (véase el apartado 1.1.2 del capítulo 2). Además, se han fijado los siguientes parámetros experimentales:

- Masa de MW por lote: ≈0.5 g.
- Presión residual en la cámara: ≤ 10.0 mT.
- Tiempo de estabilización del flujo de gas: 180 s.
- Potencia de la fuente de microondas: 300 W.
- Temperatura en la cámara, depósito y demás partes termostatazadas: 40 °C.

##### 3.1.1.1. Composición del plasma y pretratamiento con plasma de He

Inicialmente se hicieron experiencias para establecer las condiciones óptimas de cloración. Para ello se llevaron a cabo tratamientos con plasma de una mezcla CCl<sub>4</sub>/He y de CCl<sub>4</sub> puro. En el primer caso, el vapor de CCl<sub>4</sub> fue arrastrado a la cámara de tratamiento de las muestras mediante una corriente de helio y en el segundo se equilibró la presión del recipiente, que contiene el CCl<sub>4</sub>, y la de la cámara de tratamiento. El tiempo de tratamiento fue de 2 minutos y las presiones en la cámara durante los tratamientos fueron de aproximadamente 300 y 150 mT, en el caso de CCl<sub>4</sub>/He y CCl<sub>4</sub> puro respectivamente. En el caso del plasma de CCl<sub>4</sub> puro se ha estudiado, asimismo, la influencia del pretratamiento con plasma de He, el cual se ha realizado exactamente en las mismas condiciones que en el caso de la fluoración (véase el apartado 2.1.1). Los rendimientos en cloración obtenidos con las diferentes metodologías se han estudiado mediante XPS (Fig. 3.26).

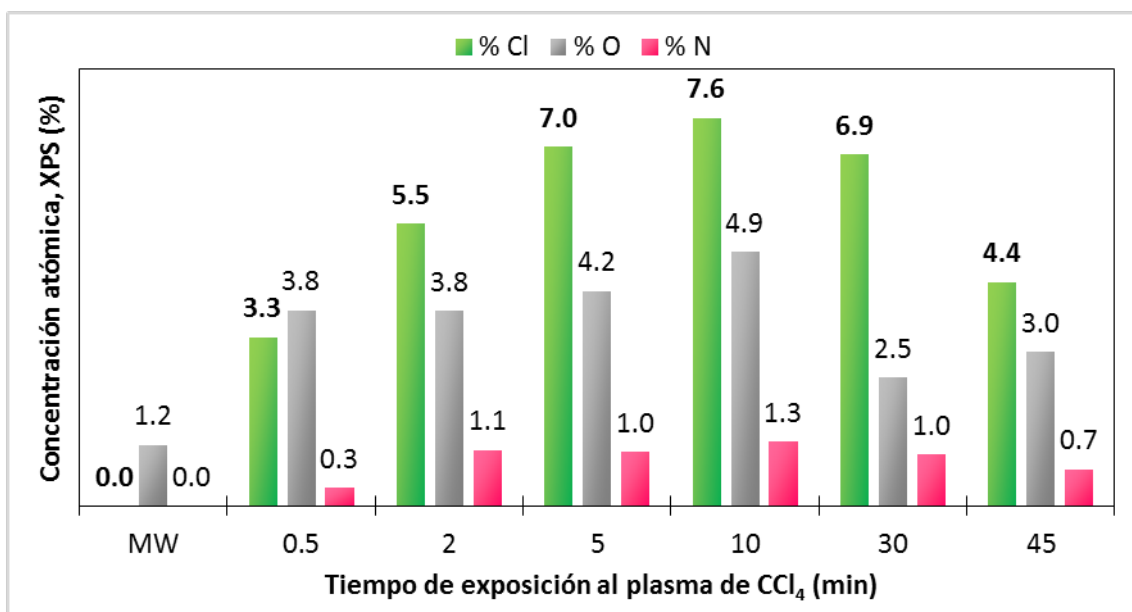


**Figura 3.26.** Espectros generales de XPS y porcentajes de concentración atómica de cloro alcanzados en MW y en muestras cloradas siguiendo las diferentes metodologías estudiadas.

De las cantidades de cloro detectadas en las superficie de las muestras se deduce que el tratamiento con plasma de CCl<sub>4</sub> puro es mucho más efectivo que el llevado a cabo con el vapor de CCl<sub>4</sub> arrastrado con He: 4.0 % de cloro frente a un 0.1 %. Además, de manera análoga a lo que ocurre en el caso de la fluoración, el pretratamiento con plasma de He aumenta el grado de cloración hasta el 5.5 %, lo cual es probablemente debido a que se generan defectos y radicales en las zonas grafénicas de los nanotubos (véase la figura 3.12).

#### 3.1.1.2. Duración del tratamiento

Una vez establecido que la metodología más eficiente es la que emplea plasma de He + plasma de CCl<sub>4</sub> puro, se ha evaluado la influencia del tiempo de tratamiento con plasma de CCl<sub>4</sub> sobre la cantidad de cloro introducida. Para ello se han usado los siguientes tiempos de tratamiento: 0.5, 2, 5, 10, 30 y 45 minutos. Los resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS se encuentran recogidos en la **figura 3.27**. Los valores de concentración atómica obtenidos de los espectros de XPS muestran que existe un tiempo de exposición óptimo de 10 minutos para una fijación máxima de cloro del 7.6 %. Este comportamiento difiere del observado en la fluoración de MW con plasma de CF<sub>4</sub>, en el que se observa un aumento ininterrumpido de la cantidad superficial de flúor con la duración de los tratamientos. Esta diferencia puede explicarse por la menor reactividad del cloro en comparación con el flúor, lo cual haría que pasados 10 minutos los fenómenos de gasificación de las especies fijadas a la



**Figura 3.27.** Composición química superficial (XPS) de la muestra MW clorada mediante plasmas de CCl<sub>4</sub> de diferente duración (todos con pretratamiento de plasma de He).

superficie de los nanotubos superaran a los de formación de nuevos enlaces entre los átomos de cloro y carbono. Además, la menor reactividad del cloro permite que, asimismo, se fijen cantidades significativas de nitrógeno y, en mayor cantidad, de oxígeno, procedentes fundamentalmente del aire residual que queda en la cámara tras la desgasificación de la misma ( $P_{\text{Residual}} \leq 10$  mT) antes de la generación del plasma.

### 3.1.2. Compuestos interhalogenados (ICl e ICl<sub>3</sub>) en disolución

La otra vía explorada para la cloración de MW ha consistido en la reacción de los mismos con dos interhalógenos en disolución. Así, se han empleado el monoclorigenano (ICl) y el tricloruro de yodo (ICl<sub>3</sub>), el cual es en realidad un dímero, I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (véase el apartado 1.1.1 del capítulo 2). Para todos los experimentos se han mantenido invariables los siguientes parámetros experimentales:

- Masa de MW en cada tratamiento: ≈0.5 g.
- Volumen de disolución: 50 mL.
- Concentración de agente halogenante: 0.1 M.
- Atmósfera: argón.
- Temperatura de reacción: ≈ 25 °C (temperatura ambiente).
- Dispersión de los nanotubos en la disolución: mediante baño de ultrasonidos de 1 hora de duración.
- Lavado de las muestras obtenidas en soxhlet con n-hexano y secado en estufa a 120 °C durante al menos 24 horas.

### 3.1.2.1. Naturaleza del interhalógeno y del disolvente

Además de comparar el grado de cloración alcanzado con los dos agentes halogenantes (ICl e ICl<sub>3</sub>), se ha estudiado asimismo la influencia de las características del medio de reacción mediante el uso de dos disolventes de diferentes características y polaridad: ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH) y tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>). Los porcentajes de heteroátomos medidos mediante XPS en muestras obtenidas en un tiempo de reacción de 24 horas son los siguientes (Tabla 3.6):

**Tabla 3.6. Concentraciones atómicas superficiales de las muestras tratadas con ICl e ICl<sub>3</sub> en dos disolventes durante 24 h (XPS)**

Interhalógeno	Disolvente					
	Ácido acético glacial			Tetracloruro de carbono		
	% Cl	% I	% O	% Cl	% I	% O
ICl	<b>0.2</b>	0.0	2.3	<b>1.6</b>	0.3	0.9
ICl <sub>3</sub>	<b>0.6</b>	0.0	2.5	<b>11.8</b>	0.1	1.0

A primera vista queda claro que tanto el agente halogenante como el disolvente juegan un papel capital en la fijación de cloro sobre los nanotubos de carbono. Asimismo se observa que:

- En ambos disolventes, el tricloruro de yodo (con una proporción de Cl respecto a I de 3 a 1) presenta un rendimiento mucho más alto que el monocloruro, ya que es capaz de fijar el triple de átomos de Cl en el caso del acético y aproximadamente siete veces más cuando el medio de reacción está constituido por CCl<sub>4</sub>.
- Respecto a la naturaleza del disolvente, se observa que en tetracloruro de carbono se favorece en gran medida la cloración del material de partida frente al ácido acético, con el cual el máximo grado de cloración alcanzado no supera el 1 %. En CCl<sub>4</sub> se fija asimismo yodo, aunque en cantidades muy bajas.

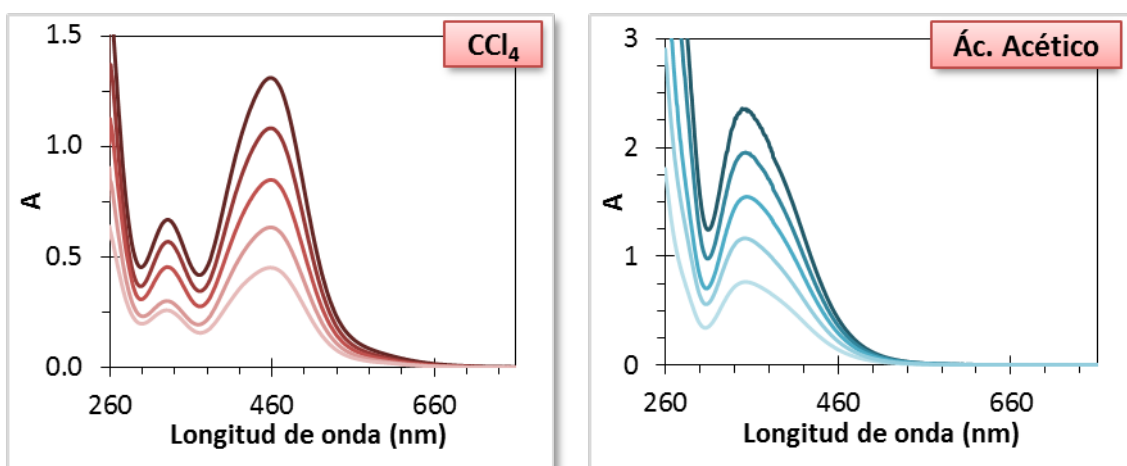
Aunque el bien conocido equilibrio de disociación en ICl y Cl<sub>2</sub>:



pueda sugerir que el responsable último de la fijación de cloro sobre MW sea el monocloruro (se ha comprobado la escasa eficacia del cloro molecular como agente halogenante),<sup>37</sup> los bajos rendimientos de cloración obtenidos usando ICl apuntan a que realmente es el ICl<sub>3</sub> la especie que produce la cloración. Incluso, para descartar la participación de las moléculas de disolvente, en el caso del uso de CCl<sub>4</sub>, se ha llevado a cabo un experimento en blanco sometiendo a MW a las mismas condiciones de reacción en ausencia del ICl<sub>3</sub>. La muestra así obtenida presenta un contenido

superficial de cloro del 0.3 %, permitiendo descartar al tetracloruro de carbono como responsable del alto grado de funcionalización obtenido cuando se realiza el experimento con  $\text{ICl}_3$  en  $\text{CCl}_4$  (% Cl = 11.8). Por otro lado, la gran diferencia entre los valores de cloro fijados con los dos disolventes, así como las diferentes características de los mismos (el ácido acético es un disolvente polar y prótico, con una constante dieléctrica  $\epsilon = 6.15$  y un momento dipolar,  $\mu = 1.68$  Debye, mientras el tetracloruro de carbono es no polar,  $\epsilon = 2.24$  y  $\mu = 0.00$  Debye), sugieren que ambos disolventes dan lugar a especies diferenciadas que conducen a resultados de la cloración completamente distintos.

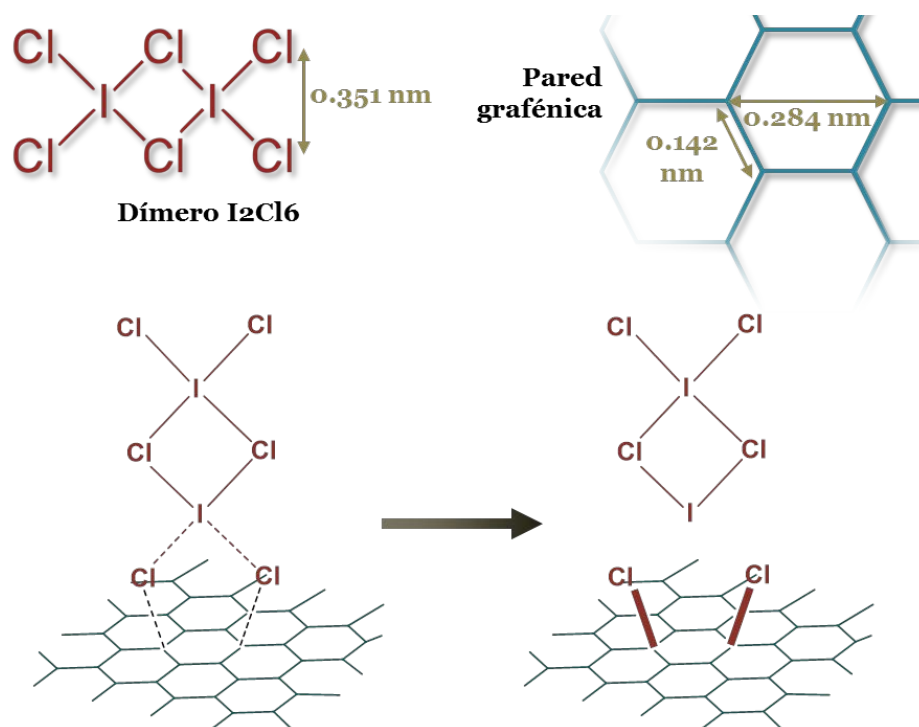
Para comprobar esta hipótesis se han caracterizado las disoluciones de  $\text{ICl}_3$  en ambos disolventes, acético y tetracloruro de carbono, mediante espectrometría UV-visible a diferentes concentraciones del interhalógeno (**Fig. 3.28**) y se han realizado medidas de conductividad en el intervalo de concentración comprendido entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M. Los patrones que se observan en los espectros obtenidos para diferentes concentraciones de reactivo ponen de manifiesto la diferente forma en la que se encuentra el  $\text{ICl}_3$  en ambos medios. Así, mientras que en  $\text{CCl}_4$  se observan dos máximos de absorbancia (A) a 322 y 450 nm de longitud de onda, en acético solo aparece uno a 344 nm, todos asignables a transiciones prohibidas  $n \rightarrow \pi^*$ . La alta simetría de los dos picos obtenidos con la disolución del interhalógeno en  $\text{CCl}_4$  es consistente con la presencia del dímero ( $\text{I}_2\text{Cl}_6$ ) en dicho medio.<sup>38,39</sup> Por otro lado, los valores de



**Figura 3.28.** Espectros UV-vis de disoluciones de diferente concentración de  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  en tetracloruro de carbono (izquierda) y ácido acético glacial (derecha).

conductividad molar para una concentración de  $\text{ICl}_3$  0.1 M (obtenidos mediante extrapolación de los valores experimentales) son 0.01 y 1.64 S en tetracloruro de carbono y ácido acético glacial, respectivamente. Al comparar estos valores con el obtenido para una disolución de KBr 0.1 M en acético glacial utilizada como referencia, 2.63 S, el considerablemente mayor valor del  $\text{ICl}_3$  en acético sugiere la disociación del

dímero en iones cuando está disuelto en acético, los cuales no estarían presentes en el tetracloruro de carbono. Todos estos datos indican que en el proceso de cloración de los nanotubos en el medio de reacción apolar ( $\text{CCl}_4$ ) el dímero  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  es el responsable de la cloración. De este modo, partiendo del hecho de que recientes estudios teóricos sobre halogenación de estructuras de carbono establecen la preferencia de la doble cloración de nanotubos en posiciones atómicas topológicamente relacionadas (cloración por pares) respecto a las cloraciones de átomos aislados o con distribuciones aleatorias,<sup>40,41</sup> se propone un proceso plausible para el alto grado de cloración alcanzado sobre la muestra MW con  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  en tetracloruro de carbono. Este consiste en la transferencia simultánea de dos átomos de cloro desde la molécula de  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  a la superficie de los nanotubos de modo que la similitud de distancias favorecería la fijación de los dos átomos de cloro sobre átomos de carbono en disposición “para” (Fig. 3.29):

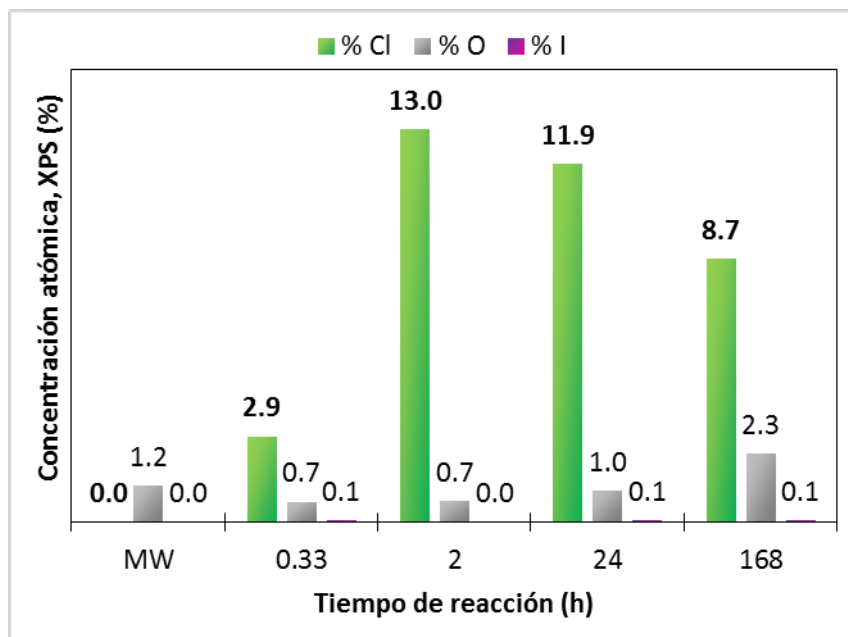


**Figura 3.29.** Proceso de transferencia simultánea de dos átomos de Cl desde el dímero  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  a la superficie de los nanotubos.

### 3.1.2.2. Duración del tratamiento

Habiéndose revelado el tricloruro de yodo en tetracloruro de carbono como método de cloración en disolución más eficiente, se ha evaluado la influencia de diferentes tiempos de reacción (20 min, 2, 24 y 168 h) sobre el grado de funcionalización de los nanotubos. Los datos se recogen en la **figura 3.30**.

El máximo grado de cloración (13.0 %) se alcanza tras dos horas de tratamiento, si bien tras solo 20 minutos se alcanzan valores cercanos al 3 % de átomos de cloro en la superficie de MW. Tras dos horas de reacción, el grado de cloración disminuye paulatinamente debido probablemente a procesos oxidativos de cinética más lenta, tal y como sugiere el aumento moderado del contenido en oxígeno a largos tiempos de tratamiento: 2.3 % cuando el tiempo de reacción es una semana, 168 h.



**Figura 3.30.** Composición química superficial (XPS) de las muestras cloradas con  $\text{ICl}_3$  en  $\text{CCl}_4$  con diferentes tiempos de reacción.

### 3.2. Caracterización de MW clorados

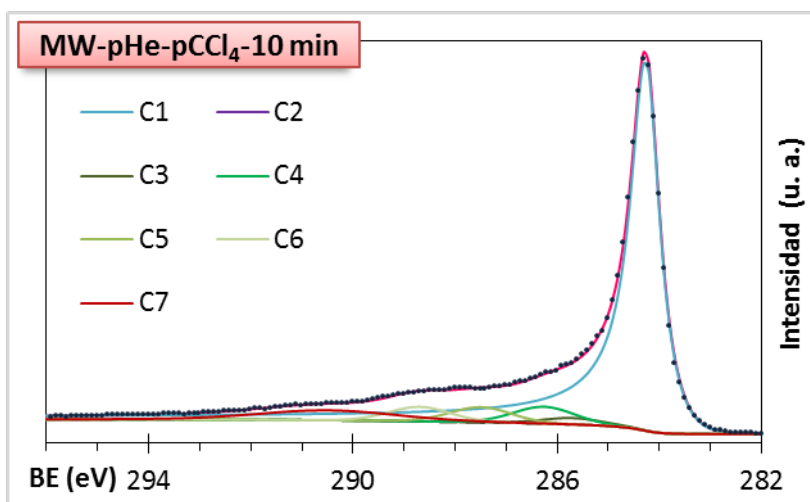
De acuerdo con los dos procedimientos de cloración descritos se han generado dos series de muestras cloradas: por un lado, mediante la aplicación de un pretratamiento de plasma de He seguido de tratamientos con plasmas de  $\text{CCl}_4$  puro de diferente duración se ha preparado la serie **MW-pHe-p $\text{CCl}_4$** - (p hace referencia al tratamiento con plasma) y por el otro, mediante el uso del compuesto interhalogenado,  $\text{ICl}_3$ , en el disolvente  $\text{CCl}_4$ , la serie **MW- $\text{ICl}_3$ (TC)**- (TC hace referencia a tetracloruro de carbono). La identificación de cada muestra se completa añadiendo a los dos nombres de las series un número después del guion final que hace referencia al tiempo de tratamiento. A continuación se describe la caracterización química y textural de dichas series de muestras.

#### 3.2.1. Composición y química superficial

Comparando los contenidos en cloro alcanzados a través de ambas estrategias (plasma e interhalógeno) (véanse las figuras 3.27 y 3.30) obtenidos a partir de los espectros generales de XPS (**Apéndice 1, fig. vii**), se aprecia que, aunque en ambos

casos se alcanzan elevados valores de funcionalización, el mayor grado de cloración se obtiene en la serie MW- $\text{ICl}_3$ (TC)-. Así, se llega al 13 % de concentración de cloro en MW empleando  $\text{ICl}_3$  en tetracloruro de carbono durante un tiempo de reacción de 2 horas, mientras que el máximo alcanzado con plasma frío de  $\text{CCl}_4$  es de 7.6 % a los 10 minutos de exposición del soporte MW. Respecto al contenido en oxígeno, se observa una mayor fijación del mismo sobre los nanotubos tratados con plasma respecto a los tratados con interhalógeno. Si se comparan las muestras obtenidas mediante los dos procedimientos que presentan mayor grado de cloración, a 10 minutos con plasma y a 2 horas con el interhalógeno, es de destacar que el contenido en oxígeno es muy superior en la muestra obtenida mediante plasma (4.9 %) que en la obtenida mediante el interhalógeno (0.7 %). Este hecho indica que el tratamiento con el interhalógeno es más específico que el tratamiento mediante plasma. Por otro lado se ha descrito<sup>26,34,42,43</sup> que la halogenación de materiales carbonosos resulta en un incremento del contenido en oxígeno como consecuencia de que los halógenos fijados favorecen la posterior quimisorción de oxígeno. El hecho de que este contenido sea muy superior en las muestras tratadas con plasma sugiere que el oxígeno proviene, parcialmente, del aire residual que queda en la cámara de plasma.

Mediante la deconvolución de los espectros C 1s de XPS de las muestras cloradas se ha estudiado la proporción y naturaleza de los diferentes grupos presentes (**Fig. 3.31**). La asignación de las componentes incluidas en dichas deconvoluciones viene recogida en la **tabla 3.7**.





**Figura 3.31.** Ejemplos de deconvolución de los espectros C 1s (XPS) de una muestra de MW tratada con plasma de CCl<sub>4</sub> durante 10 minutos (arriba) y tratada con ICl<sub>3</sub> en CCl<sub>4</sub> durante 2 horas (derecha).

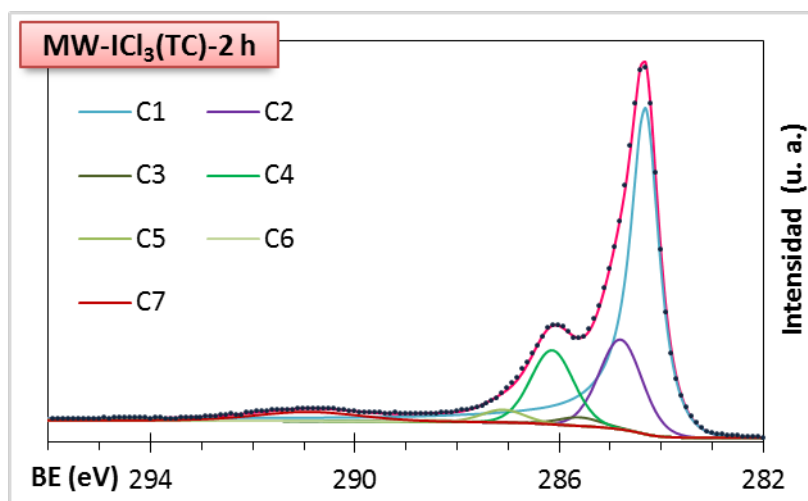
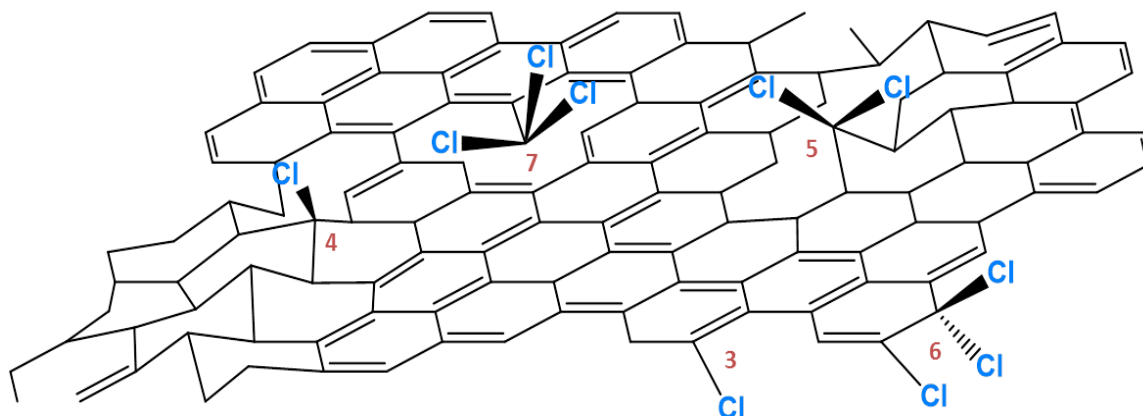


Tabla 3.7. Posición y asignación <sup>44-47</sup> de las componentes obtenidas mediante deconvolución de los espectros C 1s en la serie MW-pHe-pCCl <sub>4</sub> - y MW-ICl <sub>3</sub> (TC)-		
Nº de componente	Posición (eV)	Grupo/s funcional/es asignado/s
C1	284.3 ± 0.1	C grafitico
C2	285.0 ± 0.2	C no conjugado
<b>C3</b>	285.3 ± 0.2	<b>Csp<sup>2</sup>-Cl / C-N=C (sp<sup>2</sup>)</b>
<b>C4</b>	286.4 ± 0.2	<b>Csp<sup>3</sup>-Cl / C-O / C-N (sp<sup>3</sup>)</b>
<b>C5</b>	287.3 ± 0.2	<b>Csp<sup>3</sup>-Cl<sub>2</sub> / C=O</b>
<b>C6</b>	288.6 ± 0.2	<b>Cl<sub>2</sub>-Csp<sup>3</sup>-C-Cl / COO-</b>
<b>C7</b>	290.5 ± 0.5	<b>Satélite π -&gt; π* (ShU) / Cl<sub>3</sub>-C-Csp<sup>2</sup></b>

*Los átomos de C enlazados directamente a átomos de Cl aparecen **destacados**.*

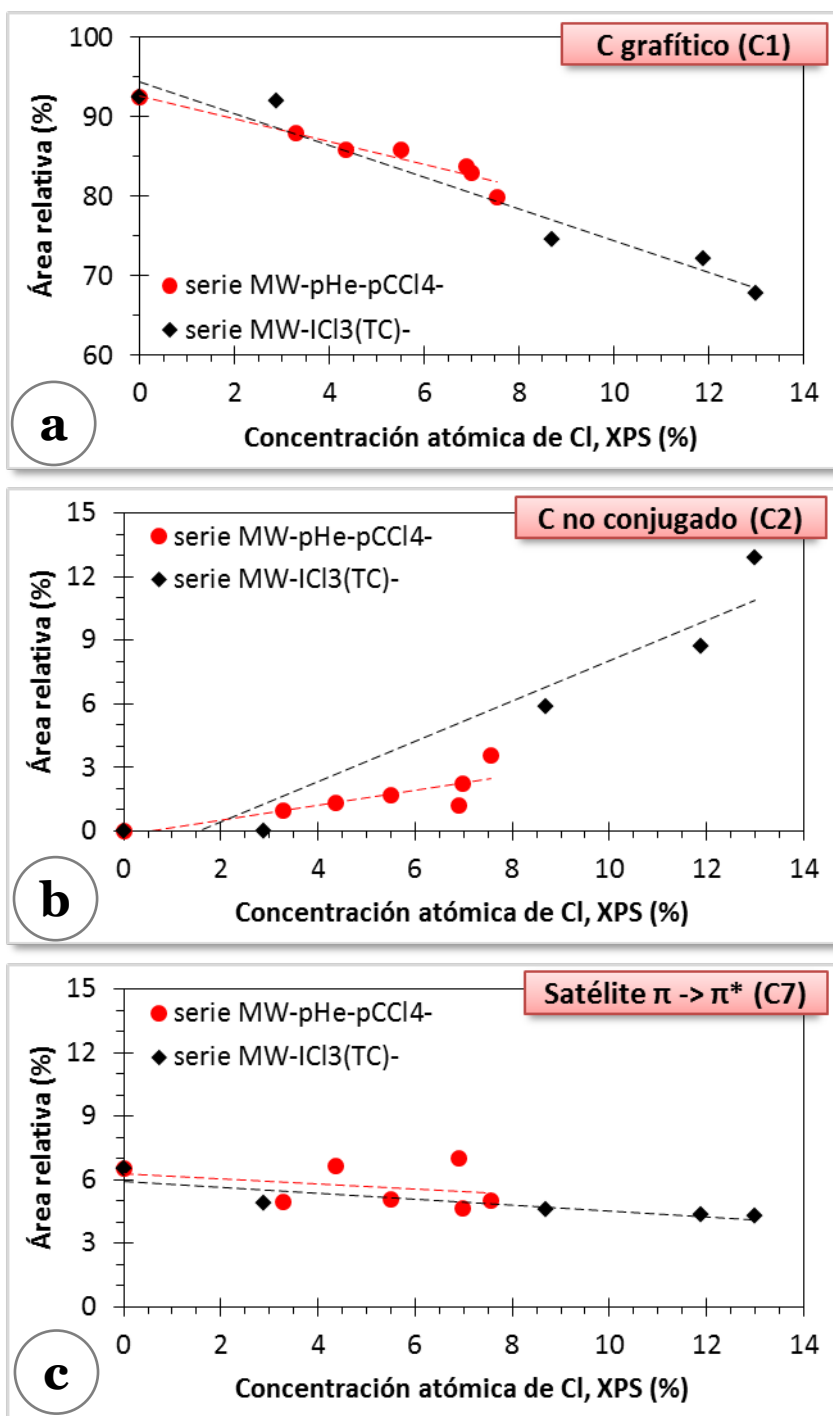
La deconvolución de los espectros C 1s de las muestras pertenecientes a ambas series de nanotubos clorados permite identificar diferentes entornos químicos para los átomos de carbono más próximos a la superficie (C3-C7), los cuales pueden asignarse a enlaces covalentes entre dichos átomos de carbono y otros heteroátomos de mayor electronegatividad, tales como el cloro y oxígeno (además de nitrógeno en el caso de la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>-). Esto pone de manifiesto la fijación covalente de átomos de cloro a los nanotubos de MW, la cual genera grupos carbono-cloro de distinta estequiometría y con diferente hibridación del átomo de carbono implicado (Fig. 3.32). Asimismo hay que resaltar que, al igual que en el caso de la fluoración, el efecto inductivo del halógeno hace que se vea incrementada la energía de ligadura (BE) del electrón 1s de los átomos de carbono vecinos a otros átomos de carbono funcionalizados (C6).<sup>35,48</sup> La ausencia de una componente a aproximadamente 292.2 eV,<sup>9</sup> correspondiente a carbono enlazado a cuatro átomos de cloro, permite descartar la adsorción sobre los nanotubos de moléculas de tetracloruro de carbono, procedentes del plasma en el caso de la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- o bien, del disolvente en el caso de la serie MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-. Estas asignaciones permiten proponer un esquema

básico conteniendo los diferentes entornos químicos resultantes de la cloración tal como el que se recoge en la **figura 3.32**:



**Figura 3.32.** Representación esquemática de los diferentes grupos funcionales clorados asignados a las componentes C3-C7 obtenidas de la deconvolución del espectro C 1s de alta resolución en las muestras cloradas.

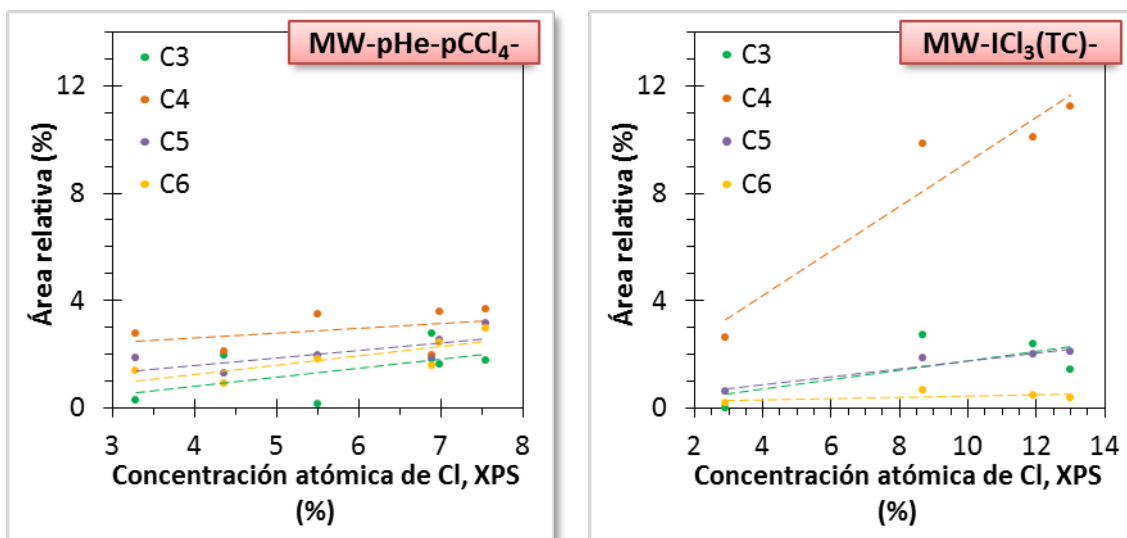
Mediante el estudio de las áreas relativas de las diferentes componentes asignadas a C no funcionalizado puede seguirse la evolución de los diferentes entornos químicos en ambas series de muestras cloradas (**Fig. 3.33**). Se observa que, en ambas series, a medida que aumenta la cantidad de cloro introducida disminuye la proporción de carbono grafítico (C1) y aumenta la de carbono no conjugado (C2). Teniendo en cuenta que este tipo de carbono no está funcionalizado (véase la tabla 3.7), su aumento, más acusado en las muestras cloradas con  $\text{ICl}_3$ , pone de manifiesto que el anclaje de los átomos de cloro sobre el C  $\text{sp}^2$  no solo induce el cambio de hibridación (de  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$ ) en el átomo sobre el que se fija, sino también en carbonos adyacentes, fenómeno ya descrito en trabajos recientes sobre funcionalización de nanotubos de carbono con oxígeno.<sup>2</sup> Por otra parte, puede considerarse que aunque la asignación de la componente C7 no es unívoca (corresponde al satélite  $\pi \rightarrow \pi^*$  y a grupos  $\text{Cl}_3\text{-C-Csp}^2$ ) prácticamente la totalidad del área de la misma se puede asignar a la señal producida por la interacción de tipo satélite “shake-up”. Esta aproximación está basada en que las cantidades de grupos  $\text{Cl}_3\text{-C-Csp}^2$ , es decir grupos  $\text{Cl}_3\text{-C-}$  enlazados a C  $\text{sp}^2$  de los límites de las capas grafénicas, que se deducen de la deconvolución de los espectros Cl 2p de alta resolución de XPS (**Apéndice 1, fig. viii**) son muy bajas: siempre inferiores al 8 % de área relativa. Así, el área de la componente C7 representa un parámetro válido para el estudio del satélite  $\pi \rightarrow \pi^*$  y por ende, de la conjugación de los átomos de C  $\text{sp}^2$  en las zonas grafénicas. En la Figura 3.33c se observa que a medida que aumenta el grado de cloración de MW dicha conjugación disminuye en la serie MW- $\text{ICl}_3(\text{TC})$ -, pasando de un área relativa del 6.5 % en el de los nanotubos sin funcionalizar a un 4.3 % en el de la muestra MW- $\text{ICl}_3(\text{TC})$ -2. Sin embargo, esta tendencia no es tan evidente (para contenidos en cloro similares) en la serie MW-pHe-p $\text{CCl}_4$ -. De este



**Figura 3.33.** Proporción de (a) C grafítico, (b) C no conjugado y (c) satélite  $\pi \rightarrow \pi^*$  en función del contenido en cloro de las muestras de las series MW-pHe-pCCl<sub>4</sub> y MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-.

modo, todo parece indicar que la fijación covalente del cloro cuando se emplea el ICl<sub>3</sub> como agente halogenante se produce preferentemente sobre átomos de C sp<sup>2</sup> en el interior de las láminas grafénicas, lo cual modifica la hibridación de dichos átomos de carbono a sp<sup>3</sup> y por lo tanto, rompiendo parcialmente la conjugación del sistema  $\pi$ . Este hecho ya se ha apuntado en el esquema de cloración por transferencia simultánea de pares de cloro propuesto anteriormente (véase la figura 3.29).

De acuerdo con lo anterior cabe pensar que la distribución relativa de los diferentes entornos químicos clorados para los átomos de carbono funcionalizados debe ser distinta para los dos tratamientos (**Fig. 3.34**):

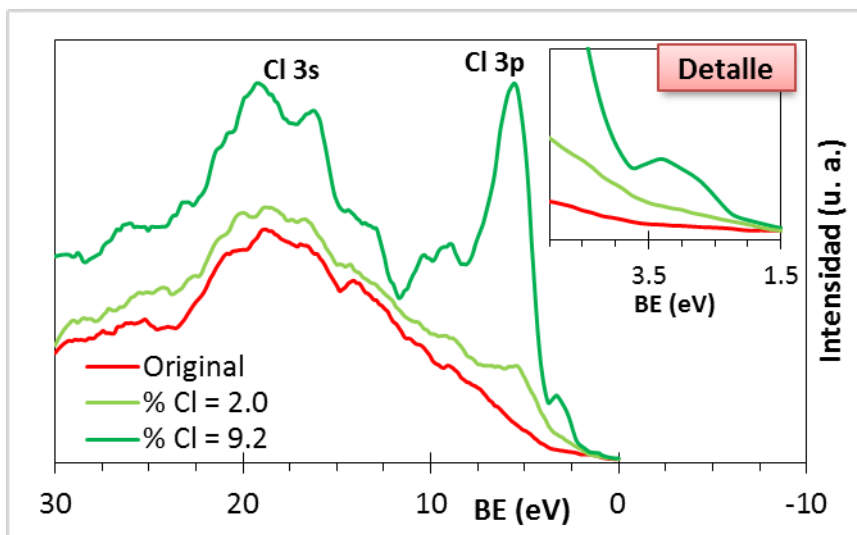


**Figura 3.34.** Proporción de C funcionalizado (C3-C6) en función del contenido en cloro de las muestras de las serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- (izquierda) y MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- (derecha).

Así las tendencias que se observan en la figura 3.34 permiten apreciar que en las muestras cloradas con ICl<sub>3</sub> hay una componente, C4, que destaca claramente respecto al resto, correspondiendo a cloro enlazado covalentemente a C sp<sup>3</sup> (véase la tabla 3.7). Sin embargo en las muestras obtenidas mediante tratamiento con plasma dicha componente es mucho menos significativa de modo que no se detecta una pérdida de conjugación tan evidente en dicha serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>-.

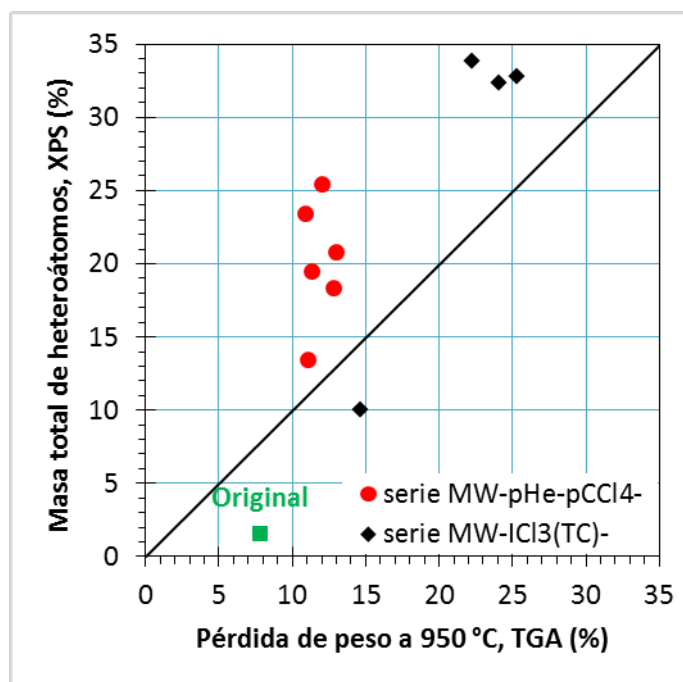
Asimismo, por la comparación de los espectros XPS de la zona de las energías de ligadura más bajas de los nanotubos originales, MW, y de dos materiales clorados en diferente medida (**Fig. 3.35**) se aprecia como la funcionalización modifica la densidad de los estados electrónicos de las bandas de valencia. En primer lugar, se distinguen dos picos producidos por los electrones provenientes de los orbitales 3s y 3p de los átomos de Cl fijados, a 18 y 6 eV aproximadamente. De manera análoga al efecto de la fluoración en MW (véase la figura 3.21), en las zonas cercanas al nivel de Fermi aumenta la población de electrones más energéticos con el aumento del grado de cloración de la muestra respecto al material original. Esto genera perfiles de espectros XPS de banda de valencia propios de materiales semiconductores.

De manera análoga al estudio realizado en las muestras fluoradas, las curvas de pérdida de masa (TGA) en atmósfera de nitrógeno de los nanotubos de carbono clorados (**Apéndice 1, fig. ix**) permiten estimar la cantidad de heteroátomos (cloro,



**Figura 3.35.** Comparación de las zonas de banda de valencia de los espectros de XPS de MW y dos muestras cloradas seleccionadas con diferente grado de funcionalización.

oxígeno y, en menor cantidad, nitrógeno o yodo) fijados en todo el material. De la comparación de estos datos con la suma de la masa de los heteroátomos detectados en la superficie de dichas muestras mediante XPS (Fig. 3.36) puede inferirse la distribución superficie-volumen de los grupos funcionales introducidos con los diferentes tratamientos de cloración. Dentro de cada serie se observa que a medida

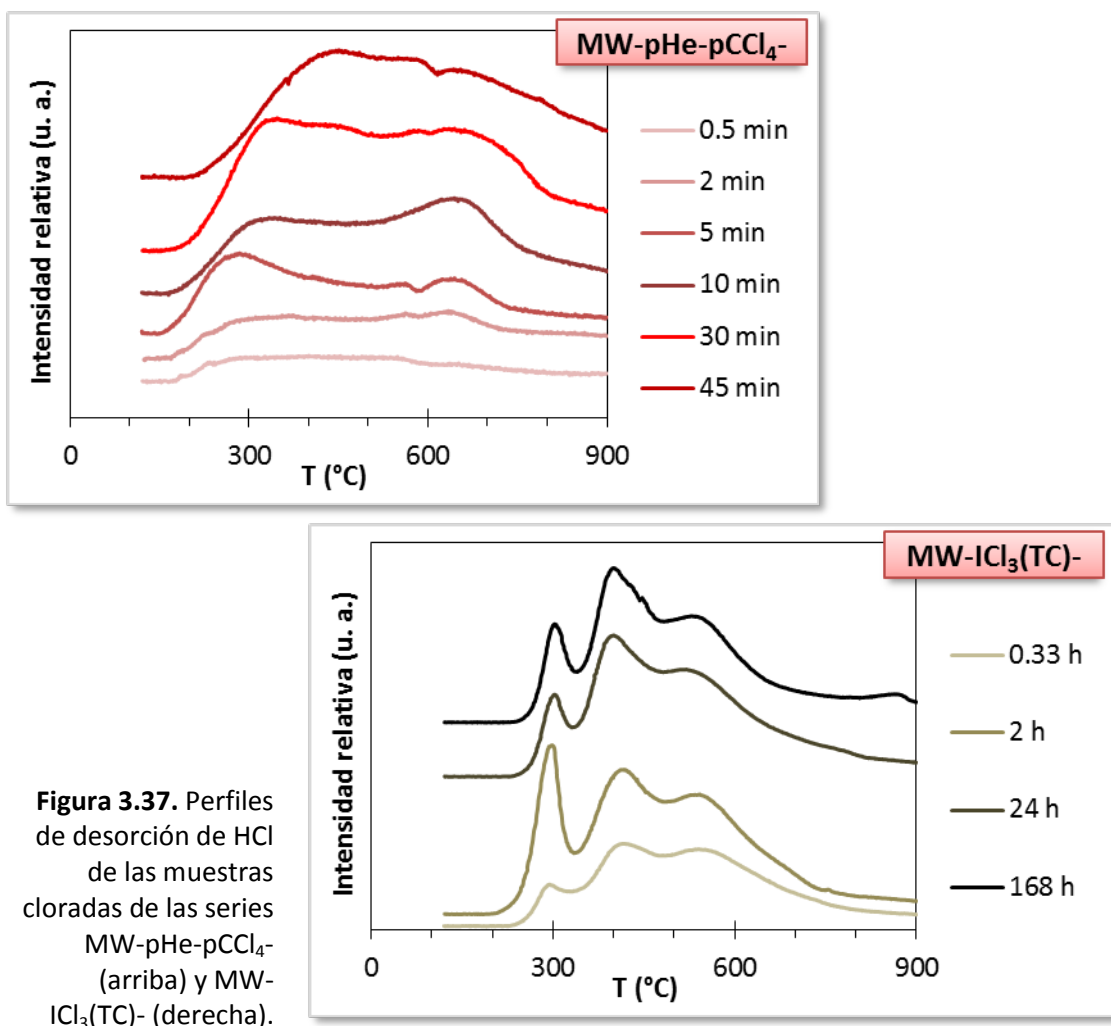


**Figura 3.36.** Comparación de las masas determinadas mediante XPS (superficiales) y TGA (globales) de las series MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- y MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-.

que aumenta la cantidad de heteroátomos fijados, esto es, que aumenta el grado de cloración alcanzado, la fijación de dichos heteroátomos adquiere un carácter más superficial (los puntos se alejan más hacia arriba de la diagonal). Además, al comparar las ratios superficie/volumen promedio para las dos series, MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- (círculos rojos) y MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- (rombos negros), el valor de 1.7 para la primera frente al 1.2 de

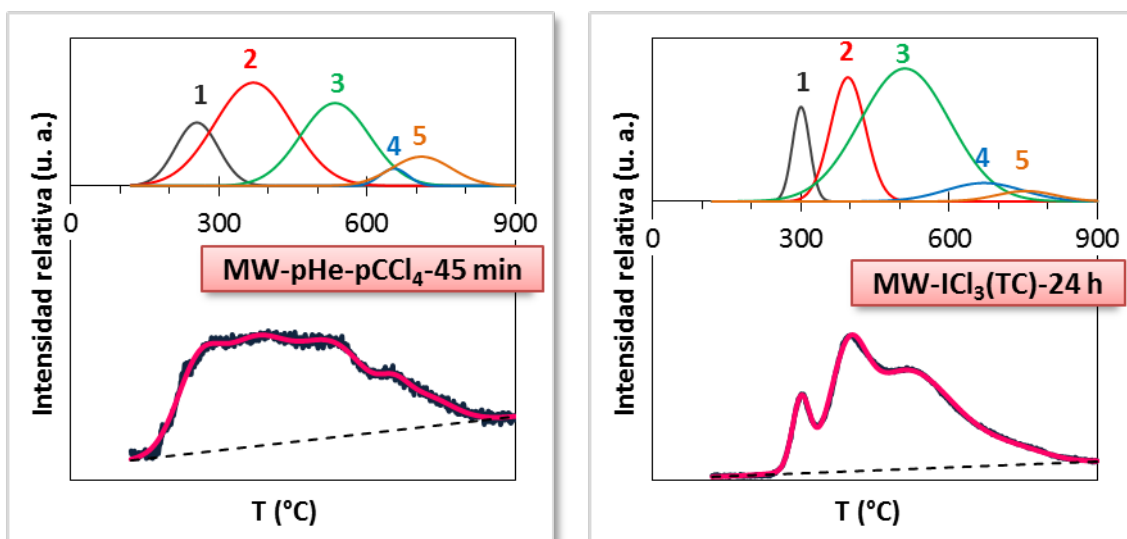
la segunda, pone de manifiesto la naturaleza aún más superficial del tratamiento con plasma en comparación con el método químico en disolución.

Por otro lado, se ha evaluado la estabilidad térmica de las funciones químicas fijadas sobre MW mediante TPD. Así, además de las masas relacionadas con la desorción de las funciones oxigenadas (28 y 44 correspondientes a CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente), se observa la aparición de HCl (relaciones masa/carga= 36 y 38 para el <sup>35</sup>Cl y <sup>37</sup>Cl, respectivamente) como consecuencia de la gasificación de las funciones cloradas tanto en la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- como en la MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- (Fig. 3.37). En los perfiles de HCl de esta última serie se aprecia más definición de los picos que en la primera, es decir, una variación de las estabildades térmicas más gradual en los grupos clorados anclados mediante la acción del plasma de CCl<sub>4</sub> que en los anclados por el interhalógeno ICl<sub>3</sub>. Independientemente de ello, se hace patente el carácter covalente de la funcionalización si se observan las temperaturas a las cuales comienza a producirse la desorción del cloro: a partir de ≈180 °C en la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>-, y por encima de 200 °C en MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-.



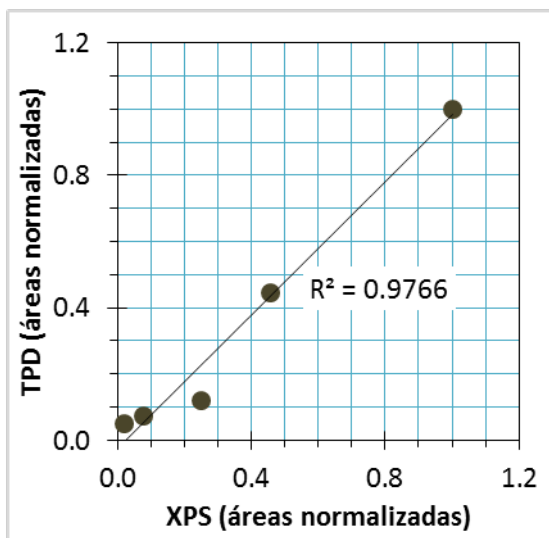
**Figura 3.37.** Perfiles de desorción de HCl de las muestras cloradas de las series MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- (arriba) y MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- (derecha).

Partiendo del hecho de que la deconvolución de los espectros C 1s de XPS sugiere la existencia de cinco entornos químicos diferenciados para los átomos de carbono funcionalizados con cloro (C3-C7) y de que la totalidad del cloro enlazado a los nanotubos se gasifica como HCl, se ha procedido a la deconvolución de los perfiles de TPD de HCl en cinco componentes diferentes (Fig. 3.38) con el objetivo de estimar las estabildades de las diferentes funciones cloradas existentes. Para ello, se han comparado los valores de área relativa normalizados de las cinco componentes de los perfiles del HCl de TPD con los de las cinco componentes de los grupos clorados en los espectros C 1s de XPS. Es necesario resaltar que dicha estrategia solo puede llegar a un resultado aproximado, puesto que, además de la incertidumbre inherente al propio proceso de deconvolución, las componentes asignadas a grupos clorados en la deconvolución de los espectros C 1s también engloban la señal procedente de otras funciones de diferente naturaleza, especialmente de grupos oxigenados (véase la tabla 3.7). Esto hace que en la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- no sea posible obtener una buena correlación entre las áreas normalizadas de las componentes de TPD y XPS, debido probablemente a la mayor proporción de oxígeno (y nitrógeno) respecto a cloro en esta serie en comparación con la serie MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-. Así, la ratio promedio



**Figura 3.38.** Ejemplos de deconvolución de los perfiles de desorción de HCl (TPD) de una muestra de MW tratada con plasma de CCl<sub>4</sub> de 45 minutos (izquierda) y tratada con ICl<sub>3</sub> en CCl<sub>4</sub> durante 24 horas (derecha).

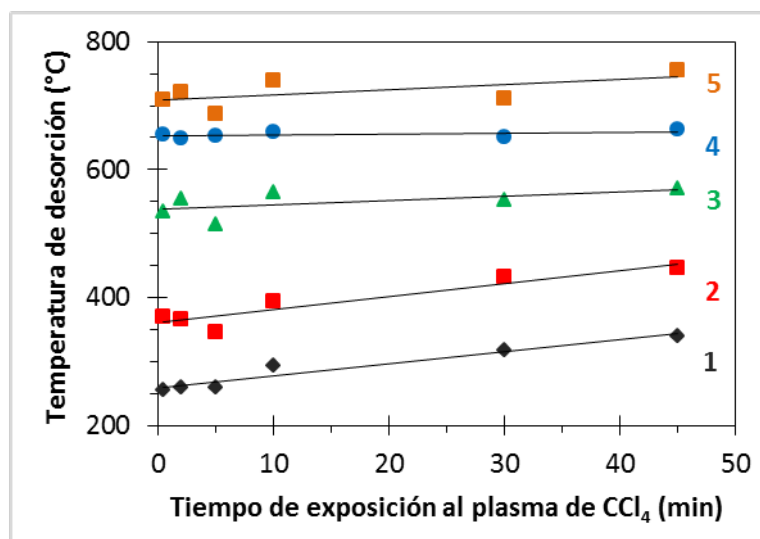
Cl/(O + N) en la primera es 1.3 mientras que en la segunda se eleva a 9.6 (véanse las figuras 3.27 y 3.30). De este modo, en las muestras cloradas con ICl<sub>3</sub> (con una relación Cl/O muy alta, 9.6) se ha podido establecer una correlación aceptable entre las áreas normalizadas de las componentes de los espectros C 1s de XPS y los de las curvas de TPD (Fig. 3.39):



**Figura 3.39.** Correspondencia entre las áreas normalizadas de las componentes obtenidas en la deconvolución del perfil de desorción de HCl (TPD) y en la deconvolución del espectro C 1s (XPS), componentes C3-C7, para la muestra MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-24 h.

El hecho de que exista una correlación razonable entre las áreas normalizadas de las componentes de TPD y XPS, tal y como se muestra en la figura 3.39, permite relacionar unas con otras y, por tanto, establecer el siguiente orden de estabilidad térmica para las diferentes funciones cloradas:  $\text{Csp}^3\text{-Cl}_2$  (C5) <  $\text{Csp}^2\text{-Cl}$  (C3) <  $\text{Csp}^3\text{-Cl}$  (C4) <  $\text{Cl}_2\text{-Csp}^3\text{-C-Cl}$  (C6) <  $\text{Cl}_3\text{-C-Csp}^2$  (C7), las cuales desorben a aproximadamente a 300, 400, 540, 680 y 780 °C (véase la figura 3.38, derecha). Por otra parte, a pesar de que, como ya se ha comentado, dicha correspondencia no se manifiesta de manera clara en la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>-, el estudio de las temperaturas de desorción de las cinco componentes en la deconvolución de los perfiles de HCl en función de la duración de los tratamientos de plasma de CCl<sub>4</sub> (Fig. 3.40) aporta asimismo información relevante. Así, se observa que a lo largo del tiempo el plasma de CCl<sub>4</sub> tiende a desplazar los máximos de desorción hacia temperaturas más elevadas, particularmente en el caso de las componentes correspondientes a los grupos clorados menos estables: componente 1 (rombos negros) y 2 (cuadrados rojos). Este comportamiento puede

**Figura 3.40.** Variación de la temperatura de desorción (TPD) de los diferentes grupos clorados en función del tiempo de tratamiento con plasma de CCl<sub>4</sub> (serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>-).





relacionarse con el hecho de que a medida que la exposición de los nanotubos al plasma se prolonga, deben predominar los procesos de gasificación de las funciones previamente ancladas sobre los de fijación de nuevos grupos (véase el apartado 3.1.1.2). Es lógico pensar que dichos procesos de gasificación afectan mayoritariamente a los grupos clorados menos estables (entre 200 y 400 °C), eliminándolos parcialmente, tal y como se desprende de las curvas de desorción de HCl de la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- (véase la figura 3.37) e incrementando las temperaturas de desorción de los grupos restantes.

### 3.2.2. Estructura

Mediante difracción de rayos X se han obtenido los parámetros cristalográficos, esto es, la distancia media entre las capas grafénicas,  $d_{002}$ , y el tamaño de los cristales en la dirección perpendicular a dichas capas,  $L_c$ , de diferentes muestras cloradas pertenecientes a las series MW-pHe-pCCl<sub>4</sub> y MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- (Tabla 3.8). Como puede observarse, tanto los tratamientos de cloración con plasma como con el compuesto interhalogenado no producen cambios estructurales significativos en los nanotubos de carbono de la muestra MW, preservando la separación inicial entre las paredes grafénicas y el número promedio de las mismas: 8 unidades. Esto significa que ninguno de los dos tratamientos da lugar a la intercalación del cloro entre las láminas grafénicas.

**Tabla 3.8. Parámetros estructurales de las series MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- y MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- (XRD)**

Serie	Tiempo de tratamiento	$d_{002}$ (nm)	$L_c$ (nm)	Número de paredes
MW (original)	-	0.347	2.469	8.1
MW-pHe-pCCl <sub>4</sub> -	0.5 min	0.348	2.320	7.7
	10 min	0.347	2.397	7.9
	45 min	0.347	2.448	8.1
MW-ICl <sub>3</sub> (TC)-	24 h	0.351	2.436	7.9
	168 h	0.350	2.353	7.7

Respecto a la relación de intensidades de las bandas D y G de los espectros Raman ( $\lambda_{ex} = 514$  nm) obtenidos para las muestras cloradas de ambas series (Tabla 3.9) se aprecian ligeras subidas respecto al valor de 1.08 de la muestra original, MW. Aun así, los cambios son muy leves, no observándose correlación alguna entre los grados de funcionalización alcanzados y las variaciones de dicho cociente, por lo que puede concluirse que la fijación de los átomos de cloro (y de oxígeno y nitrógeno en menor medida) no produce un aumento significativo de los bordes o discontinuidades de los dominios grafénicos.

Tabla 3.9. Relaciones $I_D/I_G$ de las series MW-pHe-pCCl <sub>4</sub> - y MW-ICl <sub>3</sub> (TC)- (Esp. Raman, $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$ )			
Serie MW-pHe-pCCl <sub>4</sub> -		Serie MW-ICl <sub>3</sub> (TC)-	
Duración plasma de CCl <sub>4</sub> (min)	Ratio $I_D/I_G$	Tiempo de reacción (h)	Ratio $I_D/I_G$
0.5	1.21	2	1.15
2	1.14	24	1.09
5	1.15	168	1.13
10	1.15	-	-
30	1.17	-	-
MW (original)		1.08	

Por otra parte, mediante adsorción de nitrógeno se ha evaluado el efecto de la cloración en la textura porosa de la muestra de partida, MW, observándose resultados diferentes en función del tipo de tratamiento. Por un lado, en la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- se han encontrado valores de superficie específica que se encuentran en el intervalo 211 y 249 m<sup>2</sup>/g para las muestras expuestas al plasma de CCl<sub>4</sub> durante 2 y 45 minutos, respectivamente. Al ser estos valores cercanos a los 240 m<sup>2</sup>/g de la muestra original, MW, puede concluirse que, al igual que en la fluoración de los nanotubos con plasma de CF<sub>4</sub>, el plasma de CCl<sub>4</sub> mantiene prácticamente intactas las características texturales iniciales. Sin embargo en el caso de la serie MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- se observa una disminución significativa (en torno al 20 %) de la superficie específica ya que se han encontrado valores de  $S_{BET}$  de 193, 195 y 182 m<sup>2</sup>/g para los tiempos de reacción 2, 24 y 168 horas, respectivamente. Hay varios factores que pueden explicar estas pérdidas de parte de la superficie específica original de MW, por un lado, cabe la posibilidad de que la fijación de los átomos de Cl sobre las paredes más externas de los nanotubos produzca una desagregación (aunque sea parcial) de los mismos dentro de los haces que disminuya la proporción de centros de adsorción disponibles para las moléculas de N<sub>2</sub>, y por otro, puede que dichos átomos de Cl fijados, además, obstaculicen en parte el acceso de moléculas de N<sub>2</sub> a los centros de adsorción.

Por último, mediante SEM se ha comprobado que no se producen modificaciones apreciables en la morfología de los nanotubos de carbono clorados (**Fig. 3.41**) respecto a la muestra de partida MW (véase la figura 3.7).

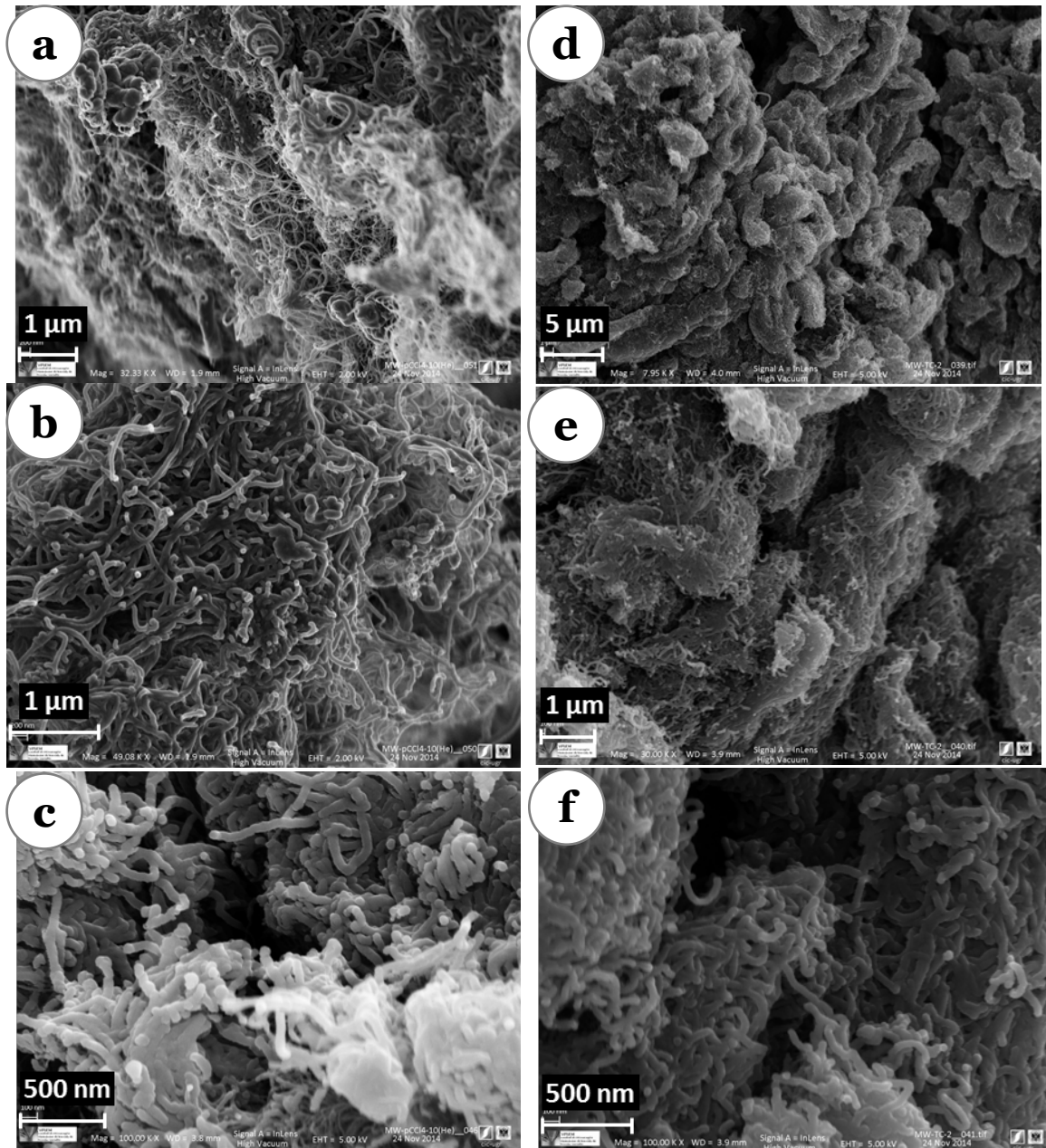


Figura 3.41. Microfotografías HRSEM con diferentes magnificaciones de la muestra MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>-10 min (a-c) y muestra MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-2 h (d-f).

## 4. BROMACIÓN DE MW POR REACCIÓN CON PLASMAS FRÍOS DE BROMURO DE METILO Y MEDIANTE TRATAMIENTOS CON MONOBROMURO DE YODO

### 4.1. Optimización de los parámetros experimentales

#### 4.1.1. Plasma de bromuro de metilo ( $\text{CH}_3\text{Br}$ )

Para la funcionalización de los nanotubos de carbono originales, MW, con bromo se ha utilizado bromuro de metilo ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) como precursor de los plasmas fríos. Los experimentos se han llevado a cabo en las siguientes condiciones experimentales:

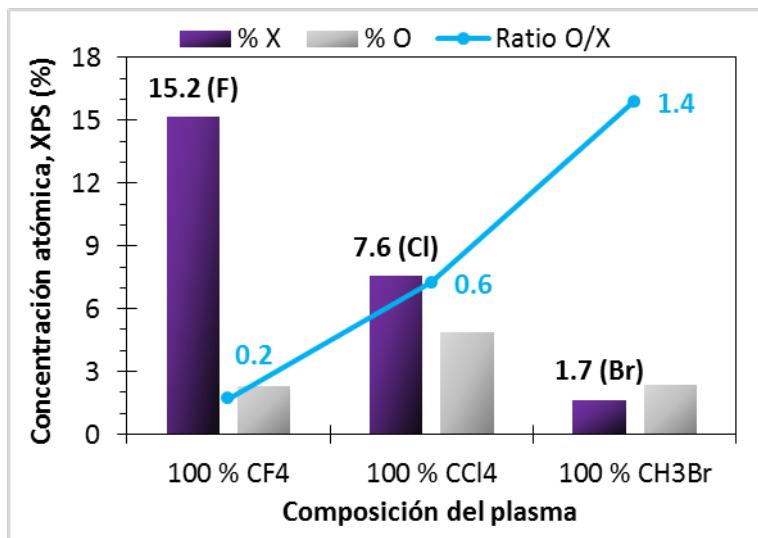
- Masa de MW por lote:  $\approx 0.5$  g.
- Presión residual en la cámara:  $\leq 10.0$  mT.
- Tiempo de estabilización del flujo de gas: 180 s.
- Temperatura en la cámara, depósito y demás partes termostatazadas:  $\approx 25$  °C (temperatura ambiente).
- Presión en la cámara: 250 – 300 mT

##### 4.1.1.1. Composición del plasma y del pretratamiento con plasma de He

Teniendo en cuenta las conclusiones derivadas de la fluoración y cloración de MW con plasmas fríos de  $\text{CF}_4$  y de  $\text{CCl}_4$  (véanse los apartados 2.1.1 y 3.1.1.1, respectivamente) siempre se ha llevado a cabo un tratamiento de activación previo de la muestra con plasma de helio. Por otra parte, si se compara la cantidad de halógeno introducido en la superficie de MW en tratamientos análogos de plasma de He seguido del correspondiente plasma del precursor halogenado (**Fig. 3.42**), se aprecia un drástico decrecimiento de la concentración superficial de halógeno al disminuir la reactividad de este. Asimismo se observa un aumento concomitante del contenido en oxígeno de modo que mientras en el caso del flúor la relación O/F es 0.01, en el caso del bromo la relación O/Br alcanza un valor de 1.4. Estas tendencias se deben a que, como ya ha sido comentado, en la cámara de plasma queda aire residual que al generar el plasma hace que el oxígeno tienda a fijarse sobre los nanotubos. Cuando el proceso de funcionalización es con flúor, el oxígeno presente difícilmente compite en la funcionalización porque el flúor es mucho más reactivo. En el caso de la cloración, el oxígeno compite con el cloro ya que la diferencia en reactividad de ambos no es tan grande como en el caso anterior. Sin embargo, en el caso del bromo, el oxígeno es un competidor directo y de ahí que se alcance un mayor contenido en oxígeno que en bromo. Por ello se han introducido modificaciones en el procedimiento de bromación

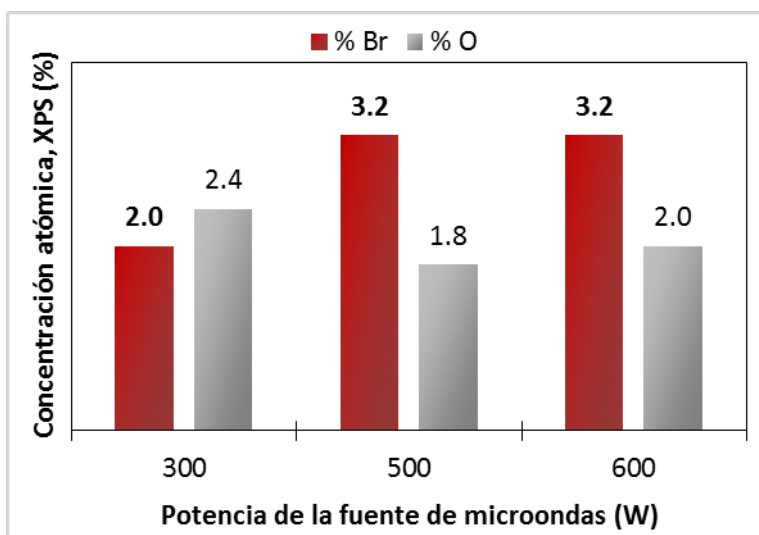
con plasma con objeto de minimizar la fijación del O. Así se ha introducido un flujo de hidrógeno, 1 cm<sup>3</sup>/min, acompañando tanto al He en el pretratamiento como al CH<sub>3</sub>Br en la halogenación. Con esto, se ha conseguido elevar levemente el porcentaje de Br introducido desde un 1.7 % (sin H<sub>2</sub>) hasta un 2.0 %.

**Figura 3.42.** Comparación de la composición química superficial (XPS) de la muestra MW fluorada, clorada y bromada mediante plasma de CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>Br, respectivamente, de 10 minutos de duración y 300 W de potencia (todas con pretratamiento de plasma de He).



#### 4.1.1.2. Potencia de la fuente de microondas

Además de la modificación anterior se ha variado la potencia del generador desde los 300 W estándar hasta los 500 y los 600 W durante la aplicación del plasma de CH<sub>3</sub>Br/H<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos, medidos mediante XPS, se recogen en la siguiente gráfica (Fig. 3.43):



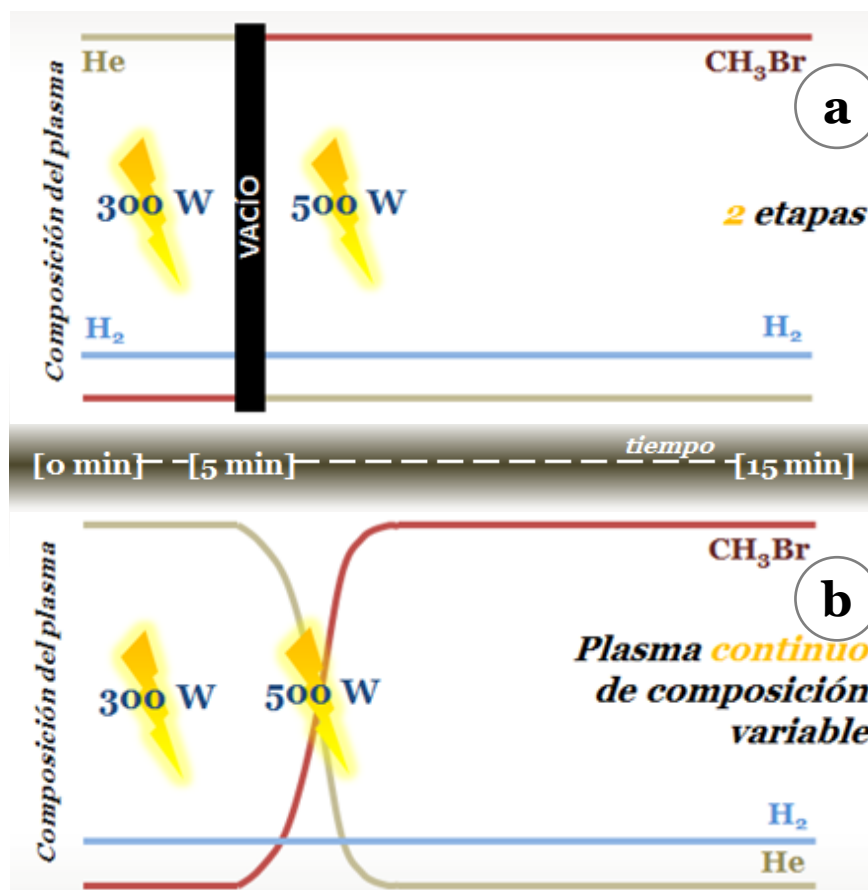
**Figura 3.43.** Composición química superficial (XPS) de la muestra MW bromada mediante plasmas de CH<sub>3</sub>Br/H<sub>2</sub> obtenidos con diferentes potencias (todos con pretratamiento de plasma de He/H<sub>2</sub>).

En esta figura se observa una clara subida del grado de bromación de MW con el incremento de la potencia, obteniéndose con 500 W la mayor concentración atómica

de Br acompañada de la menor de O, 3.2 y 1.8 %, respectivamente. Probablemente, el aumento de la fijación de bromo con el incremento de la potencia se produzca por la mayor energía transmitida a las diferentes especies generadas, haciéndolas más reactivas, durante la ionización parcial de la mezcla  $\text{CH}_3\text{Br}/\text{H}_2$  por acción de la fuente de microondas.

#### 4.1.1.3. Metodología

Además de las modificaciones anteriores, con el objetivo de favorecer en mayor grado la fijación de bromo en detrimento del anclaje de las funciones oxigenadas, se ha probado una metodología alternativa consistente en la aplicación de un plasma continuo de composición variable. Así, anteriormente se explicó, tanto en la fluoración con plasma de  $\text{CF}_4$  como en la cloración con plasma de  $\text{CCl}_4$ , que el procedimiento ha consistido en dos etapas (plasma de helio y posterior plasma del halógeno) (**Fig. 3.44 b**). De esta forma siempre existe un intervalo de tiempo corto, cuando se cambia de helio al precursor halogenado, en el que los átomos de carbono activados por el plasma de helio pueden desactivarse a la vez que algunos de los carbonos activados pueden ser ocupados por especies oxigenadas. Por ello, la modificación que se ha introducido ha tratado de evitar el lapso de tiempo entre los dos plasmas. Por ello se ha llevado a cabo (**Fig. 3.44 a**) el procedimiento en continuo en el cual no se



**Figura 3.44.** Representación esquemática de las dos metodologías empleadas: **(a)** procedimiento en dos plasmas separados y **(b)** plasma continuo de composición variable.

desconecta la fuente de microondas durante todo el tratamiento, a la vez que el plasma de hidrógeno está asimismo generándose sin pausa en todo el proceso. La aplicación de esta nueva modificación tiene un efecto positivo sobre la funcionalización de MW con átomos de bromo, incrementándose la concentración atómica de Br desde un 3.2 %, cuando se emplea el procedimiento de dos plasmas separados, hasta un 4.9 %. Así pues parece que la hipótesis anterior es correcta de modo que la mayor fijación de Br puede deberse a que al eliminar el intervalo de tiempo necesario para hacer vacío y rellenar con los nuevos gases, en este caso CH<sub>3</sub>Br e H<sub>2</sub>, entre el pretratamiento con plasma de He/H<sub>2</sub> y el tratamiento con plasma de CH<sub>3</sub>Br/H<sub>2</sub> no hay posibilidad de que se produzca la reorganización parcial de los átomos de carbono activados por el plasma de He (véase la figura 3.12) a la vez que se impide parcialmente la fijación de oxígeno.

4.1.1.4. Duración del tratamiento

Una vez fijadas las condiciones experimentales que conducen a grados de bromación relevantes sobre MW, esto es, la introducción de H<sub>2</sub> en la composición de los plasmas, 500 W de potencia y procedimiento de plasma continuo, se ha evaluado la influencia del tiempo de tratamiento con plasma de CH<sub>3</sub>Br/H<sub>2</sub> (Fig. 3.45).

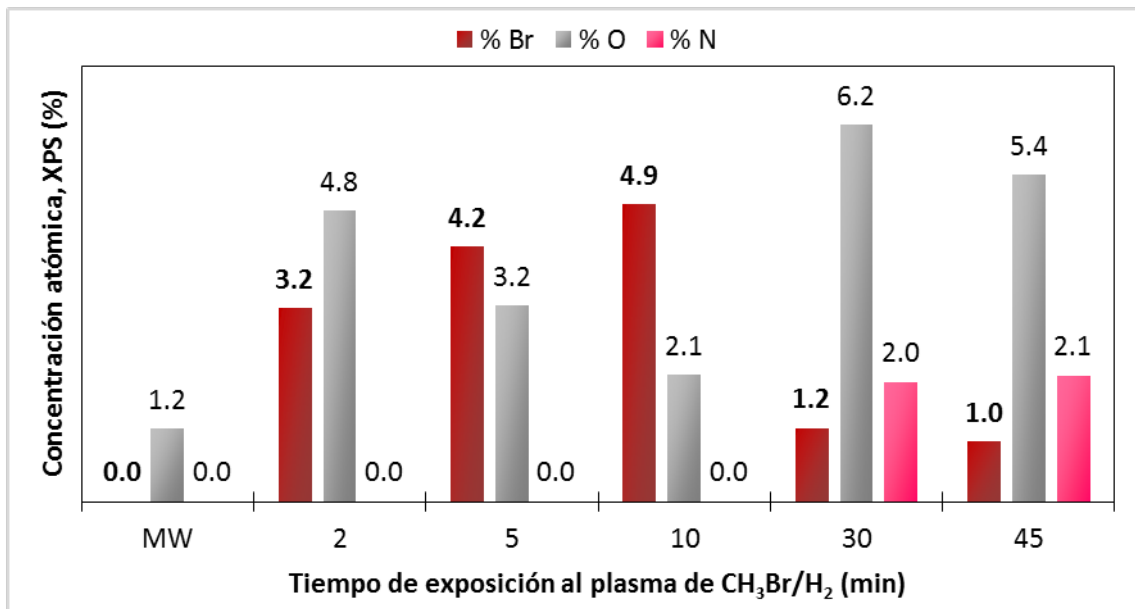


Figura 3.45. Composición química superficial (XPS) de la muestra MW bromada mediante plasmas de composición inicial He/H<sub>2</sub> y final de CH<sub>3</sub>Br/H<sub>2</sub> de diferente duración.

Los datos representados en la gráfica de la figura 3.45 muestran que a tiempo de tratamiento corto, 2 minutos, ya se produce una fijación de Br del 3.2 % de concentración atómica, obtenida por XPS. Sin embargo, en este tiempo se ve más favorecida la entrada de O, obteniéndose un contenido del 4.8 % en este elemento

sobre MW. Al aumentar la duración de los tratamientos se llega a un tiempo óptimo de 10 minutos que conduce a un contenido en Br y O del 4.9 y 2.1 %, respectivamente. El empleo de tiempos más largos, 30 y 45 minutos, producen una disminución del contenido en bromo a la vez que aumenta el de oxígeno y aparecen cantidades relevantes de nitrógeno. Esto es probablemente debido a que a estos tiempos más largos se favorecen procesos de gasificación de los grupos bromados previamente introducidos lo cual a su vez facilita la fijación de nitrógeno (del aire residual) y de grandes cantidades de oxígeno.

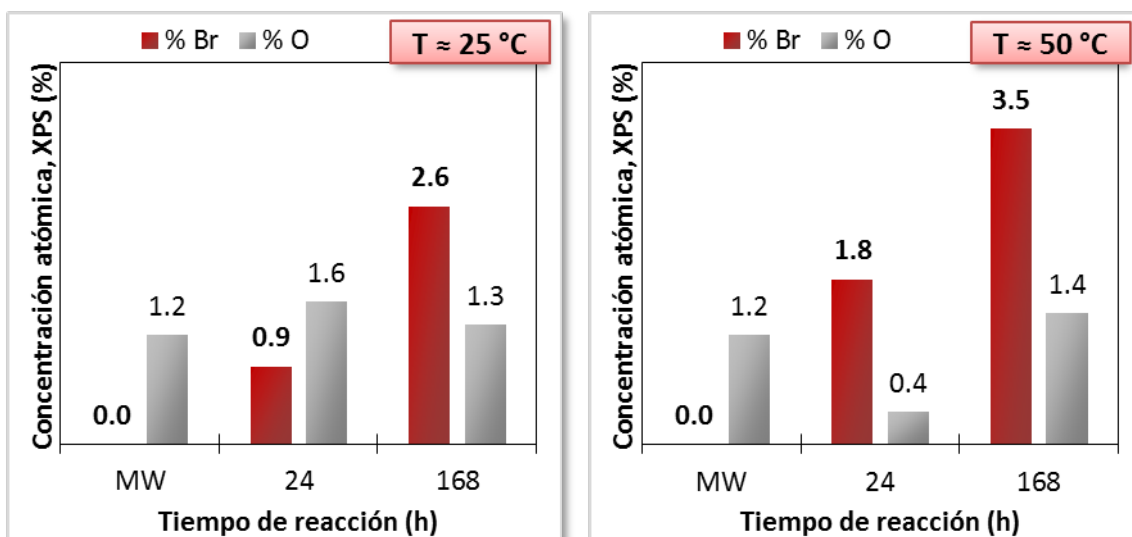
#### 4.1.2. Monobromuro de yodo (IBr) en disolución

De manera análoga a la cloración de MW, en el caso de la bromación también se ha empleado un procedimiento alternativo, el cual ha consistido en la reacción del mismo con monobromuro de yodo (IBr) disuelto en tetracloruro de carbono (véase el apartado 1.1.1 del capítulo 2). En la totalidad de experimentos se han mantenido los mismos parámetros experimentales fijados en la cloración de los nanotubos mediante el uso de compuestos interhalogenados (véase el apartado 3.1.2), con la excepción de la temperatura de reacción, como se verá en el siguiente apartado.

##### 4.1.2.1. Duración del tratamiento y temperatura de reacción

Dentro del procedimiento habitual, esto es, dispersión de MW en una disolución 0.1 M del compuesto interhalogenado, en este caso IBr, en tetracloruro de carbono  $\text{CCl}_4$ , se han estudiado dos tiempos de reacción diferentes, 24 y 168 h, y además, con el objeto de favorecer la funcionalización de los nanotubos con bromo se han llevado a cabo los experimentos a dos temperaturas diferentes,  $\approx 25$  (temperatura ambiente) y  $50^\circ\text{C}$ . De este modo, se han obtenido cuatro materiales bromados con los siguientes valores de composición superficial (**Fig. 3.46**):





**Figura 3.46.** Composición química superficial (XPS) de las muestras bromadas con IBr en CCl<sub>4</sub> con diferentes tiempos de reacción a temperatura ambiente (izquierda) y a 50 °C (derecha).

Se aprecia que tanto el tiempo de reacción mayor como el calentamiento moderado favorecen la funcionalización de MW con bromo, llegándose a una concentración atómica de bromo igual al 3.5 % y con un bajo contenido en oxígeno, 1.4 %, cuando la reacción dura 168 h y se lleva a cabo a una temperatura de 50 °C.

## 4.2. Caracterización de MW bromados

De acuerdo con los dos tipos de tratamiento de bromación realizados se han obtenido dos series de muestras bromadas. En primer lugar, la serie resultante de la reacción de los nanotubos de carbono con el plasma de composición mixta variable: inicial de He/H<sub>2</sub> y final de CH<sub>3</sub>Br/H<sub>2</sub>. Mediante este procedimiento, se ha preparado la serie denominada **MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)-** (p hace referencia al tratamiento con plasma). En segundo lugar, mediante monobromuro de yodo, IBr, en CCl<sub>4</sub>, se ha obtenido la serie **MW-IBr(TC)<sub>t</sub>-** (TC hace referencia a tetracloruro de carbono y el subíndice t a la temperatura de reacción). La identificación de cada muestra se completa añadiendo a los dos nombres de las series un número después del guion final que hace referencia al tiempo de tratamiento. Seguidamente se describe la caracterización químico-superficial y estructural de los diferentes materiales incluidos en ambas series.

### 4.2.1. Composición y química superficial

De acuerdo con las figuras 3.45 y 3.46 el mayor grado de bromación, determinado a partir de los espectros generales de XPS (**Apéndice 1, fig. x**), se obtiene mediante los tratamientos con plasma. Así, con IBr se obtiene como máximo un 3.5 % de

concentración atómica de Br, muestra MW-Ibr(TC)<sub>50</sub>-168 h, mientras que con el plasma frío se alcanza hasta el 4.9 %, muestra MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)-10 min. Sin embargo, el tratamiento con el interhalógeno es más específico, ya que proporciona una relación O/Br más baja, hecho similar a lo que ocurre con los tratamientos de cloración de MW (véanse los comentarios sobre la composición de las muestras en las series MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- y MW-pCCl<sub>4</sub>- del apartado 3.2.1).

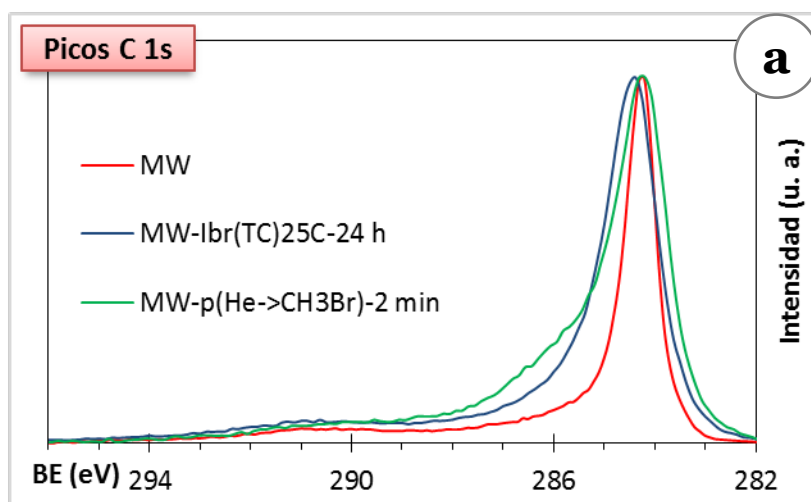
El aumento de la asimetría en los espectros C 1s de alta resolución de XPS de las diferentes muestras bromadas refleja la funcionalización de los átomos de C (Fig. 3.47 a) y, además, su deconvolución, basada en las asignaciones recogidas en la tabla 3.10,

**Tabla 3.10. Posición y asignación**<sup>5,44,45,49,50</sup> **de las componentes obtenidas mediante deconvolución de los espectros C 1s en la serie MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)- y MW-Ibr(TC)<sub>t</sub>-**

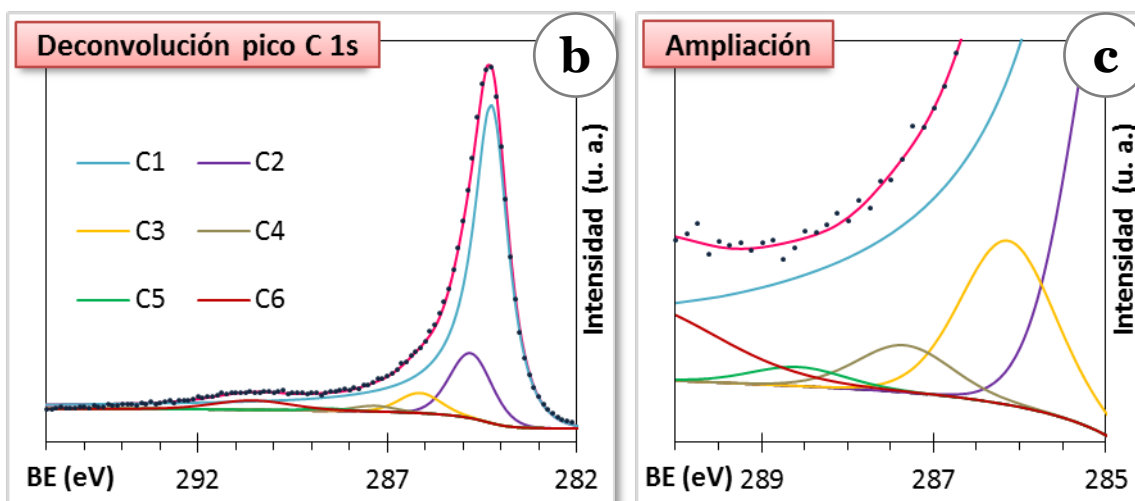
Nº de componente	Posición (eV)	Grupo/s funcional/es asignado/s
C1	284.3 ± 0.1	C grafitico
C2	285.0 ± 0.2	C no conjugado
<b>C3</b>	286.4 ± 0.2	<b>C-Br / C-O</b>
<b>C4</b>	287.3 ± 0.2	<b>C-Br<sub>2</sub> / C=O</b>
<b>C5</b>	288.6 ± 0.2	<b>C-Br<sub>3</sub> / COO-</b>
C6	290.5 ± 0.5	Satélite π → π* (ShU)

*Los átomos de C enlazados directamente a átomos de Br aparecen destacados.*

ha permitido el análisis de los diferentes grupos funcionales presentes (Fig. 3.47 b):

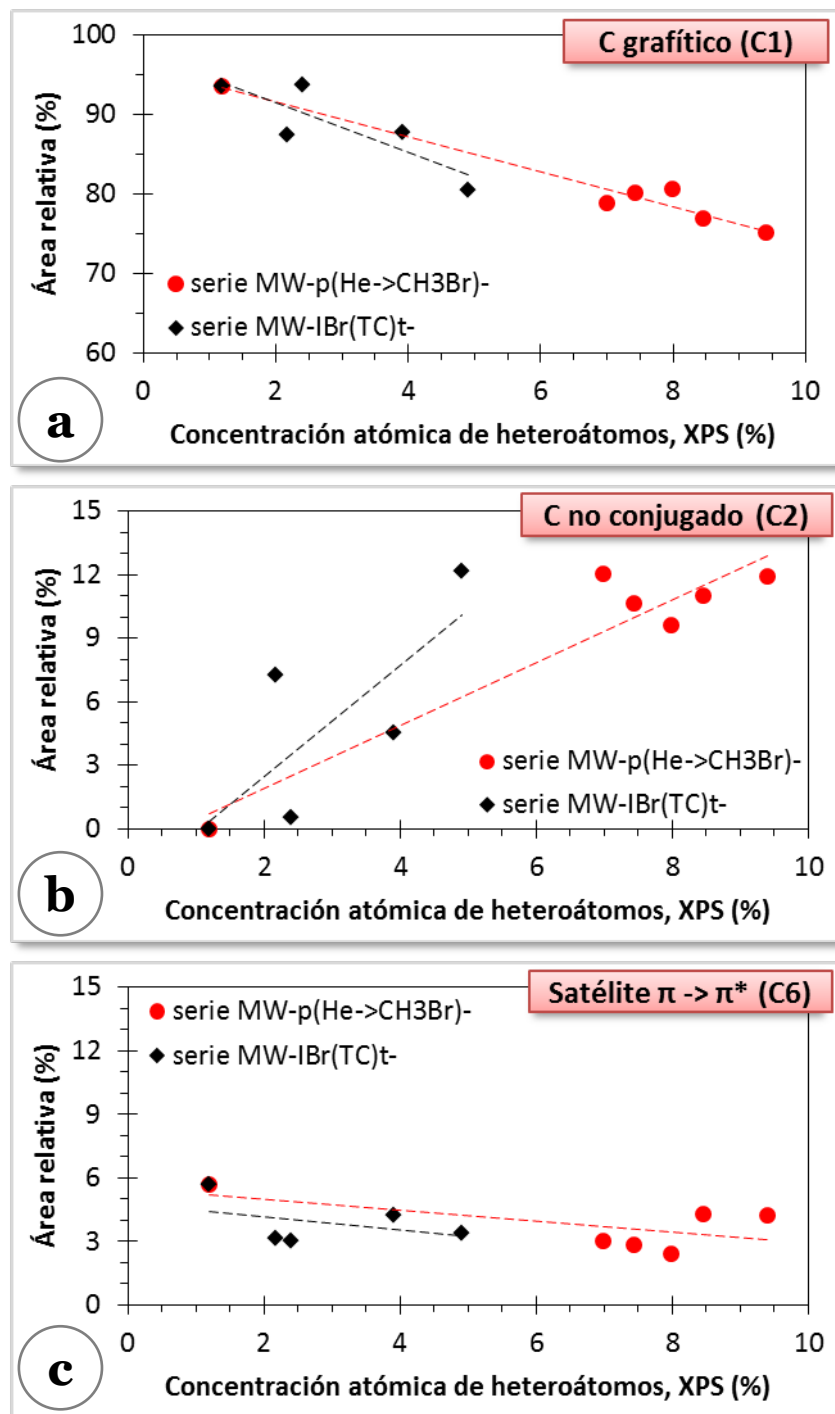


**Figura 3.47. (a)** Comparación de los perfiles de los espectros C 1s (XPS de alta resolución) de MW y dos muestras bromadas, **(b)** deconvolución del espectro C 1s de la muestra MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)-10 min y **(c)** ampliación de la zona de las componentes correspondientes a los grupos C-Br<sub>x</sub>.



De las seis componentes que resultan de estas deconvoluciones se distinguen tres (C3-C5) que aparecen como consecuencia de la fijación covalente del Br sobre los nanotubos, las cuales corresponden a grupos bromados en diferentes entornos químicos: un átomo de carbono enlazado a uno, dos y tres átomos de bromo. Desgraciadamente, no puede distinguirse la señal producida por los electrones 1s fotoemitidos por los átomos de C enlazados a Br de manera unívoca, puesto que sus energías de ligadura coinciden con la de los diferentes grupos oxigenados también presentes en estas muestras. Aun así, el estudio de la abundancia relativa de algunos de los diferentes entornos químicos en los que se encuentra el carbono, a partir de las áreas relativas de las componentes del espectro C 1s, permite establecer una idea de cómo se produce la bromación de MW por los dos tipos de tratamientos empleados (Fig. 3.48). Se observa que al aumentar el contenido en heteroátomos, suma de Br y O, anclados a la superficie de MW se produce la disminución de la componente C1 correspondiente al carbono grafitico (Fig. 3.48 a), la cual lleva aparejada el aumento de la componente C2 del carbono  $sp^3$ , no conjugado, (Fig. 3.48 b), y, asimismo, la disminución de la cantidad de la componente producida por el satélite “shake-up”, C6 (Fig. 3.48 c). La disminución de las componentes C1 y C6 sugiere que el bromo se está fijando, al menos parcialmente, en átomos de carbono  $sp^2$  de las paredes de los nanotubos los cuales se deben de estar transformado en átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ . Además, esta funcionalización también parece inducir la pérdida de la hibridación  $sp^2$  de los átomos de C adyacentes a los carbonos bromados (y oxidados), razón por la cual se observa crecimiento de la componente C2 en la figura 3.48 b.<sup>2</sup>

Por otro lado, los valores de abundancia relativa de los diferentes entornos químicos de los átomos de C funcionalizados de la **tabla 3.11** muestran que, en ambas series, el grupo mayoritario es el C-Br (que coincide en su asignación con el grupo C-O, componente C3). El contenido de este grupo es además mayor en las muestras obtenidas por tratamiento con plasma que en los materiales preparados con IBr, lo



**Figura 3.48.** Proporción de (a) C gráfico, (b) C no conjugado y (c) satélite  $\pi \rightarrow \pi^*$  en función del contenido en heteroátomos (Br+O) de las muestras de las series MW-p(He $\rightarrow$ CH<sub>3</sub>Br)-y MW-IBr(TC)-.

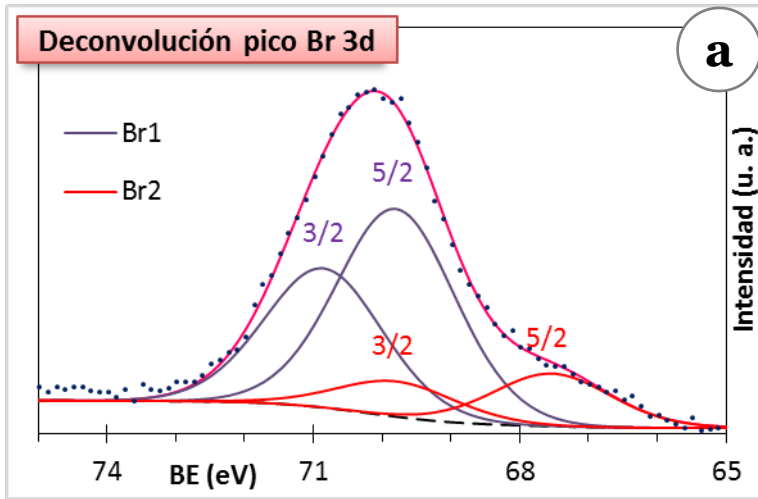
cual es consecuencia del mayor grado de bromación de las primeras respecto a las últimas. No obstante, el hecho de que las muestras obtenidas mediante tratamientos con plasmas continuos de larga duración, 30 y 45 minutos, también exhiban valores altos de la componente C3, C-Br / C-O, puede resultar engañoso en el sentido de que se pueda atribuir a la función C-Br. Realmente lo que sucede en estas muestras, es que son las que contienen mayor cantidad de oxígeno (véase la figura 3.45) por lo que es lógico pensar que el mayor contenido en la componente C3 se debe a este oxígeno.

**Tabla 3.11. Proporción de los diferentes entornos químicos para el carbono funcionalizado en las muestras bromadas de las series MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)- y MW-IBr(TC)<sub>t</sub>- (XPS)**

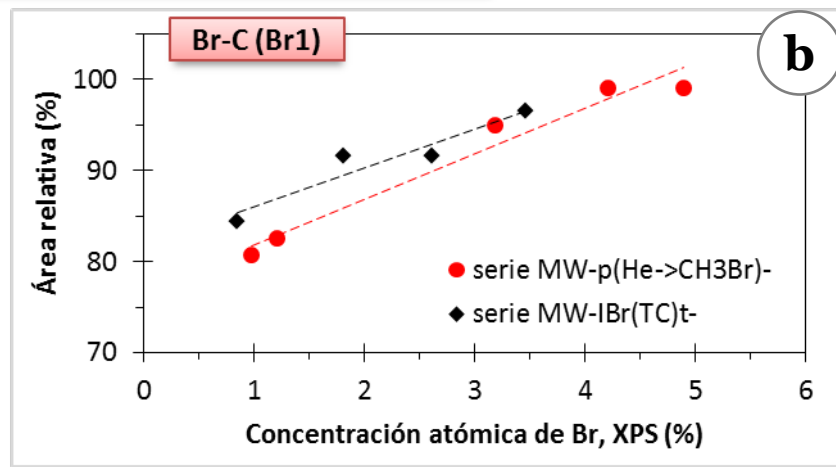
Serie	Tiempo de tratamiento		Área relativa (%), deconvolución de los espectros C 1s		
			C-Br / C-O (C3)	C-Br <sub>2</sub> / C=O (C4)	C-Br <sub>3</sub> / COO- (C5)
MW (original)	-		0.4	0.4	0.1
MW-p(He→CH <sub>3</sub> Br)-	2 min		4.9	1.5	0.9
	5 min		4.3	1.4	0.7
	10 min		4.1	1.4	0.6
	30 min		4.8	2.4	1.7
	45 min		4.3	2.1	1.4
MW-IBr(TC) <sub>t</sub> -	24 h	25 °C	1.9	0.7	0.1
	168 h		2.6	0.7	0.3
	24 h	50 °C	1.8	0.3	0.1
	168 h		2.9	0.8	0.2

En la mayor parte de los trabajos de bromación de nanotubos<sup>5,42,49,51-57</sup> no se profundiza en la naturaleza de la interacción entre el Br y el soporte carbonoso, o bien, cuando se hace queda patente que una importante fracción del halógeno no se encuentra enlazado covalentemente a los átomos de carbono, sino fisisorbido como Br<sub>2</sub>. Por ello es recomendable la deconvolución de los espectros Br 3d de los diferentes MW bromados (**Fig. 3.49 a**) con el objeto de estimar qué proporción de bromo se encuentra unido mediante enlace covalente a los nanotubos (BE ≈ 69.8 eV, componente 5/2) y qué porcentaje se encuentra como moléculas de Br<sub>2</sub> adsorbidas (BE ≈ 67.6 eV, componente 5/2)<sup>42</sup> (**Fig. 3.49 b**). En términos generales se observa que la proporción de Br covalente (Br1) siempre se encuentra por encima del 80 % en todas las muestras. Asimismo, se aprecia en ambas series de muestras que a medida que aumenta la cantidad de Br, la proporción de Br covalente se incrementa hasta alcanzar valores próximos al 100 % cuando la concentración atómica de Br sobrepasa el 4 %.

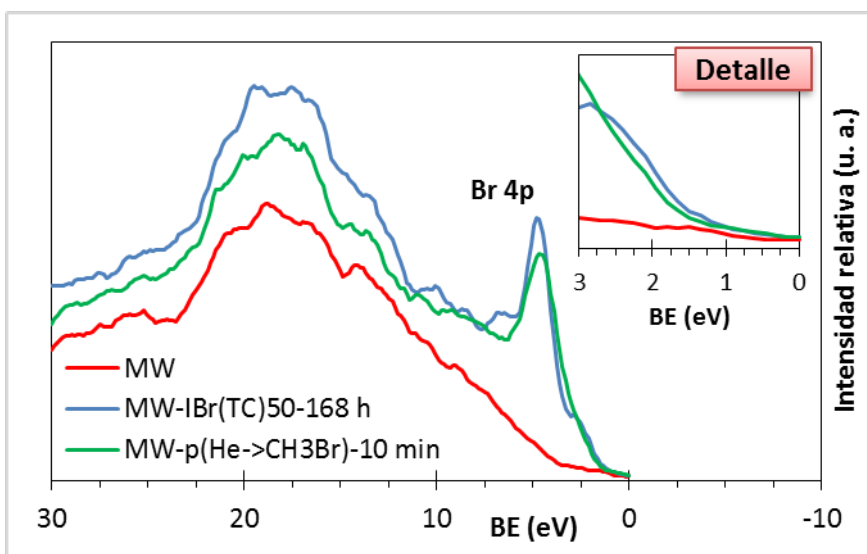
En la **figura 3.50** se comparan los espectros de XPS en la zona de la banda de valencia de las muestras de ambas series con mayor grado de bromación, MW-IBr(TC)<sub>50</sub>-168 h (% Br = 3.5), y, MW- p(He→CH<sub>3</sub>Br)-10 min (% Br = 4.9). En esta misma gráfica se recoge el espectro de la muestra original, MW. En ella se pone de manifiesto la aparición de un pico producido por los electrones 4p aportados por el bromo a aproximadamente 4.9 eV. Asimismo, en el detalle ampliado, puede observarse el incremento de la población de electrones a partir de ≈1 eV de energía de ligadura y por lo tanto, cercanos al nivel de Fermi (E<sub>F</sub> = 0 eV), en ambas muestras bromadas respecto al material sin funcionalizar, MW. Esto sugiere la modificación de las propiedades



**Figura 3.49. (a)** Ejemplo de deconvolución del espectro Br 3d (XPS) de la muestra bromada MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)-45 min y **(b)** proporción de Br enlazado covalentemente a los nanotubos (Br1) en función del contenido en Br de las muestras de las series MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)-y MW-IBr(TC)<sub>t</sub>.



electrónicas iniciales de MW gracias a la fijación de Br,<sup>53</sup> reflejada en sus perfiles de banda de valencia propios de los materiales semiconductores. Todos estos datos apoyan el carácter eminentemente covalente de la bromación de MW obtenida con los dos tipos de tratamientos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la densidad



**Figura 3.50.** Comparación de las zonas de banda de valencia de los espectros de XPS de MW y dos muestras bromadas con diferentes tratamientos (interhalógeno y plasma).

de los estados electrónicos de los nanotubos, y por ende, su comportamiento electrónico, pueden verse modificados por la simple formación de complejos de transferencia de carga con moléculas de Br<sub>2</sub> o iones bromuro, Br<sup>-</sup>, adsorbidos.<sup>51,55,58-61</sup>

En ese sentido, la técnica de análisis de TPD puede arrojar luz sobre el carácter covalente (o no) de la interacción entre el Br y la superficie de MW en las diferentes muestras obtenidas. Así, mediante experimentos de TPD en flujo de He se han registrado los perfiles de gasificación de los grupos bromados y oxigenados al someter las diferentes muestras bromadas a calentamiento controlado (Fig. 3.51):

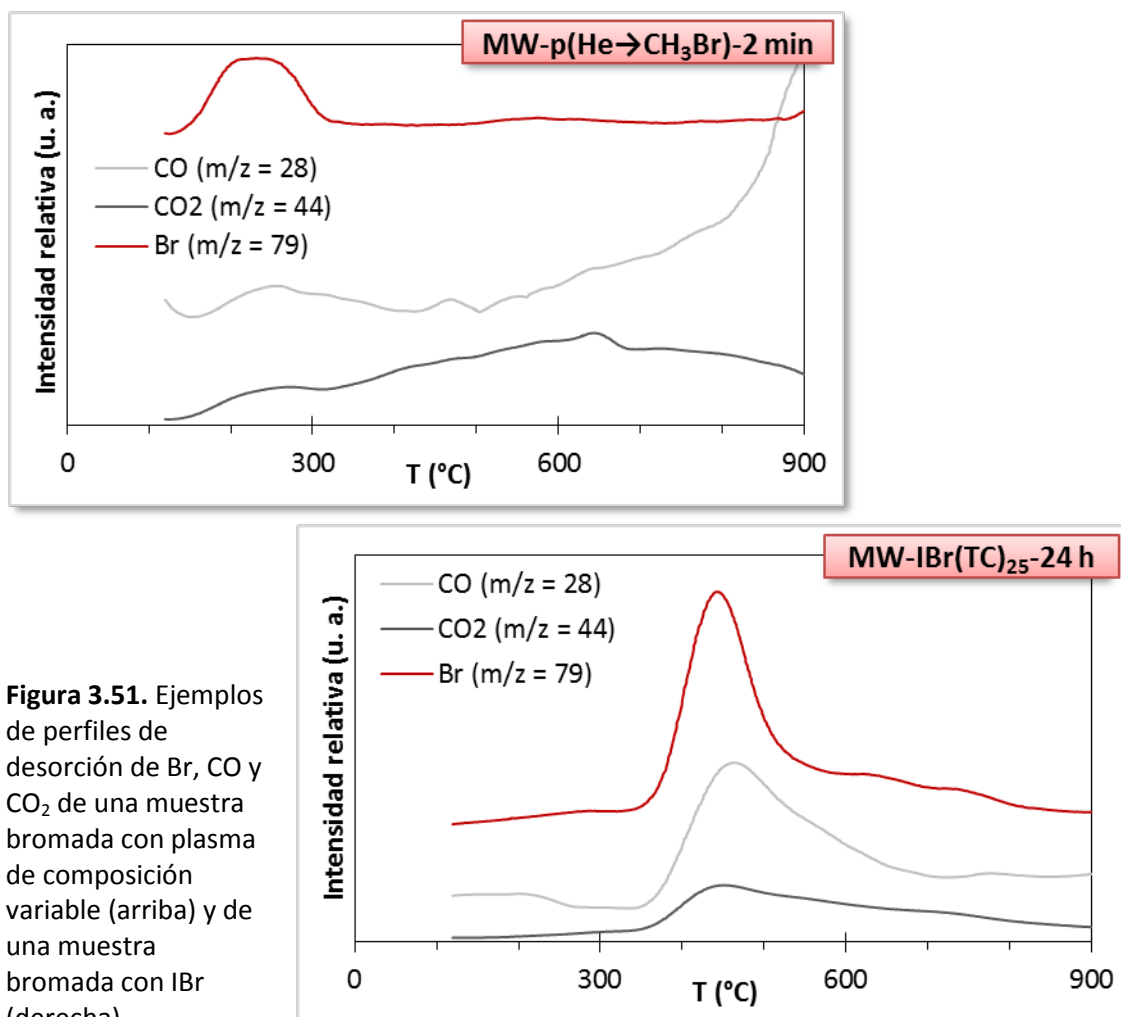
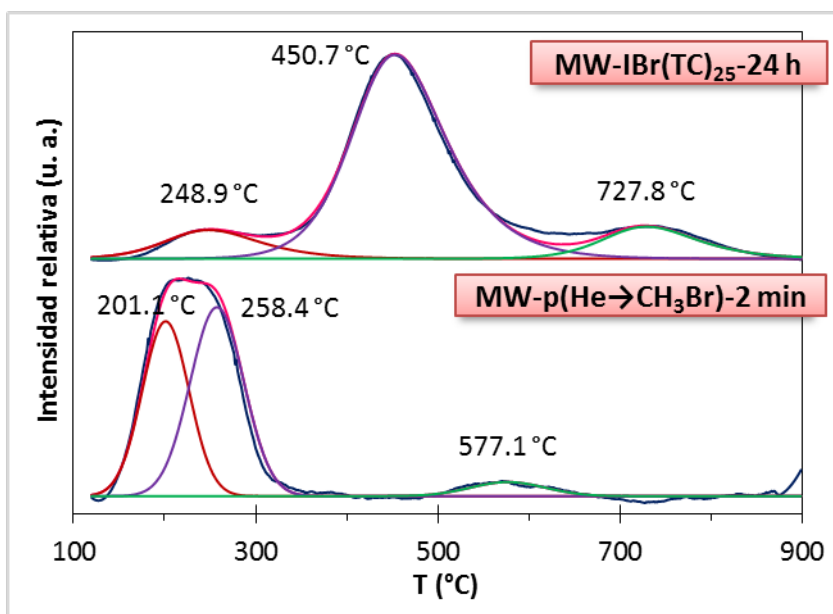


Figura 3.51. Ejemplos de perfiles de desorción de Br, CO y CO<sub>2</sub> de una muestra bromada con plasma de composición variable (arriba) y de una muestra bromada con IBr (derecha).

El Br fijado covalentemente sobre MW desorbe principalmente como Br monoatómico (especies de relación masa/carga igual a 79 y 81, correspondientes a los dos isótopos del bromo, <sup>79</sup>Br y <sup>81</sup>Br), y asimismo, aunque en proporción mucho más baja, como HBr (masas 80, H<sup>79</sup>Br y 82, H<sup>81</sup>Br). El hecho de que en las muestras de ambas series el Br desorba siempre por encima de como mínimo los ~200 °C también sugiere la naturaleza covalente de los enlaces establecidos entre de los átomos de Br y C. Los grupos que contienen O evolucionan formando CO y CO<sub>2</sub>. El hecho de que los

átomos de Br se gasifiquen formando siempre especies que contienen un único átomo del halógeno (Br y HBr) y no como bromo molecular, Br<sub>2</sub>, demuestra que las cantidades de Br<sub>2</sub> fisisorbido en estos materiales son muy pequeñas, de acuerdo con los datos de XPS (espectros Br 3d) anteriormente discutidos. Asimismo, este hecho sugiere que la mayoría de los átomos de Br no se encuentran próximos entre sí, es decir, enlazados a los mismos átomos de C o a carbonos cercanos formando agregados "clusters" lo cual está asimismo de acuerdo con la mayor abundancia de los grupos C-Br respecto a los C-Br<sub>2</sub> y C-Br<sub>3</sub> (véase la tabla 3.11). De manera análoga a los perfiles de TPD de HCl en el caso de los MW clorados, se ha procedido a la deconvolución de los perfiles de desorción de Br en tantas componentes como entornos químicos de Br aparecen en la deconvolución de los espectros C 1s de XPS de las diferentes muestras bromadas, C3-C5 (véanse las figuras 3.47 b y c), esto es, en tres (Fig. 3.52):



**Figura 3.52.** Deconvolución de los perfiles de TPD de Br de una muestra bromada con plasma de composición variable y de una muestra bromada con IBr.

En la figura se aprecia claramente la gran diferencia existente entre la estabilidad térmica de los grupos bromados introducidos por los dos métodos de bromación estudiados. Así, mientras que las tres componentes de la curva de desorción de Br ( $m/z = 79$ ) de MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)-2 min presentan sus máximos de desorción a 201, 258 y 577 °C, las del perfil de la muestra MW-IBr(TC)<sub>25</sub>-24 h se sitúan a mayores temperaturas, 249, 451 y 728 °C. Obviamente, estos valores ponen de manifiesto la mayor estabilidad de las funciones bromadas generadas en la superficie de MW por los tratamientos con el interhalógeno, IBr, en comparación a la de las obtenidas con el plasma de composición variable. Esta gran diferencia entre estabilidades térmicas puede deberse al debilitamiento de los enlaces C-Br provocado por el efecto inductivo del O presente en las muestras, mucho más abundante en las muestras de la serie MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)- que en las de la serie MW-IBr(TC)<sub>t</sub>- (véanse las figuras 3.45 y 3.46).



Al igual que en el caso de muestras fluoradas y cloradas, las curvas de TGA de las muestras bromadas (Apéndice 1, fig. xi) proporcionan una idea de la masa de heteroátomos (bromo, oxígeno y, asimismo nitrógeno en algunas muestras) en todo el volumen de los materiales. Comparando estos datos con la suma de la masa de heteroátomos detectados mediante XPS, y por lo tanto superficiales, (Fig. 3.53) se dispone de una idea sobre la distribución superficie-volumen de los átomos fijados con los dos tipos de tratamientos de bromación. Análogamente a lo observado en los MW clorados, dentro de cada serie se aprecian distribuciones cada vez más superficiales con el aumento del grado de funcionalización de las muestras. Asimismo es evidente en la gráfica 3.53 que el tratamiento con plasma es más superficial que el que resulta del tratamiento en disolución, lo cual cuantitativamente se estima por la gran diferencia entre las ratios superficie/volumen promedio obtenidas con el compuesto interhalogenado y el plasma frío, 2.4 y 0.8 para la serie MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)- (círculos rojos) y MW-IBr(TC)<sub>t</sub>- (cuadrados negros), respectivamente.

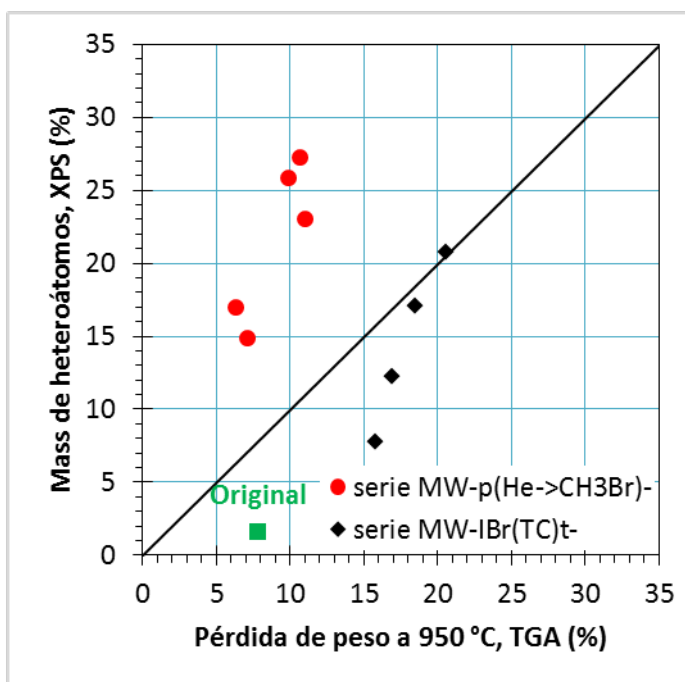


Figura 3.53. Comparación de las masas determinadas mediante XPS (superficiales) y TGA (globales) de las series MW-p(He->CH<sub>3</sub>Br)- y MW-IBr(TC)<sub>t</sub>-.

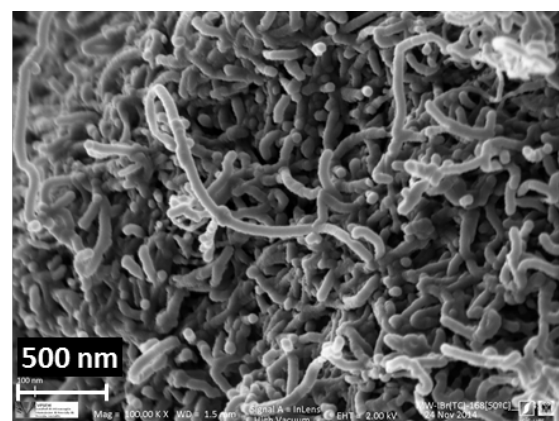
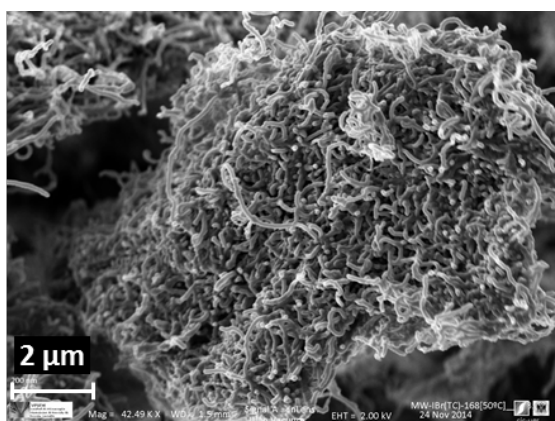
#### 4.2.2. Estructura

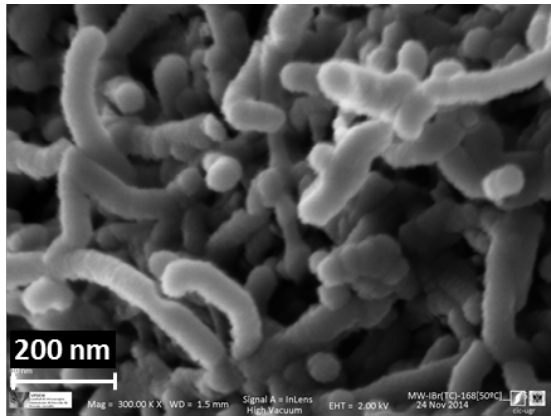
La caracterización estructural y textural de las muestras bromadas pertenecientes a las dos series (Tabla 3.12) ha permitido comprobar el posible efecto de los tratamientos de bromación sobre las propiedades del material de partida, MW. Mediante difracción de rayos X (XRD) se han estimado los espaciados interlaminares promedio ( $d_{002}$ ) y, a partir de ellos y del tamaño promedio de los cristales a lo largo del eje perpendicular a las paredes ( $L_c$ ) se ha obtenido el número medio de paredes concéntricas de los nanotubos. Como se muestra en la tabla 3.12 los valores de  $d_{002}$  así

**Tabla 3.12. Parámetros estructurales y texturales de las series MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)- y MW-IBr(TC)<sub>t</sub>- (XRD, espectroscopía Raman y adsorción de N<sub>2</sub>)**

Serie	Tiempo de tratamiento	d <sub>002</sub> (nm)	Número de paredes	Ratio I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	
MW (original)	-	0.347	8.1	1.26	240	
MW-p(He→CH <sub>3</sub> Br)-	2 min	0.350	8.0	1.25	253	
	5 min	0.349	8.1	1.22	258	
	10 min	0.349	8.0	1.23	253	
	30 min	0.350	7.7	1.25	245	
	45 min	0.349	8.0	1.24	218	
MW-IBr(TC) <sub>t</sub> -	24 h	25 °C	0.348	8.0	1.13	-
	168 h		0.349	7.8	1.18	210
	24 h	50 °C	0.346	8.2	1.25	246
	168 h		0.349	8.0	1.23	226

como el número de capas no sufren modificaciones de importancia respecto a los de MW, lo que demuestra por un lado, que no se ha producido la intercalación del halógeno entre las paredes de los nanotubos, y por otro, que ninguno de los tratamientos está destruyendo las paredes externas de los mismos. Esto último también se ve reflejado en la relación entre las intensidades de las bandas D y G de los espectros Raman, obtenidos con una radiación de longitud de onda de 532 nm, ya que las diferencias respecto a la ratio I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de MW son despreciables. Asimismo, mediante la obtención de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, y la aplicación del modelo de BET, se han calculado las áreas específicas, S<sub>BET</sub>, de los nanotubos modificados, no observándose grandes cambios respecto al valor de los nanotubos originales. Por último, al ser MW-IBr(TC)<sub>50</sub>-168 h la muestra preparada en condiciones más “drásticas”, con un mayor tiempo de reacción y una temperatura más elevada, se ha comprobado por HRSEM si se generan cambios apreciables de importancia en la morfología de los nanotubos bromados que la componen (**Fig. 3.54**), no siendo este el caso.





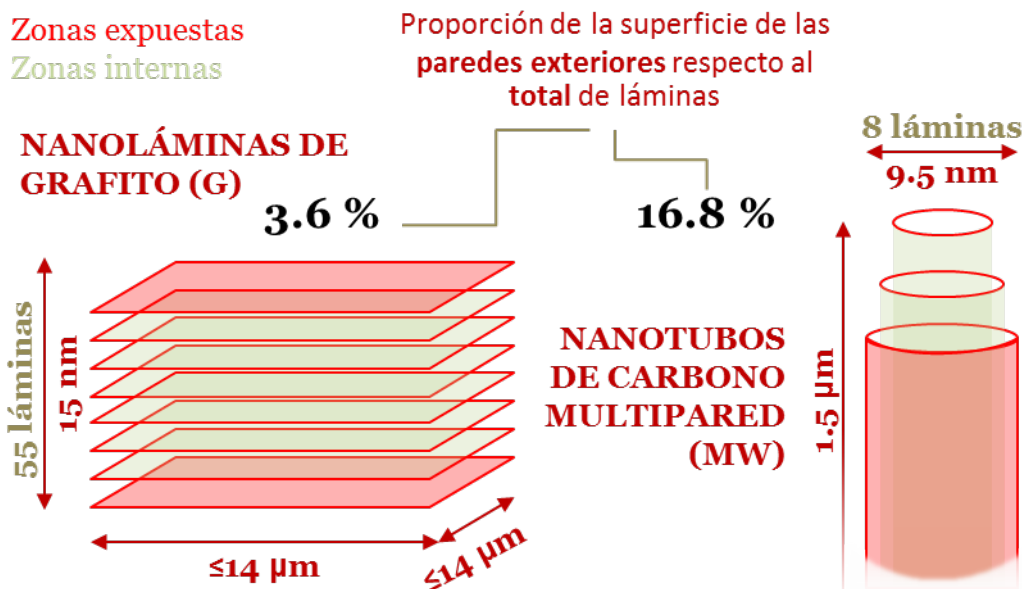
**Figura 3.54.** Microfotografías obtenidas mediante HRSEM de la muestra MW-IBr(TC)<sub>50</sub>-168 h con diferentes aumentos.

## 5. CONSIDERACIONES GENERALES

En la última sección del presente capítulo, se hace hincapié en los aspectos más relevantes derivados de la Etapa 1 del proyecto, esto es, de los tratamientos de halogenación realizados y de la caracterización de los diferentes materiales obtenidos.

### I. Influencia de la geometría del material de carbono sobre la halogenación.

En los experimentos de la sección 2 (Fluoración de MW y G por reacción con plasmas fríos de tetrafluoruro de carbono) se ha practicado el mismo tratamiento de halogenación, esto es, fluoración mediante plasma de  $\text{CF}_4$ , sobre dos materiales de carbono nanoestructurados de diferente geometría/textura: nanotubos de carbono de pared múltiple (material de partida MW) y nanoláminas de grafito (G). Se ha puesto de manifiesto el importante rol que juega la estructura del soporte carbonoso sobre la forma en la que se produce la fijación de las funciones fluoradas sobre el mismo. Así, como puede observarse en la **figura 3.55**, mientras que G expone únicamente la lámina superior e inferior de apilamientos de unas 55 capas de media (además de los bordes de las láminas), lo cual supone menos del 4 % de la superficie teórica de todo el material, MW tiene orientada hacia el exterior cerca del 17 %. Este parámetro limita en G la cantidad máxima de flúor



**Figura 3.55.** Representaciones esquemáticas de las estructuras idealizadas de G y MW, destacando las zonas expuestas al exterior y por ende, al ataque del plasma.

que puede fijarse, haciendo que se alcance un máximo de un 22.2 % de concentración atómica de flúor (XPS) a los 20 minutos de exposición al plasma de  $\text{CF}_4$ , al cual sucede una caída del grado de fluoración a tiempos mayores. Sin

embargo, la mayor proporción de área expuesta en el caso de MW, hace que ésta no sea un factor limitante, observándose una tendencia siempre creciente del grado de fluoración con el aumento de la duración de los tratamientos (véase la tabla 3.3).

## II. Influencia del orden estructural del material de carbono sobre la halogenación.

Los nanotubos de carbono (muestra MW) y las nanoláminas de grafito (muestra G) no se diferencian solamente en la proporción de superficie externa, sino también en el tamaño y orden de los dominios grafénicos que conforman las paredes o láminas de ambos materiales. De este modo, mientras que la relación entre las intensidades de la banda D y G de los espectros Raman arroja un valor considerablemente elevado para MW, 1.08, para G es muy bajo, 0.10. Este hecho indica que las zonas grafénicas en los nanotubos tienen una menor extensión y un mayor número de imperfecciones en forma de discontinuidades o bordes de lámina (véanse la figura 3.6 y los comentarios sobre la misma) en comparación con las nanoláminas. Esto significa que en los nanotubos existe una mayor proporción de átomos de carbono  $sp^2$  en los límites de dichos dominios. Este hecho tiene un efecto directo sobre el entorno químico de los grupos fluorados introducidos sobre los dos soportes, ya que mientras que en MW el flúor queda fijado preferentemente a átomos de carbono que conservan la hibridación  $sp^2$ , lo cual solo puede explicarse considerando que se encuentran en los bordes de las zonas grafénicas, la menor presencia de estos límites de lámina en la estructuras de G hace que las funciones de tipo  $Csp^2-F$  no destaquen sobre el resto de entornos químicos (véanse las figuras 3.19 y 3.20).

## III. Influencia de la naturaleza del halógeno en el grado de funcionalización.

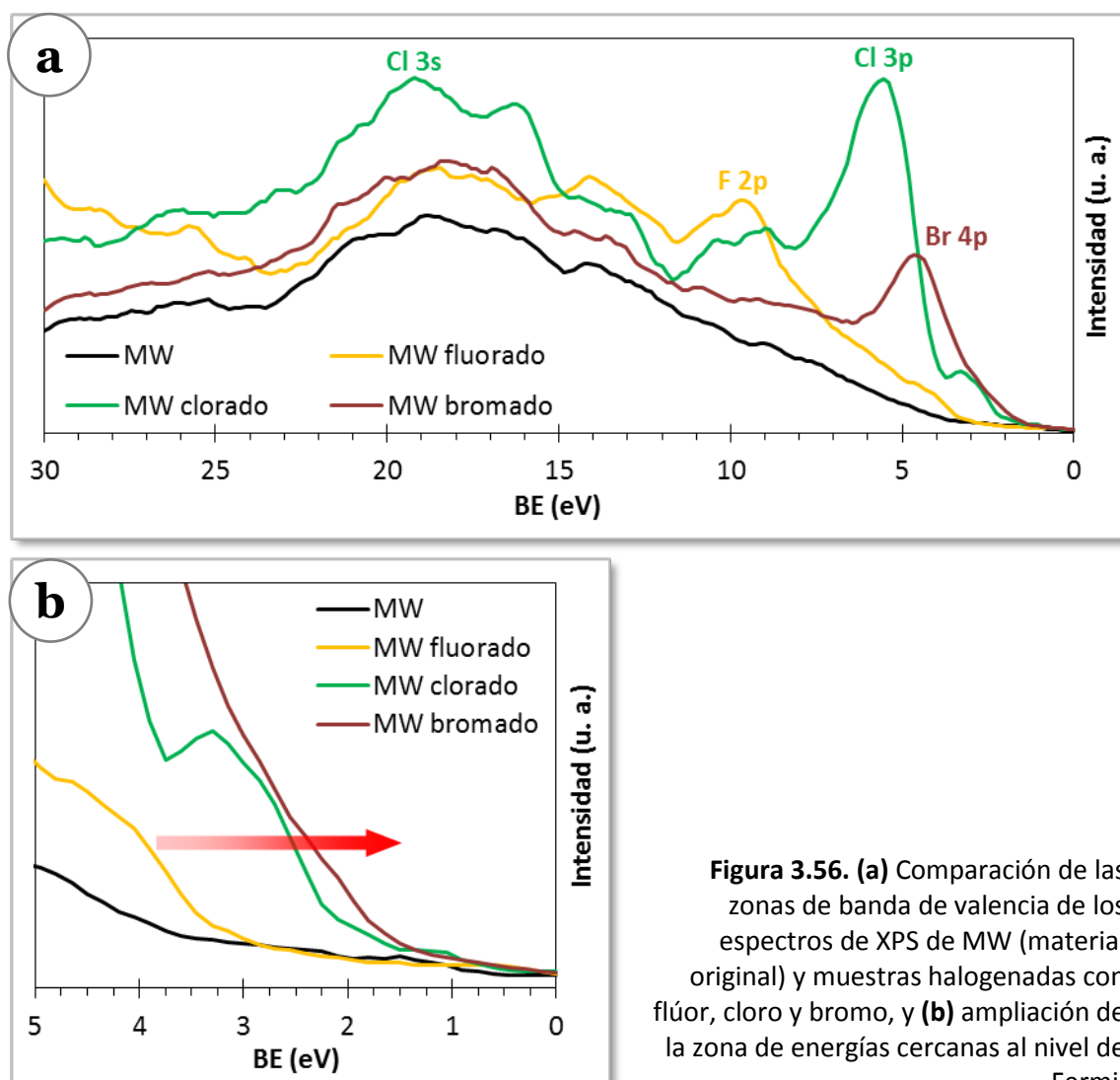
Independientemente del procedimiento empleado en la halogenación de los nanotubos de carbono multipared, se ha observado una importante disminución de los grados de halogenación alcanzados al pasar del flúor al cloro, y de éste al bromo. Esta tendencia está de acuerdo con la reactividad tanto de los halógenos generados en los plasmas como la de los interhalógenos empleados. Por otra parte, la fijación de oxígeno es mínima cuando se fija flúor debido a que difícilmente puede el oxígeno competir con la reactividad del flúor. Al fijar cloro y bromo, en particular en los plasmas, el contenido en oxígeno aumenta ya que la especie de oxígeno que se genera en el plasma presenta una reactividad próxima a la del cloro y superior a la de bromo (**Tabla 3.13**):

**Tabla 3.13. Concentraciones atómicas (medias y máximas) y ratios O/X (medias y mínimas) obtenidas en la fluoración, cloración y bromación de MW (XPS)**

Halógeno fijado	Concentración atómica del halógeno (%)		Ratio oxígeno/halógeno (O/X)	
	Media <sup>(a)</sup>	Máxima	Media <sup>(a)</sup>	Mínima
Flúor (F)	14.1	<b>22.3</b>	0.2	0.1
Cloro (Cl)	7.1	<b>13.0</b>	0.5	0.1
Bromo (Br)	2.6	<b>4.9</b>	1.8	0.4

**(a)** Para el cálculo de los valores promedio se han tenido en cuenta únicamente las muestras incluidas en los apartados 2.2, 3.2 y 4.2 para los casos de la fluoración, cloración y bromación, respectivamente.

Además de la influencia sobre el grado y selectividad de la halogenación, la naturaleza del halógeno introducido tiene un efecto directo sobre las poblaciones de electrones más energéticos, pertenecientes a la banda de valencia (**Fig. 3.56**):



**Figura 3.56. (a)** Comparación de las zonas de banda de valencia de los espectros de XPS de MW (material original) y muestras halogenadas con flúor, cloro y bromo, y **(b)** ampliación de la zona de energías cercanas al nivel de Fermi.

En los espectros de las muestras halogenadas se aprecian los electrones provenientes de orbitales de los halógenos destacando el pico F 2p (BE  $\approx$  9 eV) en el espectro de la muestra fluorada, los picos Cl 3s y 2p (BE  $\approx$  19 y 5 eV, respectivamente) en el caso del material clorado, y por último, la banda Br 4p (BE  $\approx$  4 eV) en el perfil producido por la muestra funcionalizada con bromo. Lo más interesante de estos espectros, sin embargo, radica en la variación del perfil de la banda de valencia en la región de los electrones con más energía (Fig. 3.56 b) y por lo tanto, próximos al nivel de Fermi ( $E_F = 0$  eV). Así se observa que a medida que el halógeno introducido es menos electronegativo se va confiriendo al sistema un mayor carácter semiconductor. De este modo, tal y como señala la flecha roja en dicha figura, se aprecia que mientras que en los nanotubos fluorados se comienzan a poblar (respecto a MW) los niveles energéticos correspondientes a energías de ligadura superiores a los tres electrón-voltios, en el caso de las muestras cloradas y bromadas la subida de la intensidad se produce a valores de energía de ligadura a partir de aproximadamente los 1.5 eV, siendo por lo tanto, los electrones de valencia de estos materiales bastante más energéticos que los de los nanotubos fluorados.

#### IV. Influencia del tipo de tratamiento (plasma frío o compuesto interhalogenado) sobre la halogenación de MW.

En los casos de la cloración y bromación de MW (véanse las secciones 3 y 4, respectivamente) se han realizado por un lado, tratamientos de halogenación mediante aplicación de plasmas fríos, empleando como precursores tetracloruro de carbono y bromuro de metilo en cada caso, y por el otro, tratamientos con interhalógenos en disolución, tricloruro de yodo y monobromuro de yodo principalmente. Esto permite evaluar la influencia sobre la cantidad y características de las funciones halogenadas introducidas por las dos estrategias. En primer lugar, los datos de contenidos en halógeno y oxígeno de XPS (**Tabla 3.14**) muestran que, si bien en el caso de la cloración el tratamiento con el interhalógeno es el que produce mayores grados de cloración (concentración máxima de cloro igual al 13.0 %), con la bromación ocurre lo contrario, siendo el tratamiento con plasma el que conduce a la concentración atómica de bromo más alta, 4.9 %. Sin embargo, en relación a la proporción de oxígeno y halógeno, ratio O/X, en las diferentes muestras, sí se observa una tendencia general, puesto que los tratamientos con plasmas siempre conducen a mayores ratios O/X, tanto en la funcionalización con cloro como con bromo.

Respecto a la forma en que las funciones halogenadas se fijan en función del tratamiento, se ha puesto de manifiesto que mientras que el plasma genera grupos clorados asociados preferentemente a defectos, esto es, a

**Tabla 3.14. Concentraciones atómicas (medias y máximas) y ratios O/X (medias y mínimas) obtenidas en la cloración y bromación de MW mediante plasmas y compuestos interhalogenados (XPS)**

Halógeno fijado	Tipo de tratamiento	Concentración atómica del halógeno (%)		Ratio oxígeno/halógeno (O/X)	
		Media	Máxima	Media	Mínima
Cloro (Cl)	Plasma <sup>(a)</sup>	5.8	<b>7.6</b>	0.7	0.4
	Interhalógeno <sup>(b)</sup>	9.1	<b>13.0</b>	0.2	0.1
Bromo (Br)	Plasma <sup>(c)</sup>	2.9	<b>4.9</b>	2.7	0.4
	Interhalógeno <sup>(d)</sup>	2.2	<b>3.5</b>	0.7	0.2

**(a)** Procedimiento en dos etapas: plasma de He (pretratamiento) + plasma de  $CCl_4$ .

**(b)** Tricloruro de yodo,  $ICl_3$ , disuelto en  $CCl_4$ .

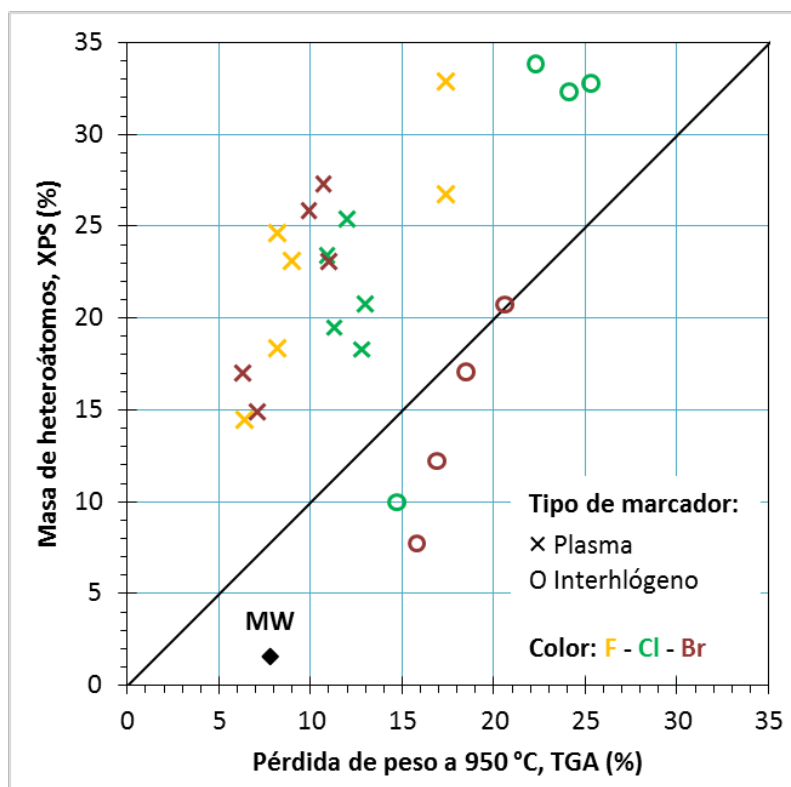
**(c)** Procedimiento de plasma continuo de composición variable: plasma de  $He/H_2 \rightarrow CH_3Br/H_2$ .

**(d)** Monobromuro de yodo,  $IBr$ , disuelto en  $CCl_4$ .

discontinuidades de las zonas grafénicas y átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ , el tricloruro de yodo produce el anclaje del cloro sobre los átomos de C  $sp^2$  conjugados en el interior de los dominios grafénicos los cuales pierden su hibridación original quedando como grupos de tipo  $Csp^3-Cl$ , (véanse la tabla 3.7 y las figuras 3.33 y 3.34).

Asimismo, si se estudia la distribución superficie/volumen (**Fig. 3.57**) de las funciones introducidas mediante las dos estrategias de halogenación, plasmas y compuestos interhalogenados, se aprecia que las muestras obtenidas mediante tratamientos con plasmas fríos (marcadores en forma de aspás) tienden a agruparse siempre por encima de la diagonal, lo que indica una ubicación muy superficial de los grupos funcionales fijados. En las muestras halogenadas haciendo uso de los interhalógenos en disolución (marcadores circulares) la mayoría se encuentra más cercana a la diagonal, lo cual apunta a una distribución mucho más uniforme de las funciones a lo largo de todo el volumen del material.





**Figura 3.57.** Comparación de las masas de heteroátomos (halógenos, oxígeno y, en algunos casos, también nitrógeno) determinadas mediante XPS (superficiales) y TGA (globales) de todas las muestras fluoradas, cloradas y bromadas, ya sea mediante tratamientos con plasmas o interhalógenos.

**V. Comparación de las dos estrategias exploradas para la halogenación de MW.**

Las consideraciones anteriores permiten realizar una comparación entre los procedimientos de halogenación de los nanotubos a través de plasmas y mediante tratamiento con interhalógenos, la cual se recoge en la **tabla 3.15**:

<b>Tabla 3.15. Halogenación mediante plasmas fríos VS halogenación mediante tratamientos en disolución con interhalógenos</b>		
Criterio	Estrategia	
	PLASMAS	INTERHALÓGENOS
1. Grado de ...	... fluoración	Alto
	... cloración	Medio
	... bromación	Medio
2. Selectividad de la funcionalización (ratio O/X)	Media	Alta
3. Tipo de funcionalización	Principalmente en defectos	En defectos y paredes gráficas
4. Distribución superficie/volumen de las funciones fijadas	Superficial	Bastante uniforme
5. Estabilidad térmica de las funciones fijadas	Media	Alta
6. Tiempo consumido	Bajo (minutos)	Alto (días)
7. Consumo de disolvente	Nulo	Alto: reacción y lavado de muestras

## VI. Breve resumen de los resultados en la halogenación de los nanotubos

Se han puesto a punto **dos metodologías diferentes**, plasmas fríos de microondas obtenidos a partir de precursores halogenados líquidos o gaseosos, y reacciones en disolución con compuestos interhalogenados, para la **eficiente halogenación** de nanotubos de carbono de pared múltiple con flúor, cloro y bromo.

Los máximos grados de halogenación alcanzados son los siguientes:

- **Fluoración: 22.3 %** de concentración atómica de flúor al aplicar un tratamiento con **plasmas en dos etapas: plasma de helio** seguido de **plasma de CF<sub>4</sub>**.
- **Cloración: 13.0 %** de concentración atómica mediante reacción de dos horas con **ICl<sub>3</sub> 0.1 M en tetracloruro de carbono**.
- **Bromación: 4.9 %** de concentración atómica mediante tratamiento con **plasma continuo de composición variable**.

La naturaleza eminentemente **covalente** de los enlaces carbono-halógeno ha quedado puesta de manifiesto mediante la deconvolución de los diferentes espectros XPS de alta resolución, así como por las altas temperaturas de desorción de las especies halógenas gasificadas en los experimentos de TPD.

Mientras que hay indicios de que la funcionalización con halógenos **modifica las propiedades electrónicas** de los nanotubos originales (modificación de las bandas de valencia hacia perfiles propios de comportamiento semiconductor), queda patente que su **estructura cristalina, textura y morfología primigenias** (evaluadas por XRD, espectroscopía Raman, adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica) son en gran medida **preservadas** por los tratamientos.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Vast, L.; Philippin, G.; Destree, A.; Moreau, N.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z. Chemical functionalization by a fluorinated trichlorosilane of multi-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 781-785.
- (2) Lachman, N.; Sui, X.; Bendikov, T.; Cohen, H.; Wagner, H. D. Electronic and mechanical degradation of oxidized CNTs. *Carbon* **2012**, *50*, 1734-1739.
- (3) Brena, B.; Luo, Y.; Nyberg, M.; Carniato, S.; Nilson, K.; Alfredsson, Y.; Ahlund, J.; Martensson, N.; Siegbahn, H.; Puglia, C. Equivalent core-hole time-dependent density functional theory calculations of carbon 1s shake-up states of phthalocyanine. *Physical Review B* **2004**, *70*.
- (4) Shiraishi, M.; Swaraj, S.; Takenobu, T.; Iwasa, Y.; Ata, M.; Unger, W. E. S. Spectroscopic characterization of single-walled carbon nanotubes carrier-doped by encapsulation of TCNQ. *Physical Review B* **2005**, *71*.
- (5) Hanelt, S.; Friedrich, J. F.; Orts-Gil, G.; Meyer-Plath, A. Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2012**, *50*, 1373-1385.
- (6) Estrade-Szwarcckopf, H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak. *Carbon* **2004**, *42*, 1713-1721.
- (7) Benoit, R.: LaSurface.com. ThermoFischer Scientific.
- (8) Wagner, C. D.: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database. 2010
- (9) Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: a reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie Minnesota 55344), 1979.
- (10) Li, Z. H.; Yu, Y.; Wang, D. X.; Xu, G. Z. XPS SHAKE-UP AND HMO CALCULATION ON SOME CONJUGATED RING CARBON-HYDROGEN COMPOUNDS. *Science in China Series B-Chemistry* **1989**, *32*, 907-917.
- (11) Doniach, S.; Sunjic, M. MANY-ELECTRON SINGULARITY IN X-RAY PHOTOEMISSION AND X-RAY LINE SPECTRA FROM METALS. *Journal of Physics Part C Solid State Physics* **1970**, *3*, 285-&.
- (12) Nozieres, P.; Dedomini.Ct. SINGULARITIES IN X-RAY ABSORPTION AND EMISSION OF METALS .3. ONE-BODY THEORY EXACT SOLUTION. *Physical Review* **1969**, *178*, 1097-&.
- (13) Hou, P.-X.; Liu, C.; Cheng, H.-M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, *46*, 2003-2025.

- (14) Gonzalez-Dominguez, J. M.; Gonzalez, M.; Anson-Casaos, A.; Diez-Pascual, A. M.; Gomez, M. A.; Martinez, M. T. Effect of Various Aminated Single-Walled Carbon Nanotubes on the Epoxy Cross-Linking Reactions. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7238-7248.
- (15) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* **2001**, *64*.
- (16) Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
- (17) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2010**, *368*, 5355-5377.
- (18) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters* **2010**, *10*, 751-758.
- (19) Tuinstra, F.; Koenig, J. L. RAMAN SPECTRUM OF GRAPHITE. *Journal of Chemical Physics* **1970**, *53*, 1126-&.
- (20) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.: *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*; Academic Press, 1999.
- (21) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.: *Adsorption, Surface Area, and Porosity*. Academic Press, 1991; pp 303.
- (22) Bianco, A.; Cheng, H.-M.; Enoki, T.; Gogotsi, Y.; Hurt, R. H.; Koratkar, N.; Kyotani, T.; Monthieux, M.; Park, C. R.; Tascon, J. M. D.; Zhang, J. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* **2013**, *65*, 1-6.
- (23) Nanotechnology related pictures.  
<http://www.nanochemistry.it/download/download.html>.
- (24) Graphene Composite Materials.  
<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3206> 2013).
- (25) Bulusheva, L. G.; Fedoseeva, Y. V.; Okotrub, A. V.; Flahaut, E.; Asanov, I. P.; Koroteev, V. O.; Yaya, A.; Ewels, C. P.; Chuvilin, A. L.; Felten, A.; Van Lier, G.; Vyalikh, D. V. Stability of Fluorinated Double-Walled Carbon Nanotubes Produced by Different Fluorination Techniques. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4197-4203.
- (26) Lockett, M. R.; Smith, L. M. Attaching Molecules to Chlorinated and Brominated Amorphous Carbon Substrates via Grignard Reactions. *Langmuir* **2009**, *25*, 3340-3343.
- (27) Khabashesku, V. N.; Billups, W. E.; Margrave, J. L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1087-1095.

(28) D'Angelo, D.: Plasma-surface interaction. In *Plasma technology for hyperfunctional surfaces. Food, biomedical and textile applications*; Rauscher, H., Perucca, M., Buyle, G., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

(29) Tressaud, A.; Moguet, F.; Flandrois, S.; Chambon, M.; Guimon, C.; Nanse, G.; Papirer, E.; Gupta, V.; Bahl, O. P. On the nature of C-F bonds in various fluorinated carbon materials: XPS and TEM investigations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, *57*, 745-751.

(30) Nanse, G.; Papirer, E.; Fioux, P.; Moguet, F.; Tressaud, A. Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study .1. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds. *Carbon* **1997**, *35*, 175-194.

(31) Shirasaki, T.; Moguet, F.; Lozano, L.; Tressaud, A.; Nanse, G.; Papirer, E. Fluorination of carbon blacks: an X-ray photoelectron spectroscopy study IV. Reactivity of different carbon blacks in CF<sub>4</sub> radiofrequency plasma. *Carbon* **1999**, *37*, 1891-1900.

(32) Tressaud, A.; Shirasaki, T.; Nanse, G.; Papirer, E. Fluorinated carbon blacks: influence of the morphology of the starting material on the fluorination mechanism. *Carbon* **2002**, *40*, 217-220.

(33) Felten, A.; Bittencourt, C.; Pireaux, J. J.; Van Lier, G.; Charlier, J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O-2, NH<sub>3</sub>, and CF<sub>4</sub> treatments. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*.

(34) Wang, Y. Q.; Sherwood, P. M. A. Studies of carbon nanotubes and fluorinated nanotubes by X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 5427-5436.

(35) Briggs, D.; G., J. T.: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; IM Publications, 2003.

(36) Grayfer, E. D.; Makotchenko, V. G.; Kibis, L. S.; Boronin, A. I.; Pazhetnov, E. M.; Zaikovskii, V. I.; Fedorov, V. E. Synthesis, Properties, and Dispersion of Few-Layer Graphene Fluoride. *Chemistry-an Asian Journal* **2013**, *8*, 2015-2022.

(37) Pelech, I.; Narkiewicz, U.; Moszynski, D.; Pelech, R. Simultaneous purification and functionalization of carbon nanotubes using chlorination. *Journal of Materials Research* **2012**, *27*, 2368-2374.

(38) Mayer, R. G.; Drago, R. S. INTERPRETATION OF ISOSBESTIC POINTS. *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 2010-2011.

(39) Pavia, D. L.; Lampman, G. L.; Kriz, G. G.: In *Introduction to Spectroscopy*; 3rd edition ed.; Brooks/Cole: Belmont, C., Ed., 2001.

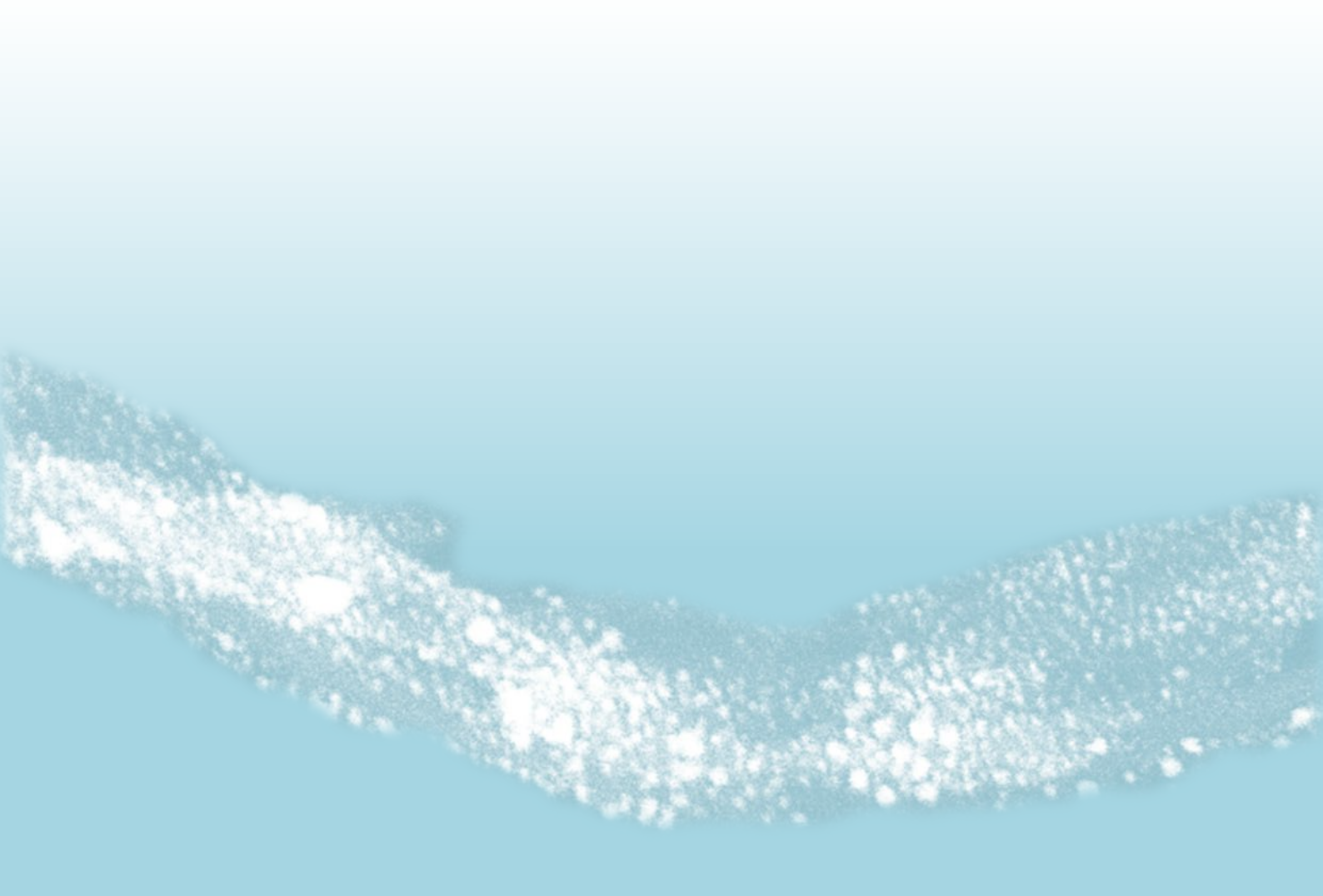
(40) Erbahar, D.; Berber, S. Chlorination of carbon nanotubes. *Physical Review B* **2012**, *85*.

- (41) Saha, S.; Dinadayalane, T. C.; Murray, J. S.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J. Surface Reactivity for Chlorination on Chlorinated (5,5) Armchair SWCNT: A Computational Approach. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 22399-22410.
- (42) Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Flahaut, E.; Asanov, I. P.; Gevko, P. N.; Koroteev, V. O.; Fedoseeva, Y. V.; Yaya, A.; Ewels, C. P. Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2708-2715.
- (43) Unger, E.; Graham, A.; Kreupl, F.; Liebau, M.; Hoenlein, W. Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification. *Current Applied Physics* **2002**, *2*, 107-111.
- (44) Bittencourt, C.; Navio, C.; Nicolay, A.; Ruelle, B.; Godfroid, T.; Snyders, R.; Colomer, J. F.; Lagos, M. J.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Suarez-Martinez, I.; Ewels, C. P. Atomic Oxygen Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 20412-20418.
- (45) Kundu, S.; Wang, Y.; Xia, W.; Muhler, M. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 16869-16878.
- (46) Papirer, E.; Lacroix, R.; Donnet, J. B.; Nanse, G.; Fioux, P. XPS STUDY OF THE HALOGENATION OF CARBON-BLACK .2. CHLORINATION. *Carbon* **1995**, *33*, 63-72.
- (47) Morant, C.; Andrey, J.; Prieto, P.; Mendiola, D.; Sanz, J. M.; Elizalde, E. XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2006**, *203*, 1069-1075.
- (48) Watts, J. F.: The Electron Spectrum: Qualitative and Quantitative Interpretation. In *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; 1 ed.; Sons, J. W. a., Ed., 2003.
- (49) Friedrich, J. F.; Wettmarshausen, S.; Hanelt, S.; Mach, R.; Mix, R.; Zeynalov, E. B.; Meyer-Plath, A. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon* **2010**, *48*, 3884-3894.
- (50) Hanelt, S.; Friedrich, J. F.; Meyer-Plath, A. UV Spectrometric Indirect Analysis of Brominated MWCNTs with UV Active Thiols and an Alkene-Reaction Kinetics, Quantification and Differentiation of Adsorbed Bromine and Oxygen. *Materials* **2013**, *6*, 3035-3063.
- (51) Janas, D.; Boncel, S.; Koziol, K. K. K. Electrothermal halogenation of carbon nanotube films. *Carbon* **2014**, *73*, 259-266.
- (52) Qian, Z.; Ma, J.; Zhou, J.; Lin, P.; Chen, C.; Chen, J.; Feng, H. Facile synthesis of halogenated multi-walled carbon nanotubes and their unusual photoluminescence. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 22113-22119.
- (53) Fanchini, G.; Unalan, H. E.; Chhowalla, M. Modification of transparent and conducting single wall carbon nanotube thin films via bromine functionalization. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*.

- (54) Mazov, I.; Krasnikov, D.; Stadnichenko, A.; Kuznetsov, V.; Romanenko, A.; Anikeeva, O.; Tkachev, E. Direct vapor-phase bromination of multiwall carbon nanotubes[Online early access]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/9540842012>.
- (55) Oliveira, L.; Lu, F.; Andrews, L.; Takacs, G. A.; Mehan, M.; Debies, T. UV photo-chlorination and -bromination of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Research* **2014**, *29*, 239-246.
- (56) Colomer, J. F.; Marega, R.; Traboulsi, H.; Meneghetti, M.; Van Tendeloo, G.; Bonifazi, D. Microwave-Assisted Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 4747-4749.
- (57) Diacon, A.; Rusen, E.; Marculescu, B.; Andronescu, C.; Cotrut, C.; Zaharia, C.; Mocanu, A.; Cincu, C. Superficial Grafting of Water-Soluble Polymers on Brominated MWCNT by ATRP Technique. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2011**, *16*, 1-8.
- (58) Jhi, S. H.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Electronic properties of bromine-doped carbon nanotubes. *Solid State Communications* **2002**, *123*, 495-499.
- (59) Park, N.; Miyamoto, Y.; Lee, K.; Choi, W. I.; Ihm, J.; Yu, J. J.; Han, S. W. Band gap sensitivity of bromine adsorption at carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2005**, *403*, 135-139.
- (60) Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Bandow, S.; Thess, A.; Smalley, R. E. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature* **1997**, *388*, 257-259.
- (61) Krivenko, A. G.; Komarova, N. S.; Ryabenko, A. G.; Sul'yanov, S. N. Debundling of carbon single-walled nanotubes at oxidation of bromine ions. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*, 1049-1051.

**FIJACIÓN DE POLIETILENIMINAS  
HIPERRAMIFICADAS SOBRE  
NANOTUBOS DE CARBONO**

**Etapas 2**







## RESUMEN DE CONTENIDO

En primer lugar, se describen los polímeros (poliaminas o polietileniminas hiperramificadas, HBPEIs) que se van a fijar covalentemente sobre los nanotubos de carbono para la obtención de los materiales híbridos CNT/polímero. Seguidamente se incluyen los resultados obtenidos en la fijación de las poliaminas sobre los nanotubos, tanto halogenados como sin funcionalización previa, correspondiendo dichos experimentos a la Etapa 2 del proyecto global (véanse los apartados 2.2.2.1 y 4 del capítulo 1 y el apartado 1.2 del capítulo 2). Para terminar se discute el papel como catalizador de yoduro de cobre (I),  $CuI$ , empleado en la fijación directa sobre MW y se propone un mecanismo de reacción para dicho proceso.

### 1. CARACTERIZACIÓN DE LAS AMINAS POLIMÉRICAS

#### 1.1. Polietilenimina hiperramificada de peso molar intermedio ( $M_n$ promedio de 1800 g/mol)

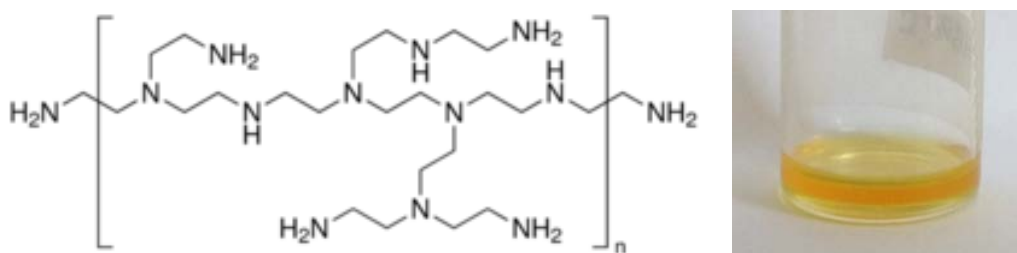
Aunque en el estudio de la funcionalización de los nanotubos con polímeros aminados han sido empleadas, de manera puntual, poliaminas hiperramificadas de diferente masa molar (véase al apartado 1.2.2 del capítulo 2) el polímero en el que se ha centrado la mayoría del estudio es una polietilenimina hiperramificada con una masa molar promedio en número,  $M_n$ , de 1800 g/mol. En esta memoria dicha poliamina se ha denominado como  $HBPEI_{1800}$ . [Nota: La masa molecular promedio en número,  $M_n$ , se define como el promedio aritmético de dividir la masa total del espécimen sobre el número de moléculas que lo componen, por lo que nos ofrece una idea del valor central de la distribución de masa molar.]

$HBPEI_{1800}$  puede describirse como un polímero estadístico hiperramificado, por lo que sus macromoléculas consisten en estructuras dendríticas irregulares que conforman un material que presenta cierta dispersión en los tamaños de las moléculas y, por lo tanto, de las masas moleculares. Por esta razón, los datos referidos a este material como estequiometría, masas molares, proporción de grupos amino, etc., siempre están promediados. Es un producto comercial de la casa Sigma-Aldrich.

##### 1.1.1. Especificaciones del fabricante

- Disolución de Poli(etilenimina) hiperramificada, HBPEI.
- Concentración: 50 % (en peso) en  $H_2O$ . 48.0 – 52.0 % en peso (ensayo de residuo seco).

- Masa molar media en número,  $M_n$ :  $\approx 1800$  g/mol (cromatografía en fase gas, GPC).
- Masa molar media en peso,  $M_w$ :  $\approx 2000$  g/mol (HPLC con detector de dispersión de luz, LSD).
- Apariencia: líquido levemente amarillo (**Fig. 4.1 derecha**).
- Densidad: 1.08 g/mL a 25 °C.
- Viscosidad: 80 – 130 s (DIN en ISO 2431).
- Espectro de FTIR: conforme a la estructura.
- Estructura (**Fig. 4.1 izquierda**):



**Figura 4.1.** Estructura del polímero comercial PEI de Sigma-Aldrich™ (izquierda) y apariencia del mismo (derecha) (Muestra HBPEI<sub>1800</sub>).

### 1.1.2. Caracterización de HBPEI<sub>1800</sub>

El material comercial se encuentra disuelto en agua en una proporción 1:1 en peso, por lo que se ha llevado a cabo un tratamiento previo en forma de destilación azeotrópica con tolueno para la obtención de la muestra HBPEI<sub>1800</sub> pura. La pureza del material ya destilado, comprobada mediante resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H (<sup>1</sup>H-NMR), es 95.2 % en polietilenimina hiperramificada, siendo los demás componentes restos de agua y tolueno con una abundancia del 2.8 y del 2.0 %, respectivamente.

La unidad básica, monómero, en cuya repetición se basa la estructura polimérica ramificada de HBPEI<sub>1800</sub> es el grupo etilenamino [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-] con una masa de 43.06 g/mol. El grado de ramificación, DB, de este tipo de materiales suele estar comprendido entre el 60 y el 80 %, siendo menor conforme aumenta la masa molecular media de la poliamina.<sup>1</sup> En su estructura aparecen tres clases de grupos amino: primarios o terminales (-NH<sub>2</sub>), secundarios o lineales (-NH-) y terciarios o dendríticos (-N<). En estudios anteriores,<sup>2-4</sup> se ha caracterizado la HBPEI<sub>1800</sub> haciendo uso de espectros de <sup>13</sup>C-NMR cuantitativos<sup>5</sup> (**Tabla 4.1**). Para la caracterización de un polímero estadístico ramificado se requiere la estimación de los siguientes parámetros:

- Distribución del peso molecular, MWD. Es el cociente entre la masa molar promedio en peso,  $M_w$ , y la masa molar promedio en número,  $M_n$ . Indica el grado

de homogeneidad en el tamaño de las moléculas de polímero. Un valor próximo a uno corresponde al caso en el que la mayoría de las moléculas presentan tamaños cercanos al valor central,  $M_n$ .

- Grado de polimerización, DP. Se calcula dividiendo la masa molar promedio en número,  $M_n$ , y la masa molecular del monómero. En el caso de HBPEI<sub>1800</sub>, al contener cada monómero, grupo etilenamino, un único grupo amino, se corresponde con el promedio total de grupos amino por molécula de poliamina.
- Los diferentes grupos amino presentes en la estructura del polímero, primarios o terminales, secundarios o lineales, y terciarios o dendríticos, se etiquetan con las letras T, L y D, respectivamente.
- Grado de ramificación, DB, estimado mediante la ecuación de Fréchet:<sup>6</sup>  

$$DB = (D + T) / (D + L + T).$$

Tabla 4.1. Caracterización de HBPEI <sub>1800</sub> ( <sup>13</sup> C-NMR)					
MWD	DP	T	L	D	DB (%)
1.1	42	16 / 42	15 / 42	11 / 42	62

Los espectros XPS de alta resolución de las polietileniminas (Fig. 4.2) que se encuentran en la bibliografía<sup>7</sup> muestran la alta simetría de los espectros C 1s y N 1s, rota únicamente por pequeñas componentes a menor energía de ligadura (BE) producidas por el efecto de las cargas generadas durante el análisis de XPS.<sup>8,9</sup> La igualdad entre los entornos químicos de los átomos de nitrógeno de los diferentes grupos aminos (T, L y D) hace imposible distinguir la señal producida por cada tipo mediante XPS:

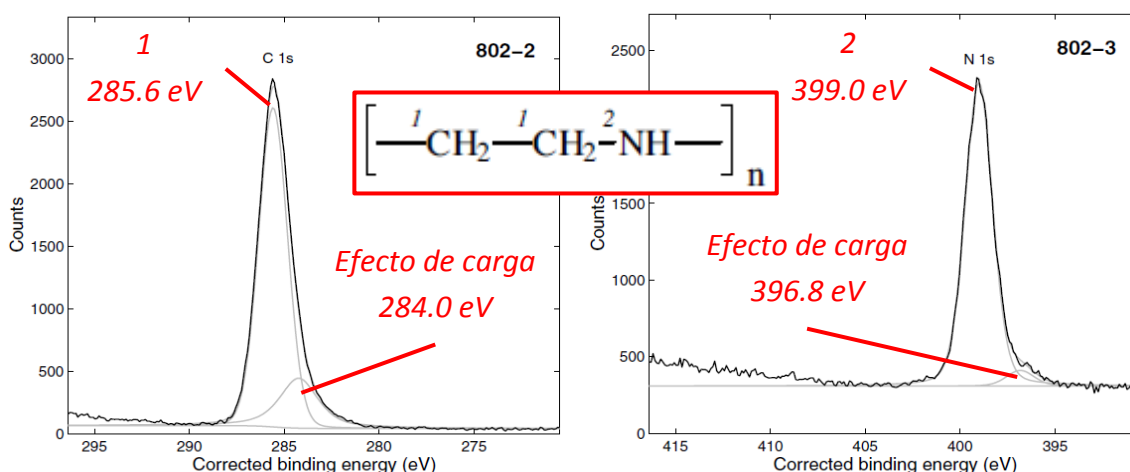


Figura 4.2. Deconvolución de los espectros C 1s (izquierda) y N 1s (derecha) de HBPEI<sub>1800</sub>.<sup>7</sup>

La estabilidad térmica de HBPEI<sub>1800</sub> se ha evaluado mediante TGA y TPD. La curva termogravimétrica registrada en atmósfera de nitrógeno hasta 950 °C (Fig. 4.3)

muestra que la descomposición de la amina comienza ya a temperaturas en torno a 225 °C, y alcanza la mayor velocidad de descomposición a 387 °C (caída pronunciada).

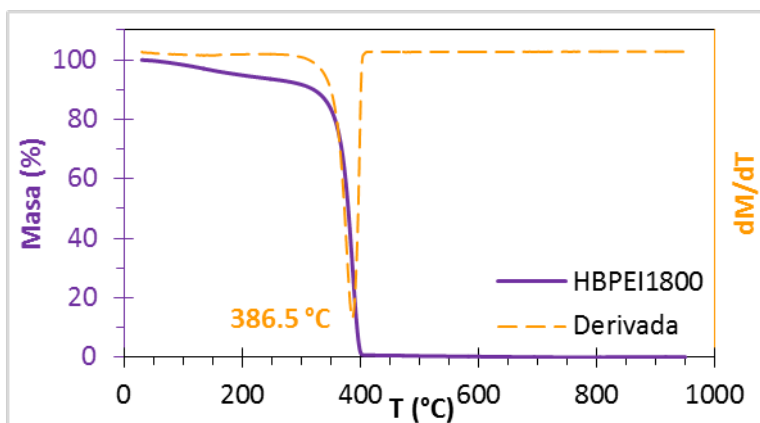


Figura 4.3. Diagrama de TGA con derivada (Muestra HBPEI<sub>1800</sub>).

Por desorción térmica programada, TPD, combinada con espectrometría de masas (Fig. 4.4) se detectan multitud de especies con diferentes relaciones masa/carga,  $m/z$ , debido a la complejidad de los procesos de descomposición y fragmentación derivada de la complejidad propia de la estructura de las macromoléculas ramificadas de

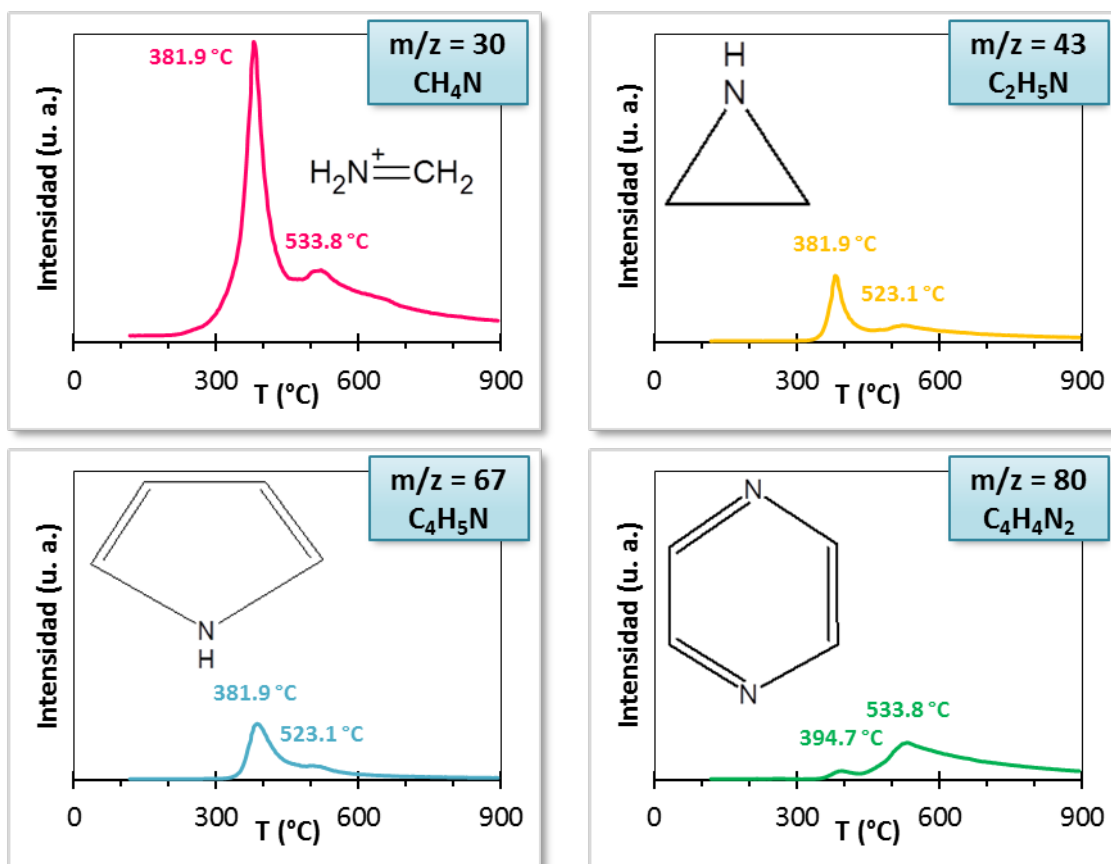
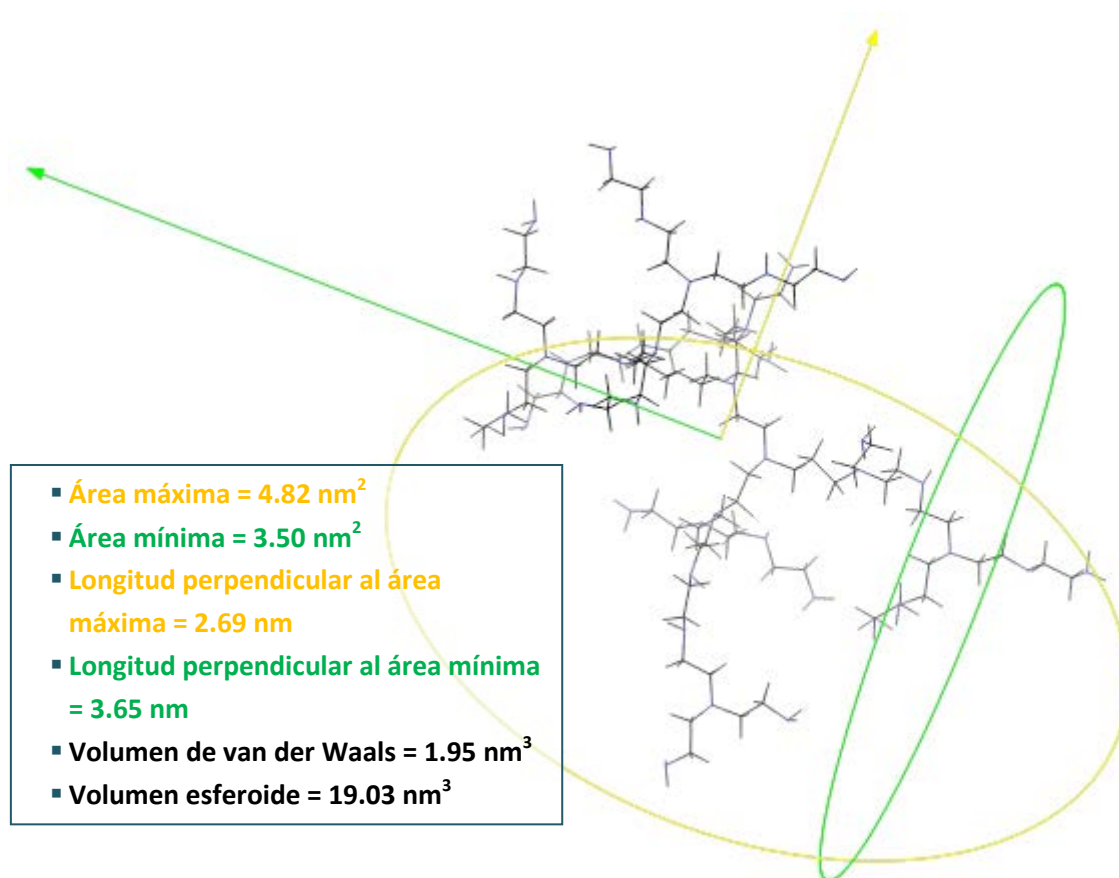


Figura 4.4. Ejemplos de perfiles de desorción de fragmentos con diferente relación  $m/z$  e identificación de dichos fragmentos (Muestra HBPEI<sub>1800</sub>)

HBPEI<sub>1800</sub>. La asignación de las principales masas detectadas ( $m/z = 30, 43, 67$  y  $80$ ) se ha basado en los espectros de masas de compuestos aminados análogos a las polietileniminas pero de menor tamaño, tales como la etilendiamina (EDA) y la dietilentriamina (DIEN).<sup>10</sup> Se observa que el fragmento más abundante es el que posee una relación  $m/z$  de 30 ( $\text{CH}_4\text{N}$ ) mientras que también se detectan fragmentos de mayor tamaño como por ejemplo el de masa 43 correspondiente al monómero etilenimina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ). Independientemente de la estructura y masa de los fragmentos, se aprecia que la mayoría alcanza su máximo de desorción a temperaturas cercanas a los  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , coincidiendo con la drástica caída del peso en la curva de TGA (véase la figura 4.3).

Por último, se ha realizado una sencilla modelización de la estructura molecular promedio de HBPEI<sub>1800</sub> en una conformación de mínima energía obtenida por simulación molecular con campo de fuerza DREIDING<sup>11</sup> que da una idea aproximada de las dimensiones y del volumen de estas macromoléculas (**Fig. 4.5**):



**Figura 4.5.** Modelización de la estructura hiperramificada promedio de una macromolécula de poliamina con  $M_n = 1800\text{ g/mol}$  y descriptores geométricos (Muestra HBPEI<sub>1800</sub>).

### 1.2. Polietileniminas hiperramificadas de alto y bajo peso molar promedio

Al igual que en el caso de la polietilenimina de peso molecular medio, HBPEI<sub>1800</sub>, también se han caracterizado por <sup>13</sup>C-NMR los otros polímeros utilizados (Tabla 4.2)<sup>2</sup>:

**Tabla 4.2. Caracterización de las HBPEIs de bajo y alto peso molecular (<sup>13</sup>C-NMR)**

Nombre	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	MWD	DB (%)	DP <sup>(a)</sup>	T (-NH <sub>2</sub> )	L (-NH-)	D (-N<)
HBPEI <sub>600</sub>	600	800	1.3	65	14	6	5	3
HBPEI <sub>10000</sub>	10000	25000	2.5	60	233	79	94	59

(a) Al igual que en el caso de HBPEI<sub>1800</sub>, corresponde al número medio de grupos amino por molécula.

## 2. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO CLORADOS CON POLIETILENIMINA HIPERRAMIFICADA

De entre las múltiples muestras de CNTs halogenados obtenidas en la Etapa 1 del proyecto (véase el capítulo 3: Halogenación de los nanotubos de carbono) se ha seleccionado un material clorado, producido mediante tratamiento con interhalógeno, para llevar a cabo sobre el mismo una funcionalización secundaria con HBPEI<sub>1800</sub>. La muestra seleccionada, MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-24 h, se ha funcionalizado con cloro por dispersión de MW en una disolución de tricloruro de yodo (ICl<sub>3</sub>) en tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) con un tiempo de reacción de 24 horas. Se trata de una muestra con un alto grado de cloración: 11.9 % de concentración atómica de cloro medido mediante XPS (véanse los apartados 3.1.2.2 y 3.2 del capítulo 3). Por comodidad, esta muestra de nanotubos clorados se nombra en este capítulo como **MW-Cl**. Cabe recordar que las condiciones fijadas para la mayoría de los experimentos de fijación de poliaminas realizados son: en primer lugar, reacción en tolueno a reflujo (T = 111 °C) de una mezcla 1:1 en peso de nanotubos y HBPEI<sub>1800</sub> durante 24 horas, seguida de filtrado, ciclos cortos de baños de ultrasonidos en metanol, lavado en soxhlet con metanol (24 h) y secado al vacío y a 80 °C durante 24 horas (véase el apartado 1.2 del capítulo 2). A partir de aquí, estas condiciones experimentales se denominan **condiciones de reacción estándar**.

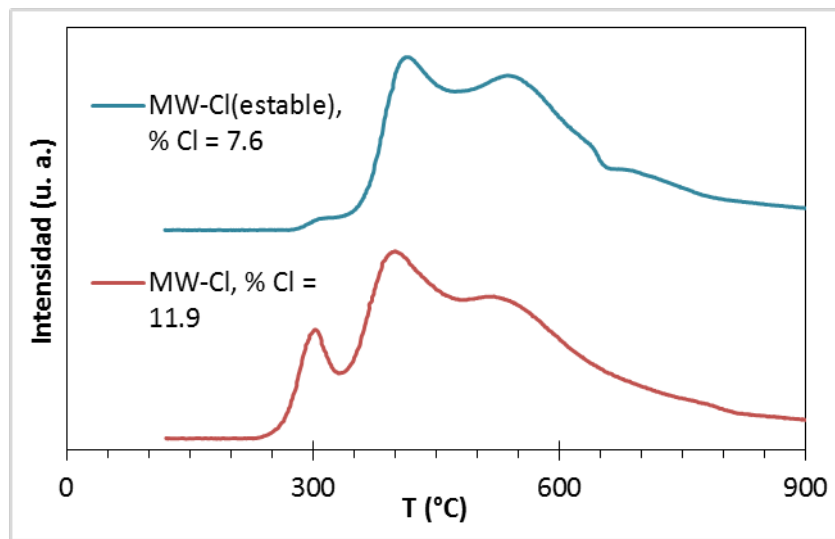
### 2.1. Efecto de las condiciones de reacción estándar sobre el contenido en cloro de MW-Cl

Con el objeto de dilucidar qué fracción de los átomos de cloro es susceptible de ser eliminada bajo las condiciones de reacción de sustitución sin la intervención directa del reactivo nucleófilo, HBPEI<sub>1800</sub>, se ha realizado un blanco sometiendo a la muestra MW-Cl a las condiciones de reacción estándar, pero sin añadir la poliamina. Dicho blanco se ha denominado como **MW-Cl(estable)**, puesto que el cloro que queda en esta muestra de referencia resiste a las condiciones de reacción.

La cuantificación mediante XPS refleja que el contenido en cloro de la muestra MW-Cl, 11.9 %, disminuye hasta el 7.6 % al ser sometida a las condiciones de reacción antes descritas, esto es, en la muestra de referencia MW-Cl(estable). Por tanto, se deduce que aproximadamente uno de cada tres átomos de cloro se encuentra unido a la superficie de los nanotubos mediante enlaces covalentes que no son estables frente a algunas (o el conjunto) de las etapas del método estándar seguido para la fijación de los HBPEIs. Esta pérdida de los grupos clorados menos estables se ve reflejada en el perfil TPD de desorción del cloro (m/z = 36, HCl) de los nanotubos clorados antes, MW-Cl, y después de someterse a las condiciones de reacción, MW-Cl(estable) (**Fig. 4.6**),



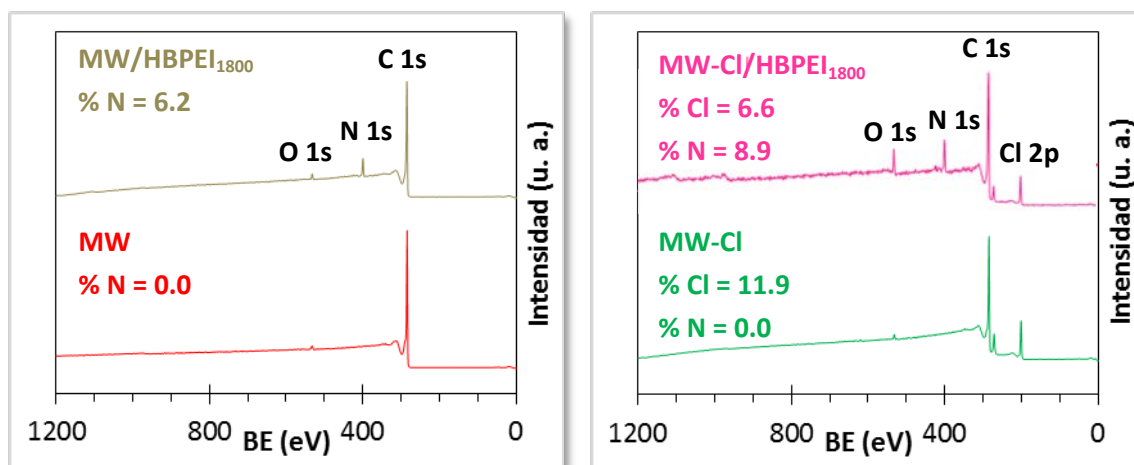
produciéndose la desaparición del cloro que se gasifica por debajo de los 350 °C aproximadamente.



**Figura 4.6.** Perfiles de desorción de HCl de la muestra blanco MW-Cl<sub>(estable)</sub> y de MW-Cl<sub>3</sub>(TC)-24 h.

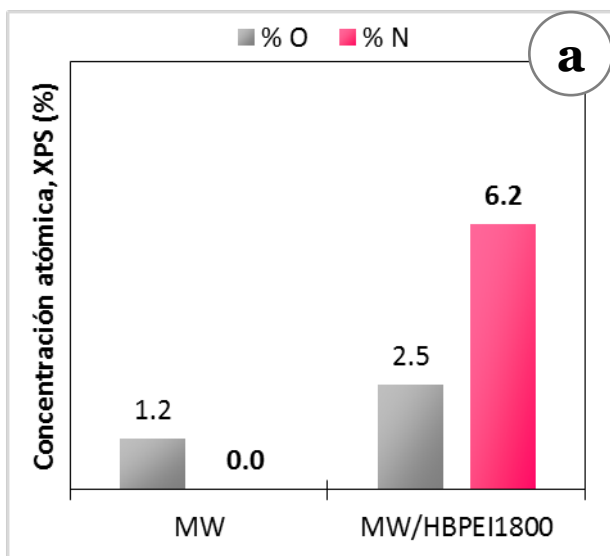
### 2.2. Fijación de HBPEI<sub>1800</sub> sobre MW-Cl. Caracterización del híbrido MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>

Se ha llevado a cabo la reacción de fijación de HBPEI<sub>1800</sub> en tolueno a reflujo durante 24 horas empleando MW-Cl como soporte carbonoso y, con objeto de evidenciar el efecto de la cloración sobre el rendimiento de la funcionalización con polietilenimina, también se ha llevado a cabo la fijación sobre los nanotubos sin funcionalizar (muestra MW) utilizando las mismas condiciones de reacción. En la **figura 4.7** se recogen los espectros generales de XPS, observándose en los de las muestras tratadas con HBPEI<sub>1800</sub> la presencia de un pico a 400 eV asignable a los electrones 1s de los átomos de nitrógeno. En la **figura 4.8** se ha recogido la composición atómica superficial de las

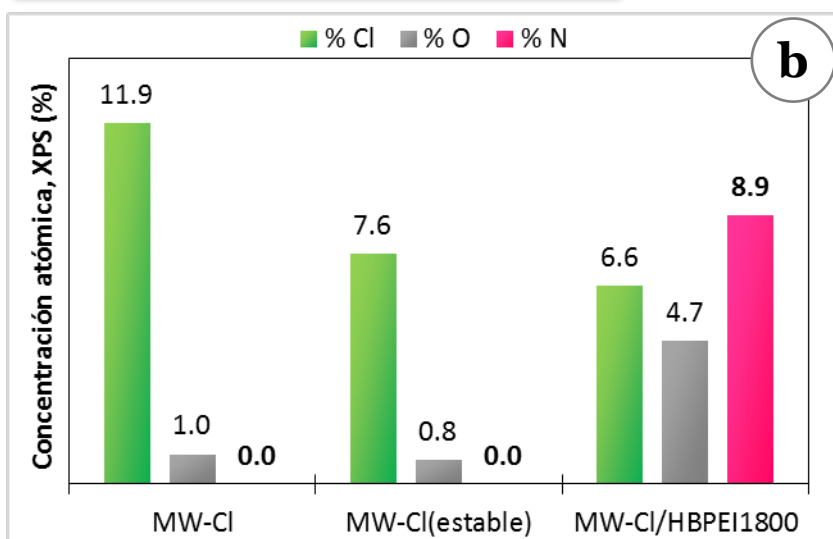


**Figura 4.7.** Espectros generales de XPS de las muestras MW y MW/HBPEI<sub>1800</sub> (izquierda) y de MW-Cl y MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub> (derecha).

muestras, obtenida de las áreas relativas de los picos correspondientes a los distintos elementos en los espectros generales de XPS (Fig. 4.7):



**Figura 4.8.** Composición química superficial (XPS) de (a) MW y MW/HBPEI<sub>1800</sub>, y de (b) MW-Cl, MW-Cl(estable) y del híbrido MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>.

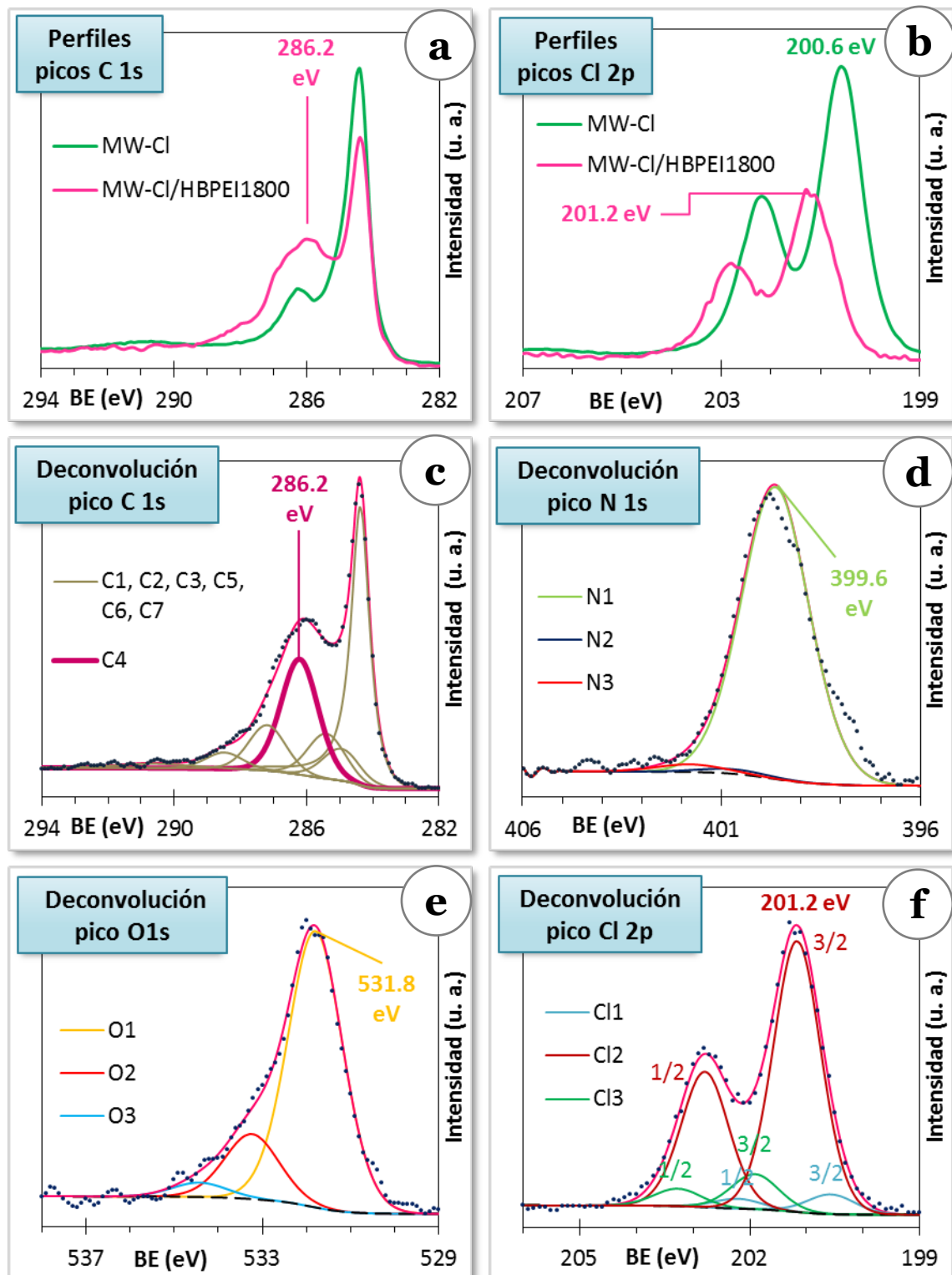


De los valores de concentración atómica se desprende:

- La cantidad de HBPEI<sub>1800</sub> fijada sobre MW es bastante alta, sobre todo, teniendo en cuenta que los nanotubos en la muestra original tienen un bajo nivel de funcionalización (únicamente presentan un 1.2 % de oxígeno).
- Aunque la reducción del contenido en cloro (desde el 11.9 hasta el 6.6 %) no puede atribuirse de manera unívoca al ataque nucleofílico de HBPEI<sub>1800</sub>, ya que se ha comprobado el carácter lábil de una porción de los enlaces Cl-C (véase el apartado 2.1), el significativo aumento de la concentración de nitrógeno, desde el 6.2 hasta el 8.9 %, deja claro que la cloración favorece la introducción de la poliamina.

- Además de producirse la fijación de HBPEI<sub>1800</sub>, también se da una oxidación importante del material, pasándose de un contenido en oxígeno del 1.0 % en MW-Cl a uno del 4.7 % en el híbrido MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>.

Para identificar las especies creadas en el proceso de funcionalización, se han obtenido los espectros XPS de alta resolución de C 1s, N 1s, O 1s y Cl 1s de la muestra MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub> (Fig. 4.9). En lo que respecta al C 1s (Fig. 4.9 a y c) su principal componente es un pico asimétrico que, como ya se ha indicado, se atribuye a átomos de carbono sp<sup>2</sup> en un estructura gráfica, componente C1. La forma de este pico queda bien descrita por una función asimétrica de tipo Doniach-Sunjic. Asimismo, la componente con un máximo en torno a 285 eV se atribuye a carbonos sp<sup>3</sup> asociados a defectos en la estructura gráfica, C2, pero lo más significativo de estos espectros es la aparición de una región en torno a 286 eV, cuya intensidad y complejidad aumenta en la muestra funcionalizada con la HBPEI<sub>1800</sub> a la vez que disminuye la intensidad del pico correspondiente a carbono sp<sup>2</sup>. Un análisis detallado de esta región es muy difícil de realizar puesto que en la misma solapan contribuciones de los electrones 1s fotoemitidos por los átomos de carbono de grupos clorados, oxigenados y también los emitidos por los átomos de carbono de la amina, C4. En el análisis del espectro de N 1s (Fig. 4.9 d), se aprecia que su máximo se sitúa a 399.6 eV, siendo esta señal asignable a la presencia de los grupo amino de tipo T, L y D,<sup>12,13</sup> es decir, primarios o terminales T (-NH<sub>2</sub>), secundarios o lineales L (-NH-) y terciarios o dendríticos D (>N-), componente N1, de la polietilenimina fijada. Si se comparan la posición del máximo de la región de alta intensidad en el espectro C 1s (286.2 eV) y en el del N 1s (399.6 eV), con las referencias obtenidas de bibliografía (véase la figura 4.2) para los grupos -C(H<sub>2</sub>)N y amino en la HBPEI<sub>1800</sub> pura (285.6 y 399.0 eV, respectivamente), se aprecia en ambos espectros un desplazamiento de 0.6 eV hacia BE mayores. Esto puede sugerir un desplazamiento parcial de carga electrónica desde la polietilenimina hacia los nanotubos cuando ésta se fija covalentemente sobre los mismos. Por otro lado, la oxidación de los nanotubos clorados como efecto colateral de la reacción con poliamina se pone de manifiesto, no sólo por el aumento del contenido en oxígeno (figura 4.8 b), sino también por el desplazamiento del espectro Cl 2p a energías de ligadura mayores. En relación al aumento del contenido en oxígeno, hay que hacer mención que éste se encuentra fundamentalmente como grupos C=O, ya que el máximo de la componente principal O 1s de dicho espectro en el híbrido aparece a 531.8 eV<sup>12-15</sup>. Respecto al desplazamiento del espectro Cl 2p, éste se debe a la aparición de una nueva componente a 201.2 eV, Cl2, que puede asignarse a entornos de tipo O=C-C(Cl)=C(Cl)-C=O<sup>16</sup>, esto es, cloro enlazado covalentemente a carbono con grupos carbonilos adyacentes (Fig. 4.9 f).

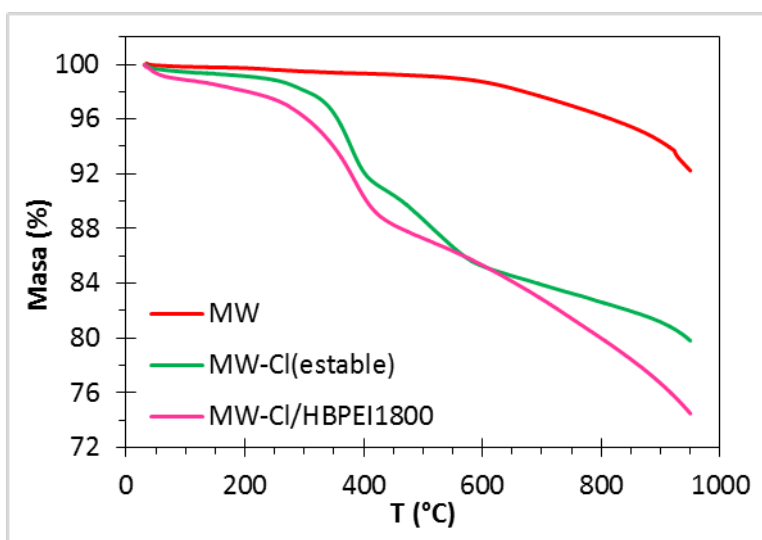


**Figura 4.9.** Comparación de los espectros XPS de alta resolución de (a) C 1s y (b) Cl 2p de las muestras MW-Cl y MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>. Deconvolución de los espectros (c) C 1s, (d) N 1s, (e) O 1s y (f) Cl 2p del híbrido MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>.

El análisis elemental del híbrido MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub> arroja los siguientes porcentajes en masa: 7.7 % de nitrógeno, 64.7 % de carbono, 2.2 % de hidrógeno y el restante 25.4 % debe corresponder al contenido en oxígeno y cloro presentes en la muestra. A partir

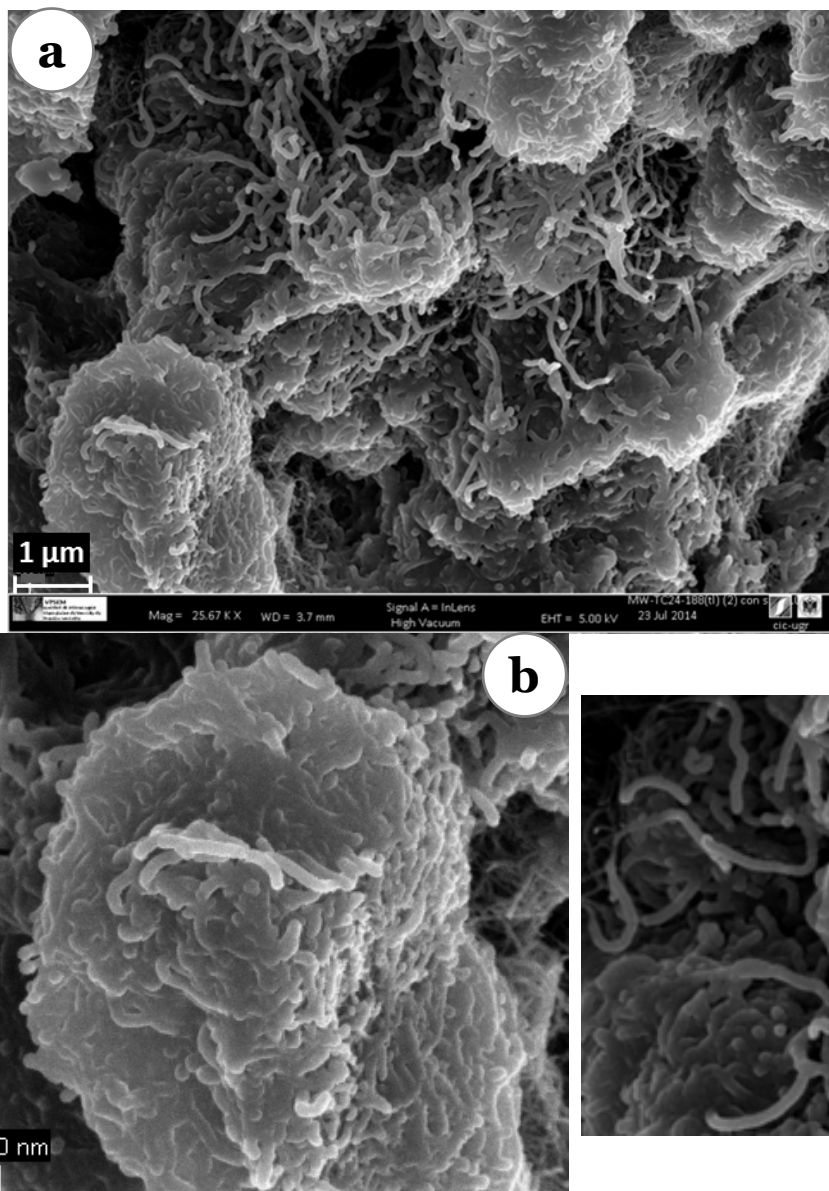
de la proporción de nitrógeno, y teniendo en cuenta que la masa molar promedio en número para HBPEI<sub>1800</sub> es de 1800 g/mol, la proporción másica de polímero en MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub> sería de aproximadamente el 23.6 %. Así, MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub> tiene una proporción polímero/nanotubo en peso de 23.6/76.4 %.

La funcionalización de los materiales MW-Cl(estable) y MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub> queda asimismo avalada por las curvas de TGA. El análisis termogravimétrico refleja el aumento de la pérdida de masa como consecuencia de la funcionalización del material original, MW, primeramente con cloro y seguidamente con polietilenimina, MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub> (Fig. 4.10). Nótese que la curva del intermedio clorado incluida en la gráfica pertenece a la muestra MW-Cl(estable) (véase el apartado 2.1). De este modo, al tener contenidos en porcentajes atómicos en Cl en ambas muestra similares, 7.6 y 6.6 %, MW-Cl(estable) y MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>, respectivamente, la diferencia en sus respectivas curvas de TGA vendría dada principalmente por la funcionalización de los nanotubos clorados con la polietilenimina.



**Figura 4.10.** Diagramas de TGA y porcentajes atómicos de Cl y N (XPS) para las muestras MW, MW-Cl(estable) y MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>.

Por último, se ha estudiado la morfología del híbrido MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub> mediante SEM de alta resolución (Fig. 4.11). El aspecto que muestra el material híbrido no es homogéneo, observándose zonas en las que los nanotubos se encuentran apelmazados en bloques compactos (Fig. 4.11 b) y zonas en las que se aprecian nanotubos “libres” o no compactados. Los bloques compactos donde los nanotubos de carbono quedan en estrecho contacto unos con otros probablemente correspondan a zonas de los nanotubos con un alto recubrimiento de moléculas de HBPEI<sub>1800</sub>.



**Figura 4.11.** (a) Microfotografía general HRSEM del híbrido MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>, (b) detalle de una zona compacta y (c) detalle de una zona de baja compactación.

### 2.3. Ensayos con yoduro de cobre (I)

Se ha demostrado que la combinación del yoduro de cobre (I), CuI, con ligandos 1,2 y 1,3-diamino constituye un sistema catalítico extremadamente eficiente y general para la formación de enlaces C-N, por lo que es ampliamente usado en síntesis orgánica<sup>17</sup> y, más concretamente, en reacciones de aminación de haluros de arilo.<sup>18-25</sup> Por esta razón y con objeto de mejorar el proceso de fijación de HBPEI por los nanotubos clorados se abordó el estudio de su influencia sobre la fijación de HBPEI<sub>1800</sub> sobre MW-Cl. El yoduro de cobre, como la mayoría de los haluros metálicos binarios, es un polímero inorgánico que presenta una estructura cristalina tipo blenda de zinc por debajo de los 390 °C ( $\gamma$ -CuI) y cuya apariencia es de un polvo blanco microcristalino.

El catalizador de yoduro de cobre se ha añadido al medio de reacción (tolueno) junto a MW-Cl y HBPEI<sub>1800</sub> en diferentes cantidades. Se ha estudiado la influencia de la relación molar existente entre los átomos de cloro presentes en la muestra MW-Cl (% Cl = 11.9) y el yoduro de cobre añadido (véase el apartado 1.2.1 del capítulo 2) sobre el grado de funcionalización con poliamina. Así, manteniendo constantes el resto de parámetros experimentales, se han estudiado distintas relaciones molares Cl:CuI: 50:1, 20:1, 10:1, 5:1 y 1:1. La composición atómica superficial de los materiales así preparados se recoge en la **tabla 4.3**, junto con el porcentaje de nitrógeno en peso de las muestras obtenido mediante análisis elemental. A partir de este último y teniendo en cuenta que por cada átomo de nitrógeno (de HBPEI<sub>1800</sub>) presente en la muestra hay dos átomos de carbono y cinco de hidrógeno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-)<sub>n</sub> se ha obtenido el contenido másico en HBPEI<sub>1800</sub> de cada una de las muestras:

**Tabla 4.3. Composición química superficial y contenidos másicos en N y HBPEI<sub>1800</sub> de los híbridos obtenidos a partir MW-Cl con diferentes cantidades de CuI (XPS y EA)**

Muestra	Relación molar Cl:CuI	Concentración atómica, XPS (%)			Composición en masa, EA (%)	
		Cl	N	O	N	HBPEI <sub>1800</sub>
MW-Cl/HBPEI <sub>1800</sub>	Sin CuI	6.6	<b>8.9</b>	4.7	7.7	<b>23.6</b>
MW-Cl/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,50:1)	50:1	5.8	<b>9.9</b>	1.6	6.9	<b>21.2</b>
MW-Cl/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,20:1)	20:1	5.7	<b>8.8</b>	2.5	6.2	<b>19.0</b>
MW-Cl/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,10:1)	10:1	5.9	<b>9.6</b>	3.5	7.4	<b>22.7</b>
MW-Cl/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,5:1)	5:1	4.8	<b>8.8</b>	4.0	8.4	<b>25.8</b>
MW-Cl/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,1:1)	1:1	6.0	<b>7.3</b>	5.4	7.1	<b>21.8</b>

De los datos incluidos en esta tabla se deduce que:

- La adición de yoduro de cobre al medio de reacción no mejora el rendimiento de la fijación de las moléculas de HBPEI<sub>1800</sub> sobre los nanotubos clorados, MW-Cl, obteniéndose valores de contenido en HBPEI<sub>1800</sub> en todos los casos muy similares a los de la muestra obtenida sin adición de yoduro de cobre.
- No se observan variaciones significativas en el contenido en cloro de las muestras obtenidas en presencia de yoduro de cobre respecto al material híbrido preparado en ausencia del mismo.

De todo lo anterior, puede concluirse que el ataque nucleofílico por parte de las moléculas de HBPEI<sub>1800</sub> no se ve favorecido por la presencia de yoduro de cobre en el medio de reacción. Este hecho puede ser debido a que la funcionalización con cloro en la muestra MW-Cl modifica la aromaticidad y conjugación de las zonas grafénicas superficiales de los nanotubos de carbono, lo cual se ha puesto de manifiesto en el

capítulo anterior (véanse los apartados 3.1.2.1 y 3.2.1, así como las figuras 3.29 y 3.34 del capítulo 3). En cualquier caso, aunque el yoduro de cobre no influye en la cantidad de HBPEI<sub>1800</sub> que se fija sobre MW-Cl, la comparación de los espectros de alta resolución N 1s de los diferentes híbridos (Fig. 4.12 a) pone de manifiesto un desplazamiento de la posición de dicho espectro hacia mayores energías de ligadura a medida que se emplea más yoduro de cobre. Esto sugiere la modificación del entorno químico de cierto número de átomos de nitrógeno de las moléculas de polietilenimina ancladas sobre los nanotubos clorados, de modo que se produce un aumento de la proporción de dichos nitrógenos modificados conforme se utiliza más cantidad de yoduro de cobre en su preparación. A su vez, los perfiles de TPD muestran que el fragmento  $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$  ( $m/z = 30$ ) (Fig. 4.12 b) comienza a ser detectado a temperaturas más bajas en los híbridos preparados con las mayores proporciones de yoduro de cobre. Este desplazamiento podría ser asimismo indicativo de la modificación del entorno químico de los átomos de nitrógeno. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que este último desplazamiento observado en TPD puede ser producido por la presencia de restos de cobre en los híbridos (el porcentaje de cobre en la muestra MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,1:1) asciende hasta 0.8 %) los cuales catalizarían la descomposición térmica del polímero.

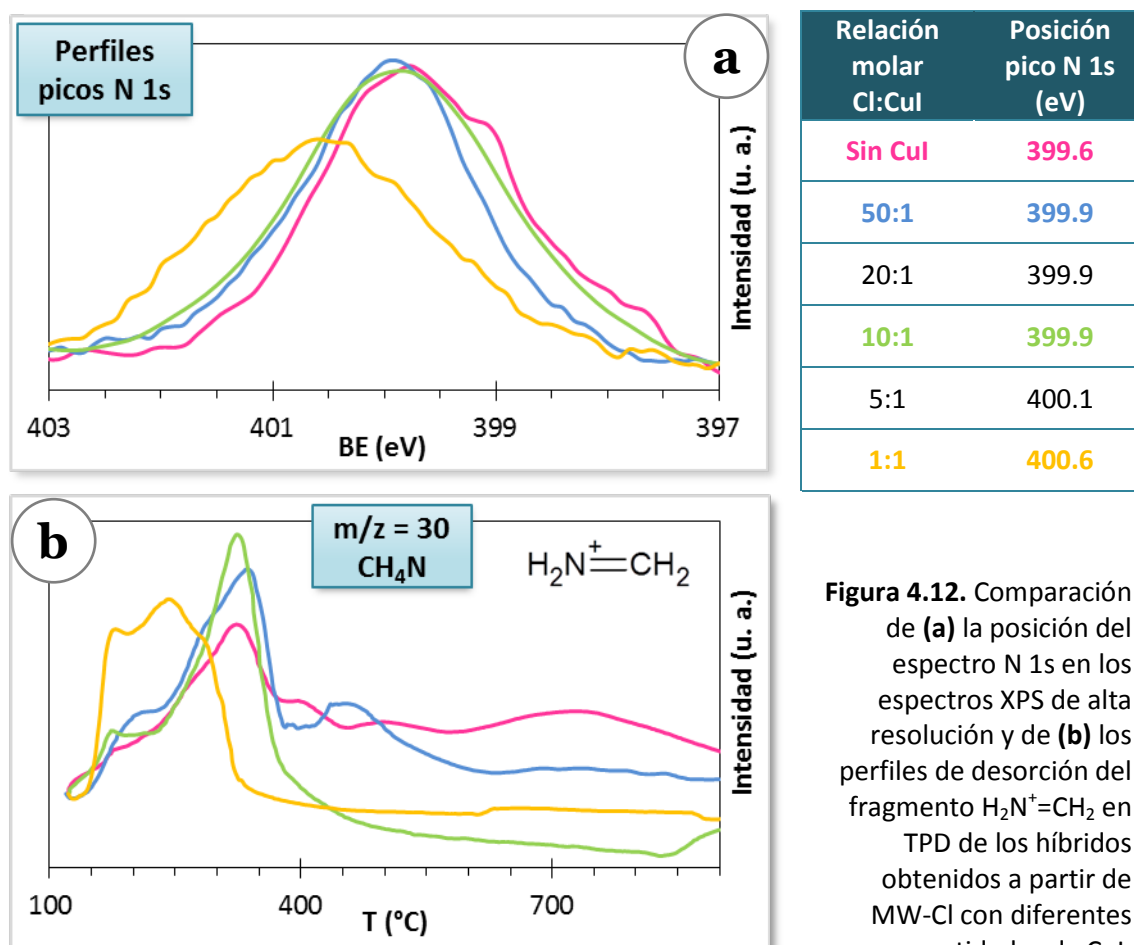


Figura 4.12. Comparación de (a) la posición del espectro N 1s en los espectros XPS de alta resolución y de (b) los perfiles de desorción del fragmento  $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$  en TPD de los híbridos obtenidos a partir de MW-Cl con diferentes cantidades de CuI.



### 3. FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA DE NANOTUBOS DE CARBONO CON POLIETILENIMINAS HIPERRAMIFICADAS

Uno de los objetivos de este trabajo ha consistido en alcanzar un elevado grado de funcionalización de los nanotubos con HBPEI dado que ello permitirá captar mediante coordinación una cantidad elevada de iones metálicos (Ni(II), Pd(II) y Pt(II), véase el apartado 4 del capítulo 1). Los datos anteriores han mostrado que se puede alcanzar una funcionalización elevada con la estrategia propuesta de fijar funciones cloradas que actúen como sitios reactivos de anclaje para la HBPEI, y, asimismo, que el yoduro de cobre no mejora el grado de funcionalización, por las razones que se han comentado con anterioridad. Con estos resultados como punto de partida, se decidió llevar a cabo la reacción directa de los nanotubos originales con HBPEI catalizada por yoduro de cobre para comprobar si era posible mejorar el rendimiento del proceso. Así se han realizado experimentos con diferentes concentraciones del catalizador, en diferentes disolventes, a distintas temperaturas de reacción y con poliaminas de diferente tamaño.

#### 3.1. Preparación de un material híbrido de tipo MW/HBPEI con elevado contenido en polímero. Influencia de los factores experimentales

##### 3.1.1. Estimación de la concentración óptima de yoduro de cobre (I)

Se ha llevado a cabo la reacción en presencia de yoduro de cobre empleando los nanotubos sin funcionalizar. Se han utilizado distintas relaciones másicas CuI/MW: 0.01, 0.04, 0.16, 0.35 y 0.75 mg de yoduro de cobre por mg de nanotubo. Los resultados de composición atómica superficial registrados mediante XPS (Tabla 4.4) revelan una situación completamente distinta a la vista anteriormente con el material clorado, MW-Cl. Así, se observa que la adición del catalizador de yoduro de cobre sí favorece de manera clara la fijación de HBPEI<sub>1800</sub> sobre MW.

**Tabla 4.4. Composición química superficial de los híbridos obtenidos a partir MW con diferentes cantidades de CuI (XPS)**

Muestra	Relación másica CuI/MW	Concentración atómica, XPS (%)			
		N	O	Cu	I
MW/HBPEI <sub>1800</sub>	0 (sin CuI)	6.2	2.5	0.0	0.0
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.01)	0.01	5.6	1.8	0.0	0.0
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04)	0.04	7.7	1.0	0.0	0.0
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)	0.16	10.6	3.3	0.1	0.2
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.35)	0.35	10.4	2.9	0.2	0.3
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.75)	0.75	10.2	3.4	0.2	0.6

Los valores recogidos en la tabla anterior muestran que:

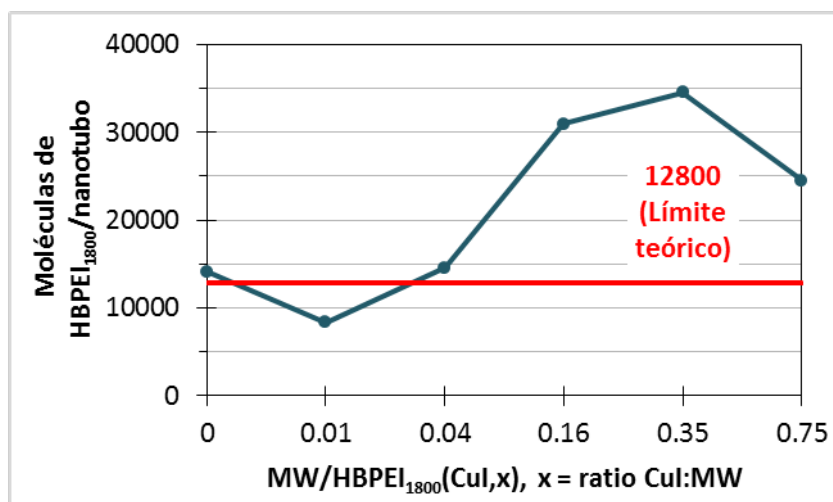
- Existe una influencia clara de la proporción de yoduro de cobre sobre el rendimiento de la fijación. Se observa que la adición de 0.01 mg de yoduro de cobre por cada miligramo de MW no modifica prácticamente la cantidad de nitrógeno fijada por el nanotubo. Sin embargo, el contenido en nitrógeno aumenta con la adición de cantidades crecientes del haluro alcanzándose un valor máximo de 10.6 % de nitrógeno cuando la proporción es de 0.16 mg de yoduro de cobre por cada miligramo de MW. Finalmente, por encima de esta proporción no se observa mejora en la cantidad de nitrógeno fijada.
- Por otra parte, se observa que en los híbridos obtenidos con mayores relaciones másicas CuI/MW, 0.16, 0.35 y 0.75, comienzan a detectarse restos del yoduro de cobre empleado, llegándose a concentraciones atómicas de cobre y yodo del 0.2 y del 0.6 %, respectivamente, en la muestra MW/HBPEI<sub>1800</sub> (CuI,0.75). La presencia de estos restos se produce a pesar de los ciclos de baños de ultrasonidos y el lavado en sohxlet (véase el apartado 1.2 del capítulo 2),

Como ya se ha comentado anteriormente, los porcentajes en masa de nitrógeno determinados mediante análisis elemental (EA) permiten calcular la cantidad de polímero presente en las muestras. A diferencia de los híbridos obtenidos a partir de nanotubos clorados, MW-Cl, la menor complejidad de estas muestras permite estimar de manera fiable el contenido en HBPEI<sub>1800</sub> también a partir de las curvas de TGA, y así poder compararlo con el obtenido a partir de datos de EA. Para ello, a la pérdida de masa que presentan estos materiales híbridos entre 230 y 500 °C aproximadamente (intervalo de temperaturas en el que HBPEI<sub>1800</sub> se descompone por completo, véase la figura 4.3), se le sustrae la pérdida de masa en ese intervalo de los nanotubos sin funcionalizar, MW. Esto permite la estimación de la proporción de polímero en los diferentes híbridos a partir de técnicas de análisis de diferente naturaleza (EA y TGA) (Tabla 4.5):

<b>Tabla 4.5. Contenidos másicos en N y HBPEI<sub>1800</sub> de los híbridos obtenidos a partir MW con diferentes cantidades de CuI (EA y TGA)</b>				
Muestra	Relación másica CuI/MW	Composición en masa, EA (%)		Contenido en masa en HBPEI <sub>1800</sub> , TGA (%)
		N	HBPEI <sub>1800</sub>	
MW/HBPEI <sub>1800</sub>	0 (sin CuI)	6.2	<b>18.9</b>	<b>14.9</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.01)	0.01	3.8	<b>11.7</b>	<b>9.8</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04)	0.04	5.9	<b>18.2</b>	<b>16.5</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)	0.16	10.1	<b>30.9</b>	<b>30.8</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.35)	0.35	10.3	<b>31.6</b>	<b>34.8</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.75)	0.75	7.9	<b>24.2</b>	<b>28.0</b>

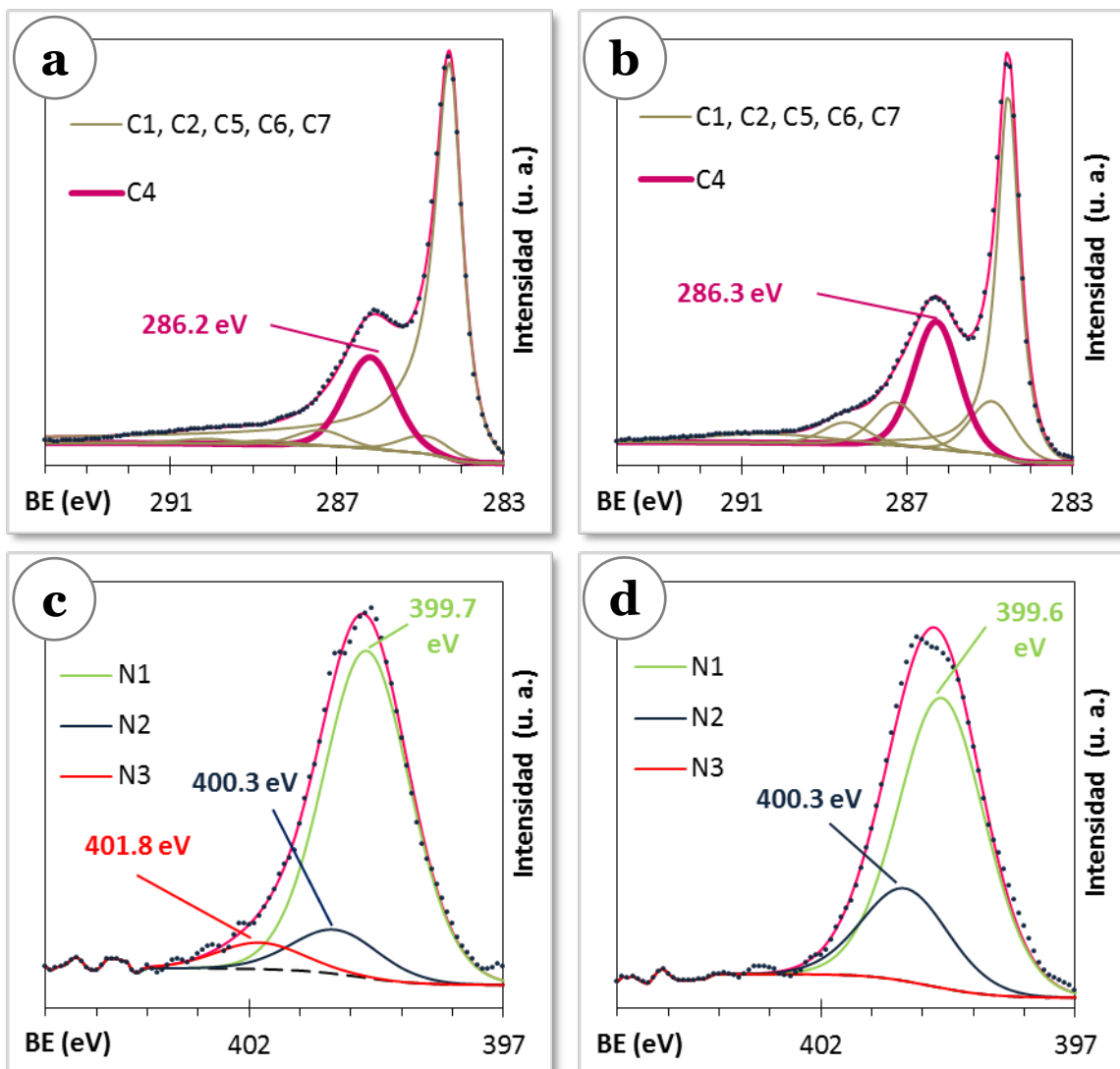
En general, se aprecia una buena concordancia entre los contenidos en HBPEI de los híbridos estimados por EA y TGA. Por otra parte, haciendo uso de los contenidos en polímero de las diferentes muestras y de los pesos molares promedio de la polietilenimina y de los nanotubos ( $1800$  y  $1.25 \cdot 10^8$  g/mol, respectivamente; véase la figura 3.8 del capítulo 3), puede calcularse la relación de moléculas de HBPEI<sub>1800</sub> por nanotubo de carbono (**Fig. 4.13**). Estos valores tienen un carácter meramente orientativo pero, sin embargo, presentan utilidad a la hora de comparar muestras con diferentes contenidos en poliamina. El límite teórico para la relación moléculas de HBPEI<sub>1800</sub>/nanotubo,  $\approx 12800$ , incluido en la figura 4.13, se ha calculado haciendo uso, por un lado, de las dimensiones promedio de los nanotubos de la muestra MW (véase el apartado 1.1.2.3 del capítulo 3 y la figura 3.8 del mismo capítulo), las cuales, admitiendo una geometría cilíndrica ideal para los mismos, permiten hallar el área teórica expuesta de los nanotubos,  $\approx 44768$  nm<sup>2</sup>/nanotubo, y por el otro, el área mínima proyectada por la molécula promedio de HBPEI<sub>1800</sub>,  $3.50$  nm<sup>2</sup>/molécula (véase la figura 4.5). En la gráfica se aprecia que los híbridos con mayor contenido en HBPEI<sub>1800</sub> ( $x = 0.16, 0.35$  y  $0.75$ ) sobrepasan con creces el límite teórico de  $12800$  moléculas de HBPEI<sub>1800</sub>/nanotubo. Esto pone de manifiesto un alto grado de recubrimiento de la superficie del MW con la polietilenimina y apunta a la existencia de ordenamientos complejos de las moléculas de la misma alrededor de los nanotubos. En estos casos, la disposición de la poliamina podría estar basada en el “apilamiento” de unas moléculas sobre otras y/o, debido a la estructura ramificada de las mismas, en la “interpenetración” de unas moléculas con otras.

**Figura 4.13.** Valores de la relación de número medio de moléculas de polietilenimina por nanotubo calculados para la serie de muestras MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x)



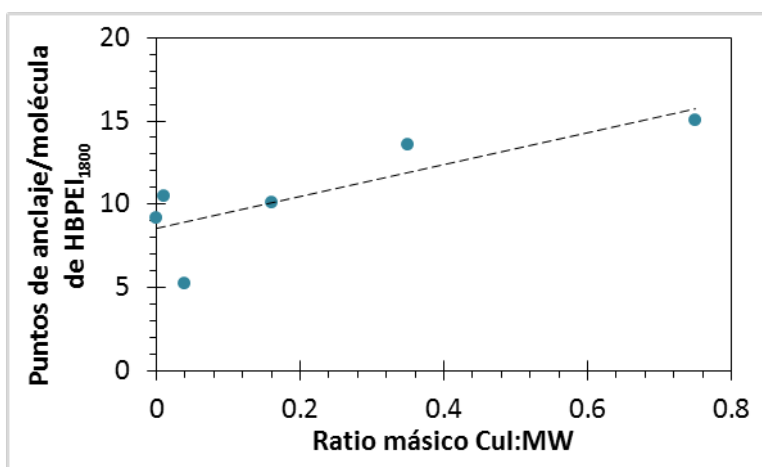
Los espectros de alta resolución de C1s y N1s se han utilizado para identificar la naturaleza de las funciones desarrolladas en el proceso de fijación de la HBPEI. El espectro C 1s se ha deconvolucionado, de acuerdo con los criterios expuestos anteriormente, en una componente centrada a  $284.3$  eV, correspondiente a carbono  $sp^2$ , más otras cinco componentes. De ellas la situada a  $286.2$  eV, C4, está claramente

relacionada con la presencia de la amina, si bien no solo es asignable a carbono enlazado a nitrógeno en grupos aminos, sino que también, como se ha indicado anteriormente, puede asignarse a carbono unido mediante enlace sencillo a oxígeno. (Fig. 4.14 a y b). En los espectros N 1s (Fig. 4.14 c y d) aparecen dos componentes nuevas, N2 y N3, además de la mayoritaria N1, en torno a los 399.6 eV, la cual se asigna a nitrógeno presente en la superficie formando cualquier tipo de grupo amino y, lógicamente, es debida a la presencia de la amina. Las nuevas componentes se encuentran desplazadas hacia valores de BE mayores respecto a N1, y demuestran que cierta fracción de los grupos amino de la poliamina se modifican en el proceso de anclaje de las moléculas de HBPEI<sub>1800</sub> a la superficie de MW. Sobre la naturaleza de los grupos que se han formado en el establecimiento de las uniones HBPEI-MW se volverá más adelante.



**Figura 4.14.** (a y b) Ejemplos seleccionados de deconvolución de los espectros C 1s de las muestras MW/HBPEI<sub>1800</sub> y MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16), respectivamente, y (c y d) deconvolución de los espectros N 1s de las mismas muestras.

De acuerdo con lo anterior, se puede asumir que las componentes N2 y N3 representan la proporción media de grupos amino, probablemente terminales (-NH<sub>2</sub>), que cada molécula de polietilenimina ha empleado en la formación de nuevos enlaces con los nanotubos. Por otra parte, se sabe que, de media, cada molécula de HBPEI<sub>1800</sub> tiene 42 grupos amino, de los cuales aproximadamente 16 son de tipo primario o terminal (T), -NH<sub>2</sub>, (véase la tabla 4.1). Por tanto, en la **figura 4.15** se incluye la estimación del número total de enlaces por molécula de HBPEI<sub>1800</sub> en los diferentes híbridos de la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x), obtenidos a partir de la suma de las áreas relativas de las componentes N2 y N3, en función de la cantidad de catalizador utilizada:



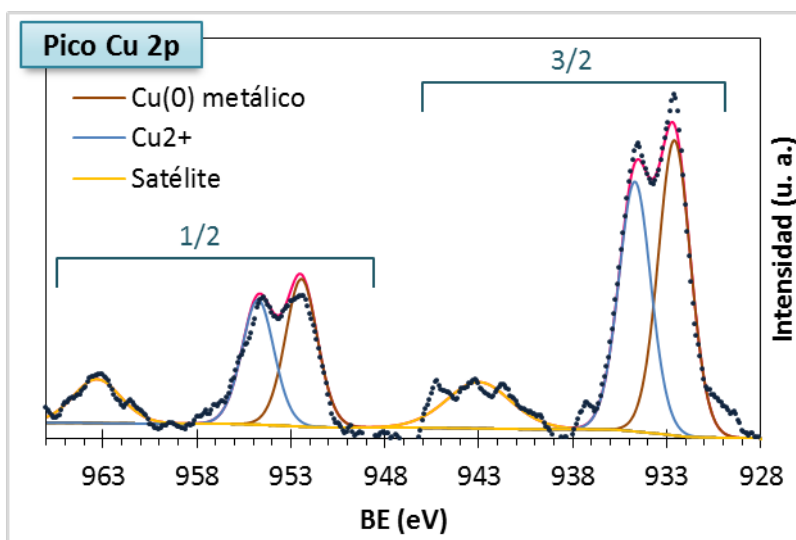
**Figura 4.15.** Variación del promedio de uniones establecidas por molécula de poliamina en la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x) en función del ratio CuI:MW empleado en la preparación de cada muestra.

- En ninguna de las muestras existen más de 16 puntos de unión totales por molécula de HBPEI<sub>1800</sub>. Este hecho es lógico ya que este es el número de grupos amino terminales (T) existentes en la poliamina, que son los que pueden reaccionar más fácilmente.
- En términos generales, se aprecia una tendencia al alza del número de uniones promedio por molécula al aumentar la ratio CuI:MW empleada, hecho que apunta a que el establecimiento de puntos de anclaje HBPEI-nanotubo está relacionado con la proporción de catalizador disponible en el medio de reacción.
- En principio, considerando el objetivo de capturar metales en disolución en el mayor grado posible, y teniendo en cuenta que los grupos amino modificados durante la fijación de HBPEI sobre MW posiblemente pierdan su capacidad de coordinarse con los iones metálicos, la concentración de yoduro de cobre de 0.16 mg/mg de nanotubo debe ser considerada como óptima, puesto que es la que conduce a la obtención de un material híbrido con una mayor cantidad de poliamina, combinada con un número relativamente bajo de grupos amino invertidos en la formación de uniones con MW.

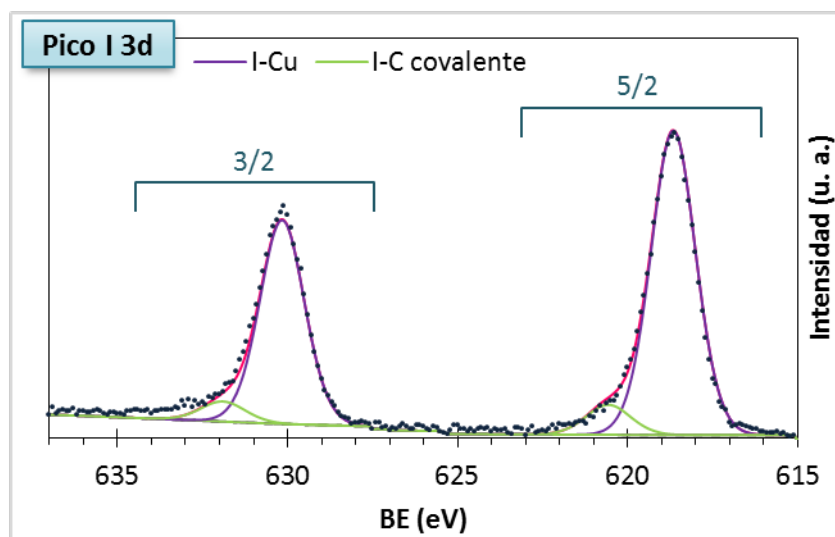
Como se ha indicado anteriormente, algunas muestras obtenidas mediante el procedimiento catalizado contienen pequeñas cantidades de cobre y yodo (véase la tabla 4.4). Por ello se ha estudiado la naturaleza de dichos restos mediante la deconvolución de los espectros en las regiones de Cu 2p y I 3d (Fig. 4.16). Respecto al cobre se aprecian dos componentes claramente diferenciadas, situadas a 932.6 y 934.7 eV (componentes 3/2), que <sup>13,26-28</sup> pueden asignarse a la presencia de Cu(0) y Cu(II), respectivamente. El hecho de que la proporción de ambos tipos de cobre esté cercana al 50 % (54.2, y 45.8 % de Cu(0) y Cu(II), respectivamente) sugiere que durante el transcurso de la reacción de fijación de la HBPEI<sub>1800</sub> sobre MW se produce la desproporción del Cu(I) según el equilibrio:



Asimismo, hay que considerar que esta reacción debe estar favorecida por la fuerte tendencia de los grupos amino, en este caso presentes en la estructura de la polietilenimina, a formar compuestos de coordinación con los iones Cu(II). Respecto al yodo remanente en la muestra, la deconvolución del doblete I 3d muestra que la mayoría del yodo se encuentra como ion yoduro, I<sup>-</sup> (BE = 618.7 eV, componente 5/2),<sup>29</sup> el cual probablemente estará coordinado con Cu(II), mientras que aproximadamente una décima parte del total queda enlazado covalentemente a átomos de carbono de los nanotubos (BE = 620.6 eV, componente 5/2).<sup>30</sup>



**Figura 4.16.** Deconvolución de los espectros Cu 2p (izquierda) y I 3d (abajo) de los espectros XPS de alta resolución del híbrido MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.75)



Mediante TPD se ha seguido la fragmentación de la polietilenimina fijada sobre MW siguiendo los múltiples fragmentos en los que se descompone la molécula de HBPEI<sub>1800</sub> al ser calentada en atmósfera inerte (Fig. 4.17). En términos generales, el perfil de la mayoría de los fragmentos permanece prácticamente inalterado si se compara con el obtenido para la polietilenimina pura, esto es, sin haber sido fijada

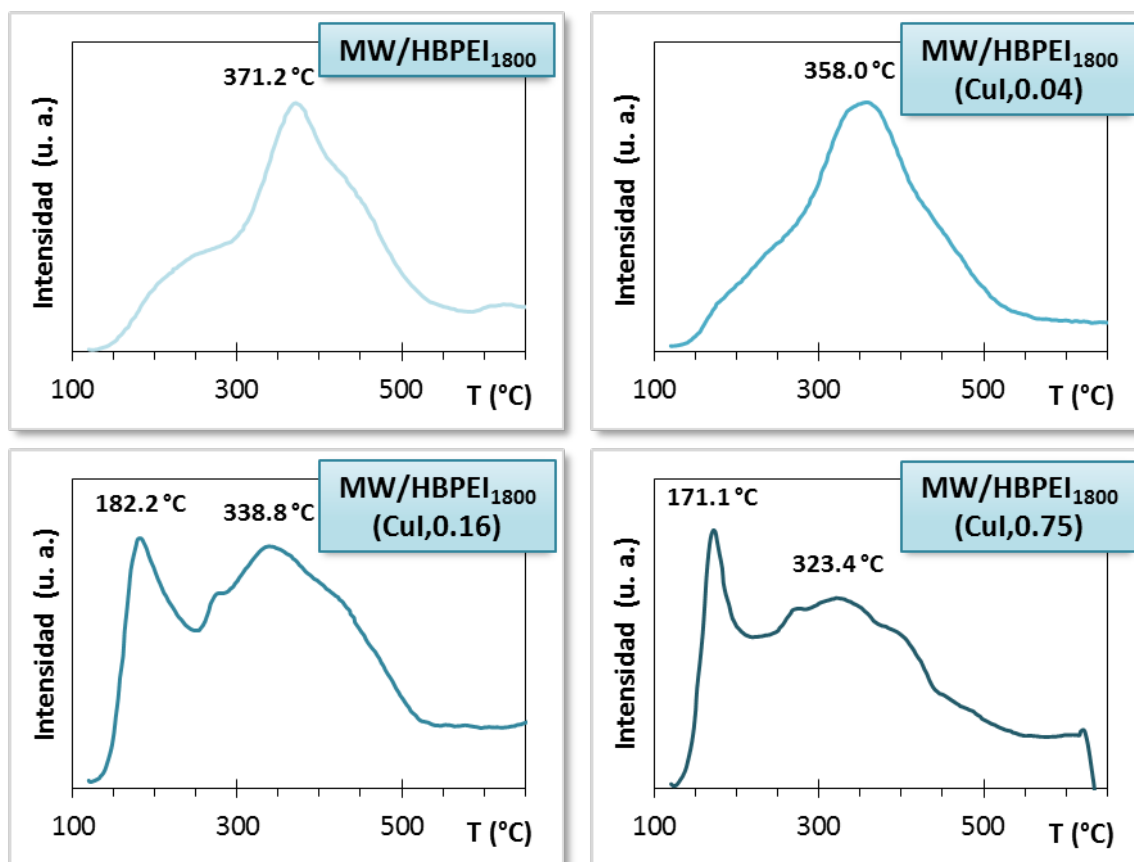


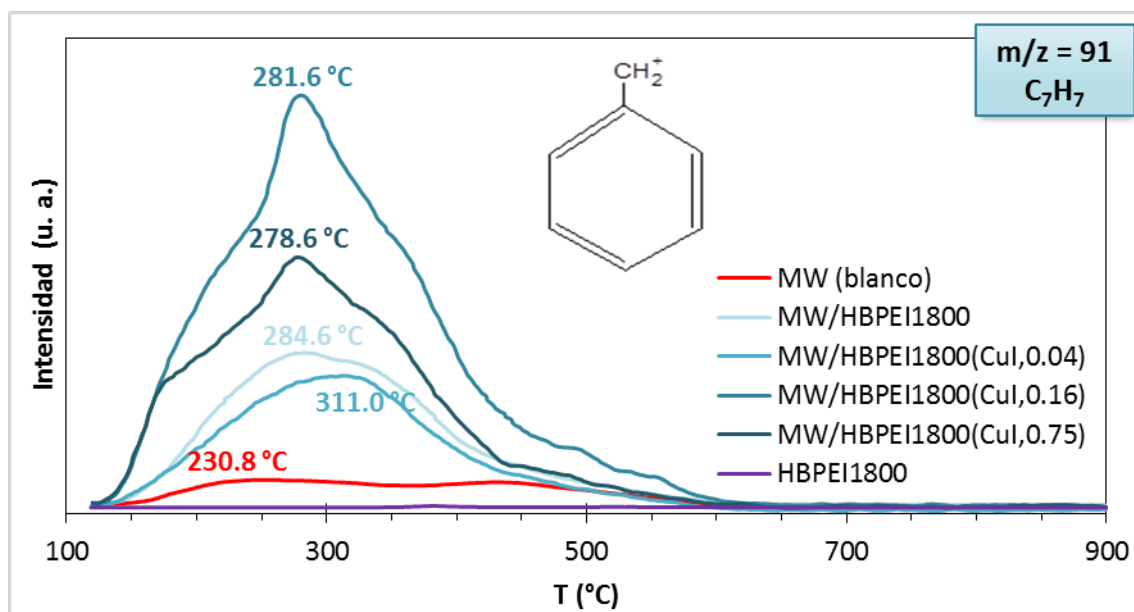
Figura 4.17. Comparación de los perfiles de TPD del fragmento con relación m/z igual a 30 (correspondiente a  $H_2N^+=CH_2$ ) de los híbridos MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x).

sobre los nanotubos (véase la figura 4.4). Sin embargo, al estudiar las curvas de desorción del fragmento más abundante,  $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$  ( $m/z = 30$ ), se aprecia un drástico cambio en la evolución del mismo al pasar de HBPEI<sub>1800</sub> (pura) a los híbridos MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x). Así, se aprecia un ensanchamiento de la banda y un desplazamiento del máximo desde aproximadamente 382 °C, temperatura a la cual aparece para la HBPEI<sub>1800</sub> pura, hacia temperaturas menores en el caso de los híbridos. Este hecho parece indicar que el anclaje covalente de las moléculas de polietilenimina sobre MW modifica la temperatura de gasificación de algunos fragmentos de la misma.

Además, todos los perfiles presentan otro máximo a menor temperatura (un hombro en el caso de las muestras con menor contenido en HBPEI) cuya intensidad aumenta conforme lo hace el contenido en amina. Esto puede deberse a que los ordenamientos complejos que presumiblemente adoptan las moléculas de polímero en torno a la superficie de los nanotubos, sobre todo en los casos donde las cantidades de HBPEI<sub>1800</sub> son muy elevadas, conllevan una disminución de la estabilidad de la poliamina fijada, o bien, a que los restos de cobre, presentes en los híbridos obtenidos con mayores cantidades del haluro (véanse la tabla 4.4 y la figura 4.17) adelantan la descomposición térmica de HBPEI<sub>1800</sub>.

Los análisis de TPD han revelado asimismo que restos de disolvente, tolueno ( $m/z = 91$ ), se encuentran combinados de alguna manera en los híbridos MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x) (**Fig. 4.18**). Aunque en primera instancia podría pensarse que el tolueno contenido en los híbridos se debe a que el lavado y secado de dichas muestras no elimina totalmente el disolvente, las relativamente altas temperaturas a las que se desorbe (los máximos se sitúan alrededor de los 300 °C) hacen difícil pensar que las moléculas del mismo se encuentren únicamente fisisorbidas sobre las muestras, o interaccionando mediante fuerzas de tipo apilamiento  $\pi$ - $\pi$  con las zonas grafénicas de los nanotubos. Aun así, para descartar esta posibilidad se ha obtenido un blanco con la muestra MW, sometiéndola a las mismas condiciones de reacción practicadas para la obtención de los híbridos pero sin la adición de HBPEI<sub>1800</sub>. En el perfil de TPD de esta muestra se observa que el tolueno (línea roja) es menos estable y menos abundante que el detectado en los híbridos. Por otra parte podría pensarse que el perfil de TPD del tolueno se debe a que la propia poliamina contiene una pequeña cantidad del mismo (2%) como consecuencia de haberse obtenido por destilación azeotrópica con tolueno a partir del producto comercial (véase el apartado 1.1.2). Sin embargo, el perfil de TPD del tolueno contenido en la poliamina (línea morada) es muy diferente del que aparece en los híbridos. Todo esto parece indicar que el tolueno, además de hacer de disolvente, queda en parte enlazado de manera estable a las muestras.





**Figura 4.18.** Comparación de los perfiles de TPD del fragmento con relación  $m/z$  igual a 91 (correspondiente al ion  $C_7H_7^+$ , resultado de la fragmentación del tolueno) de los híbridos  $MW/HBPEI_{1800}(CuI,x)$ , un blanco de MW, y la polietilenimina pura,  $HBPEI_{1800}$ .

Se ha analizado, asimismo, la morfología de varios híbridos mediante HRSEM (**Fig. 4.19**). Las muestras seleccionadas han sido por un lado, el material obtenido sin yoduro de cobre,  $MW/HBPEI_{1800}$ , y por el otro, el obtenido con la mayor relación másica  $CuI/MW$ ,  $MW/HBPEI_{1800}(CuI,0.75)$ . En las imágenes obtenidas a bajo aumento (**Fig. 4.19 a y e**) no se aprecian cambios significativos en la agregación y textura de ambos materiales. Sin embargo, al ir aumentando el nivel de magnificación las diferencias se hacen evidentes: mientras que en la muestra  $MW/HBPEI_{1800}$  (contenido en  $HBPEI_{1800} = 16.9\%$  (m)) se aprecia en algunas zonas (flechas amarillas) una cierta pérdida de individualidad de los nanotubos, en  $MW/HBPEI_{1800}(CuI,0.75)$  (contenido en  $HBPEI_{1800} = 26.1\%$  (m)) se observan grandes áreas donde prácticamente no pueden visualizarse los nanotubos (**Fig. 4.19 f-h**), apreciándose un alto grado de recubrimiento de los mismos por el polímero.

Por último, se ha estudiado mediante EDX la distribución de la polietilenimina fijada en la muestra  $MW/HBPEI_{1800}(CuI,0.75)$  mediante la obtención de un mapa de distribución de nitrógeno, en una imagen obtenida por STEM (**Fig. 4.20**). En la figura 4.20 se aprecia una distribución bastante homogénea de las moléculas de polímero sobre los nanotubos de carbono, observándose un mayor contenido en nitrógeno en las zonas de la imagen de STEM donde existe más brillo (**Fig. 4.20 a**), las cuales corresponden a zonas de gran espesor de la muestra debido a la superposición de gran número de nanotubos de carbono.

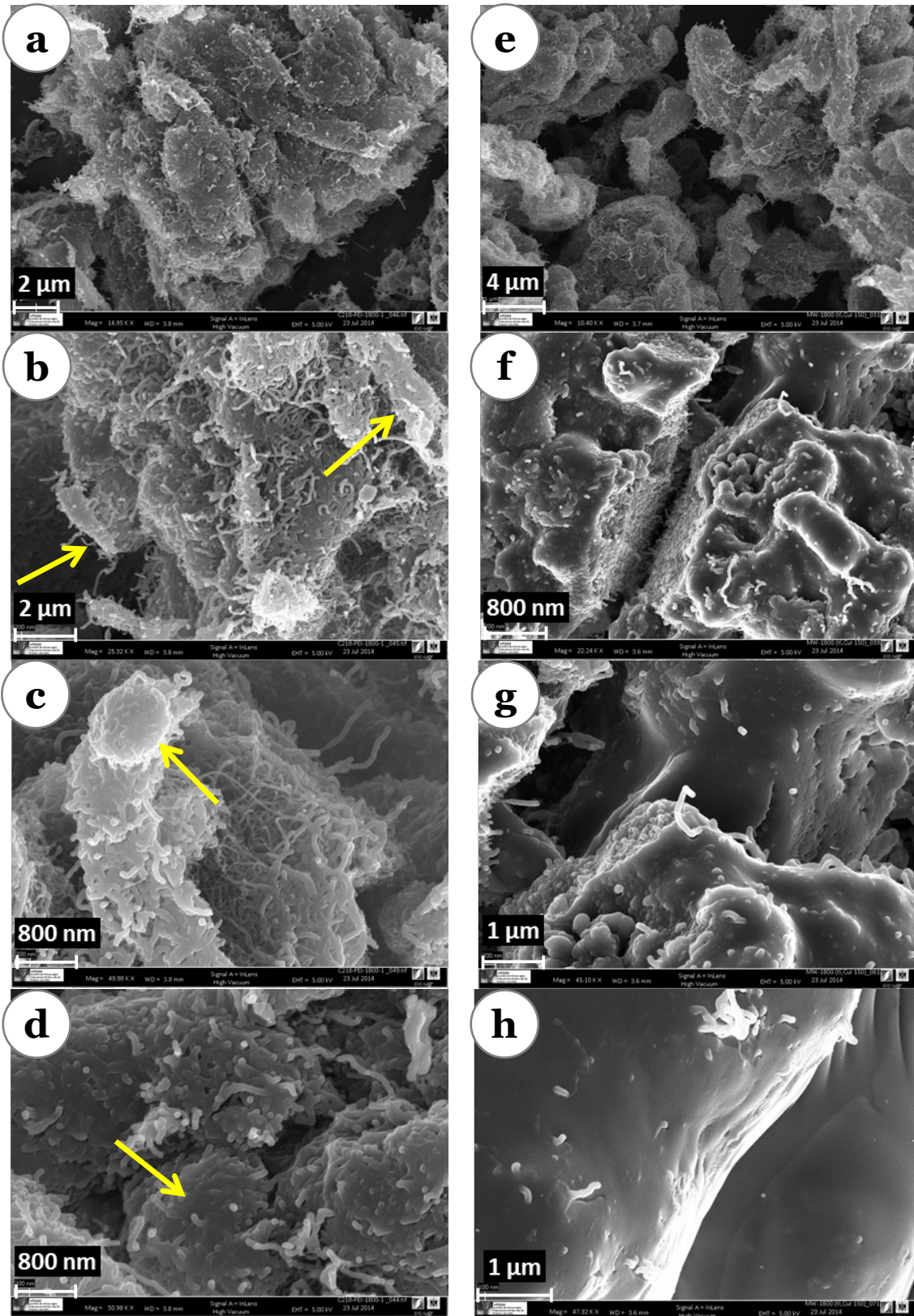
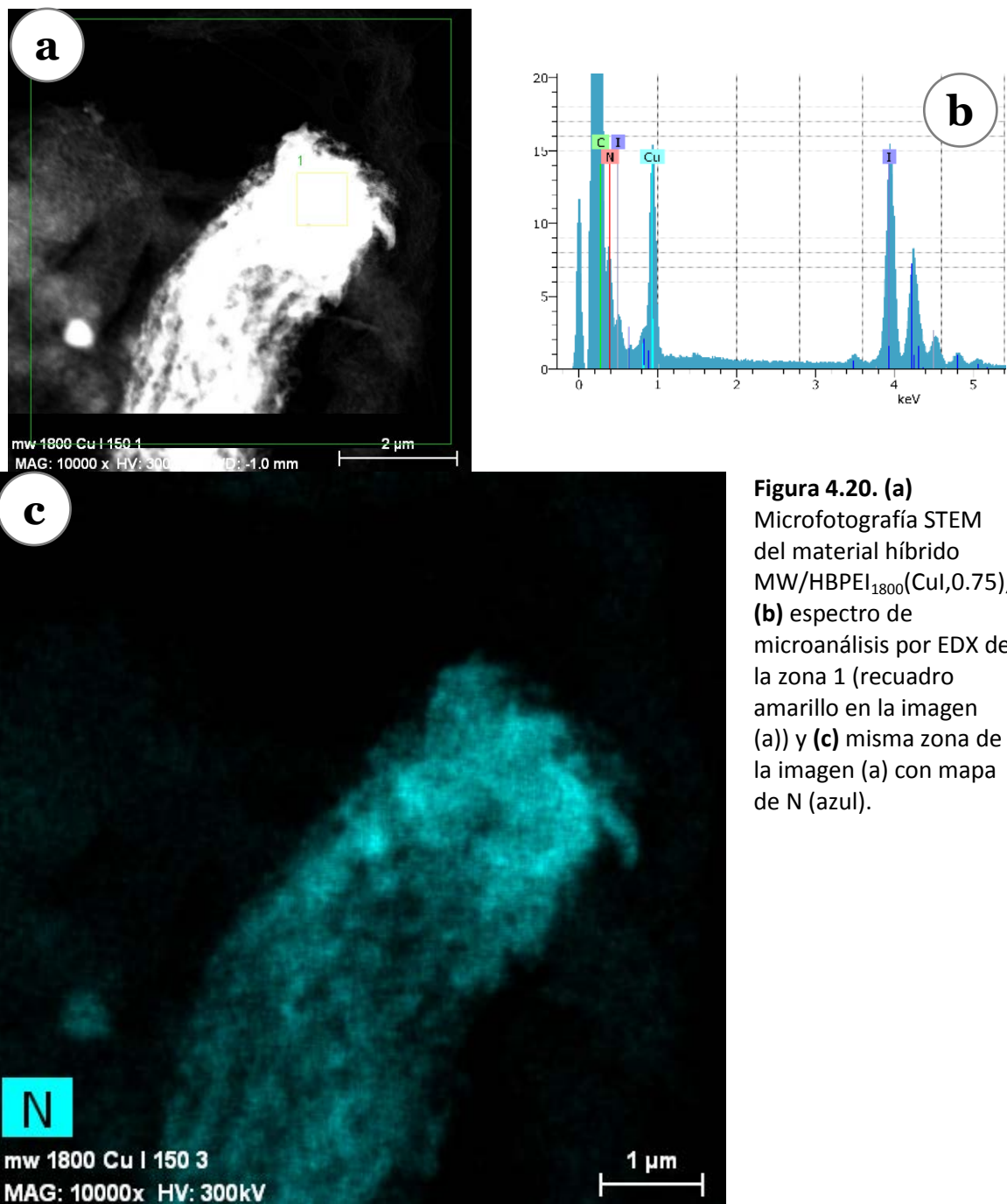


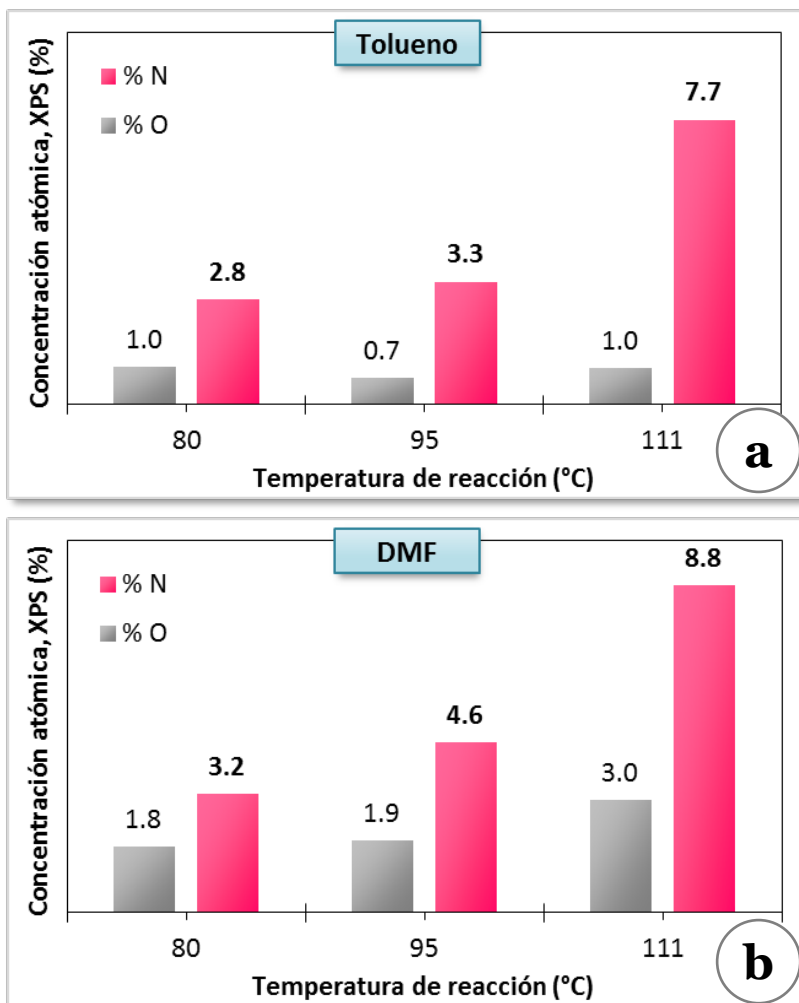
Figura 4.19. Microfotografías HRSEM con diferentes magnificaciones de (a-d) el híbrido MW/HBPEI<sub>1800</sub> y de (e-h) MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.75).



**Figura 4.20. (a)** Microfotografía STEM del material híbrido MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.75), **(b)** espectro de microanálisis por EDX de la zona 1 (recuadro amarillo en la imagen (a)) y **(c)** misma zona de la imagen (a) con mapa de N (azul).

### 3.1.2. Influencia del disolvente y de la temperatura de reacción

Se ha estudiado la influencia tanto del disolvente, tolueno y N,N-dimetilformamida (DMF), como de la temperatura de reacción, 80, 95 y 111 °C en el proceso catalizado, por yoduro de cobre, de fijación de la poliamina utilizando una relación CuI/MW de 0.04. Los grados de funcionalización alcanzados, determinados mediante XPS, se recogen en las **figuras 4.21 a y b** de las cuales se puede deducir:

**Figura 4.21.**

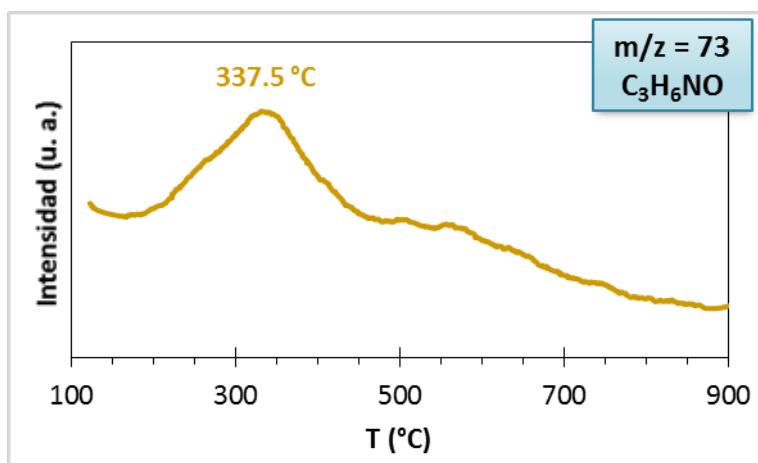
Composición química superficial (XPS) de los híbridos MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.04) obtenidos a diferentes temperaturas de reacción y en diferentes disolventes, (a) en tolueno y (b) en DMF.

- La disminución de la temperatura de reacción de 111 a 95°C provoca una drástica caída del rendimiento de casi el 50% en la fijación de HBPEI<sub>1800</sub>.
- Respecto a la influencia de la naturaleza del disolvente, se observa que los híbridos obtenidos en DMF presentan concentraciones atómicas de nitrógeno y oxígeno más altas que los obtenidos en tolueno.

Estos datos parecen sugerir que la reacción resulta más eficiente en DMF. Sin embargo, el hecho de que las moléculas de DMF ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N-CH=O) contengan un átomo de nitrógeno en su estructura, junto con su tendencia a reaccionar con bases o a sufrir hidrólisis (descomponiéndose en dimetilamina y ácido fórmico), particularmente a altas temperaturas, lleva consigo que no pueda asegurarse que todo el nitrógeno detectado pertenezca a la polietilenimina fijada. Por ello no puede asegurarse que el disolvente DMF favorece la fijación del polímero sobre MW frente al tolueno. Además, los valores más altos de contenido en oxígeno de los híbridos obtenidos en DMF (llegándose al 3.0 % a 111 °C) frente a los preparados en tolueno parecen indicar que se está produciendo cierta reacción de las moléculas de DMF que quedarían de alguna

manera enlazadas a estos materiales, o bien los productos de su descomposición: dimetilamina y ácido fórmico.

Para confirmar la hipótesis de que la DMF ha quedado enlazada en los híbridos se ha obtenido el perfil de TPD de una muestra obtenida a 111°C. Su presencia se ha puesto de manifiesto con la detección del fragmento de relación masa/carga igual a 73 (Fig.4.22), el cual aparece como consecuencia de la pérdida de un átomo de H por parte de la molécula de DMF en el espectrómetro de masas. El hecho de que el máximo de este perfil aparezca a una temperatura relativamente alta, ≈338°C, sugiere que la DMF ha reaccionado quedando enlazada de manera estable al material. Estos hechos nos han inclinado a utilizar tolueno como disolvente en el resto de los experimentos.



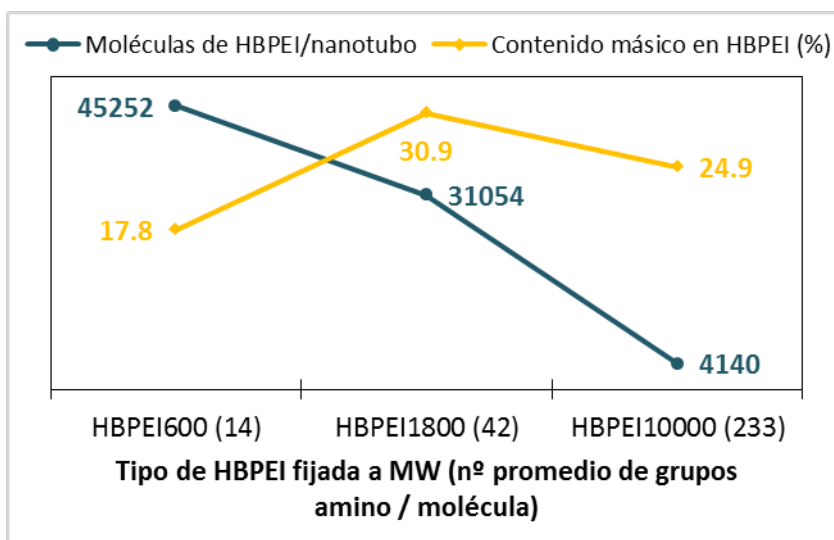
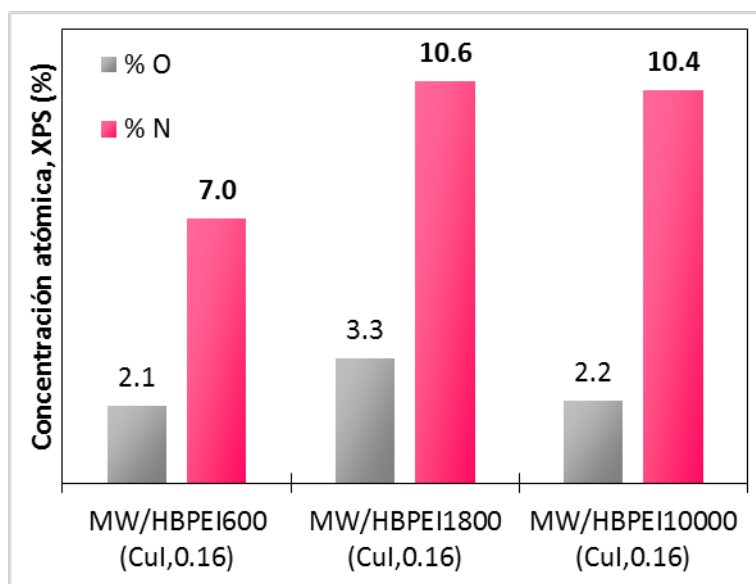
**Figura 4.22.** Perfil de TPD del fragmento con relación m/z igual a 73 (correspondiente al ion  $[C_3H_6NO]^+$ , resultado de la fragmentación del DMF) del híbrido MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.04) obtenido en DMF.

### 3.1.3. Influencia del tamaño medio de la polietilenimina en el grado de funcionalización

Con objeto de analizar la influencia del tamaño de la poliamina en el grado de funcionalización se han empleado otras dos polietileniminas hiperramificadas de peso molecular medio, 600 y 10000 (HBPEI<sub>600</sub> y HBPEI<sub>10000</sub>, véase la tabla 4.2). La reacción con estas dos nuevas poliaminas se ha llevado a cabo en las condiciones estándar de reacción de fijación directa sobre MW en presencia de yoduro de cobre (relación másica CuI/MW de 0.16). Con ello se han obtenido híbridos con diferentes contenidos en poliamina y además, con diferente número de grupos amino disponibles para la complejación de metales. Dado que cada compuesto fijado tiene diferente número de grupos amino por molécula, las concentraciones atómicas de nitrógeno obtenidas por XPS (Fig. 4.23) o los porcentajes en masa de nitrógeno por EA solo permiten estimar el contenido de polímero en masa de cada muestra, siendo necesario el cálculo de la relación molécula/nanotubo para evaluar el grado de funcionalización de los

nanotubos (Fig. 4.24). En esta gráfica se aprecia claramente el efecto que tiene el tamaño del compuesto fijado sobre la cantidad de moléculas capaces de anclarse sobre la superficie de los nanotubos del material original, MW. En el caso de la poliamina de menor tamaño, HBPEI<sub>600</sub> (con 14 grupos amino por molécula) el número promedio estimado de moléculas fijadas a cada nanotubo (suponiendo que los nanotubos tienen “estructura ideal”, véanse los comentarios sobre la figura 4.13) se

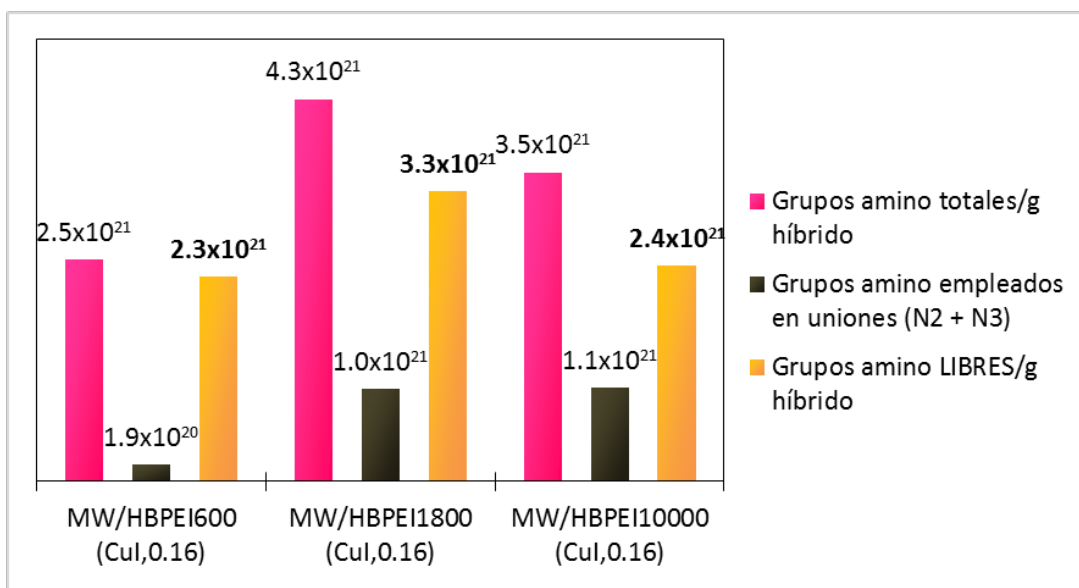
**Figura 4.23.**  
Composición química superficial (XPS) de los híbridos obtenidos a partir de MW y con CuI, utilizando diferentes aminas: HBPEI<sub>600</sub>, HBPEI<sub>1800</sub> y HBPEI<sub>10000</sub>.



**Figura 4.24.**  
Contenido másico en HBPEI (AE) y ratio molécula de poliamina/nanotubo de los híbridos obtenidos a partir de MW y con CuI, utilizando HBPEIs de diferente peso molar: HBPEI<sub>600</sub>, HBPEI<sub>1800</sub> y HBPEI<sub>10000</sub>.

encuentra por encima de 45000 unidades. Al aumentar el tamaño medio de la polietilenimina fijada, HBPEI<sub>1800</sub> y HBPEI<sub>10000</sub> (con 42 y 233 grupos amino por molécula, respectivamente), el número de moléculas fijadas cae drásticamente, con aproximadamente 31000 y 4100 moléculas de polímero por nanotubo, respectivamente.

Como ya se ha apuntado, para la obtención de un material híbrido con la mayor capacidad posible para complejar iones metálicos en disolución, el parámetro determinante es la cantidad total de grupos amino libres en cada híbrido, esto es, los grupos amino no empleados en la formación de uniones HBPEI-nanotubo, y que, por lo tanto, mantienen su capacidad para captar los cationes Ni(II), Pd(II) y Pt(II). Para el cálculo del número de grupos amino libres en cada material es necesario restar al número total de grupos amino presentes (obtenido a partir del contenido en masa de polietilenimina, de su masa molar promedio,  $M_n$ , y del número medio de grupos amino por molécula de la misma), la proporción de átomos de nitrógeno que establece uniones. Esta proporción se puede estimar a partir de las áreas relativas de las componentes N2 y N3 resultantes de la deconvolución de los espectros N 1s de XPS (Apéndice 2, fig. i). Los resultados obtenidos se recogen en la figura 4.25 en la que se aprecia que la muestra MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16) es la que presenta un mayor contenido, tanto en el total de grupos amino ( $4.3 \cdot 10^{21}$ ) como en la fracción de dichos grupos que quedan libres para poder coordinarse con metales ( $3.3 \cdot 10^{21}$ ). Esto significa, por tanto, que este material híbrido parece el más adecuado para ser utilizado posteriormente en la captura de iones metálicos.



**Figura 4.25.** Concentración de grupos amino totales, invertidos en el establecimiento de uniones y disponibles para la complejación de iones metálicos (libres), en los tres materiales híbridos obtenidos a partir de MW con CuI empleando polietileniminas de diferente masa molar, HBPEI<sub>600</sub>, HBPEI<sub>1800</sub> y HBPEI<sub>10000</sub>.

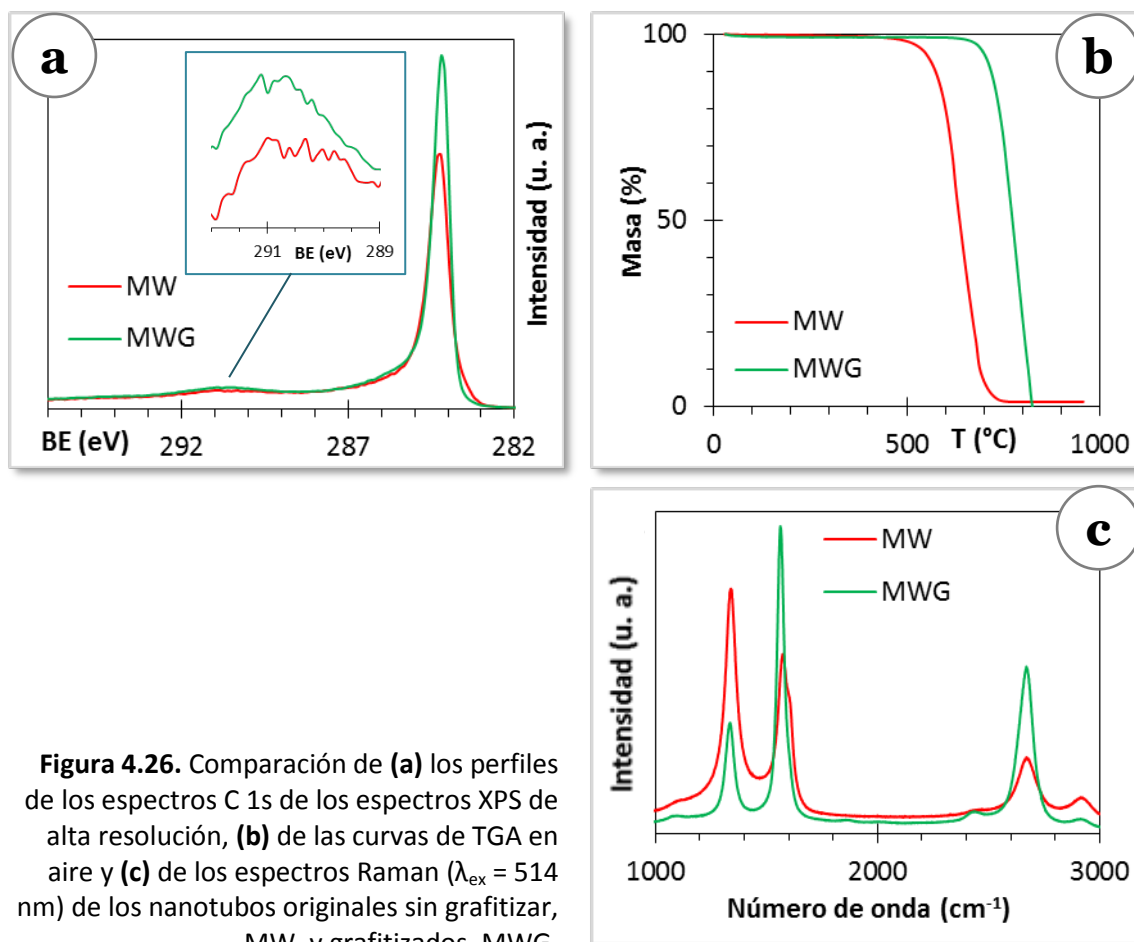
### 3.1.4. Influencia de la extensión y orden estructural de los dominios grafénicos de MW

Con el objetivo de evaluar la influencia del orden estructural de los nanotubos en la fijación de HBPEI<sub>1800</sub> sobre los mismos, se ha sometido a la muestra de nanotubos sin

funcionalizar, MW, a un tratamiento de altas temperaturas para aumentar su grado de grafitización. Dicho tratamiento ha consistido en el calentamiento de MW a 2700 °C durante una hora a vacío. De este modo, se comunica a los átomos de carbono de los nanotubos la energía necesaria para que se produzca el reordenamiento de los mismos en el patrón hexagonal propio de las zonas grafénicas, aumentando así el tamaño de los dominios grafénicos mediante la eliminación de las irregularidades y defectos en forma de carbono  $sp^3$  y límites de lámina. La muestra grafitizada obtenida a partir de MW, etiquetada como **MWG**, muestra un mayor orden estructural respecto a MW según se deduce de los análisis practicados con diferentes técnicas de caracterización. Así, al comparar los espectros C 1s de XPS (**Fig. 4.26 a**) se aprecia una mayor intensidad en la zona del satélite “shake-up”  $\pi \rightarrow \pi^*$  (alrededor de 291 eV, ampliación) y una disminución de la anchura a media altura (FWHM) al pasar de MW a MWG, de 0.671 a 0.522 eV, lo cual denota un aumento del orden estructural en el material.<sup>31</sup> Asimismo, el pico de pérdida de peso en el perfil de TGA de la muestra de nanotubos grafitizados MWG (**Fig. 4.26 b**) muestra un desplazamiento hacia mayores temperaturas, de aproximadamente a 140 °C, respecto al de los nanotubos sin grafitizar, MW. Este aumento de la estabilidad térmica del material es consecuencia directa de la grafitización del mismo.<sup>32,33</sup> La masa residual tras la descomposición de los nanotubos en la muestra MWG no es detectable por el equipo mostrando que el tratamiento de grafitización elimina asimismo las impurezas de tipo inorgánico presentes en MW (masa relativa residual igual al 1.3 %). Por otra parte, la comparación de los espectros Raman (**Fig. 4.26 c**) pone de manifiesto el drástico aumento del tamaño y de la perfección de los dominios grafénicos, pasándose de una relación  $I_D/I_G$  de 1.08 en MW a 0.48 en MWG. Además de los cambios estructurales inducidos en los nanotubos por el tratamiento de altas temperaturas, la grafitización modifica la composición química de los nanotubos, disminuyendo el número de grupos oxigenados presentes inicialmente en MW de una concentración atómica de oxígeno de 1.2 % (XPS) hasta una concentración de 0.2 % para la muestra grafitizada.

Una vez caracterizada la muestra de nanotubos multipared grafitizados MWG, se ha llevado a cabo la reacción de fijación directa de HBPEI<sub>1800</sub> sobre la misma, empleando las condiciones de reacción estándar (véase el apartado 1.2 del capítulo 2), en ausencia y presencia de yoduro de cobre (I), habiéndose utilizado una relación CuI/MWG de 0.16 (en masa). De este modo, se han obtenido dos muestras, MWG/HBPEI<sub>1800</sub> y MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16), con características químico superficiales diferentes según se observa en los datos de la **tabla 4.6**, obtenidos mediante XPS. En dicha tabla se incluyen asimismo, con fines comparativos, los resultados de los híbridos obtenidos con los nanotubos no grafitizados.





**Figura 4.26.** Comparación de (a) los perfiles de los espectros C 1s de los espectros XPS de alta resolución, (b) de las curvas de TGA en aire y (c) de los espectros Raman ( $\lambda_{ex} = 514$  nm) de los nanotubos originales sin grafitizar, MW, y grafitizados, MWG.

**Tabla 4.6. Composición química superficial de los híbridos obtenidos a partir MW y MWG en presencia y ausencia de CuI (XPS)**

Muestra	Relación másica CuI/MW	Grado de grafitización	Concentración atómica, XPS (%)			
			N	O	Cu	I
MW/HBPEI <sub>1800</sub>	0	Bajo	6.2	2.5	0.0	0.0
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)	0.16		10.6	3.3	0.1	0.2
MWG/HBPEI <sub>1800</sub>	0	Alto	0.8	0.4	0.0	0.0
MWG/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)	0.16		11.0	5.4	0.1	0.1

Dichos datos muestran:

- En ausencia de yoduro de cobre la cantidad de polietilenimina fijada es muy pequeña, apenas un 0.8 % atómico de contenido en nitrógeno. Esto demuestra que la mayor parte del 6.2 % de N obtenido sin catalizador sobre MW se obtiene mediante reacción de la poliamina con los defectos de los nanotubos y no con los átomos de carbono  $sp^2$  del interior de los dominios gráficos.
- Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de yoduro de cobre, la cantidad de polietilenimina fijada es prácticamente igual a la fijada por los

nanotubos originales, MW, en similares condiciones de reacción. Esto revela que el proceso de anclaje catalizado por el haluro produce la fijación de HBPEI<sub>1800</sub> sobre las zonas ordenadas, gráficas, de los nanotubos, siendo dicho anclaje independiente de la presencia de defectos estructurales.

Como se ha visto anteriormente, la deconvolución de los espectros de N 1s en tres componentes permite estimar la proporción de grupos amino T empleados en la formación de enlaces covalentes con la superficie de los nanotubos, esto es, el número medio de puntos de anclaje por molécula de HBPEI<sub>1800</sub>. Así, cuando dicha deconvolución se aplica a los híbridos basados en MWG (Apéndice 2, fig. ii) se obtienen los resultados que se representan en la figura 4.27. En esta se recogen nuevamente los datos de los híbridos preparados con los nanotubos originales.

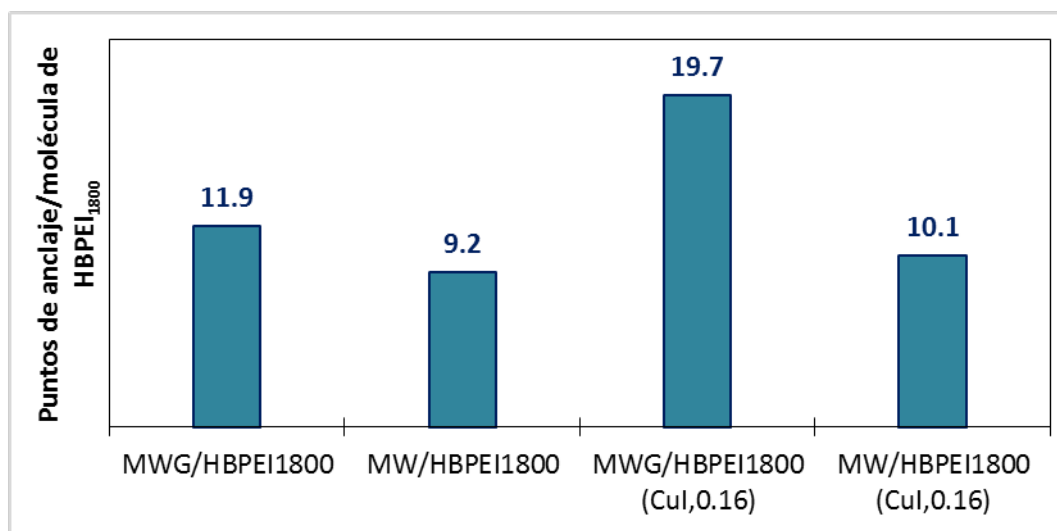


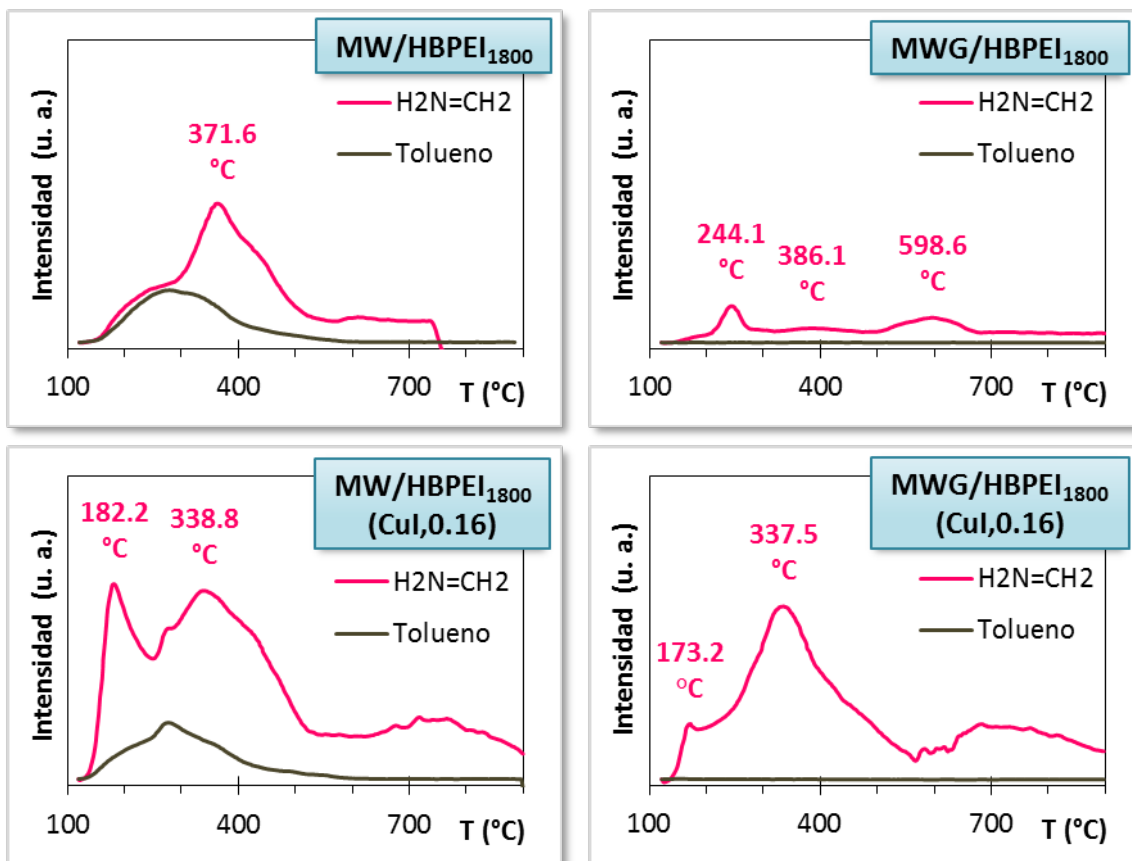
Figura 4.27. Número medio de uniones establecidas por molécula de polímero en ausencia y presencia de CuI sobre MWG y MW.

De esta gráfica se infiere:

- **En ausencia de yoduro de cobre:** a pesar de la importante diferencia entre los contenidos en HBPEI<sub>1800</sub> alcanzados en los dos diferentes soportes, MW y MWG, (6.2 y 0.8 % de nitrógeno en superficie, respectivamente) no se observan diferencias importantes en el número medio uniones por molécula de amina (N2 + N3).
- **En presencia de yoduro de cobre:** en este caso, los resultados son radicalmente diferentes con respecto a los obtenidos sin yoduro de cobre. Así, a pesar de que los contenidos en HBPEI<sub>1800</sub> no difieren en exceso entre MW y MWG (10.6 y 11.0 % de nitrógeno), el número total de uniones por molécula de polímero es muy superior (19.7) en el híbrido MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16). Teniendo en cuenta que la

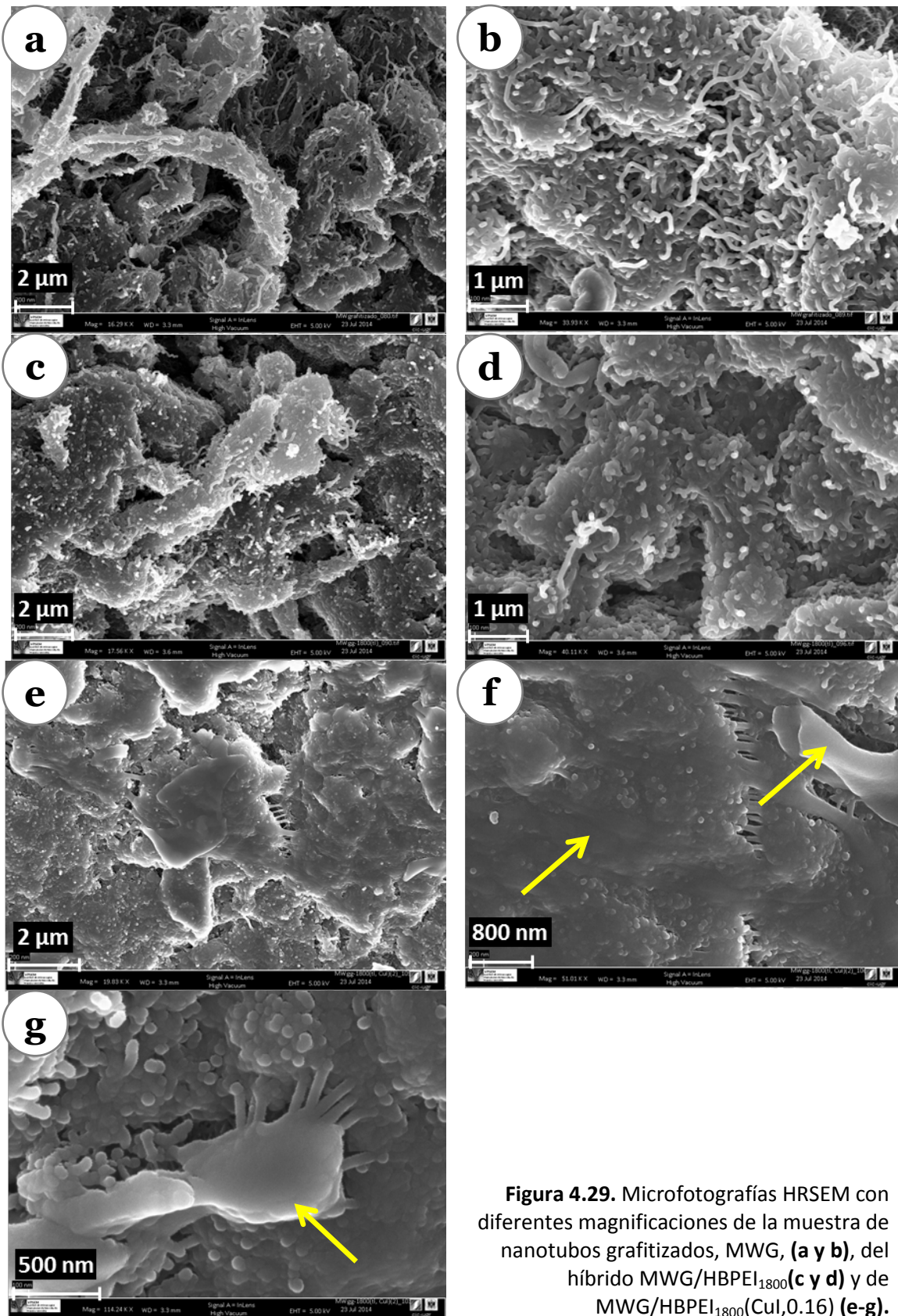
diferencia que existe entre los dos híbridos obtenidos con yoduro de cobre radica en el grado de grafitización de los nanotubos, es lógico suponer que el mayor orden estructural en MWG respecto a MW permite el establecimiento de un mayor número de uniones HBPEI<sub>1800</sub>-nanotubo.

Los perfiles de TPD del ion  $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$  ( $m/z = 30$ ), procedente de la fragmentación de HBPEI<sub>1800</sub>, y del ion procedente del tolueno  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $m/z = 91$ ), tanto en los híbridos obtenidos con MW como con MWG, se encuentran recogidos en la **figura 4.28** en la que se comparan con los de los híbridos obtenidos a partir de MW. Llama la atención la ausencia total de tolueno en los dos híbridos obtenidos a partir de nanotubos grafitizados, MWG/HBPEI<sub>1800</sub> y MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16), lo cual refuerza la idea de que las moléculas de disolvente no pueden quedar únicamente fijadas a los materiales mediante interacciones no covalentes de tipo apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Se esperaría que si ese fuera el caso, este fenómeno se daría en mayor extensión en los híbridos obtenidos a partir de MWG debido al mayor tamaño de las zonas grafénicas y, por lo tanto, a la mayor disponibilidad de zonas para el apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . En segundo lugar, en ausencia de yoduro de cobre, al comparar el perfil de la  $m/z = 30$  de MWG/HBPEI<sub>1800</sub> con el de MW/HBPEI<sub>1800</sub>, se observa un único máximo bien destacado a  $\approx 372$  °C en el primero, mientras que existen dos máximos a  $\approx 244$  y  $\approx 599$  °C, en la HBPEI<sub>1800</sub> fijada sobre nanotubos grafitizados. Este importante cambio en la temperatura de desorción del fragmento de  $m/z$  igual a 30 de la poliamina fijada en función del grado de grafitización del soporte, no puede atribuirse en principio a la forma en la que las moléculas de polietilenimina se fijan en ambas muestras, puesto que el número de puntos de anclaje en los dos híbridos es similar (véase la figura 4.27). Además, la total ausencia de catalizador en la preparación de ambos materiales permite descartar en estos casos la posible acción catalítica de restos de cobre sobre la descomposición de HBPEI. Por ello, cabe pensar que no solo la forma en que las moléculas de poliamina se fijan a los nanotubos afecta a la estabilidad de las mismas, sino también la cantidad de polímero anclada: 16.9 % de contenido másico en HBPEI<sub>1800</sub> en MW/HBPEI<sub>1800</sub> y 2.3 % en MWG/HBPEI<sub>1800</sub>. Por último, al considerar las dos muestras obtenidas con yoduro de cobre, cuyo contenido en HBPEI<sub>1800</sub> es similar, se aprecia que los perfiles del fragmento  $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$  ( $m/z = 30$ ) no son muy diferentes ya que ambos presentan dos máximos, uno a 338 °C aproximadamente y otro a temperaturas inferiores, por debajo de los 200 °C. Como se ha comentado anteriormente, los restos de cobre podrían inducir la temprana fragmentación de la poliamina.



**Figura 4.28.** Comparación de los perfiles de TPD de los fragmentos con relación  $m/z$  igual a 30 (correspondiente a  $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$ ) e igual a 91 (tolueno) de los híbridos obtenidos a partir de los nanotubos grafitizados, MWG, sin CuI, muestra MWG/HBPEI<sub>1800</sub>, y con CuI, muestra MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16). Ambos están comparados con sus respectivas muestras análogas obtenidas a partir de MW: MW/HBPEI<sub>1800</sub> y MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16).

La **figura 4.29** muestra microfotografías registradas mediante HRSEM de MWG, MWG/HBPEI<sub>1800</sub>, y MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16). Las imágenes del híbrido obtenido sin yoduro de cobre, MWG/HBPEI<sub>1800</sub> (Fig. 4.29 c y d), no muestran un aspecto diferente al de los nanotubos grafitizados sin funcionalizar, MWG (Fig. 4.29 a y b), lo cual es lógico teniendo en cuenta la baja cantidad de HBPEI<sub>1800</sub> fijada (próxima a 2 % en masa). Sin embargo, las microfotografías del híbrido obtenido con yoduro de cobre, MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16) (Fig. 4.29 e-g), con un contenido en peso en HBPEI<sub>1800</sub> cercano al 33 %, exhiben una morfología completamente distinta. En estos casos, los nanotubos se encuentran en gran parte recubiertos por la polietilenimina, hasta tal punto que en ciertas zonas sus estructuras tubulares quedan ocultas (flechas amarillas).



**Figura 4.29.** Microfotografías HRSEM con diferentes magnificaciones de la muestra de nanotubos grafitizados, MWG, (a y b), del híbrido MWG/HBPEI<sub>1800</sub> (c y d) y de MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16) (e-g).

### 3.1.5. Influencia de la presencia de oxígeno en el medio de reacción

Las condiciones estándar de la reacción directa de las poliaminas hiperramificadas, HBPEIs, sobre la muestra original de nanotubos de carbono, MW, incluyen, tiempo de reacción de 24 horas, tolueno como disolvente, temperatura de 111 °C (reflujo) y un flujo de aire seco (véase el apartado 1.2 del capítulo 2). Con objeto de comprobar si el oxígeno juega o no un papel relevante en el anclaje del polímero, se ha llevado a cabo la reacción en un flujo de argón. En el experimento se ha usado HBPEI<sub>600</sub> y una relación másica CuI/MW de 0.16 mg de catalizador por miligramo de MW. El valor de concentración atómica de nitrógeno medido mediante XPS es 0.9 %, muy inferior al obtenido en presencia de oxígeno (7.0 %).

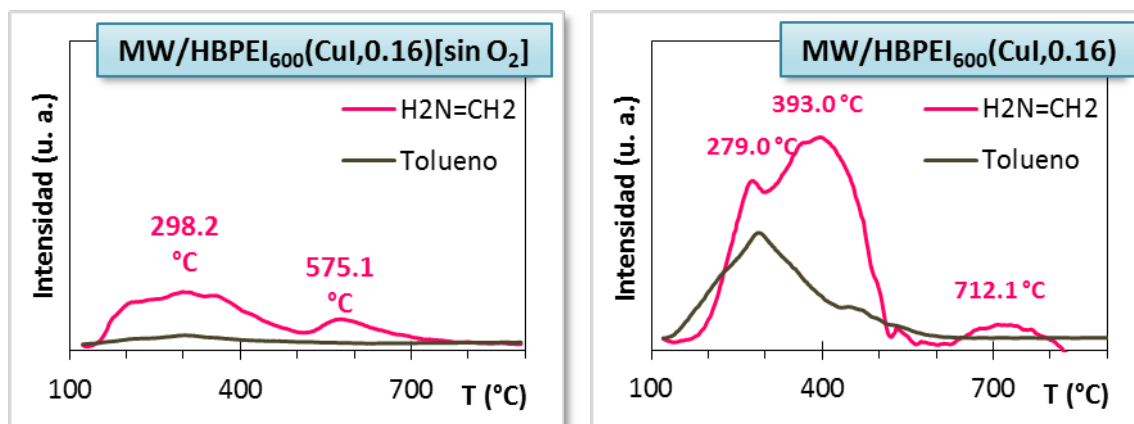
Asimismo, se han determinado los contenidos másicos en HBPEI<sub>600</sub> en todo el conjunto de la muestra a partir del porcentaje en masa de nitrógeno obtenido por EA y a partir de la pérdida de masa producida por la gasificación de la polietilenimina en la correspondiente curva de TGA (**Tabla 4.7**):

<b>Tabla 4.7. Contenidos másicos en N y HBPEI<sub>600</sub> de los híbridos obtenidos a partir MW con CuI (x = 0.16) en aire y en argón (EA y TGA)</b>				
Muestra	Atmósfera	Composición en masa, EA (%)		Contenido en masa en HBPEI <sub>1800</sub> , TGA (%)
		N	HBPEI <sub>1800</sub>	
MW/HBPEI <sub>600</sub> (CuI,0.16)	Aire	5.8	<b>17.8</b>	<b>15.0</b>
MW/HBPEI <sub>600</sub> (CuI,0.16) [sin O <sub>2</sub> ]	Ar	1.6	<b>5.0</b>	<b>4.6</b>

Al comparar la muestra obtenida en ausencia de O<sub>2</sub> (atmósfera de Ar) con la obtenida en aire, se observa un decrecimiento drástico de la cantidad de polímero fijada, anclándose menos de un tercio de las moléculas de polietilenimina en Ar respecto a las que se fijan en presencia de O<sub>2</sub>. A la vista de estos resultados queda patente la gran influencia que tiene la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción en el rendimiento de la fijación de HBPEI<sub>600</sub> sobre MW catalizada por yoduro de cobre.

Se ha estudiado mediante TDP la descomposición por calentamiento de la HBPEI<sub>600</sub> fijada tanto en condiciones estándar, en presencia de oxígeno, como en ausencia del mismo (atmósfera de Ar) (**Fig. 4.30**). El perfil del ion de relación masa/carga 30 (H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>=CH<sub>2</sub>) de la muestra obtenida en ausencia de oxígeno muestra que los máximos de desorción aparecen a temperaturas inferiores a las que aparecen en el híbrido obtenido en presencia de oxígeno. Por otro lado, la cantidad de tolueno parece guardar relación con la de poliamina, puesto que en el híbrido obtenido en atmósfera

de argón, la presencia del mismo es bastante menor. Este hecho también apunta en la dirección de que la interacción estable de las moléculas de disolvente con el híbrido se produce mediante el concurso de la poliamina.



**Figura 4.30.** Comparación de los perfiles de TPD de los fragmentos con relación m/z 30 (correspondiente a  $H_2N^+=CH_2$ ) y 91 (tolueno) de los híbridos obtenidos en la reacción catalizada por yoduro de cobre de MW con HBPEI<sub>600</sub> en ausencia (izquierda) y presencia (derecha) de O<sub>2</sub>.

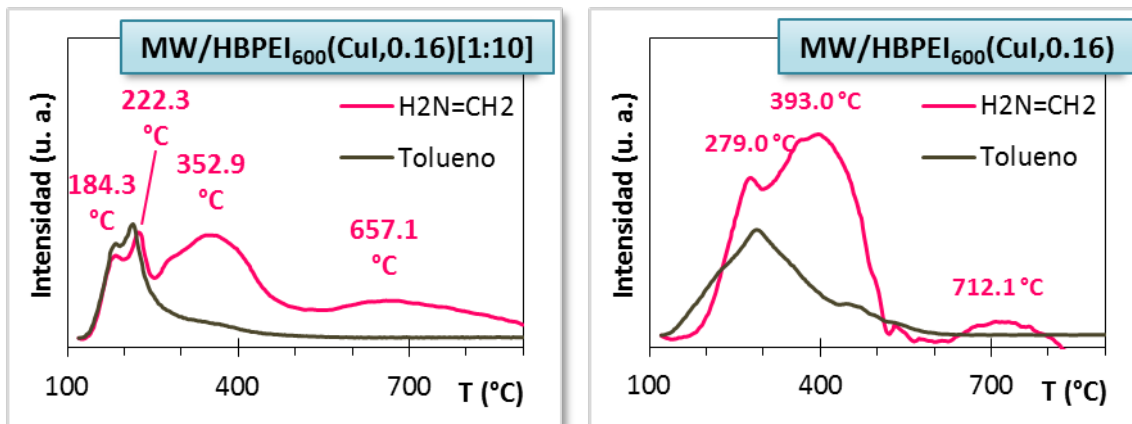
### 3.1.6. Influencia de la concentración de los reactivos en el medio de reacción

Se ha llevado a cabo la fijación directa de poliamina sobre MW con una proporción de reactivos (nanotubos MW, y polietilenimina HBPEI<sub>600</sub>) diez veces inferior respecto al volumen de tolueno. Así, mientras que en las condiciones estándar se han empleado 50 mL de tolueno por gramo de MW (o gramo de HBPEI), en esta ocasión, se ha usado una proporción de 500 mL del disolvente por gramo de reactivos. Asimismo, se han utilizado 0.16 mg de yoduro de cobre por miligramo de MW. Los resultados acerca del grado de funcionalización alcanzado bajo estas condiciones se muestran en la **tabla 4.8**. En ella se observa, lógicamente, una considerable disminución de la cantidad de polímero fijada, desde un 7.0 % de concentración atómica de nitrógeno hasta un 2.5 %, al diluir 10 veces los reactivos en el tolueno. Esto se debe a que la disminución de la concentración de los reactivos en el medio provoca el decrecimiento de la velocidad de la reacción, anclándose una menor cantidad de polímero para un mismo tiempo.

**Tabla 4.8. Composición química superficial (XPS) de los híbridos obtenidos a partir MW con CuI (x = 0.16) y con diferente concentración de los reactivos.**

Muestra	Relación tolueno/MW	Concentración atómica, XPS (%)			
		N	O	Cu	I
MW/HBPEI <sub>600</sub> (CuI,0.16)	50 mL/g	7.0	2.1	0.1	0.1
MW/HBPEI <sub>600</sub> (CuI,0.16) [1:10]	500 mL/g	2.5	4.1	0.7	0.6

Asimismo, al comparar los perfiles de TPD de ambos materiales (Fig. 4.31), se aprecia que la mayor concentración de cobre residual en el material obtenido a alta dilución provoca que los fragmentos de relación masa/carga 30 se detecten a temperaturas sensiblemente inferiores.



**Figura 4.31.** Comparación de los perfiles de TPD de los fragmentos con relación  $m/z$  igual a 30 (correspondiente a  $H_2N^+=CH_2$ ) e igual a 91 (tolueno) de los híbridos obtenidos a partir de MW con  $HBPEI_{600}$  en presencia de  $CuI$  a diferentes concentraciones de los reactivos.

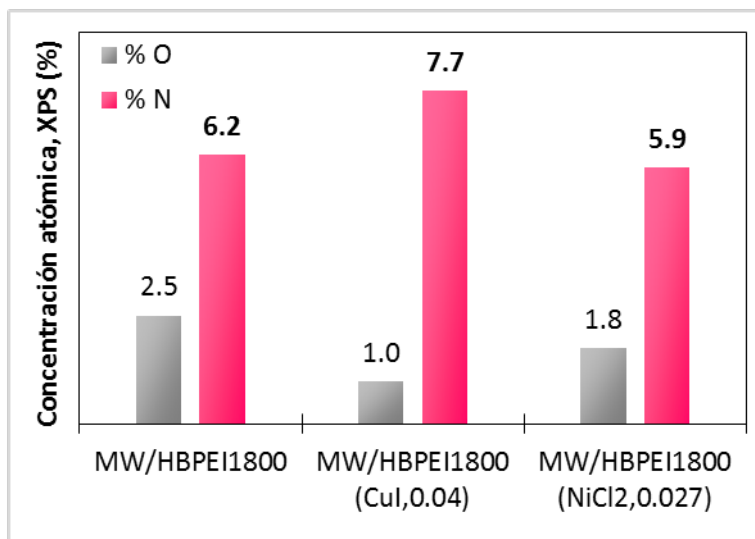
En relación con la desorción de tolueno, la comparación de los perfiles de TPD de la muestra obtenida a elevada dilución con los de la obtenida en condiciones estándar (Fig. 4.31) muestra una mayor proporción de tolueno respecto a la cantidad de polietilenimina fijada en la primera muestra, lo cual es lógico teniendo en cuenta que se ha aumentado la relación entre el disolvente y los reactivos.

### 3.1.7. Influencia de la naturaleza del catalizador

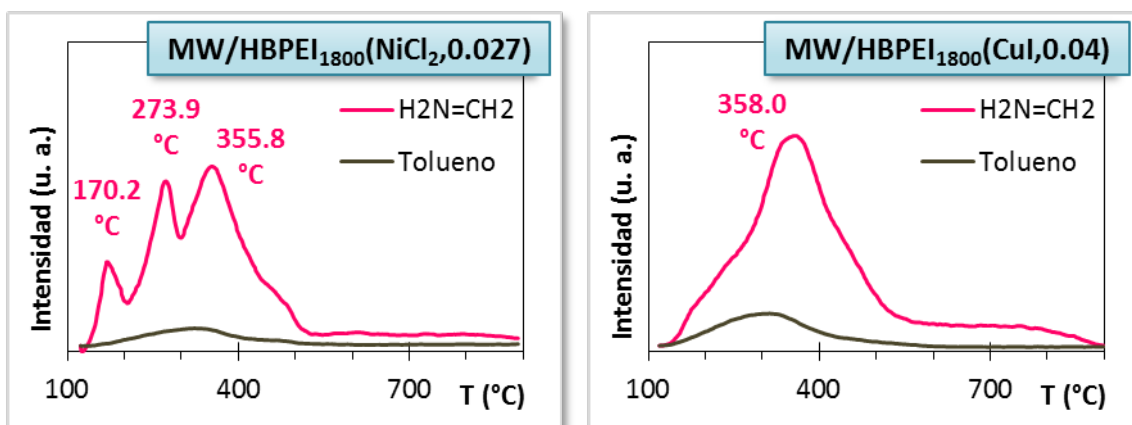
Un aspecto adicional que se ha analizado ha consistido en la posibilidad de que el proceso de fijación de la poliamina pueda ser catalizado por otra sustancia diferente al yoduro de cobre (I). Para comprobar esto, se ha sustituido dicho catalizador por otro compuesto análogo, el cloruro de níquel (II),  $NiCl_2$ , en la reacción de fijación de la poliamina. Se ha utilizado una relación másica de 0.027 miligramos de cloruro de níquel por miligramo de soporte carbonoso, MW, cuyo equivalente molar coincide con la relación másica 0.04 de  $CuI/MW$ . Los resultados obtenidos mediante XPS se comparan en la figura 4.32 con los que se encontraron en la reacción no catalizada y con la catalizada por yoduro de cobre. En ella se observa que la adición de cloruro de níquel en la misma proporción que yoduro de cobre no solo no aumenta el grado de funcionalización de los nanotubos, sino que conduce a la obtención de un híbrido que incluso presenta un contenido en  $HBPEI_{1800}$  ligeramente inferior (5.9 % atómico en nitrógeno) al del material preparado sin catalizador (6.2 % atómico en nitrógeno).



**Figura 4.32.** Composición química superficial (XPS) de los híbridos obtenidos a partir de MW, sin catalizador alguno y con la misma concentración de CuI y NiCl<sub>2</sub>.



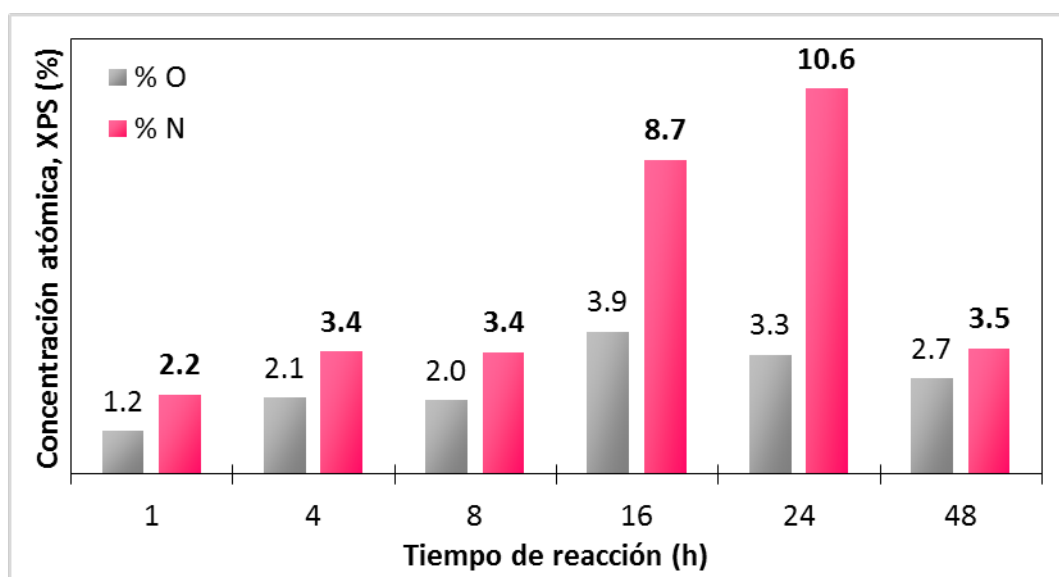
A pesar de que el resultado obtenido con cloruro de níquel no mejora los valores anteriores, se ha estudiado la forma en la que se produce la unión de la poliamina con los nanotubos. De este modo la deconvolución de los correspondientes espectros N 1s ha permitido calcular que al sustituirse el yoduro de cobre por el cloruro de níquel, el número medio de puntos de anclaje por molécula de HBPEI<sub>1800</sub> pasa de 5.2 a 13.4. Esto, junto con la modificación del perfil TPD del fragmento más abundante de la poliamina (relación m/z = 30) (Fig. 4.33), demuestra que la naturaleza del catalizador no solo influye en la cantidad de poliamina que se introduce sobre los nanotubos, sino que también afecta de manera decisiva a la forma en la que las moléculas del polímero se disponen sobre los mismos.



**Figura 4.33.** Comparación de los perfiles de TPD de los fragmentos con relación m/z igual a 30 (correspondiente a H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>=CH<sub>2</sub>) e igual a 91 (tolueno) de los híbridos obtenidos a partir de MW con HBPEI<sub>1800</sub> con NiCl<sub>2</sub> (izquierda) y con CuI (derecha).

### 3.1.8. Influencia del tiempo de reacción

Con el propósito de estudiar la influencia del tiempo de reacción en el proceso de fijación de las moléculas de polímero sobre los nanotubos de carbono, se ha preparado una serie de muestras en las mismas condiciones a excepción de los tiempos de reacción. Así se ha obtenido la serie **MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16)-x**, cuyo nombre indica que se ha llevado a cabo la reacción de funcionalización directa sobre MW con polietilenimina de  $M_n$  igual a 1800 g/mol, y con una relación másica CuI/MW de 0.16. Además, x indicaría el tiempo de reacción, en horas. Mediante la cuantificación de los espectros generales de XPS se han calculado las concentraciones atómicas de los elementos presentes en las zonas más superficiales de los materiales híbridos (Fig. 4.34). Hay que mencionar que el cobre residual no sobrepasa en ningún caso el 0.2 % de concentración atómica medida por XPS.



**Figura 4.34.** Composición química superficial (XPS) de los híbridos obtenidos a partir de MW con HBPEI<sub>1800</sub> y CuI ( $x = 0.16$ ) a diferentes tiempos de reacción.

De los datos representados en esta gráfica se infiere, respecto a la cantidad de nitrógeno y por lo tanto de HBPEI<sub>1800</sub>, que existen tres intervalos de tiempo claramente distinguibles por sus contenidos en polímero: en primer lugar, se aprecia que en los inicios de la reacción, es decir, a tiempos cortos se fijan cantidades bajas de poliamina, ya que los valores de concentración atómica de nitrógeno son inferiores a 3.4 % en las ocho primeras horas de reacción. Seguidamente, a tiempos medios (16 y 24 h) la cantidad de HBPEI<sub>1800</sub> fijada presenta un gran aumento hasta alcanzar el máximo (10.6 % atómico de nitrógeno a 24 horas) para finalmente disminuir, a largos tiempos de reacción (48 h), de modo que resultan valores similares a los de los tiempos cortos: 3.5 % de nitrógeno en superficie.

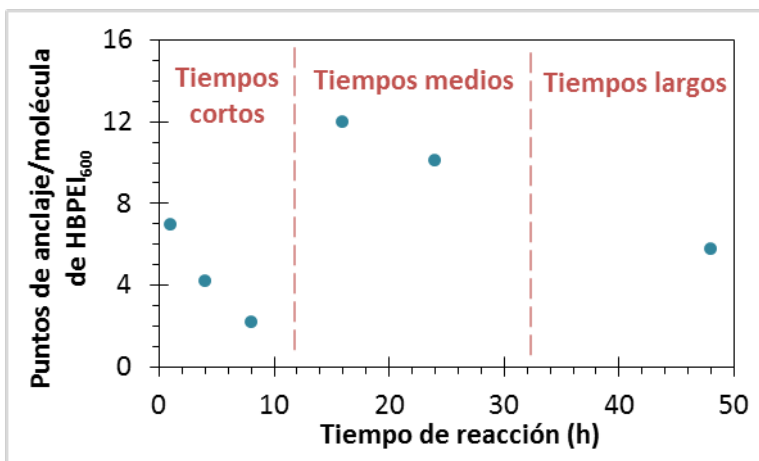
Los datos obtenidos mediante XPS sobre la composición química superficial de los diferentes híbridos son en general muy similares a los contenidos máxicos en HBPEI<sub>1800</sub> calculados a partir de la proporción de nitrógeno en peso obtenida mediante EA y de las pérdidas de peso de las curvas de TGA (Tabla 4.9):

**Tabla 4.9. Contenidos máxicos en N y HBPEI<sub>1800</sub> de los híbridos obtenidos a partir MW con CuI a diferentes tiempos de reacción (EA y TGA).**

Serie de muestras	x	Composición en masa, EA (%)		Contenido en masa en HBPEI <sub>1800</sub> , TGA (%)
		N	HBPEI <sub>1800</sub>	
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)-x (con x = tiempo de reacción en horas)	1	2.5	7.7	8.0
	4	3.8	11.7	11.4
	8	3.3	10.0	9.7
	16	8.1	24.9	23.7
	24	10.1	30.9	30.8
	48	8.4	25.8	26.5

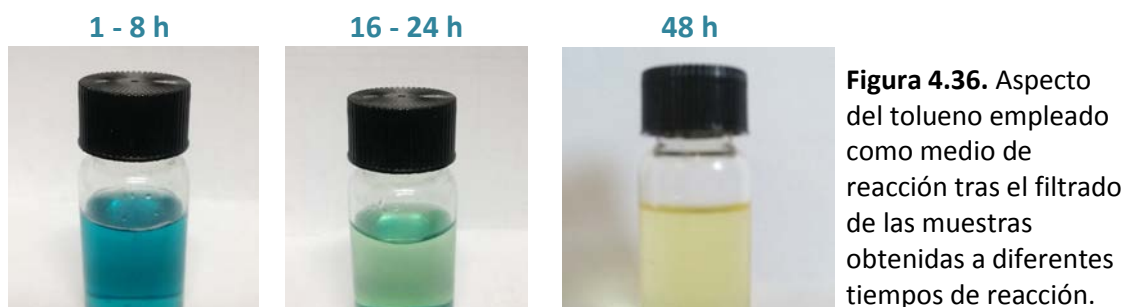
Como es habitual, los datos proporcionados por ambas técnicas arrojan cantidades muy similares de poliamina. La única discrepancia se pone de manifiesto en la muestra obtenida a 48 horas, ya que aunque tanto el contenido en nitrógeno en todo el conjunto del material (Tabla 4.9) como el de nitrógeno superficial (véase la figura 4.34) disminuyen respecto al máximo alcanzado a 24 horas de tiempo de reacción, el valor proporcionado por XPS (3.5 % atómico) es muy inferior al obtenido mediante EA (8.4 %). Esta importante diferencia puede tener diferentes causas, o bien la disminución en el grado de funcionalización con polietilenimina al pasar de 24 a 48 horas, es mucho más acusada en las zonas más externas del material que en el conjunto del mismo, o bien, las medidas de XPS han analizado una zona del material especialmente baja en contenido en poliamina, lo cual pondría de manifiesto cierta heterogeneidad de la distribución de HBPEI<sub>1800</sub> sobre el conjunto de los nanotubos.

Para analizar el modo en que evoluciona la proporción de grupos amino invertidos en el anclaje de la polietilenimina sobre el soporte carbonoso en el transcurso de la reacción, se ha procedido a la deconvolución de los espectros N 1s de alta resolución de XPS (Apéndice 2, fig. iii) de todos los híbridos de la serie. De esta forma, se ha cuantificado el número medio de uniones por molécula de polímero y se han representado en función del tiempo de reacción, incluyéndose la gráfica en la figura 4.35. El dato a tener en cuenta es que a tiempos medios (16 y 24 horas), justo cuando la fijación del polímero sobre MW alcanza su mayor grado (véase la figura 4.34), es cuando a su vez, las moléculas del mismo establecen una mayor proporción media de puntos de anclaje con el nanotubo. Este hecho, de nuevo apunta a la idea de que el impedimento estérico no tiene un efecto significativo a la hora del establecimiento de



**Figura 4.35.** Número medio de uniones por molécula de polímero en función del tiempo de reacción.

uniones HBPEI<sub>1800</sub>-nanotubo. Una mirada a la coloración de los filtrados de las diferentes muestras puede arrojar luz sobre este asunto (**Fig. 4.36**):



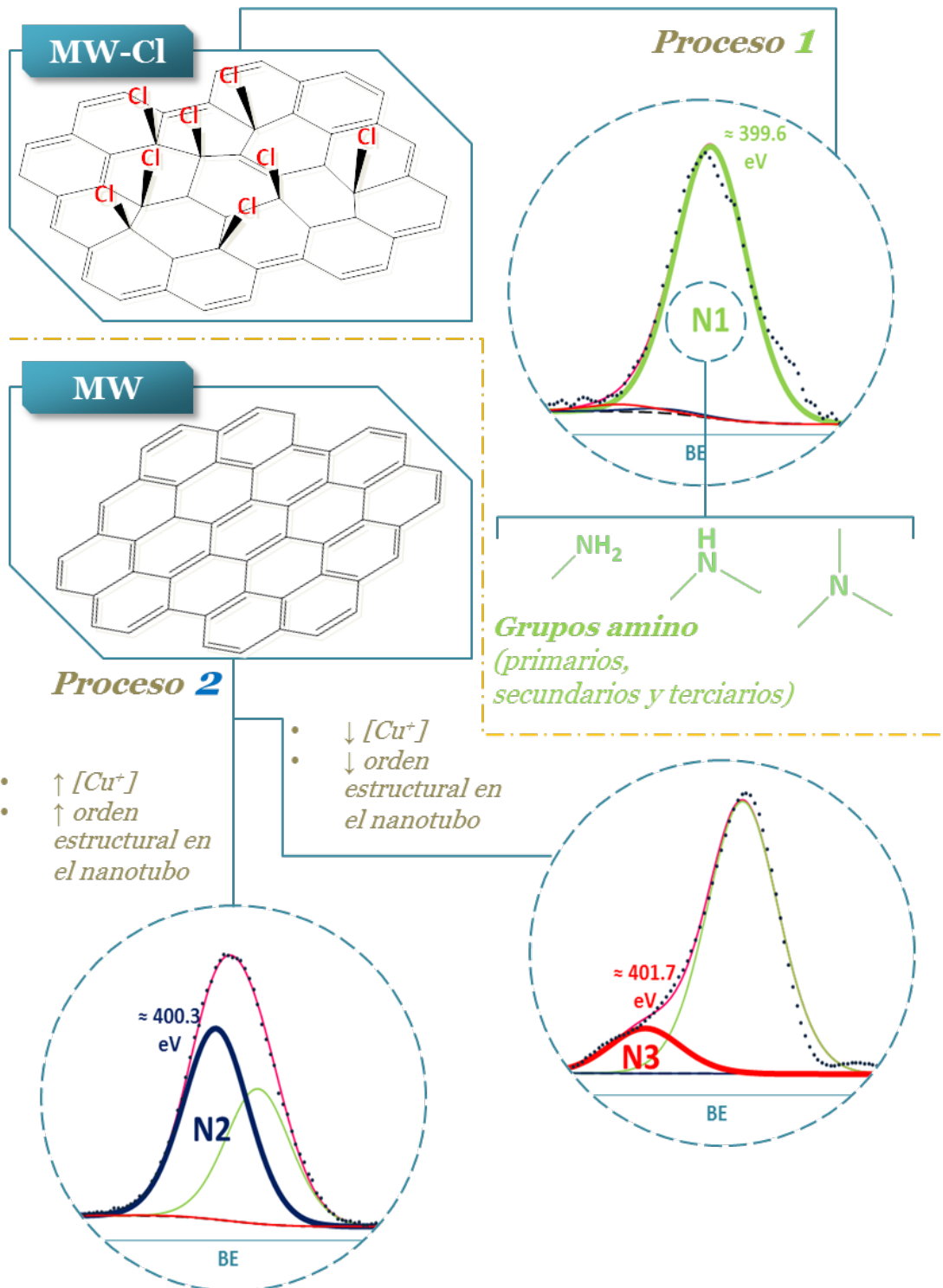
**Figura 4.36.** Aspecto del tolueno empleado como medio de reacción tras el filtrado de las muestras obtenidas a diferentes tiempos de reacción.

Las imágenes revelan que en los primeros estadios de la reacción el cobre se encuentra principalmente como Cu(II), tal y como indica el color azul intenso del filtrado. No obstante, durante los tiempos medios, los cuales son los que revisten un mayor interés ya que conducen a las mayores cantidades de poliamina fijada, y además, a numerosas uniones entre la misma y los nanotubos, la tonalidad intensa propia del Cu(II) se pierde. Esto parece indicar que, con el paso del tiempo, el cobre recupera su estado de oxidación original, esto es, +1, y que precisamente, en un medio rico en iones Cu<sup>+</sup>, es en el que se produce el anclaje de HBPEI<sub>1800</sub> sobre MW en una mayor extensión, y mediante la formación de gran cantidad de enlaces poliamina-nanotubo por molécula.

#### 4. PROPUESTA DE MECANISMOS PARA LOS PROCESOS DE FIJACIÓN DE LAS POLIETILENIMINAS HIPERRAMIFICADAS SOBRE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Antes de analizar los posibles mecanismos de reacción mediante los cuales pueden formarse los enlaces covalentes entre las moléculas de HBPEI y los nanotubos se hace necesario distinguir entre los diferentes procesos que han tenido lugar durante la preparación de los numerosos materiales híbridos recogidos en las secciones 2 y 3 del presente capítulo.

Una pista esencial para esclarecer el mecanismo a través del cual las moléculas de polietilenimina han quedado fijadas a los nanotubos de carbono, ha consistido en el estudio de los cambios producidos en la naturaleza de los átomos de nitrógeno de los grupos amino de estos polímeros ramificados durante el proceso de fijación. De este modo, cuando se parte de nanotubos de carbono funcionalizados con átomos de cloro, muestra MW-Cl (véase la sección 2), obteniéndose el híbrido MW-Cl/HBPEI<sub>1800</sub>, la deconvolución del espectro N 1s presenta una única componente relevante, denominada N1 (véase la figura 4.9 d). Sin embargo, cuando se funcionalizan con polietilenimina los nanotubos de partida, MW (véase la sección 3), existen cambios en los grupos amino originales del polímero puro que se ven reflejados en la aparición de nuevas componentes, etiquetadas como N2 y N3, en el espectro N 1s. Esto indica que existen claramente procesos distintos de anclaje de la poliamina a los nanotubos en función de si los mismos han sido (o no) halogenados previamente. Adicionalmente, dentro de la funcionalización directa de MW, se ha observado la preponderancia de la componente N2 frente a la N3 en la mayoría de los casos, pudiendo asumirse que en los híbridos, sobre todo en los que exhiben contenidos medios y elevados en HBPEI, la práctica totalidad de las uniones poliamina-nanotubo es de tipo N2. Asimismo, los resultados analizados a lo largo de la sección 3 han puesto de relieve que dichos contenidos elevados en polímero, en los que además se establecen numerosos puntos de anclaje, se consiguen cuando el medio de reacción es rico en iones Cu<sup>+</sup> y en oxígeno. También se ha puesto de manifiesto que la fijación catalizada por yoduro de cobre se produce en el interior de las zonas grafénicas de los nanotubos. Todo ello se resume en la **figura 4.37**.



**Figura 4.37.** Resumen gráfico en el que se distinguen los diferentes procesos de fijación de HBPEI sobre nanotubos de carbono.

#### 4.1. Mecanismo 1: fijación de HBPEI sobre MW-Cl.

Respecto a la fijación de las moléculas de poliamina sobre los nanotubos clorados, MW-Cl, hay que decir que, al haberse comprobado el carácter lábil de una fracción de los enlaces C-Cl en las condiciones de reacción (véase al apartado 2.1), probablemente

no se produzca un proceso concertado en el que el ataque nucleófilo de la amina sobre el carbono enlazado a cloro y por lo tanto, con déficit de carga electrónica, se dé simultáneamente a la salida del átomo de cloro. Teniendo en consideración esto, un mecanismo que implique dos etapas consecutivas parece más probable (Fig. 4.38):

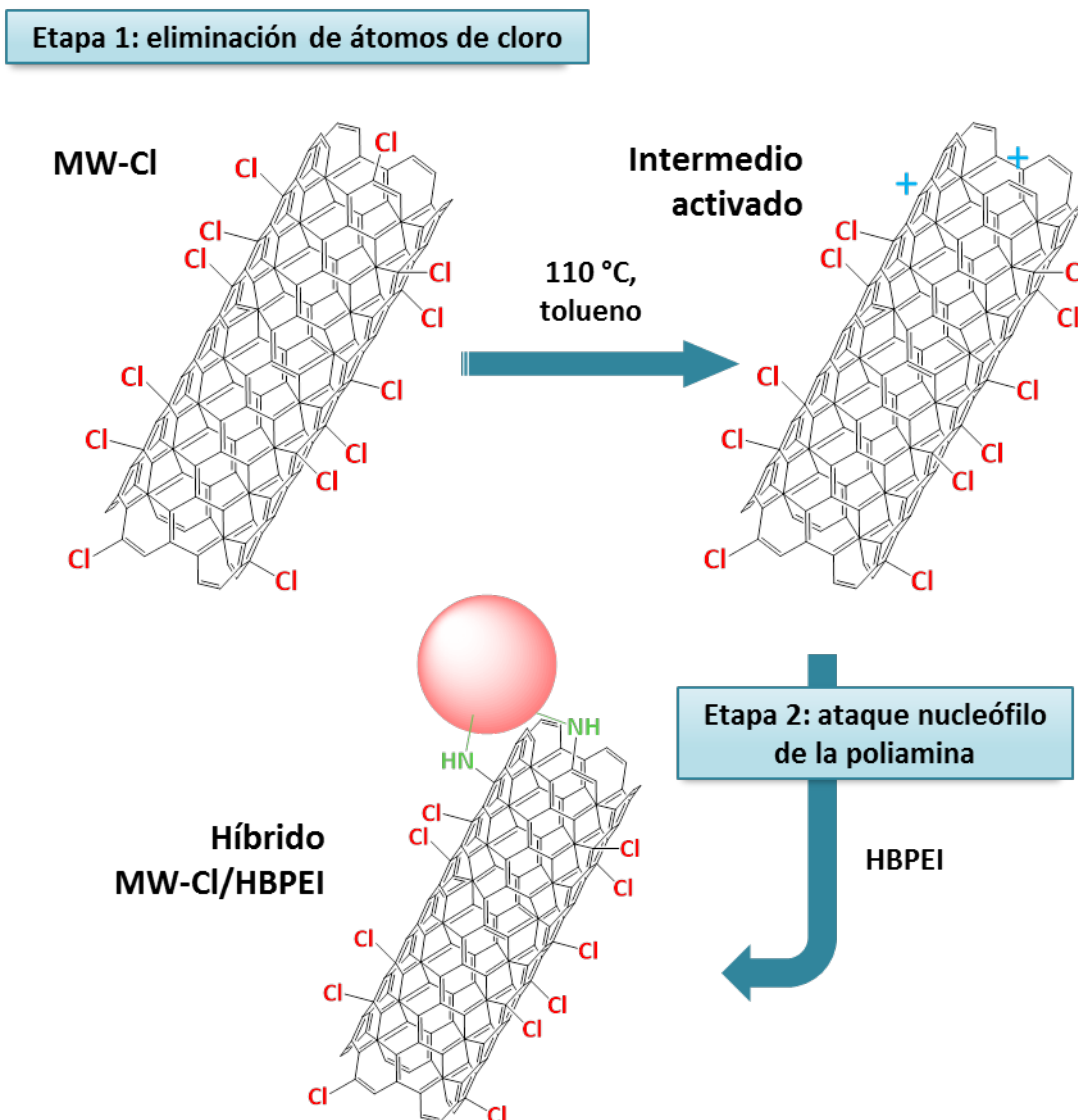


Figura 4.38. Mecanismo 1: reacción de fijación de HBPEI sobre MW-Cl.

En este proceso, la ruptura de los enlaces C-Cl inestables bajo las condiciones de reacción genera átomos de carbono cargados positivamente en la superficie de los nanotubos. Esto facilita el ataque nucleofílico de los grupos amino T de las moléculas de polietilenimina sobre dichos carbonos con carga, favoreciendo de este modo el anclaje de HBPEI sobre el soporte carbonoso. Como ya se ha comentado, las aminas primarias, secundarias y terciarias no pueden distinguirse en los picos N 1s de XPS, quedando todas englobadas en la componente N1 ( $\approx 399.6\text{ eV}$ ). Esto hace que en este caso no pueda estimarse el número medio de uniones HBPEI-nanotubo, aunque

debido a la gran concentración de átomos de cloro en la superficie de MW-Cl, probablemente se establezcan varias uniones por molécula de polietilenimina.

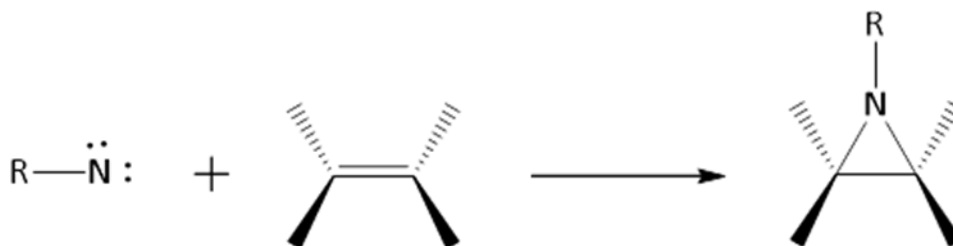
#### 4.2. Mecanismo 2: fijación directa de HBPEI sobre MW catalizada por yoduro de cobre (I).

Como se ha apuntado más arriba, en determinadas circunstancias la fijación de HBPEI sobre los nanotubos de carbono conduce a materiales con una alta proporción de polímero respecto a la fracción carbonosa. Además en estos materiales existe un número mucho más elevado de uniones N2 que de uniones N3 por molécula de polímero. Las circunstancias en que se obtienen estos materiales pueden resumirse en dos factores:

1. Disponibilidad de iones  $\text{Cu}^+$  en una concentración relevante en el medio de reacción.
2. Dominios grafénicos extensos y ordenados en el soporte carbonoso.

La primera condición se cumple cuando se añade al medio de reacción yoduro de cobre en cantidades iguales o superiores a 0.16 miligramos de catalizador por miligramo de MW (o HBPEI) y además, se deja transcurrir la reacción hasta tiempos medios, 16 y 24 horas, (véanse los apartados 3.1.1 y 3.2.5). La segunda condición se produce cuando se utilizan MW con pocas irregularidades. Ese es el caso de los nanotubos grafitizados, MWG, y en menor medida de los nanotubos originales.

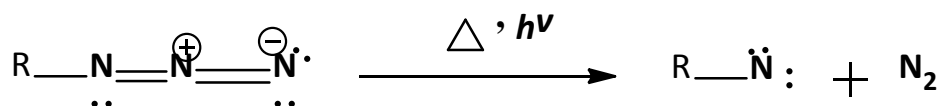
Estos indicios hacen pensar que las uniones que contribuyen a la componente N2 puedan producirse a través de intermedios de reacción tipo nitreno. Un nitreno, de manera análoga a los carbenos, se define como un átomo de nitrógeno que cuenta únicamente con cinco electrones en su capa de valencia, lo cual exacerba su reactividad por el aumento de su carácter electrófilo.<sup>34,35</sup> Esta apetencia por los sistemas ricos en electrones hace que den con facilidad reacciones de cicloadición (2 + 1) sobre dobles enlaces entre átomos de carbono ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) produciendo ciclos de tipo aziridina (**Fig. 4.39**).<sup>36-39</sup>



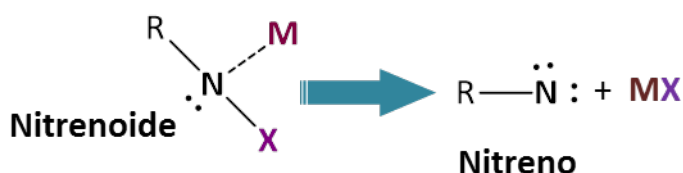
**Figura 4.39.** Adición electrofílica de un grupo nitreno sobre un doble enlace C=C.



Esto ha dado lugar a que la rica química de los nitrenos (o sus derivados) haya sido empleada para la funcionalización de las paredes de nanotubos de carbono,<sup>40-42</sup> así como de otros materiales de carbono relacionados, tales como grafitos<sup>43</sup> o negros de carbón.<sup>44</sup> El procedimiento más común para la obtención de intermedios tipo nitreno consiste en la descomposición de grupos azida,  $N_3^-$ , ya sea por descomposición térmica,<sup>42-44</sup> mediante fotólisis<sup>45</sup> o por irradiación con microondas:<sup>41</sup>



Así, partiendo de hidrocloreuro de imidazol-1-sulfonilazida se ha llevado a cabo el anclaje de polietileniminas sobre grafito, produciendo grupos azida en las moléculas de PEI y por consiguiente, nitrenos, los cuales se adicionan a los enlaces carbono-carbono grafiticos dando lugar al anclaje de PEI al soporte carbonoso.<sup>43</sup> Sin embargo, en el caso de las reacciones llevadas a cabo en la sección 3 del presente capítulo, no puede explicarse la obtención de intermedios tipo nitreno a partir de la descomposición de grupos azida, puesto que no se ha añadido ningún compuesto de este tipo. Aun así, existen estudios que demuestran que pueden obtenerse nitrenos a partir de especies conocidas como nitrenoides<sup>46</sup> (Fig. 4.40):



**R:** alquil, aril y otros sustituyentes

**X:** halógenos, OR y otros grupos salientes

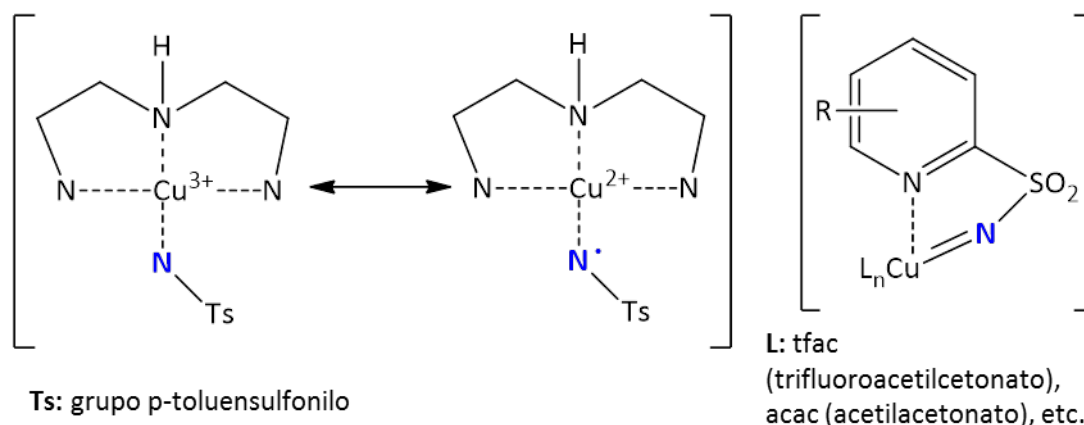
**M:** metales

**Figura 4.40.** Eliminación  $\alpha$  en un grupo nitrenoides para la formación de nitreno.

En este tipo de compuestos, el nitrógeno se encuentra unido, además de a un fragmento orgánico, a un ion metálico (M) y a un grupo saliente tipo halógeno o OR (alcóxido). Cuando se produce la descomposición de este grupo, se genera el nitreno a la vez que se libera el halógeno y el ion metálico.

De acuerdo con esto, hay que considerar plausible la formación de intermedios nitreno a partir de nitrenoides en el sistema concreto en el que se ha realizado la fijación directa catalizada de HBPEI sobre MW, puesto que la presencia de yoduro de cobre en el medio proporciona tanto el metal (cobre) como el grupo saliente (yodo) para la formación del nitrenoides. Hay que mencionar que la acción estabilizadora del

cobre sobre los intermedios de tipo nitrenoide/nitreno está bien documentada.<sup>47-49</sup> En cualquier caso, el estado de oxidación que adquiere el cobre al actuar como estabilizador de los intermedios nitrenoides precursores de los nitrenos es objeto de cierta controversia derivada de la complejidad de los sistemas, que dificultan los estudios en profundidad y, por ende, la comprensión total de los mismos. Así, se han descrito estructuras de intermedios de reacción de tipo nitrenoide/nitreno (**Fig. 4.41**) en las que se postulan formas resonantes en las que el Cu exhibe altos estados de oxidación +2 y +3,<sup>48</sup>. Análogamente, se han descrito otros sistemas en los que únicamente se encuentra como Cu(II),<sup>47</sup> o Cu(I),<sup>47,49</sup>. Son conocidos asimismo mecanismos de aziridización de alquenos a través de nitrenos en los que se ha demostrado la existencia de ciclos Cu(II)/Cu(I),<sup>39</sup> y en los que la etapa limitante es la formación de los intermedios metal-nitreno.



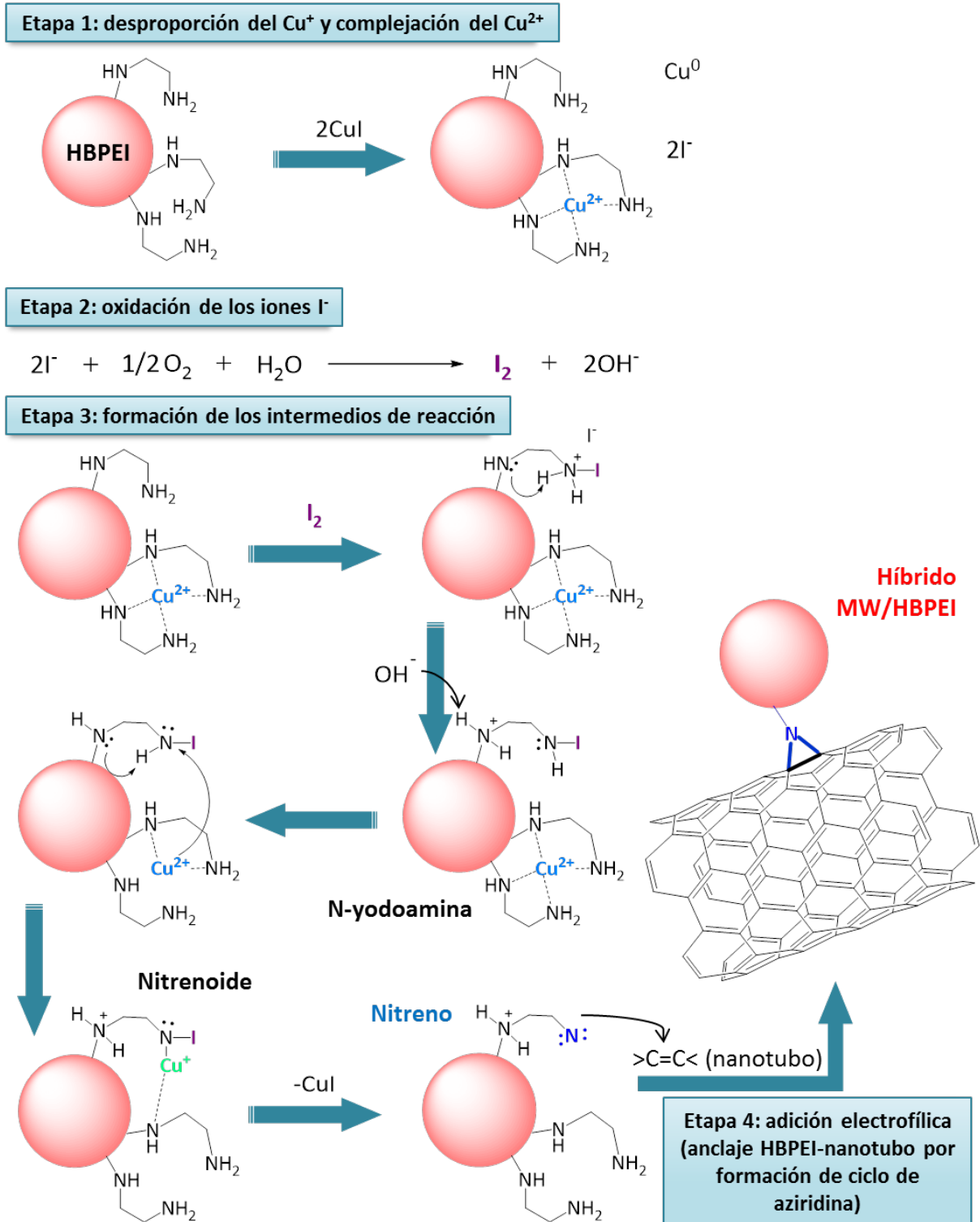
**Figura 4.41.** Estructuras de tipo nitrenoide/nitreno estabilizadas por cobre complejado por diferentes ligandos. Se ha destacado en azul el átomo de N que establece los nuevos enlaces N-C por cicloadición (2 + 1) a dobles enlaces C=C (adición electrofílica).

Asimismo, se ha observado en numerosos casos que la presencia de grupos directores adyacentes a los sitios de reacción tiene una influencia significativa sobre el rendimiento y/o selectividad de la reacción de adición.<sup>50-52</sup> Así, se ha comprobado la gran eficacia de las funciones orgánicas nitrogenadas como grupos directores para la formación del nitreno, por su bien conocida capacidad de quelar a los metales de transición.<sup>53-56</sup> Nótese que las polietileniminas empleadas en este trabajo cumplen con estas características, puesto que contienen un gran número de grupos amino espaciados por dos átomos de carbono dentro de sus estructuras hiperramificadas (véase la sección 1).

Respecto al papel del oxígeno (la fijación de HBPEI sobre MW cae drásticamente al llevar a cabo la reacción en atmósfera de argón, véase el apartado 3.1.5), se ha descrito que para la catálisis de reacciones de adición de nitrenos sobre dobles enlaces C=C se requiere, además de metales de transición y ligandos capaces de coordinarlos,

condiciones moderadamente oxidantes.<sup>47</sup> A esto se une la posibilidad de que el oxígeno, junto con la temperatura moderadamente alta (111 °C) pueda parcialmente oxidar los iones yoduro del catalizador formando yodo, I<sub>2</sub>, cuya reacción con los grupos amino ha quedado demostrada mediante <sup>13</sup>C-NMR. En dicha reacción, el yodo quedaría enlazado a los átomos de nitrógeno de los grupos amino, sobre todo terminales, para formar N-yodoaminas.

De este modo, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y los datos derivados de la caracterización de los materiales híbridos MW/HBPEI obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales (sección 3), se propone un posible mecanismo para el proceso 2, esto es, para la formación de uniones que contribuyan a la componente N2 (**Fig. 4.42**). Inicialmente se produce la desproporción de los iones Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>0</sup> impulsada tanto por la inestabilidad intrínseca del estado de oxidación +1 del cobre como por la formación de compuestos de coordinación estables, de geometría plano-cuadrada, entre los iones Cu<sup>2+</sup> y los grupos amino de la polietilenimina (etapa 1). Asimismo, se va obteniendo yodo molecular generado por la oxidación de los iones yoduro (etapa 2). Seguidamente, se produce la rotura heterolítica de las moléculas de yodo para reaccionar con los grupos amino terminales T (y en menor medida con los grupos amino lineales, L) de la HBPEI, lo que da lugar a especies de tipo N-yodoamina. A partir de este punto, la acción combinada de grupos amino adyacentes al nitrógeno yodado y de especies básicas (iones hidroxilo, OH-, originados en la etapa 2, y/o la propia poliamina) provoca reordenamientos que conducen a la especie nitrenoide (etapa 3). Esto vendría favorecido por la estabilización de los iones Cu<sup>+</sup> mediante su coordinación con el nitreno (grupo nitrenoide), lo cual provocaría la comproporción del Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>0</sup> al estado de oxidación inicial +1. Finalmente, para que se formen los grupos nitreno en las moléculas de HBPEI el intermedio nitrenoide ha de perder su coordinación con el ion Cu<sup>+</sup> y su enlace con el yodo, actuando este como grupo saliente en forma de ion yoduro, regenerándose de este modo el catalizador de yoduro de cobre. Así los intermedios HBPEI-nitreno, debido a su naturaleza electrófila, producen mayoritariamente reacciones de cicloadición (2 + 1) sobre dobles enlaces C=C de las zonas grafénicas de los nanotubos de MW. Por lo tanto, la componente N2 en la deconvolución de los espectros de alta resolución estaría generada por los electrones 1s fotoemitidos desde los átomos de nitrógeno que formarían enlaces con dos átomos de carbono vecinos del nanotubo, formando ciclos de tres vértices de tipo aziridina (véase la figura 4.39).



**Figura 4.42.** Mecanismo 2: fijación de HBPEI sobre MW catalizada por  $\text{CuI}$  a través de intermedios de tipo nitreno.

Con este mecanismo propuesto, los resultados obtenidos en los híbridos preparados a partir de MW (véase la sección 3 del presente capítulo) pueden explicarse de manera satisfactoria:

- i. **Influencia de la concentración de catalizador, yoduro de cobre (véase el apartado 3.1.1).** Por debajo de la relación másica 0.16 miligramos de catalizador por miligramo de HBPEI (o de MW) no se llega a la fijación máxima de polietilenimina. Sin embargo, a partir de dicha concentración, la proporción de cobre y yodo en el medio es lo suficientemente elevada como para formar una cantidad importante de intermedios nitreno, aumentando ostensiblemente la capacidad de las moléculas de polietilenimina para establecer uniones con MW. Esto se traduce en un drástico aumento de los contenidos en polímero alcanzados, acompañado de la formación de un gran número de puntos de anclaje entre la poliamina y los nanotubos.
- ii. **Influencia del grado de grafitización de los nanotubos de carbono (véase el apartado 3.1.4).** Al aumentar el tamaño y el orden de los dominios grafénicos y a su vez disminuir la presencia de defectos en el soporte MWG, se dificulta en gran medida la reacción de fijación de HBPEI sobre los defectos. No obstante al añadir yoduro de cobre, el anclaje catalizado a través de grupos nitrenos (los cuales atacan a los carbonos insaturados) produce la fijación de gran cantidad de polímero (11 %, véase la tabla 4.6), acompañada de numerosos enlaces por molécula de HBPEI (véase la figura 4.27).
- iii. **Influencia de la presencia de oxígeno en el medio de reacción (véase el apartado 3.1.5).** Cuando no existen condiciones moderadamente oxidantes se produce una importante caída de la cantidad de HBPEI fijada sobre MW. Esto puede deberse a que la ausencia de oxígeno dificulta la obtención de yodo molecular que produzca los intermedios N-yodoamina (véase la figura 4.42), haciendo que los intermedios nitreno no se formen en gran medida.
- iv. **Influencia de la concentración de los reactivos en el medio de reacción.** Como se comentó en el apartado 3.1.6, la dilución 1:10 de los reactivos dio lugar a una elevada disminución del grado de funcionalización con HBPEI. Ello es debido a la disminución de la velocidad de reacción como consecuencia de la bajada en la concentración de los reactivos. Asimismo, en los perfiles de TPD del material MW/HBPEI<sub>600</sub>(CuI,0.16) [1:10] se aprecia, como ocurre en muchos otros casos, cantidades importantes de tolueno respecto a la cantidad de poliamina (véase la figura 4.31). La presencia de ese tolueno relativamente estable puede deberse a que los grupos nitreno que no se adicionan a los enlaces carbono-carbono grafíticos de los nanotubos pueden establecer uniones covalentes con las moléculas de tolueno mediante inserción de los mismos en los enlaces C-H bencílicos del disolvente.
- v. **Influencia de la naturaleza del catalizador.** En el apartado 3.1.7 se vio que el cambio de yoduro de cobre (I) por cloruro de níquel (II) produce una gran disminución del grado de fijación de poliamina. Este hecho está relacionado

con que el Ni(II) tiene una capacidad de complejación muy inferior a la del cobre. Por ello, se está dificultando la estabilización del intermedio nitrenoide y por lo tanto, la formación de nitrenos reactivos que establezcan uniones con los nanotubos.

- vi. **Influencia del tiempo de reacción (véase el apartado 3.1.8).** Como se ha apuntado con anterioridad, en las reacciones de adición de aminas a dobles enlaces (C=C) por formación de intermedios de tipo nitreno, la etapa limitante de la velocidad es precisamente la formación de dichos intermedios. Así, se hace necesario el transcurso de las primeras horas de reacción para la formación de cantidades importantes de grupos nitreno a partir de los grupos amino terminales T de las moléculas de HBPEI. A partir del momento en el que se forman los nitrenos en cantidades relevantes, entre las 8 y las 16 horas de reacción, comienzan a introducirse cantidades importantes de poliamina (véase la tabla 4.9), así como a establecerse numerosas uniones N<sub>2</sub> por molécula fijada (véase la figura 4.35). Además, los colores del tolueno filtrado (véase la figura 4.36) parecen indicar que al formarse dichos intermedios de reacción el cobre recupera su estado de oxidación original, esto es, el de Cu(I).

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Kramer, M.; Stumbe, J. F.; Grimm, G.; Kaufmann, B.; Kruger, U.; Weber, M.; Haag, R. Dendritic polyamines: Simple access to new materials with defined treelike structures for application in nonviral gene delivery. *ChemBiochem* **2004**, *5*, 1081-1087.
- (2) Peñas, A. Preparación, caracterización y estudio de materiales híbridos de base carbonosa funcionalizados específicamente y utilización de los mismos para la adsorción de iones metálicos simples y complejos de interés ambiental y catalítico. Universidad de Jaén, 2011.
- (3) Pierre, T. S.; Geckle, M. C-13-NMR ANALYSIS OF BRANCHED POLYETHYLENIMINE. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry* **1985**, *A22*, 877-887.
- (4) Kramer, M.; Perignon, N.; Haag, R.; Marty, J. D.; Thomann, R.; Lauth-de Viguerie, N.; Mingotaud, C. Water-soluble dendritic architectures with carbohydrate shells for the templation and stabilization of catalytically active metal nanoparticles. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8308-8315.
- (5) Ottenbourgs, B. T.; Adriaensens, P. J.; Reekmans, B. J.; Carleer, R. A.; Vanderzande, D. J.; Gelan, J. M. DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF FAST QUANTITATIVE C-13 NMR CHARACTERIZATION METHODS OF NOVOLAC RESINS. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34*, 1364-1370.
- (6) Hawker, C. J.; Lee, R.; Frechet, J. M. J. ONE-STEP SYNTHESIS OF HYPERBRANCHED DENDRITIC POLYESTERS. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 4583-4588.
- (7) Louette, P.; Bodino, F.; Pireaux, J.-J. Poly(ethylene imine) (PEI) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra. *Surface Science Spectra* **2005**, *12*, 4.
- (8) Yu, X. R.; Hantsche, H. VERTICAL DIFFERENTIAL CHARGING IN MONOCHROMATIZED SMALL SPOT X-RAY PHOTOELECTRON-SPECTROSCOPY. *Surface and Interface Analysis* **1993**, *20*, 555-558.
- (9) Yu, X.; Hantsche, H. SOME ASPECTS OF THE CHARGING EFFECT IN MONOCHROMATIZED FOCUSED XPS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1993**, *346*, 233-236.
- (10) Chemspider. Royal Society of Chemistry (UK): <http://www.chemspider.com/>.
- (11) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. DREIDING - A GENERIC FORCE-FIELD FOR MOLECULAR SIMULATIONS. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8897-8909.
- (12) Wagner, C. D.: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database. 2010
- (13) Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: a reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie Minnesota 55344), 1979.

- (14) Hanelt, S.; Friedrich, J. F.; Orts-Gil, G.; Meyer-Plath, A. Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2012**, *50*, 1373-1385.
- (15) Benoit, R.: LaSurface.com. ThermoFischer Scientific.
- (16) Loh, F. C.; Tan, K. L.; Kang, E. T. XPS STUDIES OF CHARGE-TRANSFER INTERACTIONS IN SOME POLY(N-VINYLCARBAZOLE) ACCEPTOR COMPLEXES. *European Polymer Journal* **1991**, *27*, 1055-1063.
- (17) Allen, S. E.; Walvoord, R. R.; Padilla-Salinas, R.; Kozlowski, M. C. Aerobic Copper-Catalyzed Organic Reactions. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 6234-6458.
- (18) Quan, Z.; Xia, H.; Zhang, Z.; Da, Y.; Wang, X. Copper-Catalyzed Amination of Aryl Halides with Aqueous Ammonia under Mild Conditions. *Chinese Journal of Chemistry* **2013**, *31*, 501-506.
- (19) Liu, Z.-J.; Vors, J.-P.; Gesing, E. R. F.; Bolm, C. Ligand-Free Copper-Catalyzed Amination of Heteroaryl Halides with Alkyl- and Arylamines. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, *352*, 3158-3162.
- (20) Meng, F.; Zhu, X.; Li, Y.; Xie, J.; Wang, B.; Yao, J.; Wan, Y. Efficient Copper-Catalyzed Direct Amination of Aryl Halides Using Aqueous Ammonia in Water. *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, 6149-6152.
- (21) Jiao, J.; Zhang, X.-R.; Chang, N.-H.; Wang, J.; Wei, J.-F.; Shi, X.-Y.; Chen, Z.-G. A Facile and Practical Copper Powder-Catalyzed, Organic Solvent- and Ligand-Free Ullmann Amination of Aryl Halides. *Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 1180-1183.
- (22) Thakur, K. G.; Ganapathy, D.; Sekar, G. D-Glucosamine as a green ligand for copper catalyzed synthesis of primary aryl amines from aryl halides and ammonia. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 5076-5078.
- (23) Yang, H.; Xi, C.; Miao, Z.; Chen, R. Cross-Coupling Reactions of Aryl Halides with Amines, Phenols, and Thiols Catalyzed by an N,N'-Dioxide-Copper(I) Catalytic System. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, 3353-3360.
- (24) Ji, P.; Atherton, J. H.; Page, M. I. Copper(I)-Catalyzed Amination of Aryl Halides in Liquid Ammonia. *Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 7471-7478.
- (25) Bissember, A. C.; Lundgren, R. J.; Creutz, S. E.; Peters, J. C.; Fu, G. C. Transition-Metal-Catalyzed Alkylations of Amines with Alkyl Halides: Photoinduced, Copper-Catalyzed Couplings of Carbazoles. *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, *52*, 5129-5133.
- (26) Dake, L. S.; King, D. E.; Czanderna, A. W. Ion scattering and X-ray photoelectron spectroscopy of copper overlayers vacuum deposited onto mercaptohexadecanoic acid self-assembled monolayers. *Solid State Sciences* **2000**, *2*, 781-789.
- (27) Barr, T. L. RECENT ADVANCES IN X-RAY PHOTOELECTRON-SPECTROSCOPY STUDIES OF OXIDES. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1991**, *9*, 1793-1805.



- (28) Barr, T. L. ESCA STUDY OF TERMINATION OF PASSIVATION OF ELEMENTAL METALS. *Journal of Physical Chemistry* **1978**, *82*, 1801-1810.
- (29) Briggs, D.; Seah, M. P.: *Practical Surface Analysis*; 2 ed., 1993; Vol. 1.
- (30) Coleman, K. S.; Chakraborty, A. K.; Bailey, S. R.; Sloan, J.; Alexander, M. Iodination of single-walled carbon nanotubes. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1076-1081.
- (31) Palchan, I.; Crespín, M.; Estradeszwarcopf, H.; Rousseau, B. GRAPHITE FLUORIDES - AN XPS STUDY OF A NEW TYPE OF C-F BONDING. *Chemical Physics Letters* **1989**, *157*, 321-327.
- (32) Huang, W.; Wang, Y.; Luo, G. H.; Wei, F. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon* **2003**, *41*, 2585-2590.
- (33) Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D.; Dickey, E. C. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon* **2001**, *39*, 1681-1687.
- (34) Lewis, F. D.; Saunders, W. H.: In *Nitrenes*; Lwowski, W., Ed.; Interscience: New York, 1970
- (35) Wentrup, C.: *Reactive Intermediates*; Wiley: New York, 1984; Vol. 3. pp. 91.
- (36) Li, Z.; Ding, X.; He, C. Nitrene transfer reactions catalyzed by gold complexes. *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 5876-5880.
- (37) Watson, I. D. G.; Yu, L. L.; Yudin, A. K. Advances in nitrogen transfer reactions involving aziridines. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 194-206.
- (38) Evens, D. A.; Faul, M. M.; Bilodeau, M. T. DEVELOPMENT OF THE COPPER-CATALYZED OLEFIN AZIRIDINATION REACTION. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 2742-2753.
- (39) Brandt, P.; Sodergren, M. J.; Andersson, P. G.; Norrby, P. O. Mechanistic studies of copper-catalyzed alkene aziridination. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8013-8020.
- (40) Holzinger, M.; Abraha, J.; Whelan, P.; Graupner, R.; Ley, L.; Henrich, F.; Kappes, M.; Hirsch, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R)-oxycarbonyl nitrenes. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8566-8580.
- (41) Leinonen, H.; Rintala, J.; Siitonen, A.; Lajunen, M.; Pettersson, M. New nitrene functionalizations onto sidewalls of carbon nanotubes and their spectroscopic analysis. *Carbon* **2010**, *48*, 2425-2434.
- (42) Jiang, Y.; Jin, C.; Yang, F.; Yu, X.; Wang, G.; Cheng, S.; Di, Y.; Li, J.; Fu, D.; Ni, Q. A new approach to produce amino-carbon nanotubes as plasmid transfection vector by 2+1 cycloaddition of nitrenes. *Journal of Nanoparticle Research* **2011**, *13*, 33-38.
- (43) Dillon, E. P.; Barron, A. R.: Carbon Dioxide Adsorption Potential of Polyethyleneimine Functionalized Graphite. In *Joint 66th Southwest and 62nd Southeast*

*Regional Meeting of the American Chemical Society*; American Chemical Society, Washington, D. C. New Orleans, LA, United States, 2010; pp SESW-685.

(44) He, H.; Zhong, M.; Konkolewicz, D.; Yacatto, K.; Rappold, T.; Sugar, G.; David, N. E.; Matyjaszewski, K. Carbon black functionalized with hyperbranched polymers: synthesis, characterization, and application in reversible CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 6810-6821.

(45) Nagaiyanallur, V. V.; Kumar, D.; Rossi, A.; Zuercher, S.; Spencer, N. D. Tailoring SU-8 Surfaces: Covalent Attachment of Polymers by Means of Nitrene Insertion. *Langmuir* **2014**, *30*, 10107-10111.

(46) Boche, G.; Lohrenz, J. C. W. The electrophilic nature of carbenoids, nitrenoids, and oxenoids. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 697-756.

(47) Han, H.; Park, S. B.; Kim, S. K.; Chang, S. Copper-nitrenoid formation and transfer in catalytic olefin aziridination utilizing chelating 2-pyridylsulfonyl moieties (vol 73, pg 2862, 2008). *Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 3974-3974.

(48) Kundu, S.; Miceli, E.; Farquhar, E.; Pfaff, F. F.; Kuhlmann, U.; Hildebrandt, P.; Braun, B.; Greco, C.; Ray, K. Lewis Acid Trapping of an Elusive Copper-Tosylnitrene Intermediate Using Scandium Triflate. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14710-14713.

(49) Maejima, T.; Ueda, M.; Nakano, J.; Sawama, Y.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. Mechanism Study of Copper-Mediated One-Pot Reductive Amination of Aryl Halides Using Trimethylsilyl Azide. *Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 8980-8985.

(50) Hoveyda, A. H.; Evans, D. A.; Fu, G. C. SUBSTRATE-DIRECTABLE CHEMICAL-REACTIONS. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 1307-1370.

(51) Kakiuchi, F.; Murai, S. Catalytic C-H/olefin coupling. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 826-834.

(52) Ellman, J. A.; Owens, T. D.; Tang, T. P. N-tert-Butanesulfinyl imines: Versatile intermediates for the asymmetric synthesis of amines. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 984-995.

(53) Jun, C. H.; Hong, J. B.; Lee, D. Y. Chelation-assisted hydroacylation. *Synlett* **1999**, 1-12.

(54) Itami, K.; Mitsudo, K.; Nokami, T.; Kamei, T.; Koike, T.; Yoshida, J. Pyridylsilyl group-driven cross-coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *653*, 105-113.

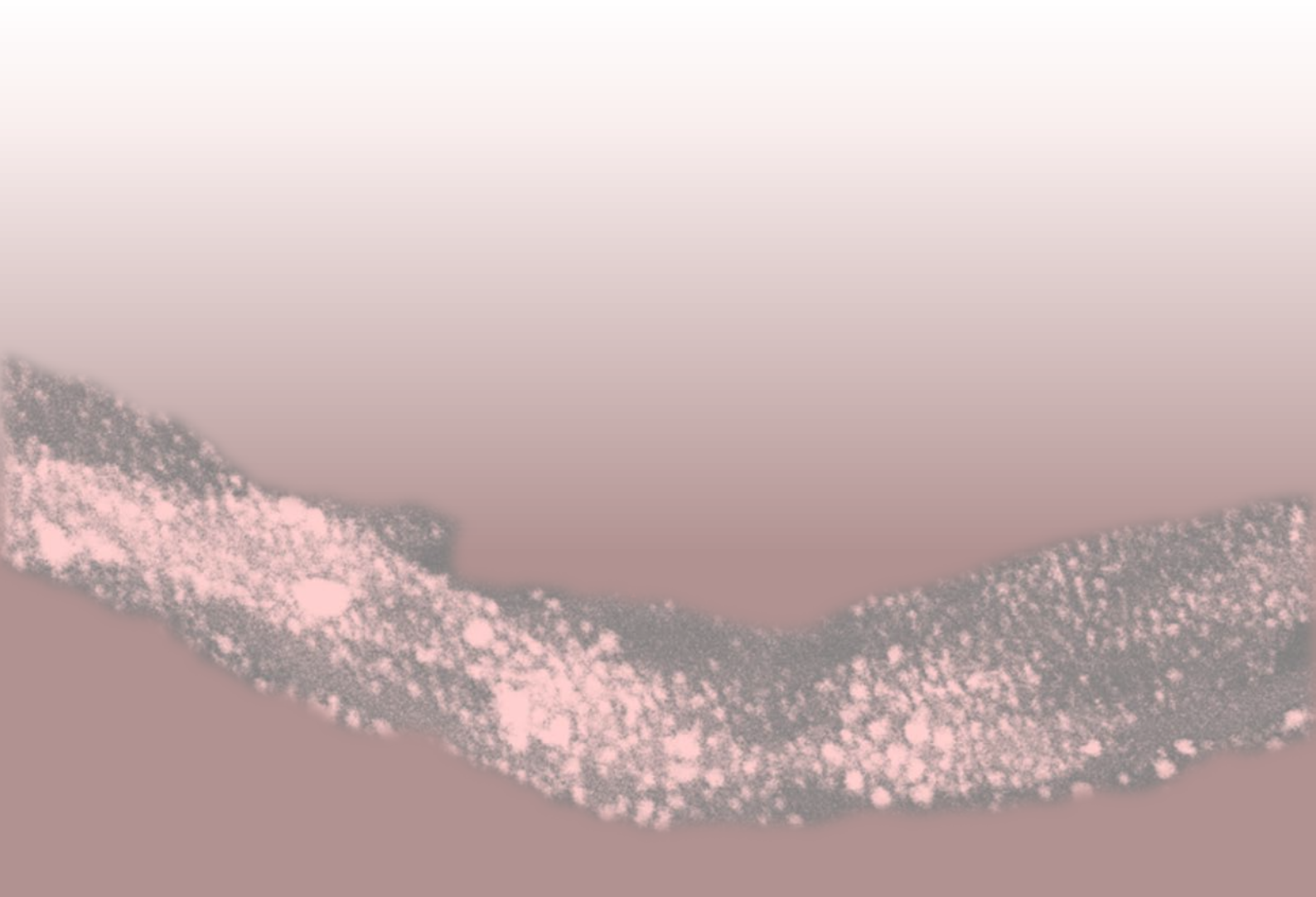
(55) Kakiuchi, F.; Chatani, N. Catalytic methods for C-H bond functionalization: Application in organic synthesis. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345*, 1077-1101.

(56) Dick, A. R.; Kalyani, D.; Sanford, M. S. ORGN 485-Palladium-catalyzed directed oxidation of carbon-hydrogen bonds. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2006**, 232.



OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS SOPORTADAS SOBRE  
NANOTUBOS DE CARBONO

Etapas 3 y 4





## RESUMEN DE CONTENIDO

*Al inicio se hace una breve introducción sobre la problemática derivada del uso de los metales preciosos en la industria, con especial mención a los diferentes materiales que pueden emplearse para la recuperación de dichos metales. Además, se repasan las potenciales aplicaciones de los materiales carbonosos decorados con nanopartículas metálicas (MNPs). En la segunda sección se evalúa la capacidad de captación de paladio (II) en disolución de algunos materiales híbridos de tipo nanotubo-polietilenimina, MW/HBPEI, seleccionados de entre los descritos en el capítulo anterior (Etapa 2 del proyecto global: Fijación de polietileniminas hiperramificadas sobre los nanotubos de carbono). Asimismo, se incluyen los máximos valores alcanzados de níquel, paladio y platino complejado (Etapa 3: Complejación de iones metálicos en disolución, véase la sección 4 del capítulo 1, Introducción). Seguidamente, en el tercer apartado se describen los resultados concernientes a la Etapa 4 del proyecto, es decir, a la formación de las nanopartículas metálicas soportadas por reducción con plasma de hidrógeno de los iones metálicos contenidos en el híbrido MW/HBPEI. Para terminar, en la última sección se presentan los resultados obtenidos en estudios preliminares sobre la capacidad de adsorción de dióxido de carbono de los híbridos MW/HBPEI.*

### 1. INTRODUCCIÓN

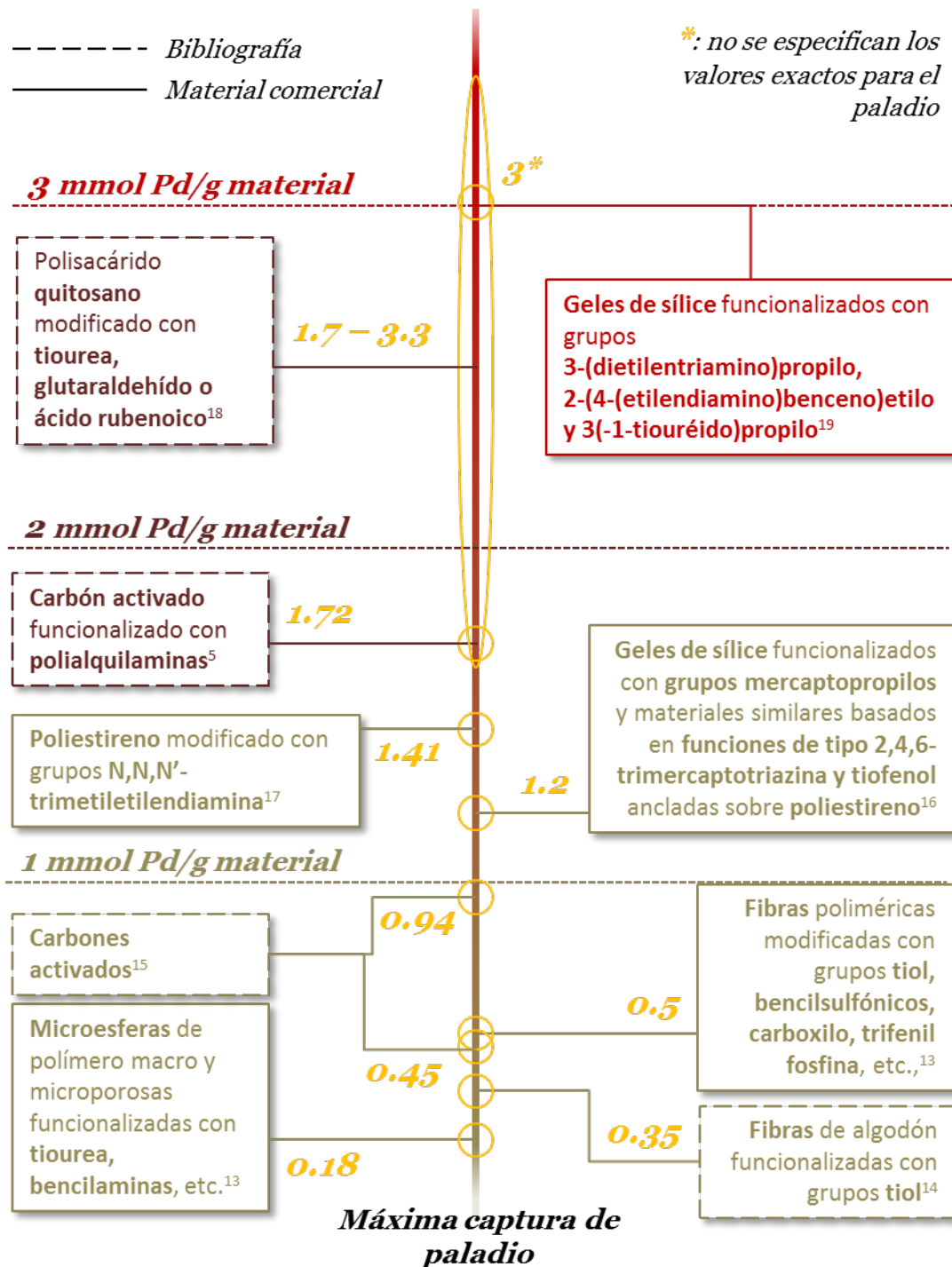
Las propiedades electrónicas y catalíticas de los metales nobles (o seminobles) como el níquel, el paladio y el platino<sup>1-4</sup>, han hecho que, en las últimas décadas, se hayan extendido enormemente sus usos a escala industrial. Así, el paladio, por ejemplo, se utiliza ampliamente como catalizador en la síntesis de numerosos fármacos,<sup>5</sup> mientras que los metales conocidos como metales del grupo del platino, PGMs (platino, paladio, rutenio, rodio e iridio), forman parte de los catalizadores empleados en el procesamiento de hidrocarburos y petróleo, ya sean soportados sobre alúminas, silica-alúminas, zeolitas o soportes carbonosos. También, se usan en la industria química, por ejemplo, en las plantas de procesado de ácido nítrico; en la industria minera y forman parte de muchos dispositivos electrónicos.<sup>6</sup> Además, el níquel está presente en diferentes aleaciones, encontrándose en los electrodos de las pilas alcalinas, monedas, instrumentos quirúrgicos, discos duros, etc.<sup>7</sup>

La amplia utilización de estos metales conlleva, entre otros inconvenientes, que se produzcan importantes pérdidas de los mismos. Este hecho hace que sea vital disponer de materiales que permitan, no solo recuperarlos, sino la reutilización de los mismos. Así, el gran interés que revisten la recuperación y reutilización de los metales preciosos tiene dos motivos fundamentales, por un lado, de tipo toxicológico-medioambiental y

por otro, de índole económica. En relación al primer tipo de motivaciones, estudios recientes han puesto de manifiesto la gran influencia que tiene la acumulación de platino, paladio y rodio procedentes de los catalizadores de los automóviles en diferentes entornos, con las alteraciones de los patrones de crecimiento y desarrollo de los organismos más expuestos.<sup>8,9</sup> A ello se suman los costes medioambientales en forma de contaminación de aguas, gasto energético y emisión de gases de efecto invernadero, aparejados a la minería de estos metales.<sup>10</sup> Respecto a la vertiente económica, durante 2014 el precio del níquel alcanzó un máximo de 6.62 €/oz (una onza, oz, equivale a 28.3495 gramos), el del paladio, 686.96 €/oz, y el del platino, 1107.00 €/oz.<sup>11</sup> Además, en 2010 los PGMs fueron incluidos en la lista de materias primas “críticas” (Critical raw materials) por la Unión Europea, las cuales pueden definirse como aquellas que presentan elevada importancia económica y altos riesgos asociados a su suministro. En el caso de los metales del grupo del platino, dichos riesgos se deben a la dependencia de terceros países por parte de la UE, para su obtención e importación, ya que el 93 % del suministro global depende de Suráfrica y Rusia.<sup>12</sup>

Todo lo anterior ha conducido a la aparición de diferentes materiales con alta capacidad para la recuperación de metales preciosos en disolución acuosa y en disolventes orgánicos. De este modo, existen diversos materiales (algunos comerciales) basados en la combinación de un soporte (fibras y resinas poliméricas, carbones activados, geles de sílice, etc.) con funciones químicas que presentan elevadas capacidades de coordinación de paladio y otros metales nobles. Estas funciones son muy variadas, aunque suelen contener en la mayoría de los casos una gran concentración de grupos amino, anillos aromáticos y grupos tiol. Debido a la multitud de problemáticas y necesidades específicas que aparecen en los diferentes campos de aplicación de estos metales, se han desarrollado materiales absorbentes que cubren un amplio rango de capacidades de captura de paladio<sup>5,13-19</sup> (la mayoría de estos materiales también sirven para la recuperación, en diferente grado, de otros metales pertenecientes a la categoría PGM). A modo ilustrativo, en la **figura 5.1** se incluye una muestra de dichos absorbentes, siendo los valores de capacidad de asimilación de paladio meramente orientativos, puesto que han sido estimados a través de ensayos de captura de los iones metálicos con distintas condiciones experimentales, diferentes sales de paladio, diferentes disolventes, diferentes niveles de pH, etc.

Por otra parte, el gran interés que ha despertado en los últimos años la preparación de híbridos formados por nanopartículas de metales nobles soportadas sobre nanotubos de carbono se basa en las múltiples potenciales aplicaciones de los mismos.

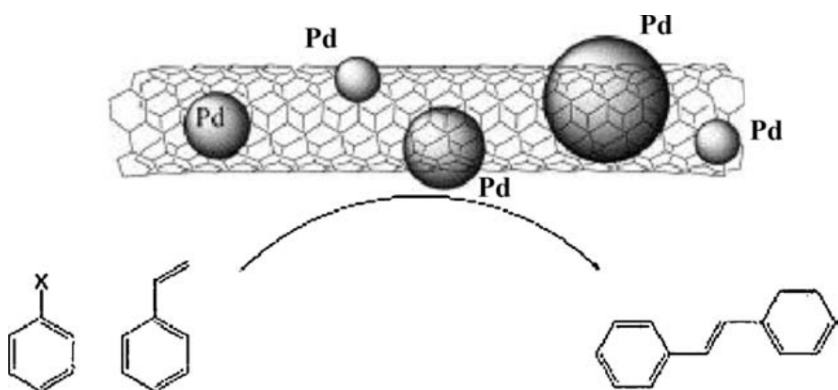


**Figura 5.1.** Ejemplo de materiales para la retención de iones paladio (II) con diferentes capacidades de captura.

Los tres principales campos de aplicación de los nanohíbridos CNT/Metal son la catálisis heterogénea, las células de combustible, y la fabricación de quimio/biosensores. Asimismo, no han de obviarse sus prometedoras aplicaciones en el campo de la energía fotovoltaica y en el del almacenamiento de hidrógeno.



Dentro de la catálisis heterogénea, las buenas propiedades mecánicas de los nanotubos, junto con sus elevadas áreas superficiales y su alta durabilidad en ambientes severos han hecho que hayan recibido una considerable atención.<sup>20</sup> Así, la interacción entre las MNPs y los CNTs en estos materiales híbridos genera una peculiar microestructura o la modificación de la densidad electrónica de los clústeres metálicos, mejorando la actividad catalítica. Esto ha conducido a la aparición de numerosos trabajos en los que se describen el buen comportamiento catalítico de los catalizadores CNT/Metal, sobre todo decorados con nanopartículas de paladio y platino, en varias reacciones químicas, incluyendo reacciones de formación de enlaces C-C como el acoplamiento de Suzuki y el acoplamiento de Heck (Fig. 5.2),<sup>21</sup> hidrogenación selectiva,<sup>22</sup> oxidación de monóxido de carbono,<sup>23</sup> síntesis de amoníaco<sup>24</sup> e hidrodeshalogenación.



**Figura 5.2.** Representación esquemática de nanohíbrido SWCNT/Pd para la reacción de acoplamiento de Heck.<sup>21</sup>

Respecto al campo de almacenamiento y producción de energía, hay que mencionar por ejemplo que los nanotubos de carbono con MNPs de platino muestran una mayor actividad electrocatalítica para, entre otras reacciones, la oxidación de metanol y para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) que los catalizadores Pt/C comerciales. Esto puede explicarse en base a la estructura unidimensional de los nanotubos, y a sus excelentes conductividades eléctricas.<sup>25,26</sup>

Asimismo, la presencia de híbridos CNT/Metal es bastante amplia en aplicaciones relacionadas con los quimio/biosensores. Con estos materiales se han preparado sensores con altos niveles de sensibilidad para gases tóxicos/combustibles, tales como hidrógeno, metano, sulfuro de hidrógeno y monóxido de carbono.<sup>20</sup> A modo de ejemplo, electrodos de tipo Pt/CNT/grafito se han empleado como matrices para la inmovilización de la enzima glucosa oxidasa, presentando este electrodo enzimático un excelente comportamiento para la determinación de glucosa.<sup>27</sup> Por otra parte, también se han desarrollado biosensores de peróxido de hidrógeno de altas prestaciones basados en nanotubos de carbono con MNPs de paladio soportadas.<sup>28</sup>

Entre otras aplicaciones, cabe destacar asimismo el empleo de nanotubos decorados con nanopartículas de níquel (6 % en peso) para el almacenamiento de hidrógeno. En este híbrido el hidrógeno queda reversiblemente quimisorbido, incorporándose hasta aproximadamente un 2.8 % en peso del mismo.<sup>29</sup> Finalmente, en el terreno de las células fotovoltaicas se ha mejorado la actividad fotovoltaica en células solares basadas en heterouniones de tipo n-Si/poli(3-octiltiofeno) incorporando nanohíbridos CNT/Pt (con un 20 % en peso de nanopartículas de platino). Este hecho ha abierto la puerta a estrategias alternativas para la mejora del comportamiento fotovoltaico de las células solares de tipo orgánico/orgánico-inorgánico.<sup>30</sup>

## 2. CAPTURA DE IONES METÁLICOS EN DISOLUCIÓN (Etapa 3)

### 2.1. Capacidad de captación de iones paladio (II) en disolución acuosa de los híbridos nanotubo/polietilenimina

Con el propósito conjunto de determinar el material híbrido que permite la captación de una mayor cantidad de paladio (II) y de estudiar la influencia del contenido en polímero de los materiales sobre la complejación, se ha llevado a cabo el mismo experimento de remoción en agua de paladio (II) con seis materiales híbridos de diferente contenido en HBPEI<sub>1800</sub>. El experimento de captura de iones Pd<sup>2+</sup>, así como la posterior determinación de la cantidad de paladio retenida por los híbridos se ha descrito con detalle en el apartado 1.3 del capítulo 2 (Métodos y materiales). De manera breve, puede decirse que la disolución acuosa de iones Pd<sup>2+</sup> se ha preparado a partir de tetracloropaladato de potasio, K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, y que, basándonos en estudios previos, las condiciones experimentales se han fijado para asegurar tanto la reproducibilidad de los experimentos como la captura de la máxima cantidad posible de metal. Por otro lado, los seis materiales se han seleccionado en base al criterio de cubrir un amplio intervalo de contenidos en polietilenimina, estando preparados todos con polietilenimina hiperramificada de peso molar promedio de 1800 g/mol, HBPEI<sub>1800</sub>, con tolueno como disolvente y con un tiempo de reacción de 24 horas. Los materiales híbridos seleccionados se recogen en la **tabla 5.1** ordenados de menor a mayor concentración atómica de nitrógeno en superficie (medida mediante XPS):

**Tabla 5.1. Concentración atómica de N y contenidos máxicos en HBPEI<sub>1800</sub> de los híbridos seleccionados para los experimentos de captura de iones Pd<sup>2+</sup> (XPS y EA)**

Muestra	Concentración atómica de N, XPS (%)	Composición en masa de HBPEI <sub>1800</sub> , EA (%)
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04) <sub>95°C</sub> <sup>(a)</sup>	3.3	<b>8.6</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.01)	5.6	<b>11.7</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub>	6.2	<b>18.9</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04)	7.7	<b>18.2</b>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)	10.6	<b>30.9</b>
MWG/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16) <sup>(b)</sup>	11.0	<b>31.0</b>

**(a)** Muestra obtenida con una temperatura de reacción de 95 °C, inferior a la estándar, 111 °C, (véase el apartado 3.1.2 del capítulo 4).

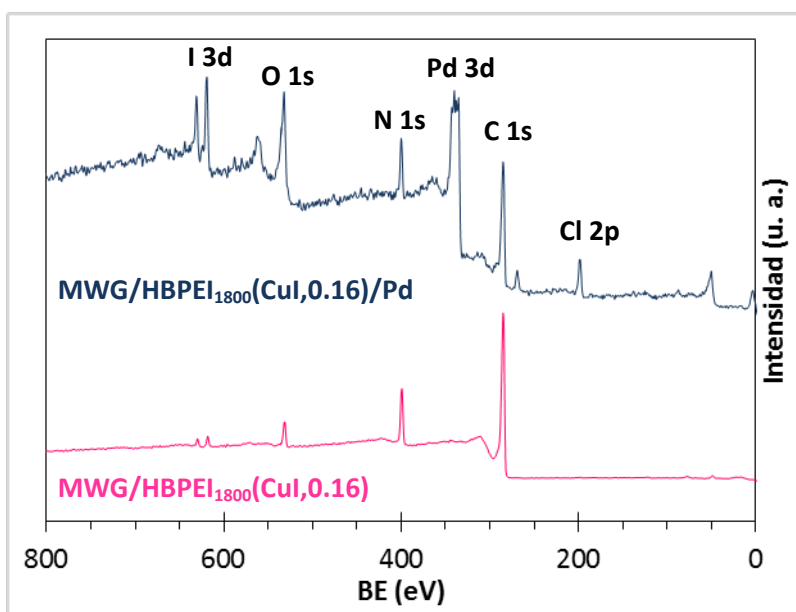
**(b)** Muestra preparada a partir de nanotubos de carbono grafitizados, MWG, (véase el apartado 3.1.4 del capítulo 4).

Los valores de retención de paladio (II) de estas muestras, las cuales se han identificado con el nombre del material híbrido más el añadido /Pd, expresados tanto en milimoles de paladio por gramo de material híbrido como en porcentaje máxico (gramos de metal por 100 gramos de material), son los siguientes (**Tabla 5.2**):

**Tabla 5.2. Contenidos en Pd de los materiales híbridos seleccionados tras la captura de iones Pd<sup>2+</sup> (espectroscopía UV-vis)**

Muestra	mmol Pd / g híbrido	Contenido másico en Pd (%)
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04) <sub>95°C</sub> /Pd	<b>0.73</b>	7.8
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.01)/Pd	<b>0.96</b>	10.3
MW/HBPEI <sub>1800</sub> /Pd	<b>1.42</b>	15.1
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04)/Pd	<b>1.35</b>	14.4
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)/Pd	<b>2.62</b>	27.9
MWG/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)/Pd	<b>1.87</b>	19.9

A la vista de los resultados, se observa que el material híbrido MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16) es el que presenta una mayor capacidad de retención de paladio (II), capturando 2.62 milimoles de paladio por gramo de híbrido. Este resultado no es inesperado teniendo en cuenta la gran proporción de poliamina que contiene, 30.9 % en peso, medido por EA, (véase la tabla 5.1). Los espectros generales de XPS, de los que se incluye un ejemplo en la **figura 5.3**, permiten cuantificar la proporción de los



**Figura 5.3.** Ejemplo de espectros generales de XPS de un híbrido antes (abajo) y después (arriba) de la captura de iones Pd<sup>2+</sup>. Se etiquetan los picos empleados en la cuantificación de los diferentes átomos detectados.

diferentes átomos en las zonas más externas de estos materiales, lo cual también pone de manifiesto la retención del paladio mediante la detección del mismo en la superficie de los híbridos (**Fig. 5.4**):

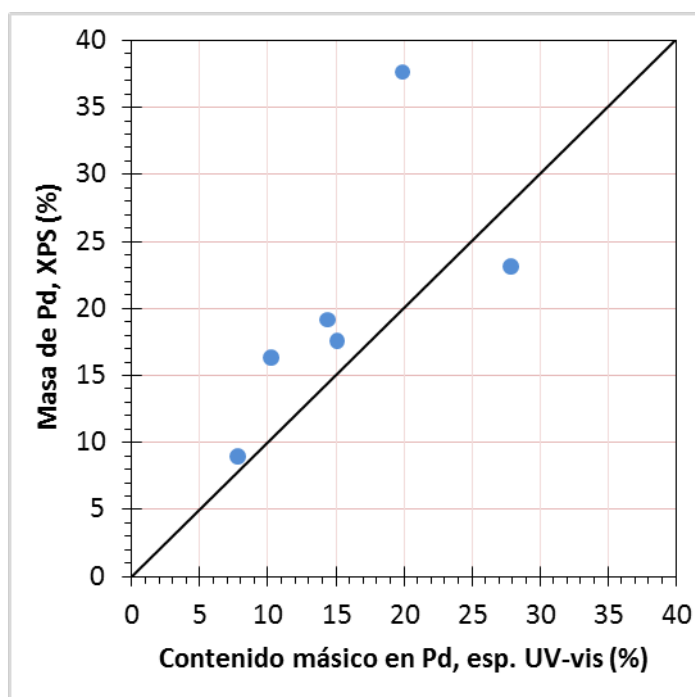


**Figura 5.4.** Composición química superficial (XPS) de los seis materiales empleados en la captura de iones Pd<sup>2+</sup>.

Los datos de la gráfica de barras muestran:

- Todos los híbridos contienen paladio en su superficie, obteniéndose valores comprendidos entre 1.2 y 8.5 % de concentración atómica.
- A su vez, también se detecta cloro en concentraciones importantes. El origen de dicho cloro proviene de que la sal empleada es tetracloropaladato de potasio, K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, y además se ha añadido cloruro de potasio al medio para la fijación de la fuerza iónica (véase el apartado 1.3 del capítulo 2).
- Asimismo se detecta un aumento del oxígeno en estos materiales tras la retención del paladio (los valores previos de proporción de oxígeno de los híbridos, medidos mediante XPS, nunca superan el 5.4 %, véanse las tablas 4.4 y 4.7, así como la figura 4.23 del capítulo 4), hecho que indica que durante el proceso de complejación de los iones metálicos se produce en cierto grado la oxidación del material.

Así, tanto mediante espectroscopía UV-vis como mediante XPS, se ha caracterizado la capacidad de captura de paladio de los materiales híbridos preparados en la etapa anterior del proyecto. La concordancia entre los valores obtenidos por ambos métodos (Fig. 5.5) confirma la validez de los mismos a la hora de estimar de manera fiable los contenidos en paladio alcanzados. No obstante, la muestra MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16)/Pd, muy separada de la diagonal, supone una excepción a la buena correlación de los datos. Esto puede deberse a que en este material la distribución del metal varíe respecto a la de los demás, como consecuencia de la diferente disposición de las moléculas de polietilenimina al fijarse sobre los nanotubos grafitizados (véase el apartado 3.1.4 del capítulo 4).

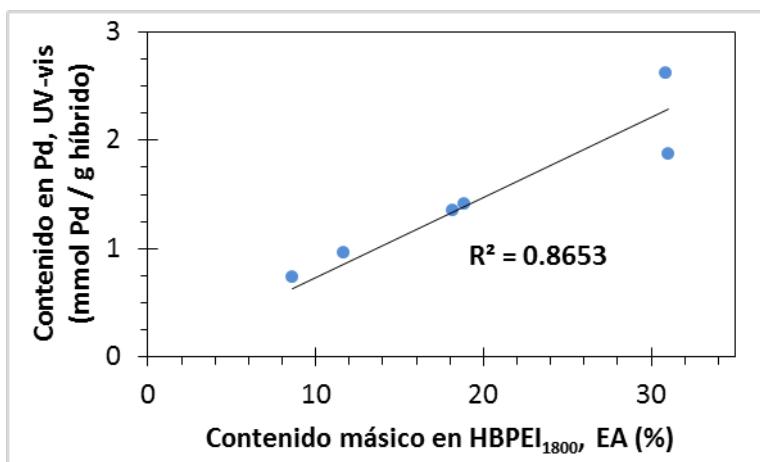


**Figura 5.5.** Comparación de las masas de Pd determinadas mediante XPS y espectroscopía UV-vis de las muestras híbrido/Pd.

### 2.1.1. Influencia de la cantidad de HBPEI del material híbrido sobre la capacidad de captura de iones paladio (II)

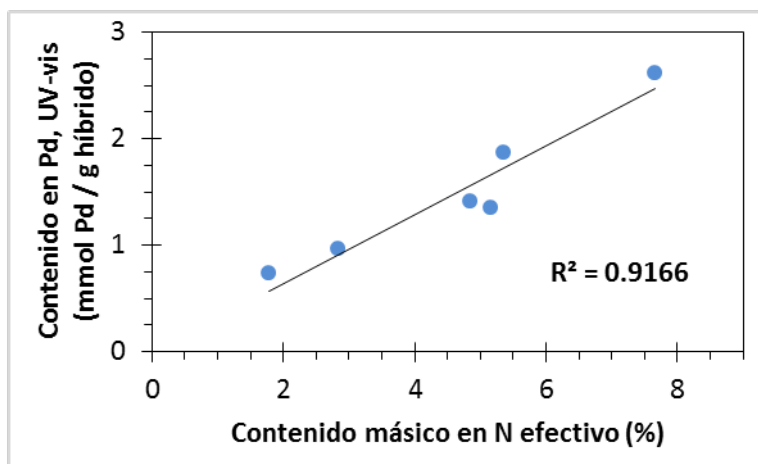
En la **figura 5.6** se representan los contenidos en paladio de los seis materiales híbridos estudiados frente a los porcentajes másicos de HBPEI<sub>1800</sub> de cada uno de ellos calculados a partir de las respectivas proporciones de nitrógeno estimadas mediante EA. En la gráfica se observa una buena correlación de las cantidades retenidas de paladio por estos materiales en función de los contenidos másicos en polietilenimina de los mismos. Aun así, dicha correspondencia no es total, ya que se aprecia que los dos híbridos con una mayor proporción de HBPEI<sub>1800</sub>, a pesar de contener prácticamente la misma proporción de polímero ( $\approx 31\%$  en peso), exhiben contenidos en paladio muy diferentes: 2.62 y 1.87 mmol/g para MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16)/Pd y

MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16)/Pd, respectivamente. Esta nada despreciable diferencia queda explicada al estudiar con mayor profundidad el proceso de retención del metal por la parte polimérica de los híbridos.



**Figura 5.6.** Variación de la capacidad de captación de Pd de los híbridos con la fracción másica de polímero presente en los mismos.

De este modo, si se tiene en cuenta que los iones quedan retenidos en el material híbrido debido a la complejación de los mismos por los grupos amino de HBPEI<sub>1800</sub> y que, además, como se ha expuesto a lo largo del capítulo 4, hay cierta proporción de dichos grupos que han perdido su capacidad de coordinar iones metálicos al establecer enlaces con los átomos de carbono de la superficie de los nanotubos, se obtiene una mejora en dicha correlación (Fig. 5.7):



**Figura 5.7.** Variación de la capacidad de captación de Pd de los híbridos con la fracción másica de nitrógeno con capacidad complejante.

En este contexto el nitrógeno “efectivo” puede definirse como el nitrógeno perteneciente a grupos amino no empleados en la formación de uniones HBPEI-nanotubo durante el anclaje del polímero sobre MW (o MWG) y que por lo tanto, conserva su capacidad original de formar compuestos de coordinación con los iones Pd<sup>2+</sup>. El contenido en este tipo de nitrógeno se ha calculado sustrayendo la porción de átomos de nitrógeno que forman las uniones N2 y N3, estimadas a partir de las áreas

relativas de las componentes N2 y N3 de la deconvolución de los espectros N 1s de XPS de cada muestra (véanse las figuras 4.16 y 4.32 del capítulo 4), al total de nitrógeno obtenido mediante EA. Así, como puede observarse en la figura 5.7 se obtiene un mayor grado de correlación entre los contenidos en paladio y en nitrógeno “efectivo” de cada muestra. Esta gráfica pone, por tanto, de manifiesto la relación directa que existe entre la cantidad de paladio fijada por los híbridos y el contenido, no en HBPEI total, sino en grupos amino aptos para la fijación del metal.

### 2.1.2. Estudio del estado de oxidación del paladio retenido en los materiales híbridos

Mediante la deconvolución de los espectros Pd 3d de alta resolución de XPS (Fig. 5.8) puede obtenerse información útil acerca del estado de oxidación del paladio contenido en los materiales híbridos. Se han usado las siguientes asignaciones<sup>31-34</sup> para las diferentes componentes que contribuyen al perfil de estos espectros (Tabla 5.3):

Tabla 5.3. Posición y asignación <sup>31-34</sup> de las componentes obtenidas por deconvolución del espectro Pd 3d (XPS)		
Nº de componente	Posición (eV), comp.3d 5/2	Entorno químico y estado de oxidación
Pd1	335.55 ± 0.05	Pd(0) que interacciona con el soporte de carbono.
Pd2	336.9 ± 0.05	Pd (0) electrónicamente modificado por impurezas de H, C u O.
Pd3	338.0 ± 0.05	Pd(II): Iones Pd <sup>2+</sup> interaccionando con ligandos que contienen N, O o Cl.

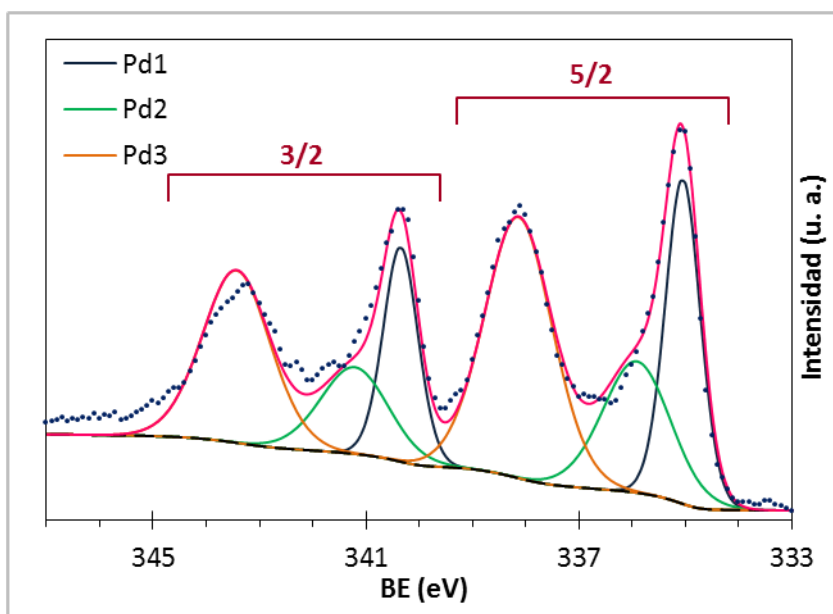
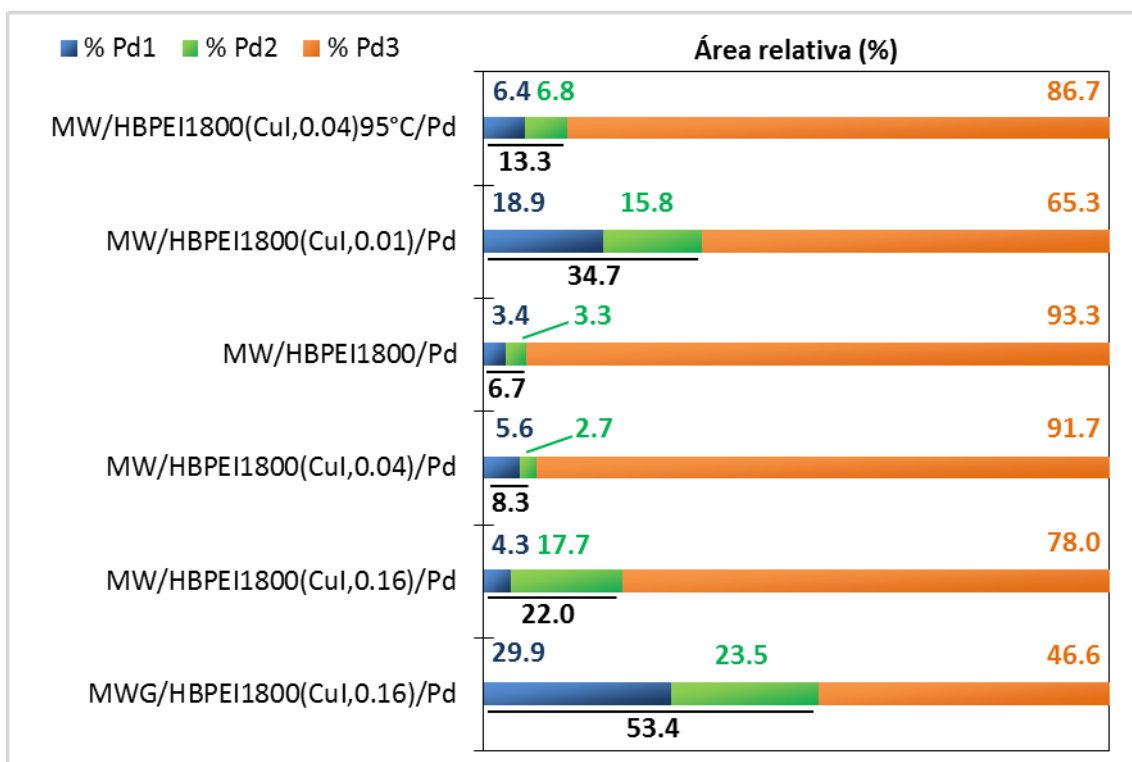


Figura 5.8. Ejemplo de deconvolución del espectro Pd 3d (XPS) de la muestra MWG/HBPEI<sub>1800</sub> (CuI,0.16)/Pd.



Como puede observarse en la deconvolución de estos espectros, Pd 3d, aparecen tres contribuciones a diferentes energías de ligadura, las cuáles se corresponden con paladio metálico, Pd(0), en dos entornos químicos distintos, componentes Pd1 y Pd2, y con paladio (II), componente Pd3. Los datos de área relativa de estas componentes para el paladio retenido por los diferentes híbridos se presentan en la **figura 5.9**. Esta gráfica pone de manifiesto que en todas las muestras se produce la reducción de cierta fracción del total de paladio capturado, aunque dicha fracción reducida varía bastante de uno a otro material híbrido.

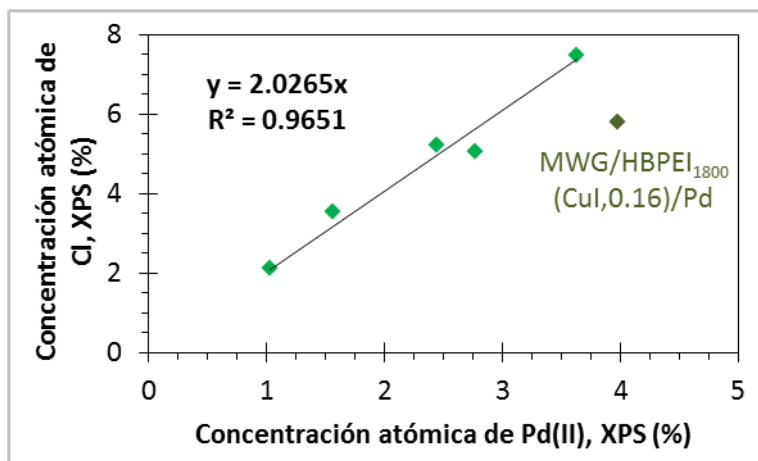


**Figura 5.9.** Abundancia relativa de los diferentes tipos de Pd en la serie de muestras híbrido/Pd.

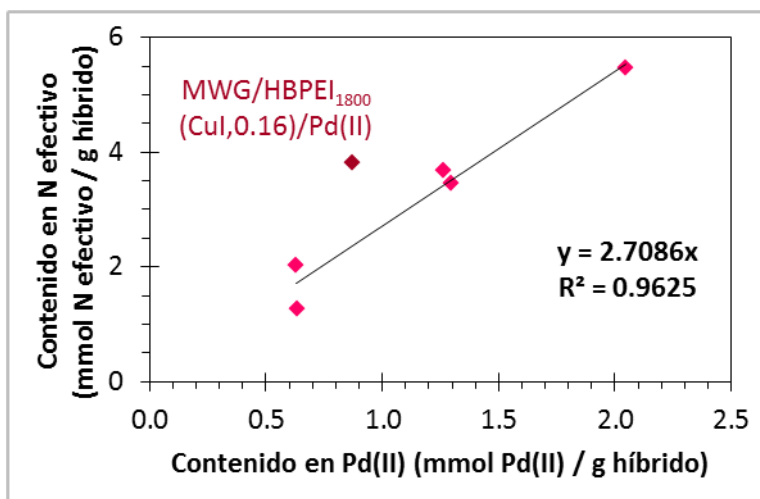
### 2.1.3. Estudio de la coordinación del paladio dentro de los materiales híbridos

Como es sabido, la alta energía del campo cristalino del paladio (II) hace que estos iones de configuración electrónica  $d^8$  formen preferentemente complejos de número coordinación igual a cuatro con geometría plano cuadrada, incluso con ligandos voluminosos, los cuales tienden a dar geometría tetraédrica. Asimismo, el estudio de la composición química superficial de los materiales híbrido/Pd obtenidos ha mostrado la presencia de cloro en dichas muestras (véase la figura 5.4). La deconvolución de los espectros XPS de alta resolución Cl 2p (**Apéndice 3, fig. i**) demuestra que dicho cloro se encuentra en forma de iones cloruro en estos materiales, por lo que puede estimarse la relación estequiométrica cloruro/paladio (II) a partir de las concentraciones atómicas de cloro y de paladio (II) en los híbridos (**Fig. 5.10**):

**Figura 5.10.** Correlación entre la concentración atómica de iones  $\text{Pd}^{2+}$  y la de iones  $\text{Cl}^-$  (XPS) en la serie de muestras híbrido/Pd.



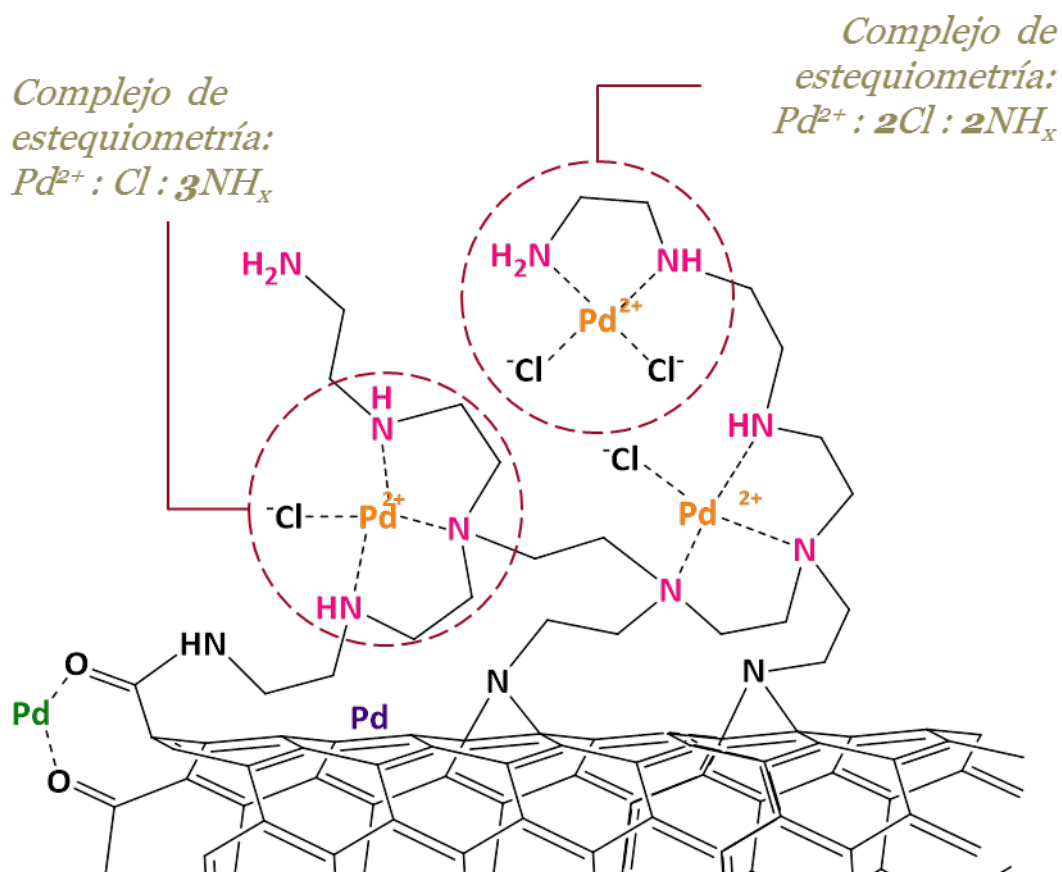
De esta gráfica puede inferirse primeramente que la muestra obtenida por la retención de paladio por parte del híbrido preparado con nanotubos grafitizados no se ajusta a la tendencia de los cinco híbridos restantes, obtenidos con nanotubos sin grafitizar, lo cual sugiere nuevamente que la forma en la que se produce la complejación del metal se ve afectada por la disposición del polímero fijado sobre MWG. Además, el valor de la pendiente de la recta de ajuste,  $\approx 2$ , indica que, los iones  $\text{Pd}^{2+}$  se encuentran combinados con dos iones cloruro cada uno. Por otro lado, cuando se estudia la relación estequiométrica entre el nitrógeno efectivo y el paladio (II) en todo el volumen de los materiales (**Fig. 5.11**), la pendiente del ajuste revela una proporción de  $\approx 2.7$  nitrógenos por cada centro metálico de paladio (II):



**Figura 5.11.** Correlación entre los contenidos de N efectivo y  $\text{Pd}^{2+}$  en la serie de muestras híbrido/Pd.

Esta ratio N efectivo/ $\text{Pd}^{2+}$  de 2.7 sugiere que en el conjunto de las muestras existen iones de paladio (II) con diferentes esferas de coordinación, una mezcla de iones  $\text{Pd}^{2+}$  coordinados con tres grupos amino y un ion cloruro y de  $\text{Pd}^{2+}$  con dos grupos amino y dos cloruros, tal y como se esquematiza en la **figura 5.12**:

*Pd1: paladio (0) interaccionando con el soporte de C*  
*Pd2: paladio (0) interaccionando con O*  
*Pd3: paladio (II) coordinado con ligandos de N y Cl*  
*Grupos amino "efectivos" -> disponibles para la complejación de iones Pd<sup>2+</sup>*



**Figura 5.12.** Representación esquemática de la disposición de los diferentes tipos de Pd en los híbridos MW/HBPEI.

La fracción de paladio metálico, Pd(0), puede o bien quedar interaccionando directamente con la superficie de los nanotubos de carbono<sup>31</sup> contribuyendo a la componente Pd1 en el espectro Pd 3d de XPS, o bien, en contacto con el oxígeno presente en las paredes y bordes del soporte. Esto último, alteraría la densidad electrónica de los átomos de paladio, provocando la aparición de la componente Pd2 desplazada a mayores energías de ligadura respecto a Pd1 (véase la tabla 5.3).

## 2.2. Captura de níquel (II), paladio (II) y platino (II) por el material híbrido seleccionado: MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16)

Con el objetivo de obtener suficiente cantidad de muestra con níquel, paladio y platino retenidos como para poder llevar a cabo diferentes experimentos de reducción

con plasma de hidrógeno, en la siguiente etapa del presente trabajo (Etapa 4: Obtención de MNPs soportadas mediante reducción con plasma de hidrógeno) se ha escalado la reacción de obtención del híbrido que ha demostrado una mayor capacidad de captura de paladio (II): MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16). Al nuevo lote de esta muestra obtenido en cantidad de un gramo se ha denominado por comodidad según la forma abreviada **CNT/PEI** (nanotubo/polietilenimina). Los datos de composición química superficial, obtenidos a partir del espectro general de XPS (**Apéndice 3, fig. ii a**), la cantidad másica de HBPEI<sub>1800</sub> alcanzada en el mismo, estimada mediante EA y la pérdida de peso de la curva de TGA en nitrógeno (**Apéndice 3, fig. ii b**), y el número promedio de grupos amino invertidos en la formación de uniones por cada molécula de polímero, vienen recogidos en la **tabla 5.4**:

<b>Tabla 5.4. Composición química superficial, contenidos másicos en HBPEI<sub>1800</sub> y uniones/molécula de HBPEI<sub>1800</sub> del material híbrido CNT/PEI (XPS, TGA y EA)</b>						
Concentración atómica, XPS (%)				Contenido másico en HBPEI <sub>1800</sub> , EA-TGA (%)	Nº medio de uniones/molécula de HBPEI <sub>1800</sub> <sup>(a)</sup>	
N	O	Cu	I		N2	N3
<b>8.3</b>	2.9	0.1	0.3	<b>22.9</b>	16.5	0.0

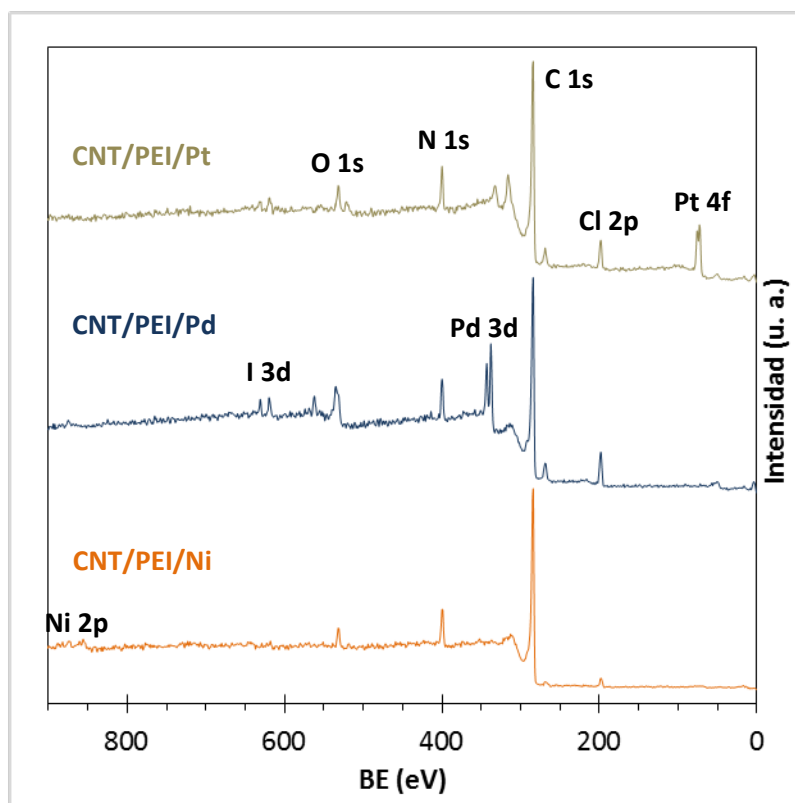
*(a) Obtenidos a partir de las áreas relativas de las componentes N2 y N3 de la deconvolución del espectro N 1s de alta resolución (XPS) (Apéndice 3, fig. ii c) y teniendo en cuenta que existen 41.8 grupos amino de media por molécula de HBPEI<sub>1800</sub>.*

Estos resultados muestran:

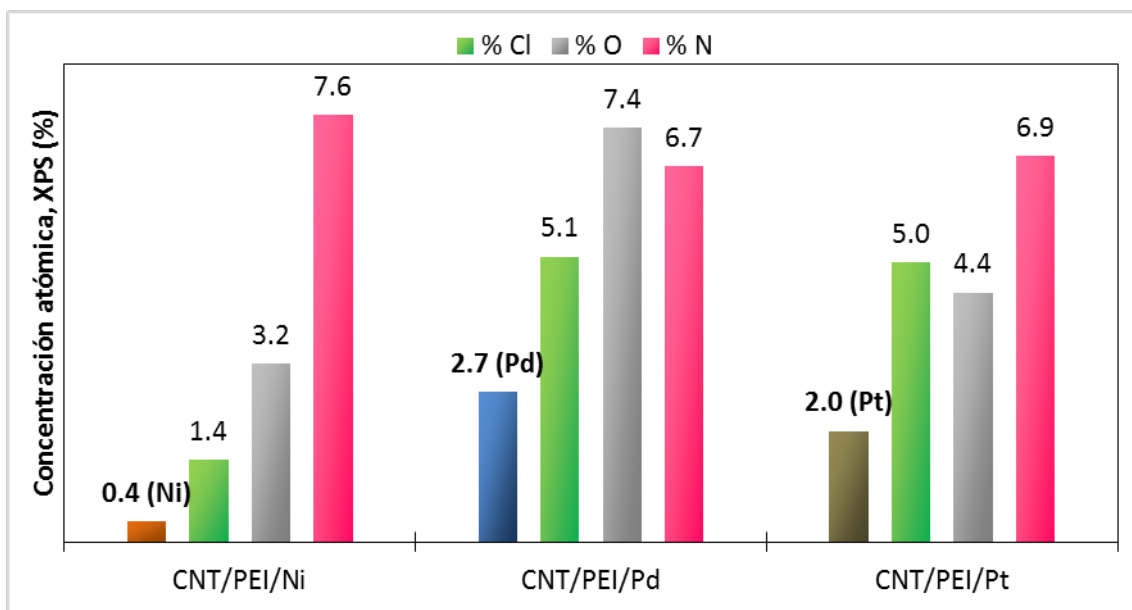
- Una disminución del contenido en HBPEI<sub>1800</sub> alcanzado en CNT/PEI respecto a MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16), puesto que esta última presenta una concentración atómica de nitrógeno del 10.6 % así como una proporción de polímero del 30.9 % en peso (media EA-TGA). Esto pone de manifiesto que el escalado de la reacción de fijación de poliamina sobre MW catalizada con yoduro de cobre (I) no ha preservado la totalidad de la funcionalización.
- El valor de aproximadamente 20600 moléculas de HBPEI<sub>1800</sub>/nanotubo (calculado a partir de un contenido másico en polietilenimina de 22.9 % y suponiendo estructura ideal de los nanotubos del material MW) supera al límite teórico de 12800 moléculas PEI/nanotubo (recuérdese que dicho límite se ha calculado en función de la superficie que ocupan las moléculas de HBPEI<sub>1800</sub> y del espacio disponible sobre MW). Esto indica un alto grado de recubrimiento de los nanotubos por el polímero, situación que también se produce en MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16).

Con este material híbrido CNT/PEI se han realizado los experimentos de captación de iones níquel (II), paladio (II) y platino (II) sumergiendo porciones del material en las disoluciones acuosas de las correspondientes sales metálicas, cloruro de níquel (II) hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), tetracloropaladato de potasio ( $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ) y tetracloroplatinato de potasio ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ), respectivamente. Se han fijado las condiciones experimentales que aseguran la máxima retención posible de metal por parte del sólido (véanse los detalles experimentales en el apartado 1.3 del capítulo 2). Estas experiencias han arrojado los siguientes resultados de retención: de níquel **0.40 mmol/g** (2.4 % en peso), de paladio **2.10 mmol/g** (22.3 % en peso) y de platino **1.61 mmol/g** (31.5 % en peso). La capacidad de este material para la captura de los iones  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$  es mucho más alta que para los iones  $\text{Ni}^{2+}$ , lo cual está de acuerdo con las constantes de equilibrio efectivas calculadas para la formación de complejos entre la PEI y los iones  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\log K_{\text{ef}} = 24.95$  ( $\text{pH} = 5$ ), y con los iones  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\log K_{\text{ef}} = 8.04$  ( $\text{pH} = 6$ ). Asimismo, cabe mencionar que los valores de retención que se alcanzan son muy elevados, en particular los de paladio y platino, lo cual sitúa a este material entre los de mayores capacidades de asimilación de PGMs (véase la figura 5.1).

Los materiales con metal retenido, CNT/PEI/Ni, CNT/PEI/Pd y CNT/PEI/Pt han sido caracterizados mediante XPS, obteniéndose a partir de los correspondientes espectros generales de XPS (Fig. 5.13) las concentraciones atómicas de los elementos presentes en la superficie de estas muestras (Fig. 5.14):



**Figura 5.13.** Espectros generales de XPS de los híbridos CNT/PEI tras la retención de Ni(II) (abajo), Pd(II) (medio) y Pt(II) (arriba). Se etiquetan los picos empleados en la cuantificación de los diferentes átomos detectados.



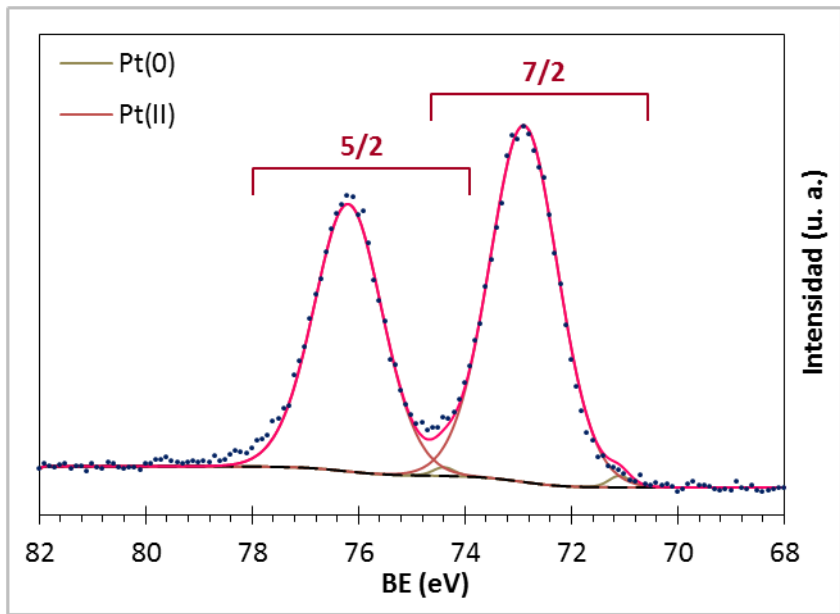
**Figura 5.14.** Composición química superficial (XPS) de los tres materiales obtenidos a partir de CNT/PEI mediante la captación de iones  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$ .

En esta gráfica se observa que:

- En los tres híbridos/metal se detectan los metales correspondientes en una proporción similar a los contenidos incluidos más arriba, siendo la mayor concentración superficial la de 2.7 % de paladio (contenido en paladio de CNT/PEI/Pd de 2.10 mmoles de metal por gramo de híbrido).
- Asimismo, la retención de los metales conlleva también la de cloro, sugiriendo esto, de manera análoga a lo visto en el apartado anterior, la formación de complejos de los iones metálicos con mezcla de ligandos cloruro y amino (véase el apartado 2.1.3).
- Además, sobre todo en el caso del material con mayor contenido metálico, CNT/PEI/Pd, se aprecia un aumento importante de la concentración atómica de oxígeno respecto al híbrido antes de la captura de los iones metálicos (CNT/PEI con un contenido en oxígeno medido por XPS del 2.9 %).

La deconvolución de los espectros XPS de alta resolución Pd 3d (**Apéndice 3, fig. ii d**) y Pt 4f (**Fig. 5.15**) permite estimar la fracción de cada metal que se reduce durante el propio proceso de captación por parte del material CNT/PEI. Para la distinción entre los diferentes estados de oxidación del platino se han empleado las asignaciones obtenidas en la bibliografía,<sup>35-37</sup> las cuales se incluyen a en la **tabla 5.5**:

Tabla 5.5. Posición y asignación <sup>35-37</sup> de las componentes obtenidas por deconvolución del espectro Pt 4f (XPS)		
Componente	Posición (eV), comp. 4f 7/2	Estado de oxidación
Pt(0)	71.0 ± 0.5	Pt con estado de oxidación 0.
Pt(II)	72.4 ± 0.5	Pt con estado de oxidación +2.



**Figura 5.15.** Deconvolución del espectro Pt 4f (XPS) de la muestra CNT/PEI/Pt.

Haciendo uso de los valores de área relativa de las componentes correspondientes al estado de oxidación 0 (metálico) del paladio (componentes Pd1 y Pd2 en los espectros Pd 3d, véase la tabla 5.3) y del platino (componente Pt(0) en los espectros Pt 4f, véase la tabla 5.5), se ha estimado que solo una pequeña fracción del total del metal retenido sufre una reducción espontánea. Por lo tanto, se hace necesario un posterior tratamiento de reducción para la obtención de las nanopartículas metálicas, MNPs, a partir de los iones Pd<sup>2+</sup> y Pt<sup>2+</sup> complejados.

### 3. PLASMA DE HIDRÓGENO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PALADIO Y PLATINO SOPORTADAS (Etapa 4)

Para la reducción de los iones de paladio (II) y platino (II) de los materiales CNT/PEI/Pd y CNT/PEI/Pt con el propósito de generar nanopartículas metálicas (MNPs) que queden soportadas en los híbridos, se ha explorado la metodología conocida como reducción asistida por electrones (EAR). Para ello, como fuente de electrones se ha producido un plasma frío de microondas a partir de hidrógeno gas con un dispositivo comercial generador de plasmas Europlasma NV (véanse los apartados 1.1.2 y 1.4 del capítulo 2). En los experimentos descritos en esta sección se han fijado los siguientes parámetros experimentales:

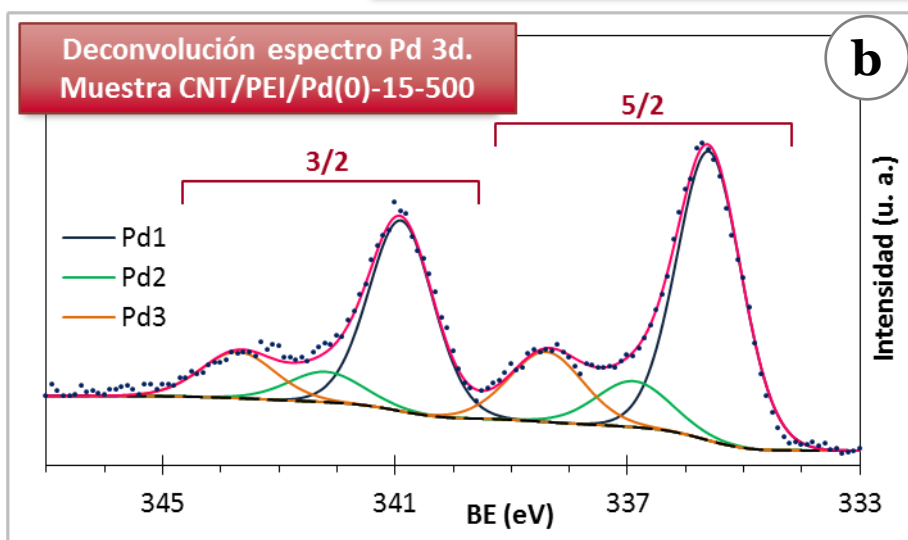
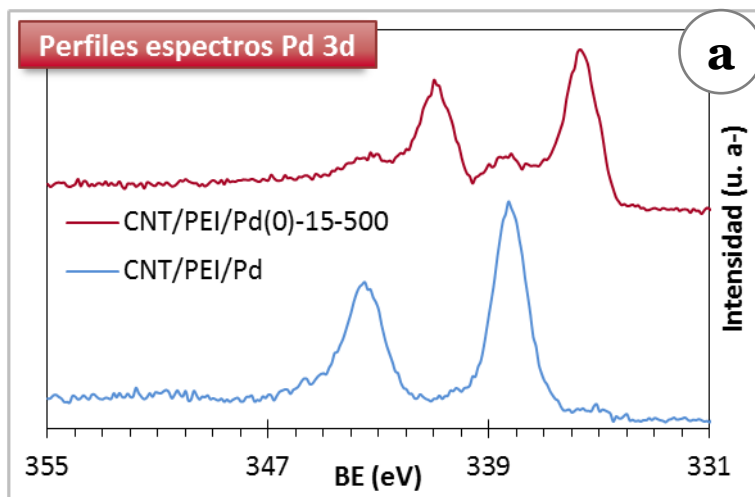
- Masa de material utilizada en cada tratamiento:  $\approx 35$  mg (de CNT/PEI/metal).
- Composición del plasma: hidrógeno,  $H_2$  (100 %).
- Presión residual en la cámara:  $\leq 30.0$  mT.
- Tiempo de estabilización del flujo de gas: 180 s.
- Temperatura en la cámara, depósito y demás componentes termostatzados:  $\approx 25$  °C (temperatura ambiente).
- Presión en la cámara:  $\approx 300$  mT.

#### 3.1. Optimización de los parámetros experimentales: duración del tratamiento y potencia de la fuente de microondas

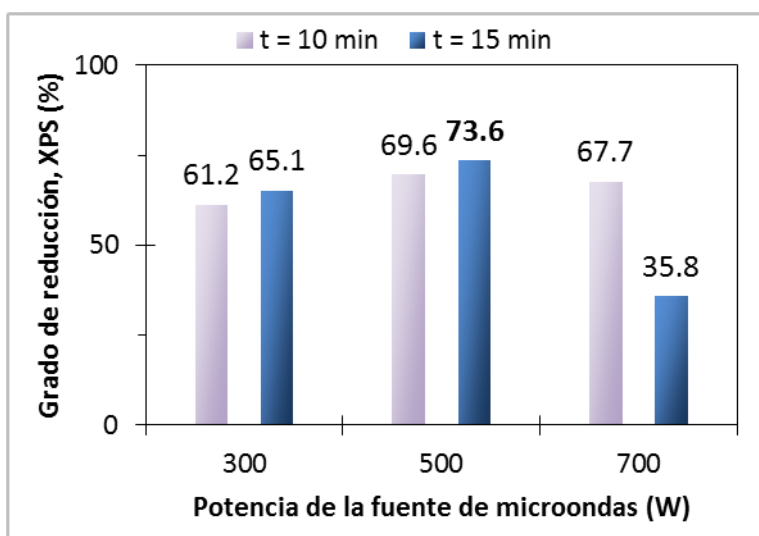
Con el objetivo de conseguir los máximos grados de reducción de los iones metálicos retenidos en los híbridos se han modificado dos variables experimentales: por un lado, la potencia de la fuente de microondas que genera el plasma (300, 500 y 700 W), y por el otro, el tiempo de exposición de las muestras al plasma. Se han estudiado tiempos intermedios, 10 y 15 minutos, ya que en estudios preliminares se ha demostrado que a tiempos más largos no se mejoran los rendimientos. De este modo, a partir del material híbrido que contiene el paladio (II), CNT/PEI/Pd, se han obtenido seis muestras con diferentes grados de reducción. Estas muestras se han nombrado como **CNT/PEI/Pd(0)-t-P**, donde t hace referencia al tiempo de tratamiento con plasma (en minutos) y P, a la potencia del generador de microondas (en vatios). La reducción experimentada por los iones  $Pd^{2+}$  modifica drásticamente el perfil de los espectros Pd 3d de alta resolución (XPS), cuya deconvolución ha permitido estimar los grados de reducción alcanzados (**Fig. 5.16**).



**Figura 5.16. (a)** Comparación de los perfiles de los espectros Pd 3d de alta resolución (XPS) de las muestras CNT/PEI/Pd y CNT/PEI/Pd(0)-15-500 y **(b)** deconvolución del espectro Pd 3d de la muestra CNT/PEI/Pd(0)-15-500.



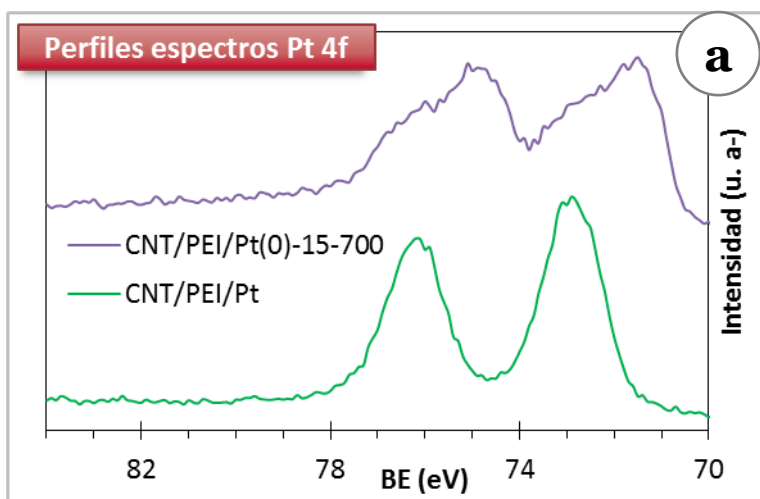
Los resultados obtenidos se representan en la **figura 5.17**, donde el grado de reducción corresponde a la suma del área relativa de las componentes Pd1 y Pd2 (véase la tabla 5.3). A la vista de los resultados, queda demostrada la eficacia de los



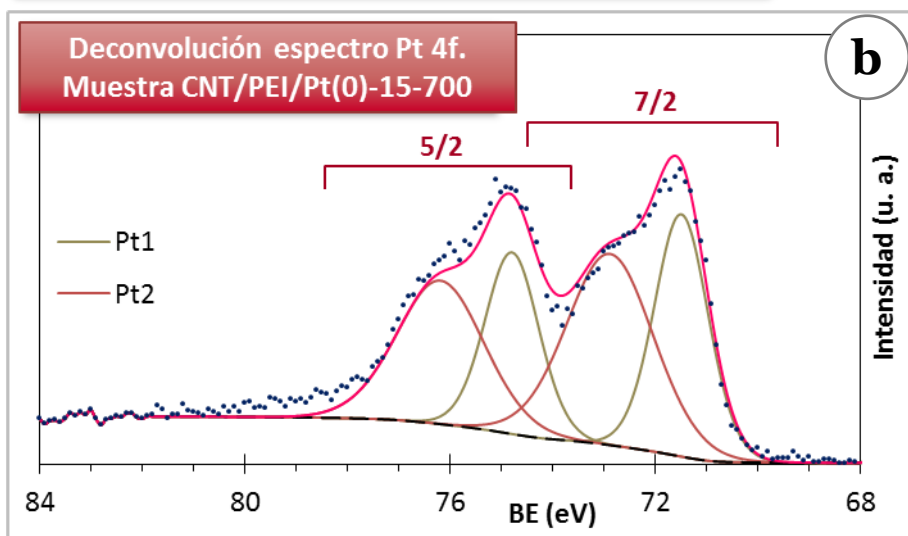
**Figura 5.17.** Porcentajes de paladio reducido, Pd(0), obtenidos por deconvolución de los espectros Pd 3d (XPS) de cada una de los materiales de la serie CNT/PEI/Pd(0)-t-P.

tratamientos con plasmas fríos de hidrógeno para la reducción del paladio (II) contenido en el material híbrido, ya que en la mayoría de los casos se generan grados de reducción superiores al 60 %. Además, el plasma de 15 minutos obtenido con una potencia del generador de microondas de 500 W se ha revelado como el tratamiento óptimo, puesto que conduce a la reducción de casi el 74 % del paladio detectado mediante XPS.

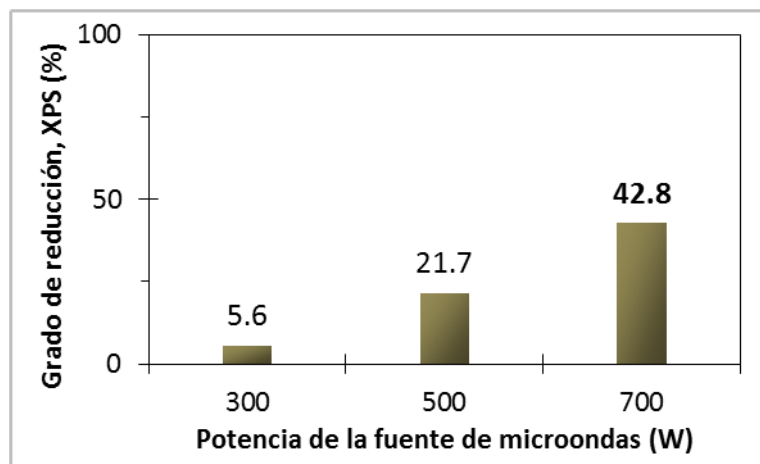
Ante los resultados obtenidos con la reducción de la muestra CNT/PEI/Pd, en el caso del híbrido con iones  $\text{Pt}^{2+}$ , CNT/PEI/Pt, se ha fijado un tiempo de exposición a los plasmas de hidrógeno de 15 minutos y se ha estudiado la influencia de la potencia con la que actúa la fuente de microondas para la generación del plasma. De manera análoga a la muestras obtenidas en el caso anterior, las muestras con platino reducido se han etiquetado como **CNT/PEI/Pt(0)-15-P**, siendo P la potencia de la fuente en vatios. Así, mediante la deconvolución de los espectros Pt 4f de alta resolución (XPS) de las tres muestras preparadas (**Fig. 5.18**) se han estimado los grados de reducción del platino alcanzados en función de la potencia (**Fig. 5.19**):



**Figura 5.18. (a)** Comparación de los perfiles de los espectros Pt 4f de alta resolución (XPS) de las muestras CNT/PEI/Pt y CNT/PEI/Pt(0)-15-700 y **(b)** deconvolución del espectro Pd 3d de la muestra CNT/PEI/Pd(0)-15-500.



**Figura 5.19.** Porcentajes de platino reducido, Pt(0), obtenidos mediante deconvolución de los espectros Pt 4f (XPS) de cada una de los materiales de la serie CNT/PEI/Pt(0)-15-P.



En esta ocasión se aprecia una tendencia diferente a la observada en la reducción del material CNT/PEI/Pd (véase la figura 5.17), ya que a medida que aumenta la potencia de la fuente se incrementa el porcentaje de platino reducido (calculado a partir del área relativa de la componente Pt(0), véase la tabla 5.5, de los espectros Pt 4f de alta resolución). Esto hace que se pase de un valor de 5.6 % de grado de reducción al trabajar con una potencia de 300 W a casi 43 % del platino reducido con 700 W. Aun así, este grado de reducción dista bastante del conseguido con el paladio en el caso de la muestra CNT/PEI/Pd(0)-15-500, 73.6 % de Pd(0). Esto demuestra que, en condiciones tan alejadas de las estándar (reducción de los iones metálicos, complejados por la poliamina, mediante el suministro de electrones provenientes del plasma) los potenciales de reducción estándar,  $E^0$ , dejan de ser referencias válidas, puesto que estos indican una mayor tendencia del platino a reducirse en comparación con el paladio: 0.95 V para el par redox  $Pd^{2+}/Pd^0$  y 1.18 para  $Pt^{2+}/Pt^0$ .

### 3.2. Caracterización de los materiales con nanopartículas metálicas obtenidos mediante reducción con plasma de hidrógeno

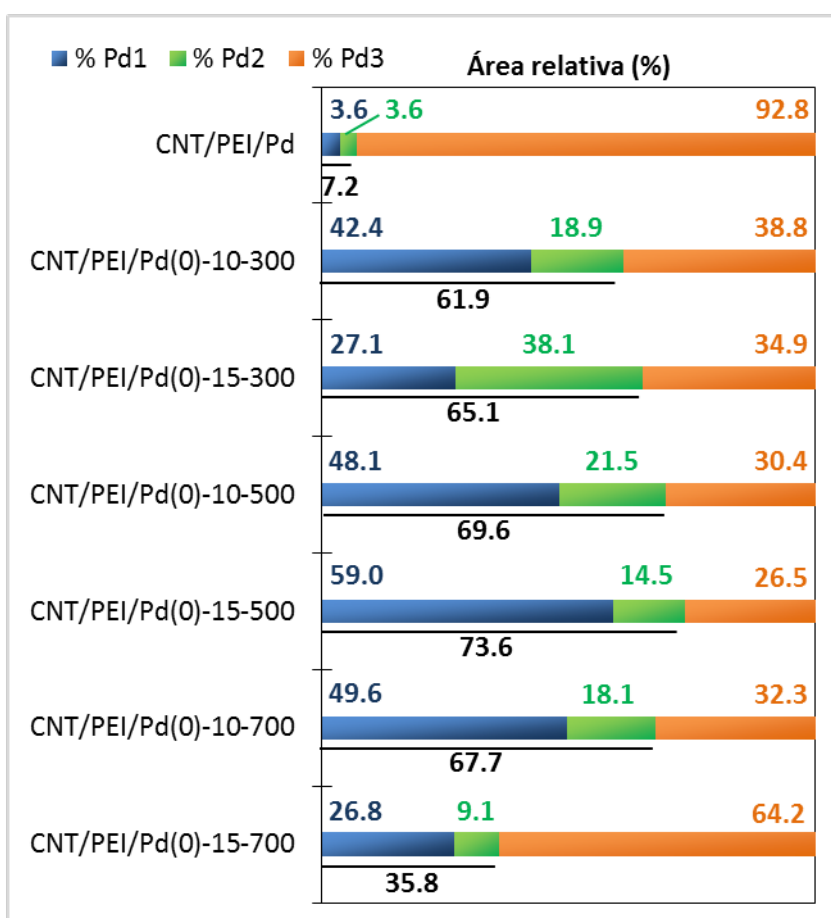
#### 3.2.1. Materiales con nanopartículas metálicas de paladio, serie CNT/PEI/Pd(0)-

Como se ha visto en el apartado 3.1, a partir del híbrido CNT/PEI/Pd se han obtenido seis muestras con paladio reducido en diferente grado mediante los tratamientos reductores con plasma de hidrógeno. En la **tabla 5.6** se incluye la composición química superficial estudiada mediante XPS de cada una de las muestras de la serie CNT/PEI/Pd(0)-. Al comparar las muestras con paladio reducido, serie CNT/PEI/Pd(0)-, y el material previo a la reducción, CNT/PEI/Pd, se aprecian, como es de esperar, cantidades similares de paladio en superficie (en torno a 2.9 % de concentración atómica). Sin embargo, los contenidos en cloro y nitrógeno decrecen tras la aplicación de los tratamientos con plasma de hidrógeno. En el apartado 2.1.3 se

**Tabla 5.6. Composición química superficial de CNT/PEI/Pd y de la serie de muestras CNT/PEI/Pd(0)-**

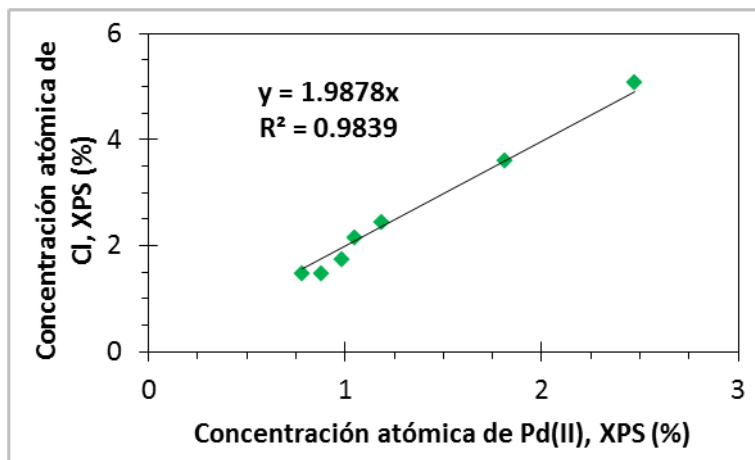
Muestra	Concentración atómica de heteroátomos, XPS (%)			
	Pd	Cl	O	N
CNT/PEI/Pd	2.7	5.1	7.4	6.7
CNT/PEI/Pd(0)-10-300	3.1	2.4	9.2	5.8
CNT/PEI/Pd(0)-15-300	3.0	2.2	8.1	4.9
CNT/PEI/Pd(0)-10-500	2.9	1.5	7.1	4.2
CNT/PEI/Pd(0)-15-500	3.0	1.5	7.6	4.3
CNT/PEI/Pd(0)-10-700	3.0	1.7	6.9	3.8
CNT/PEI/Pd(0)-15-700	2.8	3.6	6.9	5.7

ha puesto de manifiesto que el cloro retenido en los híbridos se encuentra en forma de cloruros coordinados a los iones  $\text{Pd}^{2+}$ , por lo que la disminución de los átomos de cloro ha de poder relacionarse con la disminución de la proporción del paladio (II) a favor del paladio (0) como consecuencia de los tratamientos de reducción practicados. Esto puede comprobarse mediante el estudio de la relación existente entre las concentraciones atómicas del paladio (II) y de cloro en estas muestras. Los valores de concentración atómica de paladio (II) se han obtenido a partir de las concentraciones atómicas de paladio (véase la tabla 5.5) y del área de la componente Pd3 (Fig. 5.20) en



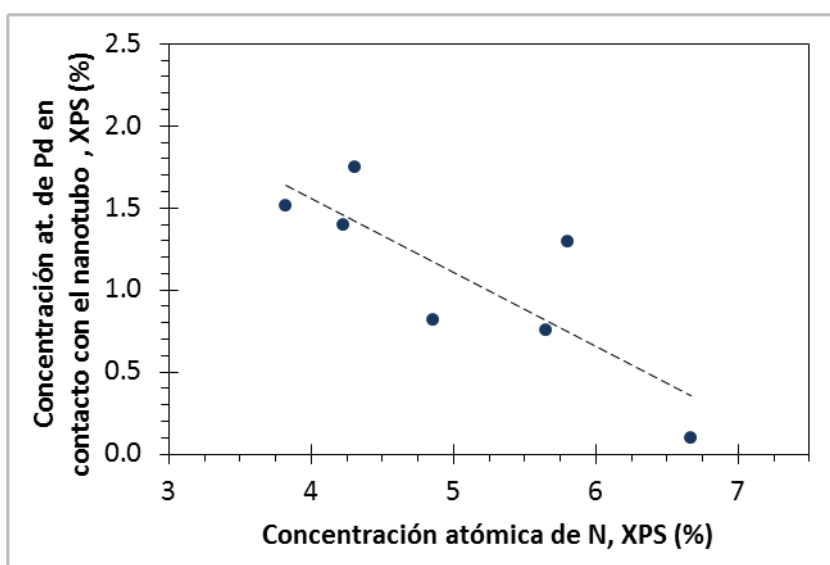
**Figura 5.20.** Abundancia relativa de los diferentes tipos de Pd en el material CNT/PEI/Pd y en la serie de muestras CNT/PEI/Pd(0)-.

las deconvoluciones de los espectros Pd 3d de cada material. Dicha correlación se representa gráficamente en la **figura 5.21**:



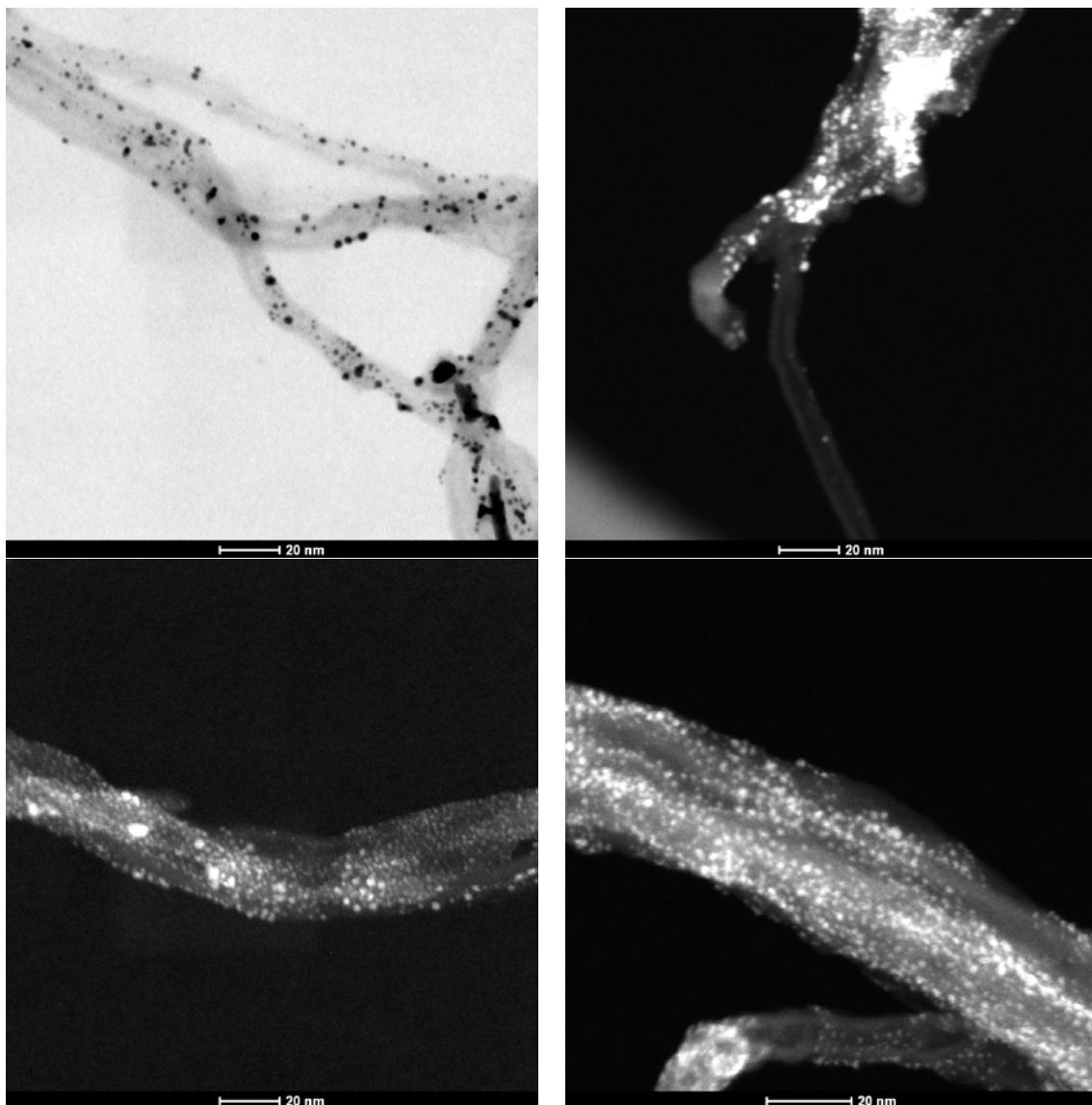
**Figura 5.21.** Correlación entre la concentración atómica de iones Pd<sup>2+</sup> y la de iones Cl<sup>-</sup>(XPS) en CNT/PEI/Pd y en la serie de muestras CNT/PEI/Pd(0)-.

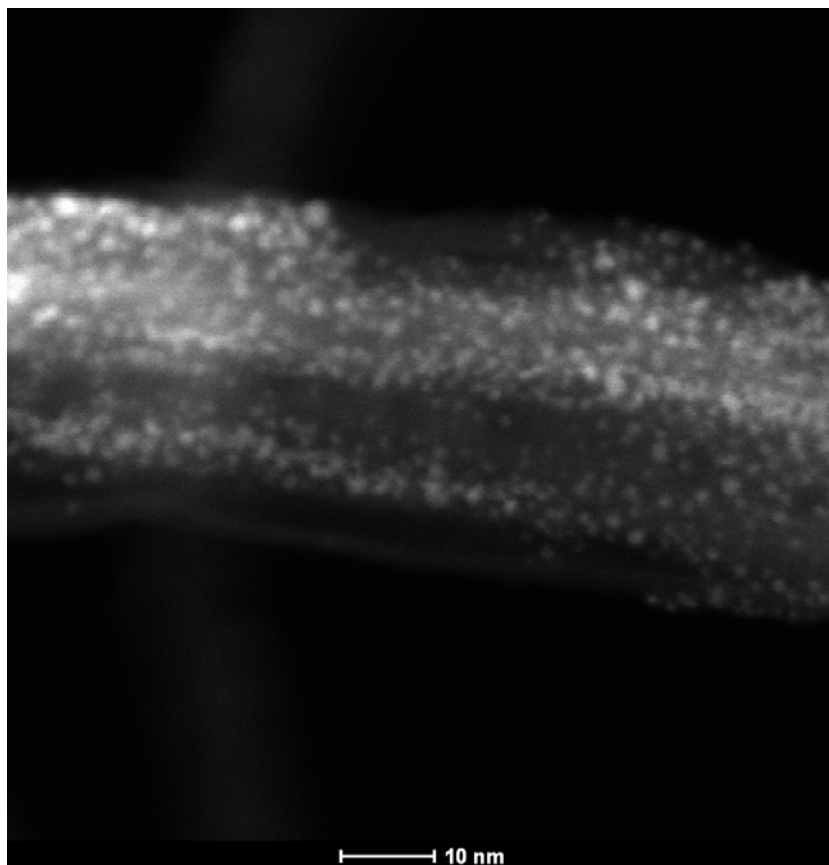
El buen ajuste de las concentraciones de paladio (II) e iones cloruro, así como el valor próximo a dos de la pendiente del ajuste lineal, demuestra que la disminución en los contenidos en cloro se debe a la reducción de los iones Pd<sup>2+</sup>, permaneciendo aquellos iones metálicos que no son reducidos por los plasmas, coordinados a dos cloruros y presumiblemente, a dos grupos amino del polímero. Asimismo, la disminución de los contenidos en nitrógeno en la serie CNT/PEI/Pd(0)- respecto a CNT/PEI/Pd puede producirse por la degradación parcial de la poliamina por acción del plasma de hidrógeno. Este fenómeno se pone de manifiesto por el aumento de la cantidad de paladio (0) en contacto con el soporte carbonoso (de tipo Pd1) al disminuir la cantidad de nitrógeno detectado (**Fig. 5.22**), ya que, probablemente, la gasificación parcial de la poliamina fijada sobre los nanotubos promueva que las nanopartículas de paladio (0) obtenidas queden ubicadas sobre la superficie de los mismos.



**Figura 5.22.** Variación de la concentración atómica de Pd(0) interaccionando con los nanotubos de carbono respecto a los contenidos en nitrógeno, y por ende, en HBPEI<sub>1800</sub>, en el híbrido CNT/PEI/Pd y en las muestras obtenidas con los plasmas de H<sub>2</sub>.

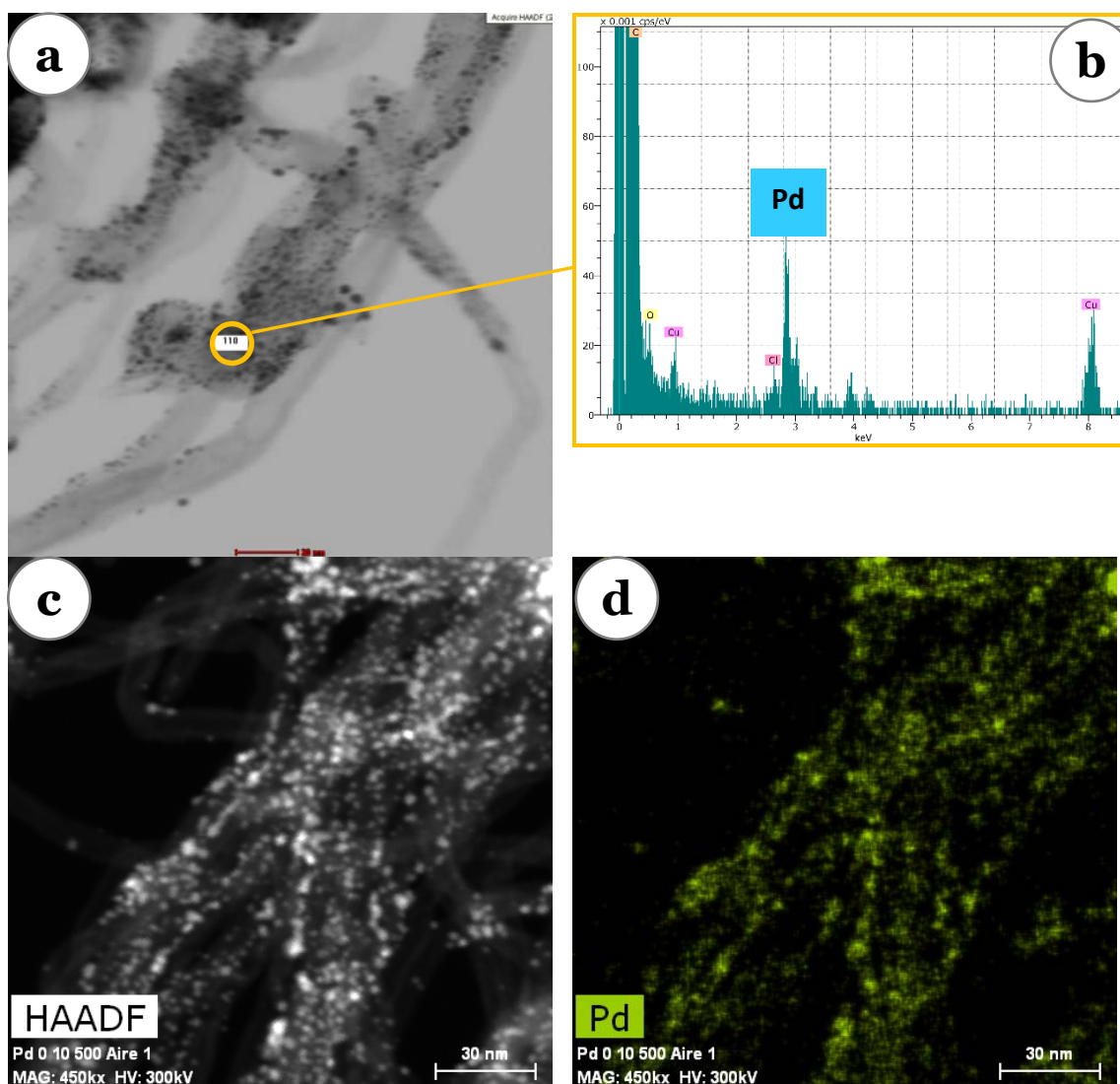
Seguidamente, se ha procedido a la caracterización mediante microscopía electrónica de alta resolución de los materiales que contienen paladio reducido en un grado relevante, con el objetivo de visualizar las nanopartículas (MNPs) de paladio recabando información acerca de la morfología, tamaño y dispersión de las mismas. Para la obtención de imágenes de contraste entre las MNPs y los nanotubos se ha trabajado en modo STEM (TEM de barrido) con detector de tipo HAADF (anular de campo oscuro de alto ángulo). De este modo, se ha estudiado la muestra con un mayor grado de reducción de paladio, CNT/PEI/Pd(0)-15-500, obteniéndose las siguientes microfotografías (Fig. 5.23):





**Figura 5.23.**  
Microfotografías STEM a altas magnificaciones de diferentes zonas de la muestra CNT/PEI/Pd(0)-15-500.

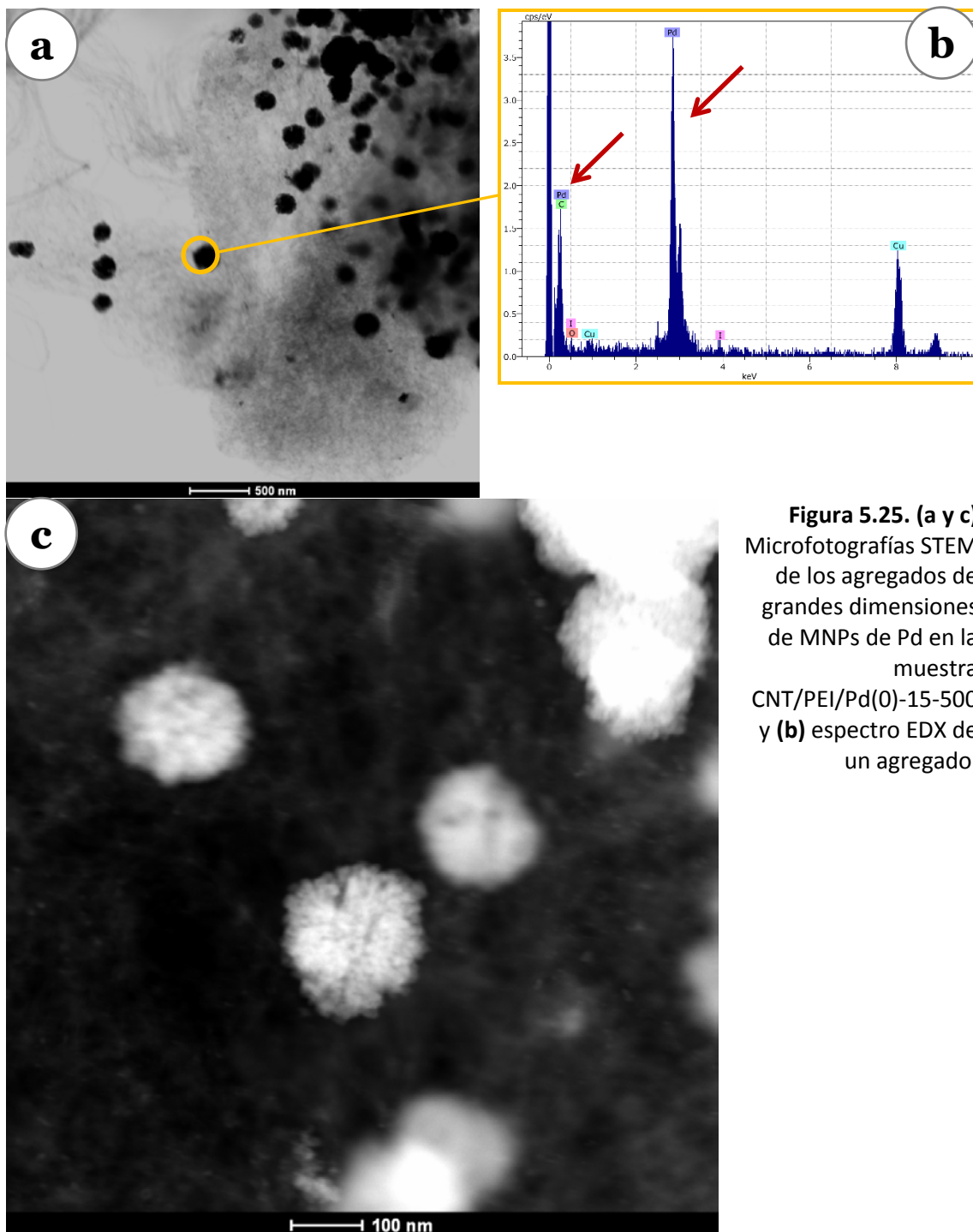
Estas imágenes de STEM muestran con claridad, gracias al alto contraste producido entre elementos de diferentes pesos atómicos, numerosas nanopartículas que recubren las paredes externas de los nanotubos de carbono. A simple vista, estas estructuras presentan una morfología esférica y la mayoría de las mismas tienen tamaños próximos al nanómetro. Además, en general, su distribución es bastante homogénea a lo largo de las estructuras tubulares y no se aprecia que se sitúen en zonas preferentes. Asimismo, los microanálisis por EDX realizados sobre diferentes regiones del material recubiertas de nanopartículas han corroborado que estas se encuentran constituidas por paladio, y además, han permitido realizar mapas de la distribución del metal en la muestra (**Fig. 5.24**). En los espectros de microanálisis EDX se han detectado asimismo, carbono, oxígeno, cloro y yodo, además del cobre proveniente de la rejilla sobre la cual se dispersa la muestra para su estudio mediante microscopía electrónica. Las imágenes de la figura 5.24 c y d muestran una gran concordancia entre las zonas brillantes de la imagen STEM-HAADF (Fig. 5.24 c), las cuales corresponden a las MNPs, y las zonas en las que se distribuye el paladio detectado (coloreadas artificialmente en verde) durante el mapeado de la zona (Fig. 5.24 d). Por último, en algunas regiones de CNT/PEI/Pd(0)-15-500 se han detectado estructuras globulares mucho mayores que las nanopartículas, con tamaños en torno a los 100 nm, las cuales parecen estar formadas por un gran número de nanopartículas



**Figura 5.24.** Ejemplos de (a) microfotografía STEM de una región de la muestra CNT/PEI/Pd(0)-15-500 en la que se ha analizado una zona por EDX (círculo naranja) y (b) espectro EDX obtenido; y de (c) imagen STEM de una región en la que se ha realizado un mapeado de Pd y (d) mapeado de paladio correspondiente.

de menor tamaño agregadas entre sí (Fig. 5.25 a y c), fenómeno que no ha supuesto la desaparición de las MNPs individuales dispersadas sobre los nanotubos. Asimismo, en esta ocasión, se ha podido comprobar mediante microanálisis EDX que estos agregados contienen principalmente paladio (Fig. 5.25 b). Si se compara dicho espectro EDX (los picos de paladio se señalan con flechas rojo oscuro) con el espectro correspondiente a una zona de nanopartículas bien dispersadas sobre el nanotubo (véase la figura 5.24), se aprecia la intensidad mucho más alta de la señal del paladio en el primero debida a la mayor acumulación del paladio en el agregado respecto a las MNPs.

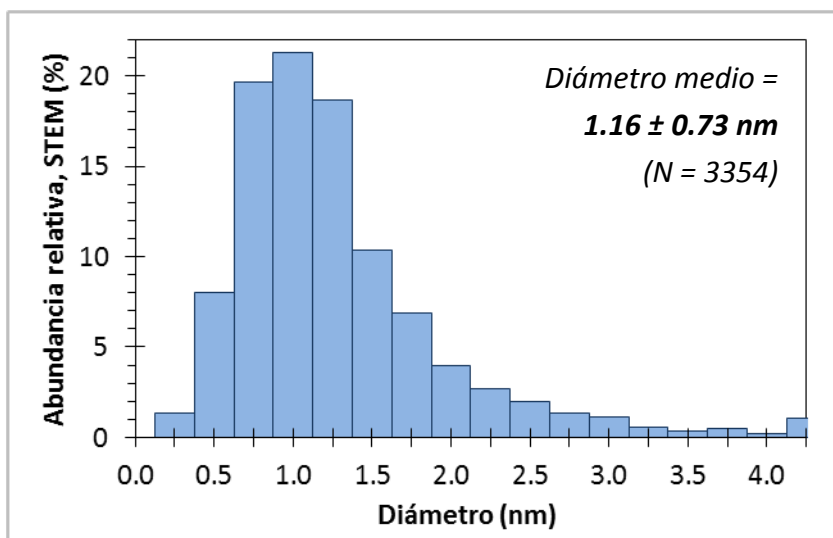




**Figura 5.25. (a y c)** Microfotografías STEM de los agregados de grandes dimensiones de MNPs de Pd en la muestra CNT/PEI/Pd(0)-15-500 y **(b)** espectro EDX de un agregado.

El conjunto de microfotografías de STEM (en las figuras 5.23 y 5.24 no se incluye la totalidad de las mismas) obtenidas del híbrido con MNPs de paladio, CNT/PEI/Pd(0)-15-500 (contenido en paladio = 2.10 mmol/g y 73.6 % de grado de reducción), ha permitido disponer de una muestra representativa del total de la población de las MNPs de paladio y por lo tanto, obtener con el software adecuado (véase el apartado 3.3 del capítulo 2) una distribución de tamaños de las mismas. Para ello, se ha considerado una geometría esférica para las nanopartículas, y se han excluido los

agregados de gran tamaño (véase la figura 5.25), obteniéndose la distribución de diámetros representada mediante el correspondiente histograma (Fig. 5.26):



**Figura 5.26.** Distribución de tamaños de las MNPs de Pd en la muestra CNT/PEI/Pd(0)-15-500.

A partir del histograma de la distribución de tamaños y de los datos estadísticos relacionados con la misma se infiere:

- La distribución de los diferentes tamaños en torno al valor medio de **1.16 nm** es bastante homogénea, casi un 78 % de las MNPS tiene diámetros comprendidos entre los 0.5 y 1.5 nm, estando aproximadamente un 90 % de las mismas por debajo de dos nanómetros de tamaño. A pesar de esto, la existencia de una fracción de casi un 4 % de nanopartículas con diámetros grandes (mayores de tres nanómetros) genera una cierta dispersión en los tamaños, lo cual se refleja en el valor de 0.73 de desviación estándar.
- Asimismo, la distribución exhibe una curtosis y asimetría positivas, puesto que existe una concentración elevada de partículas con tamaños muy cercanos a la media junto con una cola hacia diámetros más altos. Esto, puede deberse a la tendencia natural de los átomos de paladio metálico a estabilizarse formando clústeres de cierto tamaño, o bien a que la resolución máxima del equipo de microscopía no permite visualizar con detalle las nanopartículas más pequeñas (muy por debajo de un nanómetro), lo cual no permite tenerlas en cuenta para el recuento y medición del conjunto de las MNPs de paladio.
- La distribución, como en la mayoría de los casos de recuento de nanopartículas, es unimodal, lo que puede verse por el único máximo del perfil formado por las barras del histograma. Esto se corrobora numéricamente, ya que el cociente entre la diferencia de la mediana con la media (en valor absoluto) y la desviación estándar,  $0.2327$ , es menor que  $(3/5)^{1/2} \approx 0.7746$ .

Con el propósito de evaluar la estabilidad del paladio reducido en las seis muestras obtenidas a partir de CNT/PEI/Pd, se ha estimado de nuevo el grado de reducción del paladio mediante deconvolución de los correspondientes espectros Pd 3d de XPS tras dejar pasar como mínimo 50 días desde la aplicación de los tratamientos reductores con plasma de hidrógeno. Así, comparando los grados de reducción iniciales y después de los 50 días de margen (Fig. 5.27), se pone de manifiesto el envejecimiento de estos materiales, a través de la oxidación parcial de una fracción del paladio metálico reducido por la acción del plasma de hidrógeno. En general, puede decirse que el envejecimiento de los diferentes materiales obtenidos con MNPs de paladio soportadas conduce a pérdidas en los grados de reducción iniciales similares, observándose una disminución media del  $\approx 20\%$  para toda la serie. La oxidación de parte del paladio (0) probablemente se debe a la acción continuada del oxígeno y humedad del aire sobre los átomos de paladio ubicados en la superficie de las nanopartículas. Hay que tener en cuenta que el pequeño tamaño de la gran mayoría de las MNPs generadas, cercanas al nanómetro de diámetro, hace que estén constituidas únicamente por decenas de átomos de paladio, hecho que provoca que una proporción importante de los mismos queden expuestos en la superficie, lo cual puede contribuir a la disminución de la estabilidad de dichas nanopartículas frente a la oxidación.

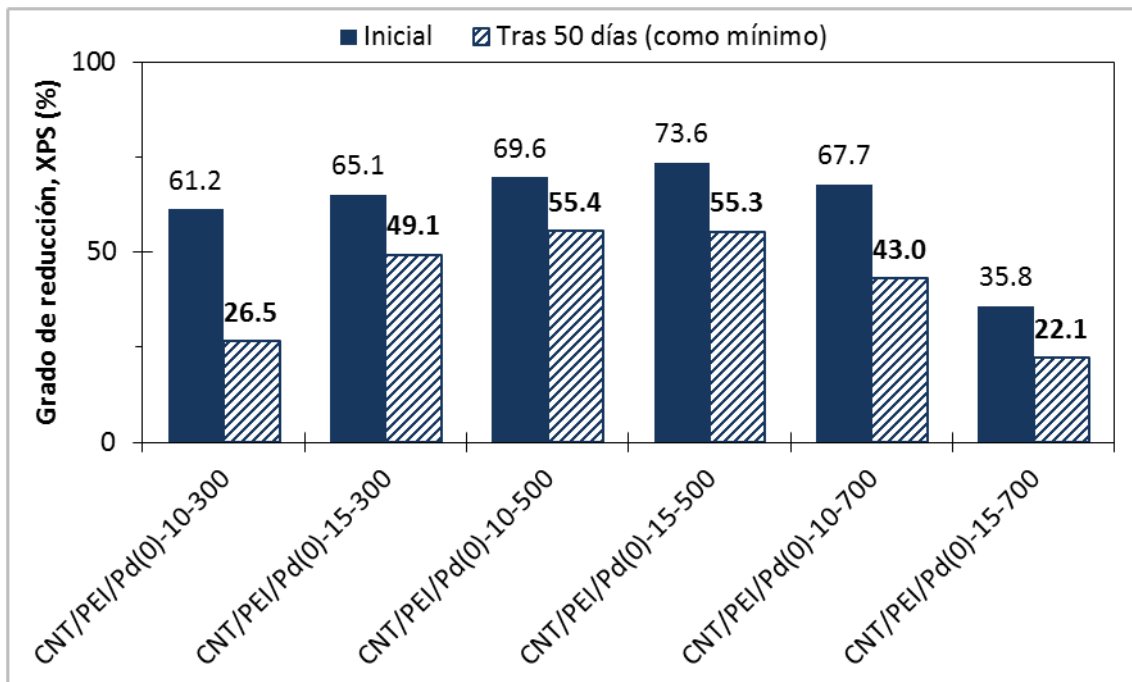
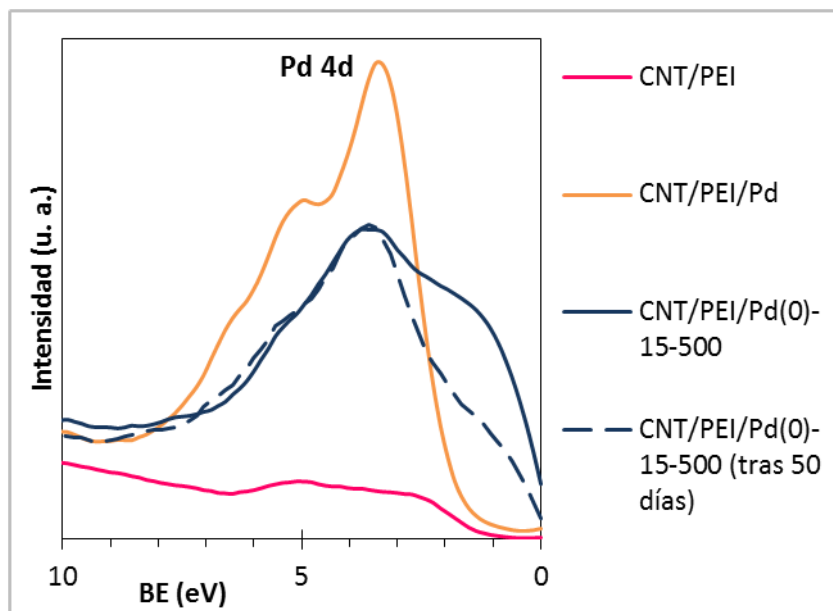


Figura 5.27. Variación con el tiempo del porcentaje de Pd reducido, Pd(0), de los materiales pertenecientes a la serie de muestras CNT/PEI/Pd(0)-.

Por último, se exponen los cambios que sufre el perfil de los espectros XPS en la zona de la banda de valencia del híbrido previo a la captación del paladio (II), CNT/PEI, del material conteniendo los iones  $\text{Pd}^{2+}$ , CNT/PEI/Pd, y del obtenido con un mayor grado de reducción del metal, CNT/PEI/Pd(0)-15-500, justo tras el tratamiento con plasma de hidrógeno y tras 50 días (como mínimo) de envejecimiento (Fig. 5.28):



**Figura 5.28.** Comparación de las zonas de banda de valencia de los espectros de XPS de CNT/PEI, CNT/PEI/Pd y CNT/PEI/Pd(0)-15-500, recién sometida al tratamiento con plasma de  $\text{H}_2$  y tras al menos 50 días al aire.

La modificación que reviste mayor interés la experimentan los electrones con mayor energía cinética de estos materiales y que, por lo tanto, presentan energías de ligadura, BE, cercanas a cero (nivel de Fermi). De esta forma, se aprecia claramente la gran influencia que tiene la presencia de paladio, así como el grado de reducción del mismo, sobre la población de los niveles electrónicos más energéticos. Así, al pasar del híbrido CNT/PEI al CNT/PEI/Pd, esto es, al producirse la incorporación del paladio (II) al material, aumenta drásticamente la intensidad de la señal a partir de aproximadamente 2 eV (línea naranja) generándose un perfil correspondiente a un material con características de semiconductor gracias a los electrones 4d provenientes de los iones  $\text{Pd}^{2+}$ . Ahora bien, al aplicar el plasma de hidrógeno de 15 minutos de duración y con potencia de 500 W se forman las nanopartículas metálicas de paladio, incrementándose enormemente el porcentaje de paladio reducido, hasta un 73.6 % (en CNT/PEI/Pd(0)-15-500). La reducción de Pd(II) a Pd(0) hacia el paladio metálico, Pd(0), provoca un importante aumento de la población de electrones con energías de ligadura muy próximas a cero. Esto genera un perfil de banda de valencia (línea azul) en el que existe una proporción significativa de electrones “libres”, lo cual, como es sabido, es propio de los materiales conductores. Finalmente, tras producirse el envejecimiento del material por la exposición continuada al aire, dicho perfil de banda

de valencia de tipo conductor va desapareciendo conforme se (re)oxida el Pd(0), (línea azul de guiones).

**3.2.2. Materiales con nanopartículas metálicas de platino, serie CNT/PEI/Pt(0)-15-**

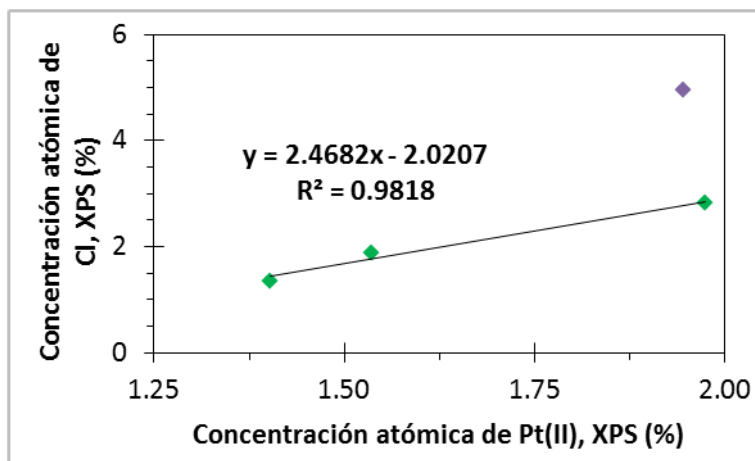
En el caso de la reducción del material híbrido con platino retenido, CNT/PEI/Pt, al haberse fijado el tiempo de exposición de la muestra al plasma de hidrógeno en 15 minutos, se han obtenido tres muestras con diferentes potencias del generador de microondas. Estos tres materiales, los cuales conforman la serie CNT/PEI/Pt(0)-15-, se han analizado mediante XPS, obteniéndose los siguientes valores de concentración atómica de los elementos presentes en la superficie de los mismos (Tabla 5.7):

**Tabla 5.7. Composición química superficial de CNT/PEI/Pt y de la serie de muestras CNT/PEI/Pt(0)-15- (XPS)**

Muestra	Concentración atómica de heteroátomos, XPS (%)			
	Pt	Cl	O	N
CNT/PEI/Pt	2.0	5.0	4.4	6.9
CNT/PEI/Pt(0)-15-300	2.1	2.8	3.8	5.0
CNT/PEI/Pt(0)-15-500	2.0	1.9	3.6	4.9
CNT/PEI/Pt(0)-15-700	2.5	1.4	3.1	4.1

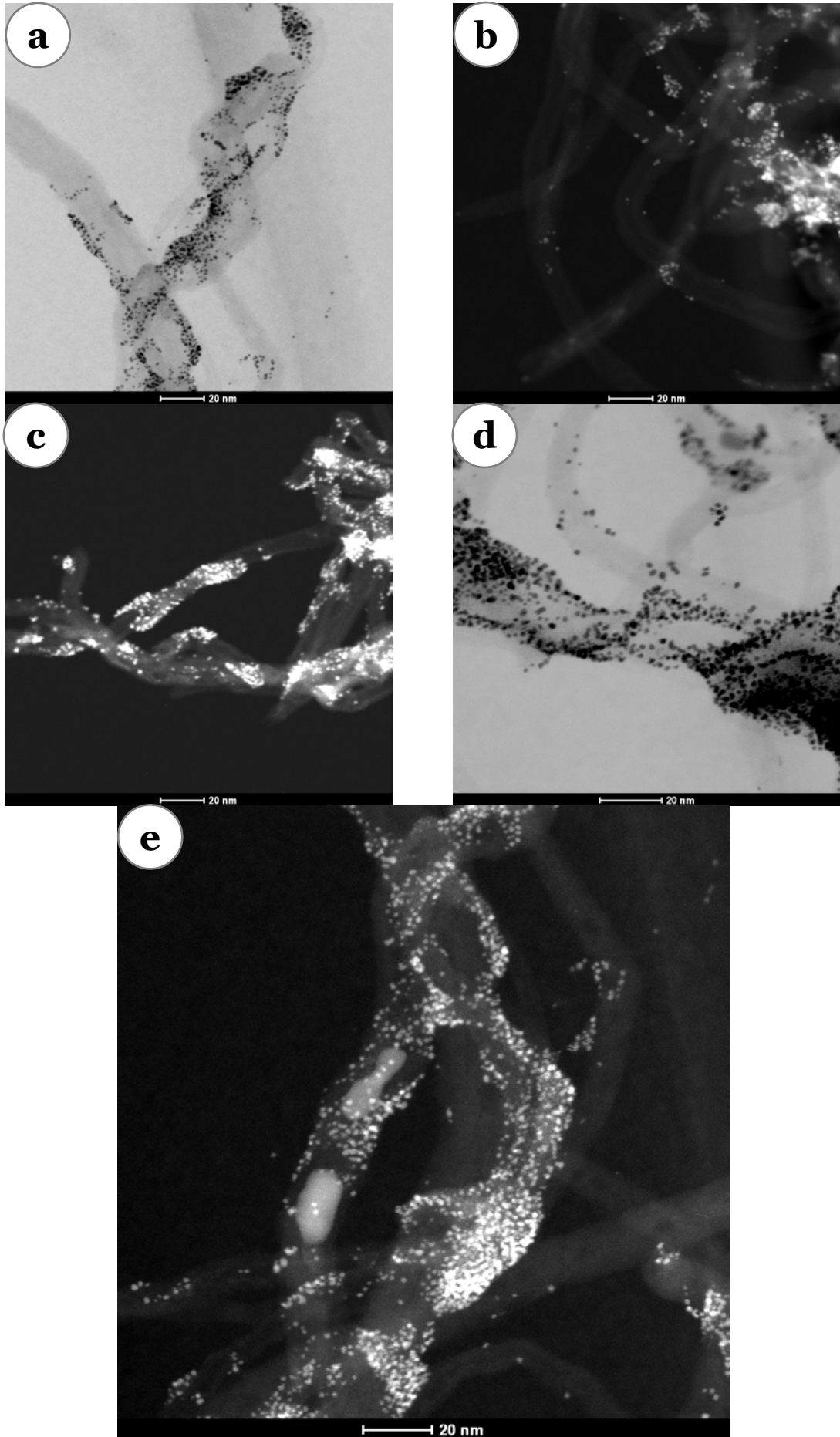
Como era de esperar, las proporciones de platino en las zonas más externas de estos materiales son parecidas, estando siempre próximas al valor medio de 2.1 %. Al igual que en la serie CNT/PEI/Pd(0)-, se aprecia una disminución del cloro detectado que puede relacionarse con la desaparición de iones Pt<sup>2+</sup> como consecuencia de reducción de parte de ellos a platino (0). De este modo, al comparar los contenidos en cloro (el cual, como se ha comentado anteriormente, se encuentra en forma de iones cloruro) con los de iones Pt<sup>2+</sup> (obtenidos haciendo uso de las concentraciones atómicas de platino incluidas en la tabla anterior y de los porcentajes de platino reducido, Pt(0), véase la figura 5.19) se obtiene la siguiente gráfica (Fig. 5.29):

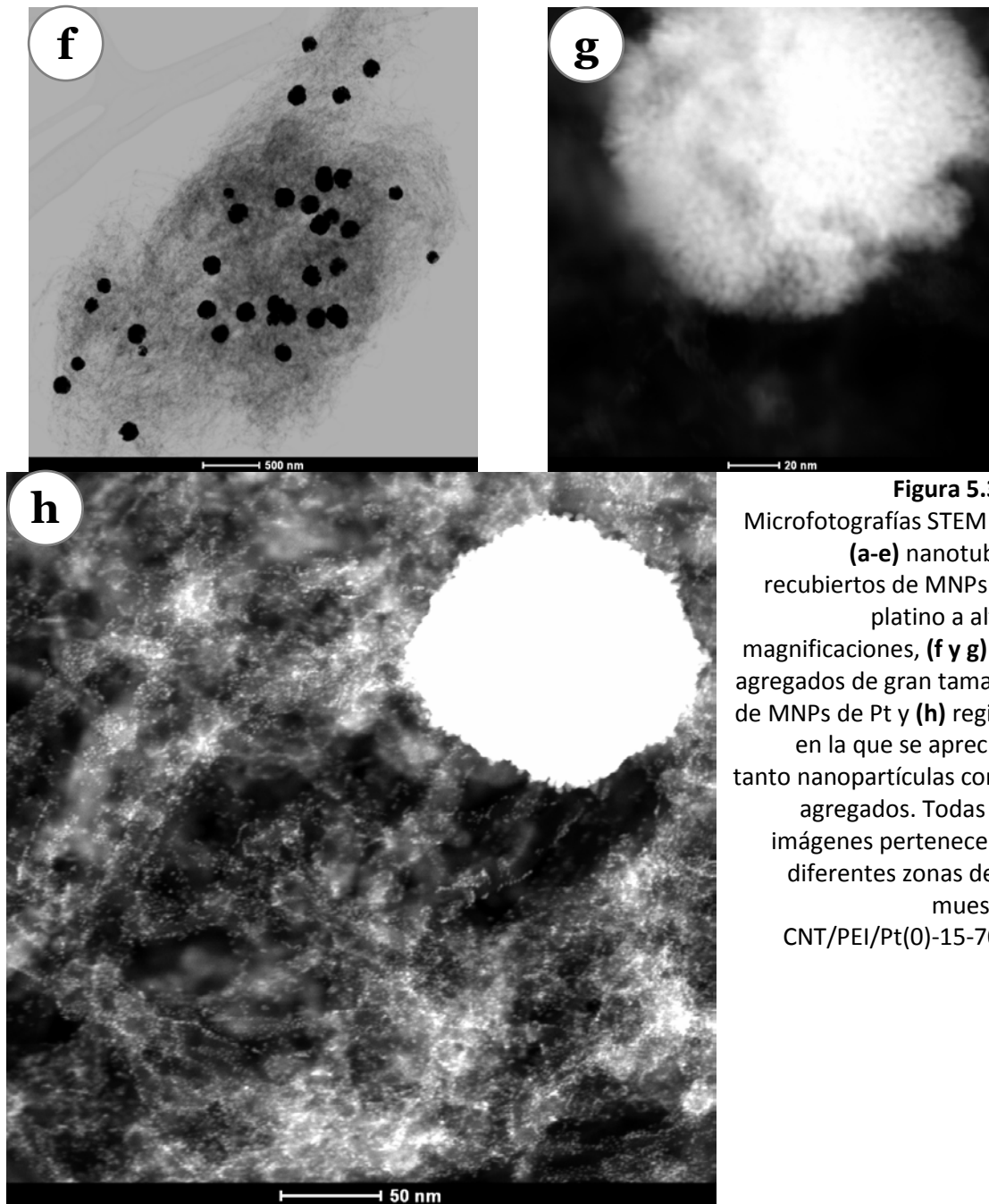
**Figura 5.29.** Correlación entre la concentración atómica de iones  $\text{Pt}^{2+}$  y la de iones  $\text{Cl}^-$  (XPS) en la serie de muestras CNT/PEI/Pt(0)-15-.



El ajuste lineal de los puntos (en el que no se incluye la muestra de partida CNT/PEI/Pt, marcador morado) arroja una proporción de aproximadamente 2.5 iones cloruro por cada ion de platino (II), relación algo superior a la de dos unidades hallada en el caso de los iones de paladio (II) (véase la figura 5.21). Esta mayor coordinación de iones cloruro por parte del platino (II) no es de extrañar, ya que dicho metal tiene una mayor tendencia a combinarse con los cloruros que el paladio (II), tal y como indican las constantes de equilibrio para la disociación en medio acuoso de los iones  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $7.1 \cdot 10^{-12}$  y  $8.9 \cdot 10^{-16}$ , respectivamente.<sup>38</sup> Asimismo, de manera análoga a lo visto en la obtención de las MNPs de paladio, la aplicación de los plasmas de hidrógeno destruye parcialmente la polietilenimina, lo que se traduce en una clara disminución de la concentración atómica de nitrógeno en los materiales reducidos.

Posteriormente, el material con un mayor grado de reducción del platino, CNT/PEI/Pt(0)-15-700, el cual cuenta con cerca de un 43 % del total de platino reducido (véase la figura 5.19), se ha analizado mediante microscopía electrónica de alta resolución en modo STEM para el estudio de las nanopartículas (MNPs) de platino. Las imágenes más representativas se incluyen en la **figura 5.30**. En este material se aprecian tanto nanopartículas esféricas con tamaño en torno a un nanómetro de diámetro (Fig. 5.30 a-e y h) como lo que parecen ser agregados de dichas MNPs que alcanzan dimensiones cercanas a los 100 nm. Ambos tipos de estructuras (nanopartículas individuales y bien dispersadas sobre los nanotubos de carbono y agregados globulares de gran tamaño) han sido detectados asimismo, como ya se ha comentado, en la muestra CNT/PEI/Pd(0)-15-500.

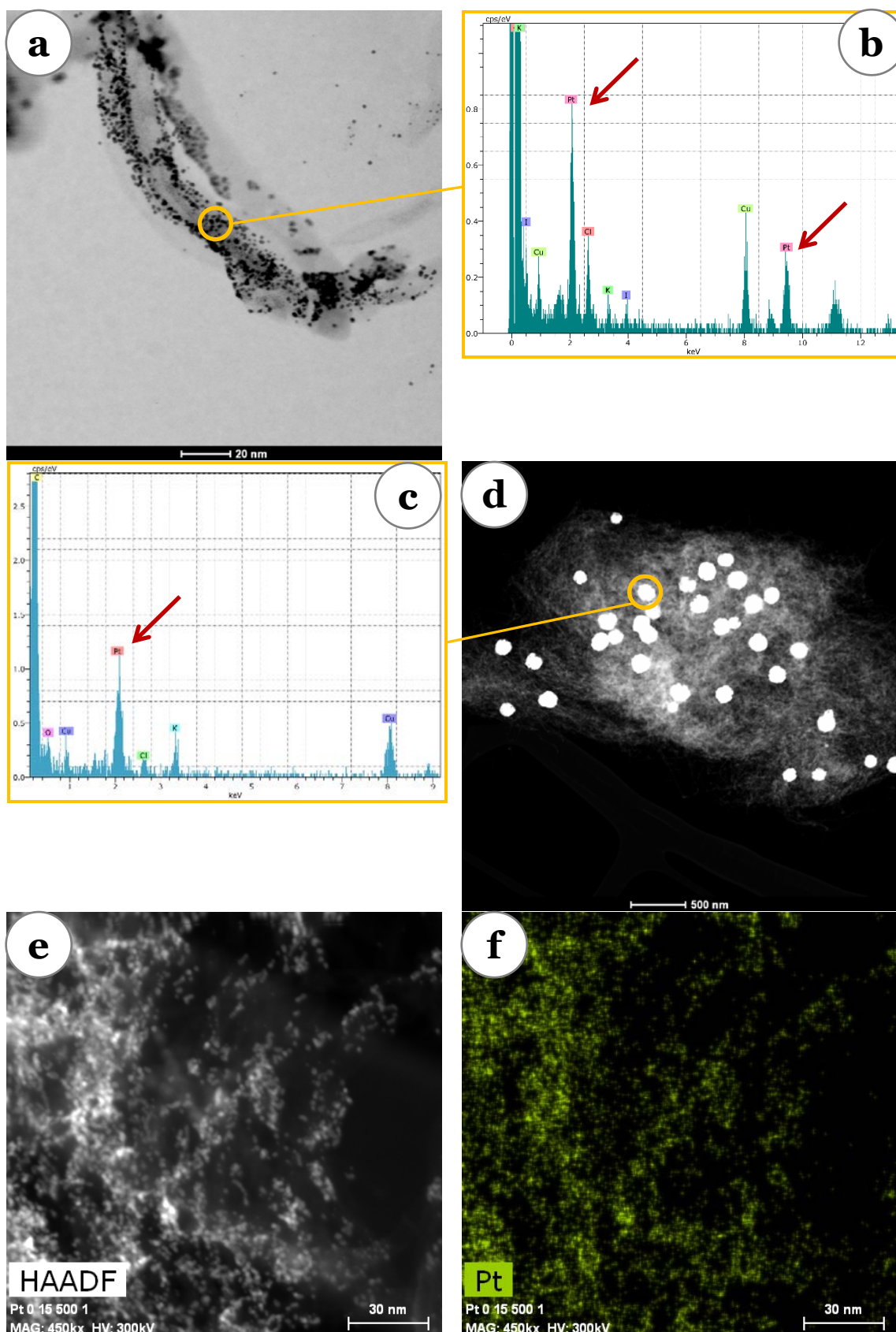




**Figura 5.30.** Microfotografías STEM de (a-e) nanotubos recubiertos de MNPs de platino a altas magnificaciones, (f y g) de agregados de gran tamaño de MNPs de Pt y (h) región en la que se aprecian tanto nanopartículas como agregados. Todas las imágenes pertenecen a diferentes zonas de la muestra CNT/PEI/Pt(0)-15-700.

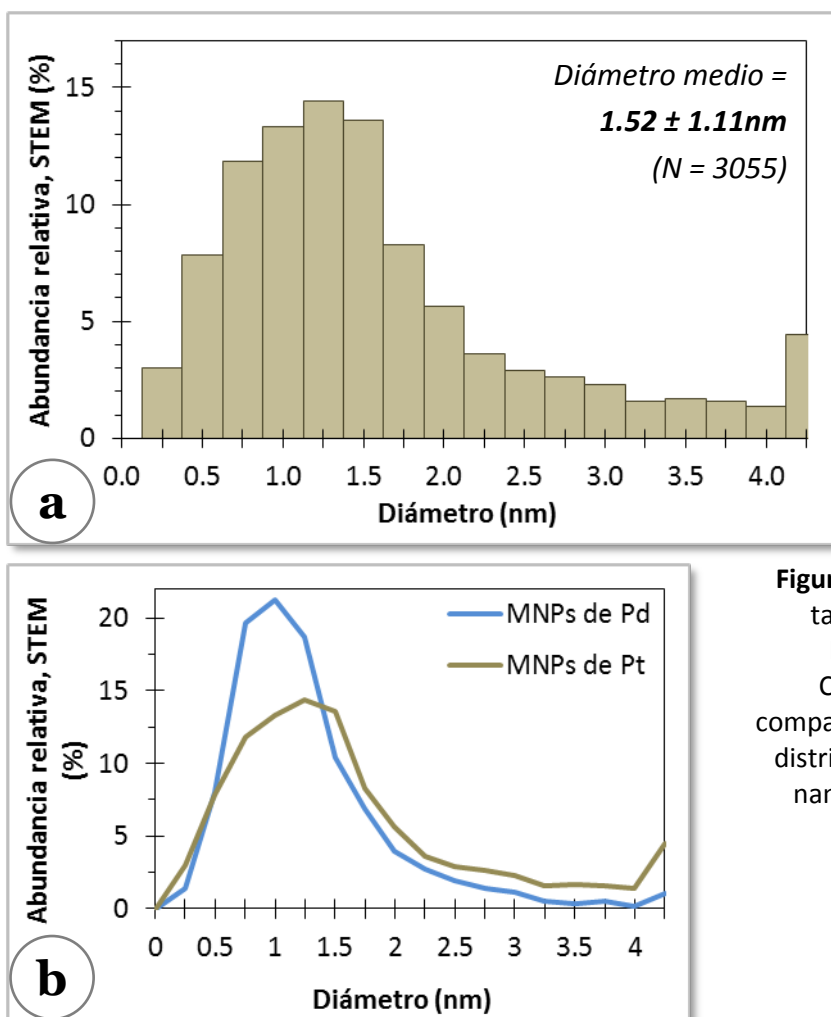
Estas estructuras globulares están formadas por átomos de platino, tal y como se ha puesto de manifiesto gracias a los microanálisis de EDX de regiones concretas y acotadas del material. Por otra parte, en la **figura 5.31 a-d**, los picos debidos a la presencia de átomos de platino se señalan con flechas rojo oscuro y los mapas de distribución de platino (**Fig. 5.31 e y f**) (coloreado artificialmente en verde) de regiones más extensas muestran la buena distribución del mismo sobre la superficie de los nanotubos:





**Figura 5.31.** Ejemplos de microfotografías STEM de (a) una región con MNPs de la muestra CNT/PEI/Pt(0)-15-700 y (d) agregados de gran tamaño en los que se han analizado diferentes zonas mediante EDX (círculos naranjas) y (b y c) espectros EDX correspondientes; y de (e) imagen STEM de una región en la que se ha realizado un mapa de Pt que aparece en (f).

Al igual que en el caso del híbrido CNT/PEI/Pd(0)-15-500, se ha hecho uso de las imágenes STEM tomadas sobre el material con un mayor grado de reducción de platino, CNT/PEI/Pt(0)-15-700 (contenido en platino = 1.61mmol/g y 42.8 % de platino reducido) para la obtención de la distribución de tamaños de las nanopartículas de platino soportadas. Se ha supuesto geometría totalmente esférica para las nanopartículas, y no se han tenido en cuenta los agregados de grandes dimensiones (véase la figura 5.30 f-h). De esta forma, se ha confeccionado el correspondiente histograma, mostrado en la **figura 5.32 a**, cuyo perfil además se compara con el de la distribución de las nanopartículas de paladio, incluido más arriba, en la **figura 5.32 b**:



**Figura 5.32.** (a) Distribución de tamaños de partícula de las MNPs de Pt en la muestra CNT/PEI/Pt(0)-15-700 y (b) comparación de la misma con la distribución de tamaños de las nanopartículas de paladio en CNT/PEI/Pd(0)-15-500.

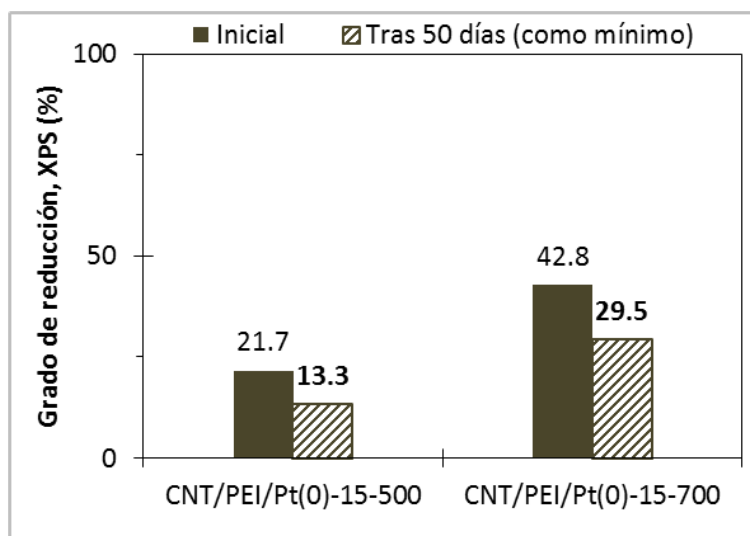
A partir del histograma de la distribución de tamaños puede inferirse:

- La distribución de los diferentes diámetros dibuja un perfil similar al caso de las nanopartículas de paladio, puesto que se trata de una distribución unimodal con asimetría positiva.
- La principal diferencia radica en que, en general, las MNPs de platino son algo más grandes que las de paladio, pasándose de un tamaño medio de estas últimas de

1.16 nm a uno de **1.52 nm** en las de platino. Este hecho se refleja asimismo en que mientras aproximadamente un 90 % de las MNPs de paladio exhiben tamaños iguales o menores a dos nanómetros (y un 50 % de las mismas, iguales o menores a 1 nanómetro de diámetro), únicamente un  $\approx 78\%$  y  $\approx 36\%$  de las de platino muestran diámetros iguales o menores a dos nanómetros, o a 1 nanómetro, respectivamente.

- Asimismo, otra diferencia consiste en la mayor dispersión de los tamaños en las nanopartículas de platino respecto a las de paladio, lo que hace que la distribución no sea tan estrecha en torno el valor medio. Esto se traduce en una desviación estándar elevada, igual a 1.11.

De manera análoga al caso de la serie de muestras CNT/PEI/Pd(0)-, se ha estudiado la estabilidad del platino reducido en las muestras CNT/PEI/Pt(0)-15-500 y CNT/PEI/Pt(0)-15-700 a lo largo del tiempo. Para ello, tras como mínimo 50 días desde la aplicación de los plasmas de hidrógeno, se ha determinado el grado de reducción del platino en los dos materiales mediante deconvolución de los espectros Pt 4f de alta resolución de XPS. La comparación de los grados de reducción obtenidos inicialmente y después de los 50 días se incluye en la **figura 5.33**:

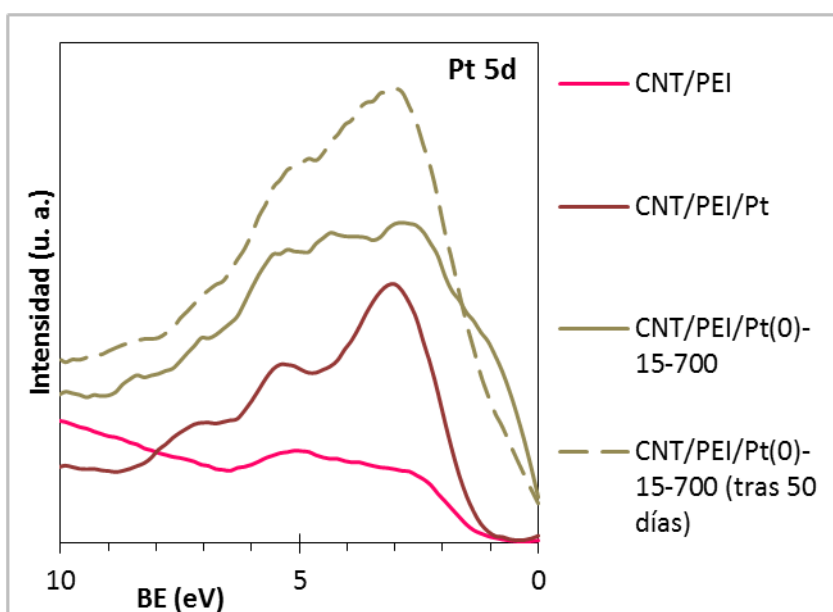


**Figura 5.33.** Variación con el tiempo del porcentaje de Pt reducido, Pt(0), de los materiales CNT/PEI/Pt(0)-15-500 y CNT/PEI/Pt(0)-15-700.

Esta figura revela el proceso de envejecimiento sufrido por las diferentes muestras, puesto que refleja la oxidación de parte del platino metálico, Pt(0), obtenido en primera instancia. La gráfica de columnas muestra que los materiales reducidos con plasmas de hidrógeno generados con potencias de 500 y 700 W experimentan la oxidación de aproximadamente un 10 % del platino. Esta menor bajada del grado de reducción en el caso de las nanopartículas de platino, en torno al 10 %, en comparación con las de paladio, en torno al 20 % (véase la figura 5.27) puede explicarse en base a dos factores:

- Una vez que los iones metálicos se reducen y dejan de estar coordinados a los iones cloruro y a los grupos amino de HBPEI<sub>1800</sub>, su comportamiento se ajusta a lo que cabría esperar en base a los valores de sus potenciales normales de reducción ( $E^0$  de 0.95 V para el par redox  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$  y 1.18 para  $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ ), hecho que hace que el platino reducido sea más estable que el paladio frente a la oxidación por exposición continuada al aire.
- Asimismo, el mayor tamaño de las nanopartículas de platino respecto a las de paladio (véanse los comentarios anteriores sobre la figura 5.32) hace que las primeras presenten una menor proporción de átomos en la superficie, lo cual disminuiría la reactividad de las mismas.

Finalmente, se exponen los perfiles de los espectros XPS de la banda de valencia correspondientes al material con diferentes proporciones del metal en estado elemental, Pt(0), y oxidado, Pt(II) (**Fig. 5.34**). Así, simplemente con la presencia de platino, independientemente del estado de oxidación, aparece el pico producido por sus electrones 5d, pero al aplicarse el tratamiento de reducción y de esta manera, formarse las MNPs de platino (grado de reducción del 42.8 %) se genera un ensanchamiento de esa banda hacia BE próximas a cero (nivel de Fermi). Esto produce, al igual que en el caso de las MNPs de paladio (véase la figura 5.28), un perfil de banda de valencia propio de los materiales conductores (línea gris), característica que comienza a desaparecer conforme se produce la oxidación parcial del Pt(0) con el tiempo, es decir, con el envejecimiento del material (línea gris de guiones).



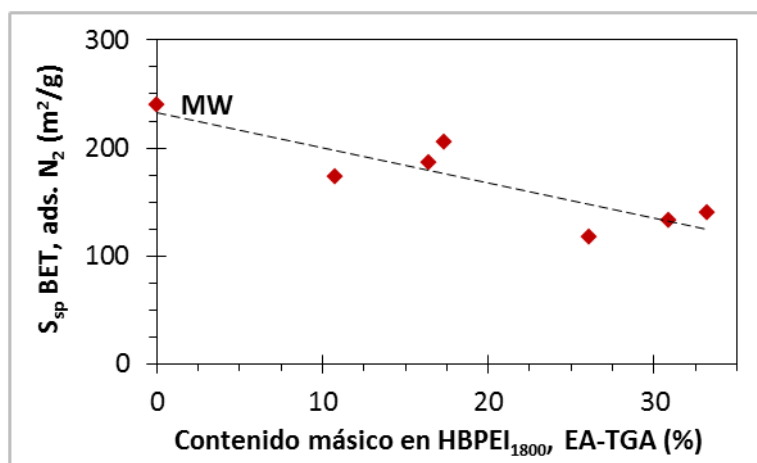
**Figura 5.34.** Comparación de las zonas de banda de valencia de los espectros de XPS de CNT/PEI, CNT/PEI/Pt y CNT/PEI/Pt(0)-15-700 (recién sometida al tratamiento con plasma de  $\text{H}_2$  y tras al menos 50 días al aire).

#### 4. CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO POR LOS MATERIALES HÍBRIDOS DE TIPO MW/HBPEI

Conocidos los diversos estudios realizados sobre la adsorción de dióxido de carbono por parte de materiales carbonosos funcionalizados con polietileniminas,<sup>39-46</sup> se ha llevado a cabo una evaluación preliminar de la capacidad de captura de dicho gas de los materiales híbridos nanotubo/polietilenimina descritos en el capítulo 4 de esta memoria. Para ello se han seleccionado las muestras pertenecientes a la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x), esto es, los híbridos obtenidos mediante la reacción de 24 horas de duración entre los nanotubos originales, MW, y la polietilenimina hiperramificada de peso molar de 1800 g/mol, HBPEI<sub>1800</sub>, en tolueno a 111 °C y catalizada con yoduro de cobre (I) en diferentes proporciones másicas respecto a MW (o HBPEI<sub>1800</sub>). De este modo, al contener estos materiales diferentes cantidades de polímero (véanse las tablas 4.4 y 4.5 del capítulo 4), se ha estudiado la influencia del grado de funcionalización de los nanotubos sobre las cantidades de CO<sub>2</sub> adsorbidas. Los experimentos de adsorción se han realizado empleando un analizador de porosidad y área superficial comercial (véanse los apartados 2.3 y 3.2 del capítulo 2).

Previamente se han estimado los valores de superficie específica BET,  $S_{sp}$ , de los híbridos a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K (Apéndice 3, fig. iii). La modificación del área BET de las muestras MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x) en función de los contenidos másicos en polietilenimina (valores medios de las estimaciones obtenidas mediante EA y TGA) se representa gráficamente en la figura 5.35:

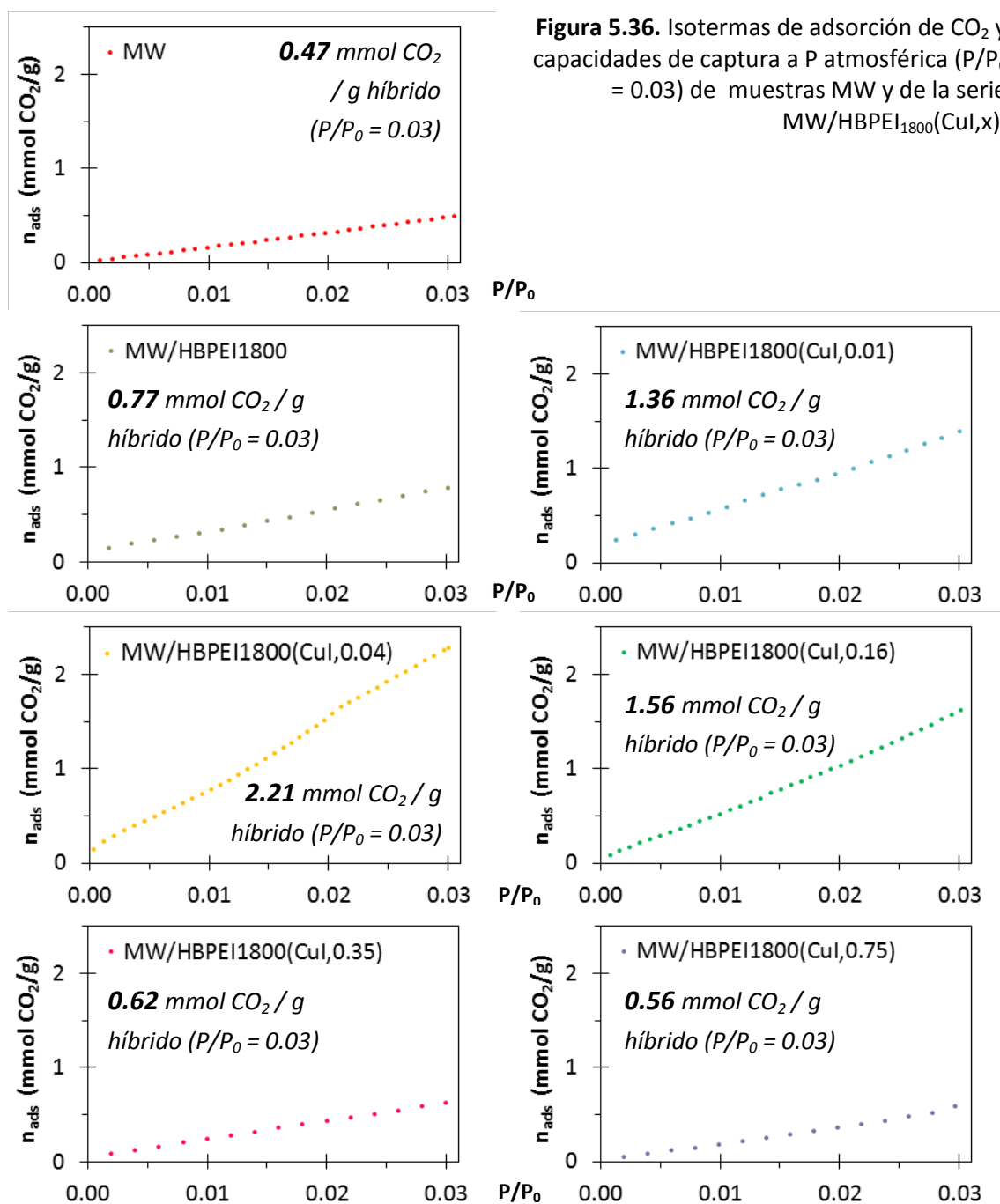
**Figura 5.35.** Variación de la superficie específica BET (obtenida mediante adsorción de N<sub>2</sub>) en función de los contenidos en poliamina de las muestras MW y de la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x).



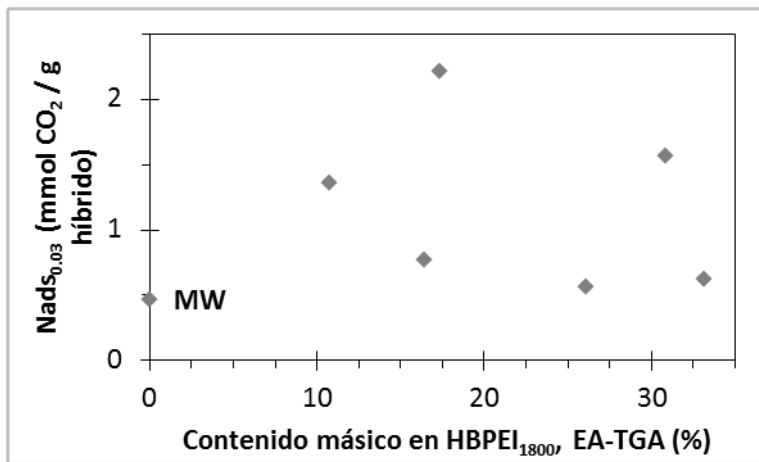
Esta figura muestra la clara disminución del área específica de los materiales híbridos conforme aumenta la proporción del polímero, pasándose de  $\approx 240$  m<sup>2</sup>/g en MW, a prácticamente la mitad del valor inicial,  $\approx 117$  m<sup>2</sup>/g, en MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.75), material que contiene un 26.1 % de HBPEI<sub>1800</sub> en peso. Estas pérdidas de área

superficial probablemente se deben a que, a medida que los nanotubos de carbono van siendo recubiertos por mayores cantidades de polietilenimina, los huecos irregulares formados entre los nanotubos contiguos (véanse los comentarios sobre la caracterización de la textura porosa de MW en el apartado 1.1.2.2 del capítulo 3) van siendo ocupados por las moléculas de polietilenimina, dificultándose de esta manera la adsorción de las moléculas de nitrógeno.

A continuación, se han registrado las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K hasta presión atmosférica para las diferentes muestras (Fig. 5.36):



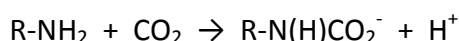
A diferencia de los valores de superficie específica de los híbridos obtenidos mediante adsorción de nitrógeno (véase la figura 5.35), las capacidades de captura de dióxido de carbono de estas muestras no exhiben una tendencia clara en relación a los contenidos en HBPEI<sub>1800</sub> (Fig. 5.37):



**Figura 5.37.** Variación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en función de los contenidos en poliamina de las muestras MW y de la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x).

En la gráfica se pone de manifiesto que la cantidad de polietilenimina por sí sola no constituye el factor determinante en la adsorción de dióxido de carbono por parte de estos materiales, puesto que se aprecian niveles de adsorción muy similares en híbridos que presentan proporciones muy diferentes de polímero. Asimismo, hay que resaltar que el material MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.04) con un contenido intermedio en HBPEI<sub>1800</sub>, 17.4 %, es el que presenta la mayor capacidad de captura del gas, adsorbiendo unos 2.21 mmoles de dióxido de carbono por gramo de híbrido, lo cual supone un importante aumento respecto a los 0.47 de MW.

Una explicación a la falta de correlación CO<sub>2</sub> adsorbido-contenido en poliamina puede encontrarse en el propio mecanismo por el que se produce la incorporación del dióxido de carbono al material funcionalizado con la polietilenimina hiperramificada. Así, en la mayoría de los trabajos publicados sobre la adsorción de dióxido de carbono mediante el uso de poliaminas ésta se describe como un proceso de quimisorción a través de la formación de grupos carbamato (mediante reacción entre las moléculas de CO<sub>2</sub> y los grupos amino del polímero):<sup>40,47,48</sup>



Según dicho equilibrio, la captura del dióxido de carbono vendrá regulada por la cantidad de grupos amino T (primarios o terminales, -NH<sub>2</sub>) presentes en los híbridos. Esta estimación puede hacerse para cada muestra teniendo en cuenta en primer lugar, el contenido en poliamina, el peso molar promedio de la misma, esto es, 1800g/mol, y

sabiendo que de los 41.8 grupos amino que contiene de media cada molécula, aproximadamente 16 son de terminales (T) (véase la tabla 4.1 del capítulo 4). Además, como se ha visto en el capítulo anterior, dependiendo de las condiciones experimentales, las moléculas de poliamina invierten una proporción diferente de grupos amino T en el establecimiento de enlaces con la superficie de los nanotubos. De este modo, mediante la sustracción del número promedio de uniones establecidas por molécula de HBPEI<sub>1800</sub> obtenido para cada uno de los híbridos (véase la figura 4.15 del capítulo 4) al total de grupos amino T, se obtiene la proporción de grupos amino T que quedan disponibles para reaccionar con las moléculas de dióxido de carbono y por lo tanto, contribuir a la quimisorción del gas (Tabla 5.8):

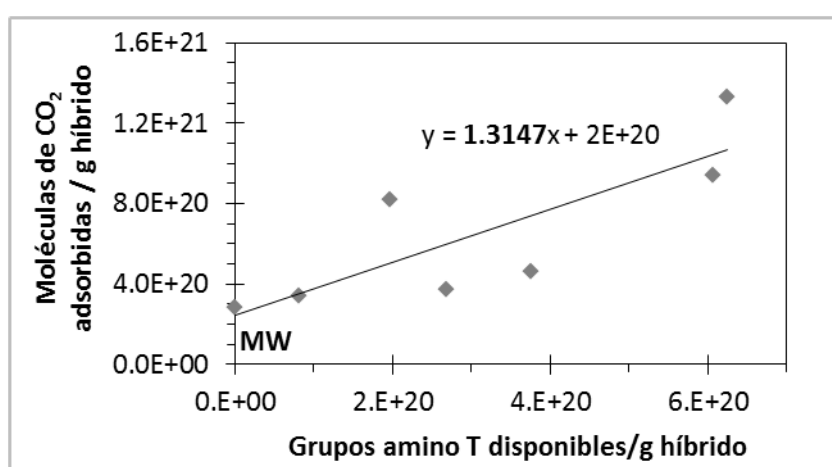
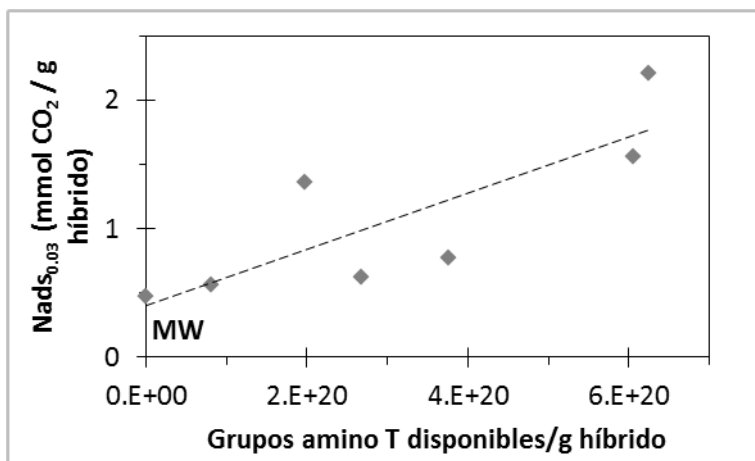
**Tabla 5.8 Contenido en grupos amino terminales disponibles para la quimisorción de CO<sub>2</sub> en los híbridos de la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x)**

Muestra	Contenido en grupos amino T (-NH <sub>2</sub> ) (número de grupos amino T/g híbrido)		
	Totales	Invertidos en establecer uniones	Disponibles para formación de carbamatos
MW/HBPEI <sub>1800</sub>	8.81·10 <sup>20</sup>	5.04·10 <sup>20</sup>	3.76·10 <sup>20</sup>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.01)	5.75·10 <sup>20</sup>	3.78·10 <sup>20</sup>	1.97·10 <sup>20</sup>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04)	9.29·10 <sup>20</sup>	3.03·10 <sup>20</sup>	6.26·10 <sup>20</sup>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)	1.65·10 <sup>21</sup>	1.04·10 <sup>21</sup>	6.06·10 <sup>20</sup>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.35)	1.78·10 <sup>21</sup>	1.51·10 <sup>21</sup>	2.68·10 <sup>20</sup>
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.75)	1.40·10 <sup>21</sup>	1.32·10 <sup>21</sup>	8.13·10 <sup>19</sup>

Una vez estimados los grupos amino T disponibles para la quimisorción del dióxido de carbono en cada material se ha estudiado la correlación de estos valores con las correspondientes capacidades de adsorción de dióxido de carbono (Fig. 5.38). En dicha gráfica se observa que, a pesar de que el ajuste no es perfecto, a diferencia de la figura 5.37 sí aparece una tendencia general que consiste en el incremento de la captura del gas con el aumento de la presencia de grupos amino T disponibles en los materiales. Asimismo, si se calculan las moléculas de dióxido de carbono equivalentes a los milimoles del gas adsorbidos y se estima la relación estequiométrica CO<sub>2</sub>/grupo amino T disponible a partir de la pendiente del ajuste lineal, tal y como se muestra en la figura 5.39, se obtiene valor de ≈1.3. Esta relación es bastante próxima a la estequiometría 1:1 propia de la reacción de formación de carbamatos a partir de la combinación de un mol de moléculas de CO<sub>2</sub> con un mol de grupos -NH<sub>2</sub>. Esto indica que la incorporación del gas a los adsorbentes efectivamente se produce principalmente mediante formación de carbamatos (quimisorción), aunque el hecho de que los ajustes de las figuras 5.37 y 5.38 no muestren un mayor grado de correlación, unido a que la estequiometría CO<sub>2</sub>/grupo amino T disponible calculada sea



**Figura 5.38.** Variación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en función de los contenidos en grupos amino T disponibles en las muestras MW y de la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x).

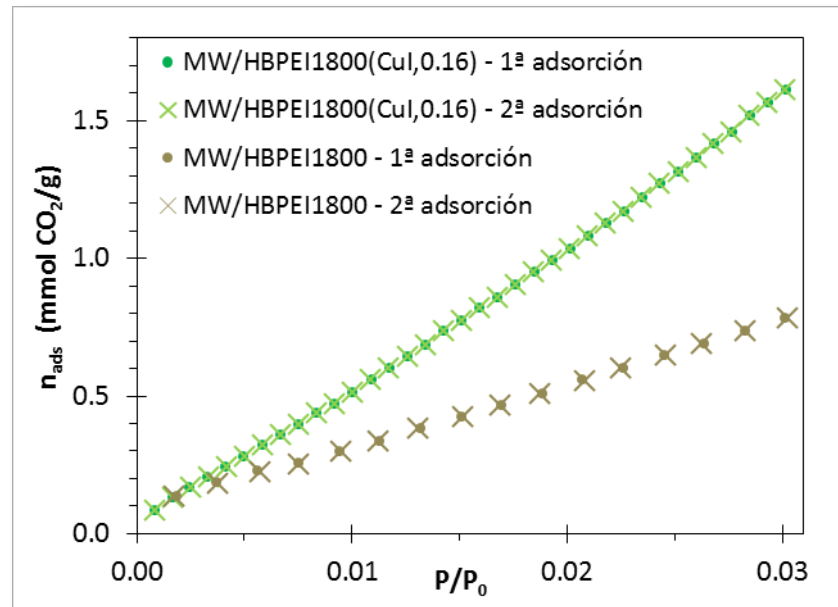


**Figura 5.39.** Comparación de las moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas con el número de grupos amino T disponibles en las muestras MW y de la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x).

algo superior a la unidad sugiere la existencia de otros procesos de adsorción minoritarios. Probablemente, dicho procesos secundarios se basen o bien en la formación de carbamatos con parte de los grupos amino de tipo L (secundarios o lineales, -NH-) también presentes en la polietilenimina, o bien a cierto grado de fisiorción del dióxido de carbono en los huecos generados por las estructuras arborescentes de las poliaminas y las superficies de los nanotubos de carbono.

Por último, se ha estudiado la regeneración de los materiales híbridos como adsorbentes sometiéndolos a una segunda adsorción de CO<sub>2</sub> tras la desgasificación de los mismos. De este modo, se ha comprobado que la capacidad de captura de dióxido de carbono no se resiente, obteniéndose isothermas prácticamente coincidentes con las de las primeras adsorciones (**Fig. 5.40**). Esto demuestra que la estabilidad de los carbamatos formados por la quimisorción del gas es lo suficientemente baja como para poder recuperar los adsorbentes aplicando un calentamiento a 80 °C de temperatura y vacío durante varias horas para desorber el dióxido de carbono quimisorbido y por ende, regenerar los materiales híbridos. De hecho, según datos de la bibliografía estos carbamatos pueden ser removidos en solo cinco minutos a vacío,

**Figura 5.40.** Comparación de las isotermas de  $\text{CO}_2$  de las muestras MW/HBPEI<sub>1800</sub> y MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16) en la primera y segunda adsorción.



umentando la temperatura aplicada hasta los  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>45</sup> Esto abre la posibilidad a la aplicación de los materiales de tipo MW/HBPEI en el campo de la captura y almacenamiento de dióxido de carbono, ya sea a medio plazo en sistemas cerrados<sup>40</sup> que requieran materiales de baja densidad junto con capacidades elevadas de adsorción. Eso sí, su aplicación a gran escala a día de hoy estaría limitada respecto a otros materiales adsorbentes por el precio relativamente alto de los nanotubos de carbono, aunque su coste económico, sobre todo de los nanotubos multipared, MWCNTs, decrece rápidamente cada año.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G.: Elementos de transición de la segunda y tercera serie. In *Química Inorgánica*; Reverté, Ed., 1996; pp 698-738.
- (2) Nishimura, S.: *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*: New York, 2001. pp. 254-285.
- (3) Wang, J.; Huang, L. M.; Chen, H. Y.; Li, Q. Z. Acid function of Al-MCM-41 supported platinum catalysts in hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene. *Catalysis Letters* **1998**, *55*, 157-163.
- (4) Liu, Q.; Li, J.; Shen, X.-X.; Xing, R.-G.; Yang, J.; Liu, Z.; Zhou, B. Hydrogenation of olefins using Hantzsch ester catalyzed by palladium on carbon. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 1026-1028.
- (5) Penas-Sanjuan, A.; Lopez-Garzon, R.; Lopez-Garzon, J.; Perez-Mendoza, M.; Melguizo, M. Preparation of a poly-alkylamine surface-functionalized carbon with excellent performance as a Pd(II) scavenger. *Carbon* **2012**, *50*, 2350-2352.
- (6) Sabin Metal Corporation. <http://sabinmetal.com/>.
- (7) Elementos. Elementos de la tabla periódica y sus propiedades. <http://elementos.org.es/niquel>.
- (8) Gagnon, Z. E.; Newkirk, C.; Hicks, S.: Impact of platinum group metals on the environment: a toxicological, genotoxic and analytical chemistry study. In *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 3: United States, 2006; Vol. 41; pp 397-414.
- (9) Zimmermann, S.; Sures, B. Significance of platinum group metals emitted from automobile exhaust gas converters for the biosphere. *Environ Sci Pollut Res Int* **2004**, *11*, 194-199.
- (10) Gavin, M. M.; Bonnie, J. G. In *Tilte*, Canadian Metallurgical Society, Sudbury, Ontario, Canada 2009.
- (11) Kitco. [www.kitco.com](http://www.kitco.com).
- (12) Commission, E. *REPORT ON CRITICAL RAW MATERIALS FOR THE EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials* 2014.
- (13) Scavenging Technologies. <http://www.scavengingtechnologies.com/>.
- (14) Yu, M. Q.; Sun, D. W.; Tian, W.; Wang, G. P.; Shen, W. B.; Xu, N. Systematic studies on adsorption of trace elements Pt, Pd, Au, Se, Te, As, Hg, Sb on thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *456*, 147-155.
- (15) Won, S. W.; Park, J.; Mao, J.; Yun, Y.-S. Utilization of PEI-modified *Corynebacterium glutamicum* biomass for the recovery of Pd(II) in hydrochloric solution. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 3888-3893.

- (16) Jordan, S. *Metal Scavengers for the Process Industry*.
- (17) Chemfiles. Polymer-Supported Catalysts and Reagents.; Aldrich, S., Ed.; Vol. 5; pp 16.
- (18) Guibal, E.; Sweeney, N. V.; Vincent, T.; Tobin, J. M. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption. *Reactive & Functional Polymers* **2002**, *50*, 149-163.
- (19) Chemfiles. Functionalized Silical Gels for Organic Synthesis. Aldrich, S., Ed.; Vol. 2; pp 20.
- (20) Wu, B.; Kuang, Y.; Zhang, X.; Chen, J. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications. *Nano Today* **2011**, *6*, 75-90.
- (21) Corma, A.; Garcia, H.; Leyva, A. Catalytic activity of palladium supported on single wall carbon nanotubes compared to palladium supported on activated carbon Study of the Heck and Suzuki couplings, aerobic alcohol oxidation and selective hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2005**, *230*, 97-105.
- (22) Tessonier, J. P.; Pesant, L.; Ehret, G.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. *Applied Catalysis a-General* **2005**, *288*, 203-210.
- (23) Lu, C.-Y.; Wey, M.-Y. The performance of CNT as catalyst support on CO oxidation at low temperature. *Fuel* **2007**, *86*, 1153-1161.
- (24) Guo, S.; Pan, X.; Gao, H.; Yang, Z.; Zhao, J.; Bao, X. Probing the Electronic Effect of Carbon Nanotubes in Catalysis: NH<sub>3</sub> Synthesis with Ru Nanoparticles. *Chemistry-a European Journal* **2010**, *16*, 5379-5384.
- (25) Mu, Y. Y.; Liang, H. P.; Hu, J. S.; Jiang, L.; Wan, L. J. Controllable Pt nanoparticle deposition on carbon nanotubes as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 22212-22216.
- (26) Wang, D.; Lu, S.; Jiang, S. P. Pd/HPW-PDDA-MWCNTs as effective non-Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction of fuel cells. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 2058-2060.
- (27) Tang, H.; Chen, J. H.; Yao, S. Z.; Nie, L. H.; Deng, G. H.; Kuang, Y. F. Amperometric glucose biosensor based on adsorption of glucose oxidase at platinum nanoparticle-modified carbon nanotube electrode. *Analytical Biochemistry* **2004**, *331*, 89-97.
- (28) You, J.-M.; Jeong, Y. N.; Ahmed, M. S.; Kim, S. K.; Choi, H. C.; Jeon, S. Reductive determination of hydrogen peroxide with MWCNTs-Pd nanoparticles on a modified glassy carbon electrode. *Biosensors & Bioelectronics* **2011**, *26*, 2287-2291.
- (29) Wildgoose, G. G.; Banks, C. E.; Compton, R. G. Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: Methods and applications. *Small* **2006**, *2*, 182-193.
- (30) Somani, P. R.; Somani, S. P.; Umeno, M. Application of metal nanoparticles decorated carbon nanotubes in photovoltaics. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*.

(31) Arrigo, R.; Schuster, M. E.; Abate, S.; Wrabetz, S.; Amakawa, K.; Teschner, D.; Freni, M.; Centi, G.; Perathoner, S.; Haevecker, M.; Schloegl, R. Dynamics of Palladium on Nanocarbon in the Direct Synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemsuschem* **2014**, *7*, 179-194.

(32) Takasu, Y.; Unwin, R.; Tesche, B.; Bradshaw, A. M.; Grunze, M. PHOTOEMISSION FROM PALLADIUM PARTICLE ARRAYS ON AN AMORPHOUS SILICA SUBSTRATE. *Surface Science* **1978**, *77*, 219-232.

(33) Peuckert, M. XPS STUDY ON SURFACE AND BULK PALLADIUM OXIDE, ITS THERMAL-STABILITY, AND A COMPARISON WITH OTHER NOBLE-METAL OXIDES. *Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 2481-2486.

(34) Wang, Z.; Kong, T.; Zhang, K.; Hu, H.; Wang, X.; Hou, J.; Chen, J. Self-assembly of highly oriented palladium-based nanowires on mica surface. *Materials Letters* **2007**, *61*, 251-255.

(35) Chiang, Y.-C.; Hsieh, M.-K.; Hsu, H.-H. The effect of carbon supports on the performance of platinum/carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells. *Thin Solid Films* **2014**, *570*, 221-229.

(36) Yabutani, T.; Waterhouse, G. I. N.; Sun-Waterhouse, D.; Metson, J. B.; Iinuma, A.; Le Thi Xuan, T.; Yamada, Y.; Takayanagi, T.; Motonaka, J. Facile synthesis of platinum nanoparticle-containing porous carbons, and their application to amperometric glucose biosensing. *Microchimica Acta* **2014**, *181*, 1871-1878.

(37) Zhang, G.; Yang, D.; Sacher, E. X-ray photoelectron spectroscopic analysis of Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite, using symmetric component line shapes. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 565-570.

(38) Atkins, P.; Armstrong, F.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.: *Química Inorgánica*, 2014. pp. 848.

(39) Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W.; Yin, C. Y.; Adinata, D. Adsorption capacities of carbon dioxide, oxygen, nitrogen and methane on carbon molecular basket derived from polyethyleneimine impregnation on microporous palm shell activated carbon. *Separation and Purification Technology* **2008**, *62*, 609-613.

(40) Dillon, E. P.; Crouse, C. A.; Barron, A. R. Synthesis, characterization, and carbon dioxide adsorption of covalently attached polyethyleneimine-functionalized single-wall carbon nanotubes. *Acs Nano* **2008**, *2*, 156-164.

(41) Dillon, E. P.; Barron, A. R.: Carbon Dioxide Adsorption Potential of Polyethyleneimine Functionalized Graphite. In *Joint 66th Southwest and 62nd Southeast Regional Meeting of the American Chemical Society*; American Chemical Society, Washington, D. C New Orleans, LA, United States, 2010; pp SESW-685.

(42) Wang, J.; Chen, H.; Zhou, H.; Liu, X.; Qiao, W.; Long, D.; Ling, L. Carbon dioxide capture using polyethyleneimine-loaded mesoporous carbons. *Journal of Environmental Sciences-China* **2013**, *25*, 124-132.

(43) Liu, Q.; Shi, J.; Wang, Q.; Tao, M.; He, Y.; Shi, Y. Carbon Dioxide Capture with Polyethylenimine-Functionalized Industrial-Grade Multiwalled Carbon Nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 17468-17475.

(44) Andreoli, E.; Cullum, L.; Barron, A. R. Carbon Dioxide Absorption by Polyethylenimine-Functionalized Nanocarbons: A Kinetic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 878-889.

(45) Hsu, S.-C.; Lu, C.; Su, F.; Zeng, W.; Chen, W. Thermodynamics and regeneration studies of CO<sub>2</sub> adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science* **2010**, *65*, 1354-1361.

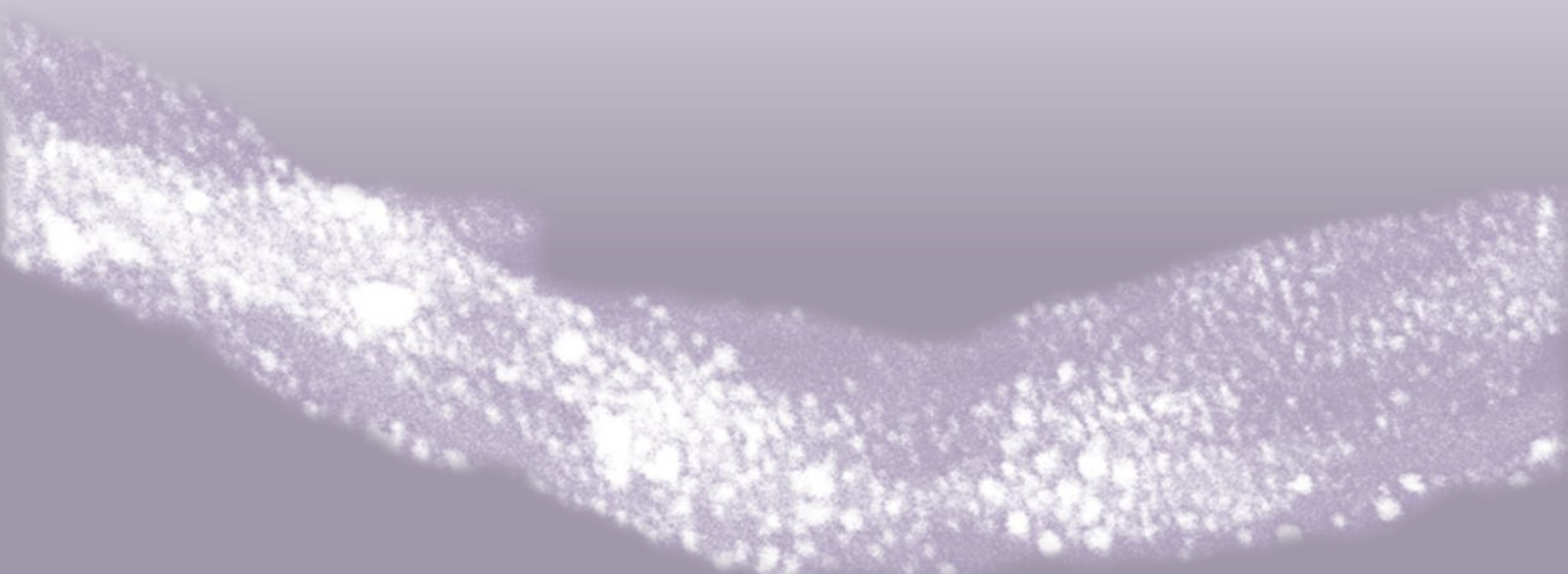
(46) He, H.; Zhong, M.; Konkolewicz, D.; Yacatto, K.; Rappold, T.; Sugar, G.; David, N. E.; Matyjaszewski, K. Carbon black functionalized with hyperbranched polymers: synthesis, characterization, and application in reversible CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 6810-6821.

(47) Khatri, R. A.; Chuang, S. S. C.; Soong, Y.; Gray, M. Thermal and chemical stability of regenerable solid amine sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1514-1520.

(48) Rolker, J.; Seiler, M.; Mokrushina, L.; Arlt, W. Potential of branched polymers in the field of gas absorption: Experimental gas Solubilities and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 6572-6583.



# CONCLUSIONS







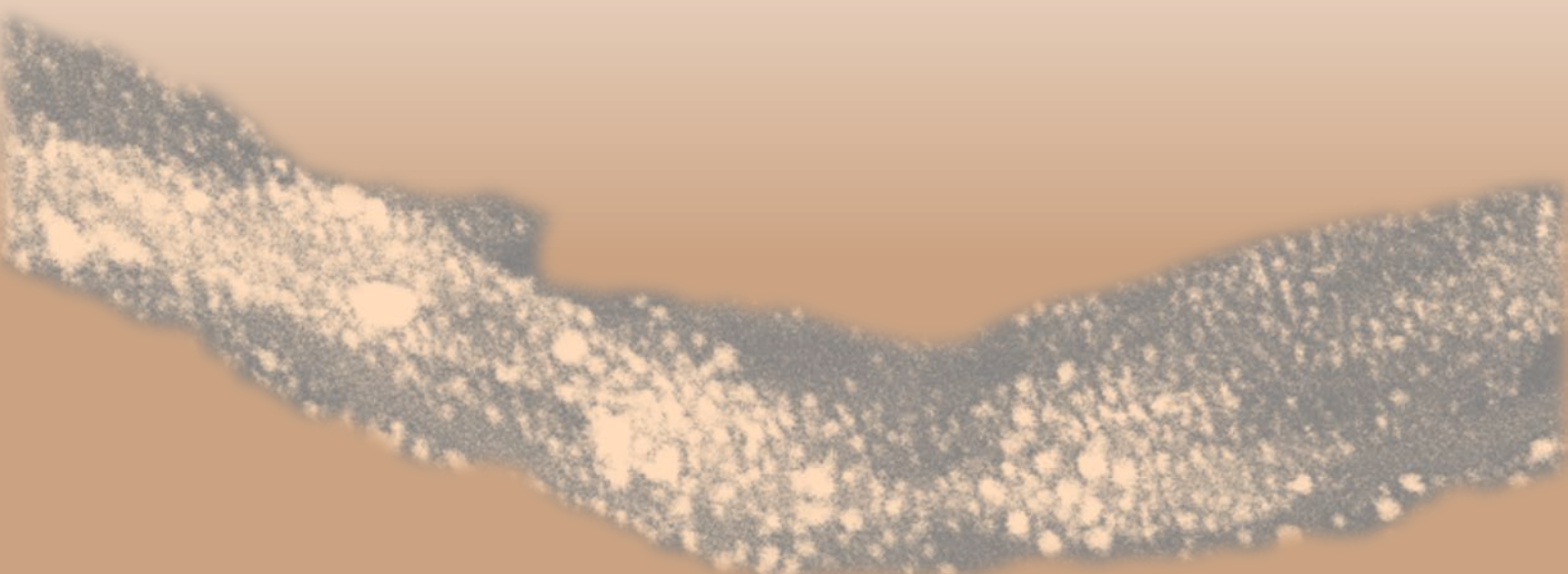
## CONCLUSIONS

The following conclusions have been drawn out from the results already discussed:

1. High levels of halogenation have been reached on carbon nanotubes (fluorine 22.3 %, chlorine 13.0 % and bromine 4.9 %) by using two procedures: microwave cold plasmas and reaction with interhalogens in non-aqueous solution.
2. The results show that carbon/halogen interaction is covalent and that the nanotube structure is preserved after the halogenations. Moreover, changes in the valence bands of the halogenated nanotubes have been noticed, which suggest a semi-conductor behaviour.
3. The preparation of MWCNT/HBPEI hybrids can be carried out by two methods: 1) nucleophilic attack to chlorinated nanotubes and 2) direct reaction, catalysed by CuI, of the HBPEI to the pristine nanotubes.
4. The process of covalent grafting of HBPEI is more efficient in chlorinated nanotubes (23.6 % wt) than in the pristine tubes (18.9 % wt).
5. The supply of Cu(I), I<sup>-</sup> and oxygen to the reaction medium is the cornerstone to reach the highest degree of nanotube functionalization with HBPEI (31 % wt). It has been proven that the CuI-catalysed fixation process is based on the attachment of the polyamine to the graphenic CNT sidewalls.
6. The former reaction proceeds through a mechanism involving the formation of nitrenoide/nitrene intermediates.
7. The capture of metal ions by the MWCNT/HBPEI hybrids occurs by means of coordination to amine groups. Only the amine groups that are not involved in the bonding to the carbon nanotubes can take part in the capture.
8. In spite of the former, the hybrids show capture capacities of the metal ions among the highest reported (2.10 mmol Pd/g and 1.61 mmol Pt/g).
9. The microwave cold plasma treatment is a fast, simple and efficient process to obtain metal nanoparticles by the reduction of the metal ions previously coordinated by the hybrid materials.

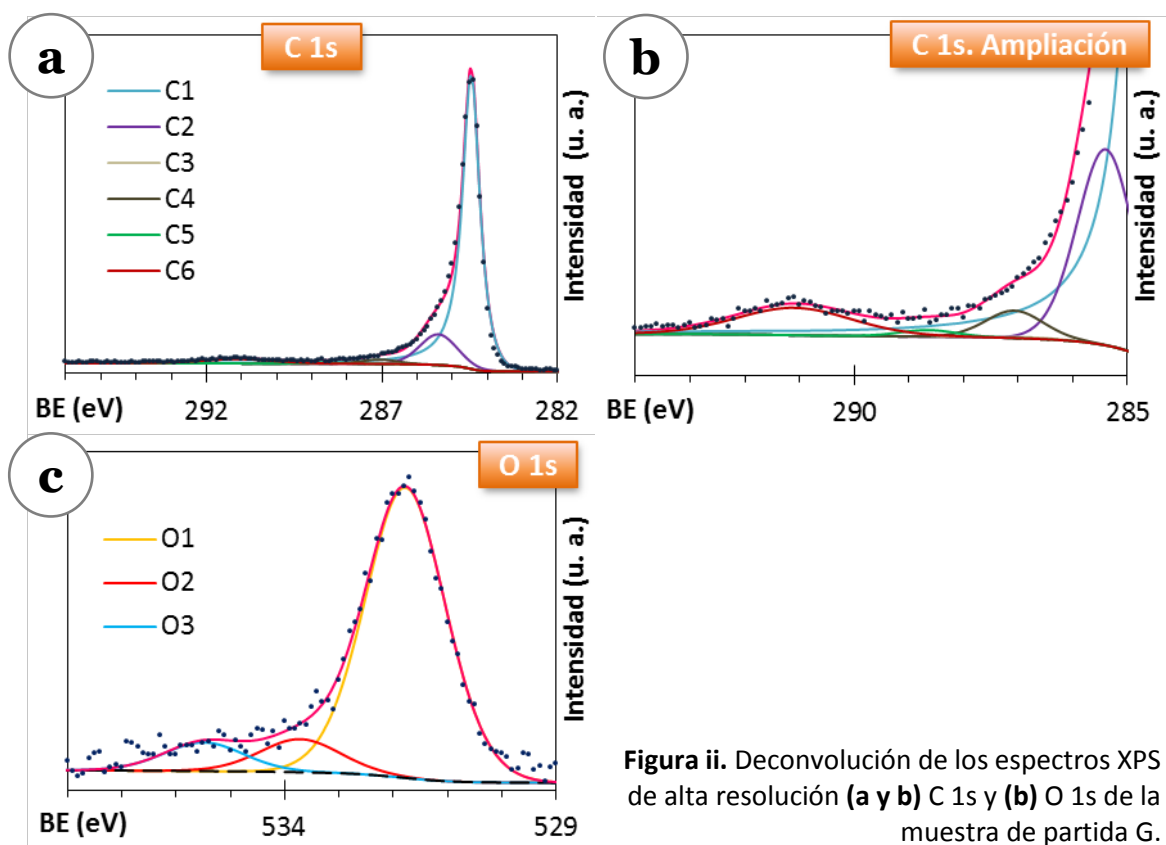
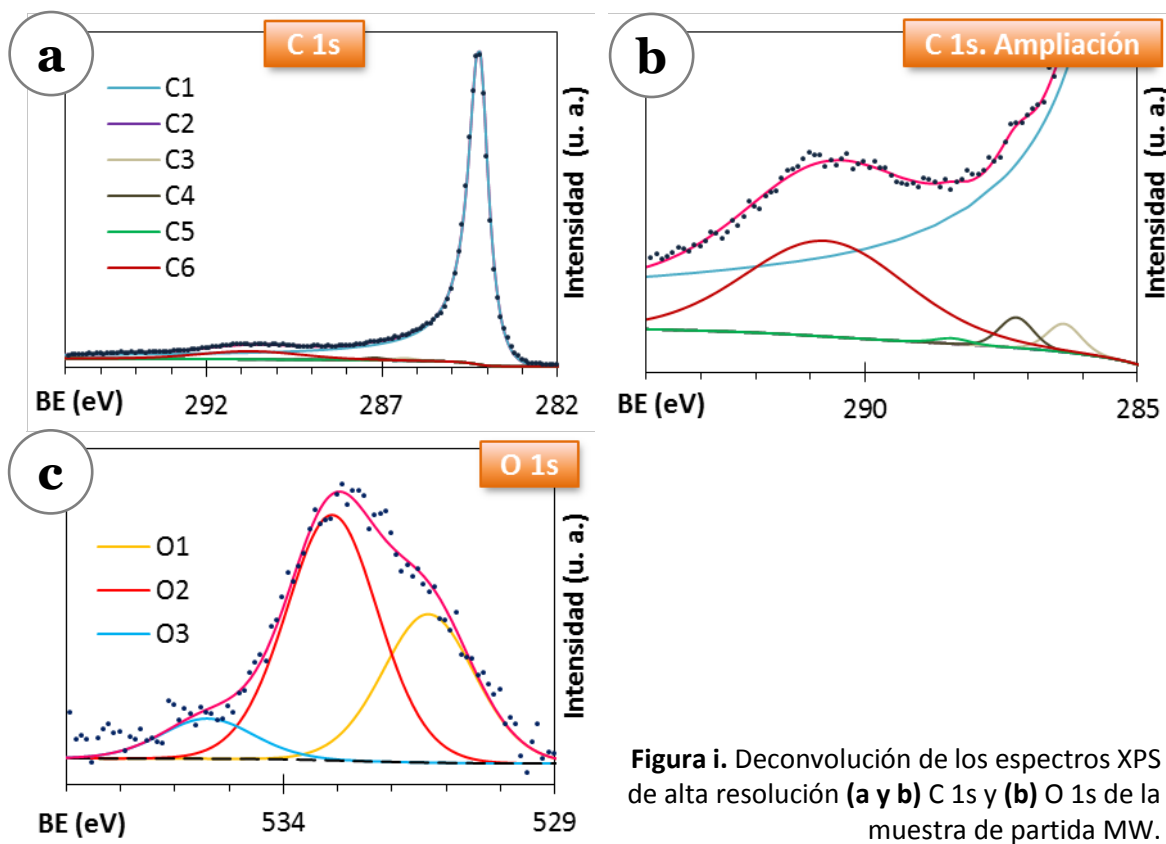
- 10.** The nanoparticles supported on the carbon nanotubes give rise to conductor materials as shown in the valence band spectra of XPS.
- 11.** The whole procedure described in this report allows obtaining remarkable Palladium and Platinum spheroidal nanoparticles (mean size 1.16 and 1.52 nm), which are homogeneously distributed on the nanotubes.

# APÉNDICES





APÉNDICE 1



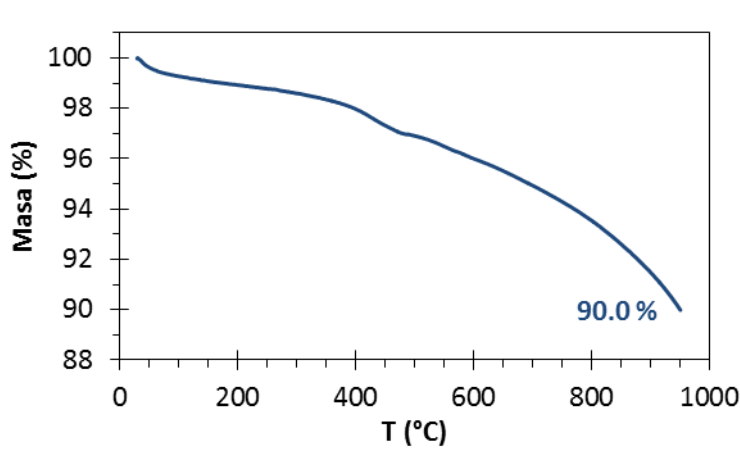


Figura iii. Curva de TGA en nitrógeno de la muestra de partida G.

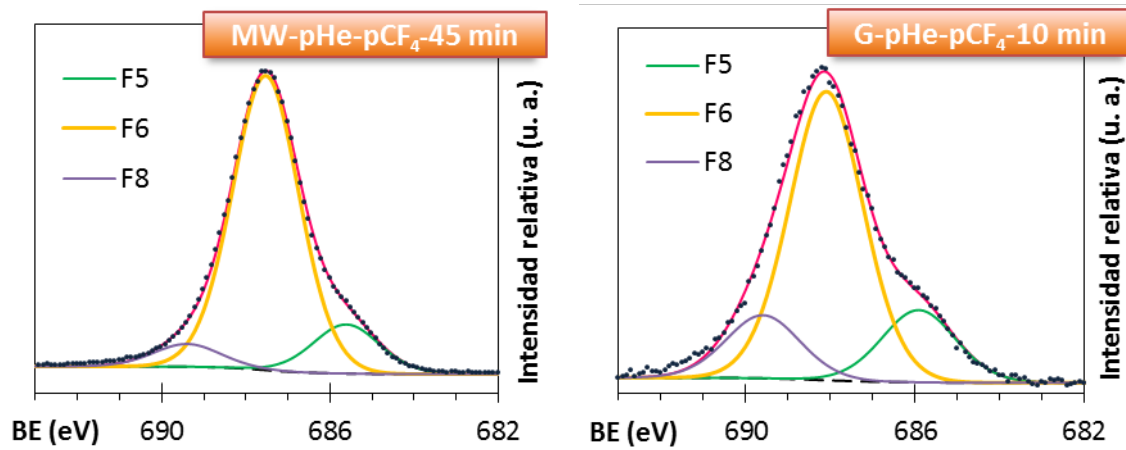


Figura iv. Ejemplos de espectros F 1s de XPS deconvolucionados de las muestras MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-45 min (izquierda) y G-pHe-pCF<sub>4</sub>-10 min (derecha).

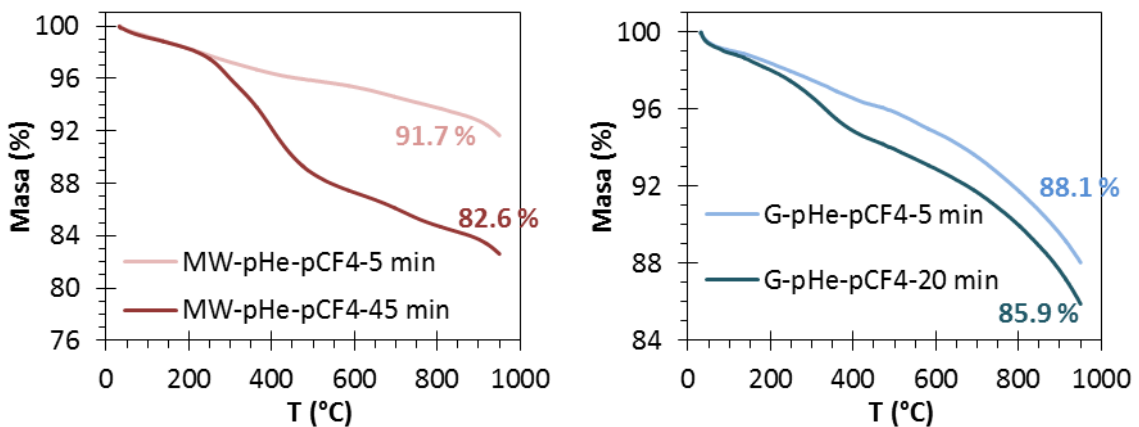


Figura v. Ejemplos de curvas de TGA en nitrógeno de muestras de la serie MW-pHe-pCF<sub>4</sub>- (izquierda) y de la serie G-pHe-pCF<sub>4</sub>- (derecha).

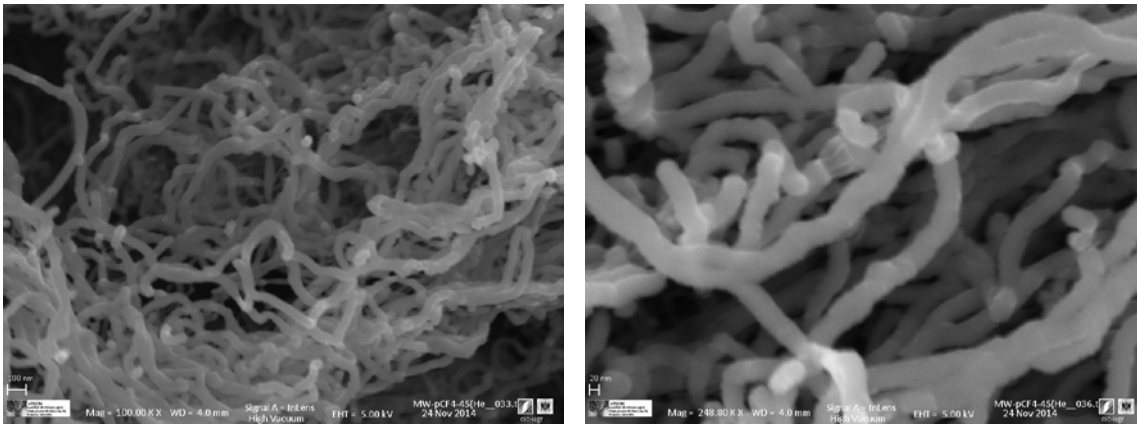


Figura vi. Imágenes SEM a varias magnificaciones de la muestra MW-pHe-pCF<sub>4</sub>-45 min.

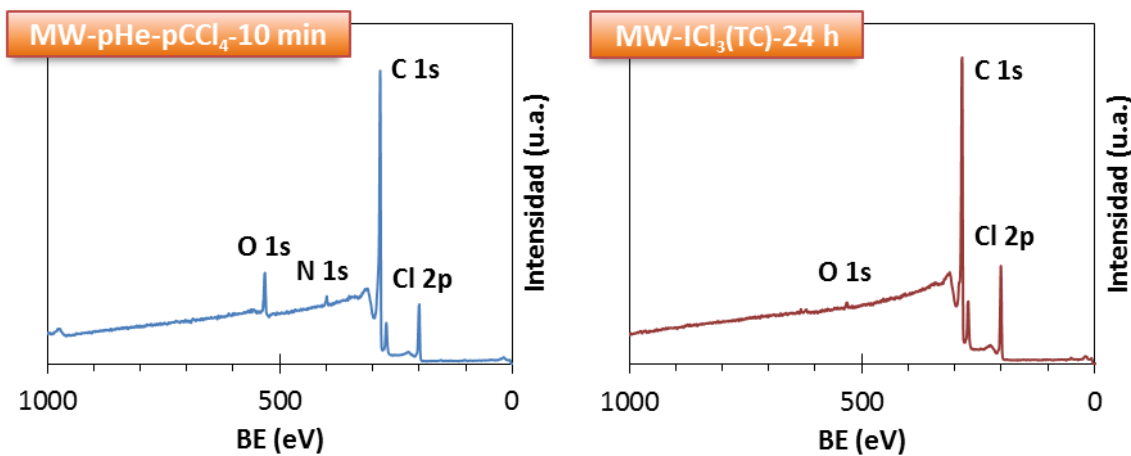


Figura vii. Ejemplos de espectros generales de XPS de la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- (izquierda) y de la serie MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- (derecha).

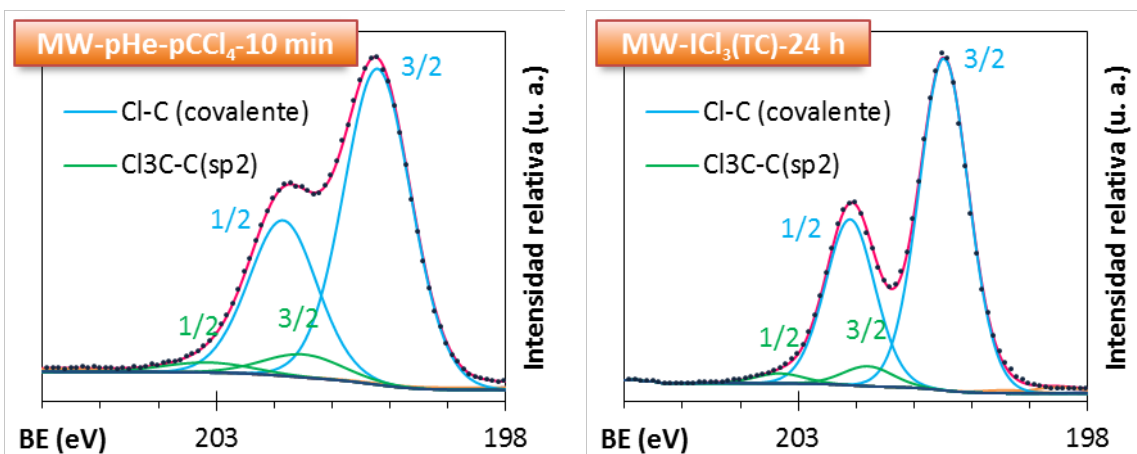


Figura viii. Ejemplos de espectros Cl 2p de XPS deconvolucionados de las muestras MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>-45 min (izquierda) y MW-ICl<sub>3</sub>(TC)-24 h (derecha).



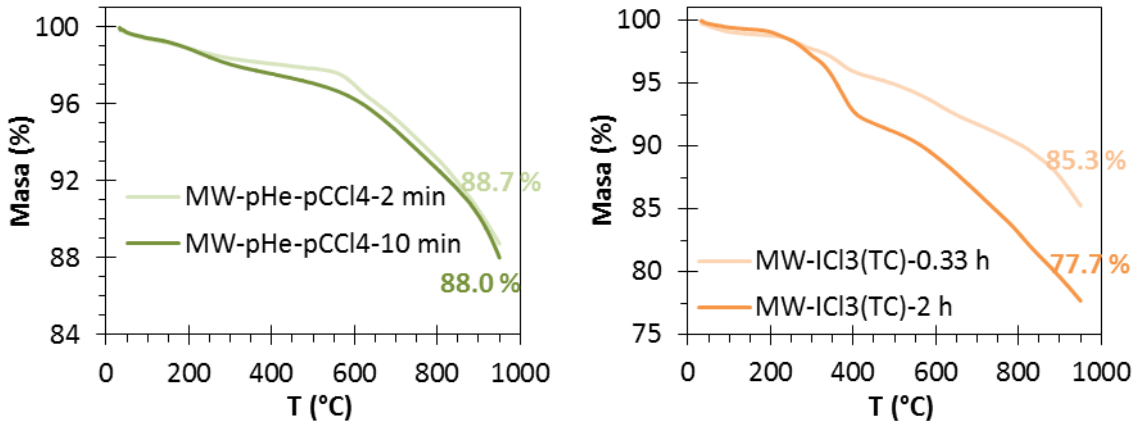


Figura ix. Ejemplos de curvas de TGA en nitrógeno de muestras de la serie MW-pHe-pCCl<sub>4</sub>- (izquierda) y de la serie MW-ICl<sub>3</sub>(TC)- (derecha).

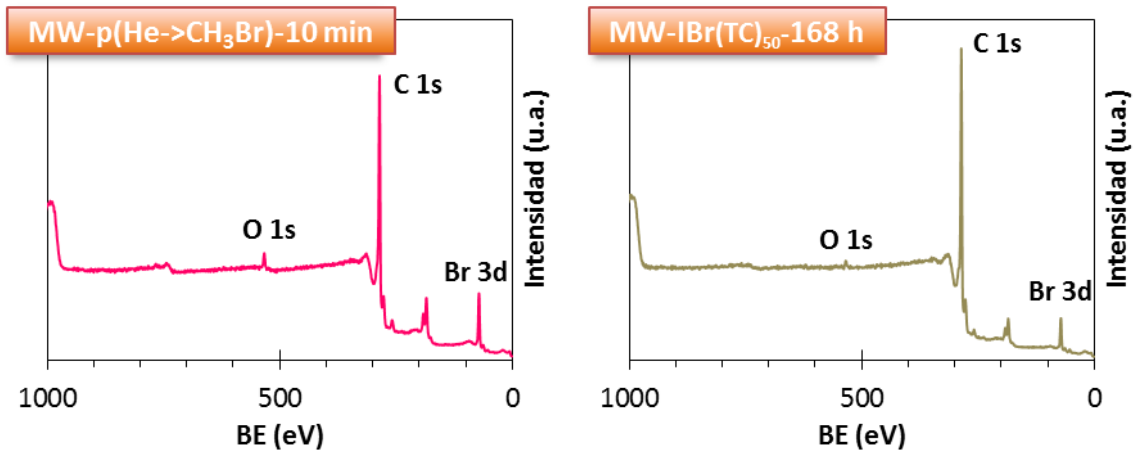


Figura x. Ejemplos de espectros generales de XPS de la serie MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)- (izquierda) y de la serie MW-IBr(TC)<sub>T</sub>- (derecha).

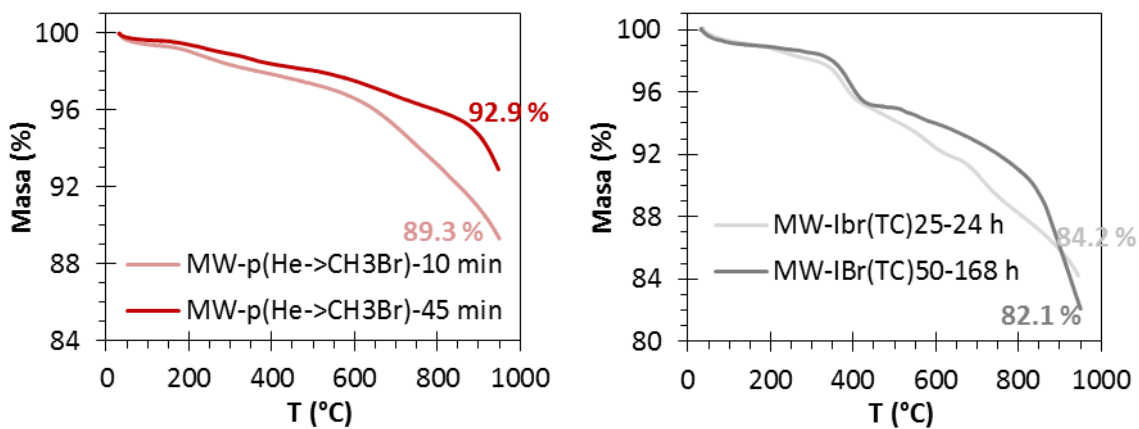


Figura xi. Ejemplos de curvas de TGA en nitrógeno de muestras de la serie MW-p(He→CH<sub>3</sub>Br)- (izquierda) y de la serie MW-IBr(TC)<sub>T</sub>- (derecha).

## APÉNDICE 2

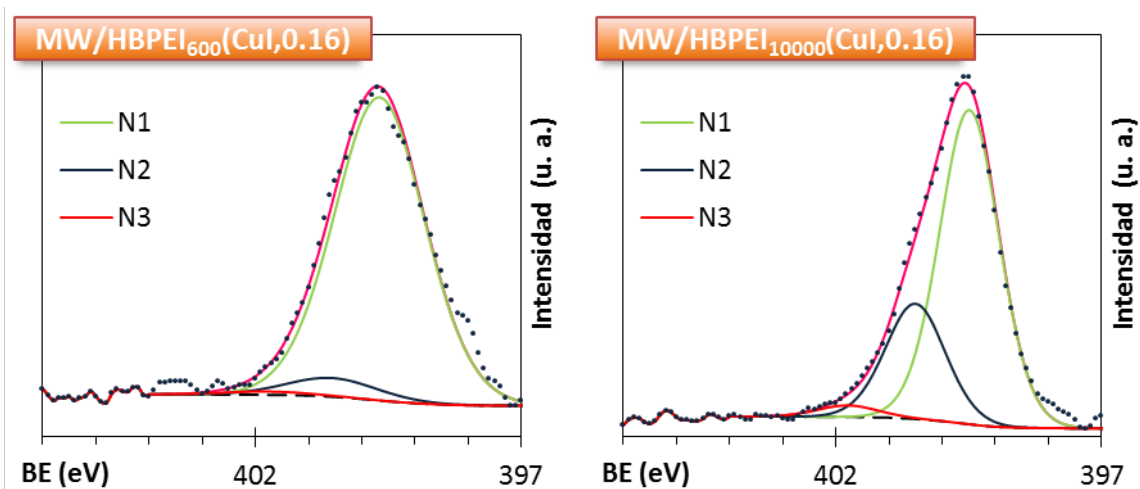


Figura i. Espectros N 1s de XPS deconvolucionados de las muestras MW/HBPEI<sub>600</sub>(CuI,0.16) (izquierda) y MW/HBPEI<sub>10000</sub>(CuI,0.16) (derecha).

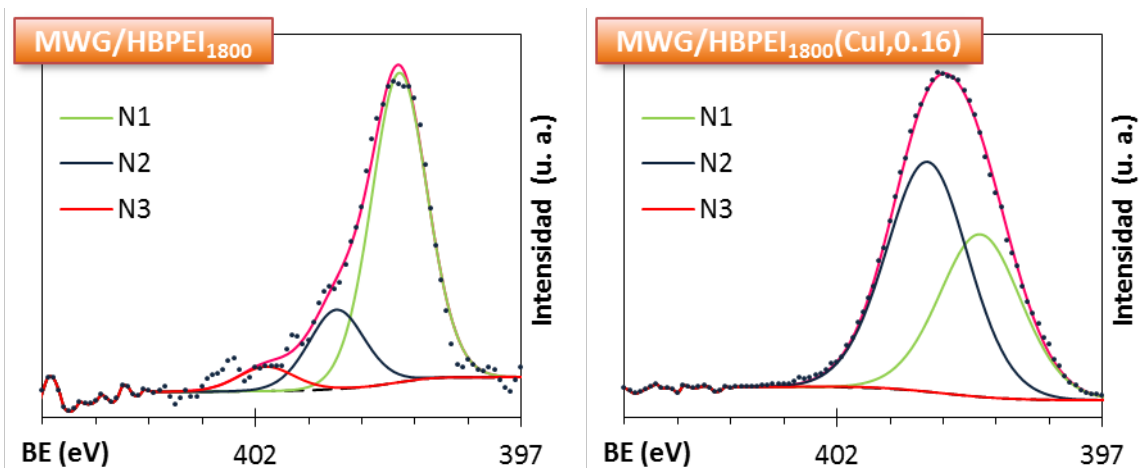
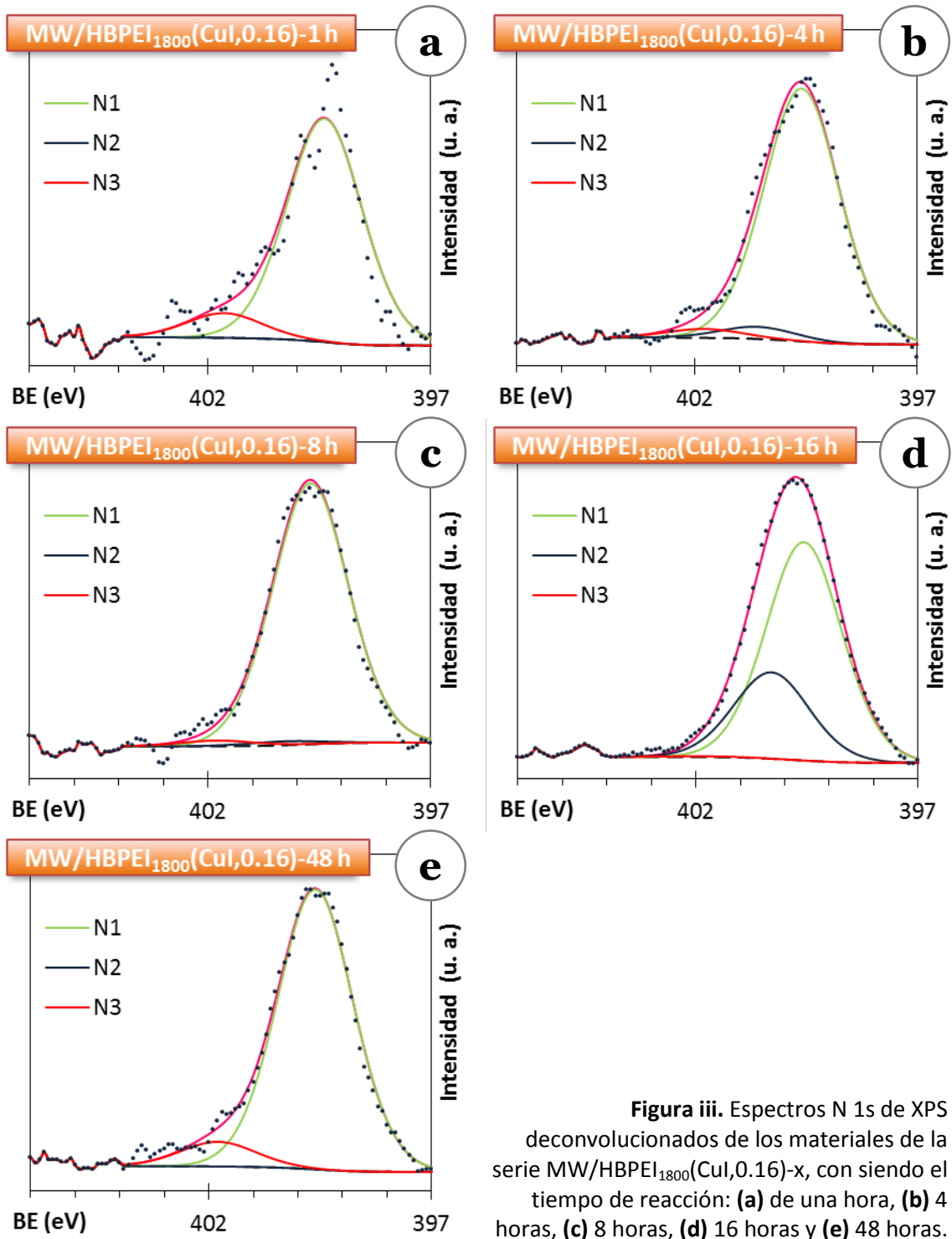


Figura ii. Espectros N 1s de XPS deconvolucionados de las muestras MWG/HBPEI<sub>1800</sub> (izquierda) y MWG/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16) (derecha).



**Figura iii.** Espectros N 1s de XPS deconvolucionados de los materiales de la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16)-x, con siendo el tiempo de reacción: **(a)** de una hora, **(b)** 4 horas, **(c)** 8 horas, **(d)** 16 horas y **(e)** 48 horas.

APÉNDICE 3

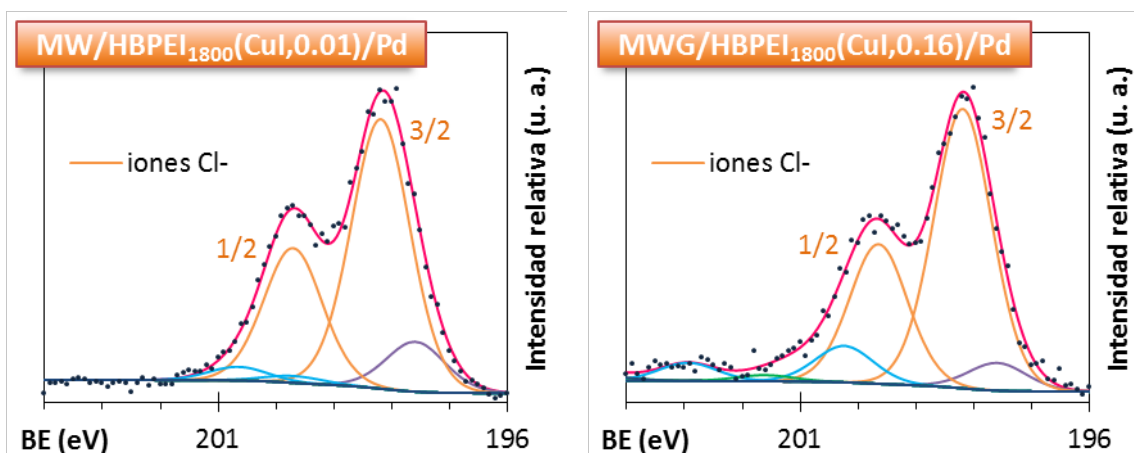


Figura i. Ejemplos de espectros Cl 2p de XPS deconvolucionados de materiales híbridos tipo MW(G)/HBPEI con paladio (II) capturado.

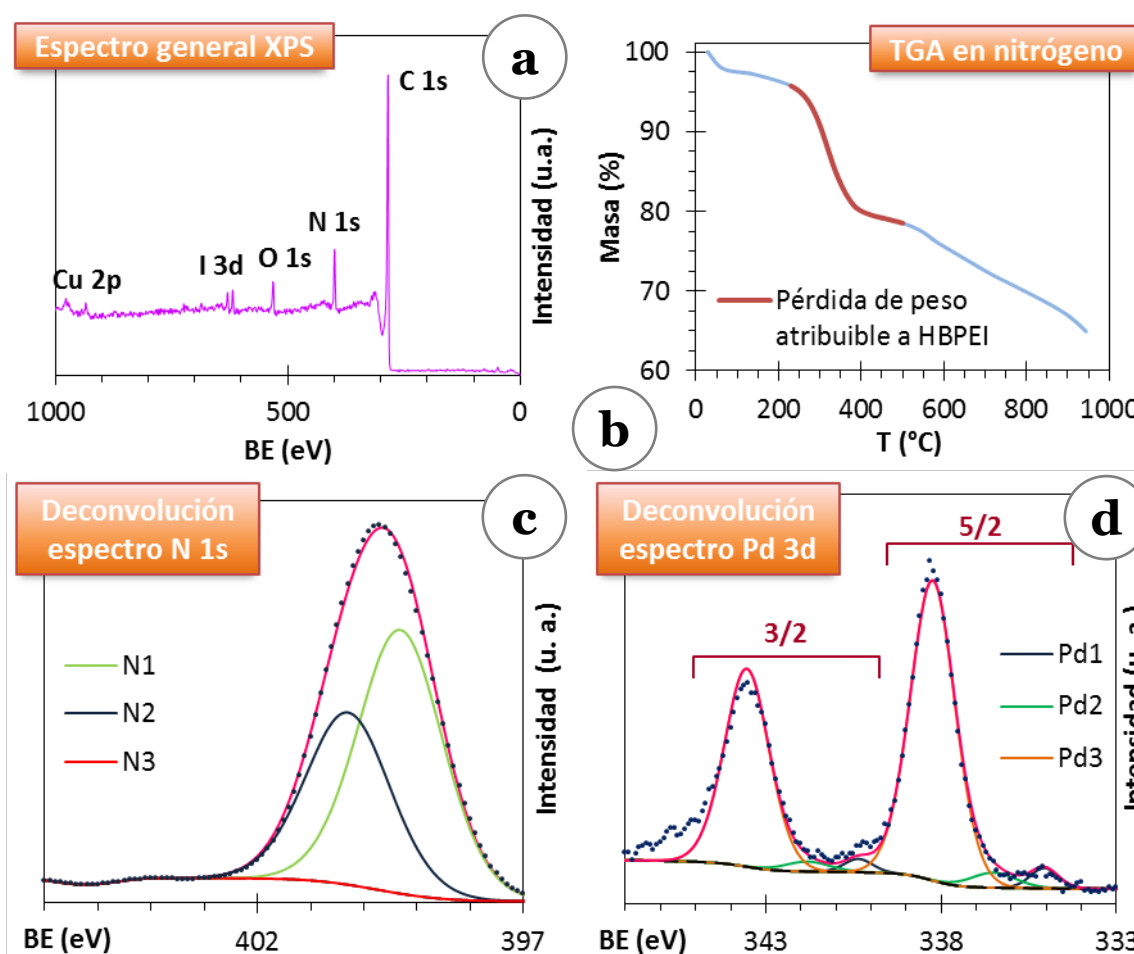


Figura ii. Caracterización del material híbrido CNT/PEI: (a) espectro general de XPS, (b) diagrama de TGA en nitrógeno, (c) deconvolución del espectro XPS de alta resolución N 1s y (d) deconvolución del espectro Pd 3d.

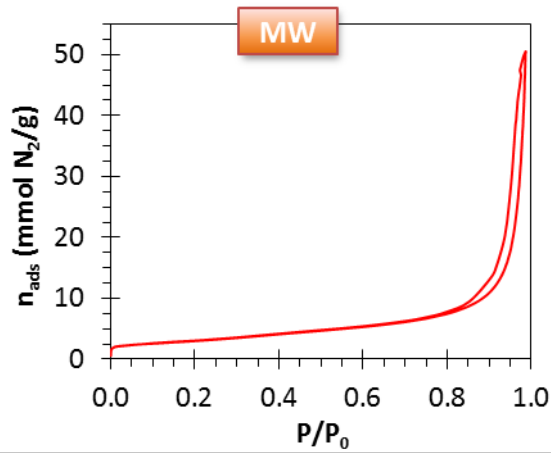
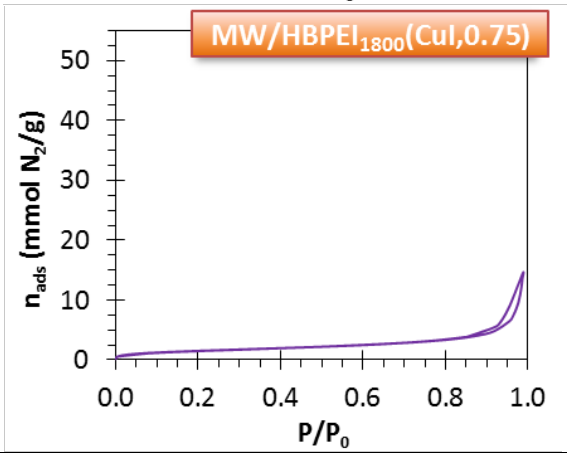
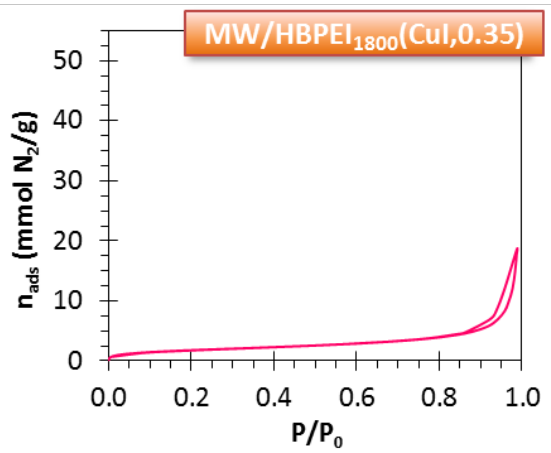
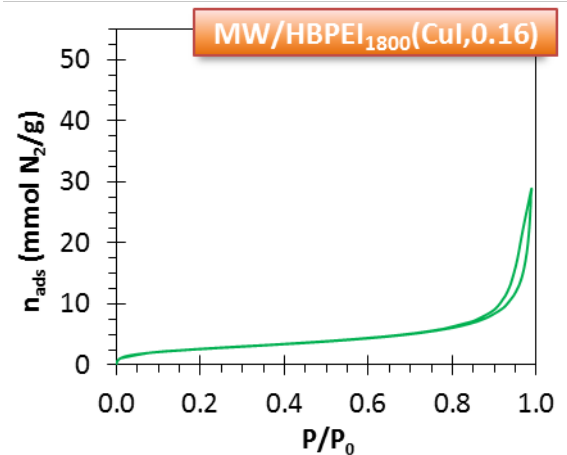
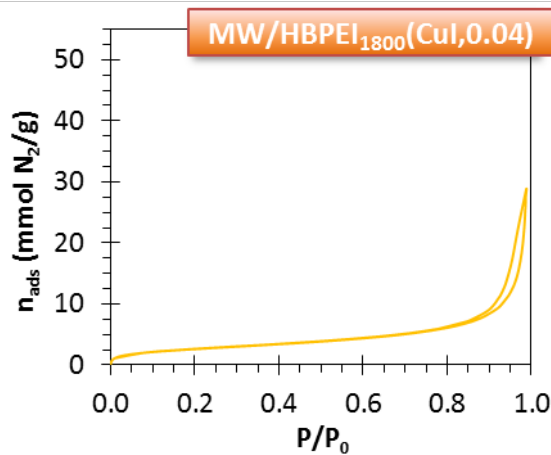
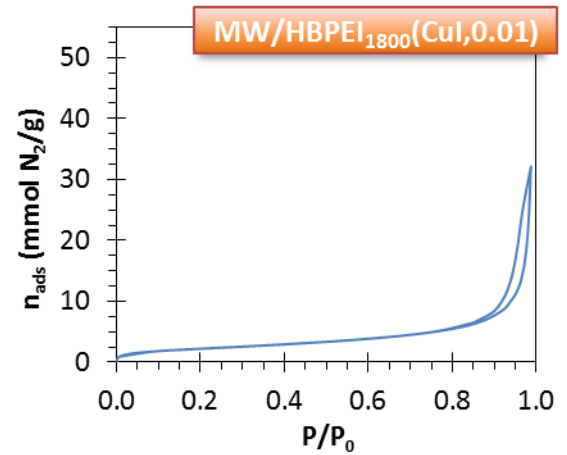
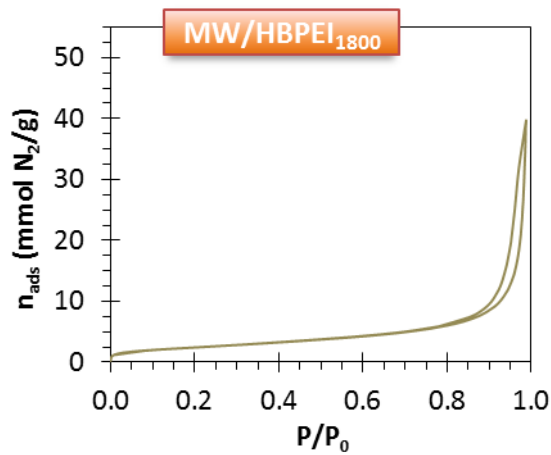
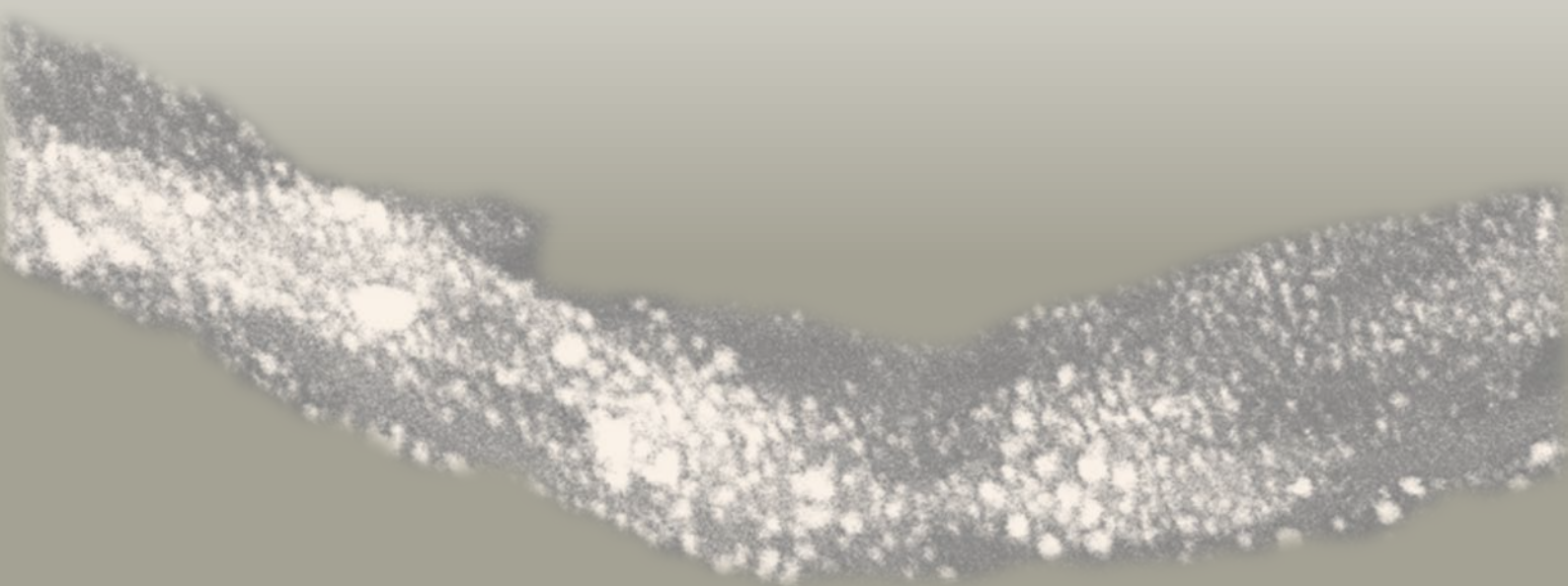


Figura iii. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de las muestras MW y de la serie MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x).



# SUMMARY

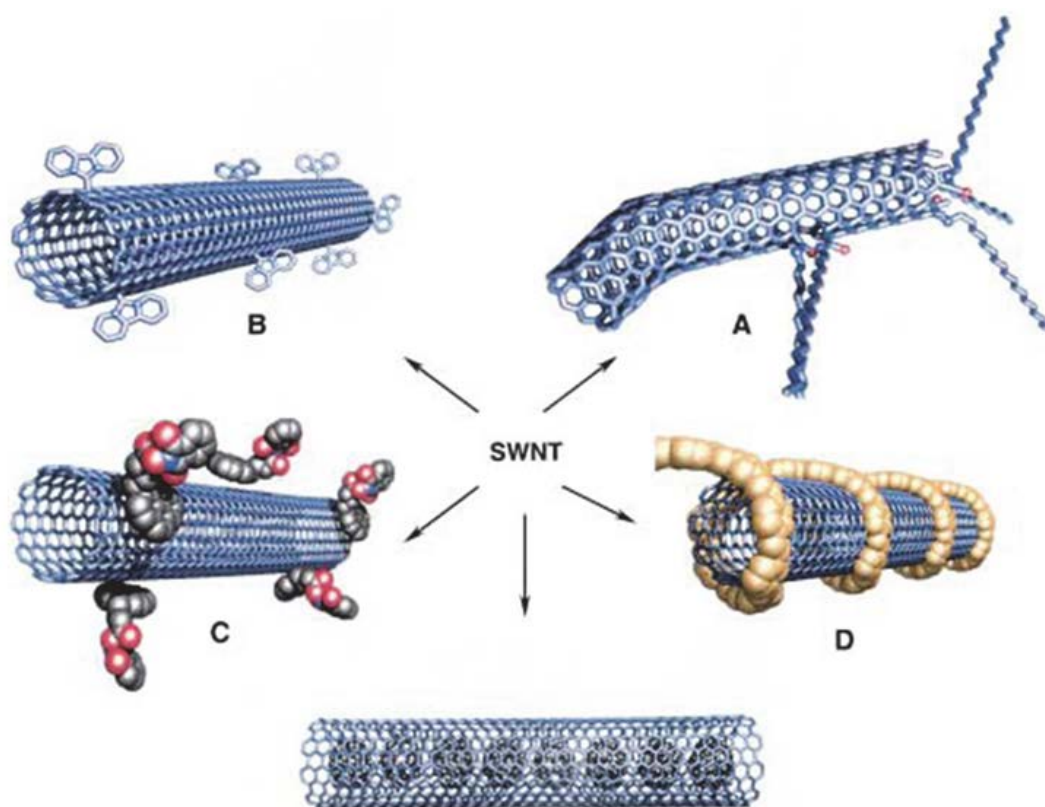




## 1. INTRODUCTION

### 1.1. Functionalization of carbon nanotubes

Many of the envisaged applications for carbon nanotubes (CNTs) are based on their unique properties such as high thermal conductivities, good mechanical behaviour and large length/diameter ratios, among others. In addition the prices of production of CNTs are continuously decreasing which encourage their use. One of the interesting properties of CNTs is the chemical inertness, which in return is a drawback for some applications, like in the case of grafting host molecules. For this reason the CNT functionalization is a field of high scientific interest so that there are several strategies to fix chemical groups to them (**Fig. 1**):



**Fig. 1.** Several strategies for the functionalization of CNTs: **(a)** covalent defect functionalization, **(b)** covalent sidewall functionalization, **(c)** exohedric non covalent functionalization with surfactants, **(d)** non covalent functionalization with polymers and **(e)** endohedric functionalization with C<sub>60</sub>.

The covalent functionalization is the most efficient among these procedures. For this reason, this type of functionalization, in defects and on the walls, is widely pursued. Thus, there is a large amount of procedures for the covalent functionalization with a large variety of chemical groups including from atoms to macromolecules. As a consequence of this the chemical behaviour of these materials has been largely widened.



A methodology which is frequently used for the chemical functionalization consists of two stages, namely a first one to fix chemical groups (primary functionalization) which are further used as intermediates for binding more complex functions (secondary functionalization). This is the procedure used in this work, so that the covalent bond of halogens (primary functionalization) have been used as intermediate for the covalent grafting of hyperbranched polyethyleneimines (HBPEIs).

There are also a large variety of procedures for the primary functionalization of CNTs, including thermal activated reactions and electrochemical and photochemical methods. Nevertheless, the procedures based on the use of cold plasmas are more and more used for the chemical modification of the solid surfaces because they are very versatile. These kinds of plasmas, also known as non-thermal plasmas (NTPs), consist of partially ionized gases out of thermal equilibrium. Therefore, as they are at low temperature and have large reactivity, they are suitable for the treatments of solid materials, including CNTs. These reasons encouraged us to use this type of plasmas in this work. Thus, several plasmas have been used for the halogenation of CNTs and also for the preparation of metal nanoparticles (MNPs) supported on the CNTs.

## 1.2. Objectives of the work

The aim of the work is the functionalization of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) with hyperbranched polyethyleneimines (HBPEIs) to capture metal ions which, after reduction, result in metal nanoparticles (MNPs) supported on the nanotubes. These metal nanoparticle/MWCNT hybrids have large interest as they can be used in heterogeneous catalysis, fuel cells, hydrogen storage as well as for the fabrication of chemical/biosensors. Moreover, reaching the objective of this work allows us to get insight into the control and understanding of the methodologies for the CNTs covalent bonding and also for the characterization of the materials. The scheme in **figure 2** shows an overview of the work which can be divided in four stages:

1. Primary functionalization of the MWCNTs with halogens (1<sup>st</sup> stage).
2. Secondary functionalization of the halogenated and pristine MWCNTs by covalent bonding of hyperbranched polyethyleneimines (2<sup>nd</sup> stage).
3. Complexation of metal ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Pt}^{2+}$ ) by the HBPEI of the MWCNT/HBPEI hybrid materials (3<sup>rd</sup> stage). The result of this stage is the formation of MWCNT/HBPEI/M hybrids.
4. Reduction of the metal ions of the MWCNT/HBPEI/M hybrids with hydrogen plasma to render MNPs on the carbon nanotube surfaces (4<sup>th</sup> stage).

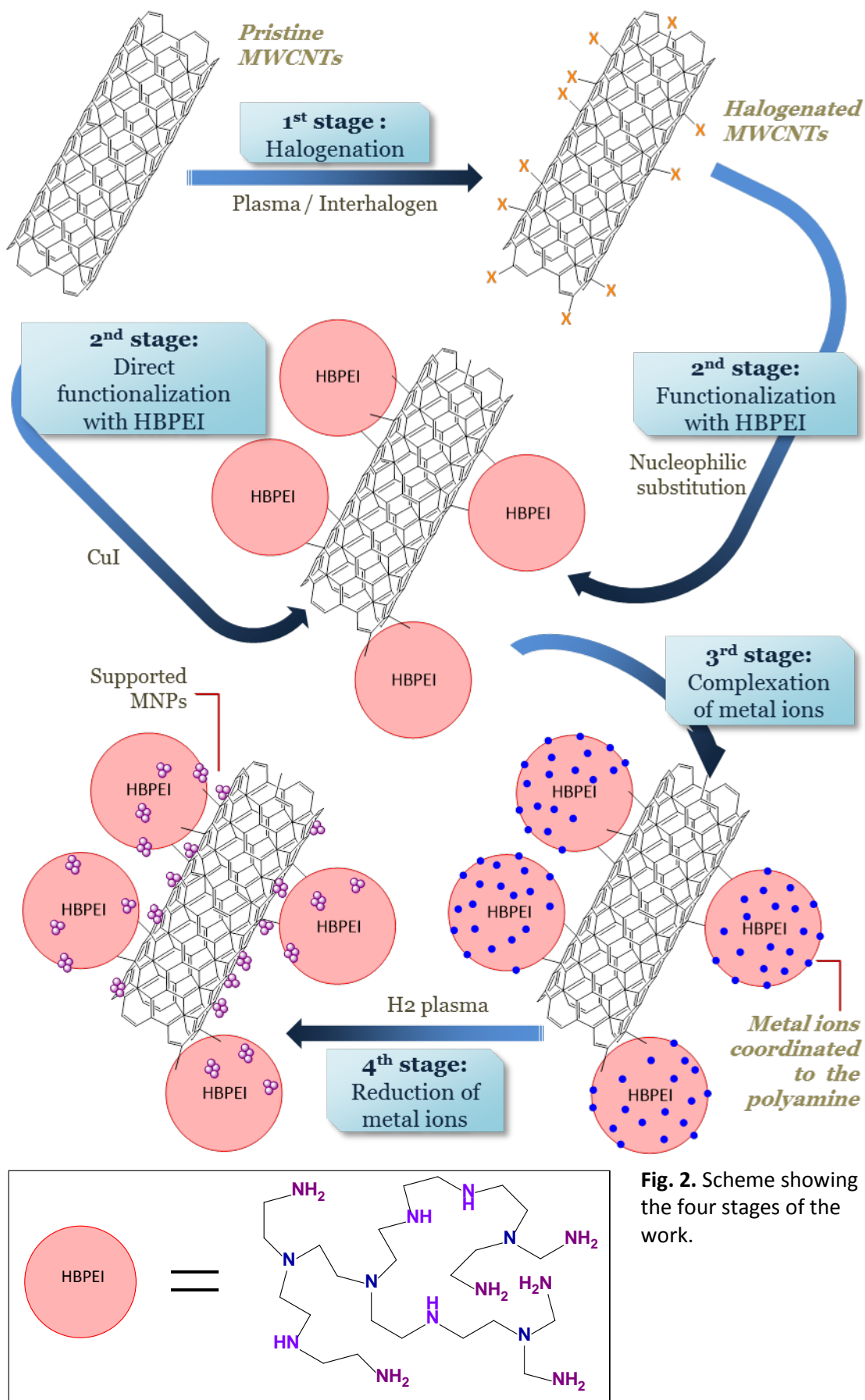


Fig. 2. Scheme showing the four stages of the work.

## 2. HALOGENATION OF CARBON NANOTUBES (Stage 1)

The aim of this stage is twofold: on the one hand, to set up efficient procedures for the halogenation of carbon nanotubes and on the other, to fix halogens to the carbon nanotubes in order to increase their reactivity for the further functionalization with HBPEIs (stage 2). Two strategies have been used for this purpose: functionalization with cold plasmas and with interhalogens in non-aqueous solutions.

The starting material (labelled MW) is a commercial multi-wall carbon nanotubes product manufactured by Nanocyl (Nanocyl-3100). The pristine tubes consist of eight wrapped layers (diameter = 9.5 nm), the purity is higher than 95 % (without amorphous carbon) and the ash content is 1.3 %.

### 2.1. Methodology

#### 2.1.1. Cold plasmas

Commercial equipment from Europlasma (NV Junior PLC Advanced SP) has been used for the generation of cold plasmas. The system has a microwave source (2.45 GHz), which can produce plasma from different precursors (gases or liquids). Several experimental factors have been analysed in order to reach high halogenation levels:

- **Fluorination:** the influence of the composition of the plasma precursor ( $\text{CF}_4/\text{He}$  mixtures or pure  $\text{CF}_4$ ), the time of treatment (between 0.5 to 45 min) and the pre-treatment with helium plasma has been studied. The microwave power was set up at 300 W.
- **Chlorination:** the influence of the composition of the plasma precursor ( $\text{CCl}_4/\text{He}$  mixture or pure  $\text{CCl}_4$ ), the time of treatment (between 0.5 to 45 min) and the pre-treatment with helium plasma has been studied. The microwave power was set up at 300 W.
- **Bromination:** The effect of the plasma precursor in both the pre-treatment (pure helium or  $\text{He}/\text{H}_2$  mixture) and in the bromination (pure  $\text{CH}_3\text{Br}$  or  $\text{CH}_3\text{Br}/\text{H}_2$  mixture) has been analysed. The microwave power was varied in the range between 300 and 600 W and the time of treatment between 2 and 45 min. In addition, several modifications of the experimental conditions of the plasma treatments were considered.

### 2.1.2. Reactions in non-aqueous solutions

Different treatments of the nanotubes with several interhalogen compounds in non-aqueous solvents have been tried. Several experimental conditions were analysed in order to reach a high level of halogenation:

- **Chlorination:** The nature of the interhalogen (ICl and ICl<sub>3</sub>), the solvent (acetic acid and carbon tetrachloride) and the reaction time (between 20 min and 168 h) has been considered.
- **Bromination:** IBr solved in CCl<sub>4</sub> was used in all cases. The time of reaction was between 24 and 168 h and the reaction temperatures were RT and 50 °C.

## 2.2. Results

### 2.2.1. Degree of halogenation

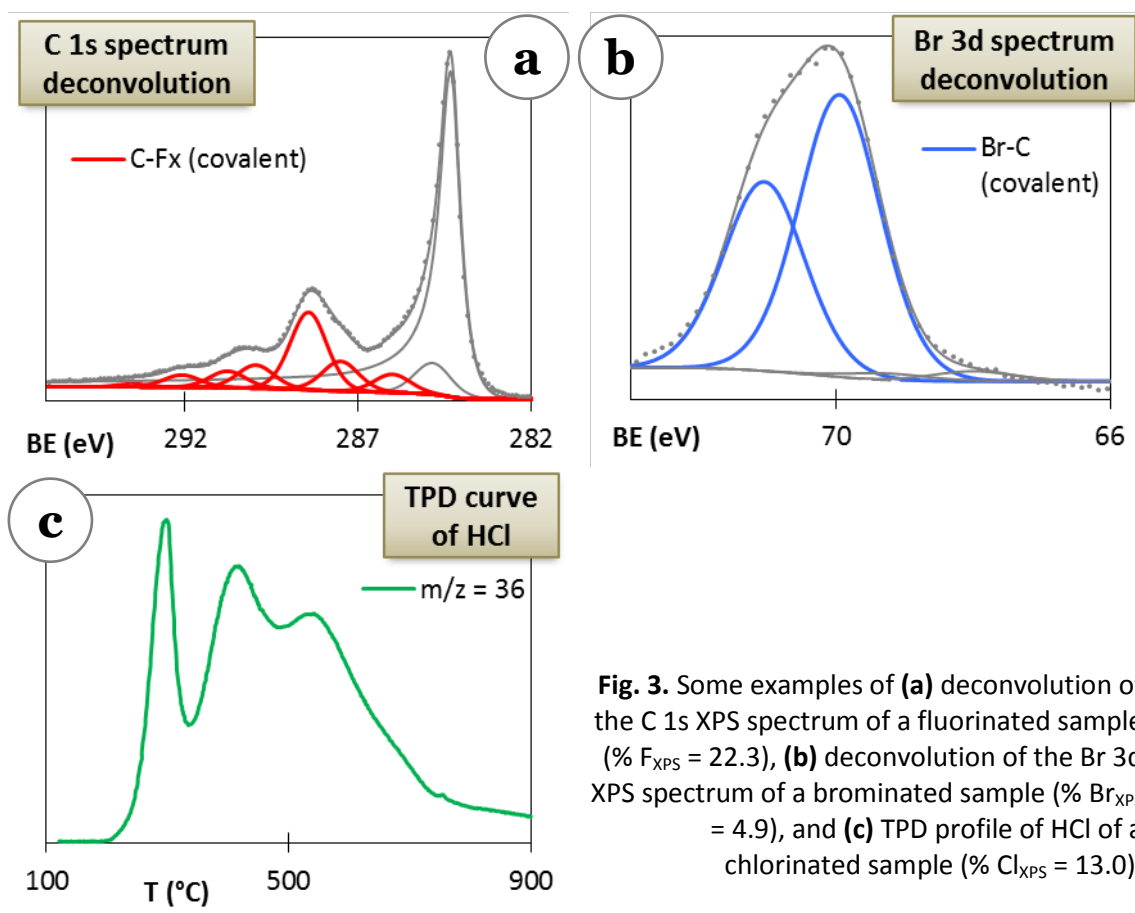
Several halogenated multi-wall carbon nanotubes were obtained by the treatments with plasmas and with interhalogen solutions. The highest degrees of functionalization as determined from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are summarized in **table 1**.

<b>Table 1. The highest halogen (and oxygen) contents of halogenated MWCNTs</b>			
Treatment	Best procedure	Atomic concentration, XPS (%)	
		Halogen	O
Fluorination with cold plasmas	He plasma + CF <sub>4</sub> plasma (300 W, 45 min)	<b>22.3 (F)</b>	1.6
Chlorination with cold plasmas	He plasma + CCl <sub>4</sub> plasma (300 W, 10 min)	<b>7.6 (Cl)</b>	4.9
Chlorination with interhalogens	ICl <sub>3</sub> in CCl <sub>4</sub> (0.1 M, 2 h)	<b>13.0 (Cl)</b>	0.7
Bromination with cold plasmas	Continuous plasma: He/H <sub>2</sub> -> CH <sub>3</sub> Br/H <sub>2</sub> (500 W, 10 min)	<b>4.9 (Br)</b>	2.1
Bromination with interhalogens	IBr in CCl <sub>4</sub> (0.1 M, 168 h, 50 °C)	<b>3.5 (Br)</b>	1.4

### 2.2.2. Characteristics of the halogens bound to the nanotubes

The type of the carbon-halogen interaction has been analysed by deconvolution of the XPS spectra (C 1s, F 1s, Cl 2p and Br 3d) of the halogenated carbon nanotubes. Some selected examples are shown in **figures 3 a and b**. Moreover, the stability of the carbon-halogen bonds has been considered by thermal programmed desorption (TPD).

An example is shown in **figure 3 c**.



**Fig. 3.** Some examples of **(a)** deconvolution of the C 1s XPS spectrum of a fluorinated sample ( $\% F_{XPS} = 22.3$ ), **(b)** deconvolution of the Br 3d XPS spectrum of a brominated sample ( $\% Br_{XPS} = 4.9$ ), and **(c)** TPD profile of HCl of a chlorinated sample ( $\% Cl_{XPS} = 13.0$ ).

Some of the C 1s components of the XPS spectra obtained with high resolution are due to electrons from carbon atoms bound to halogens, so that the chemical environments of these halogens can be deduced. This means that the spectra can give an idea about how the halogens are bound to the carbon of the nanotubes surface. Similarly, the thermal stability of the halogen species is a clue to know the type of carbon-halogen interaction, i.e. covalent or physically adsorbed. This stability is not analysed in most reported works or it is merely evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). Nevertheless, the functionalized carbon materials not only contain halogen but also other hetero-atoms (mainly oxygen) so that the weight losses measured by TGA are caused by the whole hetero-atoms. In addition to TGA we have used thermal programmed desorption (TPD) to overcome these drawbacks and to have more reliable information about the stability of the heteroatoms.

The fact that the XPS spectra show several components and that the TPD profiles have wide temperature ranges of desorption means that the halogens are bound in several chemical environments, i.e. several numbers of halogens covalently bound to a

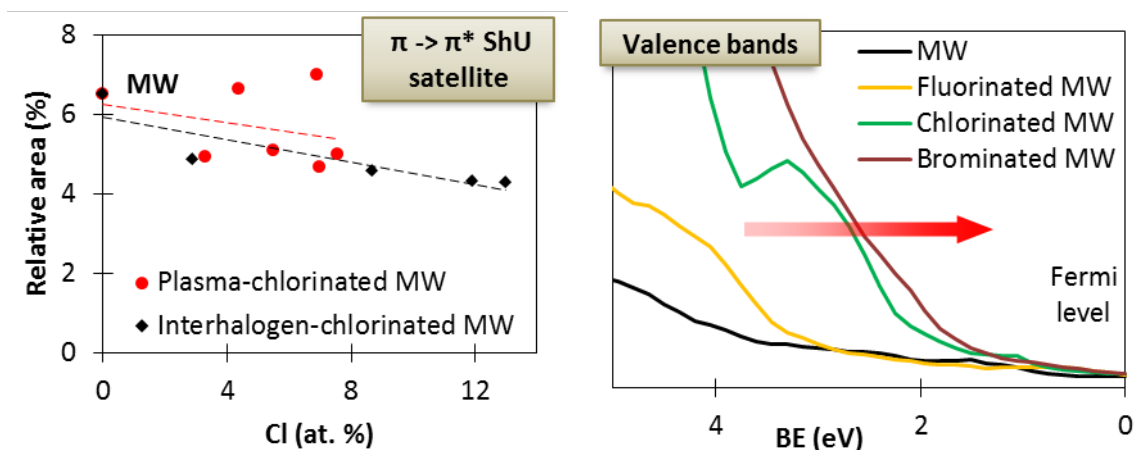
carbon atom. In addition, it is also shown that most carbon atoms have  $sp^2$  hybridization but also that some of them appear as  $sp^3$ .

The comparison of the weight losses obtained from TGA with the hetero-atoms content of the functionalized carbon materials as determined from XPS is useful to have an idea of the hetero-atom distribution. The data show that in general the plasma treatments tend to produce a more external functionalization than the reactions with interhalogen in non-aqueous solutions. This trend is not unexpected considering the very high reactivity of the species (atoms, electrons and ions) which are the constituents of plasmas.

### 2.2.3. Characteristics of the halogenated carbon nanotubes

X-ray diffraction (XRD) measurements reveal that the pristine nanotubes consist of  $\approx 8$  walls and that the interlayer space is  $d_{002} = 0.347$  nm. These values remain unaltered after the halogenation of the nanotubes. The Raman spectra of the samples show, among others, the two main bands D and G. The first one is due to  $sp^2$  carbon in borders of the graphene domains while the second one is related to the vibration of the  $sp^2$  carbon in the interior of the graphene zones. The intensity ratio of both bands,  $I_D/I_G$ , is a measure of the possible change of the nanotube structures. The values obtained after the halogenations are very similar to those of the pristine nanotubes. The analysis of the surface area of the nanotubes as determined from nitrogen adsorption renders a value of  $S_{BET} \approx 240$  m<sup>2</sup>/g. This value is scarcely modified after the halogenations of the tubes. Thus all these data point out that the halogenations do not change the textural characteristics of the original nanotubes, i.e. the structure of the pristine materials is preserved after the treatments. Nevertheless it has to be pointed out that in the highly chlorinated carbon nanotubes there is an alteration of the graphene domains as part of chlorine is fixed to carbon atoms inside these domains. As a consequence, part of the former C  $sp^2$  carbons is transformed into  $sp^3$ . This means that there is a decrease of the carbon atom conjugation due to the chlorine functionalization which is seen as a decrease of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  shake-up component of the XPS spectra (**Fig. 4 left**).

An important aspect to be considered is the electronic behaviour of these materials which can be deduced from the XPS valence band spectra (**Fig. 4 right**). The spectrum of the pristine nanotubes is typical of non-conducting materials. Nevertheless, it is seen an increase of the electron populations of the high energy levels and the narrowing of the band gap after the halogenations. Interestingly, these effects increase with the decrease of the halogen electronegativity.



**Fig. 4.** Variation of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  shake-up component versus the chlorine content (left). The XPS valence band spectra of the pristine and halogenated nanotubes (right).

All the above results show that the two procedures used for the halogenations of the carbon nanotubes, cold plasma and the reactions with non-aqueous solutions of interhalogens, are very efficient in the covalent functionalization of the carbon nanotubes. A summary of the characteristics, pros and cons, of both procedures is shown in **table 2**.

<b>Table 2. Comparison of the characteristics of both procedures of halogenation</b>			
		Procedure	
		PLASMAS	INTERHALOGENS
1. Degree of ...	... fluorination	High	-
	... chlorination	Medium	High
	... bromination	Medium	Medium
2. Selectivity (O/X ratio)		Medium	High
3. Functionalization sites		Mainly in defects	In defects and walls
4. Surface/volume distribution of the halogen functions		Superficial	Highly uniform
5. Thermal stability of the halogen functions		Medium	High
6. Reaction time		Short (minutes)	Large (days)
7. Amount of solvent		Nil	High

### 3. GRAFTING CARBON NANOTUBES WITH HYPERBRANCHED POLYETHYLENEIMINES (Stage 2)

This second stage deals with the synthesis of hybrid materials based in the covalent bonding of hyperbranched polyethyleneimines (HBPEIs) to the carbon nanotubes. It is expected that this functionalization transfers to these hybrids the high capacity of the HBPEIs for coordinating metal ions. Moreover it is also expected that the high capacity of adsorption of CO<sub>2</sub> of the polyamines is preserved in these hybrid materials.

The synthesis of the hybrid materials has been carried out by using two chemical procedures. The first one consists in the nucleophilic attack of the HBPEI to the halogenated carbon nanotubes. The second one consists in the direct reaction, catalysed by CuI, of the HBPEIs with the pristine carbon nanotubes.

The HBPEI used in most experiments is a commercial polymer of mean molar weight 1800 g/mol from Sigma-Aldrich. The product is named in this report as HBPEI<sub>1800</sub>. The structure of this polymer is based on the ≈42 repetition of the ethyleneimine group,  $-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-$ . Thus the hyperbranched structure of the polymer contains three types of amine groups: terminal or primary (T,  $-\text{NH}_2$ ), lineal or secondary (L,  $-\text{NH}-$ ) and dendritic or tertiary (D,  $-\text{N}<$ ) (c.f. scheme at the bottom of figure 2). Therefore, 16 amine groups among the average 42 of the polymer, are terminal (T) and they are the most prone to the covalent attachment of the polymer to the carbon nanotubes.

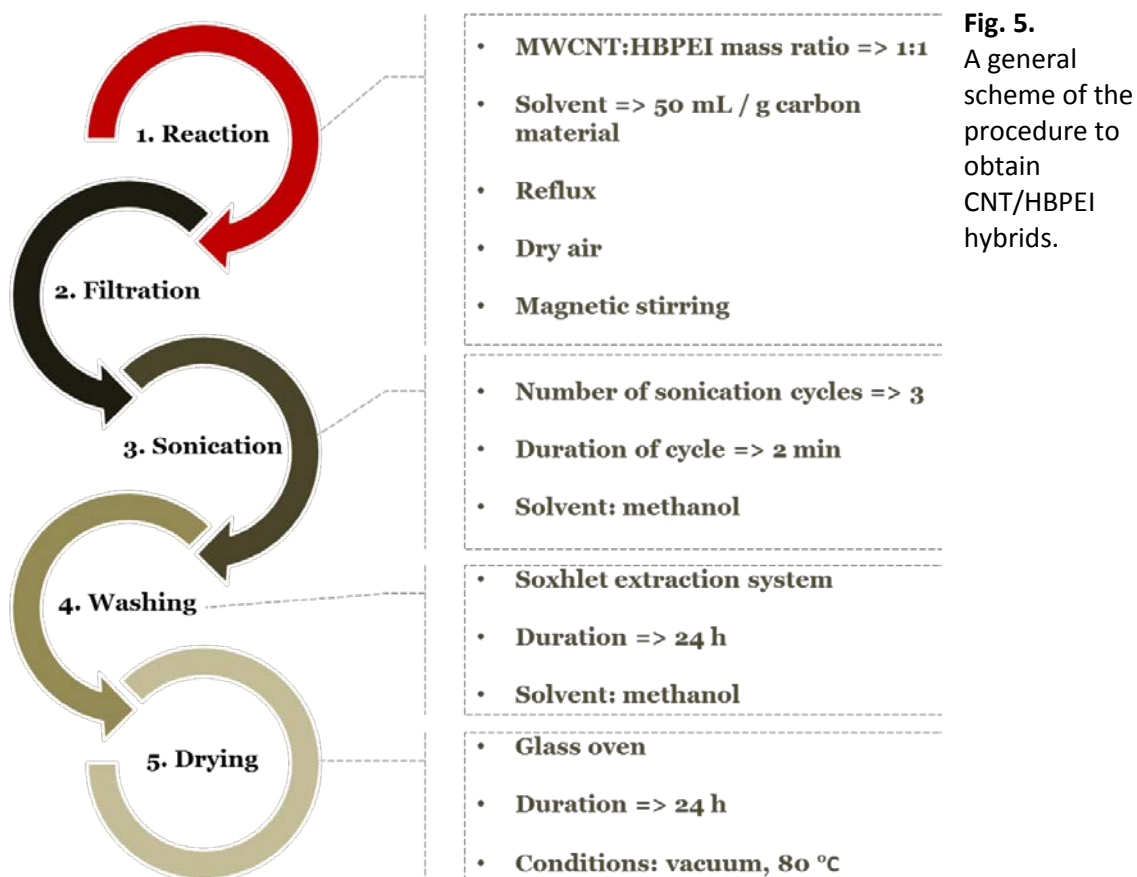
#### 3.1. Methodology

Several experimental conditions have been used for grafting the HBPEI to the CNTs. The aim has been to reach the highest degree of functionalization and also to get insight into the process of the covalent bonds produced to form the hybrids. Several experimental conditions were kept the same in all the experiments as it can be seen in figure 5.

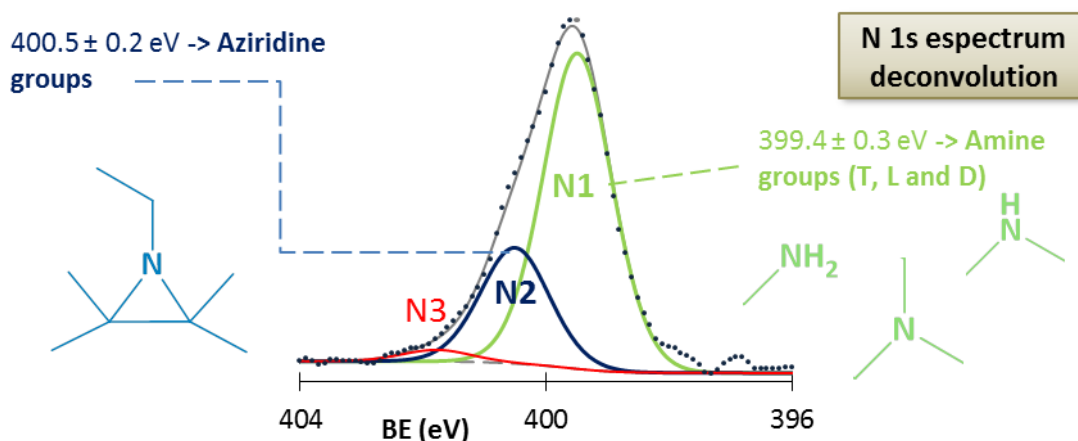
The characterization of the hybrids has been carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis (EA), thermogravimetry (TGA) and TPD. An idea of the atomic composition of the hybrids is obtained from the XPS spectra. In addition, the deconvolution of the N 1s high resolution spectra results in several components, i.e. several chemical environments of the atoms on the surface of the hybrids. This means that the different types of nitrogen can be detected, so that those nitrogen atoms whose characteristics have changed as a consequence of bonding to the nanotubes are shown (Fig. 6).



The EA experiments together with TG analysis allow determining the polymer mass content on the hybrids. Moreover, the amounts and the desorption temperatures of the  $\text{H}_2\text{N}=\text{CH}_2$  fragment ( $m/z = 30$ ) and of the toluene ( $m/z = 91$ ) resulting from the thermal decomposition of the hybrids have been analysed by TPD.



**Fig. 5.** A general scheme of the procedure to obtain CNT/HBPEI hybrids.



**Fig. 6.** An example of deconvolution of the N 1s XPS spectrum and the assignment of the main components, N1 and N2, of a selected CNT/HBPEI hybrid.

## 3.2. Results

### 3.2.1. Functionalization of chlorinated MWCNTs with hyper-branched polyethyleneimines

To study the fixation of the polyethyleneimines on the MWCNTs, we have selected a sample with high chlorine content (11.9%) produced in the first stage of the process. It was obtained by reaction of the MWCNTs with  $\text{ICl}_3$  in  $\text{CCl}_4$ . This sample has been labelled **MW-Cl**. The  $\text{HBPEI}_{1800}$  has been anchored to this sample following the general methodology described in Figure 5. The reaction time has been set up to 24 hours and the solvent employed was toluene. We have explored the catalytic effect of  $\text{CuI}$  in the fixation of the polyamine functionalities. All these results have been compared to those obtained by the same functionalization reaction carried out on the pristine nanotubes (**MW**). Nitrogen and chlorine atomic contents, and  $\text{HBPEI}$  mass content (as obtained by elemental analysis) are shown in **table 3**:

<b>Table 3. N, Cl and <math>\text{HBPEI}_{1800}</math> contents of the hybrids obtained by fixation of <math>\text{HBPEI}_{1800}</math> on MW-Cl and MW, with and without CuI</b>						
Catalyst	Starting material					
	MW-Cl			MW		
	N <sup>(a)</sup>	Cl <sup>(a)</sup>	$\text{HBPEI}_{1800}$ <sup>(b)</sup>	N <sup>(a)</sup>	Cl <sup>(a)</sup>	$\text{HBPEI}_{1800}$ <sup>(b)</sup>
-	8.9	6.6	<b>23.6</b>	6.2	0.0	<b>18.9</b>
CuI	9.6	5.9	<b>22.7</b>	10.6	0.0	<b>30.9</b>

**(a)** Surface atomic concentrations (%) measured by XPS.  
**(b)**  $\text{HBPEI}$  contents (% wt) estimated from N contents measured by EA.

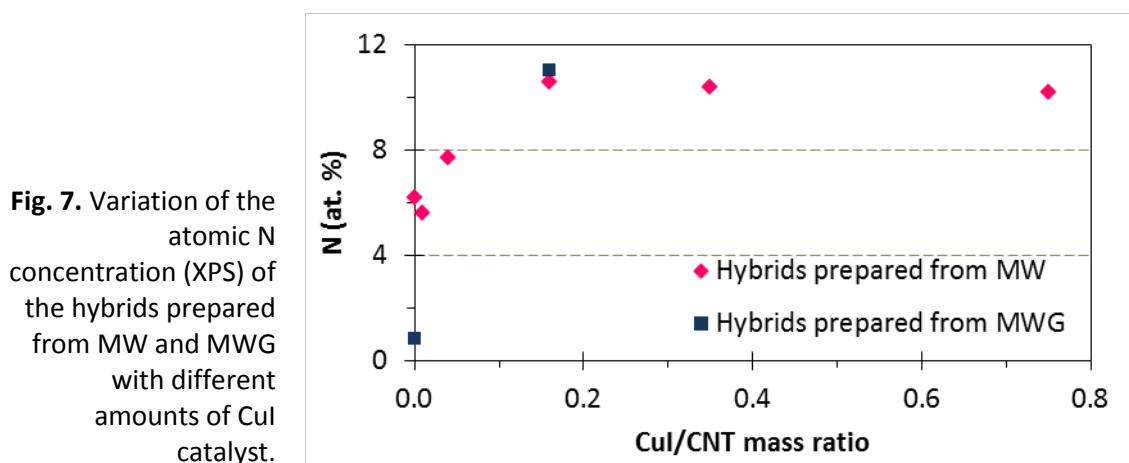
In absence of  $\text{CuI}$ , a high content of nitrogen, 8.9 % (which corresponds to 23.6 % w/w of polyethyleneimine) on the surface of the nanotube is obtained with the chlorinated supports. The nitrogen content decreases to 6.2 % when the raw material is employed under the same reaction conditions. Related to the fixation of nitrogen, the chlorine surface concentration decreases from 11.9 % to 6.6%. All these data suggest that the chlorine covalently bonded to the carbon atoms of the surface facilitates the nucleophilic attack of the nitrogen atoms of the terminal amino groups of the  $\text{HBPEI}_{1800}$  to the surface carbon atoms. In this way, we can increase the amount of bonded polyamine. When  $\text{CuI}$  is added to the reaction media, no improvement on the amount of fixed polyamine is evident. This is opposite to what we can observe with the raw nanotubes, **MW**, in which the amount of fixed polyamine increases from 6.2 % (18.9 % w/w in  $\text{HBPEI}_{1800}$ ) to 10.6 % (30.9 % w/w) when  $\text{CuI}$  is present. Such interesting result led to a more detailed analysis of the anchoring of the polyamine on **MW** in the presence of  $\text{CuI}$  as catalyst.

### 3.2.2. Direct functionalization of MWCNTs with hyper-branched polyethyleneimines

We have studied the system formed by the carbon support, MW, the polyamine HBPEI, the reaction medium, the solvent and the catalyst (CuI) by modifying the different experimental variables that are detailed below:

- I. Mass ratio CuI/MW: 0, 0.01, 0.04, 0.16, 0.35 and 0.75.
- II. Solvent: Toluene and N,N-dimethylformamide (DMF).
- III. Reaction temperature: 85, 95 and 110 °C.
- IV. Molecular weight of the polyamine: HBPEI<sub>600</sub>, HBPEI<sub>1800</sub> and HBPEI<sub>10000</sub>.
- V. Graphitization degree of the nanotubes: commercial tubes, MW, and graphitized tubes, MWG.
- VI. Atmosphere: air and argon.
- VII. Concentration of the reactants in the reaction medium: 50 mL toluene/g of MW and 500 mL toluene/g of MW (diluted ten times).
- VIII. Composition of the catalyst: CuI and NiCl<sub>2</sub>.
- IX. Reaction time: 1, 4, 8, 16, 24 and 48 h.

The plot of the nitrogen content (as determined by XPS) versus the amount of CuI (Fig. 7) shows some interesting results about the anchoring process of the polyamine catalysed by CuI:



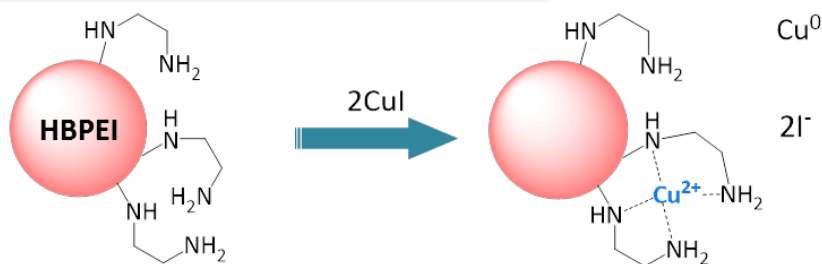
- **Influence of CuI amount on the amount of fixed polyamine.** The maximum nitrogen surface concentration (10.6 %) is reached with a CuI/MW mass ratio of 0.16. Higher CuI concentrations do not render higher functionalization degrees. So it seems like the material presents a saturation threshold.

- **Influence of the graphitization degree of the MWCNTs on the amount of fixed polyamine.** The graphitised material, MWG, has been obtained by high temperature thermal treatment under vacuum of sample MW. The graphitised tubes present a higher structural order degree ( $I_D/I_G$  ratio of 0.48 for MWG in comparison to 1.08 for MW). This means more extended graphenic domains in the graphitised material. When the functionalization of MWG is carried out under the already commented conditions, only 0.8 % of N is achieved if there is no CuI in the reaction medium. Nevertheless, if we use a CuI/MWG mass ratio of 0.16, an amount of surface nitrogen of 11 % is fixed on the walls of the tubes. Such a big difference supports that the anchoring process of the HBPEI to the MWCNTs catalysed by CuI is taking place on the ordered graphenic domains of the nanotube sidewalls, which are rich in pi electrons.

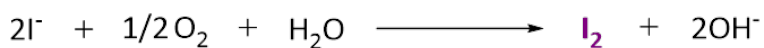
The general analysis of the data obtained from all the different hybrid materials prepared by changing the above mentioned experimental parameters shows that the differentiating fixation process of the polyamine to the nanotubes takes place when there is a considerable amount of  $Cu^+$  in the reaction medium (CuI/MW mass ratio higher than 0.16, and reaction times longer than 16 hours, as at shorter times the copper is complexed to the amino groups as  $Cu^{2+}$ ) and also oxygen. In this case, hybrid materials with high polymer contents are obtained. Moreover, the corresponding deconvoluted N 1s XPS spectra show large proportions of the N2 component (Figure 6), i.e. forming aziridine bonds. This is even more evident if graphitized tubes, MWG, are employed.

Bearing all this in mind, we have concluded that it is likely that the mechanism of the fixation process catalysed by CuI takes place through nitrene groups, which have the ability to produce electrophilic additions to C=C, generating aziridine-type groups. The formation of such reactive intermediates is favoured by the presence of close amine groups of the polyethyleneimine and by the stabilizing action of the copper. The mechanism is represented in **figure 8**.

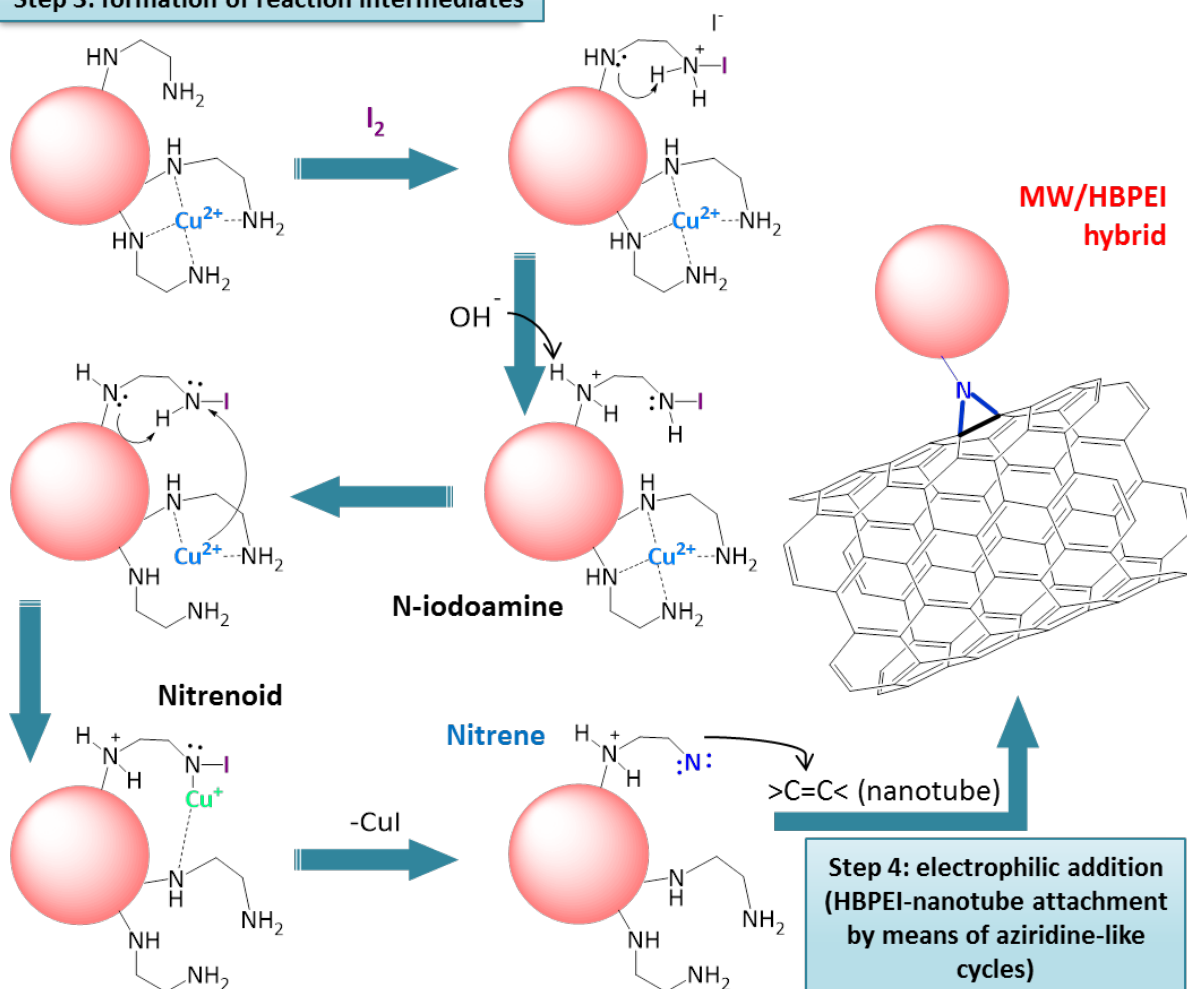
**Step 1: Cu<sup>+</sup> disproportionation and Cu<sup>2+</sup> complexation**



**Step 2: iodide ions oxidation**



**Step 3: formation of reaction intermediates**



**Fig. 8.** Proposed mechanism of CuI-catalysed fixation of HBPEI onto CNT graphenic surfaces with nitrenoids/nitrenes as reaction intermediates.

## 4. REMOVING METAL IONS FROM SOLUTION (Stage 3)

In the third stage of the project, we have studied the capability of the prepared hybrid materials (HBPEI/MW) to capture metallic ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Pt}^{2+}$ ) from aqueous solutions. The purpose is to obtain hybrid materials loaded with metal ions, in order to produce metal nanoparticles (MNPs) supported on the MWCNTs by reduction processes (last stage of the project). Nevertheless, the presence of noble metals in the catalysts of many industrial processes makes the preparation of materials with high retention capacity for such metals an interesting objective by itself. This is due to both the elevated cost of noble metals and the negative consequences that the accumulation of such metals has in the environment make the recovery process crucial.

### 4.1. Methodology

The experiments to capture metal ions from solution were performed by immersion of the hybrid material on a solution of a certain ion at a fixed concentration. After 24 hours, the solutions were filtered and the concentration of the ion in the solution was determined. The difference between the initial and final concentrations let us calculate the amount of metal ions recovered by our material. In the case of Pd ions, the concentration has been determined by UV-vis spectroscopy while ICP-MS has been used for Pt and Ni. The soluble salts employed to obtain the aqueous solutions of the metals were  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  and  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . We have used previous studies to set up the optimum conditions for the retention experiments.

### 4.2. Results

#### 4.2.1. $\text{Pd}^{2+}$ capture capacity by the hybrid materials

We have evaluated the influence of the amount of  $\text{HBPEI}_{1800}$  fixed on the nanotubes on the capacity to capture  $\text{Pd}^{2+}$  ions. Different sets of experiments with hybrid materials with a wide range of HBPEI content have been employed for this purpose. The samples loaded with Pd have been labelled: **MW** (**MWG** for the case of graphitised tubes) / **HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,x)** (where x denotes the CuI/MW mass ratio employed) / **Pd**. The results obtained with some selected hybrid materials are compiled in **Table 4**:

**Table 4. HBPEI<sub>1800</sub> contents of the HBPEI/nanotubes hybrids and their palladium retention capacities**

Sample	HBPEI <sub>1800</sub> content, <sup>(a)</sup> EA (wt, %)	Pd capture	
		mmol/g	Pd content (wt, %)
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04) <sub>95°C</sub> /Pd	8.6	0.73	7.8
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.01)/Pd	11.7	0.96	10.3
MW/HBPEI <sub>1800</sub> /Pd	18.9	1.42	15.1
MW/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.04)/Pd	18.2	1.35	14.4
<b>MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16)/Pd</b>	<b>30.9</b>	<b>2.62</b>	<b>27.9</b>
MWG/HBPEI <sub>1800</sub> (CuI,0.16)/Pd	31.0	1.87	19.9

*(a) Polyamine quantities are referred to the hybrids before Pd<sup>2+</sup> ion capture.*

The sample with higher capture capacity is the one prepared by reaction of MW with HBPEI<sub>1800</sub> in toluene using 0.16 mg of CuI per mg of tubes. It is also among those with higher HBPEI content.

#### **4.2.2. Capture of Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> and Pt<sup>2+</sup> by the hybrid material MW/HBPEI<sub>1800</sub>(CuI,0.16)**

Once the best hybrid material for the recovery of metal ions has been identified, we have scaled up the obtention process. The reason is to have enough hybrid material loaded with metal ions as to accomplish the last stage of the project (to test reduction processes to produce metal nanoparticles). We have labelled this new batch as **CNT/PEI** for the sake of simplicity. The sample **CNT/PEI** has an atomic nitrogen concentration of 8.3 % (XPS) and a HBPEI content of 22.9 % (calculated as an average of the values obtained by EA and TGA). Following the described experiments for the capture of the metal ions, the values of metal loading on the CNT/PEI sample are: 0.40 (2.4 wt. %), 2.10 (22.3 wt. %) and 1.61 mmol/g (31.5 wt. %) for nickel (II), palladium (II) and platinum (II), respectively. The remarkable retention capacity values for Pd and Pt are among the highest reported in the literature for noble metal recovery.

## 5. HYDROGEN COLD PLASMA FOR THE OBTENTION OF Pd AND Pt SUPPORTED METAL NANOPARTICLES (Stage 4)

Once we have obtained a hybrid material with high loading of Pd<sup>2+</sup> and Pt<sup>2+</sup> (samples CNT/PEI/Pd and CNT/PEI/Pt), we have explored the possibility of using hydrogen cold plasma as an effective way to reduce such ions loaded on the hybrid material.

### 5.1. Methodology

We have developed a strategy for the obtention of metal nanoparticles based on an electron-assisted reduction (EAR) by hydrogen cold plasma. The plasma has been generated by a commercial Europlasma NV system equipped with a microwave source. Pure hydrogen has been the feedstock gas, and the influence of the source power (300, 500 and 700 W) on the degree of reduction achieved has been evaluated. Otherwise stated, the treatment time was set up at 15 minutes in major cases.

For the characterization of the obtained material, the XPS technique has been employed to estimate the degree of reduction by deconvolutions of the Pd 3d and Pt 4f spectrum. STEM (scanning transmission electronic microscope) has been used to study the morphology and the distribution of the MNPs.

### 5.2. Results

#### 5.2.1. Degree of reduction

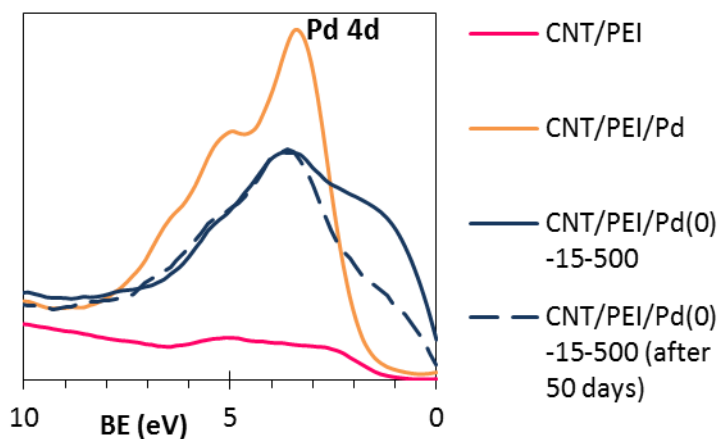
**Table 5** compiles the percentage of reduction of Pd and Pt as a function of the power used for the generation of the H<sub>2</sub> plasma. It also includes the reduction degrees measured after the reduced sample has been exposed to air atmosphere for fifty days.

Microwave source power (W)	CNT/PEI/Pd hybrid		CNT/PEI/Pt hybrid	
	Initial	After 50 days	Initial	After 50 days
300	65.1	49.1	5.6	-
500	<b>73.6</b>	55.3	21.7	13.3
700	35.8	22.1	<b>42.8</b>	29.5

The results show that significant reduction degrees have been obtained for both metals, reaching a value of 73.6 % of Pd(0) obtained at 500 W. Regarding the aging of



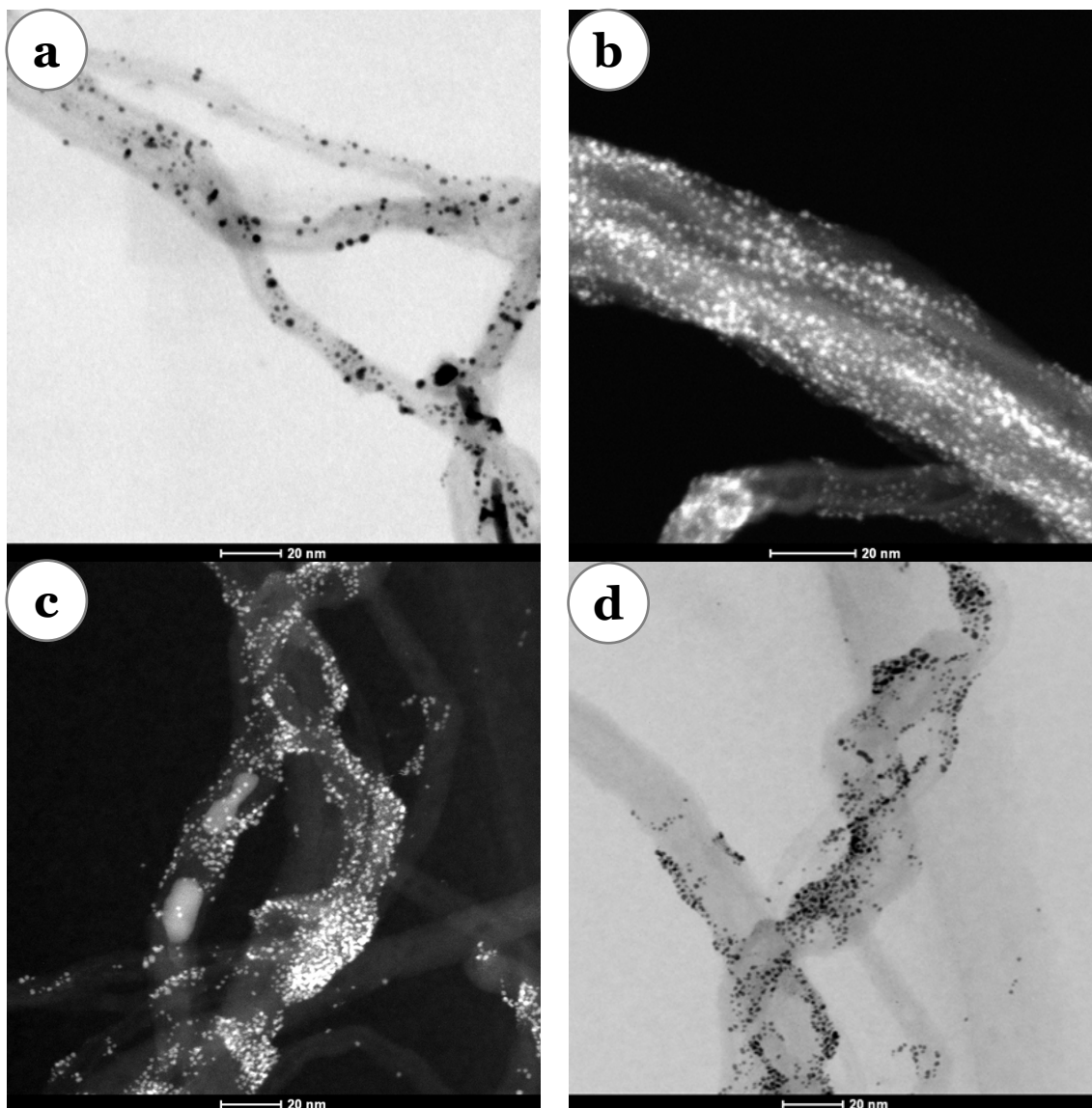
the samples, it can be concluded that, as a general trend, there is oxidation of about 20 % of the reduced Pd, 10 % in the case of Pt. The different reduction degrees can be observed clearly in the profiles of the valence bands. **Figure 9** compares the valence band profile of the sample with higher reduction degree before and after the reduction, and also to that of the sample before the metal loading. When the sample contains a high amount of metallic palladium, the energy levels close to the Fermi level become more populated, as occurs in conducting materials.



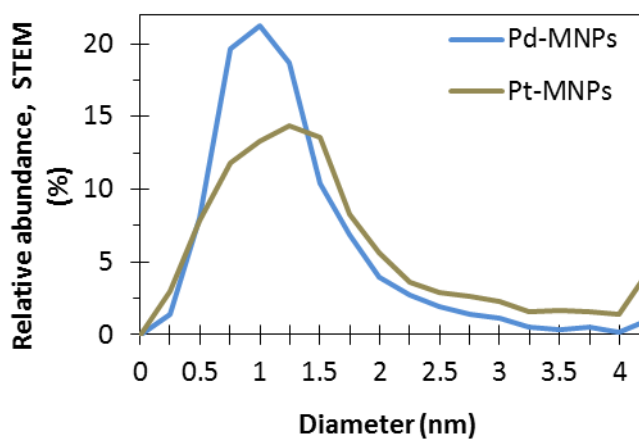
**Fig. 9.** Comparison of the valence bands regions into XPS spectra of CNT/PEI, CNT/PEI/Pd and CNT/PEI/Pd(0)-15-500, just treated with H<sub>2</sub> plasma and after, at least, 50 days stored in air.

### 5.2.2. Analysis of the supported metal nanoparticles (MNPs)

To characterize the metal nanoparticles obtained by reduction with cold hydrogen plasma of samples CNT/PEI/Pd and CNT/PEI/Pt, we have selected the samples with higher reduction degree: 73.6 % of Pd(0) and 42.8 % of Pt(0), respectively. Using STEM, numerous micrographs of both materials have been obtained. Only some of them are shown in **figure 10**. In both cases, a large number of well-dispersed small spheroid MNPs are evident. EDX microanalysis have shown the presence of Pd and Pt in samples CNT/PEI/Pd(0)-15-500 and CNT/PEI/Pt(0)-15-700, respectively. Measuring the size in the different micrographs obtained, we have been able to determine the particle size distribution for both samples (assuming the shape is spherical). The comparison of the particle size distribution in both materials is presented in **figure 11**. Mean sizes calculated in this way are 1.16 and 1.52 nm for Pd and Pt nanoparticles, respectively. In both cases, the size distribution is unimodal and quite homogeneous, although Pt nanoparticles seem to have a size distribution slightly wider. Such small sizes and narrow distributions are outstanding results for supported nanoparticles in carbon nanomaterials.



**Fig. 10.** Example of some high zoom STEM images of different zones of (a y b) the sample CNT/PEI/Pd(0)-15-500 and (c y d) the sample CNT/PEI/Pt(0)-15-700.



**Fig. 11.** Comparison of the Pd, sample CNT/PEI/Pd(0)-15-500, and Pt, sample CNT/PEI/Pt(0)-15-700, nanoparticle size distributions.

To see the general conclusions of all the work presented in this summary, please read **chapter 6** of the memory.



# FIN...

**... O no**

*“La ciencia será siempre una búsqueda, jamás un descubrimiento real.*

*Es un viaje, nunca una llegada”*

*(Karl R. Popper)*

*“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.*

*Un esfuerzo total es una victoria completa”*

*(Mahatma Gandhi)*

