

Capítol 5

Tractament tèrmic

Així doncs en aquest capítol s'estudia el tractament tèrmic en oxigen com a tractament complementari a la purificació àcida. Es determinen els paràmetres que intervenen en aquest tipus de tractament i s'optimitza l'oxidació. Les mostres es caracteritzen per Raman, ATG i TEM.

Els tractaments tèrmics són molt simples i són una alternativa a les oxidacions àcides ja que eliminen el material carbonós sense fer malbé els SWNTs. En base a que els nanotubs són tèrmicament més estables que la resta d'impureses carbonoses [6, 32, 34] es poden eliminar aquestes impureses deixant inalterables els nanotubs de carboni i els metalls. Solen ser oxidacions en aire, encara que també es força emprat l'oxigen, mescles d'argó i oxigen, hidrogen i clor.

Donat que el tractament tèrmic ha de ser complementari al tractament àcid, es poden pensar en dues possibles estratègies. Fer el tractament tèrmic prèviament o posteriorment al tractament àcid.

El tractament previ elimina massa amorfa i a la vegada fa que les nanopartícules metàl·liques, que es troben envoltades per capes de carboni, siguin més accessibles al tractament àcid. Això permet fer més eficient l'oxidació en medi àcid, però la generació de carboni amorf del tractament àcid torna a disminuir la puresa respecte el carboni obtinguda pel tractament tèrmic.

Si el tractament es fa posteriorment a l'àcid s'elimina gran part del material carbonós inicial de la mostra impura i del generat durant el tractament àcid. Es

va decidir estudiar aquest cas, sent clau el seguiment de les formes desordenades de carboni amb el Raman per a determinar-ne el seu contingut. Tot i això, a la segona part de la tesi on es tractarà la funcionalització dels SWNTs, es parlarà de l'efecte de realitzar tractaments àcids posteriors a un tractament tèrmic.

5.1 Determinació dels paràmetres que afecten a un tractament tèrmic

Els tractaments tèrmics es van realitzar en forns tubulars col·locant entre 5 -10 mg de mostra, prèviament triturada mecànicament, en gresols d'alúmina. Es va decidir realitzar les oxidacions en corrent d'oxigen (puresa d'un 99.995 %) donada la gran quantitat de formes desordenades de carboni present en les mostres purificades àcidament. El flux emprat va ser de 110 cc/min.

Altres paràmetres que afecten en una oxidació són el temps i la temperatura de l'oxidació. A la bibliografia els valors d'aquests paràmetres són molts i molt variats, i a més es constaten sense justificació. Tot i que els nanotubs són més estables que la resta de formes de carboni, diferents processos de descomposició tenen lloc al mateix temps. Per les mostres de CarboLex es va determinar la T_d de la mostra impura en 427 °C i per la purificada en 467 °C. Es va decidir que la temperatura d'oxidació fos de 300 °C per dues raons: realitzar l'oxidació a una temperatura inferior a les T_d trobades per les mostres pures i una temperatura que evités la descarboxilació dels grups funcionals àcids creats en la purificació prèvia. Aquesta descarboxilació és indesitjable donat el posterior aprofitament d'aquestes mostres per a la seva funcionalització. Respecte el temps, es va fer un estudi previ al tractament amb diferents hores d'oxidació per a decidir quin era l'òptim.

L'objectiu d'aquest tractament tèrmic és complementar el tractament àcid optimitzat anteriorment, és a dir, 24 hores de purificació amb una concentració $C=1.00$. Tot i això, primerament es va preferir realitzar proves amb una de les mostres purificades d'una altra sèrie. Concretament la mostra triada va ser la 11.

5.1.1 Estudis preliminars amb la mostra 11

L'oxidació es fa a 300 °C en corrent d'oxigen amb una rampa de calentament de 100 °C/h, tal i com s'indica en el perfil tèrmic de la Figura 5.1. Degut a que l'únic paràmetre que falta per determinar és el temps, es va decidir fer el tractament tèrmic amb temps d'1, 2 i 3 hores. Els resultats dels tractaments tèrmics realitzats a la mostra 11 es presenten a la Taula 5.1.

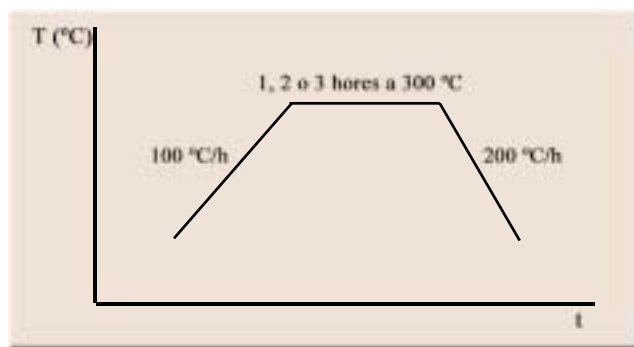


Figura 5.1. Perfil tèrmic de les oxidacions realitzades a la mostra purificada 11, en corrent d'O₂ a 110 cc/min.

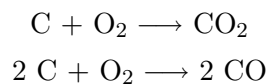
Taula 5.1. Resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents tractaments tèrmics de la mostra 11.

Mostra	Hores 300 °C	Rendiment (% pes)	Raman $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$	ATG T_d °C
11	—	—	4.1	490
11/1	1	68	10.8	—*
11/2	2	57	15.7	—*
11/3	3	55	7.6	462

*ATG no realitzats per falta de mostra.

Els rendiments en percentatge en pes obtinguts per als diferents tractaments tèrmics reflecteixen una major pèrdua de pes quan augmenten les hores d'oxidació. El tractament tèrmic es basa en que les diferents formes de carboni reaccionen amb l'oxigen per formar diòxid de carboni o monòxid de carboni, si la temperatura és suficient com per a produir la reacció [35]. Així, és lògic que un augment de temps

de combustió elimini més matèria.



Dels valors d' $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$ extrets del Raman de la Taula 5.1, s'observa que el tractament tèrmic ha reduït en tots els casos el contingut en formes desordenades de carboni respecte la mostra 11. A la Figura 5.2 es mostren els espectres Raman de cada una de les mostres purificades.

Els espectres demostren com, respecte el material de partida (espectre blau), la banda de les formes desordenades de carboni a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ha disminuït. Es pot concloure que l'oxidació que implica el tractament tèrmic és efectiva. En tots els casos s'observen les bandes característiques dels SWNTs: el mode radial de respiració i els modes tangencials.

També s'ha de remarcar que l'amplada del pic del mode tangencial dels nanotubs s'estreny en les mostres tractades al forn. Això està relacionat amb l'escalfament de la mostra, i degut a això la divisió (*split*) del mode tangencial queda menys resolt.

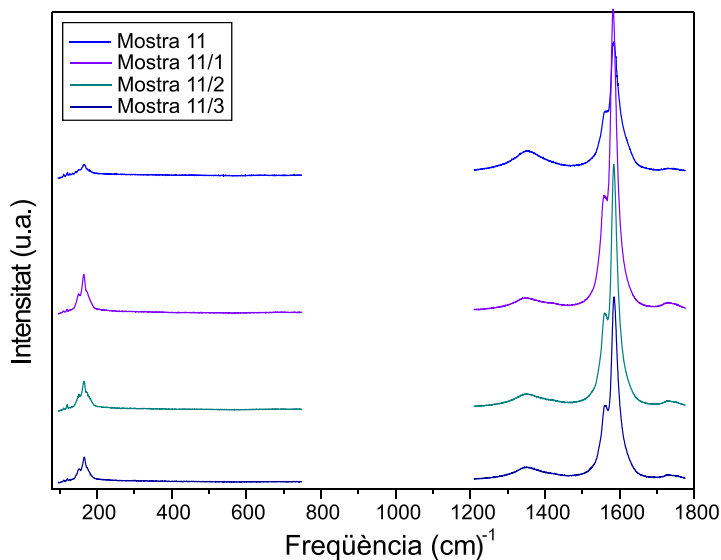


Figura 5.2. Evolució per Raman de la mostra 11 després de tractaments tèrmics en oxigen durant 1, 2 i 3 h a 300 °C.

Com a conclusions d'aquest petit estudi realitzat a la mostra 11 es pot dir que l'oxidació en oxigen és efectiva. Dels tres experiments realitzats a 1, 2 i 3 h d'oxidació no hi ha una tendència clara d'eliminació de carboni. La màxima relació $\dot{A}rea_{NT}/\dot{A}rea_{C_{desor.}}$ s'aconsegueix amb el tractament de dues hores. Ja que els SWNTs són més estables que la resta de material, seria lògic pensar que s'hauria d'augmentar la presència de nanotubs a l'augmentar les hores d'oxidació, però aquesta afirmació no es veu confirmada pels tractaments realitzats. El metalls no s'alteren en el tractament tèrmic, però tenen un paper actiu com a catalitzadors. La seva presència podria justificar la disminució del grau de puresa a partir de cert temps de tractament, però abans de qualsevol afirmació primer s'ha de realitzar un estudi més ampli del tractament tèrmic.

5.2 Descripció experimental

Abans de realitzar el tractament tèrmic es van realitzar dues purificacions àcides més de les optimitzades, 24 h de tractament amb una concentració 1.00. A la Taula 5.2 es poden veure resumits els resultats de la caracterització per Raman i ATG. La mostra 1 i 2 corresponen a les purificacions 7 i 8 de la Taula 4.2.

Respecte aquestes dues noves purificacions realitzades s'ha de comentar de nou la rellevància de la heterogeneïtat de les mostres de nanotubs de carboni. S'observen valors de la relació d'àrees i percentatge d'òxids metàl·lics que es desvien dels resultats anteriors, tot i això es demostra que la tendència és la mateixa.

Taula 5.2. Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades a les mostres purificades amb el tractament àcid optimitzat de 24 hores de reflux i C=1.00. Les purificacions 1 i 2 corresponen a les purificacions 7 i 8 de la Taula 4.2.

Purificació	Raman		ATG		Rendiment		
	$\dot{A}rea_{NT}/\dot{A}rea_{C_{desor.}}$		% pes a 900 °C	T_d (°C)	(% pes)		
SWNTs impurs	11.6		40.7		372/427		—
1	4.1	4.9	1.3	4.1	482	43	39.5
2	7.4		5.4		487	39	
3	2.8		4.4		506	41	
4	5.2		5.3		500	35	

Els tractaments tèrmics es van realitzar amb les mostres purificades de la Taula 5.2 de la mateixa manera que s'ha descrit a 5.1: oxidació en oxigen a 300 °C. El temps d'oxidació no es va fixar, ja que de les proves realitzades a la mostra 11 no es va poder determinar un òptim, ni una tendència clara del comportament de l'eliminació de les formes desordenades de carboni. Es va creure oportú que per entendre millor què passa en un tractament d'oxidació en oxigen s'havien de repetir els experiments per a diferents temps de reacció. Així, es van realitzar per cada temps d'1, 2 i 3 h dues oxidacions.

A la Taula 5.3 es presenten el rendiment i els resultats de les caracteritzacions per Raman i ATG de les oxidacions realitzades.

El rendiments demostren com l'augment de temps de l'oxidació elimina més material carbonós. S'observa una important diferència de rendiment entre els tractaments d'una i dues hores, en canvi, una estabilització de pèrdua de pes entre les dues i tres hores de tractament. Això sembla indicar que a les dues hores de tractament gairebé s'ha oxidat tot el carboni amorf que es pot eliminar.

Taula 5.3. Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents tractaments tèrmics sobre mostres pures optimitzades pel tractament àcid de 24 hores d'oxidació i C=1.00.

Mostra	Hores 300 °C	Rendiment (% pes)	Raman $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$	ATG T_d °C
3/1	1	69	5.1	461
4/1	1	57	6.2	456
1/2	2	34	17.4	412
2/2	2	23	14.2	477
2/3	3	17	8.8	—*
4/3	3	27	21.4	—*

*ATG no realitzats per falta de mostra.

5.2.1 Anàlisi per Raman

El seguiment amb Raman de les purificacions resulta sempre en una eliminació i/o reorganització de les formes desordenades de carboni respecte les mostres que han

estat purificades per tractament àcid.

En tots els casos s'aconsegueix una puresa respecte el carboni superior a la mostra purificada amb àcid, en canvi, només algunes d'elles tenen un grau de puresa superior a la mostra impura. Com es pot veure a la Figura 5.3 on es representa l' $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$ *versus* el temps de tractament tèrmic, la tendència és a augmentar la puresa respecte el carboni a l'augmentar el temps d'oxidació.

Com ja s'ha comentat anteriorment s'espera que el tractament tèrmic de tres hores permeti una major eliminació de carboni, però aquest fet no era observat en el cas de la mostra 11. Amb la mostra 2 passa exactament el mateix, una hora més de tractament tèrmic no disminueix més la presència de formes desordenades de carboni, contràriament, la mostra 2/2 té una relació d'àrees de 14.2 i la mostra 2/3 té una relació de 8.8, que correspon al punt que segueix un comportament diferent a la gràfica de la Figura 5.3.

La millor mostra que s'ha obtingut d'aquestes condicions experimentals té una relació d'àrees de 21.4.

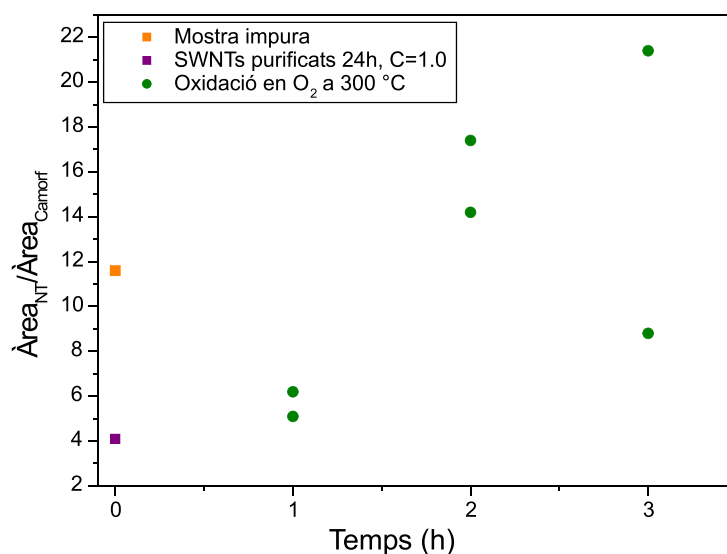


Figura 5.3. Relació d'àrees *versus* el temps d'oxidació en oxigen a 300 °C per mostres purificades amb un tractament àcid de 24 h i C=1.00.

Els espectres Raman mostren de manera molt clara l'evolució del contingut en formes desordenades de carboni al llarg de les purificacions realitzades. A la Figura

5.4 s'observa l'evolució visual de les formes desordenades de carboni de la mostra 1 i 2. Es comparen tres espectres: el de la mostra impura (espectre vermell), el de la purificada amb un tractament àcid de 24 h de reflux i $C=1.00$ (espectre taronja) i el d'aquesta mateixa tractada al forn 2 h a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en oxigen (espectre blau). Es veu com el tractament àcid augmenta la quantitat de carboni amorf respecte la mostra impura i el tractament tèrmic la disminueix, arribant fins i tot per sota de la quantitat de carboni de partida.

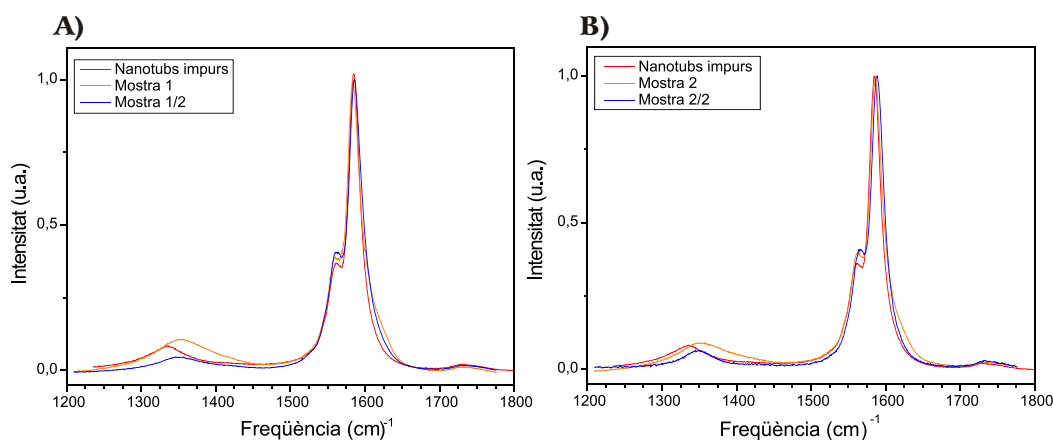


Figura 5.4. Evolució de les formes desordenades de carboni: A) de la mostra 1 i B) de la mostra 2. Espectre vermell: el de la mostra impur; espectre taronja: mostra purificada amb un tractament àcid de 24 h de reflux i $C=1.00$; espectre blau: mostra tractada al forn 2 h a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en oxigen. Els pics estan normalitzats als corresponents màxims del mode tangencial.

S'observa un desplaçament cap a freqüències més altes del centre de la banda de les formes desordenades de carboni d'uns 20 cm^{-1} per a la mostra 1 i d'uns 15 cm^{-1} per a la mostra 2. Aquest desplaçament pot estar relacionat amb la pròpia naturalesa de les formes desordenades de carboni presents a la mostra purificada. Com s'ha dit a 4.3.1, amb les mostres purificades amb un tractament àcid desapareix la temperatura de descomposició T_{d1} i això s'explicava per l'aparició de noves formes carbonoses més resistents a l'oxidació. Creiem que aquestes noves formes de carboni són les responsables d'aquest desplaçament.

La distribució de diàmetres calculada dels nanotubs purificats tèrmicament és

d'1.45 - 1.63 nm, no observant diferències significatives amb els valors dels nanotubs purificats àcidament.

5.2.2 Anàlisi per ATG

El tractament tèrmic, com s'ha dit anteriorment, augmenta la puresa de la mostra per eliminació de massa amorfa però la quantitat de metalls es manté intacta. L'objectiu de la presentació dels ATG en aquest apartat és observar què ocórrer amb la T_d dels SWNTs. La presència d'impureses carbonoses fa que l'oxidació dels nanotubs tingui lloc a temperatures inferiors i la presència de metalls també. Ja que en aquesta part de la purificació s'elimina carboni amorf, cal veure com afecta això a la temperatura T_d , si augmenta, disminueix o es manté. En principi, cal esperar que la temperatura augmenti ja que hi ha menys formes desordenades de carboni i els mateixos metalls.

Totes les mostres presenten una temperatura de descomposició dels SWNTs inferior a les corresponents mostres purificades per tractament àcid, veure la Taula 5.3. Aquest fet contradictori amb lo esperat ha de ser degut als metalls, donat que se sap del cert que part de massa amorfa ha estat eliminada. D'acord amb la bibliografia els metalls catalitzen l'oxidació dels nanotubs, disminuint en gran mesura la temperatura de descomposició dels nanotubs [22]. Un rendiment de l'oxidació del 50 % en pes significa que la relació dels metalls respecte el carboni s'ha doblat. Com el carboni estarà present principalment com nanotubs la seva oxidació estarà altament afavorida. Així doncs, els resultats experimentals reflecteixen que la T_d es veu més afectada pel fet que augmenti la proporció de metalls respecte el carboni, que no pas la disminució global de les formes desordenades de carboni.

També s'ha de remarcar que les mostres que han rebut un tractament tèrmic no són higroscòpiques. Un cop s'ha escalfat els nanotubs a 300 °C s'elimina tota l'aigua que pugui contenir la mostra, d'aquesta manera només s'arriba a tenir un 1-2 % en pes d'humitat, que pot ser degut a l'absorció d'aigua del laboratori.

5.2.3 Imatges de TEM

L'observació per TEM de les mostres tractades tèrmicament ha estat difícil a causa de problemes amb la dispersió de la mostra. Excepte de dues mostres, que són les que a continuació es mostren, de la resta no es va poder preparar una suspensió homogènia per observar al microscopi.

A la imatge de TEM (A) de la Figura 5.5 que correspon a la mostra 2/3 se segueixen observant metalls, estant gran part d'ells envoltats per capes de carboni. També segueix havent-hi formes desordenades de carboni, encara que en una proporció inferior a les mostres no tractades tèrmicament. Es poden distingir les línies dels diferents SWNTs, tot i que degut a la poca resolució de la imatge no permeti veure-ho amb claredat. La imatge (B) correspon a la mostra 4/3 on la proporció de formes desordenades de carboni és superior a la mostra 2/3. En canvi, les mesures de Raman indiquen el contrari, tornant a posar de manifest que aquestes tècniques d'anàlisi són locals i que les mostres són molt heterogènies.

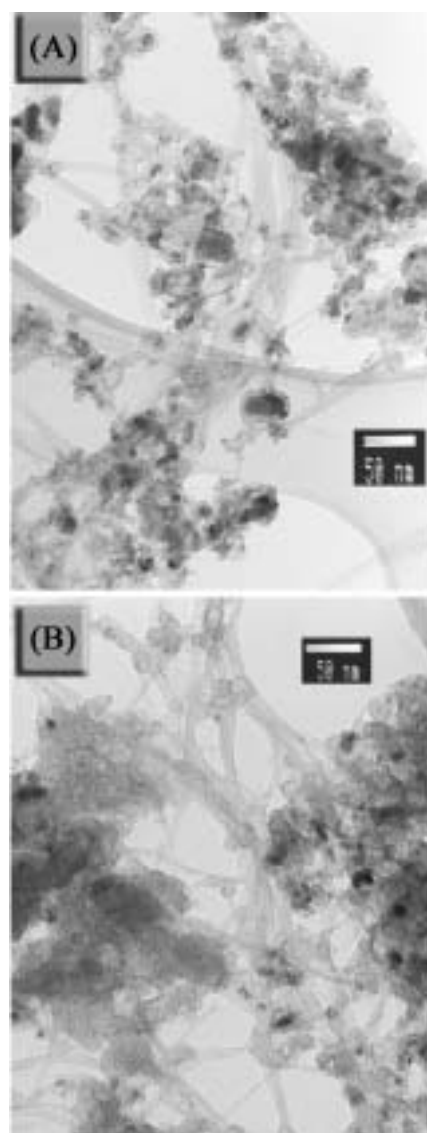


Figura 5.5. (A) Imatge de TEM de la mostra 2/3. (B) Imatge de TEM de la mostra 4/3.

Capítol 6

Recuit

En aquest capítol s'expliquen els diferents tractaments de recuit fets a les mostres purificades tèrmicament i s'estudia com afecten als nanotubs de carboni de CarboLex.

El recuit dels nanotubs és un tractament a alta temperatura que té com a objectiu l'eliminació dels defectes estructurals i que es dona en estat sòlid. A la pràctica és una estratègia que s'utilitza per acabar de purificar la mostra respecte les formes desordenades de carboni i per eliminar els possibles defectes estructurals.

L'efecte del recuit, o grafitització, només el donen aquells materials amb una estructura interna que permeti la formació de capes de grafit. Així, al rebre un tractament d'alta temperatura hi ha una reordenació estructural. Es pensa que hi ha dos possibles mecanismes per explicar aquest fet [113]:

- El primer és la recombinació de vacants i d'àtoms de carboni no estructurals de les parets dels nanotubs, tal i com es mostra a la Figura 6.1 (A). La mobilitat de les vacants és bastant lenta, contràriament, la dels àtoms de carboni és molt superior però depèn fortament de la quiralitat dels nanotubs i de si l'àtom de carboni està adsorbit a la superfície externa o interna del nanotub.
- El segon es basa en la formació d'enllaços pont allà on hi ha vacants, de manera que es formen anells no hexagonals, és a dir pentagonals, heptagonals o octogonals. A la Figura 6.1 (B) el nanotub 1 és el que presenta el defecte

estructural i el nanotub 2 és el resultat del recuit on es pot observar la formació d'anells no hexagonals.

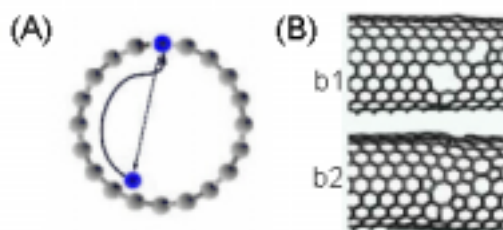


Figura 6.1. Dos possibles mecanismes expliquen com el recuit d'una mostra de nanotubs elimina els defectes estructurals. El mecanisme (A) és la recombinació de vacants i àtoms de carboni. El mecanisme (B) es basa en la formació d'enllaços pont, el nanotub b2 és el resultat del recuit del nanotub b1.

Experimentalment s'observa un increment en la mida del cristall (augment del dominis gràfítics), un elevat alineament degut a la interacció per forces de Van der Waals i un augment del mòdul de Young [41]. Del recuit, les úniques condicions experimentals que s'especifiquen a la bibliografia són la temperatura i l'atmosfera de treball. Per exemple, Dillon *et al.* realitzen un breu recuit a 1500 °C en el buit [32], Martínez *et al.* fan un recuit de 10 hores a 950 °C en argó [33], Monthieux *et al.* fan un recuit de 14 hores a 1200 °C en un buit de 10^{-6} Torr [42] i Andrews *et al.* fan recuits de fins a 3000 °C en nitrogen [41].

6.1 Descripció experimental

Les condicions experimentals del recuit es van anar modificant a mesura que s'anava avançant en el treball. Inicialment es va fixar una temperatura comú per a tots els recuits. Es va fixar en 1000 °C ja que aquest era el límit del forn tubular del que es disposava.

Es va fer un primer experiment on l'atmosfera triada va ser una corrent d'argó (puresa de 99.999 %), col·locant la mostra triturada mecànicament en un gresol d'alúmina. El temps del recuit va ser de 10 hores, ja que en referència a la diversitat de possibilitats de la bibliografia es va decidir començar amb un experiment llarg. El

resultat final va ser que la mostra s'havia oxidat totalment ja que el sòlid presentava una coloració verdosa pròpia de l'òxid de níquel. El principal problema d'aquest muntatge és que no sigui totalment estanc, i per tant hi hagi entrada d'oxigen. Tot i l'elevada puresa de l'argó, sempre hi ha impureses a nivell traça d'oxigen. Aquestes poden ser les dues fonts de l'oxidació, però a més a més, al ser un procés de tantes hores l'oxidació no és difícil que algun d'aquests problemes pugui tenir lloc. Es va repetir el mateix experiment amb una durada de 5 hores i aquest cop la mostra també es va oxidar.

Per a dur a terme el recuit es necessita una atmosfera inert, i el fet de treballar amb qualsevol gas sempre implica tenir impureses d'oxigen, per això l'altre opció és fer el recuit en el buit. Degut a no disposar d'un equip que permetés fer el buit i alhora fer un tractament tèrmic, es va optar per col·locar la mostra en un tub de quars, al qual se li va fer un buit i es va segellar. El problema que comporta aquest muntatge és que degut a que les mostres són higroscòpiques primer han de rebre un tractament tèrmic per evitar que l'aigua eliminada durant el procés de recuit oxidi la mostra, ja que el sistema del tub segellat és estanc. És per això, que prèviament a introduir la mostra en el tub aquesta rep un tractament tèrmic en les mateixes condicions que les anteriorment explicades, 2 hores a 300 °C en corrent d'oxigen. S'introdueix la mostra en el tub de quars i es purga el sistema en el buit durant 2 hores aconseguint un buit de 10^{-5} mBar. El perfil tèrmic del recuit de les mostres de nanotubs es presenta a la Figura 6.2, sent el temps del recuit el paràmetre variable.

6.1.1 Anàlisi per Raman

Els recuits s'han realitzat sobre les mateixes mostres purificades que s'han presentat a la Taula 5.2 seguint el perfil tèrmic especificat a la Figura 6.2 i les condicions experimentals esmentades a l'apartat 6.1. A la Taula 6.1 es poden veure resums de les condicions experimentals i caracteritzacions dels recuits realitzats.

Primer es va realitzar un experiment de 10 hores de recuit en el buit amb la mostra 1. Aquest cop no es va oxidar i el recuit va tenir un rendiment del 50 % en pes, per això es va decidir realitzar tots els recuits en buit. El Raman realitzat a aquesta mostra, Figura 6.3, demostra que el tractament va ser massa agressiu ja

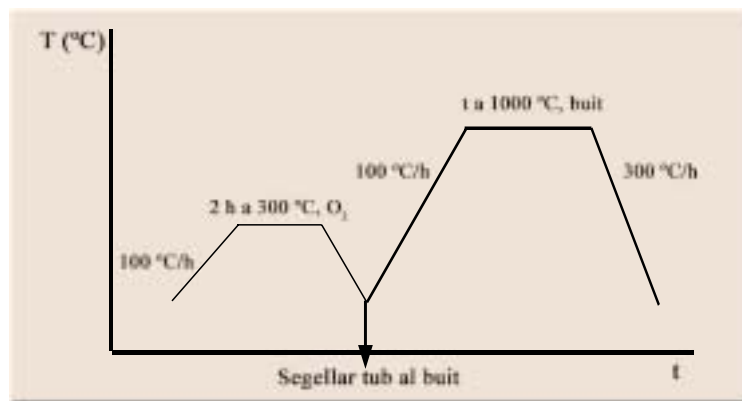


Figura 6.2. Perfil tèrmic del recuit realitzat a mostres purificades prèviament per tractament tèrmic. El paràmetre temps és variable en els diferents experiments.

Taula 6.1. Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents recuits de les mostres purificades de la Taula 5.2.

Mostra*	Raman $\dot{\text{À}}\text{rea}_{NT}/\dot{\text{À}}\text{rea}_{C_{desor.}}$	T.Tèrmic h a 300 °C	Recuit h a 1000 °C	Rend. (% pes)	Raman recuit $\dot{\text{À}}\text{rea}_{NT}/\dot{\text{À}}\text{rea}_{C_{desor.}}$
1	4.1	2	10	50	mostra oxidada
3	2.8	2	2	61	elevat $C_{desor.}$
4	5.2	2	1	51	9.8
2	7.4	2	30 min	50	3.11

*Mostres que coincideixen amb les de la Taula 5.2.

que no hi ha cap del pics característics dels SWNT. Per aquest motiu es va decidir disminuir les hores de recuit, sense modificar les altres condicions experimentals.

Un segon experiment de 2 hores de recuit en el buit amb la mostra 3 va tenir un rendiment del 61 % en pes. El Raman, Figura 6.4, permet veure que aquesta vegada no s'han destruït completament els nanotubs ja que hi ha SWNTs tal i com indica la presència dels mode radial de respiració. Però no s'ha millorat respecte la corresponent tractada tèrmicament a 300 °C, ja que la presència de formes desordenades de carboni és superior. Es va decidir seguir disminuint la temperatura del recuit.

Un tercer experiment d'1 hora de recuit en el buit amb la mostra 4 va tenir un rendiment del 41 % en pes. El Raman corresponent, Figura 6.5, mostra com ha

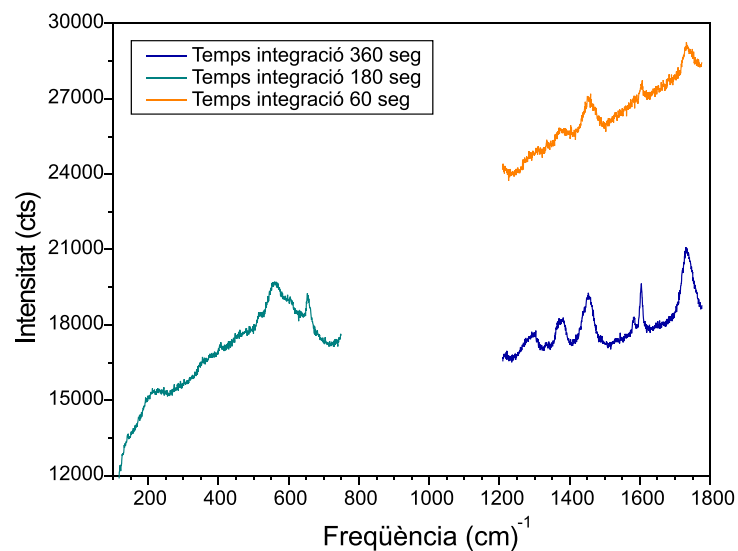


Figura 6.3. Espectres Raman del recuit realitzat a la mostra 1, 10 hores a 1000 °C en el buit.

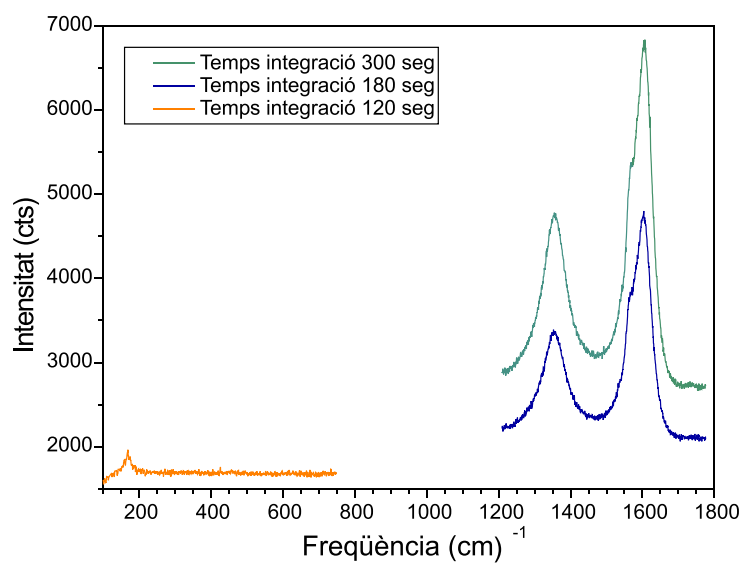


Figura 6.4. Espectres Raman del recuit realitzat a la mostra 3, 2 hores a 1000 °C en el buit.

millorat considerablement la puresa respecte el recuit de dues hores, però tot i això, s'observa una gran heterogeneïtat del contingut de formes desordenades de carboni

respecte els nanotubs. La millor de les mostres, espectre de color blau, té una relació d'àrees de 9.8. Si es compara aquest valor amb la mostra 4 tractada àcidament que té una relació d'àrees de 5.2, es confirma que el seu grau de puresa és superior; però si es compara la relació d'àrees del recuit (9.2) amb la del tractament tèrmic de la mostra 4 (21.4), s'observa com el recuit és menys efectiu. Veient que el fet de disminuir el temps del recuit fa millorar les mostres, en el següent experiment es va tornar a disminuir el temps de recuit.

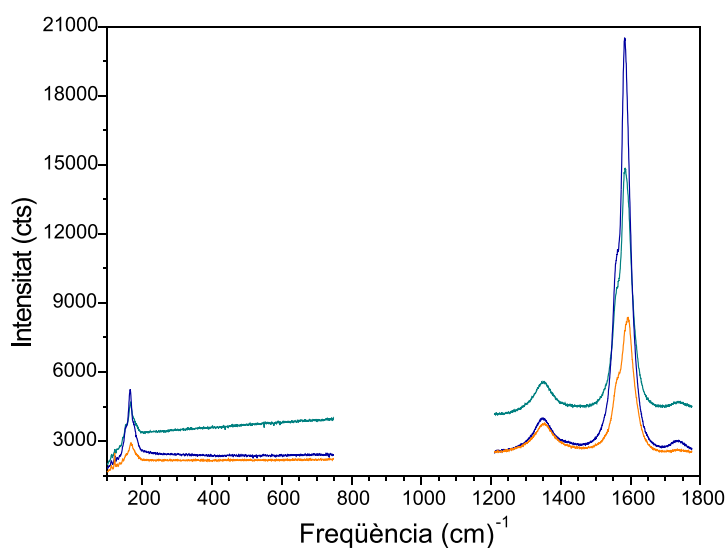


Figura 6.5. Espectres Raman del recuit realitzat a la mostra 4, 1 hora a 1000 °C en el buit. La relació d'àrees del millor espectre (blau) és de 9.8.

Un quart i últim experiment de 30 minuts de recuit en el buit amb la mostra 2 va tenir un rendiment del 50 % en pes. El Raman corresponent, Figura 6.6, tot i ser molt homogènia té una relació d'àrees de 3.11. Aquest valor és molt inferior a la corresponent mostra purificada àcidament (7.4) i a la tractada tèrmicament (8.8).

No es va disminuir més el temps de recuit perquè es va considerar que temps inferiors a 30 minuts no eren suficients per a permetre la reorganització del material. A més a més, les imatges de TEM d'aquesta mostra no indiquen en cap zona reorganització del material.

Així doncs, no es va aconseguir optimitzar aquest tipus de tractament, tot i

modificar el temps de recuit, variable que afecta de gran manera en el resultat final. Els punts clau del tractament són les hores de recuit, l'atmosfera on es du a terme i la temperatura. Si es comparen les mostres tractades tèrmicament i les mostres recuïtes, es conclou ràpidament que el tractament de recuit no aconsegueix millorar-les, contràriament amb les condicions en les que han estat realitzats els recuits es genera més impureses carbonoses. El fet de generar carboni amorf durant el recuit en el buit, és a dir, destruir nanotubs, podria venir explicat a causa de les oxidacions causades pel possible oxigen residual a l'atmosfera o al procés de desorció del possible oxigen de la mostra durant l'escalfament a 1000 °C (recordar que els ATG de les mostres tractades tèrmicament mostren entre un 1 - 2 % en pes d'aigua). Tot sembla indicar que el tractament tèrmic previ al recuit i el fet de realitzar durant dues hores el buit en el tub de quars abans de segellar-lo, no sembla haver sigut efectiu.

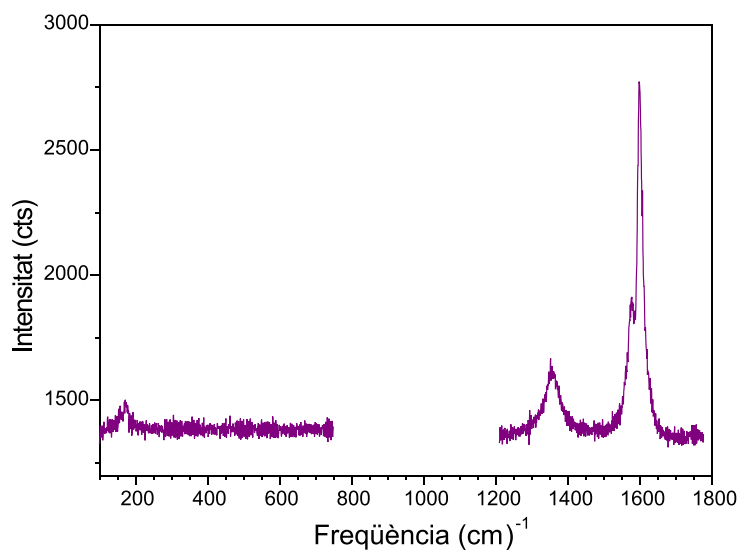


Figura 6.6. Espectre Raman del recuit realitzat a la mostra 2, 30 minuts a 1000 °C en el buit. La relació d'àrees és de 8.8. L'espectre ha estat registrat a 12 W/mm².

6.1.2 Imatges de TEM

D'acord amb la bibliografia el recuit aplicat en els seus nanotubs elimina completament les formes desordenades de carboni present, elimina els defectes estructurals i alinea els SWNTs. A mode d'exemple, a la Figura 6.7 es mostra una imatge de TEM obtinguda per Dillon *et al.* [32] on es pot observar l'elevat alineament dels SWNTs i la desaparició de la matriu amorfa d'una mostra recuita de SWNTs purificats.

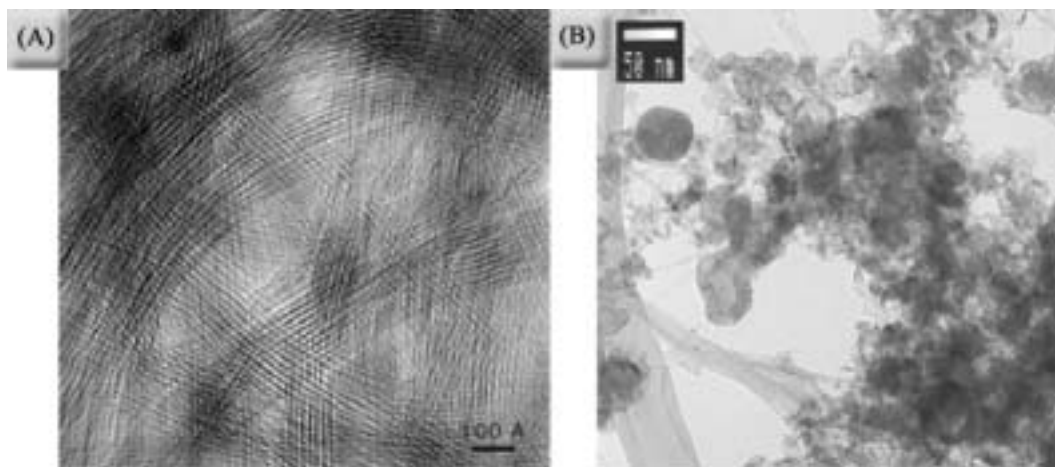


Figura 6.7. (A) Imatge de TEM del recuit realitzat per Dillon *et al.* on s'observa l'elevat alineament dels SWNTs i on la matriu amorfa ha desaparegut completament. (B) Imatge de TEM del recuit de 30 minuts a 1000 °C en el buit realitzat a la mostra 2.

La imatge (B) és la millor micrografia de TEM de les mostres aconseguides en el recuit, és a dir, la del tractament de 30 minuts. Pràcticament no s'observen nanotubs, en canvi, les formes desordenades de carboni i les nanopartícules carbonoses són abundants. Tot i disminuir dràsticament el temps de recuit no sembla que aquest tractament sigui efectiu en les condicions en les que es realitza experimentalment.

Capítol 7

Conclusions

1. La caracterització realitzada en els SWNTs AP-Grade de CarboLex, material impur de partida, permet determinar que el contingut d'òxids metàl·lics de níquel i itri a 900 °C és d'un 40.7 % en pes; la relació d'àrees integrades del mode tangencial dels nanotubs i de formes desordenades de carboni és de 11.6. Imatges de TEM permeten veure com els nanotubs coexisteixen de manera altament heterogènia amb formes desordenades de carboni i metalls. També es veu que els SWNTs s'agreguen entre ells per forces de Van der Waals formant feixos de nanotubs d'entre 30 i 40 nm de diàmetre com a màxim i que les nanopartícules metàl·liques no es troben aïllades, sinó encapsulades en capes de carboni. La distribució de diàmetres calculada tenint en compte les interaccions de Van der Waals és de 1.40 - 1.63 nm. De la caracterització s'observa com les mostres de nanotubs són altament heterogènies tant respecte la presència de nanotubs, com de formes no estructurades de carboni, com de metalls. Així, degut a que les tècniques d'anàlisi realitzades són puntuals, no s'obté una informació global del contingut de la mostra.

2. El tractament àcid té com a objectiu l'eliminació dels metalls níquel i itri a partir d'un reflux en àcid nítric de concentració 2.6 M. L'intent de reproduir purificacions ja descrites a la bibliografia va permetre determinar que les variables clau que influeixen en una purificació són el temps de reflux i la concentració en pes de nanotubs per volum d'àcid nítric de concentració 2.6 M. L'estudi estratègic

del tractament àcid va portar a concretar que les millors condicions experimentals són 24 hores de reflux amb una concentració $\text{mg}_{NT}/\text{mL}_{HNO_3} = 1.00$. La millor mostra que correspon a aquestes condicions té una puresa del 96.6 % en pes respecte els metalls i una relació d'àrees de 5.8 de proporció de nanotubs respecte formes desordenades de carboni. Les imatges de TEM confirmen el recobriment dels metalls per capes de carboni, cosa que fa que l'eliminació total dels metalls sigui molt difícil. Un tractament àcid més agressiu permetria eliminar un percentatge més elevat de metalls, però tenint en compte que això provocaria una major oxidació dels nanotubs.

3. El tractament tèrmic té com a objectiu l'eliminació del material carbonós que impurifica la mostra tractada àcidament, aplicant temperatura en una atmosfera oxidant, concretament oxigen. Les variables clau que poden afectar aquest tractament són la temperatura i el temps. La temperatura de treball, inferior a la T_d dels SWNTs, es va fixar en 300 °C i els temps d'oxidació en dues hores. Tot i que la tendència esperada és una disminució de formes desordenades de carboni progressiva a l'augmentar el temps, aquest no s'observa clarament. El tractament tèrmic resulta sempre efectiu en l'eliminació de formes desordenades de carboni, obtenint com a millor mostra una relació d'àrees de 21.4. En canvi, no totes les mostres han obtingut una relació d'àrees superior a la de la mostra impura, però si totes han augmentat el seu grau de puresa respecte a les corresponents tractades àcidament.

4. Les anàlisis d'ATG han permès determinar la temperatura de descomposició en aire dels SWNTs. La T_d dels nanotubs impurs és 427 °C, purificats pel tractament àcid és de 467 °C i purificats pel tractament tèrmic és de 451 °C. Aquí s'ha de tenir en compte dues coses: que la presència de metalls fa disminuir la T_d ja que actuen com a catalitzadors de l'oxidació en aire i que la presència d'impureses carbonoses també disminueix la T_d ja que són menys estables a l'oxidació que no pas els nanotubs. L'augment de temperatura per les mostres purificades amb el tractament àcid pot ser degut bàsicament a la disminució de metalls a la mostra. La disminució de la T_d un cop s'ha tractat la mostra tèrmicament s'entén també per la presència dels metalls. Tot i que s'eliminen formes desordenades de carboni, a la vegada la proporció de metalls respecte nanotubs augmenta molt, afavorint així l'oxidació

dels nanotubs. La distribució de diàmetres dels nanotubs és de 1.45 - 1.63 nm, no sent significativament diferent ni als nanotubs impurs ni als nanotubs purificats àcidament.

5. El recuit dels nanotubs té com a objectiu eliminar totalment les formes desordenades de carboni restant de les mostres tractades tèrmicament aplicant temperatures elevades en una atmosfera inert. El recuit, o grafitització, es dona en estat sòlid i elimina defectes estructurals dels nanotubs. Es van realitzar diferents intents de dur a terme el recuit en atmosfera d'argó sense èxit, ja que la mostra es trobava finalment oxidada. El recuit es va realitzar en el buit a 1000 °C amb diferents temps de reacció, tot i que es donen valors de temps i temperatura molt diversos a la bibliografia. No es va aconseguir realitzar un procés de recuit amb èxit, ja que en tots els casos la quantitat de formes desordenades de carboni presents a la mostra va resultar ser superior a la corresponent mostra no tractada. La millor mostra correspon a un temps de recuit de 30 minuts, amb una relació d'àrees de 3.11 i la seva corresponent sense recuit 8.8. El fet de generar carboni amorf en un sistema estanc pot ser degut a oxidacions provocades pel possible oxigen residual a l'atmosfera i, tot i les mesures adoptades per evitar-ho, de la humitat adsorbida en els nanotubs.

Part II

Funcionalització de SWNTs

Capítol 8

Funcionalització de nanotubs de carboni

En aquest capítol s'exposa breument la motivació, objectius i pla de treball d'aquesta segona part de la tesi sobre funcionalització de nanotubs.

8.1 Motivació de la funcionalització de nanotubs

Els nanotubs de carboni són extremadament resistents a ser dissolts en la majoria dels dissolvents. Com ja s'ha comentat a la introducció, els feixos de nanotubs estan entrelligats entre ells formant una xarxa densa i complexa. Les reaccions químiques són més senzilles en solució, i per aprofitar les prometedores propietats dels nanotubs i fer possibles moltes de les seves aplicacions esperades és necessari conèixer la química dels SWNTs.

8.1.1 Ús de molècules fluorades

La fluoració ha estat descrita com un mètode de funcionalització per Mickelson *et al.* [114, 115]. Els nanotubs es fluoren reversiblement en una corrent de F_2 a alta temperatura. Així, es funcionalitzen les parets dels nanotubs sense destruir l'estructura d'aquests i s'obtenen estequiometries d'un F per cada dos C, C_2F . Aquests nanotubs no són solubles en dissolvents fluorats, en canvi, són solubles en diferents alcohols

formant solucions estables per un parell de dies o al llarg d'una setmana.

Hirsch *et al.* [76] van realitzar addicions fotoinduïdes de radicals alquil perfluorats. No van observar diferències de solubilitat entre el material de partida i els nanotubs fluoroalquilats.

La presència de cadenes perfluoroalquílques comporten importants canvis de les propietats físiques i de la reactivitat química dels productes que les contenen. Els compostos polifluorats presenten una elevada estabilitat tèrmica i química, resistència a l'aigua (elevada hidrofobicitat) i a més a més, redueixen considerablement la tensió superficial tant en sistemes aquosos com en dissolvents orgànics. Les molècules polifluorades presenten una multitud d'aplicacions en diferents camps com per exemple polímers, fàrmacs, colorants, tensioactius, productes agrícoles etc... [116].

Així doncs, un dels objectius de la segona part d'aquesta tesi doctoral es va encaminar en funcionalitzar nanotubs amb molècules polifluorades i estudiar-ne la seva solubilitat tant en dissolvents fluorats com en altres dissolvents.

8.1.2 Ús de l'aminoantracè

Aquesta amina no fluorada té propietats de fluorescència. Nanotubs funcionalitzats amb molècules fluorescents podrien tenir aplicacions de nanosensors. D'altra banda és d'esperar que el sistema pi de l'aminoantracè es vegi electrònicament modificat depenent del tipus d'enllaç que aquesta molècula formi amb els nanotubs. La interacció ha de ser diferent si l'aminoantracè està covalentment enllaçat o senzillament interaccionant amb els nanotubs de carboni, previsiblement aquesta pot ser seguida per la variació en els espectres d'emissió i d'absorció de la molècula.

8.2 Pla de treball

Els primers passos realitzats en funcionalització química de nanotubs van ser donats per Hamon *et al.* i Chen *et al.* Descriuen l'addició de llargues cadenes hidrocarbonades als extrems dels nanotubs [56, 57], ja que pensaven que aquesta cadena hidrocarbonada afavoriria i permetria la solubilització dels SWNTs en dissolvents orgànics. La primera molècula assajada va ser l'octadecilamina, formada per un grup amino i 18 carbonis.

Basant-se en els grups àcid carboxílic que tenen els nanotubs impurs es pot pensar en una simple reacció química àcid-base (substitució nucleofílica) de formació d'un enllaç amida a partir de l'àcid i l'amina. Les amides es poden preparar de formes molt diverses a partir de clorurs d'àcid, èsters i àcids carboxílics. Amb amines molt bàsiques la reacció amb l'àcid carboxílic és directa. En cas de no ser-ho, una de les alternatives més utilitzades és formar en primer lloc el clorur d'àcid, que és altament reactiu. La reacció entre el clorur d'àcid i l'amina que dóna lloc a l'amida, reacció indicada a la Figura 8.1, generalment té lloc a temperatura ambient i amb elevats rendiments. La formació del clorur d'àcid es pot realitzar amb el clorur de tionil.

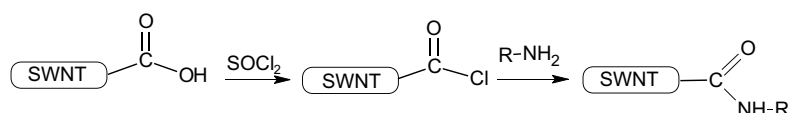


Figura 8.1. Funcionalització d'un SWNT amb un enllaç amida a partir de la reacció del clorur d'àcid amb una amina primària.

Al punt 1.7 de la introducció s'ha comentat que fins a l'actualitat, la reactivitat química dels nanotubs amb les amines ha estat un dels camps més estudiats en la funcionalització de nanotubs. La funcionalització de SWNTs amb l'octadecilamina ha estat àmpliament investigada i té resultats molt diversos. Per exemple, s'ha descrit la formació de l'enllaç covalent amida entre els SWNTs i l'octadecilamina tenint com a intermedi de reacció el clorur d'àcid. En canvi, es poden trobar articles on es parla de la formació d'enllaços iònics i de fisiadsorció entre l'octadecilamina i els nanotubs treballant en condicions experimentals sinó iguals molt semblants. Si es busca bibliografia de funcionalització de nanotubs amb diferents tipus d'amines es poden trobar descrites vies de síntesi iguals que permeten obtenir diferents tipus de funcionalització, és a dir, funcionalització covalent, iònica o fisiadsorció. Amb això es posa de manifest que la funcionalització encara es troba en la seva infància.

Amb aquests antecedents es va pensar en assajar diferents vies de funcionalització de nanotubs de carboni que es troben esquematitzades a la Figura 8.2, i es van caracteritzar metòdicament els materials preparats per estudiar-ne la seva reactivitat química.

Primer es va realitzar la purificació dels nanotubs de partida, mostra que serà anomenada **soot**, mitjançant un tractament tèrmic. No es pretenia optimitzar la puresa del **soot**, sinó simplement disminuir les impureses de formes desordenades de carboni que podien tenir un paper actiu en la funcionalització dels nanotubs i augmentar el nombre de grups funcionals oxidats a la superfície. Com que els metalls no interfereixen en les funcionalitzacions, inicialment no es va pensar en fer cap tractament per tal d'eliminar-los. Així doncs, es va fer un tractament en aire a 300 °C durant una hora, obtenint la mostra anomenada **nt3**.

Un dels primers objectius de funcionalització va ser l'intent de formació de l'enllaç covalent amb l'octadecilamina a partir de la ruta descrita per Hamon *et al.* en les mateixes condicions experimentals. Posteriorment es va provar de variar-ne aquestes condicions i assajar-ho amb altres molècules polifluorades. Aquesta funcionalització correspon a la **via 1** de la Figura 8.2, on primer es forma el clorur d'àcid, **nt3coCl**, i després es fa la reacció amb l'amina.

Alhora, es va intentar la funcionalització directa de **nt3** amb una molècula polifluorada, **via 2**. Degut a que la reacció no va funcionar, es va veure que era necessari algun tipus d'activació dels nanotubs. Així, no es van assajar més reaccions amb aquesta via.

Es va pensar realitzar una posterior purificació àcida de **nt3** amb dos objectius. El primer és que tot i que els metalls no interfereixen a la reacció de funcionalització, a l'hora de solubilitzar les mostres sí que poden tenir un paper important. No s'ha d'oblidar que quan es parla de solubilitat de nanotubs es parla de suspensions estables en el temps. Els metalls representen un percentatge molt important en pes de les mostres, i per tant, poden ajudar a fer les mostres menys solubles, és a dir, ajudar a que el material sedimenti amb menys temps. L'altre objectiu era veure si la purificació àcida podia substituir el tractament amb clorur d'àcid. Així es van fer purificacions amb àcid nítric 3 M entre 3 i 6 h, obtenint els nanotubs **nt3p**. Com en el cas del tractament tèrmic, només es pretenia eliminar una fracció significativa de metalls per veure'n el seu efecte en el material funcionalitzat. Així les dues últimes vies assajades van ser la **via 3** que incorpora a la ruta de la via 1 el tractament àcid a priori, i la **via 4** on els nanotubs **nt3p** es provaran de funcionalitzar amb les

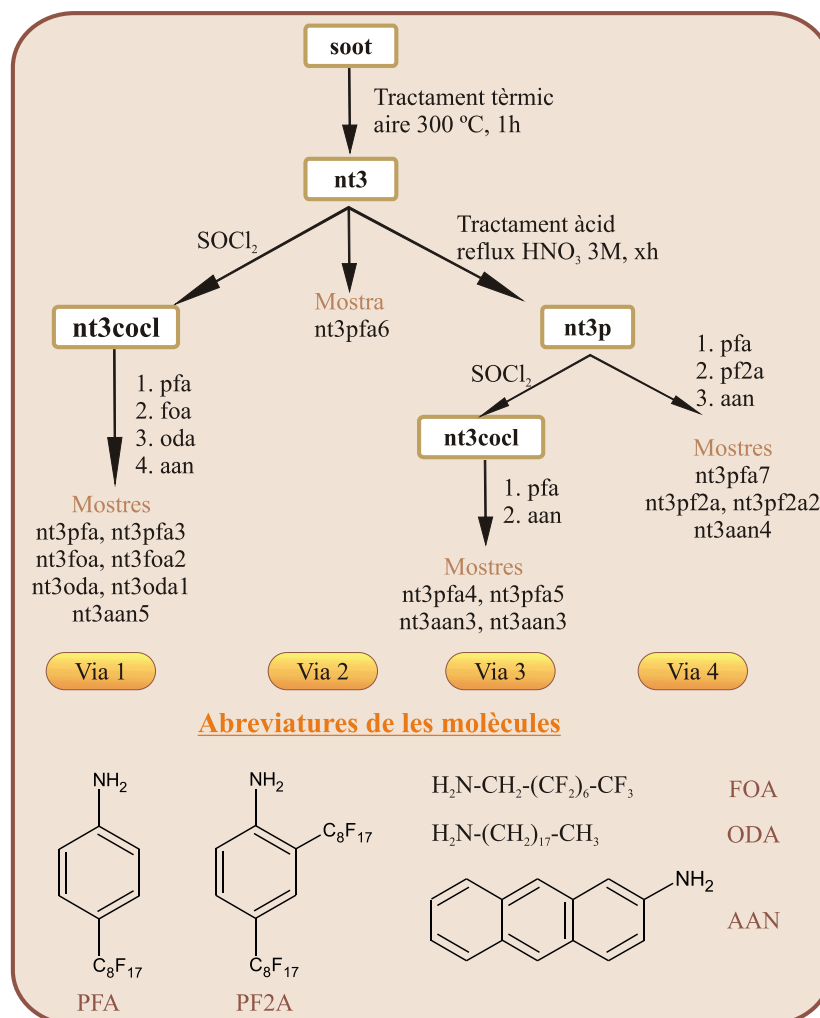


Figura 8.2. Esquema de les vies de funcionalització provades per a funcionalitzar SWNTs i les abreviatures emprades per a les molècules enllaçades als nanotubs.

amines polifluorades sense passar pel tractament amb el clorur de tionil.

Per últim de tot es van repetir les vies 1, 3 i 4 amb una mateixa molècula per poder comparar les diferents vies entre elles. Aquesta molècula és diferent a totes les altres molècules assajades fins al moment, no és fluorada, ni té una llarga cadena hidrocarbonada. La molècula triada va ser el 2-aminoantracè, que degut a la seva fluorescència va resultar més fàcil d'identificar posteriorment.