

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ÓPTICA
DE NANOTUBOS DE CARBÓN
FUNCIONALIZADOS CON Ni y Ag

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Que presenta

LUCILA CRUZ CASTRO

Director

DR. MARIO A. ROMERO ROMO (UAM-A)

Codirector

DR. VICENTE GARIBAY FEBLES (IMP)

Dedicatorias

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

A mi hermana Diana Laura, por estar conmigo y apoyarme siempre, te quiero mucho.

A mi novio Eder Rivera Barrios por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundido siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A todos los profesores que formaron parte de esta tesis y que me apoyaron para escribirla y concluir esta etapa.

Agradecimientos

Doy gracias a Dios por permitirme tener una buena experiencia dentro de la Universidad Autónoma Metropolitana, gracias por haberme permitido formarme como profesionista.

Agradezco de manera especial a mis profesores que me apoyaron incondicionalmente, Dr. Mario A. Romero Romo por su gran apoyo y motivación para la culminación de mis estudios profesionales y para la elaboración de esta tesis; al Dr. Vicente Garibay Febles por el apoyo mostrado durante este tiempo, a la Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha, Dra. Lucía Díaz Barriga por su apoyo a este trabajo; al Dr. Ricardo López Medina por el tiempo y apoyo brindados y por impulsar el desarrollo de mi formación profesional, a la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán por haber aceptado ser parte del jurado para la conclusión de esta investigación, a mi coordinador de maestría el Dr. Alberto Rubio Ponce por su apoyo certero y confiable.

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por brindarme lo necesario para la realización de este proyecto.

Finalmente expresar mis agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado para la realización de los estudios de posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales.

Índice

<u>DEDICATORIAS</u>	<u>2</u>
<u>AGRADECIMIENTOS.....</u>	<u>3</u>
<u>ÍNDICE.....</u>	<u>4</u>
<u>ÍNDICE DE FIGURAS</u>	<u>6</u>
<u>ÍNDICE DE TABLAS</u>	<u>9</u>
<u>RESUMEN</u>	<u>10</u>
<u>ABSTRACT.....</u>	<u>11</u>
<u>INTRODUCCIÓN.....</u>	<u>12</u>
<u>JUSTIFICACIÓN.....</u>	<u>12</u>
<u>OBJETIVOS.....</u>	<u>13</u>
<u>HIPÓTESIS.....</u>	<u>13</u>
<u>CAPÍTULO I GENERALIDADES.....</u>	<u>14</u>
1.1 ANTECEDENTES	14
1.2 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)	15
1.3 PROPIEDADES DE NTC	17
1.4 SÍNTESIS DE LOS NTC	19
1.6 <i>NANOPARTÍCULAS METÁLICAS</i>	23
1.7 MÉTODO IMPREGNACIÓN QUÍMICA O REDUCCIÓN QUÍMICA	28
1.8 AGENTES REDUCTORES	28
1.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
1.9.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	30
1.9.2 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	31

1.9.2.1 DETERMINACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA	33
1.9.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN (ER)	35
1.9.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	39
1.9.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	40
1.9.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	41
CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
2.2 <i>FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NTCMP POR IMPREGNACIÓN QUÍMICA.</i>	44
2.3 <i>CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES</i>	47
CAPITULO III RESULTADOS	48
3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	48
3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	62
3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	70
3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	76
3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (MET)	86
CONCLUSIONES	101
REFERENCIAS	102
ANEXOS	107

Índice de figuras

Figura 1 Alotrópos del carbono A)Diamante, B) Grafito (grafeno es una capa del grafito), C) Lonsdaleíta, D) C_{60} , E)Fulereo C_{540} , F)Fulereo C_{70} , G)Carbón amorfo y H) Nanotubos de carbono monopared (1).	14
Figura 2 Enrollamiento de un NTC (3).	16
Figura 3 NTC obtenidos por lijima, A) Tubo con 5 hojas de grafito con diámetro de 6.7 nm, B) Tubo con 2 hojas de grafito con diámetro de 5.5 nm, C) Tubo con 7 hojas de grafito con diámetro de 6.5 nm (6).....	16
Figura 4 Tipos de quiralidad de NTC (8).	17
Figura 5 Representación esquemática del equipo utilizado para la síntesis de arco eléctrico (4).....	19
Figura 6 Representación esquemática del equipo utilizado para realizar la síntesis de nanotubos de carbono mediante vaporización laser (4).....	20
Figura 7 Representación esquemática de montaje experimental comúnmente utilizado para la síntesis de NTC mediante la técnica de deposición química de vapores (13).....	22
Figura 8 Oxidación química de los NTC (19).	23
Figura 9 Síntesis de NPs de Ni-Ag (26).....	24
Figura 10 Ni incorporado a NTCMP por medio de electrodeposición (28).	26
Figura 11 Incorporación de NPs en NTC (31).....	27
Figura 12 Preparación de NTCSP con Ni-Ag, a) iones Ni/Ag adsorbidos, b) iones Ni/Ag adsorbidos, rodeando en gran cantidad a un NTCSP, c) los NTCSP intercalan capas de NPs de Ni-Ag, d) Descripción de cada símbolo (32).	27
Figura 13 Reducción química de Ag sobre NTCMP (35).....	28
Figura 14 Reducción de Ag en NTCMP (18).	29
Figura 15 Spectrum Two, Perkin Elmer.	31
Figura 16 Niveles electrónicos de energía en una molécula y posibles transiciones entre ellos (41).	32
Figura 17 Espectrofotómetro Cary 100.....	35
Figura 18 Esquema de las dispersiones generadas en Raman (7).....	36
Figura 19 Espectroscopio Raman RENISHAW inVia.	39

Figura 20 MEB JEOL JSM-6701F.	41
Figura 21 Microscopio TITAN 80-300.....	42
Figura 22 Montaje experimental para realizar el tratamiento ácido de NTC.	43
Figura 23 Montaje experimental para el filtrado de NTCMP y NTCMP oxidados.	44
Figura 24 Montaje experimental utilizado para la funcionalización de los NTC.	44
Figura 25 Suspensión de NTCMP con los metales en agitación magnética.	45
Figura 26 Síntesis de NPs en los NTCMP funcionalizados.	45
Figura 27 Suspensión de NTCMP funcionalizados en agitación magnética.	46
Figura 28 Polvo obtenido de NTCMP con metales.	46
Figura 29 FTIR de NTCMP y sus diferentes tratamientos.	48
Figura 30 Espectros de A y sus diferentes síntesis.	54
Figura 31 Espectro de transmitancia de NTCMP y sus diferentes síntesis.	55
Figura 32 Transformada de Kubelka Munk por reflectancia difusa $F(R)$ directa e indirecta a) NTCMP, b) NTCMP-OX, c) NTCMP-OX@Ni, d) NTCMP-OX@Ag, e) NTCMP-OX@NiAg 9:1 f) NTCMP-OX@NiAg 1:1, g) NTCMP-OX@NiAg 3:1, h) NTCMP-OX@NiAg 1:3.	59
Figura 33 Espectro Raman de NTCMP y sus diferentes síntesis.	63
Figura 34 Bandas Raman característicos de NTCMP.	64
Figura 35 Ajustes GRAMS a) NTCMP, b) NTCMP-OX, c) NTCMP-OX@Ni, d) NTCMP-OX@Ag, e) NTCMP-OX@NiAg 9:1, f) NTCMP-OX@NiAg 1:1, g) NTCMP-OX@NiAg 3:1, h) NTCMP-OX@NiAg 1:3.	67
Figura 36 I_D/I_G de NTCMP.	69
Figura 37 Difractograma de NTCMP y NTCMP-OX.	70
Figura 38 Difractogramas de NTCMP funcionalizados monometálicos.	71
Figura 39 Difractogramas de NTCMP con síntesis bimetálicos.	72
Figura 40 Difractogramas de NTCMP.	75
Figura 41 EDS de NTCMP.	77
Figura 42 Mapeo elemental en NTCMP.	77
Figura 43 MEB DE NTCMP.	78
Figura 44 EDS para NTCMP-OX.	78
Figura 45 MEB de NTCMP-OX.	79

Figura 46 EDS para NTCMP-OX@Ni.....	79
Figura 47 MEB de NTCMP@Ni.....	80
Figura 48 EDS para NTCMP-OX@Ag.....	80
Figura 49 Mapeo de NTCMP-OX@Ag.....	81
Figura 50 MEB de NTCMP-OX@Ag.....	81
Figura 51 EDS para NTCMP-OX@NiAg 9:1.....	82
Figura 52 MEB de NTCMP@NiAg 9:1.....	82
Figura 53 EDS para NTCMP-OX@NiAg 1:1.....	83
Figura 54 MEB de NTCMP@NiAg 1:1.....	83
Figura 55 EDS para NTCMP-OX@NiAg 3:1.....	84
Figura 56 MEB de NTCMP@NiAg 3:1.....	84
Figura 57 EDS para NTCMP-OX@NiAg 1:3.....	85
Figura 58 MEB de NTCMP@NiAg 1:3.....	85
Figura 59 MET de NTCMP.....	86
Figura 60 MET de NTCMP-OX.....	87
Figura 61 Patrón de difracción de NTCMP-OX@Ni.....	88
Figura 62 MET de NTCMP@Ni.....	90
Figura 63 Patrón de difracción de NTCMP-OX@Ag.....	91
Figura 64 MET de NTCMP-OX@Ag.....	92
Figura 65 Patrón de difracción de NTCMP-OX@NiAg 9:1.....	93
Figura 66 Imagen del modelo de nanopartículas decahedral. El espacio oscuro es uno de los cinco cristalitos en la partícula.....	93
Figura 67 MET de NTCMP-OX@NiAg 9:1.....	94
Figura 68 Patrón de difracción de NTCMP-OX@NiAg 1:1.....	95
Figura 69 MET de NTCMP@NiAg 1:1.....	96
Figura 70 Patrón de difracción de NTCMP-OX@NiAg 3:1.....	97
Figura 71 MET de NTCMP@NiAg 3:1.....	98
Figura 72 Patrón de difracción de NTCMP-OX@NiAg 1:3.....	99
Figura 73 MET de NTCMP@NiAg 1:3.....	100

Índice de tablas

Tabla 1 Muestras a caracterizar y evaluar.	47
Tabla 2 Grupos funcionales obtenidos de FTIR.	51
Tabla 3 Valores de A de NTCMP y sus diferentes síntesis.	55
Tabla 4 Valores de transmitancia de NTCMP y sus diferentes síntesis.	56
Tabla 5 Valores de la brecha de energía obtenidos de la función Kubelka Munk	59
Tabla 6 Correlación de datos de Kubelka Munk.	60
Tabla 7 Valores de la brecha de energía directo obtenidos de la función Kubelka Munk en orden ascendente.	61
Tabla 8 Valores del ancho de banda indirecto obtenidos de la función Kubelka Munk en orden ascendente.	61
Tabla 9 Desplazamientos Raman de NTCMP.	65
Tabla 10 Bandas G', D' y D+D' de NTCMP.	66
Tabla 11 Valores de I_D/I_G obtenidos del programa GRAMS.	68
Tabla 12 Valores de I_D/I_G ordenados obtenidos del programa GRAMS.	68
Tabla 13 Resultados de DRX.	73
Tabla 14 FWHM, DI (nm) y tamaño de cristal (Å).	76
Tabla 15 Composición elemental de NTCMP.	77
Tabla 16 Composición elemental de NTCMP-OX.	78
Tabla 17 Composición elemental de NTCMP-OX@Ni.	79
Tabla 18 Composición elemental de NTCMP-OX@Ag.	81
Tabla 19 Composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 9:1.	82
Tabla 20 Composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 1:1.	83
Tabla 21 Composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 3:1.	84
Tabla 22 Composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 1:3.	85

Resumen

En la presente investigación, se estudiaron las propiedades de los nanotubos de carbono multipared (NTCMP) funcionalizados con nanopartículas (NPs) mono y bimetálicas de níquel y plata en diferentes concentraciones relativas (Ni: Ag, 1:1, 9:1, 1:3, 3:1). La oxidación de los NTCMP fue mediante un tratamiento ácido con ácido nítrico (HNO_3) con una pureza del 70 %. Este trabajo se centró en la funcionalización a partir de impregnación química y de la reducción de las sales metálicas; este método fue preferido debido a que las NPs logran un reacomodo uniforme sobre los NTCMP. En años recientes, se ha comprobado que la adición de NPs metálicas a NTCMP presentan características superiores comparado con el uso aislado por una parte de NTCMP o NPs, distintos grupos alrededor del mundo han encontrado nuevas y mejores propiedades electrónicas, magnéticas, mecánicas y ópticas. La caracterización estructural y óptica de las muestras se realizó mediante las siguientes técnicas: Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman (Raman), Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis) e infrarrojo (IR). De acuerdo con lo anterior, la presente investigación tiene como propósito contribuir al conocimiento de las características superficiales de los diferentes materiales que se sintetizan y se aplican en el análisis de las propiedades para definir distintas aplicaciones a futuro.

Abstract

In this research, the properties of multiwall carbon nanotubes (NTCMP) functionalized with mono and bimetallic, nickel and silver nanoparticles (NPs) in different relative metal concentrations (Ni:Ag, 1:1, 9:1, 1:3, 3:1). NTCMP oxidation is carried out by an acid treatment with 70% purity nitrate acid (HNO_3). This work focused the functionalization through chemical impregnation following the reduction of the metal salts, this method is favored because the NPs achieve a relative uniform distribution over the NTCMP. In recent years, it has been found that the addition of metal NPs imparts superior characteristics to the NTCMP compared to the isolated use of NTCMP or NPs, various groups around the world have found new and improved electronic, magnetic, mechanical and optical properties. The structural and optical characterization of samples was performed by means of the following techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy High Resolution (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman) spectroscopy UV - Visible (UV-Vis) and infrared (IR). According to the above, this research aims to contribute to the knowledge of the surface characteristics of the different materials synthesized to analyze a reduced set of physical properties to contribute basic knowledge and enable the definition of different applications in a future follow up to this project.

Introducción

La nanotecnología hoy en día es ampliamente estudiada para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nano escala, que permiten trabajar y manipular las estructuras atómicas y moleculares. En síntesis, lo anterior ofrece la posibilidad de fabricar materiales, dispositivos y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. Para comprender el potencial de esta tecnología, es clave tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian al aproximarse a la escala nanométrica. Para ello se abordará en un solo material como los nanotubos de carbono NTC, (CNT, Carbon Nanotubes). El presente trabajo tiene como objetivo funcionalizar y caracterizar NTCMP con NPs metálicas tales Ni-Ag con el fin de identificar propiedades ópticas y conocer a fondo la estructura atómica. Los resultados están divididos por técnica de caracterización. La realización de esta investigación fue en diferentes instituciones como en diversos laboratorios tales como: Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en el Laboratorio de Microscopia, en Instituto Politécnico Nacional en el Laboratorio de Nanotecnología y Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-Azc) en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), del Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales.

Justificación

Existe una amplia gama de aplicaciones de los NTCMP, lo cual subraya la importancia que estos materiales han ganado: para ello se ha hecho preciso establecer sus características estructurales y propiedades ópticas. A partir de la funcionalización de los NTCMP con NPs metálicas de Ni y Ag, simples y combinados (en distintas proporciones), realizar la caracterización espectroscópica y con microscopia electrónica se pretende conocer algunas propiedades estructurales, para correlacionar las características físicas de NTCMP funcionalizados a fin de establecer las bases de posibles aplicaciones de estos materiales.

Objetivos

Objetivo general

- Caracterizar NTCMP funcionalizados con NPs de Ni, Ag y Ni-Ag para el estudio de propiedades estructurales y ópticas.

Objetivos específicos

- Funcionalizar NTCMP con las NPs metálicas Ag, Ni y Ni-Ag por reducción química.
- Caracterizar los NTCMP antes y después de la funcionalización con Ni, Ag y Ni-Ag por medio de MEB, MET, Raman, DRX, UV-Vis e IR.
- Analizar las propiedades estructurales y ópticas de los NTCMP.

Hipótesis

Es factible funcionalizar NTCMP con NPs de Ni, Ag y la aleación Ni-Ag por reducción química, controlando el tamaño de las NPs y relacionándola con las propiedades estructurales y ópticas de los materiales finales.

Capítulo I Generalidades

1.1 Antecedentes

El carbono es uno de los elementos más interesantes de la tabla periódica, el que, dependiendo de las condiciones de formación en la naturaleza, puede encontrarse en distintas formas alotrópicas como diamante, grafito y diversas formas minerales carbonáceas. Como formas sintéticas se ha encontrado: fulerenos, grafeno, y recientemente nanotubos de carbono, este último como estudio de investigación. Estas diferentes formas alotrópicas hacen que las propiedades del carbono difieran una de otra, es decir principalmente como función del arreglo atómico. La Figura 1 presenta las distintas formas alotrópicas que puede adoptar el carbono (1).

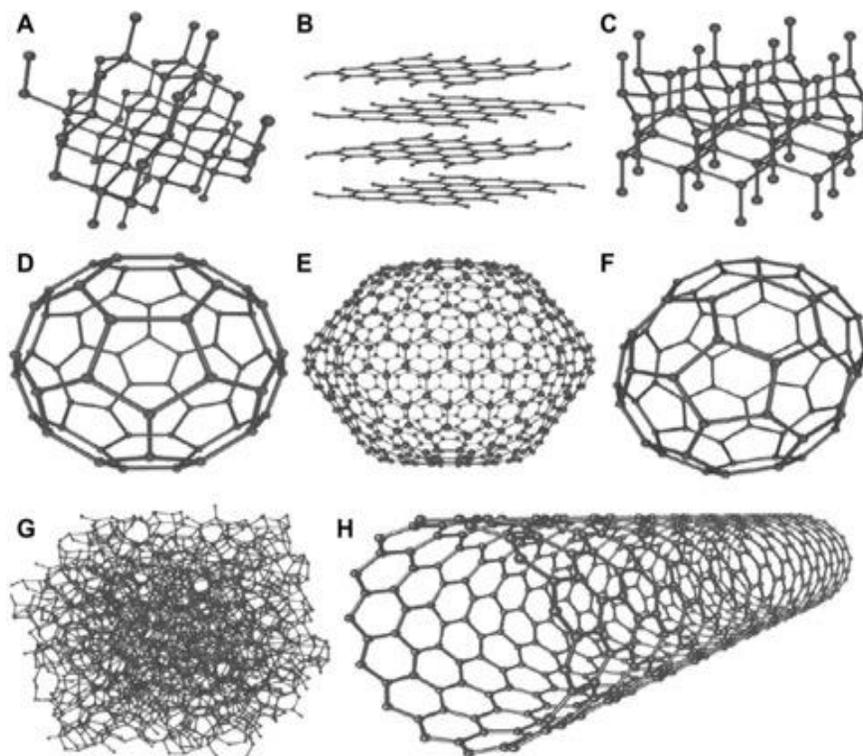


Figura 1 Alotrópos del carbono A)Diamante, B) Grafito (grafeno es una capa del grafito), C) Lonsdaleíta, D)C₆₀, E)Fulereno C₅₄₀, F)Fulereno C₇₀, G)Carbón amorfo y H) Nanotubos de carbono monopared (1).

El diamante y el grafito eran conocidos hace mucho tiempo como las formas elementales de carbono en estado sólido. En estos casos, la organización de los átomos tiene lugar con hibridación tetraédrica sp^3 (diamante) o trigonal sp^2 (grafito). En 1968, se observó la existencia natural de otra forma alotrópica de carbono, el carbino, en la que el átomo de

carbono presenta geometría de enlace lineal sp . Los carbinos son una rareza en el mundo natural y su aparición en experimentos de laboratorio únicamente se ha podido demostrar en contadas ocasiones. Así pues, el diamante, el grafito y los carbinos son, además de formas alotrópicas de carbono, sólidos en los que el átomo de carbono adopta hibridaciones sp^3 , sp^2 y sp puras. Existen también muchos sólidos en los que el carbono presenta hibridaciones intermedias, aunque sólo en el caso de los fulerenos se trata de formas elementales de carbono. En los fulerenos, la hibridación está entre sp^2 y sp^3 , aunque más próxima a sp^2 , cuanto mayor es el número de átomos de la molécula. Así, el fullereno más pequeño posible, el C_{20} , es prácticamente sp^3 , mientras que el más común de la familia, el C_{60} , presenta hibridación sp^2 (2).

El descubrimiento de los fulerenos en 1985 fue un gran avance en la física y química de los últimos años del siglo XX. Su descubrimiento les valió a Harold W. Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl merecer el Premio Nobel de Química de 1996. La existencia de moléculas como los fulerenos hizo necesaria la revisión y adaptación de los conceptos básicos de la química del carbono porque sus características de simetría y enlace eran desconocidas hasta entonces. En particular, la posibilidad de formar estructuras huecas cerradas constituidas sólo por átomos de carbono, para lo cual es necesario que el enlace se deforme hasta permitir la existencia de anillos pentagonales, hubiera resultado inimaginable (3).

1.2 Nanotubos de carbono (NTC)

Aunque las propiedades del diamante y grafito se han investigado ampliamente, son las otras formas alotrópicas (fulerenos, grafeno y nanotubos de carbono) las que tienen actualmente un mayor interés (4).

Los nanotubos de carbono (NTC) son materiales que están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de manera que su estructura es como una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma: se visualizan en NTC de pared simple (NTCPS) y NTC multipared (NTCMP), estos últimos conformados por varios NTC de simple pared concéntricos con diferentes diámetros. Los NTC varían su estructura y diámetro dependiendo del tipo, NTC pared simple 1-3 nm y multipared 5 a 200 nm (5). En Figura 2 se muestra una hoja de grafeno enrollada formando un NTC.

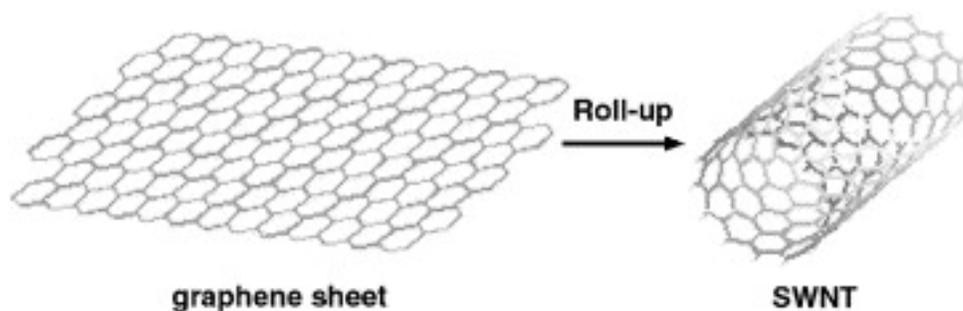


Figura 2 Enrollamiento de un NTC (3).

Los NTC fueron descubiertos en 1991 por el ingeniero japonés Iijima, la primera investigación se dio accidentalmente en los NTCMP mediante la síntesis por descarga de arco (6). Se observó la morfología de un NTCMP mediante un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (MET) y difracción de electrones. Dos años más tarde, en 1993 el grupo de Iijima obtuvo (NTCPS) (4).

En la Figura 3, Iijima muestra como los nanotubos están constituidos de hojas de grafeno enrolladas sobre sí mismas, visto a través de la técnica de MET, de ahí la motivación para estudiar los NTCMP continuamente. A partir de ahí Iijima y colaboradores se dieron a la tarea de investigar más y fue en 1993 que descubrieron los NTCSP.

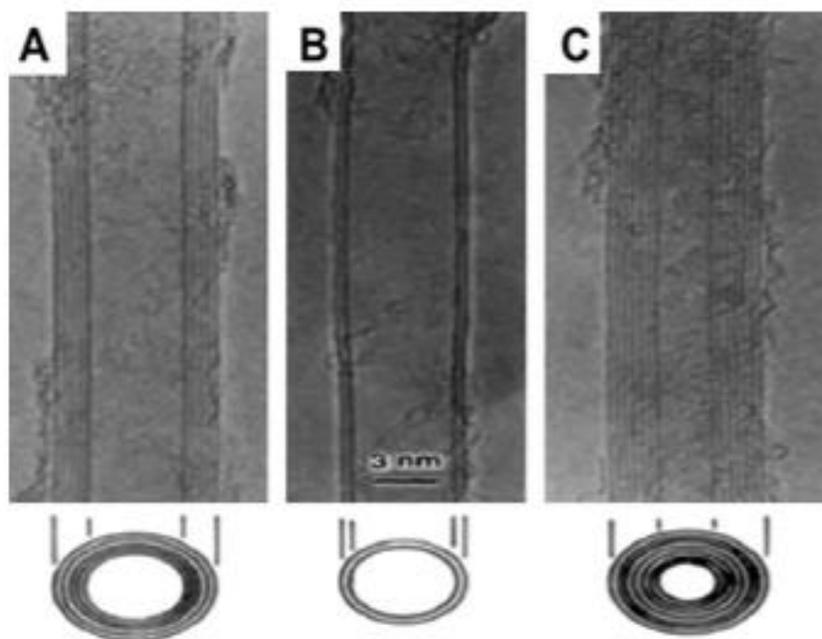


Figura 3 NTC obtenidos por Iijima, A) Tubo con 5 hojas de grafito con diámetro de 6.7 nm, B) Tubo con 2 hojas de grafito con diámetro de 5.5 nm, C) Tubo con 7 hojas de grafito con diámetro de 6.5 nm (6).

1.3 Propiedades de NTC

Actualmente, el estudio de materiales con aplicaciones ópticas se enfoca en comprender su comportamiento a nivel atómico; es sabido que la composición química y la estructura cristalina están íntimamente relacionadas con el comportamiento y desempeño del material (5). A escala nanométrica, lo anteriormente mencionado cobra mayor relevancia sobre todo si las propiedades son además sensibles al tamaño. Por lo tanto, el control estructural y las propiedades funcionales de materiales sintetizados, constituyen el fundamento para un desarrollo y aplicación tecnológica. (7)

Los NTC presentan diferentes propiedades como: alta área superficial específica, estabilidad química, conductividad térmica (más alta que el diamante), resistencia a la tracción, entre otras. Por otro lado, debido a sus propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas han recibido atención para una amplia gama de aplicaciones entre las cuales destacan los sensores, baterías de ion litio, almacenamiento de hidrógeno, emisores de campo, nano circuitos, dispositivos optoelectrónicos, etc.

Las propiedades físicas de los NTC son función de su quiralidad. La quiralidad es el modo en que se enrolla el plano basal del grafito para formar un nanotubo. La quiralidad de un NTC está definida por los vectores Hamada (n, m) cuya dirección representa el ángulo de enrollamiento del nanotubo como se representa en Figura 4. Por lo tanto, para obtener NTC con propiedades electrónicas reproducibles es necesario controlar la síntesis: una de las estrategias para esto, es la utilización de tensoactivos para controlar el tamaño, diámetro y tipos de NTC (semiconductores o metálicos) (8).

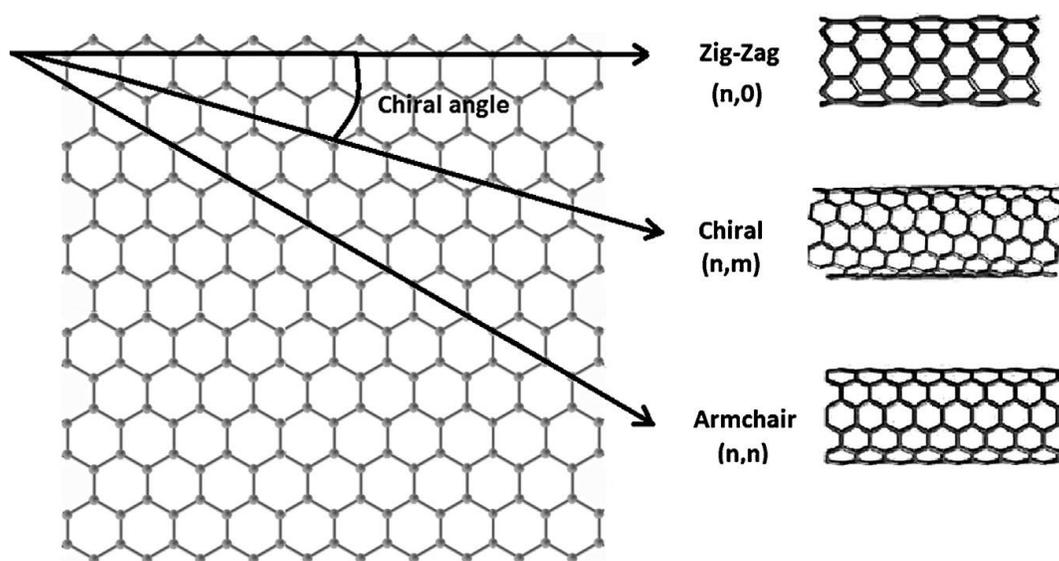


Figura 4 Tipos de quiralidad de NTC (8).

Además, a partir del modo de enrollamiento del nanotubo es posible determinar diferentes formas de nanotubos, las cuales son: zigzag, chiral y sillón (armchair). Destacando estos últimos como nanotubos metálicos y los demás como semiconductores esto debido al vector quiral definido por la ecuación (1):

$$Ch = na_1 + ma_2, \text{ Ecuación 1}$$

El vector quiral conecta dos puntos cristalográficos equivalentes en la red bidimensional del grafito especificado en la Figura 4. En la ecuación 1, a_1 y a_2 denotan los vectores unidad de la red hexagonal del grafito, n y m son números enteros. El ángulo quiral (θ) se define entre el vector quiral y la dirección en la que se enrolla la lámina de grafeno, para el caso del nanotubo zigzag ($\theta = 0^\circ$), para el nanotubo sillón ($\theta = 30^\circ$) y para cualquier otro ángulo distinto de cero y treinta grados se obtiene un nanotubo quiral.

Así, si la lámina de grafeno se enrolla siguiendo la dirección en la cual $\theta = 30^\circ$, el nanotubo que se obtiene es sillón, y para cualquier $\theta = 0^\circ$ o 30° el nanotubo es quiral.

En la notación (n, m) para **Ch**, los vectores $(n, 0)$ o $(0, m)$ denotan nanotubos zigzag, los vectores (n, n) a los nanotubos sillón y todos los demás (n, m) corresponden a nanotubos quirales.

En términos de n y m , el diámetro del nanotubo (d) viene dado por la ecuación (2):

$$d = 3a_{c-c}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}/\pi \text{ Ecuación 2}$$

Y el ángulo quiral viene dado por la ecuación (3):

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{3n}{2m+n}\right) \text{ Ecuación 3}$$

El diámetro y ángulo quiral definen las características conductoras de los nanotubos de carbono.

El nanotubo adquiere carácter metálico cuando la suma de $2n + m$ es múltiplo de 3, es decir: $2n + m = 3q$, donde q es un número entero. De acuerdo con la expresión anterior, $1/3$ de todos los nanotubos de carbono posibles son metálicos y $2/3$ son semiconductores. Este hecho ha sido comprobado experimentalmente mediante medidas de conductividad hechas con microscopio de fuerza atómica (MFA) sobre nanotubos individuales. Además, se puede deducir que todos los nanotubos sillón son metálicos.

Una clasificación más meticulosa de los nanotubos es con respecto a sus propiedades eléctricas, distinguiendo tres grupos: metálicos, semiconductores y semiconductores de banda estrecha. En este último grupo estarían incluidos aquellos nanotubos que no son de tipo sillón y que cumplen la relación $2n + m = 3q$. (9)

1.4 Síntesis de los NTC

Existe una variedad de métodos para la síntesis de NTC, entre los principales están: descarga de arco, ablación de láser y la más utilizada CVD entre otras (2),(10); procesos que se describen a continuación:

1.4.1 Método de descarga de arco

Este método de arco eléctrico se ha utilizado desde el descubrimiento de las nanoestructuras de carbono (nanotubos monopared y multipared, fulerenos). Este método se basa en generar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito separados por aproximadamente 1 mm, bajo una atmósfera inerte por lo regular de argón o de helio a una presión de 500 torr. En este proceso, el ánodo se consume y el material es depositado en el cátodo en la producción de nanotubos multipared. Una vez culminado el proceso se saca el cátodo y de ahí se extrae el material ver Figura 5. En el caso de síntesis de nanotubos de pared sencilla se modifica ligeramente el experimento. En el ánodo se pone un catalizador, comúnmente se utiliza hierro, el cual es evaporado en el proceso de síntesis, permitiendo la deposición de partículas catalizadoras en la cámara (1). Estas partículas funcionan como semillas para crecer nanotubos de carbono monopared. Una de las ventajas que se tienen con el método de descarga de arco es que es posible realizar la síntesis de nanotubos monopared en cantidades de gramos en pocas horas. Además, algunos estudios han mostrado que con esta técnica es posible realizar la síntesis de nanotubos de carbono de pared sencilla dopados con nitrógeno. Sobre esto se han hecho un par de variantes en las cuales la síntesis se realiza en presencia de nitrógeno [o poniendo algún precursor rico en nitrógeno en el ánodo (por ejemplo, melamina) (11).

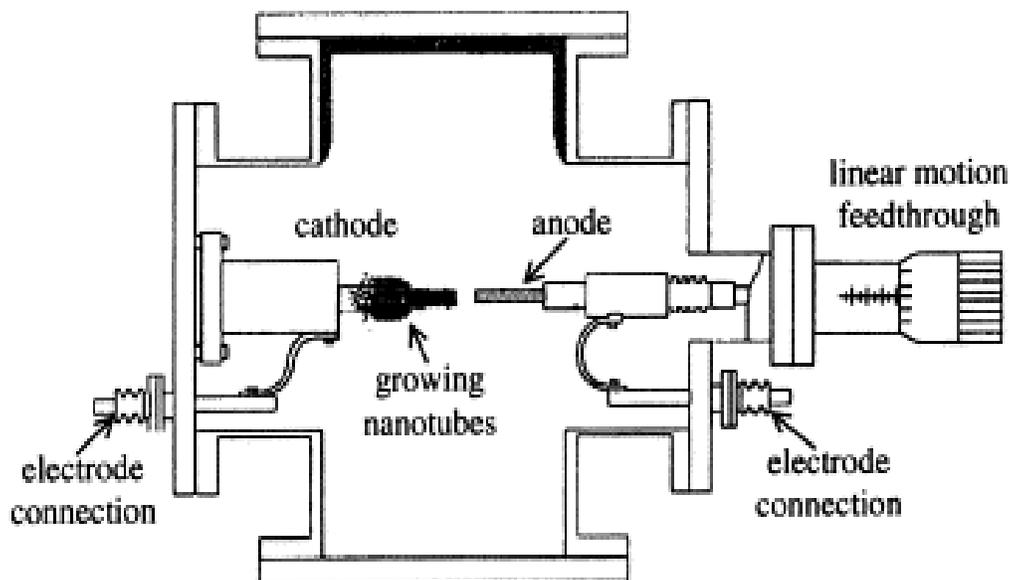


Figura 5 Representación esquemática del equipo utilizado para la síntesis de arco eléctrico (4).

El proceso más utilizado en la producción de nanotubos de carbono es el método de descarga de arco eléctrico. Este mismo proceso también se utiliza en la producción de fullerenos. Se obtiene una temperatura muy alta que permite la sublimación del carbono. Dos tipos de síntesis pueden llevarse a cabo en el arco: evaporación de grafito puro o co-evaporación de grafito y metal. Los parámetros del proceso implican pequeños espacios entre electrodos (> 1 mm), alta corriente (100 A), el plasma generado entre los electrodos está aproximadamente a 4000 K, con un intervalo de tensión bajo (30-35 V) con las dimensiones de los electrodos especificados (5).

1.4.2 Método por ablación de láser

El método de ablación con láser, que es muy útil y potente, es la segunda técnica para producir nanotubos de carbono. El uso del láser de alta potencia y de hornos es uno de los métodos empleados para la producción de nanotubos de monopared y multipared. En particular, se basa en hacer incidir un haz sobre un blanco de grafito, el cual se encuentra en un tubo de cuarzo colocado dentro de un horno a 1200 °C. En uno de los extremos del tubo de cuarzo se pone el láser y en el otro un enfriador en donde se colecta el material. Para la producción de nanotubos multipared, únicamente es necesario utilizar un blanco de grafito. Además, la producción de nanotubos monopared se logra al agregar un catalizador en el blanco de grafito. En la Figura 6, se muestra el esquema del montaje experimental (12).

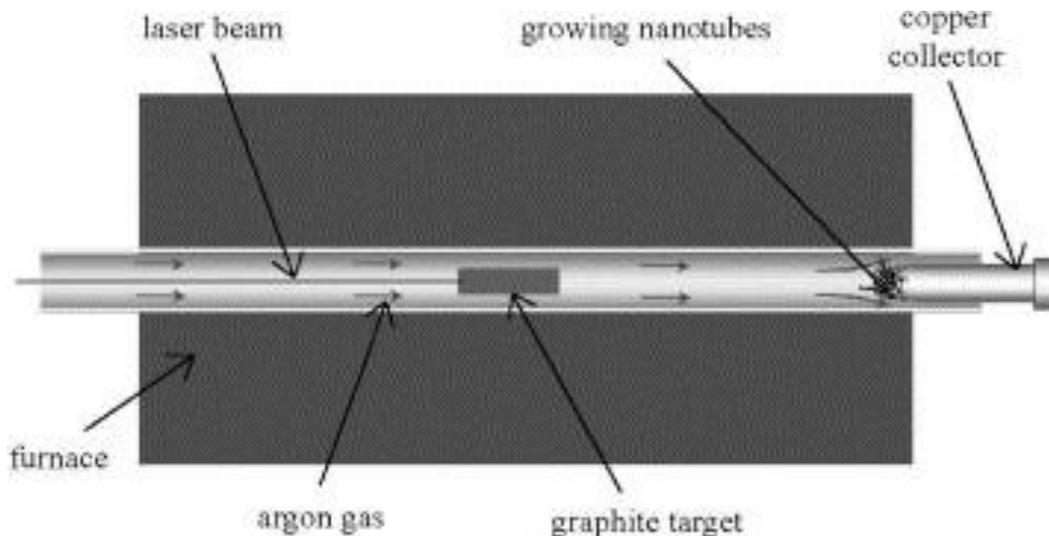


Figura 6 Representación esquemática del equipo utilizado para realizar la síntesis de nanotubos de carbono mediante vaporización láser (4).

Este proceso se conoce para producir nanotubos de carbono, con la más alta calidad y de alta pureza de las paredes individuales. La ablación con láser fue la primera técnica utilizada para generar los fullerenos en "clúster". Para este proceso también se necesita una etapa de

purificación por gasificación para eliminar material carbonoso. El efecto de la gasificación depende del tipo de reactivo utilizado (5).

1.4.3 Método Deposición de Vapor Químico, (CVD: Chemical Vapor Deposition)

Este método proporciona una alternativa interesante para la producción de diversas estructuras de carbono. Uno de los parámetros importantes de este proceso se basa en controlar las proporciones relativas de hidrocarburos y metalocenos (8). El tamaño de las partículas catalizadoras juega un rol importante en la formación de nanoestructuras de carbono. Una ventaja del uso de organometálicos es que proporcionan átomos para la formación de las partículas catalizadoras y al mismo tiempo funcionan como fuente de átomos de carbono. Con este método ha sido posible la síntesis de nanotubos monopared, de 17 paredes y se han logrado dopar ambos tipos de estructuras con boro y nitrógeno. (5).

En el proceso CVD, el crecimiento implica calentar un material catalizador a altas temperaturas (500 a 1000 °C) en un horno de tubo usando un hidrocarburo gaseoso a través del reactor tubular durante un período de tiempo. El mecanismo básico de este proceso es la disociación de las moléculas de hidrocarburos catalizadas por el metal de transición (Fe, Co o Ni) y la saturación de los átomos de carbono en las NPs metálicas ver Figura 7. La precipitación de carbono de la partícula metálica conduce a la formación de sólidos de carbono tubulares en una estructura de sp^2 .

Las características de los nanotubos de carbono producidos por el método de CVD dependen de las condiciones de trabajo, tales como la temperatura y presión de funcionamiento, volumen y concentración de metano, el tamaño y el tratamiento previo de catalizador metálico, y el tiempo de reacción. Muchas veces se añade un catalizador para acelerar el proceso, para reducir los costos de producción elevados, y mejorar la calidad del producto final. El tipo de nanotubo de carbono producido depende del catalizador de metal que se usa durante el suministro de fase gaseosa. En el proceso CVD se encuentran los nanotubos monopared que se producen a temperaturas más elevadas con un catalizador de metal bien dispersada y soportado mientras que los nanotubos de multipared se forman a temperaturas más bajas, e incluso con la ausencia de un catalizador metálico. Para eliminar las impurezas formadas durante el proceso, tales como: compuestos de grafito, carbono amorfo, fullerenos, carbón y NPs de metal, es necesaria una purificación (5).

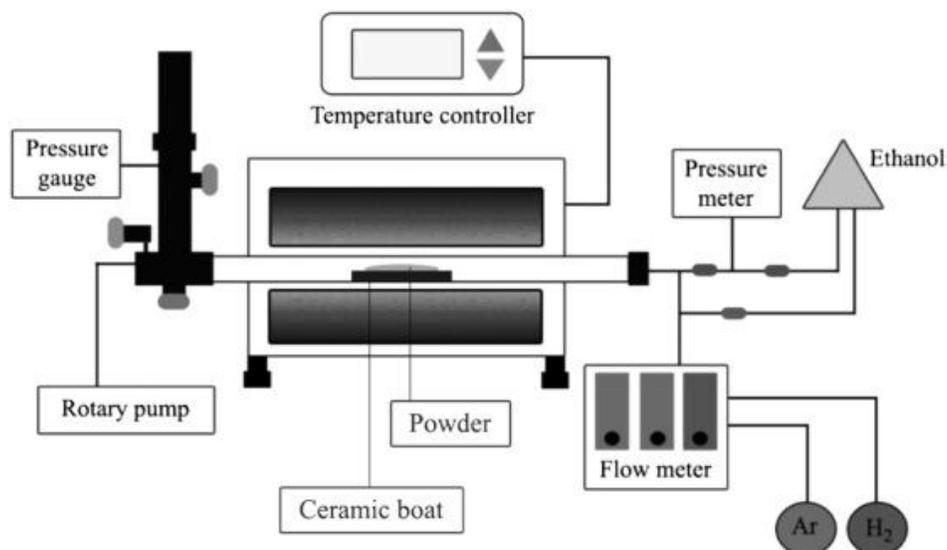


Figura 7 Representación esquemática de montaje experimental comúnmente utilizado para la síntesis de NTC mediante la técnica de deposición química de vapores (13).

1.5 Oxidación de los NTC

Debido a que los NTC comprados suelen ir acompañados de impurezas carbonosas o catalizadores metálicos, la purificación es por eso una cuestión esencial que debe abordarse (14) (15); se han hecho progresos considerables en la purificación de los NTC y una serie de métodos que incluyen la oxidación química, separación física y combinaciones de técnicas químicas y físicas, se han desarrollado para la obtención de nanotubos de carbono con la pureza deseada (16). El tratamiento de oxidación se puede realizar por varias maneras (17): una de las más empleadas es a partir de una mezcla (3:1) de H₂SO₄/HNO₃ o solo a partir de HNO₃ al 70 %. Básicamente consiste en mezclar los NTC con estos ácidos bajo reflujo, en un intervalo de temperatura 60-80 ° C: el tiempo y temperatura puede variar con respecto a las aplicaciones que se les den a los NTC (18). Es importante controlar parámetros de temperatura y tiempo (19), ya que por la falta de control de ambos se puede llegar a la completa destrucción del NTC. Con este tratamiento se busca romper enlaces sobre la superficie de los NTC obteniendo grupos funcionales (20), siendo éstos de gran ayuda para que las NPs queden adheridas sobre los NTC (21). En la Figura 8, se muestra como los NTC rompen sus enlaces para dar cabida a los grupos funcionales (22).

Debido a las fuerzas de atracción (*van der Waals*) que existen en la estructura de los nanotubos de carbono y a la gran área superficial que poseen, éstos no son fácilmente dispersados en la mayoría de los solventes comunes. Los nanotubos obtenidos por métodos convencionales generalmente contienen impurezas (restos de catalizadores), las cuales debe removerse para obtener un material puro. Uno de los métodos más empleados en la purificación de nanotubos de carbono recurre al tratamiento con ácidos concentrados

mencionados anteriormente. Se ha observado que el empleo de esta técnica genera defectos y en algunos casos puede llegar a dañar la superficie de los nanotubos, sin embargo, estos defectos (rompimiento de enlaces) pueden reaccionar y dar lugar a la formación de grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno, tales como: ácidos carboxílicos, lactonas, cetonas, anhídridos carboxílicos, fenol, entre otros (19) .

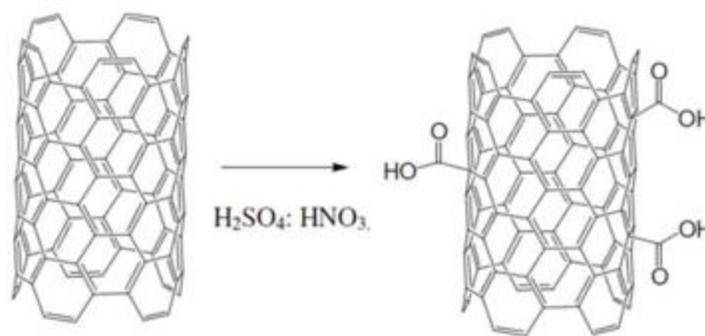


Figura 8 Oxidación química de los NTC (19).

1.6 Nanopartículas metálicas

Los materiales nanoestructurados han llamado la atención, ya que su comportamiento y propiedades presentan diferencias notables con respecto a partículas de mayor tamaño, que se debe a que las propiedades físicas, químicas, ópticas y electrónicas dependen de su tamaño y morfología. Por otra parte es posible modificar las propiedades de los nanomateriales mediante la generación de compuestos inter-metálicos, coloidales o soluciones sólidas (10).

En años recientes, se ha comprobado que la adición de NPs metálicas a NTC presentan características superiores comparado con el uso aislado por una parte de NTC o NPs. Distintos grupos alrededor del mundo han encontrado nuevas y mejores propiedades electrónicas, magnéticas, mecánicas y ópticas de estos nanomateriales. Se ha reportado que los NTC se funcionalizan con cualquier tipo de NPs de metales nobles para diversas aplicaciones

Las NPs metálicas han recibido una gran atención debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, y catalíticas únicas, que dependen del tamaño de partícula, el contenido y estructura. Tanto las NPs de Ag como Ni tienen propiedades muy valiosas. Ambas, la Ag y Ni son inmiscibles, debido a la energía superficial inferior de Ag. Sin embargo, la síntesis de NPs de aleación de Ag-Ni y los cálculos teóricos relacionados han sido utilizados ampliamente. Se sabe que la mayoría de las NPs de Ag-Ni poseen estructura

corazón-envolvente debido a que la reducción de Ag^+ a Ag^0 ocurre más rápido que la de Ni^{2+} a Ni^0 y la diferencia de parámetros cristalinos de 14%, entre ambos metales (23).

Kishore Sridharan y colaboradores en 2013 obtuvieron NPs de Ag bastante esféricas con un tamaño de aproximadamente 40 nm, utilizando hidrato de hidrazina como agente reductor, así como los picos de absorción de todas las muestras aparecen en ~ 400 nm debido a la banda característica del plasmón de superficie de las NPs de Ag (24).

Shi Yan y colaboradores en 2016 elaboraron NPs de Ag-Ni por un método de reducción química en presencia de polivinilpirrolidona (PVP), utilizada como agente superficial estabilizante. Durante la síntesis de NPs de Ag-Ni, se utilizó nitrato de plata (AgNO_3) para Ag^+ mientras que el hexahidrato de sulfato de Ni se utilizó para Ni^{2+} , siendo éstos los precursores utilizando además borohidruro de sodio como agente reductor. Realizaron cinco proporciones de $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}$ (9:1, 3:1, 1:1, 1:3, y 1:9) parecidas a las que se elaboraron en esta tesis, excepto que se les incorporó a los NTCMP. Obtuvieron NPs con tamaños menores de 10 nm hasta 20 nm para las diferentes relaciones de $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}$ (25).

Otro ejemplo es el de Hou, Xiaomiao y colaboradores en 2012 al realizar NPs de Ni-Ag con un tamaño promedio de 222 nm (26), el método fue a través de reducción química pero no parecido al empleado en esta investigación. En la Figura 9, se aprecia claramente que la Ag quedó incorporada en la superficie del Ni con tamaño de NPs relativamente grande en comparación con los resultados obtenidos en esta investigación.

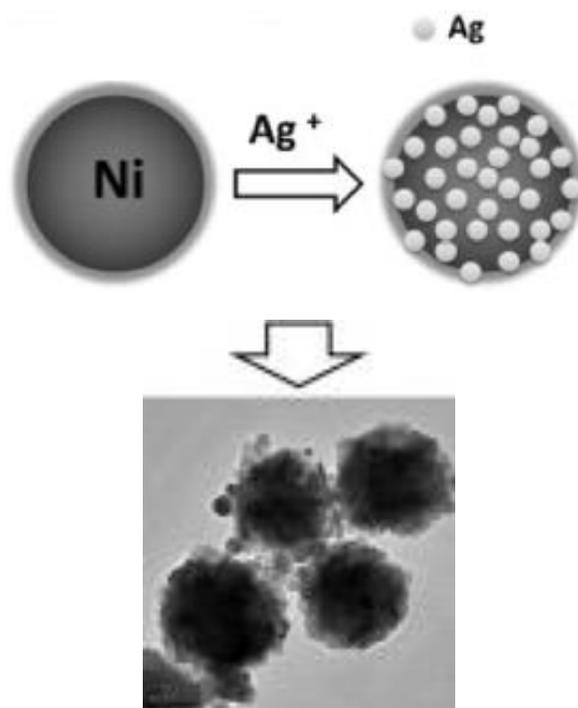


Figura 9 Síntesis de NPs de Ni-Ag (26).

Los avances en las técnicas modernas de elaboración han permitido a los investigadores crear artificialmente un número cada vez mayor de nuevas aleaciones en sistemas que son inmiscibles en equilibrio termodinámico. La formación de aleaciones metálicas ha sido, y sigue siendo, uno de los temas centrales de la ciencia e ingeniería de los materiales. La estructura de las aleaciones, la teoría de aleación, y las nuevas propiedades ofrecidas por la introducción de elementos de aleación, han generado numerosas investigaciones, a largo plazo, al igual que han atraído el interés generalizado. Los acontecimientos recientes en las técnicas de procesamiento, métodos de modelado termodinámico, caracterizaciones, y la ciencia computacional de materiales han acelerado en gran medida el progreso en este campo tradicional de la metalurgia física.

En primer lugar, los dos sistemas tanto exhiben ΔH positivo, aunque la magnitud es muy diferente, (para la solución sólida de la FCC en la composición equiatómica, 23 kJ mol^{-1} para Ag-Ni (23).

El tamaño y morfología de las NPs son responsables de las propiedades electrónicas de interés. Por lo tanto, las NPs funcionalizadas podrían ser utilizadas como bloques de construcción versátiles para crear diversos nanodispositivos. Una gran cantidad de interés se centra en la modificación de los nanotubos de carbono a través de la conexión de tales NPs.

Las NPs de metal en el material carbonaceo modifican su estructura electrónica y, por lo tanto, permite controlar las propiedades electrónicas de los NTC cambiando el tamaño y la concentración de las NPs de metal incorporadas. Este nuevo tipo de nanocompuesto es importante no sólo para los estudios fundamentales de las interacciones entre la matriz y las NPs metálicas, sino también para diferentes aplicaciones, tales como: dispositivos y nanosensores magnéticos. Las partículas magnéticas se han relacionado con las paredes laterales de los NTC, lo que permite la separación fácil de los NTC no funcionalizados en ensayos bioanalíticos (10). Otro ejemplo es Garibay y colaboradores [2014] caracterizaron NTC con NPs de Pt para la aplicación en un sensor de gas, de esta manera los NTC se pueden funcionalizar con cualquier tipo de NPs de metales nobles para diversas aplicaciones (27).

La funcionalización de NTC ha tenido gran auge en los últimos tiempos y actualmente existen cuatro métodos principales que han probado ser efectivos en la funcionalización de NTC que son: i) deposición electroquímica, ii) deposición electrolítica, iii) dispersión de las NPs en los NTC funcionalizados por medio de la unión covalente o no covalente, y iv) métodos físicos como pulverización catódica; todas estas técnicas se logra obtener un control de tamaño de NPs depositadas en los NTC.

En la Figura 10, se esquematiza la incorporación de Ni en NTCMP por medio de electrodeposición tal como lo hizo Vairavapandian (28).

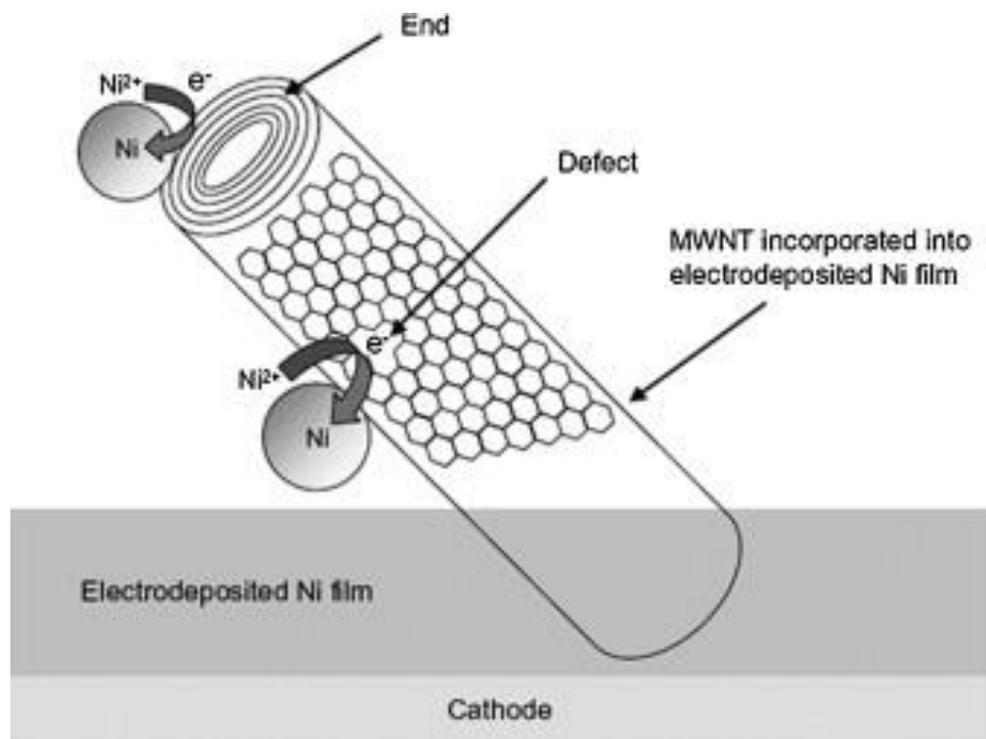


Figura 10 Ni incorporado a NTCMP por medio de electrodeposición (28).

En particular, las NPs bimetálicas de Ag y Ni se pueden utilizar como catalizador, para contactos eléctricos, interruptores, chapado de material conductor y como absorbente de ondas electromagnéticas. Las propiedades mejoradas de las NPs bimetálicas con una estructura de corazón-envolvente han sido objeto de estudios recientes. Por ejemplo, las NPs del sistema, Ag-Ni de corazón-envolvente se han estudiado recientemente para la generación catalítica de hidrógeno (29).

Existe un método muy peculiar para obtener NPs con diámetros por debajo de 20 nm, por reducción química, a partir de una sal como precursor, sean nitratos, acetatos, acetilacetatos, sulfatos, cloruros, ver Figura 11, y otros (30).

Existen otros métodos de síntesis como la sonoquímica (31): Jiang utilizó esta técnica obteniendo como resultado NPs de Ag entre 10 y 100 nm y NPs de Au entre 10 a 15 nm incorporados a NTC. En esta investigación se trabajó con nitratos de Ag y Ni debido a que no repercuten ningún problema en la síntesis, es decir sin dejar residuos en la preparación de las NPs.

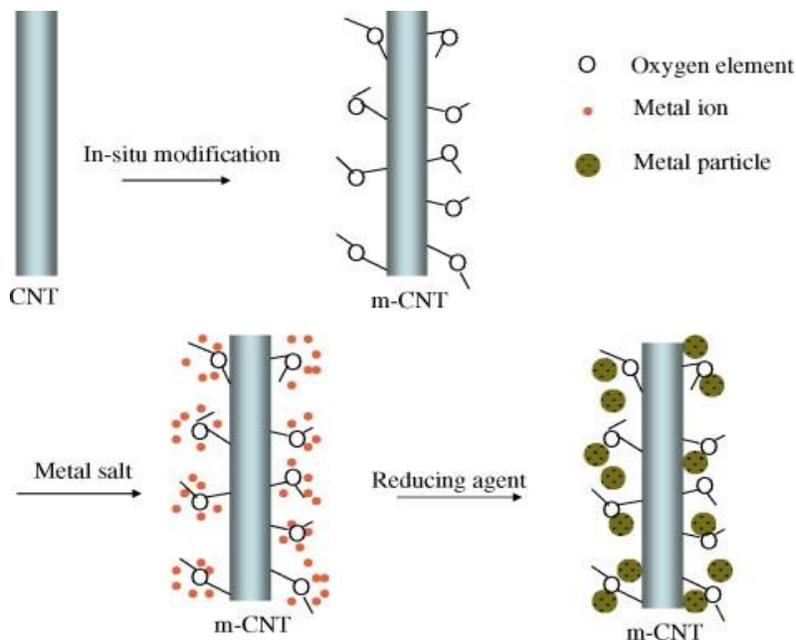


Figura 11 Incorporación de NPs en NTC (31).

Se ha encontrado pocos trabajos relacionados a NTC con Ni/Ag; por ejemplo: en 2016, Weiwei Li y colaboradores encontraron que la presencia de Ag y Ni en aleaciones para NTCSF facilita mutuamente la oxidación de glucosa en una relación de 9:1 presentando un efecto sinérgico interesante, ver Figura 12. La relación 9:1 fue adecuada para la electro-síntesis, indicativo de la existencia de los nanomateriales híbridos Ni/Ag (32).

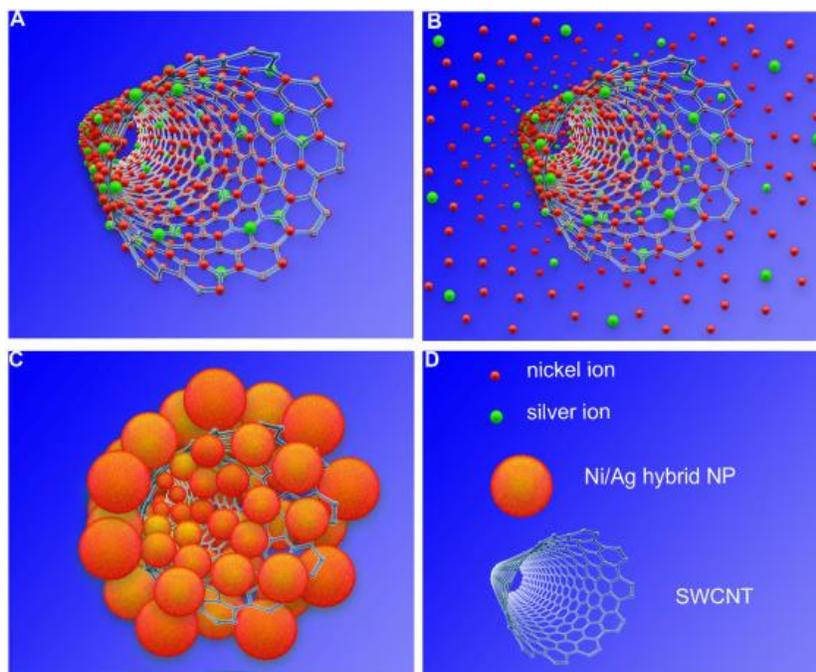


Figura 12 Preparación de NTCSP con Ni-Ag, a) iones Ni/Ag adsorbidos, b) iones Ni/Ag adsorbidos, rodeando en gran cantidad a un NTCSP, c) los NTCSP intercalan capas de NPs de Ni-Ag, d) Descripción de cada símbolo (32).

1.7 Método Impregnación química o reducción química

La reducción química es el método más frecuentemente aplicado para la preparación de NPs como dispersiones estables, coloidales en agua o disolventes orgánicos. Además, este método permite la preparación de NPs de tamaño uniforme y controlables (33).

Este trabajo, se centró en la funcionalización de NTC a partir de impregnación química, buscando obtener resultados favorables por medio de su funcionalización con NPs metálicas, ya que éstas logran un reacomodo uniforme sobre los NTC, además de tener tamaños inferiores de 20 nm a bajo costo (34). En la Figura 13, se muestra un ejemplo de cómo las NPs o polímeros se adhieren sobre la superficie de los NTC.

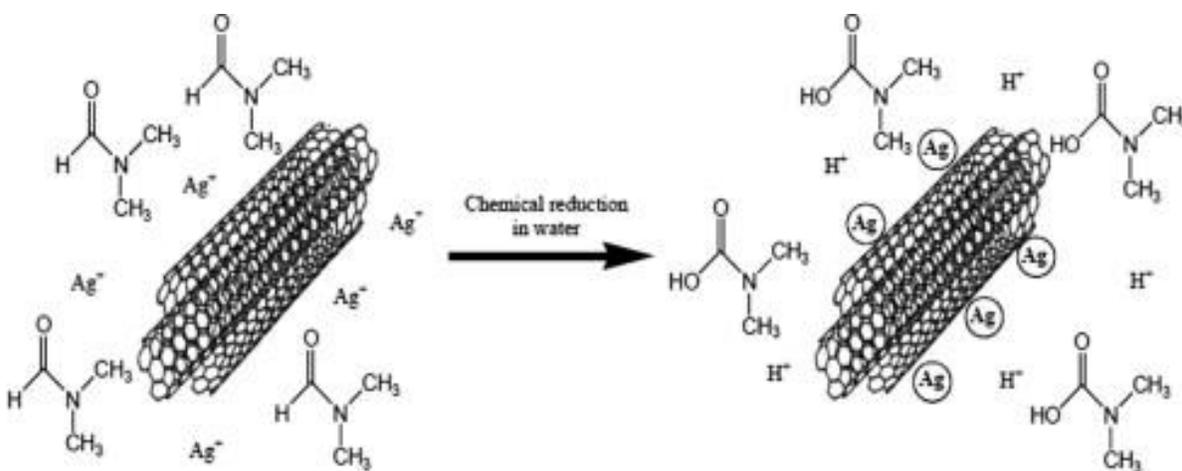


Figura 13 Reducción química de Ag sobre NTCMP (35).

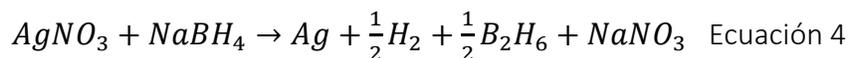
Para esta investigación se utilizaron sales precursoras a partir de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{NiNO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de plata (AgNO_3).

1.8 Agentes reductores

Mucho se habla de los agentes estabilizantes y reductores para obtener NPs con diámetros de tan solo unos cuantos nm, con base en la literatura se encuentra que se han utilizado diversos agentes reductores tales como: alcoholes, citratos, NaBH_4 y agentes estabilizantes como polímeros dietilenglicol, PVP, CTAB entre otros (33). Algunos de ellos pueden ser de gran utilidad, pero también provocan suciedad y hace difícil limpiar las NPs de estos estabilizantes adheridos superficialmente. Es importante utilizar agentes de protección para estabilizar la dispersión de NPs durante el curso de la preparación de éstas a partir de su sal de metal precursor. La estrategia más común es la de proteger las NPs con agentes que

pueden ser adsorbidos, con mayor o menor efectividad, en la superficie de las NPs, evitando su aglomeración o agregación.

En esta investigación se trabajó con NaBH_4 como agente reductor de las NPs definido para NPs con Ag en la ecuación (4) (36).



En la literatura, se ha encontrado que al emplear nitratos se pueden obtener buenos resultados al adherir metales sobre la superficie de los NTC, ya sea de NTCSP o NTCMP. F. Ahmadpoor y colaboradores [2013] emplearon AgNO_3 como precursor del metal para sintetizar NTCMP con Ag, en la Figura 14 se muestra el diagrama esquemático de los nanotubos de carbono decorados con NPs de Ag. Después del tratamiento ácido de NTCMP con HNO_3 , el oxígeno que contiene los grupos en NTCMP se puede utilizar como sitios de nucleación para la deposición de NPs de Ag. Los cationes Ag en disolución acuosa de AgNO_3 pueden interactuar con grupos carboxilo en NTCMP a través de la interacción electrostática para formar $\text{COO}^- \text{Ag}^+$ y la liberación de H^+ iones. La disolución de NaOH con iones hidroxilo da lugar a la reducción in situ de cationes Ag a Ag^0 en NTCMP (37).

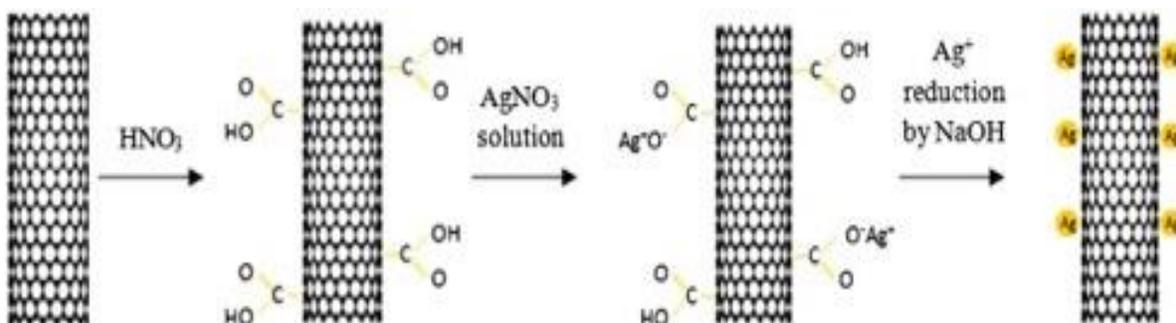


Figura 14 Reducción de Ag en NTCMP (18).

Para esta investigación, se trabajó con Ni y Ag; el Ni fue elegido debido al interés en sus propiedades magnéticas y su amplia gama de aplicaciones en muchos campos y la Ag fue elegida debido a los buenos resultados que se han obtenido en la formación de NPs esféricas por medio de varias técnicas, además de que se ha encontrado poca literatura que relacione a los NTCMP con la aleación de Ni-Ag. Además, el borohidruro de sodio (NaBH_4) se utilizó debido a que muchos estudios han demostrado que es un agente reductor eficaz de la sal de ambos metales, el noble y el de transición. La síntesis de NPs de Ni y Ag con un tamaño controlado en el intervalo de 10 a 100 nm será efectiva por el método de reducción química de la disolución y usando NaBH_4 como agente reductor.

1.9 Técnicas de caracterización

Una forma de caracterizar materiales nanoestructurados en este caso NTC y NPs de metales nobles es por medio de técnicas analíticas, espectroscópicas, microscopias, etc. Cada una de ellas proporcionan diferente información que al correlacionarlas pueden dar información bastante útil y a partir de las características obtenidas se pueden dar diferentes tipos de aplicaciones (9). Entre las principales se encuentra: MEB en este tipo de caracterización se observan tamaños, formas y topografía de las NPs sobre los NTC, en MET se puede realizar el análisis de la estructura interna de las nanoestructuras y en el caso de los NTC se puede definir el diámetro, número de capas y la distancia entre ellos, la espectroscopia Raman es una técnica importante para determinar: pureza, quiralidad y el grado de funcionalización. Por último, DRX para conocer la estructura del material (38). A continuación se resume y especifica las diferentes técnicas que se emplearon en esta investigación:

1.9.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR se utiliza comúnmente para investigar la funcionalización de los NTC, que también se podría considerar como parte de los defectos del material (38). El grado de funcionalización va a alterar la humectabilidad de los nanotubos en diversos tensoactivos (39).

La espectroscopia infrarroja permite la identificación de grupos funcionales presentes en un compuesto en base a la excitación de modos normales de vibración característicos de dichos grupos y que se produce como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética de frecuencias definidas dentro del intervalo de infrarrojo. En particular, los modos vibracionales detectables mediante espectroscopia infrarroja son aquellos asociados a cambios en el momento dipolar de la molécula o compuesto. El número de bandas obtenidas en el espectro infrarrojo depende del número de átomos y de la simetría del sólido o molécula, mientras que su posición e intensidad son función de la naturaleza química del mismo. El espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida. El espectro por FTIR de los NTC es muy importante analizar, debido a que por esta técnica se puede determinar los grupos químicos unidos a los NTC que permitirán la funcionalización con las NPs metálicas a tratar (40).

La espectroscopia FTIR permite identificar grupos funcionales sobre la superficie del NTCMP: esta técnica es importante para poder relacionar antes y después de la oxidación del NTCMP. Además de realizar una correcta funcionalización de las NPs metálicas sobre los NTCMP.

Para este estudio se empleó el espectrofotómetro Spectrum Two de Perkin Elmer de las instalaciones del IPN Zacatenco y se midió en un intervalo de 150 a 4000 nm, ver la Figura 15.



Figura 15 Spectrum Two, Perkin Elmer.

1.9.2 Espectroscopia UV-Visible

Como las moléculas poseen un conjunto discreto de estados, para que se produzca la absorción de radiación, la energía de los fotones incidentes debe coincidir con la diferencia de energía entre dos de estos estados. Dado que dichas diferencias son singulares para cada especie, el estudio de la energía (o frecuencia o longitud de onda) de la radiación absorbida permite en principio caracterizar a los constituyentes de la muestra. En el caso de la espectroscopia de absorción UV-vis, la energía de los fotones está en el intervalo de la separación energética entre niveles electrónicos correspondientes a pares electrónicos no enlazados y enlaces insaturados. Los diferentes tipos de transiciones electrónicas moleculares que se observan típicamente en los espectros UV-Vis, se muestran en la Figura 16. Generalmente, la separación entre orbitales electrónicos tipo σ es demasiado grande y se requieren fotones de mayor energía (ultravioleta de vacío) (41).

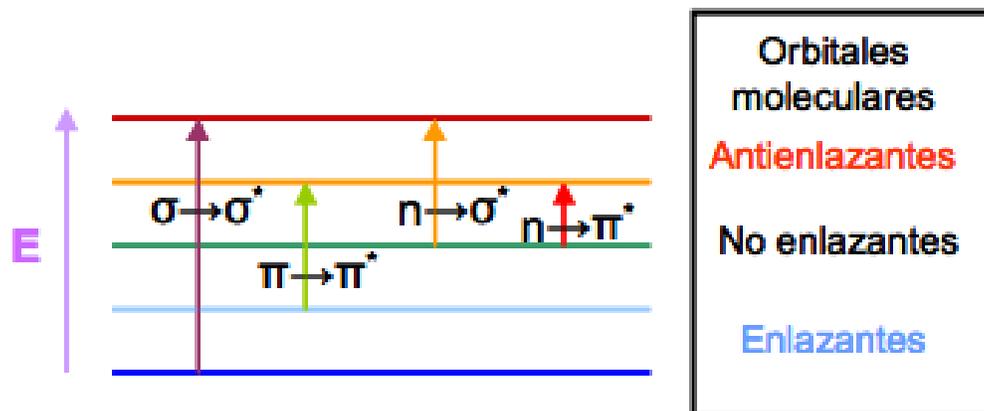


Figura 16 Niveles electrónicos de energía en una molécula y posibles transiciones entre ellos (41).

Para cada estado electrónico, la molécula puede encontrarse en diferentes estados vibracionales y rotacionales próximos en energía. La energía asociada a las bandas de absorción UV-vis de una molécula tiene por tanto tres componentes: uno de energía de excitación electrónica, otro de energía vibracional, y un tercero de excitaciones rotacionales. En muestras líquidas o en disolución (como las tratadas en este trabajo) se pierde la estructura fina asociada a vibraciones y rotaciones debido a la solvatación y a la interacción con moléculas vecinas. Se obtienen bandas anchas centradas en torno a la longitud de onda correspondiente a la transición electrónica.

Esta técnica también permite detectar NPs metálicas presentes en las dispersiones, ya que éstas exhiben el fenómeno de resonancia plasmónica superficial, la cual se basa en las oscilaciones creadas en los electrones de conducción de la superficie de las NPs al incidir radiación electromagnética de determinada longitud de onda sobre ellas. Ello da lugar a bandas características en el espectro de absorción UV-vis cuya posición viene determinada por la naturaleza del metal así como por el tamaño de las NPs que lo componen.

La caracterización óptica revela información con respecto a color, pureza, defectos y otras propiedades. La absorbancia de NTCMP se caracteriza por un plasmón π con un pico cerca de 5 eV (248 nm). Ésta no es única para NTCMP, como también se ve en NTCSP y grafito. La reflectancia es uniforme espectralmente en el visible a través de la infrarroja. Parece que hay una escasez de resultados de la medición que indica las propiedades ópticas de NTCMP, en comparación con NTCSP.

A diferencia de NTCSP, el espectro óptico en el infrarrojo visible y cercano en NTCMP no representa el ángulo quiral de la capa exterior o el radio o la longitud del NTC. Como se espera de la espectroscopia Raman, y simplemente en virtud de la estructura anisótropa del nanotubo, las propiedades ópticas dependen en gran medida de la orientación de

polarización con respecto al campo aplicado o la posición de nanotubos. La espectroscopia infrarroja es aún menos reveladora que el Raman (7).

El objetivo principal de esta técnica es determinar la cantidad de radiación, para diferentes longitudes de onda, que logra pasar a través de los NTCMP, comparado con la radiación total incidente.

1.9.2.1 Determinación de la brecha de energía

El intento por comprender el comportamiento de la luz en medios dispersivos ha llevado al desarrollo de varias teorías que intentan describir este fenómeno. La determinación de la longitud del camino óptico recorrido por la luz en este tipo de sistemas es muy difícil de establecer, sobre todo si los tamaños de las partículas que constituyen la muestra son heterogéneos. La aproximación más ampliamente adoptada consiste en la resolución simultánea de ecuaciones diferenciales de primer orden que describen la disminución de la intensidad de luz dentro de la muestra debido a la dispersión y la absorción. Una de las que ha tenido mayor aceptación y difusión se conoce como teoría de Kubelka-Munk (42).

Uno de los propósitos de la teoría Kubelka-Munk es el cálculo de la energía de banda prohibida de un material a analizar. Esta teoría había sido originalmente diseñada para películas de pintura. Para poder emplear la teoría Kubelka-Munk es primero necesario obtener los valores de reflectancia difusa a partir de una esfera de integración acoplada al espectrofotómetro ultravioleta-visible.

Se puede decir que la espectroscopia de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra a analizar, la reflectancia puede ser de dos tipos:

(a) Reflectancia especular la cual está descrita por las leyes de Fresnel y es predominante cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos en los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente, cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflejante son mucho mayores que la longitud de onda.

(b) Reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión y predomina cuando los materiales de la superficie reflejante son relativamente débiles en cuanto a su grado de absorción a la radiación incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

Las medidas de reflectancia en general contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular proporciona muy escasa información sobre la composición de la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información más importante de la muestra.

La teoría Kubelka-Munk asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre de forma simultánea un proceso de absorción y dispersión, de tal forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y dispersión s . También se asume que las partículas de la muestra a analizar se encuentran distribuidas aleatoriamente (41).

A partir del modelo de Kubelka Munk se puede calcular la brecha de energía de un material, para ello es necesario determinar la reflectancia por medio de una esfera de integración en el espectro UV-Visible, como por ejemplo M.F.O Silva y colaboradores determinaron el ancho de banda para la alineación de la banda de NTCMP decorados con sulfuro de cadmio a partir de las ecuaciones (5) y (6) (43).

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde:

R = reflectancia absoluta de la muestra la cual es una fracción de radiación incidente que es reflejada.

$$kh\nu = \alpha(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 6}$$

$h\nu$ = Energía del fotón

E_g = Energía del ancho de banda (eV)

n = Depende del tipo de transición, directa $n = \frac{1}{2}$ e indirecta $n = 2$

Para este estudio se empleó el espectrofotómetro Cary 100 Series UV-Vis, ver Figura 17, se midió absorbancia (A), transmitancia (% T) y reflectancia difusa por medio de la función F (R) para obtener la función Kubelka Munk en un intervalo de 200 a 900 nm.



Figura 17 Espectrofotómetro Cary 100.

1.9.3 Espectroscopia Raman (ER)

La espectroscopia Raman es un método útil para la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, además es una de las herramientas más poderosas para la caracterización de nanotubos de carbono, y no es necesaria la preparación de la muestra, es un análisis rápido y no destructivo.

El efecto Raman se produce cuando un haz monocromático incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de la misma. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama dispersión Raman anti-Stokes ver Figura 18.

Normalmente, la muestra se ilumina con una emisión láser (485, 532, 633 o 785 nm) mediante un arreglo de espejos; la luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión de Rayleigh son filtradas, mientras que el resto son recogidas por un detector. La luz filtrada es transformada a señales eléctricas por medio de un fotomultiplicador. El sistema conjunta toda esta información (los fotones detectados a una cierta frecuencia) y procesa un gráfico de pulsos contra frecuencia, denominado espectro Raman. Esta técnica no requiere ninguna preparación especial de la muestra y no se considera invasiva. La

orientación en los enlaces de los alótopos del carbono es distinta, por lo cual Raman resulta una técnica útil que caracteriza los enlaces moleculares; es decir, es sensible a pequeños cambios de orientación en los enlaces C-C. Por medio de esta técnica, se puede tener conocimiento de la naturaleza de los NTCMP, es decir conocer si son conductores o semiconductores, así como conocer el diámetro de los nanotubos, pureza, grado de defectos estructurales, y otros (7).

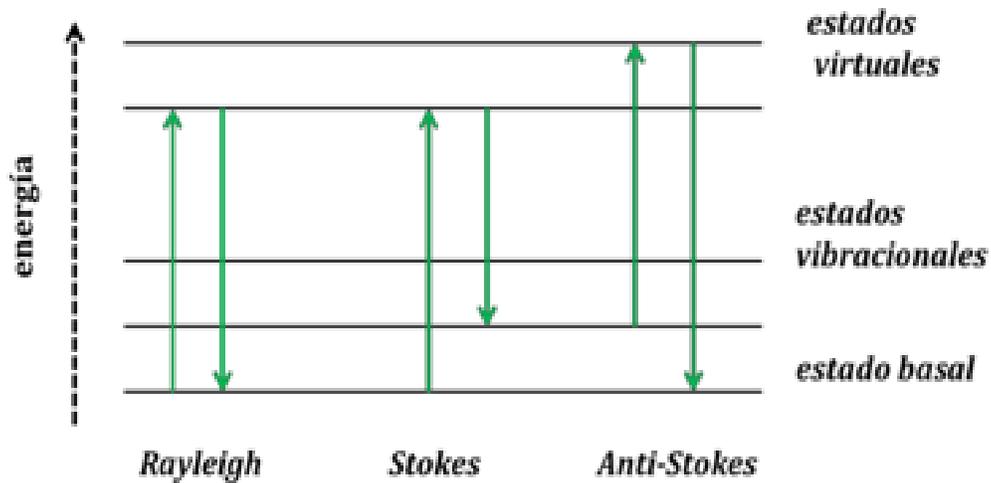


Figura 18 Esquema de las dispersiones generadas en Raman (7).

La espectroscopia Raman da información sobre el grado de la pureza, contenido de defectos y alineación del tubo, y asiste en la distinción de la presencia de NTCMP en relación con otros alótopos de carbono. La técnica ha sido sorprendentemente exitosa para describir las propiedades estructurales de NTCSP. Desafortunadamente, la interpretación de los espectros de muestras de NTCMP es a menudo muy complicado y todavía no ha dado el mismo nivel de resultados que el logrado por la espectroscopia Raman para NTCSP. Para la dispersión Raman, se puede decir que los NTCMP son un conjunto de nanotubos de carbono con diámetros que van desde pequeños hasta grandes. A pesar de esto, una serie de informes han indicado que la espectroscopia Raman puede realizar la caracterización cualitativa y aún la cuantitativa. En la literatura se ha encontrado menos trabajo teórico relativo a la comprensión del espectro Raman de los NTCMP, ya que la interpretación de los espectros experimentales se basa generalmente en los resultados consolidados obtenidos para NTCSP. Este enfoque ha demostrado ser valioso, pero también ha mostrado limitaciones importantes, porque una serie de efectos, ausentes en los NTCMP, se encuentran a menudo en los espectros de los NTCMP (44).

Se puede resumir que los NTC presentan cuatro bandas características encontradas en la literatura donde cada una representa diferentes funciones, las cuales son:

1.9.3.1 Banda RBM (radial breathing mode)

Esta banda se localiza entre 120 cm^{-1} y 250 cm^{-1} para NTCSP con diámetros $1\text{ nm} < d < 2\text{ nm}$ y corresponde a las vibraciones de los átomos de carbono en la dirección radial, es decir se refiere a cosas dimensionales, de anchura, ensanchamiento/ampliación radial, estos modos permiten determinar el diámetro de los NTC, especificando para los NTCMP el diámetro del NTC mas interno. Este pico está ausente en el grafito y es la principal firma de un NTCSP. La ecuación (7) determina el diámetro de un nanotubo a partir de identificar $\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1})$ en el espectro Raman:

$$d_t(\text{nm}) = \frac{248}{\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1})} \text{ Ecuación 7}$$

Donde:

$d_t(\text{nm}) = \text{Diámetro de un NTCSP.}$

$\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1}) =$ Valor obtenido del espectro Raman localizado entre 120 y 250 cm^{-1} para un NTCSP.

En muchas muestras de NTCMP, la frecuencia y forma lineal de la banda G son comparables a las del fonón E_2 del grafito (aunque la anchura de línea de grafito es típicamente menor que la de los NTCMP). La anchura de línea es, sin embargo, un criterio no fiable para distinguir NTCMP respecto del grafito, porque la anchura de línea puede verse afectada por un número de factores tales como el diámetro del tubo.

La razón principal es que la capa más interna en NTCMP a menudo tiene un diámetro de más de 2 nm . Para un intervalo de tal tamaño, reglas de escalado de la RBM obtenidos para los NTCSP indican que la frecuencia y la intensidad RBM no son mensurables. Esto también se aplica a las reglas de escalado para la banda G.

1.9.3.2 Banda D

Denominada también banda de desorden inducido, esta señal se halla aproximadamente a 1350 cm^{-1} , involucra un defecto que rompe con la simetría original del grafito, significa que existen impurezas de carbono con enlaces sp^3 rompiendo los enlaces sp^2 en las paredes. Esta banda está relacionada con la baja calidad de la estructura de los NTC. La amplitud de esta banda denota carbono amorfo. También, se demostró que esta banda es activa para nanotubos que satisfacen una cierta quiralidad debido a las condiciones de resonancia dobles. Además, se sabe que para los NTCSP se puede descomponer en dos bandas cuya separación depende de la energía láser incidente.

1.9.3.3 Banda G

En los espectros Raman de los NTC, esta banda se encuentra alrededor de 1580 cm^{-1} y se le atribuye a un momento de vibración tangencial de los átomos de carbono. Involucra movimientos de acercamiento-alejamiento de los átomos con enlaces sp^2 .

En el grafito, un solo pico está presente a 1582 cm^{-1} y corresponde a las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono. Este pico es una buena medida de la grafitización de la muestra. En nanotubos, esta banda se compone de dos características (G^+ y G^-) debido al confinamiento de la onda de vibración en la dirección circunferencial. La banda G^+ correspondiente a desplazamientos atómicos a lo largo del eje de los nanotubos, es independiente del diámetro, al contrario de la banda G^- , que corresponde a desplazamientos atómicos circunferenciales. La banda G^- tiene una forma de línea diferente para los sistemas de semiconductores y metálicos.

1.9.3.4 Banda G'

También denominada banda 2D, se considera un sobretono de la banda D, y se encuentra alrededor de 2700 cm^{-1} y está presente en todos aquellos materiales con enlaces sp^2 que muestren un ordenamiento de mayor alcance. Se denomina sobretono a aquellas señales que son provocadas por un proceso dispersivo Raman de segundo orden. La intensidad de esta banda no necesariamente coincide con la de la banda D y algunas veces puede ser más o menos sensible a cambios específicos en la muestra. Por ejemplo, la banda G' es mucho menos sensible a la longitud de los NTC que la banda D.

La banda G' es indicativa de orden de largo alcance en una muestra, y se deriva de un proceso de dispersión de segundo orden de dos fonones que resulta en la creación de fonones inelásticos. Algunos modos de segundo orden son también visibles en el $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, pero no han atraído atención especial, en parte debido a su relativamente baja intensidad.

Una forma habitual de medir la calidad de las muestras de NTC, es a partir de medir la relación de intensidad entre la banda D y G, es decir I_D/I_G . Los NTCSP libres de cualquier tratamiento poseen pocos defectos con una baja relación I_D/I_G . En otras palabras, los átomos con pocos defectos de carbono son sp^2 . Al adquirir grandes cantidades de impurezas o defectos de los nanotubos en la muestra se indica que tiene una relación alta de I_D/I_G (2).

Para este análisis se utilizó el equipo RENISHAW inVia Raman Microscope ver Figura 19, ubicado en UAM Azcapotzalco. Se utilizó una fuente de excitación de 532 nm con un barrido de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$, con 100% de potencia del láser y con 5 acumulaciones.



Figura 19 Espectroscopia Raman RENISHAW inVia.

1.9.4 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es muy importante en la caracterización de materiales, ya que a partir de sus resultados se pueden determinar las estructuras cristalinas del material, así como a partir de la ley de Bragg identificar distancias interplanares, interpretando un difractograma de rayos X, u otros detalles de la calidad cristalina y de la simetría de los materiales. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando los rayos X interactúan con una sustancia cristalina, un patrón de difracción es creado, el cual puede ser descrito, en términos generales, como una huella única característica de cada elemento o compuesto. Cuando un haz de rayos X se hace incidir sobre un material sólido, parte de este haz es dispersado en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, sin embargo, una pequeña porción de la energía de interacción se manifiesta como la respuesta de difracción de los cristales irradiados, siempre que exista una disposición ordenada de los átomos, y si la Ley de Bragg se satisface. Dicha ley relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado y se denota por la ecuación (8):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

$$n = \text{orden de reflexión}$$

$\lambda = \text{longitud de onda } 0.1541 \text{ (CuK}_\alpha\text{) nm}$

$d_{hkl} = \text{distancia interplanar}$

$2\theta = \text{ángulo de difracción}$

Si no se cumple la Ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de baja intensidad. El primer acercamiento para verificar la síntesis de los NTC, se logró mediante esta técnica.

Otra de las ecuaciones importantes es la Ecuación de Debye-Scherrer, ecuación (9) para calcular el tamaño de NPs, esto con base en los resultados previos del difractograma:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ Ecuación 9}$$

Donde:

$d = \text{tamaño de partícula en nm}$

$k = 0.9 \text{ factor de forma}$

$\lambda = \text{longitud de onda en nm (0.154 nm)}$

$\beta = \text{ancho del pico a la altura media}$

$\theta = \text{ángulo de Bragg en grados}$

Las mediciones se efectuaron en un difractómetro con un voltaje de 35 kV, una corriente de 25 mA y una radiación K α de Cu (0.15405 nm). Las muestras se evaluaron en un intervalo de 10 a 90 en 2θ .

1.9.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para examinar y caracterizar la morfología de los materiales, así como para conocer la composición química de una muestra. La formación de la imagen en el microscopio depende de la adquisición de las señales producidas por el haz de electrones y su interacción con la muestra. Estas señales se originan a partir de que los electrones del haz al aproximarse a alguno de los átomos puede interaccionar a través de fuerzas Coulombianas, ya sea con los electrones que rodean al núcleo o inclusive, con el núcleo mismo.

También es posible interactuar con la estructura de la muestra en cuyo caso los electrones pueden ser difractados o absorbidos. Si el electrón interactúa con otro electrón en la muestra, se pueden generar, ya sea electrones secundarios o rayos X, característicos del material del que se encuentre constituida la muestra. En el primer caso, el electrón incidente impacta a otro electrón dentro de la estructura de un átomo arrancándolo, siendo este último el electrón secundario (SE, secondary electron). Si el electrón secundario pertenece a una capa interna del átomo, el hueco provocado será sustituido por otro de una capa contigua provocando con ello una cascada de electrones de las capas exteriores, de manera que en cada transición electrónica se producirá un fotón en el intervalo de longitud de onda de los rayos X. Si el electrón interactúa con los núcleos, éste puede ser dispersado en un ángulo de 180°, lo que se conoce como electrón retro-dispersado (o BSE, backscattered electron).

El microscopio electrónico utilizado para este estudio fue un JEOL JSM-6701F, ver Figura 20 ubicado en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN.



Figura 20 MEB JEOL JSM-6701F.

1.9.6 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La microscopia electrónica de transmisión es una de las técnicas más importantes dentro de la caracterización de los materiales así como de los NTCMP, ya que a partir de ella se puede tener un panorama completo de la síntesis como de la funcionalización de los NTCMP, saber si las NPs quedan o no adheridas sobre la superficie de los NTCMP o también si están dopados, es decir, localizadas en el interior del nanotubo; también se pueden definir cuantas

paredes tienen éstos, la cantidad de daño sobre las paredes de éstos al aplicarles un tratamiento de oxidación, conocer los diámetros de los NTCMP así como de las NPs.

Este tipo de microscopía utiliza tanto electrones transmitidos como electrones difractados por los planos cristalinos para obtener información de la muestra. El haz de electrones incidente tiene una energía de aproximadamente 80 a 300 keV, con lo cual se puede lograr una grande resolución. En microscopía de transmisión se ocupan dos lentes condensadoras que permiten la variación de apertura de iluminación y el área iluminada de la muestra. La distribución de intensidad de electrones después de interactuar con la muestra es proyectada a una pantalla fluorescente por medio de un sistema de lentes y aperturas (7).

La formación de la imagen se hace básicamente con tres lentes: objetiva, proyectora y amplificadora, aunque los microscopios modernos contienen más lentes, ya sea para obtener un patrón de difracción o para corregir las aberraciones antes mencionadas.

Además, a partir de esta técnica se pueden obtener estudios de difracción de electrones que revelan si el material es o no cristalino (45).

El microscopio electrónico de transmisión utilizado para este estudio fue TITAN 80-300 en un rango de 80 a 300 kV para obtener imágenes de alta resolución, ubicado en el IMP ver Figura 21.

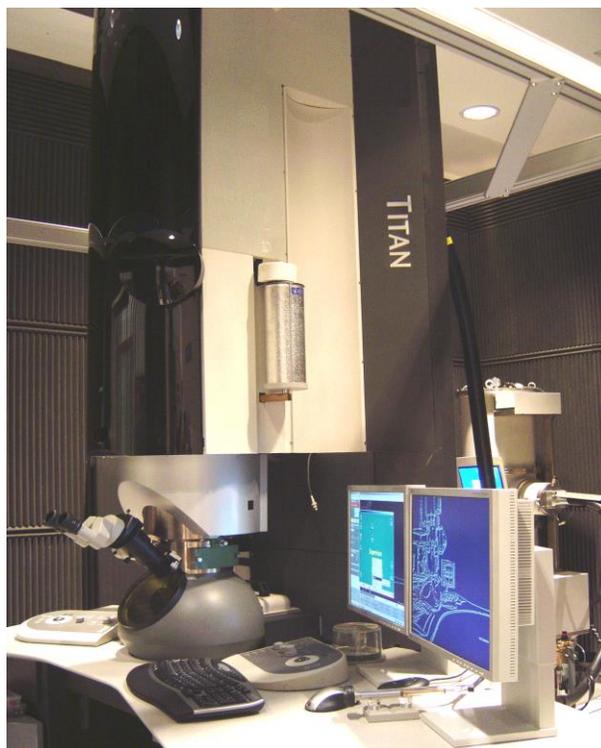


Figura 21 Microscopio TITAN 80-300.

Capitulo II Desarrollo Experimental

Los reactivos utilizados para la realización de la experimentación fueron:

NTCMP (CVD) de Sigma Aldrich $L \times O.D.$ $6-9 \text{ nm} \times 5 \mu\text{m}$, $>95\%$ (carbono), HNO_3 pureza 70%, AgNO_3 , $\text{NiNO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , NaOH , agua desionizada. Los siguientes equipos se emplearon durante los procesos de síntesis: Ultrasonido, Parrilla calefactora con agitación y control de temperatura., Bomba de vacío.

2.1 Tratamiento ácido de NTCMP.

Un tratamiento ácido a los NTCMP fue realizado para romper enlaces sobre la superficie y funcionalizar; los NTCMP se añadieron a HNO_3 de 70% de pureza bajo agitación en un matraz de bola, en condiciones de reflujo para evitar la evaporación del ácido por 2h a 110°C y finalmente el producto se secó a 80°C por toda la noche. En la Figura 22 se muestra el montaje del tratamiento ácido.



Figura 22 Montaje experimental para realizar el tratamiento ácido de NTC.

La Figura 23 muestra la filtración una vez finalizado el tratamiento ácido; para esto los NTCMP-OX se lavaron constantemente con agua desionizada para eliminar residuos ácidos y se tiene los NTCMP-OX listos para la incorporación de los metales.

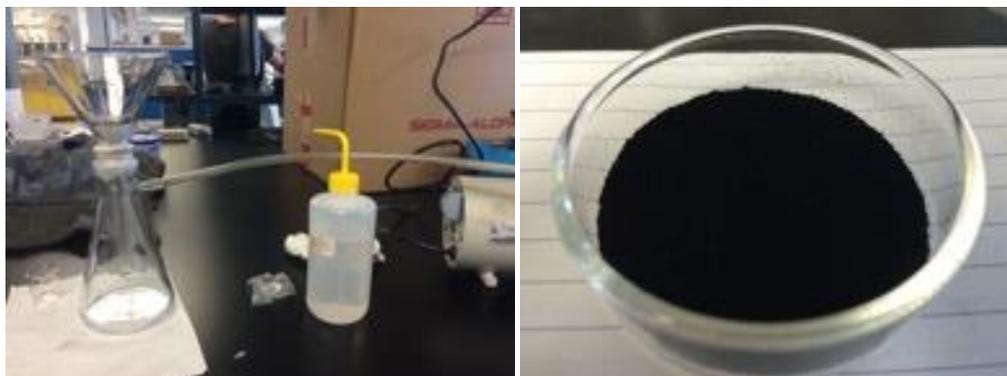


Figura 23 Montaje experimental para el filtrado de NTCMP y NTCMP oxidados.

2.2 Funcionalización de los NTCMP por impregnación química.

Se pesó 80 mg NTCMP-OX y se añadió agua desionizada en la proporción 1 ml agua/ 1 mg de soporte, es decir 80 ml, así mismo se dejó la suspensión en ultrasonido durante 1 h y después en agitación magnética durante al menos 1 h más como se muestra en la Figura 24, para ello se introdujo hielo en el baño.



Figura 24 Montaje experimental utilizado para la funcionalización de los NTC.

Se volvió a colocar la suspensión del soporte en baño de ultrasonido, que tuvo que estar a temperatura alrededor de 4.0° C. Se preparó una disolución de las sales metálicas en 35 ml de agua desionizada y se comenzó a añadir a la suspensión del soporte a razón de 1 ml cada 5 min. Al acabar de añadir todos los metales se deja 20 minutos la disolución en ultrasonido. Para las muestra de Ag se evitó el paso de la luz a través de cubrir los recipientes en aluminio, ya que la Ag presenta foto reactividad y esto provocaría la oxidación antes de la síntesis.

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS CON Ni y Ag.

Se ajustó el pH de la disolución a 5.0 con 1.0 NaOH (en agua desionizada); después, se incorporó al ultrasonido por 30 minutos más y se dejó toda la noche en agitación magnética, ver Figura 25.



Figura 25 Suspensión de NTCMP con los metales en agitación magnética.

Se volvió a colocar la suspensión del soporte y los metales en ultrasonido con un baño con hielo. Se preparó una disolución de NaBH_4 en agua desionizada en proporción 1 mg de NaBH_4 / 1 mg de metal / 1 ml de agua, es decir 20 ml de agua desionizada con 20 mg de NaBH_4 y se añadió gota a gota a la suspensión a razón de 1 ml cada 3 minutos, como en la Figura 26, con el fin de obtener NPs.



Figura 26 Síntesis de NPs en los NTCMP funcionalizados.

Al terminar se dejó 1 h en ultrasonidos, y después toda la noche en agitación magnética como se muestra en la Figura 27.

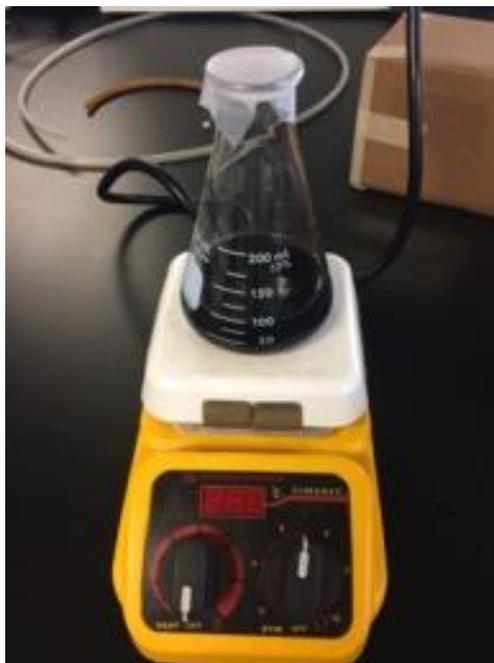


Figura 27 Suspensión de NTCMP funcionalizados en agitación magnética.

Se filtraron y lavaron los NTCMP funcionalizados con abundante agua desionizada

Finalmente se secaron a 60-70 ° C en la estufa toda la noche; la Figura 28 muestra los NTCMP funcionalizados resultantes.

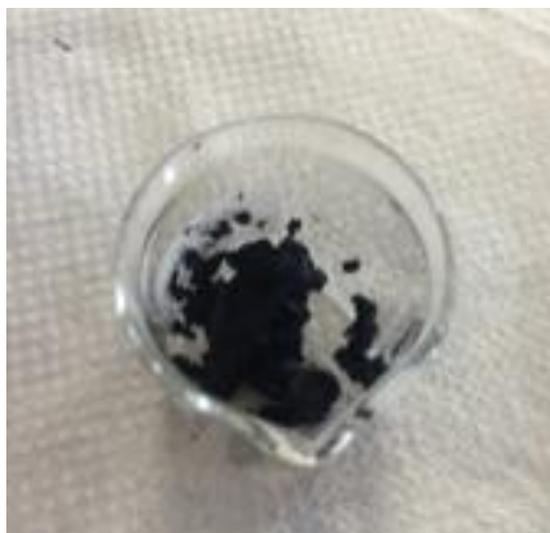


Figura 28 Polvo obtenido de NTCMP con metales.

El método experimental se siguió de los trabajos reportados en la literatura (46) y (47).

2.3 Caracterización y evaluación de sus propiedades

Se caracterizaron los materiales a nivel óptico y estructural por medio de las siguientes técnicas:

- a) MEB: Determinar la morfología del material.
- b) MET: Identificar NTCMP, distancias interplanares a través del patrón de difracción, tamaños de NPs, etc.
- c) DRX: Cristalografía del material como planos constituyentes.

Caracterización de las propiedades ópticas por medio de espectroscopias:

- d) Raman: Modos de vibración de los NTC y NPs metálicas como la relación I_D/I_G .
- e) UV-Vis: estudios ópticos (ejemplo: absorbancia, transmitancia y reflectancia difusa F (R) para obtener la brecha de energía por medio de Kubelka Munk).
- f) IR: Modos de vibración e identificación de grupos funcionales.

En la Tabla 1, se presenta el total de muestras que se realizó con sus respectivas etiquetas.

Tabla 1 Muestras a caracterizar y evaluar.

	Muestras	Etiqueta
1	Nanotubos de carbono multipared	NTCMP
2	Nanotubos de carbono multipared oxidados	NTCMP-OX
3	Nanotubos de carbono multipared oxidados con níquel (0.20%w)	NTCMP-OX@ Ni
4	Nanotubos de carbono multipared oxidados con plata (0.20%w)	NTCMP-OX@ Ag
5	Nanotubos de carbono multipared oxidados con níquel-plata (0.090%w-0.010%w)	NTCMP-OX@NiAg 9:1
6	Nanotubos de carbono multipared oxidados con níquel-plata (0.10 % w Ni - 0.10 % w Ag)	NTCMP-OX@NiAg 1:1
7	Nanotubos de carbono multipared oxidados con níquel-plata (0.075%w-0.025%w)	NTCMP-OX@NiAg 3:1
8	Nanotubos de carbono multipared oxidados con níquel-plata (0.025 % w Ni - 0.075 % w Ag)	NTCMP-OX@NiAg 1:3

Capitulo III Resultados

3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 29 presenta los espectros IR de las muestras a una longitud de onda máxima de 4000 cm^{-1} . Las ocho muestras incrementan su % de transmitancia al incrementar la longitud de onda (λ).

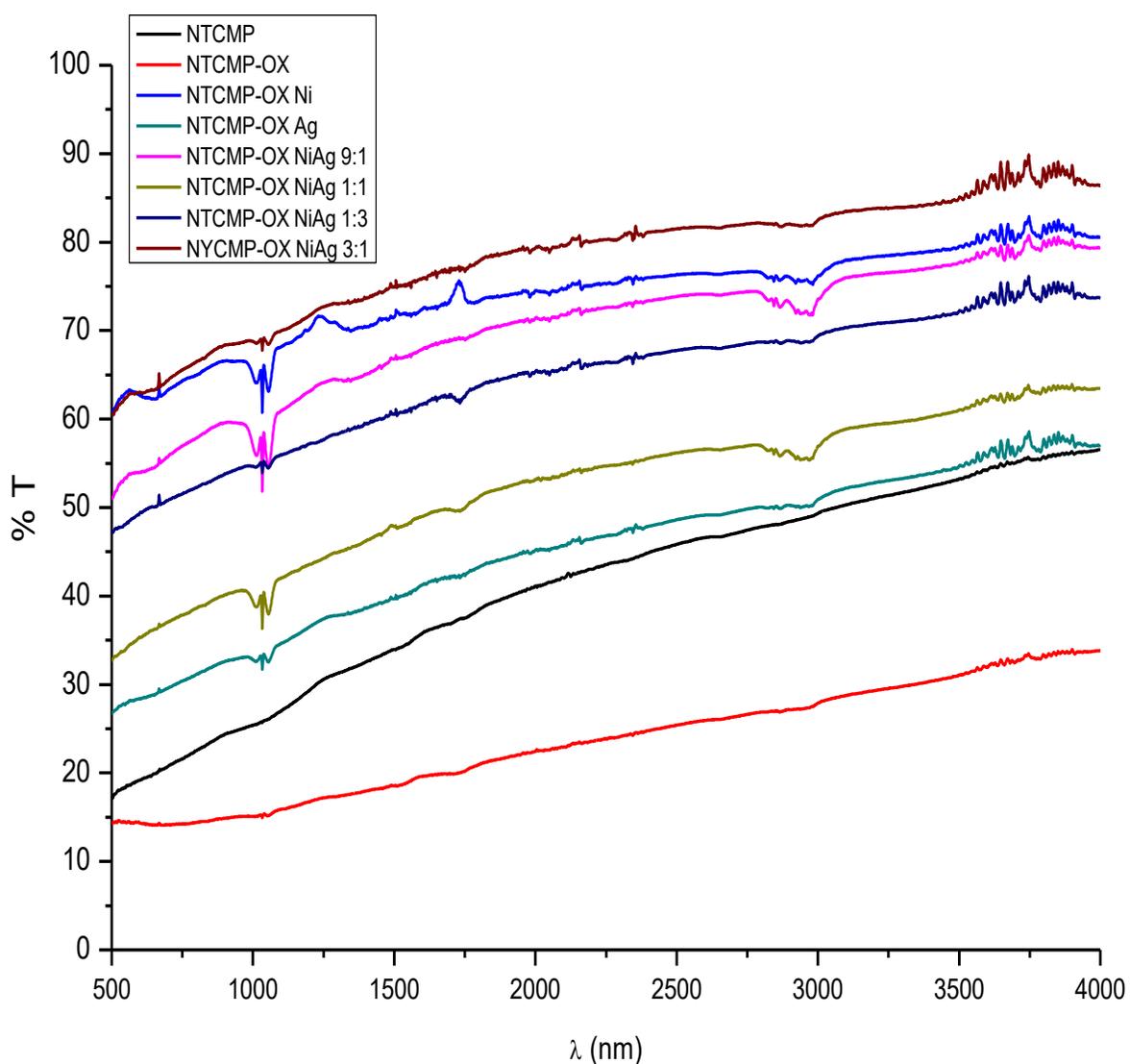


Figura 29 FTIR de NTCMP y sus diferentes tratamientos.

Las muestras presentan tendencias similares en la formación de picos dentro del espectro; sin embargo, se destacan los picos y zonas más pronunciadas, el pico a 1030 cm^{-1} y las regiones entre 2810 y 3000 cm^{-1} y entre 3500 y 3900 cm^{-1} , dichos comportamientos son el resultado del tratamiento ácido o de funcionalización. Sin embargo, la muestra NTCMP-OX presenta un espectro con picos y regiones menos pronunciadas. Es importante mencionar que el comportamiento descrito anteriormente no lo sustenta la muestra de NTCMP, debido a la ausencia de grupos funcionales.

La funcionalización se encarga de generar la formación de dipolos eléctricos inducidos lo que genera señales infrarrojas adecuadas, lo cual no permite tener espectros silenciosos. La región por debajo de 1400 cm^{-1} se denomina región de huella dactilar y apenas se utiliza para identificar compuestos debido a su complejidad.

En las muestras se identificaron nueve grupos funcionales, los cuales son:

- C-OOH: Carboxílico
- C-H: Carbón hidrógeno
- C=C Aromático: Doble enlace de carbono-carbono para anillos aromáticos
- CH₃: Metilo
- CH₂: Metileno
- O-H: Enlace oxígeno hidrógeno
- C-H: Compuestos saturados
- C-OH: Enlace carbono-alcohol
- C-C: Enlace carbono-carbono

Los grupos funcionales predominantes en todas las muestras son C-OOH y C=C aromático; posteriormente el C-H el cual aparece en siete muestras y el grupo que menos aparece en las muestras es el C-OH con una sola formación. En los resultados de Chiang Y-C encontró que el tratamiento con ácido nítrico resultó principalmente, en la formación de grupos carboxílicos y fenólicos. También informa que la oxidación en fase líquida puede ser más eficaz en la superficie que en la mayor parte del nanotubo. Se espera que estos grupos funcionales que contienen oxígeno para unir covalentemente a NTCMP debido a las fuertes interacciones entre los NTCMP y ácidos, que podrían cambiar la hibridación sp^2 de NTCMP a hibridación sp^3 . Además, en los tratamientos con disoluciones acuosas de HNO₃ o mezclas

de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, se cree que el ion de nitronio NO_2^+ ataca a los compuestos aromáticos, lo que es el primer paso en la introducción de óxidos de superficie (48), las muestras con mayor número de grupos funcionales son NTCMP-OX@Ni y NTCMP-OX@Ag con siete, los grupos comunes son C-OOH, C-H, C=C aromático, CH_2 , O-H y C-C; las diferencias entre ambos son que el oxidado con Ni cuenta con dos picos del grupo funcional C-H a longitudes de onda de 2162 y 2980 cm^{-1} y con el grupo funcional C-OH a una longitud de 612 cm^{-1} ; el oxidado con Ag cuenta con el grupo funcional CH_2 a una longitud de 2843 cm^{-1} .

En las muestras oxidadas con diferentes concentraciones de metales se identificaron seis grupos funcionales, los grupos funcionales comunes identificados son C-OOH, C-H, C=C aromático, CH_3 , C-C. Sin embargo, la muestra NTCMP-OX@NiAg 9:1 tiene la formación de dos picos del grupo CH_3 a 2861 y 2980 cm^{-1} ; también, la presencia del grupo O-H identificado a 1451 cm^{-1} . Las muestras NTCMP-OX@NiAg 1:1, NTCMP-OX@NiAg 3:1 y NTCMP-OX@NiAg 1:3 cuentan con la presencia del grupo CH_2 a una longitud de onda aproximada de 2862 cm^{-1} .

Finalmente, analizando la muestra oxidada NTCMP-OX y la muestra sin tratamiento ácido NTCMP, la primera cuenta con seis grupos funcionales, donde los comunes a la muestra NTCMP son C-OOH, C=C aromático y C-O, además de la formación de CH_2 , CH_3 y O-H a una longitud de onda de 2859 , 2957 y 1497 cm^{-1} , respectivamente. La muestra NTCMP además cuenta con la formación del grupo funcional C-H a una longitud de onda de 2105 cm^{-1} .

Los diferentes tipos de grupos superficiales desempeñan diferentes funciones. Por ejemplo, el aumento de las cantidades de grupos ácidos (tales como: ácido carboxílico, anhídrido, lactona, etc.) en los materiales de carbono disminuyen su hidrofobicidad, por lo tanto haciendo que los precursores metálicos en disolución acuosa más accesible a la superficie y que resulta en más deposición de metal. Por otro lado, un aumento en las cantidades de grupos básicos (como fenol, carbonilo, quinona, etc.) podría mejorar la interacción de los precursores metálicos o las partículas metálicas con los materiales de carbono, mejorando así la dispersión de partículas de metal.

En la Tabla 2, se muestran los grupos funcionales obtenidos de FTIR para las diferentes muestras.

Tabla 2 Grupos funcionales obtenidos de FTIR.

	X (cm ⁻¹)	Y (%T)	Grupo funcional		X (cm ⁻¹)	Y (%T)	Grupo funcional
NTCMP	2316	43.99	C-OOH	NTCMP- OX@NiAg 9:1	2980	71.83	CH3
	2105	42.07	C-H		2861	72.83	CH3
	1746	37.45	C=C Aromático		2343	72.81	C-OOH
	1046	25.97	C-O		2162	71.83	C-H
NTCMP-OX	2957	27.31	CH3		1750	68.95	C=C Aromático
	2859	26.95	CH2		1454	65.74	O-H
	2338	24.4	C-OOH		1033	51.81	C-C
	1730	20.03	C=C Aromático		NTCMP- OX@NiAg 1:1	2973	55.41
	1497	18.56	O-H	2861		55.97	CH2
	1050	15.17	C-O	2343		54.92	C-OOH
NTCMP-OX@Ni	2980	75.29	C-H	2161		53.99	C-H
	2861	75.76	CH2	1732	49.57	C=C Aromático	
	2345	75.28	C-OOH	1033	36.34	C-C	
	2162	74.7	C-H	NTCMP- OX@NiAg 3:1	2970	81.86	CH3
	1759	73.27	C=C Aromático		2862	81.81	CH2
	1340	70.07	O-H		2343	80.46	C-OOH
	1033	60.72	C-C		2161	79.56	C-H
	612	62.97	C-OH		1750	76.67	C=C Aromático
NTCMP-OX@Ag	2981	50.22	CH3		1033	60.72	C-C
	2843	49.9	CH2	NTCMP- OX@NiAg 1:3	2976	68.8	CH3
	2343	43.39	C-OOH		2863	68.62	CH2
	2137	46.26	C-H		2344	66.37	C-OOH
	1733	42.05	C=C Aromático		2160	65.86	C-H
	1491	9.71	O-H		1732	61.82	C=C Aromático
	1033	31.71	C-C		1033	53.92	C-C

El efecto del tratamiento ácido es más que claro y justificado debido a las muchas aplicaciones que permiten la obtención de una superficie modificada capaz de reaccionar, dispersantes y ser utilizados como se requiere. Además, Sofía Gómez y colaboradores reportaron resultados similares como son en 2957 cm^{-1} la banda que ellos tienen es 2949 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico de C-H puentes de hidrógeno en materiales carbonosos, 1491 cm^{-1} con 1410 cm^{-1} se puede asignar enlaces C-O, C-O- C que contienen puentes de oxígeno. Las bandas en el $1750\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ se pueden asignar a enlaces C=O en diferentes entornos (ácido carboxílico, cetona/quinona) o enlaces C=C aromáticos. En consecuencia, la absorción en las regiones de $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ sería de esperar si los átomos de N se unen covalentemente a la red de carbono (40), casos similares también con Stobinski (39). Los picos entre 1050 y 1300 cm^{-1} están relacionados con C-O entre los éteres, alcoholes, lactonas, anhídridos o ácidos carboxílicos (37).

Saleh, Tawfik A [2011] realizó una investigación acerca de la oxidación de NTCMP con HNO_3 y la mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, a diferentes temperaturas $60, 80, 100, 120$ y $140\text{ }^\circ\text{C}$, sus conclusiones para HNO_3 fue que a temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ con 6 h de tratamiento resultó el más efectivo en cuestión de la creación de nuevos sitios de defecto y facilitar la formación de grupos funcionales. Para nuestro caso se trató a $110\text{ }^\circ\text{C}$ a 2 h obteniendo una buena funcionalización al someterlos al HNO_3 (20).

En comparación con Datsyuk V [2008] y colaboradores, la oxidación con ácido nítrico en condiciones extremas (reflujo) aumenta la población defecto/formación de los NTCMP debido a la disminución de la longitud(19).

3.2 Espectroscopia UV-Vis

En esta técnica se analizaron resultados de absorbancia (A), transmitancia (% T) y F (R), ésta última para poder determinar el ancho de banda de cada material a partir de la transformada de Kubelka Munk mencionada previamente, con el fin de identificar qué tipo de material se tiene ya sea conductor o semiconductor.

La espectroscopia UV-Visible es una gran herramienta para distinguir transiciones electrónicas en NTCMP. Se ilustra el espectro UV-Visible de NTCMP para cada muestra. Los NTCMP-OX muestran una fuerte banda de absorción a 274 nm que indica claramente que la transición $n\text{-}\pi^*$ es causada por los electrones no enlazantes de oxígeno, es decir, las más bajas órbitas moleculares desocupadas. Además, está asociada con la transformación de algunos de los carbonos sp^2 en carbonos sp^3 durante el proceso de oxidación. Los NTCMP mostraron absorción a 258 nm indicando la existencia de dobles enlaces conjugados con insaturación tal como Zannotti encontró máximos de absorción en el intervalo UV del

espectro a 202 y 272 nm, mientras que una banda de adsorción. La absorción en el intervalo de 200 a 350 nm es debido a la resonancia de plasmones en la nube de electrones libres de los NTCMP π -electrones (49).

El espectro de A para NTCMP tiene una banda de absorción a 258 nm que se desplaza a valores más grandes para todas las muestras de NTCMP, respectivamente. Este desplazamiento al rojo se puede explicar por el hecho de que la configuración electrónica dentro de los NTCMP se ha cambiado sp^2 en carbonos sp^3 (50). Así mismo los espectros presentan una tendencia plana al desplazarse al rojo ver Figura 30.

La longitud de onda máxima y la anchura del pico dependen principalmente del tamaño y la forma de las NPs. La amplitud del ancho de banda indica el tamaño de las NPs. Por lo tanto, el aumento de ancho de banda es evidencia de la presencia de partículas de menor tamaño (51).

Dastafkan mencionó algunos de los factores importantes, tales como: el tiempo de reacción y la temperatura son críticas en el comportamiento de NPs de Ag en medio acuoso, controlar el tamaño y morfología de las NPs. Hay informes que han atribuido en el aumento de tamaño controlado y morfología de NPs en disoluciones acuosas de agentes reductores aromáticos y alifáticos.

La síntesis de tamaño controlado de NPs de Ag también ha obtenido beneficios de los procedimientos de reducción foto-inducida en el que un efecto mutuo cumpliría entre el agente de la luz y la reducción química irritada. Durante la reducción fotoquímica, el agente reductor químico se somete a un proceso de descomposición, lo que resulta aún más en la transferencia de fotoelectrones de los átomos neutros para formar NPs. Entre las diversas fuentes de frecuencias electromagnéticas, la espectroscopia de luz UV-vis se considera una fuente fiable para formar y detectar NPs. Factores tales como: la longitud de onda de la irradiación, el tiempo de exposición, la fuerza iónica de la disolución, la cantidad y presencia o ausencia del agente reductor químico determinar el crecimiento de las NPs. Por lo tanto, la longitud de onda máxima (λ_{max}) de las NPs aumentaría con el aumento de tamaño (52).

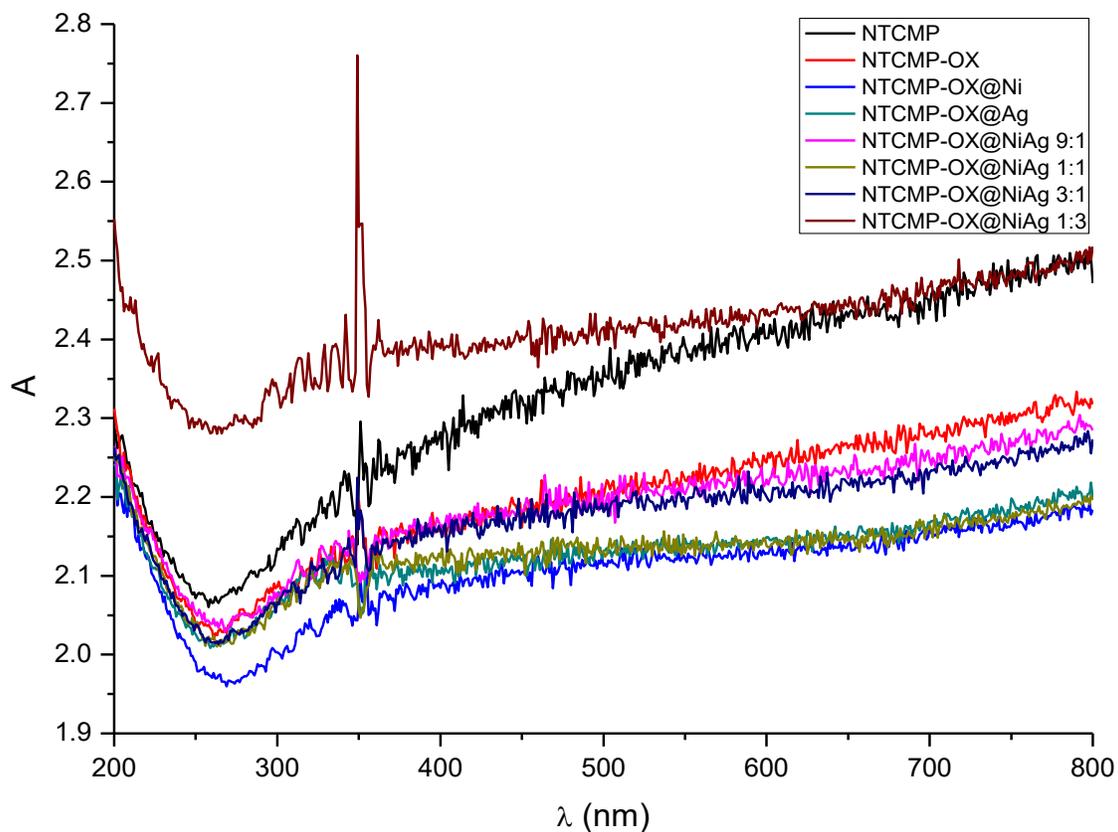


Figura 30 Espectros de A y sus diferentes síntesis.

Los picos de absorción desde 258 a 284 nm se atribuyen a enlaces $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ atribuidos a enlaces de C-C en anillos aromáticos y de enlaces C=O, respectivamente. La desaparición del hombro alrededor de 300 nm después de la reducción química se debe a la disminución de la concentración de grupos carboxilo dentro de las muestras. Los valores de los hombros de absorción se muestran en la Tabla 3. Para NTCMP-OX@Ni y NTCMP-OX@Ni-Ag 9-1 la longitud de onda se mantiene casi constante en 269 y 268 nm. Jie Zhang señala que un desplazamiento hacia el rojo del pico de absorción de las NPs adquiere un tamaño más grande (53). En el caso de NTCMP-OX@Ag la A es de 2.01 con una longitud de onda de 261 nm, la resonancia del plasmón superficial característica de la Ag es originada por los electrones libres presentes en la superficie de las NPs, los cuales interactúan con la radiación UV. Para las NPs de diámetros menores a <20 nm, el ancho de banda del plasmón aumenta progresivamente, a medida que disminuye su tamaño; cuando el diámetro es de diámetros mayores a >20 nm, la anchura de banda se desliza a longitudes de onda más largas, se producen multipolos y la oscilación es más compleja.

Tabla 3 Valores de A de NTCMP y sus diferentes síntesis.

Muestras	A	λ (nm)
NTCMP	2.06	258
NTCMP-OX	2.019	274
NTCMP-OX@Ag	2.01	261
NTCMP-OX@Ni	1.959	269
NTCMP-OX@NiAg 1-1	2.01	265
NTCMP-OX@NiAg 9-1	2.028	268
NTCMP-OX@NiAg 1-3	1.047	284
NTCMP-OX@NiAg 3-1	2.013	264

Para el espectro de transmitancia se tiene un perfil óptico plana a través de la región visible y del infrarrojo cercano del espectro, aunque presenta valores relativamente pequeños entre 0.854 hasta 1.086, especificados en la Figura 31. De la misma manera que en absorbancia los espectros presentan una tendencia plana al desplazarse al rojo en todas las muestras. Por otro lado los espectros de A no se logra apreciar picos característicos de resonancia de plasmón de Ag y de Ni, en la literatura mencionan que a mayor agudeza de los picos representan tamaños de NPs muy pequeños y esféricos.

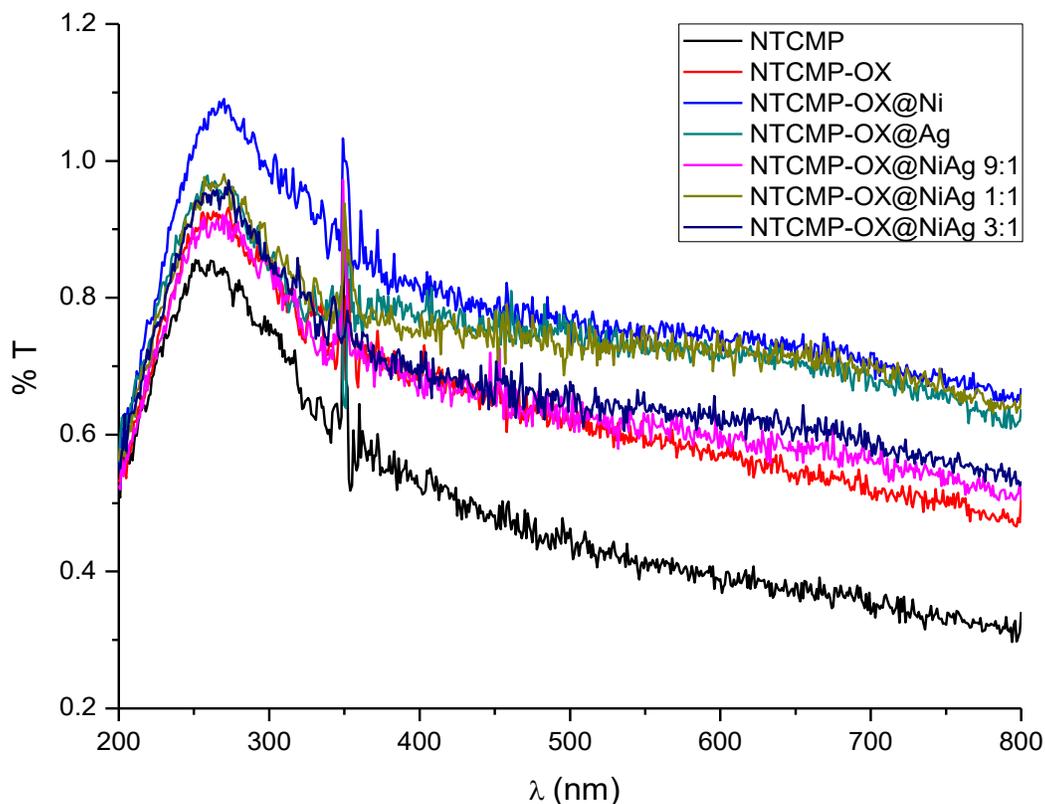


Figura 31 Espectro de transmitancia de NTCMP y sus diferentes síntesis.

Conforme a la Tabla 4 se determinó que la muestra de NTCMP-OX@Ni presenta mayor transmitancia del resto de las demás, así como la incorporación de NPs metálicas en los NTCMP atribuyo una mejoría en base a la transmitancia. Un pico observado en 261 nm, corresponde a NTCMP pero al incorporar los metales adquiere una intensidad de pico y de λ , es decir adquiere un mayor tamaño de partícula causando un aumento en la dispersión como un pico en el intervalo ultravioleta.

La Ag tiene mayor conductividad eléctrica y reflectancia óptica con un alto índice de refracción. La superficie de estas partículas refleja una alta porción de la radiación en la región UV. Cuando, la Ag se deposita sobre NTCMP, la intensidad de reflexión de la luz en la región ultravioleta aumenta. Se obtuvieron resultados similares en estudios previos que se pueden atribuir a la mayor dispersión preferencial de longitudes de onda más cortas, especialmente por las NPs, cristalitos más grandes o incremento de las fracciones de cristalinidad (35).

Tabla 4 Valores de transmitancia de NTCMP y sus diferentes síntesis.

Muestras	% T	λ (nm)
NTCMP	0.854	261
NTCMP-OX	0.92	274
NTCMP-OX@Ag	0.978	259
NTCMP-OX@Ni	1.086	267
NTCMP-OX@NiAg 1-1	0.987	270
NTCMP-OX@NiAg 9-1	0.913	265
NTCMP-OX@NiAg 1-3	8.945	281
NTCMP-OX@NiAg 3-1	0.953	275

Además, se calculó el ancho de banda de cada muestra utilizando la ecuación de Kubelka Munk misma que se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función de Kubelka Munk al eje de abscisas (energía fotón) ver Figura 32. Por lo tanto, tomando éste y aplicando un análisis de ajuste lineal tenemos:

Se calculó primero la energía de fonón por medio de la ecuación (10):

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \text{ Ecuación 10}$$

Donde:

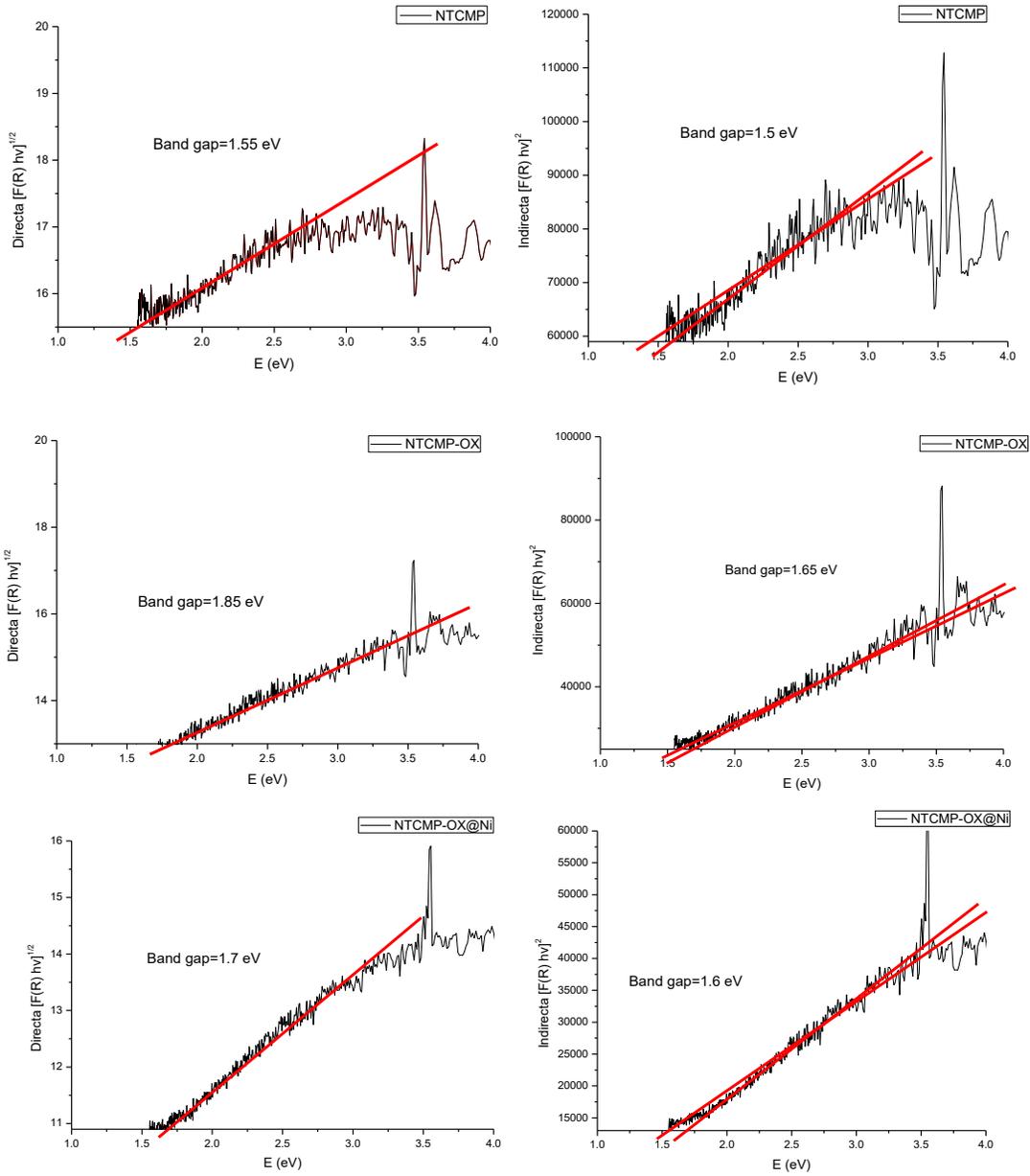
E= Energía Fotón

h= Constante de Planck [eV*s]= 4,14x10⁻¹⁵

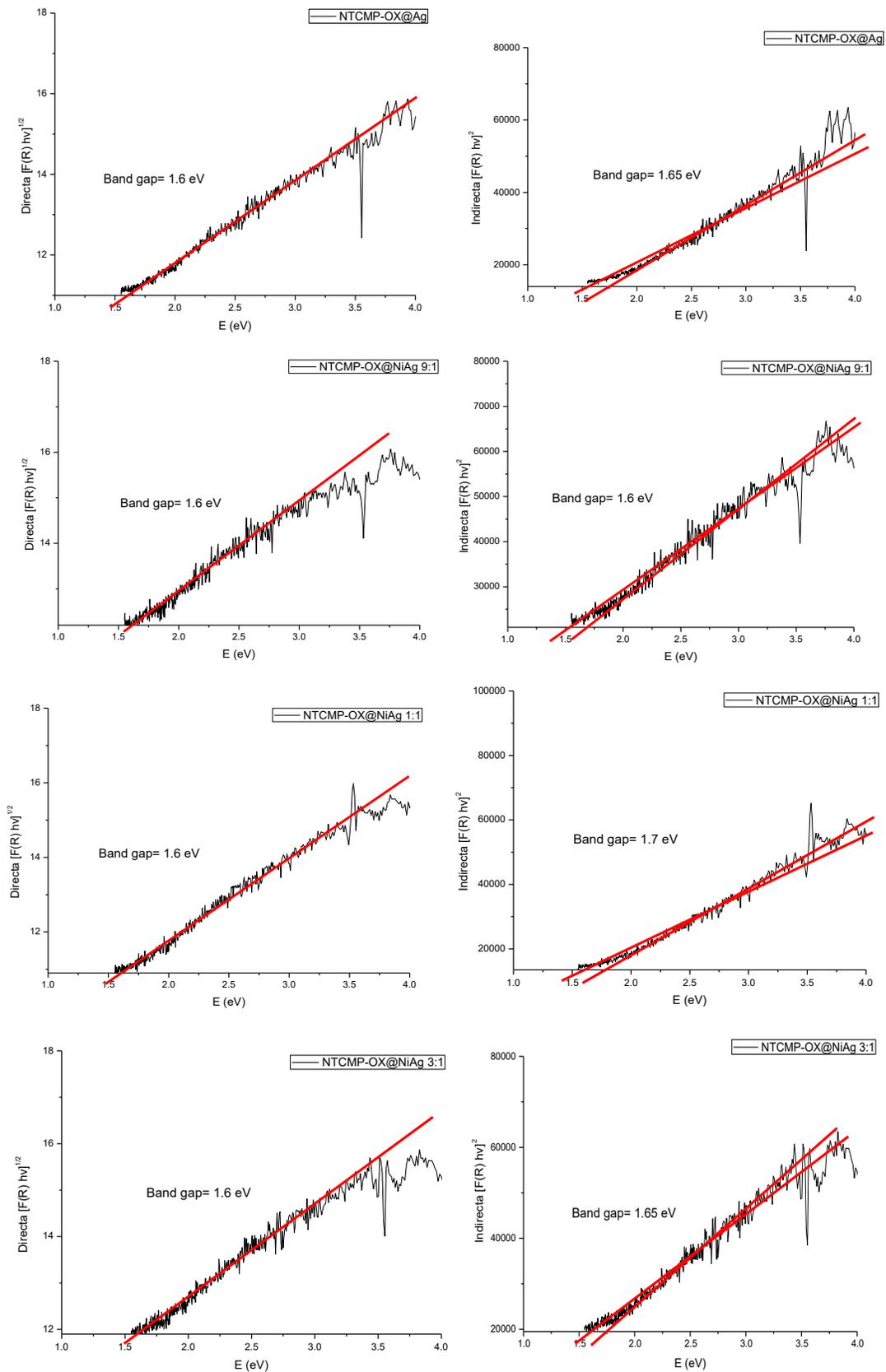
c= Velocidad de la luz [m/s]=3x10⁸

Después, se aplicó la fórmula de Kubelka Munk como se mencionó previamente:

A continuación los gráficos correspondientes:



CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS CON Ni y Ag.



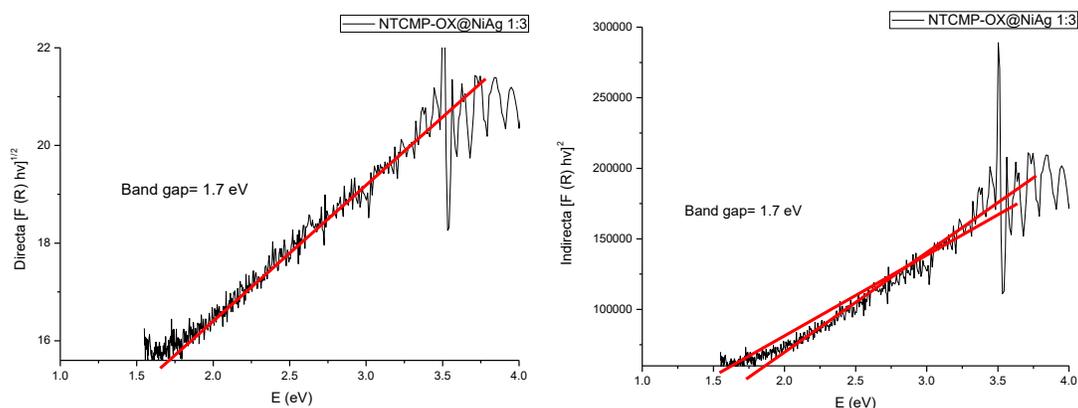


Figura 32 Transformada de Kubelka Munk por reflectancia difusa $F(R)$ directa e indirecta a) NTCMP, b) NTCMP-OX, c) NTCMP-OX@Ni, d) NTCMP-OX@Ag, e) NTCMP-OX@NiAg 9:1 f) NTCMP-OX@NiAg 1:1, g) NTCMP-OX@NiAg 3:1, h) NTCMP-OX@NiAg 1:3.

Al realizar las gráfica $khv = \alpha(hv - E_g)^{\frac{1}{n}}$ en función de hv sea directa o indirecta, se determinó el ancho de banda del material encontrando el punto de intersección de la línea recta con el eje de energías del fotón incidente. En la Tabla 5 se tienen los valores obtenidos de la brecha de energía para cada muestra.

Tabla 5 Valores de la brecha de energía obtenidos de la función Kubelka Munk

Síntesis	Transiciones de la brecha de energía			
	Directa (eV)	Indirecta (eV)	Promedio Indirecta (eV)	
NTCMP	1.55	1.4	1.6	1.5
NTCMP-OX	1.85	1.6	1.7	1.65
NTCMP-OX@Ag	1.6	1.6	1.7	1.65
NTCMP-OX@Ni	1.7	1.5	1.7	1.6
NTCMP-OX@NiAg 9-1	1.6	1.5	1.7	1.6
NTCMP-OX@NiAg 1-1	1.6	1.6	1.8	1.7
NTCMP-OX@NiAg 3-1	1.6	1.6	1.7	1.65
NTCMP-OX@NiAg 1-3	1.7	1.6	1.8	1.7

Para el coeficiente de correlación R en espectroscopia de reflectancia difusa para un valor de $R > 0.91$ indica información cuantitativa “excelente”, valores entre $0.82 < R < 0.90$ revelan buena información, valores entre $0.66 < R < 0.81$ muestran información aproximada y finalmente entre $0.5 < R < 0.65$ indica que la información sólo puede usarse con fines preliminares. Considerando, el criterio anterior y con un R obtenida para transiciones directas entre 0.82 y por arriba de 0.91 la extrapolación lineal al eje de abscisas que permite

obtener la energía de la banda prohibida se considera “excelente y buena información”, ver Tabla 6.

Tabla 6 Correlación de datos de Kubelka Munk.

Muestra	Correlación de datos	
	Directa	Indirecta
NTCMP	$y = 0.8295x + 14.321$ $R^2 = 0.56569$	$y = 21318x + 20058$ $R^2 = 0.46053$
NTCMP-OX	$y = 1.5469x + 10.103$ $R^2 = 0.86018$	$y = 28167x - 29959$ $R^2 = 0.63113$
NTCMP-OX@Ni	$y = 1.7474x + 8.0676$ $R^2 = 0.89197$	$y = 24355x - 34402$ $R^2 = 0.63809$
NTCMP-OX@Ag	$y = 1.8714x + 8.057$ $R^2 = 0.93964$	$y = 26896x - 37814$ $R^2 = 0.7275$
NTCMP-OX@NiAg 9:1	$y = 1.6897x + 9.5053$ $R^2 = 0.89691$	$y = 29257x - 34769$ $R^2 = 0.67994$
NTCMP-OX@NiAg 1:1	$y = 1.9453x + 7.8764$ $R^2 = 0.9357$	$y = 28286x - 40898$ $R^2 = 0.72667$
NTCMP-OX@NiAg 3:1	$y = 1.6552x + 9.3434$ $R^2 = 0.89559$	$y = 26657x - 30876$ $R^2 = 0.68263$
NTCMP-OX@NiAg 1:3	$y = 0.4926x + 1.7644$ $R^2 = 0.94932$	$y = 89.382x - 129.05$ $R^2 = 0.85814$

Los valores de ancho de banda directo en orden ascendente quedo de la siguiente forma ver Tabla 7, se determinó un mayor ancho de banda directo en NTCMP-OX con 1.85, seguido de NTCMP-OX@Ni con 1.7 eV. Con este valor de la brecha de energía casi todas las longitudes de onda visibles son absorbidas y el color del material es obviamente oscuro. Además, para este caso se tiene que para NTCMP-OX@Ag, NTCMP-OX@Ni-Ag 1-1, NTCMP-OX@Ni-Ag 9-1 y NTCMP-OX@Ni-Ag 3-1 el valor de la brecha de energía se mantiene constante en 1.6 eV; además en estas hay mayor transferencia de energía ya que poseen la menor brecha de energía del resto de las demás muestras.

Tabla 7 Valores de la brecha de energía directo obtenidos de la función Kubelka Munk en orden ascendente.

Síntesis	Transición de brecha de energía
	Directa (eV)
NTCMP	1.55
NTCMP-OX@Ag	1.6
NTCMP-OX@Ni-Ag 1-1	1.6
NTCMP-OX@Ni-Ag 9-1	1.6
NTCMP-OX@Ni-Ag 3-1	1.6
NTCMP-OX@Ni	1.7
NTCMP-OX	1.85
NTCMP-OX@Ni-Ag 1-3	1.7

Los valores de ancho de banda indirecto en orden ascendente quedo de la siguiente forma ver Tabla 8.

Tabla 8 Valores del ancho de banda indirecto obtenidos de la función Kubelka Munk en orden ascendente.

Síntesis	Transición de brecha de energía
	Promedio Indirecta (eV)
NTCMP	1.5
NTCMP-OX@Ni-Ag 9-1	1.6
NTCMP-OX@Ni	1.6
NTCMP-OX@Ag	1.65
NTCMP-OX@Ni-Ag 3-1	1.65
NTCMP-OX	1.65
NTCMP-OX@Ni-Ag 1-1	1.7
NTCMP-OX@Ni-Ag 1-3	1.7

Con forme los datos de la brecha de energía se deduce que la banda prohibida de los materiales es de (aproximadamente de 1-2 eV) teniendo semiconductores en todos los casos. Los valores de la brecha de energía se mantuvieron constantes en NTCMP-OX@Ag, NTCMP-OX@Ni-Ag 3-1 y NTCMP-OX con 1.6 eV mientras NTCMP-OX@Ni-Ag 9-1 y NTCMP-OX@Ni con 1.6 eV, se interpreta en este caso que la incorporación del 10% w de Ag no modificó la brecha de energía al mezclarse con el Ni.

Debido a que esta banda es más angosta, es más fácil para los electrones trasladarse de la banda de valencia a la de conducción. Por ejemplo, si aumenta la temperatura, los electrones absorben la energía necesaria para saltar a la banda superior. De esta forma, aumenta la

cantidad de electrones en la banda de conducción y disminuyen en la de valencia, pareciéndose más a un metal.

Que haya menos electrones en la banda de valencia también contribuye a aumentar la conductividad, ya que aumentan los denominados huecos que son considerados como portadores de carga positivos.

3.3 Espectroscopia Raman

La alta eficacia de dispersión de los estados de enlace carbono-carbono hace que la espectroscopia Raman una técnica atractiva y sensible para el estudio de las propiedades estructurales de los NTCMP. Los NTC despliegan cuatro bandas características, encontradas en la literatura, donde cada una representa diferentes funciones, como se indica:

- Modo radial: Un pico de baja frecuencia $<200\text{ cm}^{-1}$ (o grupo de picos para las muestras polidispersas cuando se cumplen las condiciones resonantes) característica de los NTCSP, cuya frecuencia depende esencialmente del diámetro del tubo.
- Modo de banda D (línea desorden): Una gran estructura asignada al grafito mal organizado residual (1340 cm^{-1}).
- Modo de banda G: Un pico de alta frecuencia (entre 1500 y 1600 cm^{-1}), que corresponde al modo de estiramiento del grafito. Este grupo puede ser superpuesto con la línea G de grafito residual.
- Un segundo modo de orden observado entre 2450 y 2650 cm^{-1} asignado a la primera insinuación de la modalidad D, como un sobretono.
- Modo de combinación de los modos D y G entre 2775 y 2950 cm^{-1} (1).

En muchas muestras de NTCMP, la frecuencia y forma lineal de la banda G son comparables a las del fonón E_{2g} de grafito (aunque la anchura de línea de grafito es típicamente menor que el de NTCMP. La anchura de línea es, sin embargo, un criterio no fiable para distinguir NTCMP de grafito, ya que la anchura de línea puede verse afectada por un número de factores, tales como: el diámetro del tubo. La firma de una vibración de una sola hoja se expresa por la presencia de un RBM de baja frecuencia y en la división de la banda G. En la mayoría de los casos, estos dos efectos no se observan en NTCMP, incluso para muestras altamente ordenadas. Al comparar la banda G entre NTCSP y NTCMP se tiene que está claramente dividida en dos bandas en los NTCSP, mientras que en NTCMP se compone generalmente de una amplia banda asimétrica característica.

Para la Figura 33, se muestran picos de los NTCMP abiertos en 1337 cm^{-1} , correspondiendo éste a la banda D asociada a los defectos estructurales en las paredes de los NTC, mientras en los NTC sin tratamiento ácido aparece este pico en 1335 cm^{-1} , con pocos defectos estructurales debido a la menor intensidad que se tiene con respecto de los NTCMP abiertos. Se tiene un pico en 1788 y 1787 cm^{-1} para los 2 espectros, éste se puede atribuir a un desplazamiento de la banda G debido al menor grado de grafitización de las muestras comúnmente presentes en $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

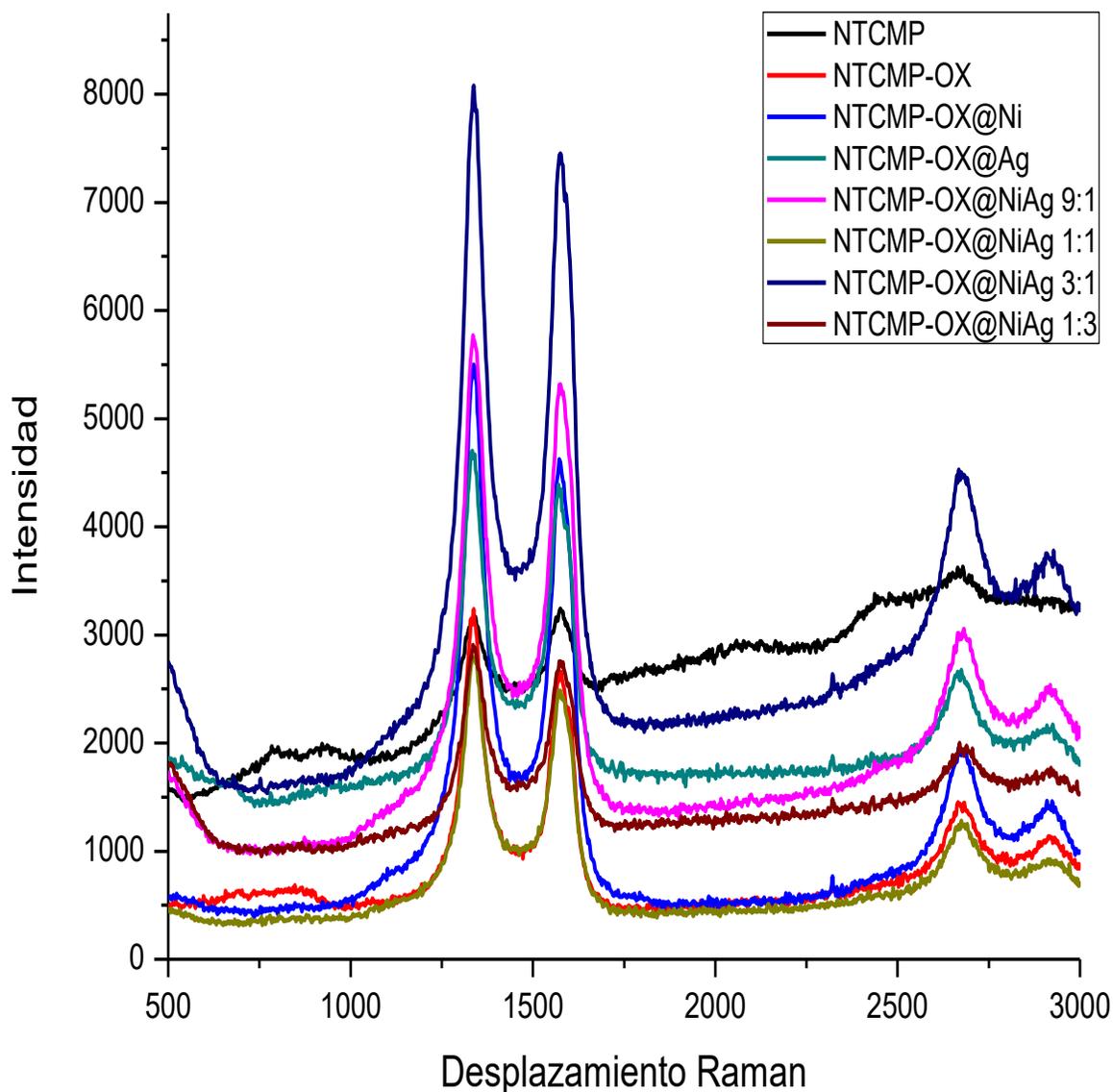


Figura 33 Espectro Raman de NTCMP y sus diferentes síntesis.

Osorio, oxido los NTCMP con diferentes ácidos $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ a una temperatura de 90°C en 15 h, el tiempo y la temperatura es relativa, ya que se ha encontrado bastante

información diferente en los parámetros que van de pocos minutos hasta días en someterlos al ácido, así como en la temperatura es la misma situación desde temperatura ambiente hasta temperaturas elevadas. Además, Osorio menciona que un aumento en la relación I_D/I_G corresponde a una mayor proporción de carbono sp^3 , que generalmente se atribuye a la presencia de defectos estructurales. (54).

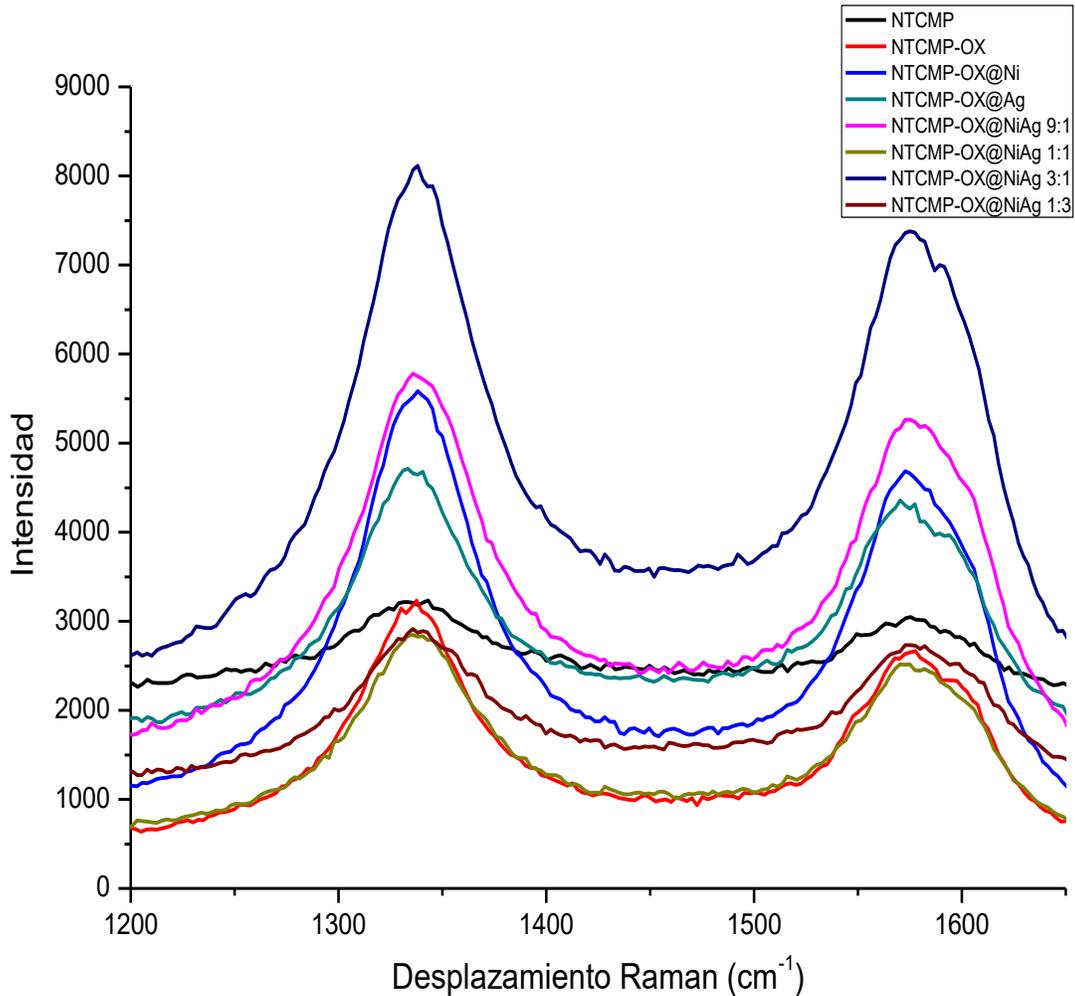


Figura 34 Bandas Raman características de NTCMP.

En la Figura 34 los desplazamientos Raman de estos modos dependen fuertemente de la transferencia de carga en la pared del nanotubo, por ejemplo en presencia de la funcionalización de NPs metálicas como en este caso, con las NPs de Ni y Ag. Se observa que la intensidad Raman de los NTCMP funcionalizados con NPs ya sea mono o bimetalicas es mayor que la de NTCMP, la razón podría ser que los NTCMP proporcionan una superficie más activa para adsorber más NPs debido al fuerte acoplamiento entre los tubos y las NPs. Los grados relativos de oxidación y la evaluación de la pureza se han basado en la relación de intensidad del pico de la banda D y el pico de la banda G en las proporciones de I_D/I_G , se

determinan dividiendo la intensidad de la banda D 1330-1360 cm^{-1} entre la intensidad del modo tangencial perteneciente a la banda G en el intervalo de 1530-1590 cm^{-1} , así como también es muy importante para indicar la eficiencia de la funcionalización. La banda D representa resultados de carbono amorfo, no defectos en las paredes del tubo. Si ambas bandas tienen intensidades similares, indica que una gran cantidad de defectos estructurales existe en cada uno de los nanotubos de carbono (55).

La banda G corresponde a las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono. Este pico es una buena medida de la grafitización de la muestra constituye principalmente para el grafito ya que un solo pico está presente a 1582 cm^{-1} .

Los valores de G y D que se muestran en la Tabla 9 reflejan las posiciones obtenidas en grafitización (G) y desorden en (D), para NTCMP se tiene 1575 y 1343 cm^{-1}

Los NTCMP y NTCMP-OX revelaron un desplazamiento en las bandas de la muestra oxidada en la región de la banda G 1575 a 1577 cm^{-1} , respectivamente. Este cambio de la respuesta de Raman de la muestra oxidada podría ser causado por efectos de dopaje (dopaje de electrones) por el tratamiento ácido. Esto indica que el proceso de oxidación a través de tratamiento ácido tiene un impacto en la estructura de la pared de los nanotubos de carbono, aunque siendo este un cambio poco significativo atribuido a que el HNO_3 atacó débilmente (16). Los espectros Raman de las bandas D, se deben a carbonos sp^3 que contienen impurezas u otros defectos de ruptura de simetría y el modo G está relacionado con las vibraciones C-C con una estructura orbital sp^2 en todos los materiales de carbono (56). Para NTCMP-OX@NiAg 1:1, NTCMP-OX@NiAg 9:1 y NTCMP-OX@NiAg 3:1 poseen casi el mismo valor aproximado a 1577 cm^{-1} . Para las muestras mono y bimetalicas los desplazamientos de la banda D a números de onda más altos sugiere un proceso de transferencia de carga, es decir, la presencia de una interacción química entre las NPs y la superficie de los NTCMP. Estos resultados están de acuerdo con las imágenes de MET (57).

Tabla 9 Desplazamientos Raman de NTCMP.

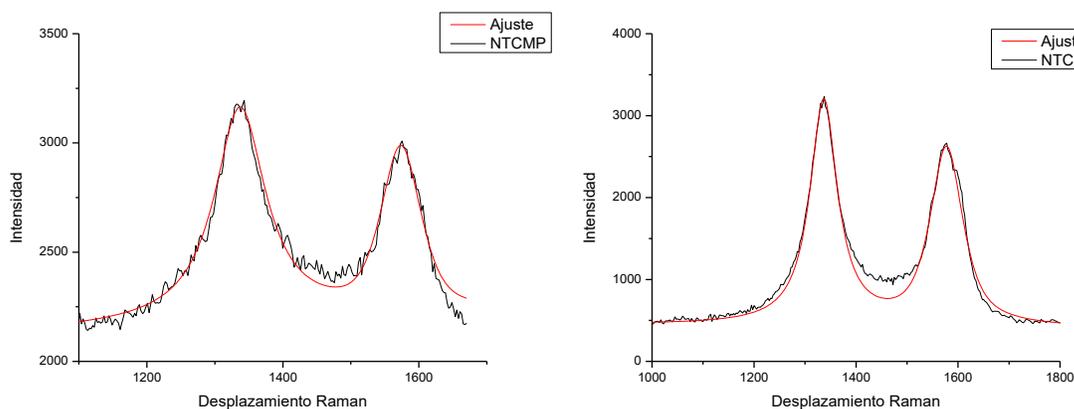
Muestras	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	
	D	G
NTCMP	1342.5	1575
NTCMP-OX	1337.3	1576.8
NTCMP-OX@Ni	1338.3	1573.3
NTCMP-OX@Ag	1332.8	1570.8
NTCMP-OX@NiAg 9:1	1336.2	1574.1
NTCMP-OX@NiAg 1:1	1335.3	1571.2
NTCMP-OX@NiAg 3:1	1337.5	1575.4
NTCMP-OX@NiAg 1:3	1335.9	1574.4

En la Tabla 10, se muestran las bandas secundarias de NTCMP G' y D+D'. La banda de segundo orden G' se activa independientemente de los defectos a través de un proceso de dos fonones doble resonancia, que es responsable de su naturaleza dispersiva y la sensibilidad a la ordenación estructural de las paredes del tubo y la grafito electrónica estructura. También se observó un modos de defecto inducido adicional de menor intensidad: modo D + D' (~2950 cm⁻¹ a 532 nm) (17). Los desplazamientos en las bandas sugieren un proceso de transferencia de carga y la interacción química entre las NPs y la superficie de NTCMP después del proceso de funcionalización (35).

Tabla 10 Bandas G', D' y D+D' de NTCMP.

Muestras	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	
	G'	D+D'
NTCMP	2518.8	2679.5
NTCMP-OX	2665.9	2913.6
NTCMP-OX@Ag	2674.7	2925.1
NTCMP-OX@Ni	2667.1	2909.4
NTCMP-OX@NiAg 1:1	2674.7	2918.3
NTCMP-OX@NiAg 9:1	2918.2	448
NTCMP-OX@NiAg 1:3	2688.8	2920.1
NTCMP-OX@NiAg 3:1	2928	447.7

Se hicieron las deconvoluciones de los espectros Raman para poder determinar la relación I_D/I_G a partir del programa GRAMS, a continuación los ajustes mostrados en la Figura 35 en cm⁻¹:



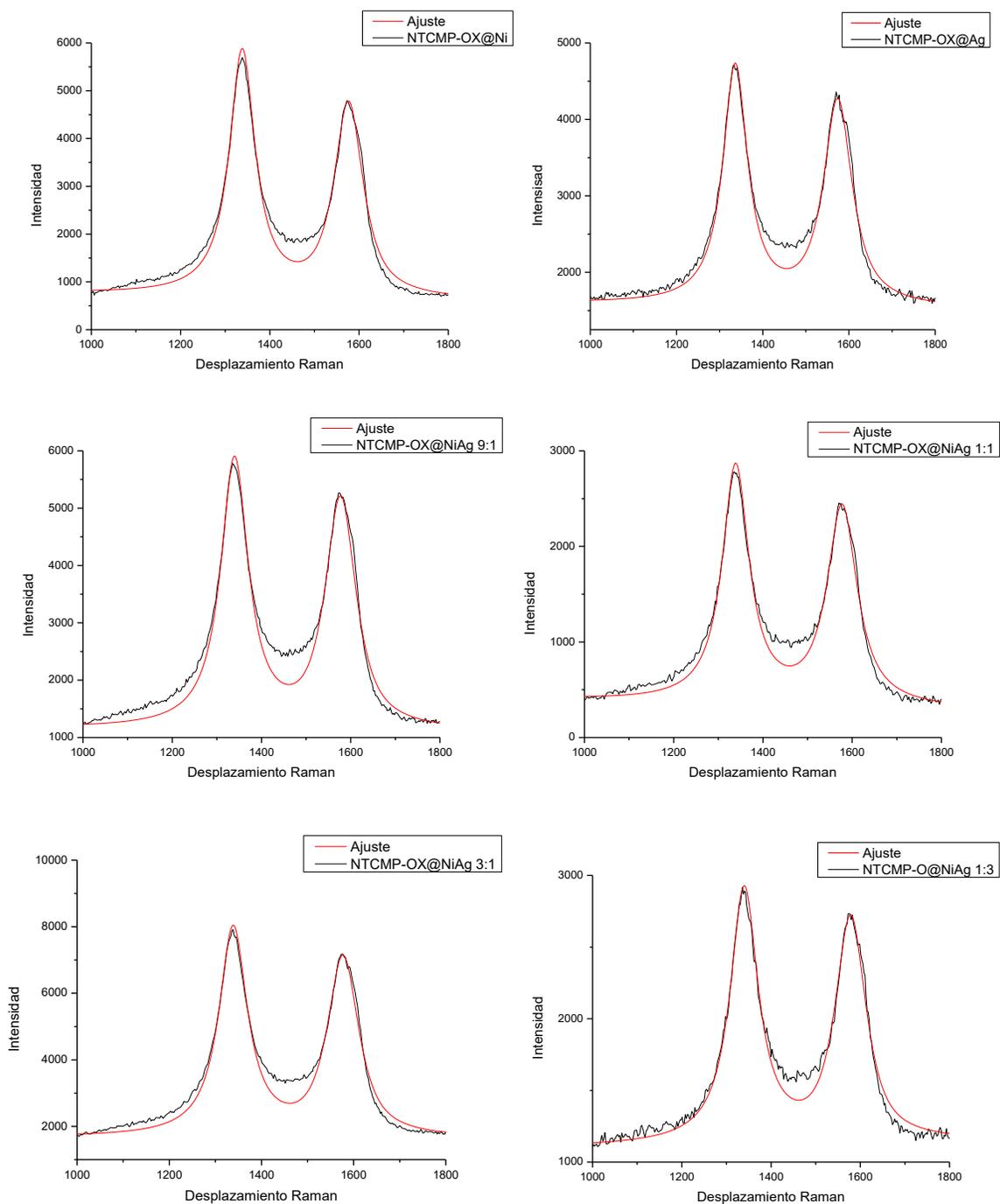


Figura 35 Ajustes GRAMS a) NTCMP, b) NTCMP-OX, c) NTCMP-OX@Ni, d) NTCMP-OX@Ag, e) NTCMP-OX@NiAg 9:1, f) NTCMP-OX@NiAg 1:1, g) NTCMP-OX@NiAg 3:1, h) NTCMP-OX@NiAg 1:3.

La Tabla 11 muestra los valores obtenidos a partir del programa GRAMS especialmente utilizado para cálculos de Raman en valores de la relación I_D/I_G . A partir de los resultados presentados se puede observar que las propiedades vibracionales de los NTCMP oxidados modificaron la relación I_D/I_G de 1.259 a 1.267. El cambio de la relación I_D/I_G en el material

oxidado es debido a la introducción de nuevos defectos, así como cambios en la geometría de NTCMP causado por la unión de nuevos grupos funcionales. Una disminución de la relación I_D a I_G implica una mejor estructura de grafito y un mayor grado de grafitización (58). El valor de I_D/I_G para NTCMP-OX@Ni es de aproximadamente 1.267, que es el mismo que el de los NTCMP-OX, esto indica que durante la decoración de las NPs de Ni sobre la superficie de los NTCMP las estructuras de los NTCMP no fueron destruidas.

Tabla 11 Valores de I_D/I_G obtenidos del programa GRAMS.

Muestras	I_D/I_G
NTCMP	1.259
NTCMP-OX	1.267
NTCMP-OX@Ni	1.267
NTCMP-OX@Ag	1.163
NTCMP-OX@NiAg 9:1	1.173
NTCMP-OX@NiAg 1:1	1.193
NTCMP-OX@NiAg 3:1	1.168
NTCMP-OX@NiAg 1:3	1.143

Resumiendo, el modo I_D/I_G representa el desorden que presentan los NTCMP como pueden ser las vacancias, defectos estructurales, etc, que serán de ayuda para su funcionalización (59). En la tabla 12, se muestra el orden que se obtuvo de la relación I_D/I_G , a manera que se le incorpora NPs metálicas estos actúan sobre los defectos estructurales y vacancias ya que adquieren una relación I_D/I_G menor comparada de NTCMP-OX.

Tabla 12 Valores de I_D/I_G ordenados obtenidos del programa GRAMS.

Muestras	I_D/I_G
NTCMP-OX	1.267
NTCMP-OX@Ni	1.267
NTCMP	1.259
NTCMP-OX@NiAg 1:1	1.193
NTCMP-OX@NiAg 9:1	1.173
NTCMP-OX@NiAg 3:1	1.168
NTCMP-OX@Ag	1.163
NTCMP-OX@NiAg 1:3	1.143

En Figura 36, se esquematiza la relación I_D/I_G para cada muestra.

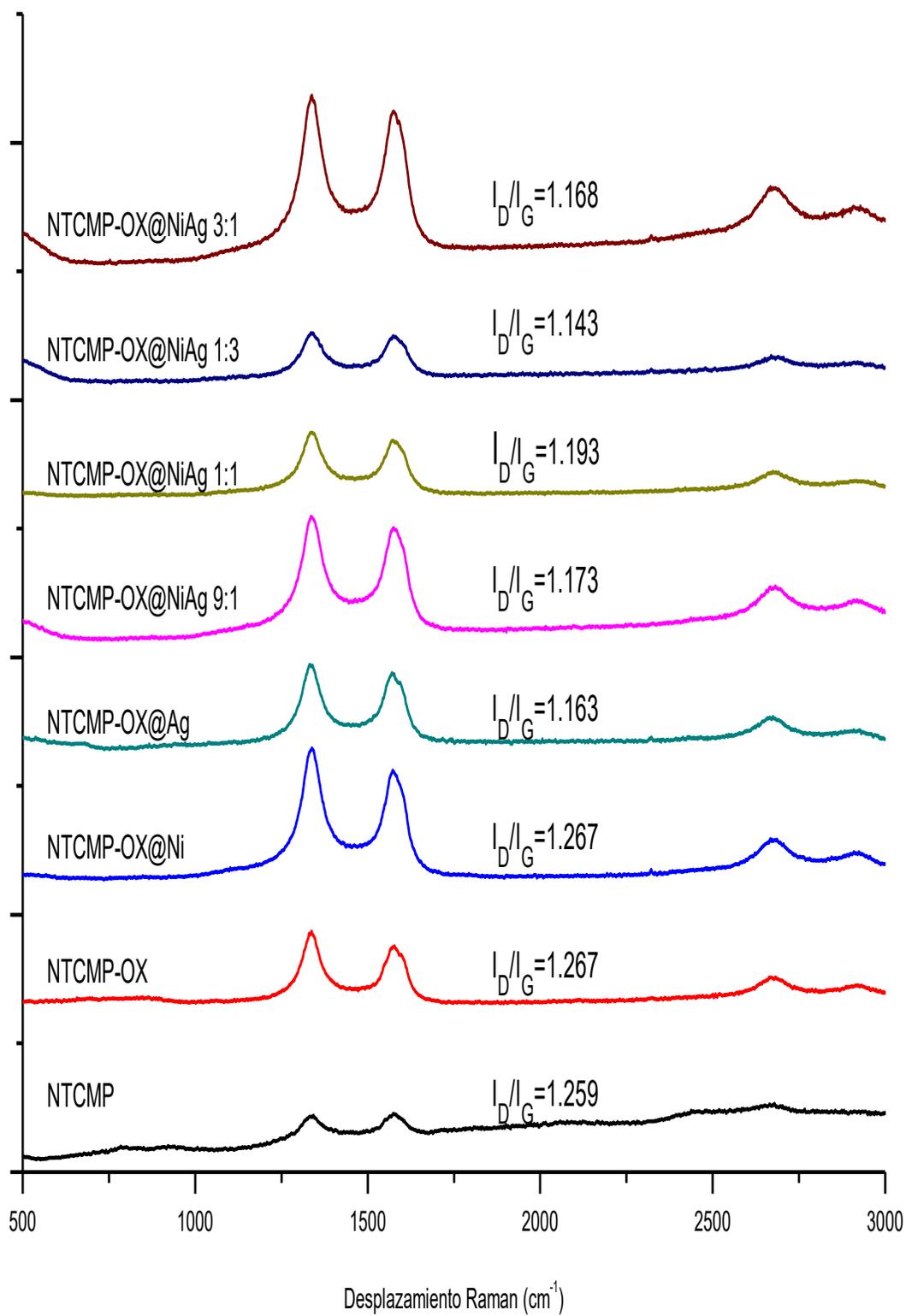


Figura 36 I_D/I_G de NTCMP.

3.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Se presentan los difractogramas de las síntesis realizadas así como los resultados de tamaño de cristal o partícula, el valor de 2θ , d_{hkl} distancia interplanar y FWHM para calcular el tamaño de cristal.

En la Figura 37, se observan los difractogramas de NTCMP y NTCMP-OX, claramente se observa una disminución en la intensidad de la reflexión (002), pico característico de los NTCMP representando los hexágonos de los NTCMP y en relación con el espaciamiento entre las láminas de grafeno de los tubos, la disminución se debe al tratamiento ácido, ya que logra romper algunas capas de los NTCMP. También, se logra identificar los picos característicos que tiene un NTCMP, cuales planos constituyentes son: (002), (101), (102), (004) y (110) en las posiciones 2θ : 26.27°, 43.33°, 51.87°, 54.09° y 79.53°.

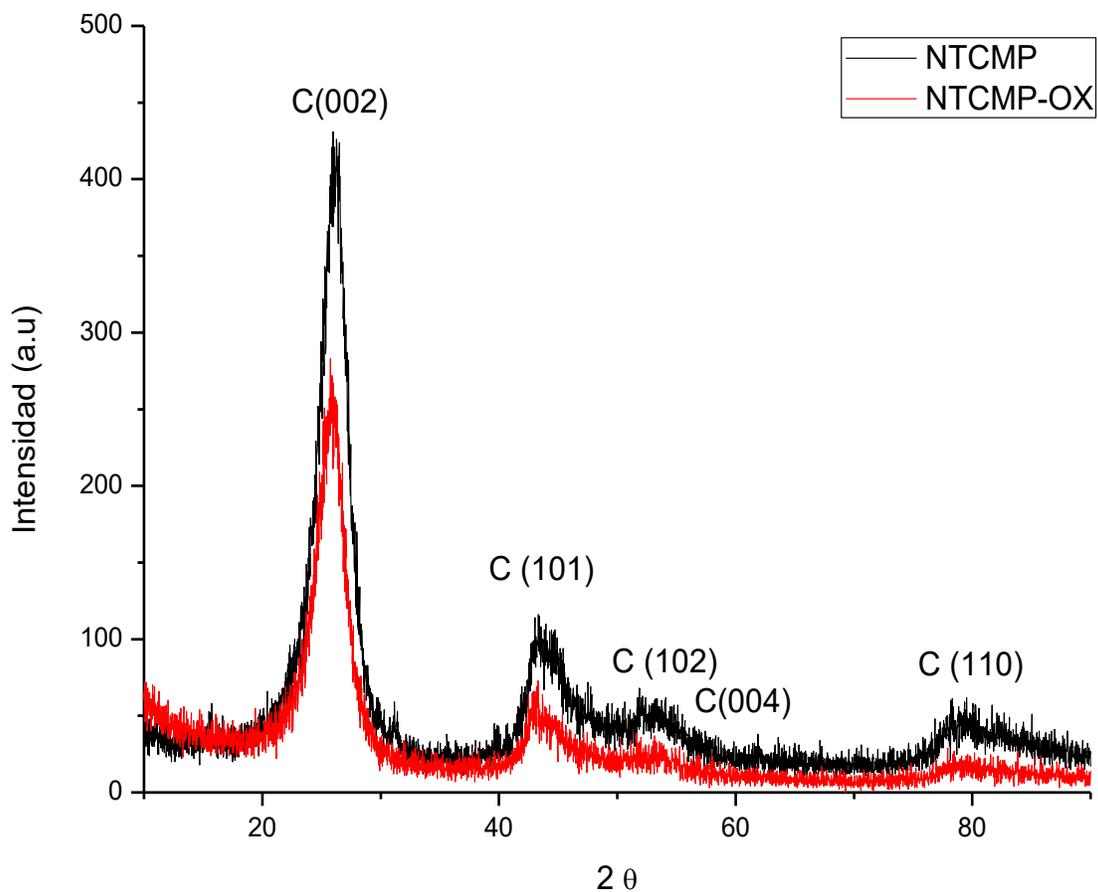


Figura 37 Difractograma de NTCMP y NTCMP-OX.

A continuación, los difractogramas característicos de los NTCMP funcionalizados:

En la Figura 38 se tienen los NTCMP funcionalizados monometálicos, en ambos difractogramas se observa la presencia de materiales policristalinos ya que presentan más de un pico, de tal modo que el material está constituido de diferentes planos cristalográficos, otra consideración es para NTCMP-OX@Ag presenta un pico finamente alargado característico de la Ag pero además se interpreta la presencia de NPs de Ag con tamaños de varios nm, el difractograma resultó muy parecido al de Fei Xin y colaboradores donde decoraron con éxito los NTCMP con Ag usando N, N-dimetilformamida (DMF) como agente reductor (57). Por otro lado para NTCMP-OX@Ni presenta un pico pequeño y amplio en 43.25° característico del Ni adquiriendo el plano (111) teniendo tamaños de partícula inferiores al de la NTCMP-OX@Ag. Además el pico característico de C, 25.75° , aparece en un ángulo menor de difracción a 26.25° , este cambio indica que la distancia interplanar disminuye después de la incorporación de la Ag, este cambio se originó por la fuerte interacción que tiene la Ag con los NTCMP(60). Estas reflexiones están en excelente acuerdo con los datos publicados anteriormente sobre los NTCMP decorados con Ag (61) y Ni (62).

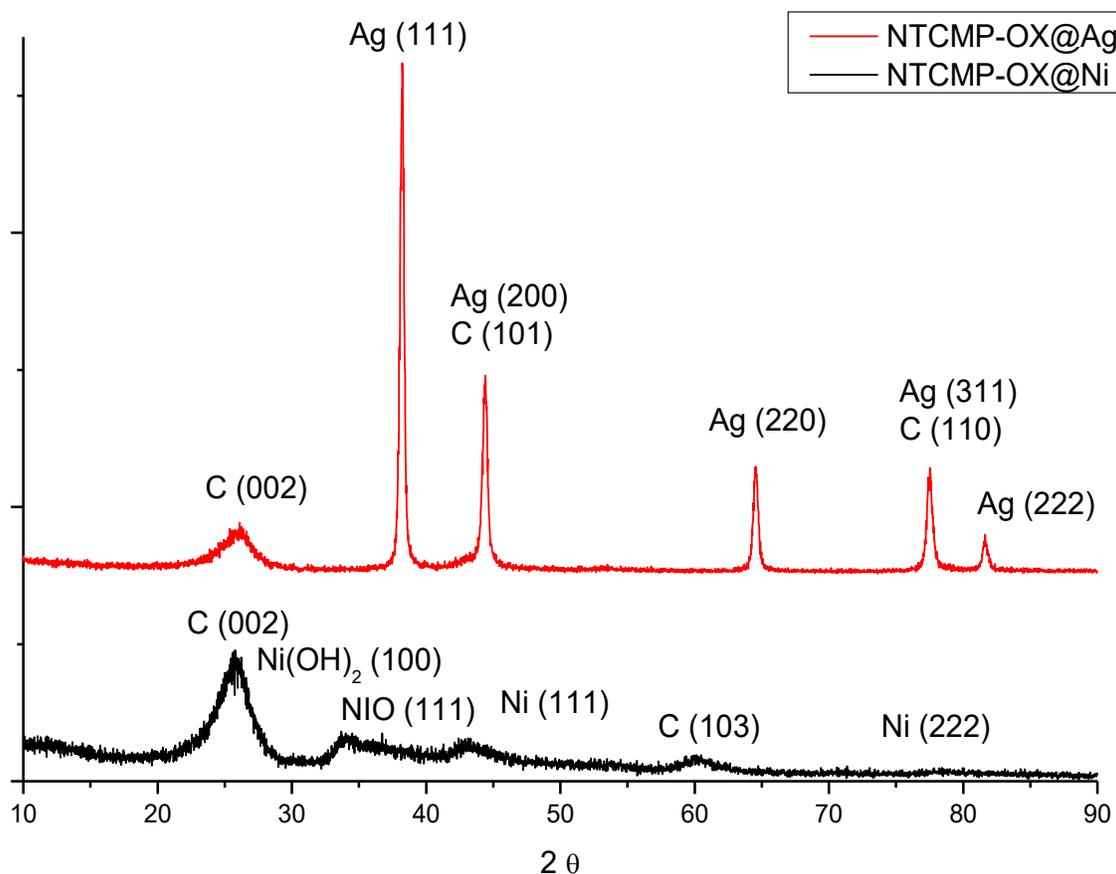


Figura 38 Difractogramas de NTCMP funcionalizados monometálicos.

En la Figura 39, se tienen los difractogramas de NTCMP funcionalizados bimetálicos Ni-Ag. Los planos cristalográficos resultantes fueron los siguientes, para JCPDS-652871 correspondientes a Ag con (111), (311), (200), (220), (331) y (222) mientras para Ni JCPDS-040850 asociados a los planos (111), (200) y (222) es decir, se confirmó la presencia de Ag y Ni en la muestra, para carbón JCPDS-897213 se tienen los planos (002), (101), (102), (004) y (110). Las cartas cristalográficas mencionadas se encuentran en el anexo. No se observaron picos característicos de AgNO_3 y $\text{NiNO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el espectro de DRX.

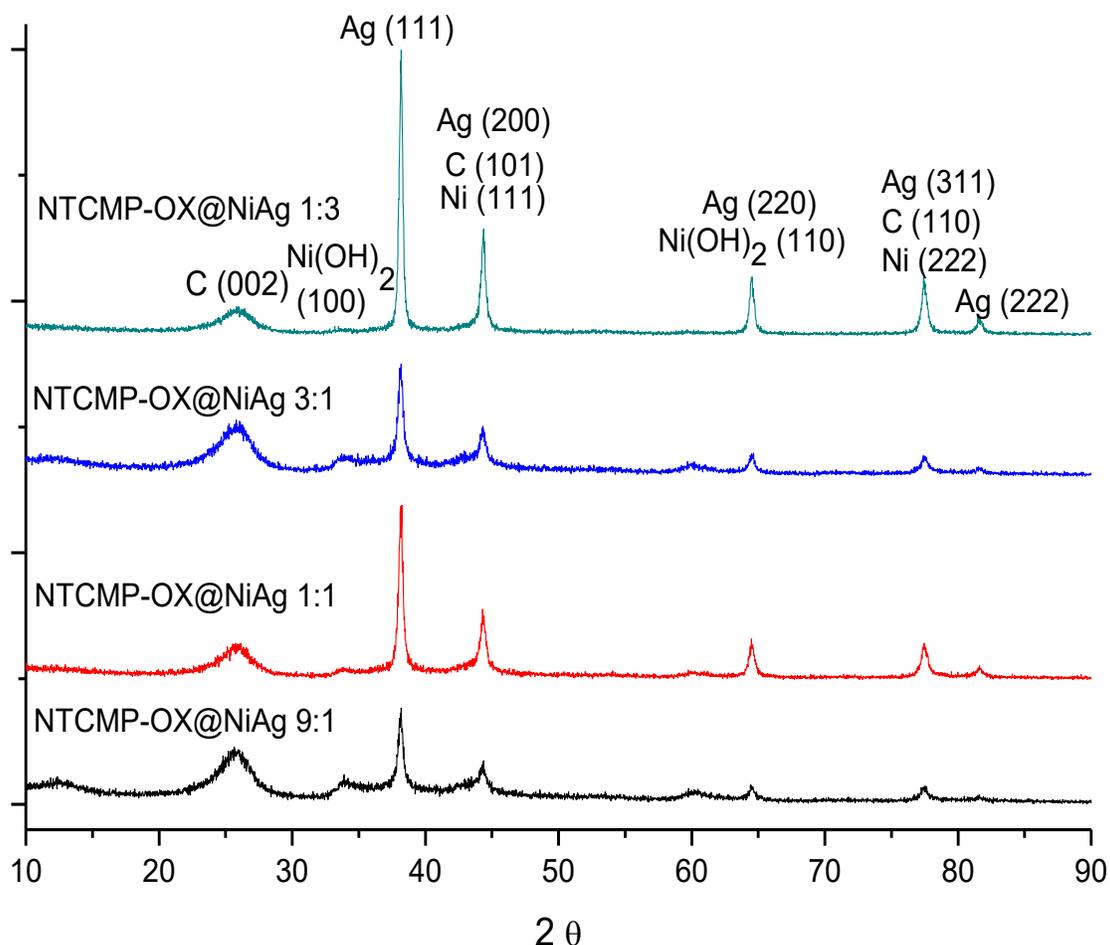


Figura 39 Difractogramas de NTCMP con síntesis bimetálicos.

De acuerdo con JCPDS 75-0197 para NiO se tiene un pico en 36° correspondiente al plano (111) y JPCDS 38-0715 para Ni(OH)₂ se tienen reflexiones en 2θ en 33.87° respectivamente, correspondientes a los planos de (111). En la Tabla 13, se presentan las reflexiones características de cada material:

Tabla 13 Resultados de DRX.

	2 θ	Reflexiones
NTCMP	26.27	C (002)
	43.33	C (101)
	51.87	C (102)
	54.09	C (004)
	79.53	C (110)
NTCMP-OX	25.75	C (002)
	43.07	C (101)
	51.63	C (102)
	53.15	C (004)
	77.93	C (110)
NTCMP-OX@Ag	26.25	C (002)
	38.221	Ag (111)
	44.396	Ag (200), C (101)
	64.554	Ag (220)
	77.528	Ag (311), C (110)
	81.641	Ag (222)
NTCMP-OX@Ni	25.856	C (002)
	33.872	Ni(OH) ₂ (100)
	36.73	NiO (111)
	43.25	Ni (111)
	60.15	C (103)
	78.41	Ni (222)
NTCMP-OX@Ni-Ag 1-1	26.15	C (002)
	33.837	Ni(OH) ₂ (100)
	38.159	Ag (111)
	44.334	Ag (200), C (101)
	64.527	Ag (220)
	77.453	Ag (311), C (110)
	81.606	Ag (222)
NTCMP-OX@Ni-Ag 9-1	25.63	C (002)
	33.933	Ni(OH) ₂ (100)
	38.14	Ag (111)
	44.306	Ag (200), C (101)
	64.515	Ag (220)
	77.452	Ag (311), C (110)
	81.45	Ag (222)
NTCMP-OX@Ni-Ag 1-3	25.79	C (002)
	38.175	Ag (111)
	44.362	Ag (200), C (101)

	64.497	Ag (220)
	77.446	Ag (311), C (110)
	81.619	Ag (222)
NTCMP-OX@Ni-Ag 3-1	25.79	C (002)
	33.575	Ni(OH) ₂ (100)
	38.14	Ag (111)
	44.317	Ag (200), C (101)
	59.948	Ni(OH) ₂ (110)
	64.562	Ag (220)
	77.5	Ag (311), C (110)
	81.585	Ag (222)

El tratamiento ácido fue satisfactorio para promover el rompimiento de ciertos enlaces, lo cual se induce de la comparación antes y después de dicho tratamiento que promovió la presencia de defectos estructurales -asociados al ruido en el difractograma-, así como en el pico de los NTC a 25.63°, que mostró una intensidad de 3890 mientras que el pico en 25.37° de los NTC abiertos, posee una intensidad de 1925; es decir hubo una disminución en la intensidad, siendo éste el pico característico de los NTCMP, los que derivado de sus enlaces predominantes se conforman con base una red hexagonal.

Adicionalmente, tal como los resultados de Shi Yan se puede ver claramente que todos los patrones revelaron la estructura FCC de las muestras. Para la muestra NTCMP-OX@Ag, presenta picos característicos correspondiente a (111), (200), (220), (311), y (222). Para las muestras de aleación, picos característicos correspondientes a (111), (200), (220), y (311). Se observa que todas las posiciones de los picos de la muestra de la aleación se asemejan a la (111), (200), (220) y (311) de la muestra de NTCMP-OX@Ag, pero con una ligera desviación de la actual 2θ . Para el pico (111) con el aumento del contenido de Ni, la intensidad es cada vez más débil, la FWHM (anchura a media altura) es cada vez más amplia y la posición del pico se desplaza hacia valores mayores de 2θ . La posición del pico en el plano (200) de NTCMP-OX@Ag está más cerca del plano (111) que para Ni, sin embargo, para todas las muestras de NPs metálicas binarias, no se detectó (200) plano del Ni. Esta observación es consistente con otras partículas de aleación de Ag-Ni sintetizado utilizando un método diferente. En otras palabras, todos los picos se asemejan a la estructura FCC de Ag y no hay pico característico de Ni. Por lo tanto, se puede afirmar que las NPs de aleación están formados por átomos de Ni presentes en la matriz de Ag (25). Para el análisis de las NPs de aleación de Ni-Ag cuantitativamente, las posiciones de los picos del plano (111), la distancia interplanar y el tamaño de los cristales de las muestras se calcularon y los resultados se dan en la

. En la Figura 40 se muestran los difractogramas de todas las muestras.

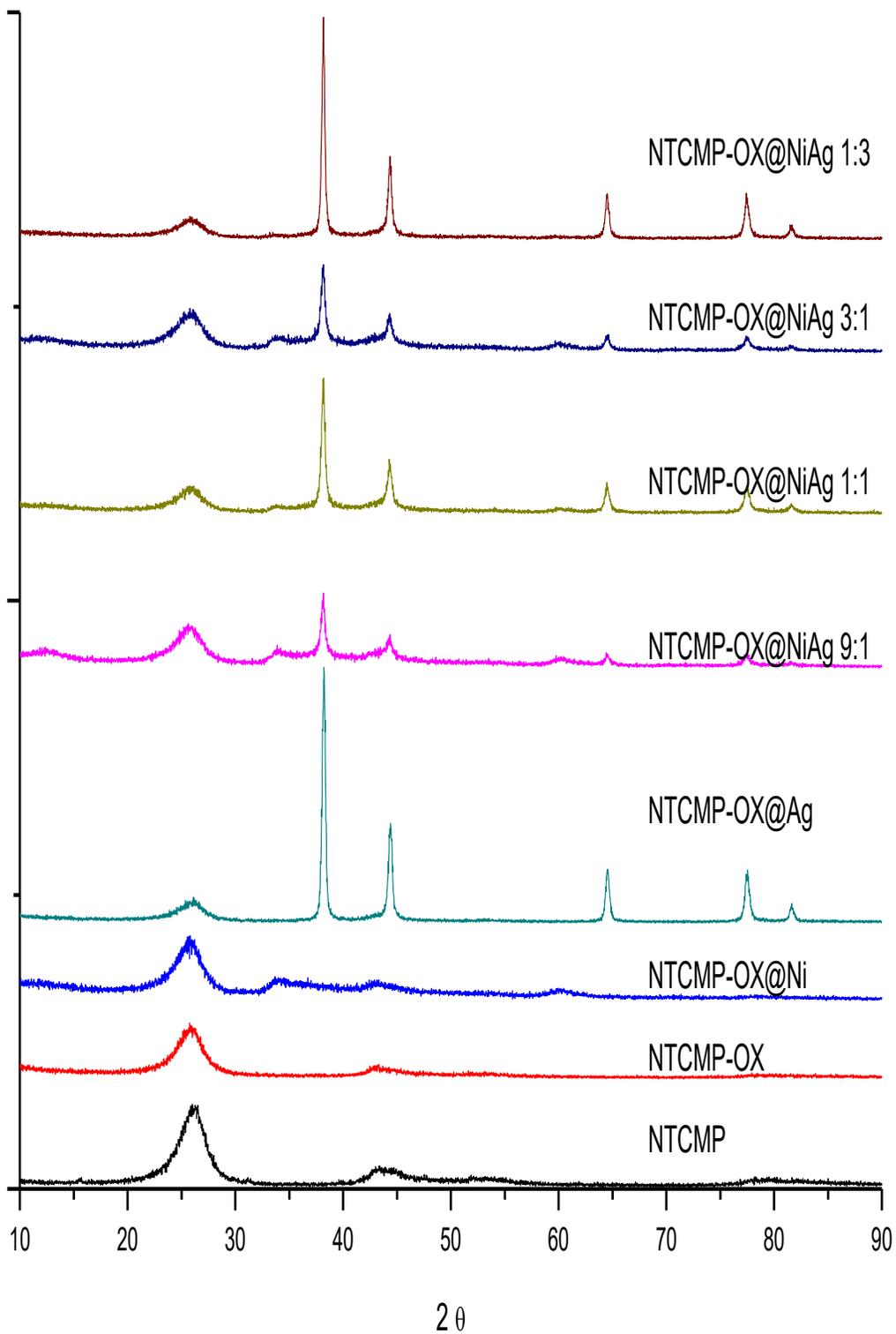


Figura 40 Difractogramas de NTCMP.

Los valores de la Tabla 14 fueron calculados con el programa X'Pert para DRX, observando estos valores se tiene η para NTCMO-OX@Ag el tamaño de partícula es muy grande comparada de las demás con 713 (Å). La ecuación de Scherrer es aplicable para tamaños inferiores de 200 nm. Para los valores de distancia interplanar (DI) se aplicó la ecuación de Bragg y los tamaños de NPs se han obtenido a partir del análisis de la ampliación de los planos (111) mediante el uso de la fórmula de Debye-Scherrer (29). Los tamaños de partícula obtenidos por Scherrer difieren de los valores obtenidos de MET, posiblemente por diversos factores tal como, las partículas no eran del todo esféricas y la ecuación solo es válida para partículas monometálicas.

Tabla 14 FWHM, DI (nm) y tamaño de cristal (Å).

Muestras	FWHM	DI (Å)	Tamaño cristal (Å)	
NTCMP	0.569	3.43197	143	
NTCMP-OX	0.793	3.42584	103	
NTCMP-OX@Ag	0.118	2.3547	713	
NTCMP-OX@Ni	0.945	2.6464	292	
NTCMP-OX@Ni-Ag 1-1	0.276	2.3585	305	435
NTCMP-OX@Ni-Ag 9-1	0.276	2.3595	305	272
NTCMP-OX@Ni-Ag 1-3	0.098	2.3575	858	364
NTCMP-OX@Ni-Ag 3-1	0.276	2.3595	305	364

Además, se determinó que para la relación 3:1 como a 1:3 de NPs de Ni no influye en el cambio de tamaño de partícula, así como para la relación 1:1 se obtienen tamaños de partícula menores comparados de los demás, en relación a la DI se determina que a mayor concentración de NPs de Ni aumenta esta distancia. Otra consideración es que para las relaciones 9:1, 1:1, 3:1 y 1:3 se tienen dos diferentes tamaños de partícula, esto es debido a que en el difractograma presenta picos característicos de cada metal.

Para todas las muestras se determinó que las NPs presentan una estructura cristalina FCC por sus siglas en inglés, es decir una estructura cúbica centrada en las caras.

3.5 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 43, se puede observar que los NTCMP poseen una estructura alargada característica de los NTCMP y carbono amorfo, un subproducto muy común generado en la síntesis por CVD. Se observaron NTC aislados y también aglomerados. La formación de aglomerados de NTC se debe a la débil interacción entre las partículas catalizadoras y el

sustrato. Para cada muestra se tienen magnificaciones de 15000 y 100000 aumentos. Los NTCMP no tratados tienen nanoestructuras cilíndricas que, naturalmente, se suman a enlaces unidas por fuerzas de Van der Waals. La capacidad única de detector de electrones retrodispersados EDS sirve para dar una resolución de contraste del material y para distinguir entre las partículas de carbono y de los metales en base a sus diferentes números atómicos.

En las Figura 41 y Figura 42 así como en la Tabla 15, se presenta la composición elemental de C y O para NTCMP, sin ningún tratamiento, con base a EDS, claramente se observa que está compuesto sólo de carbono y oxígeno, ya que contiene un 96.62 % de C y un 3.38 % de O. Este hallazgo también se vio apoyado por las pruebas de FTIR, Raman y DRX.

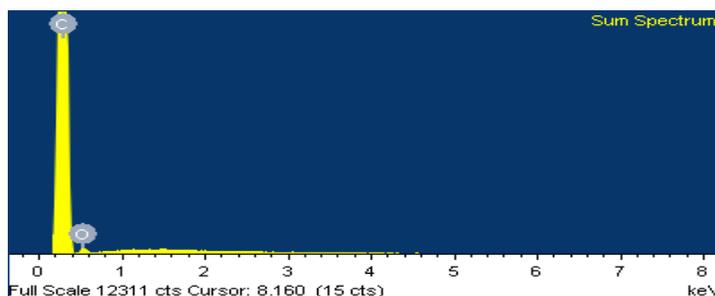


Figura 41 EDS de NTCMP.

Tabla 15 Composición elemental de NTCMP.

	Elemento	% Peso	% Atómico
NTCMP	C	95.55	96.62
	O	4.45	3.38

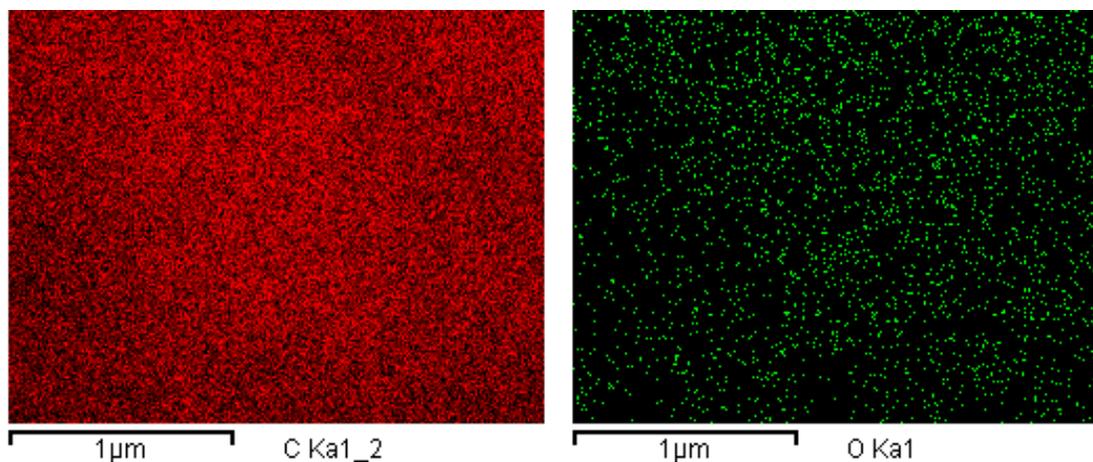


Figura 42 Mapeo elemental en NTCMP.

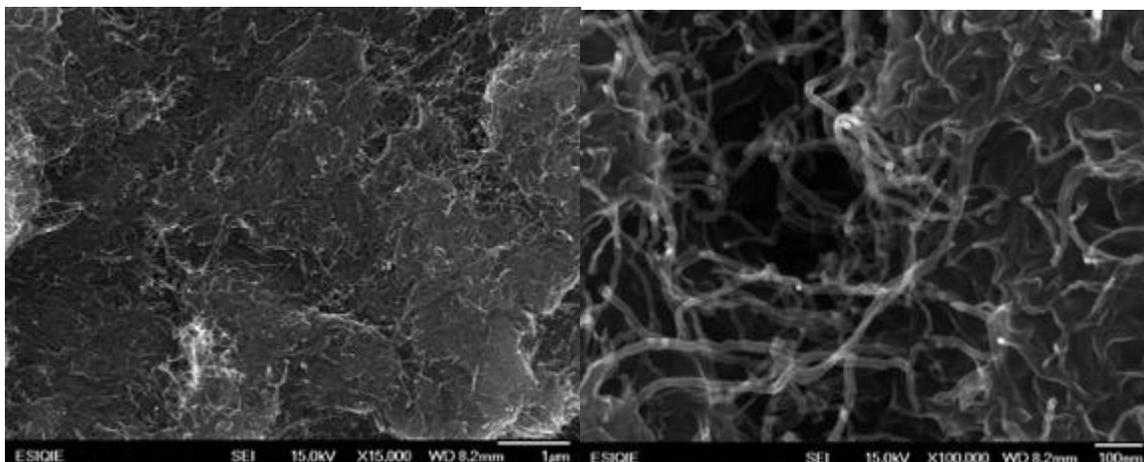


Figura 43 MEB DE NTCMP.

En la Figura 44 y Tabla 16 se observa el EDS de NTCMP con el tratamiento oxidativo es decir NTCMP-OX, se ve la presencia de C, O y Si; este último siendo parte de tal vez una posible contaminación del material.

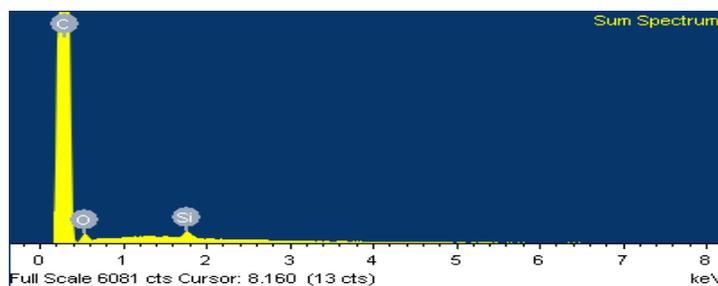


Figura 44 EDS para NTCMP-OX.

Tabla 16 Composición elemental de NTCMP-OX.

	Elemento	% Peso	% Atómico
NTCMP-OX	C	95.52	96.69
	O	4.21	3.2
	Si	0.27	0.12

A partir del análisis MEB, es difícil ver y comprender las nanoestructuras de nanotubos de carbono como se esperaba. Sin embargo, la morfología superficial de los nanotubos de carbono podría diferenciarse, ya que éstos existen como haces con superficies y bordes rugosos. Sin embargo, se observó la estructura superficial con bordes lisos y agudos para NTCMP-OX debido a la incorporación de los grupos funcionales en la superficie de los NTCMP. En comparación con los NTCMP sin tratamiento ácido se puede decir que no se tuvo un gran cambio drástico, es decir no se tuvo grandes deformaciones estructurales, ver Figura

45. Generalmente, la observación lúcida de las nanoestructuras podría lograrse mediante el análisis a través del MET.

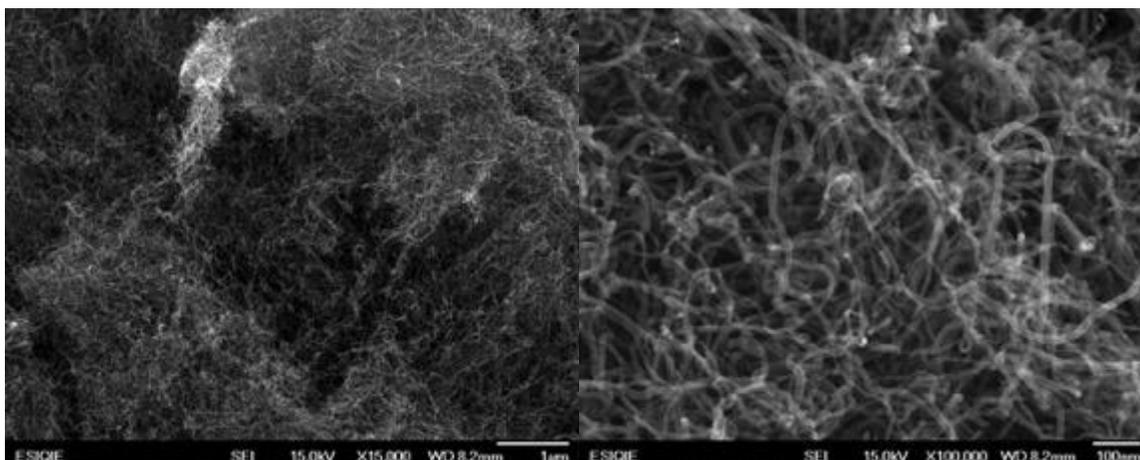


Figura 45 MEB de NTCMP-OX.

La Figura 46 muestra un EDS de NTCMP-OX@Ni, claramente se tiene presencia de Ni, C y O mientras la Figura 47 se tiene el MEB de esta muestra presentando partes más claras y brillantes siendo estas la presencia de Ni.

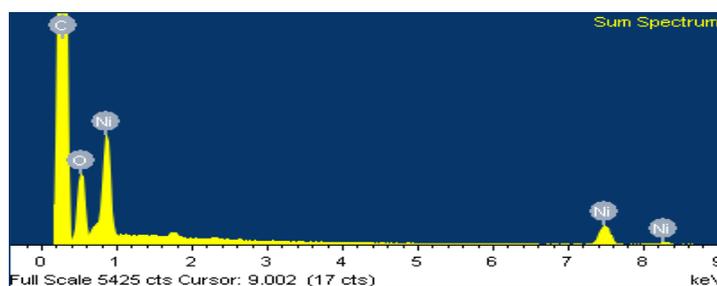


Figura 46 EDS para NTCMP-OX@Ni.

El análisis EDS de NTCMP-OX@Ni ilustra la interacción eficaz y la compatibilidad entre NTCMP y Ni que conducen a la presencia de Ni en la superficie de NTCMP ver Tabla 17.

Tabla 17 Composición elemental de NTCMP-OX@Ni.

	Elemento	% Peso	% Atómico
NTCMP-OX@Ni	C	75.44	83.94
	O	17.24	14.4
	Ni	7.32	1.67

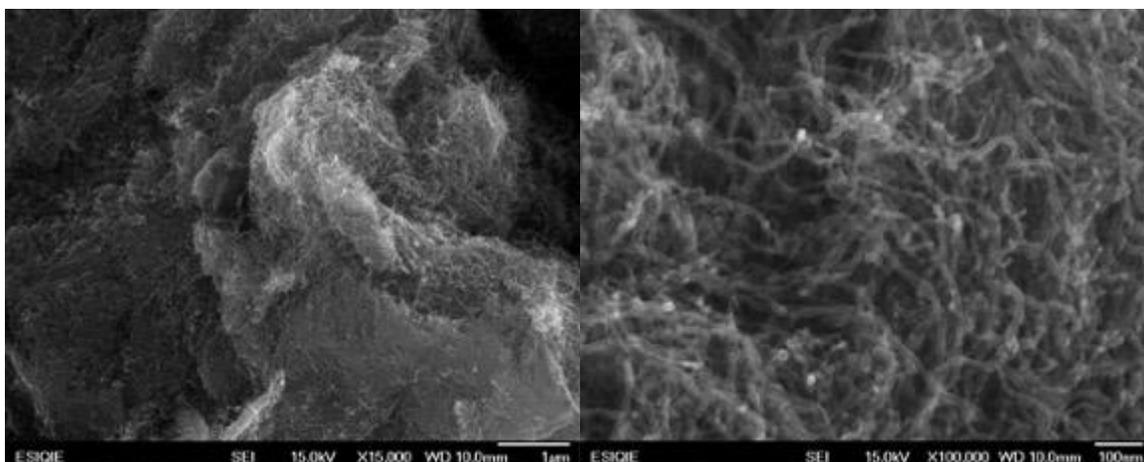


Figura 47 MEB de NTCMP@Ni.

Para los NTCMP con Ag se puede observar claramente en el mapeo ver Figura 49 como se incorporó el metal en los NTCMP, sin embargo se presentan partículas muy pequeñas y no se puede apreciar claramente la Ag en los NTCMP pero se observa parte de ésta en forma de aglomerados con un tamaño alrededor de 250 nm y otro de casi 1.0 micra, mientras para Figura 50 se aprecia evidentemente partes mas luminosas de la Ag incorporada. En el EDS se manifiesta la presencia de Ag ver Figura 48.

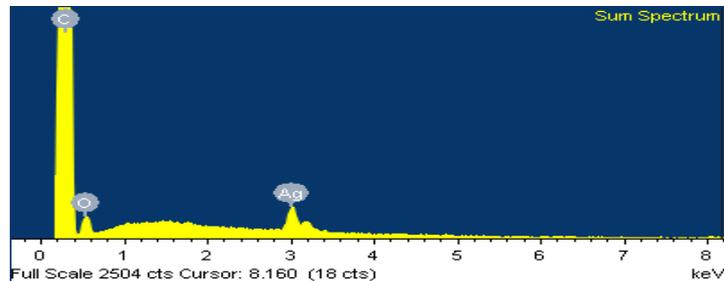


Figura 48 EDS para NTCMP-OX@Ag.

Debido a la diferencia distintiva en contraste, las NPs de Ag pueden ser fácilmente identificadas como puntos brillantes superpuestos en NTCMP. Es evidente que la Ag fue relativamente dispersada en la superficie de NTCMP con una fina capa de recubrimiento. Se muestra la presencia de elementos químicos en la superficie de NTCMP-OX@Ag por análisis EDS. El haz de electrones para el análisis EDS se centró en las superficies de las partículas con una ampliación baja. Se informó de los resultados en función de los dos porcentajes en peso (% en peso) y porcentajes atómicos (% At) de los elementos detectados en Tabla 18. Mientras en la Figura 49 se distingue el mapeo correspondiente a NTCMP-OX@Ag.

Tabla 18 Composición elemental de NTCMP-OX@Ag.

	Elemento	% Peso	% Atómico
NTCMP-OX@Ag	C	94.86	97.46
	O	2.96	2.29
	Ag	2.18	0.25

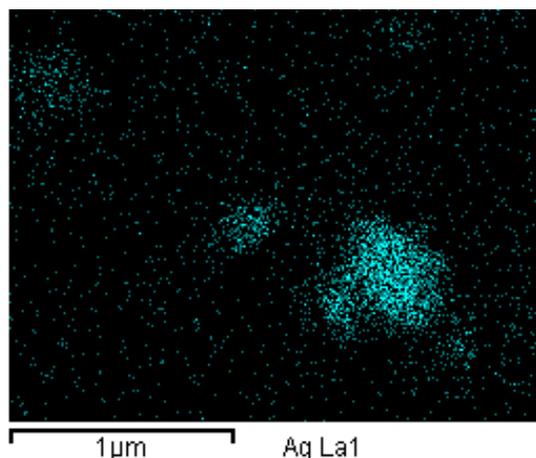


Figura 49 Mapeo de NTCMP-OX@Ag.

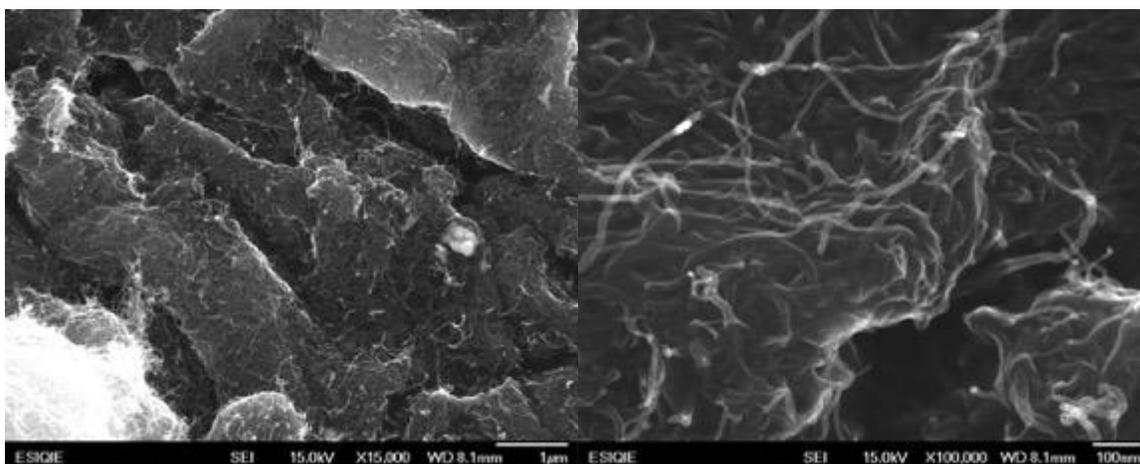


Figura 50 MEB de NTCMP-OX@Ag.

En la Figura 51, se tienen a los NTCMP-OX@NiAg en proporción 9:1, se observa la presencia de estos 2 metales y de C, O como era de esperarse mientras en la Figura 52 se tiene el MEB presentando pocas partes iluminadas que representan los metales, para una mayor discusión de la incorporación de los metales se presenta en la parte de MET.

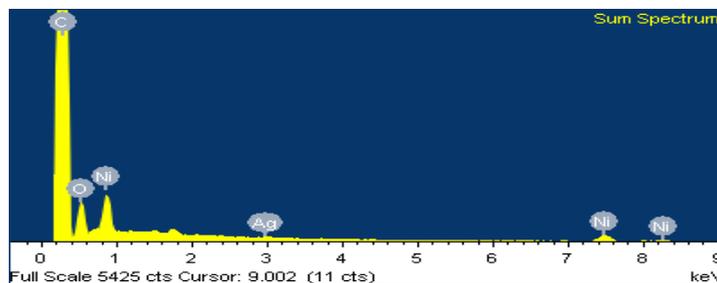


Figura 51 EDS para NTCMP-OX@NiAg 9:1.

En la Tabla 19, se muestra la composición elemental para NTCMP-OX@NiAg 9:1.

Tabla 19 Composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 9:1.

	Elemento	% Peso	% Atómico
NTCMP-OX@NiAg 9:1	C	90.02	93.54
	O	7.67	5.98
	Ni	2.22	0.47
	Ag	0.09	0.01

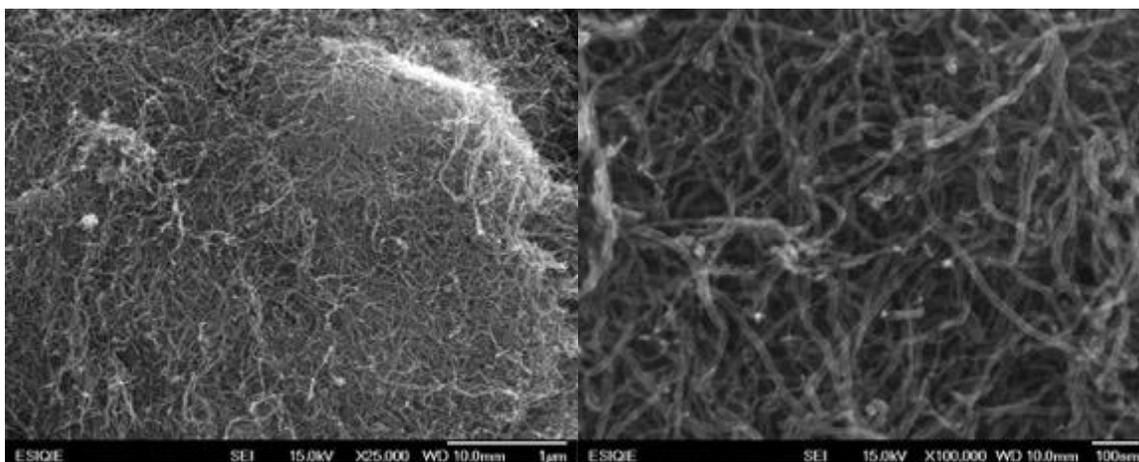


Figura 52 MEB de NTCMP@NiAg 9:1.

La Figura 53 muestra NTCMP-OX@NiAg en proporción 1:1, es evidente observar la presencia de estos 2 metales así como de C y O, en la Figura 54 se tiene el MEB para este caso existen más partes claras en una parte de la figura formando tal vez aglomerados.

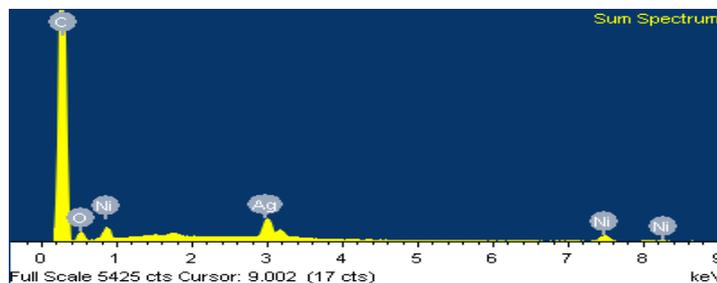


Figura 53 EDS para NTCMP-OX@NiAg 1:1.

En la Tabla 20, se muestra la composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 1:1.

Tabla 20 Composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 1:1.

	Elemento	% Peso	% Atómico
NTCMP-OX@NiAg 1:1	C	80.23	91.99
	O	6.63	5.7
	Ni	5.91	1.39
	Ag	7.24	0.92

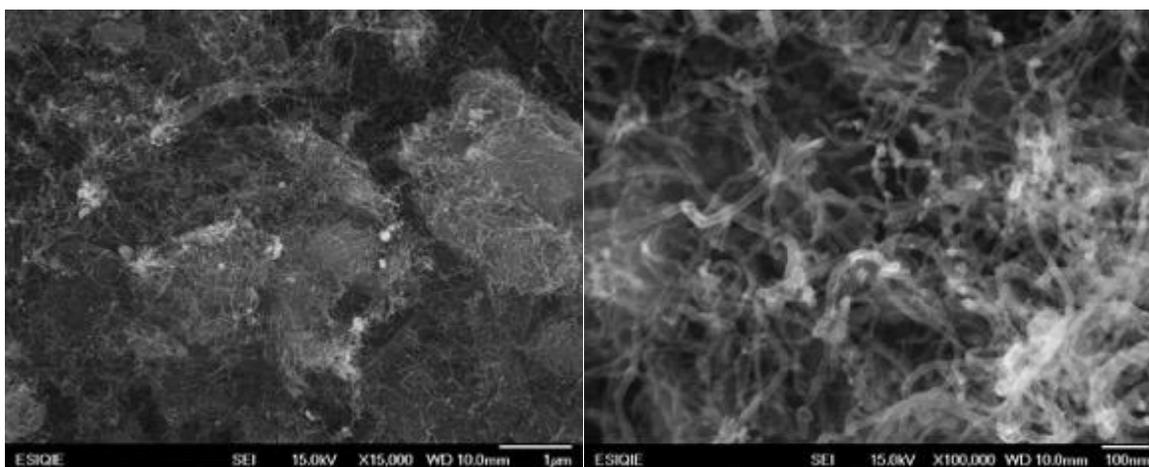


Figura 54 MEB de NTCMP@NiAg 1:1.

La Figura 55 muestra NTCMP-OX@NiAg en proporción 3:1, se observa la presencia de estos 2 metales y C, O, mientras en la Figura 56 se tiene el MEB presentando pocas partes aclaradas que representan los metales.

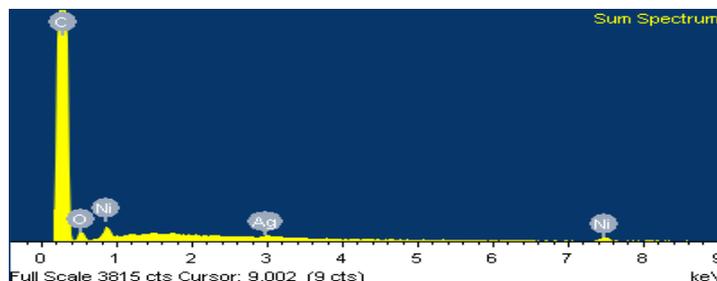


Figura 55 EDS para NTCMP-OX@NiAg 3:1.

En la Tabla 21, se muestra la composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 3:1.

Tabla 21 Composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 3:1.

	Elemento	% Peso	% Atómico
NTCMP-OX@NiAg 3:1	C	93.1	96.54
	O	3.63	2.83
	Ni	2.6	0.55
	Ag	0.67	0.08

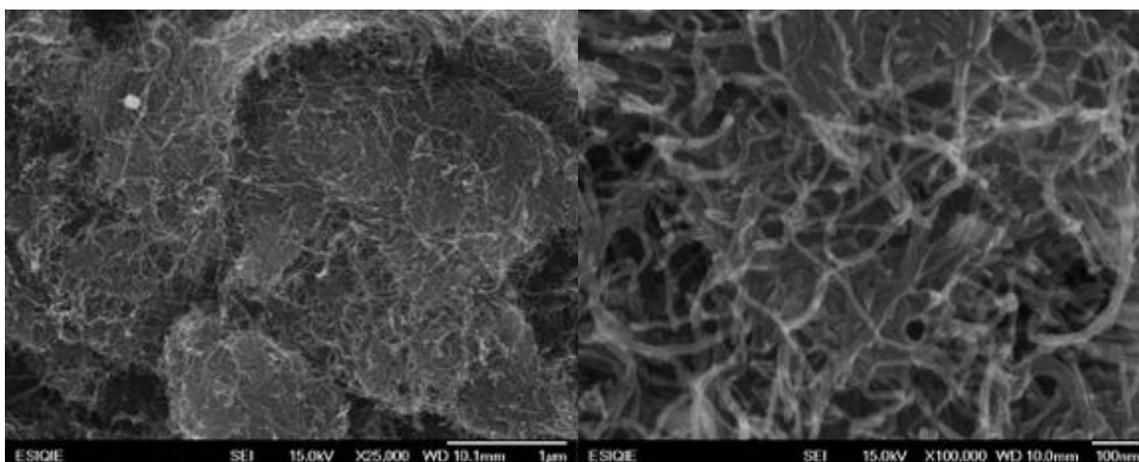


Figura 56 MEB de NTCMP@NiAg 3:1.

La Figura 57 muestra NTCMP-OX@NiAg en proporción 1:3, es evidente observar la presencia de estos 2 metales así como de C y O, en la Figura 58 se tiene el MEB para este caso existen pocas partes de tono claro que representan los metales.

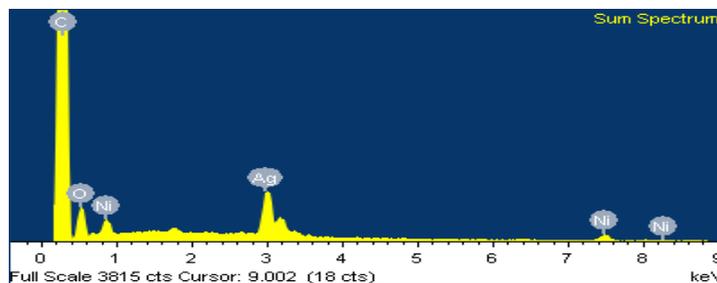


Figura 57 EDS para NTCMP-OX@NiAg 1:3.

En la Tabla 22, se muestra la composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 1:3.

Tabla 22 Composición elemental de NTCMP-OX@NiAg 1:3.

	Elemento	% Peso	% Atómico
NTCMP-OX@NiAg 1:3	C	79.28	89.18
	O	11.07	9.35
	Ni	2.56	0.59
	Ag	7.1	0.89

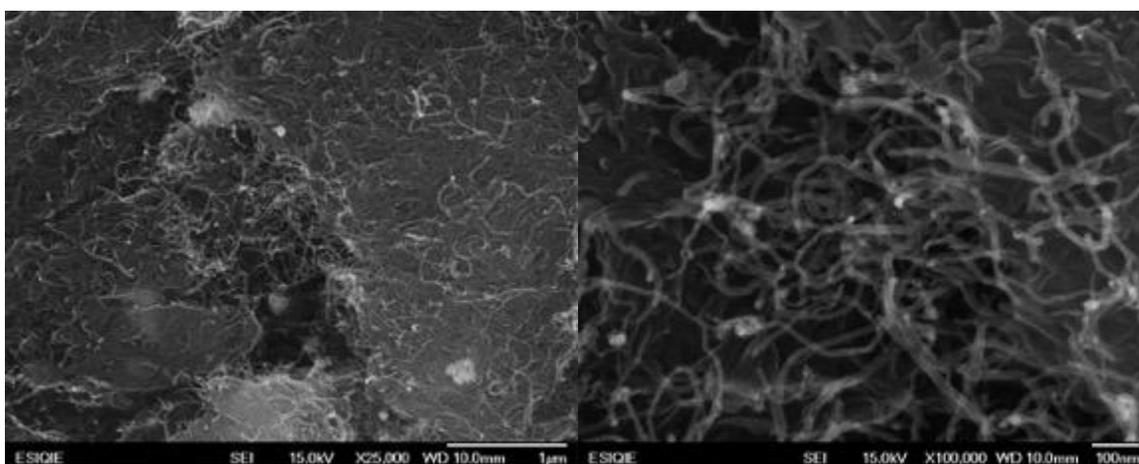


Figura 58 MEB de NTCMP@NiAg 1:3.

Los datos analíticos de EDS confirman que las partículas consistían en Ni y Ag. También, se detectó oxígeno (posiblemente de la atmósfera). Los picos en el espectro a la señal de Si se asignaron a las impurezas del carbono en el soporte.

3.6 Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (MET)

La técnica MET proporcionó información bastante útil para esta investigación, a continuación se muestran imágenes de cada síntesis que se realizó:

En la Figura 59, se tiene 4 imágenes de NTCMP presentando un diámetro externo entre 5 a 23 nm. En la imagen se muestra claramente la punta de un nanotubo con 23.93 nm de diámetro. Las imágenes mostradas tienen magnificación de 20 nm.

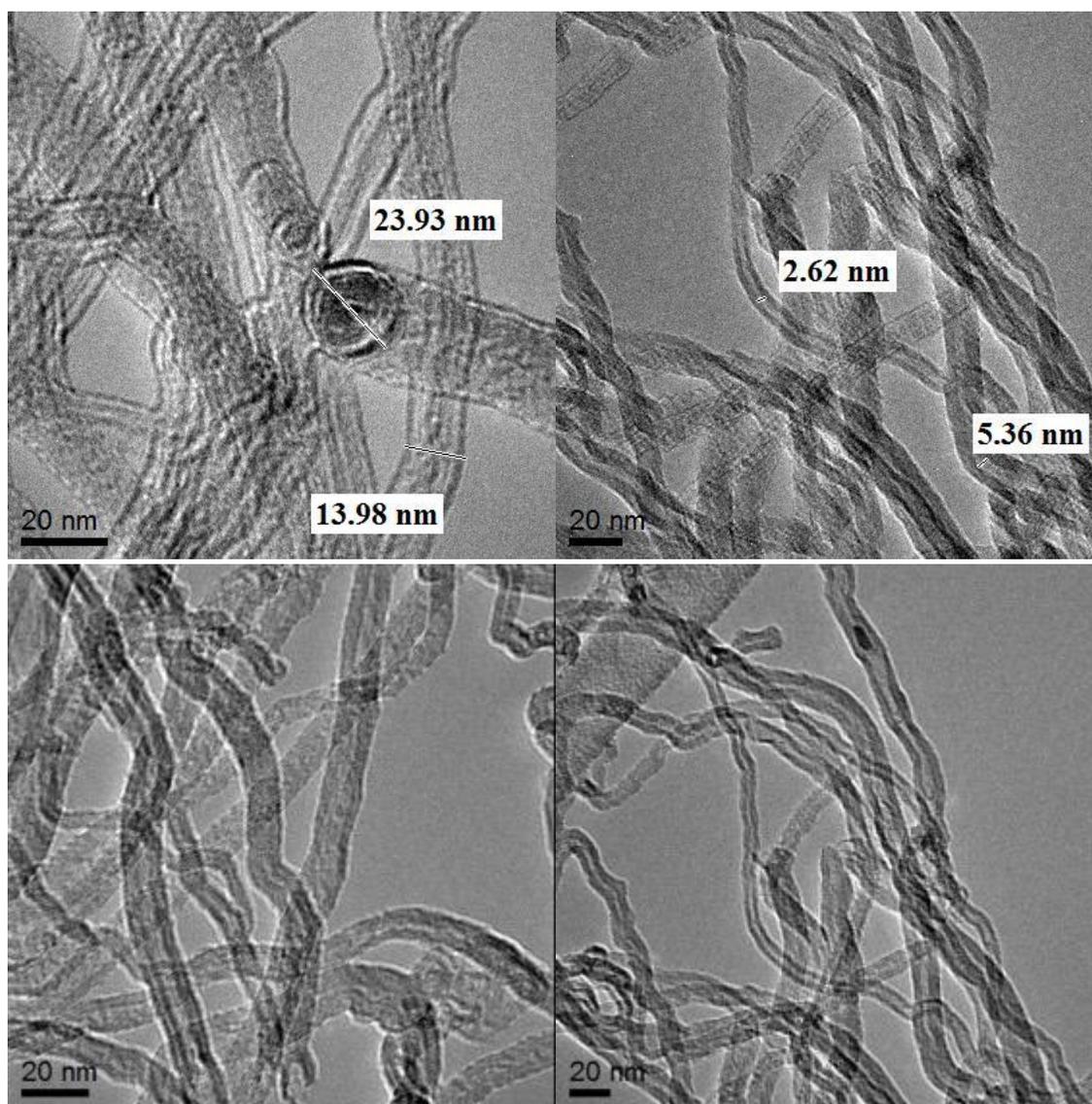


Figura 59 MET de NTCMP.

En la Figura 60 se presentan imágenes MET de NTCMP-OX en magnificaciones de 10 nm. El tratamiento oxidativo atacó débilmente la superficie de los NTCMP, de este modo el diámetro externo de los NTCMP no se vio afectado.

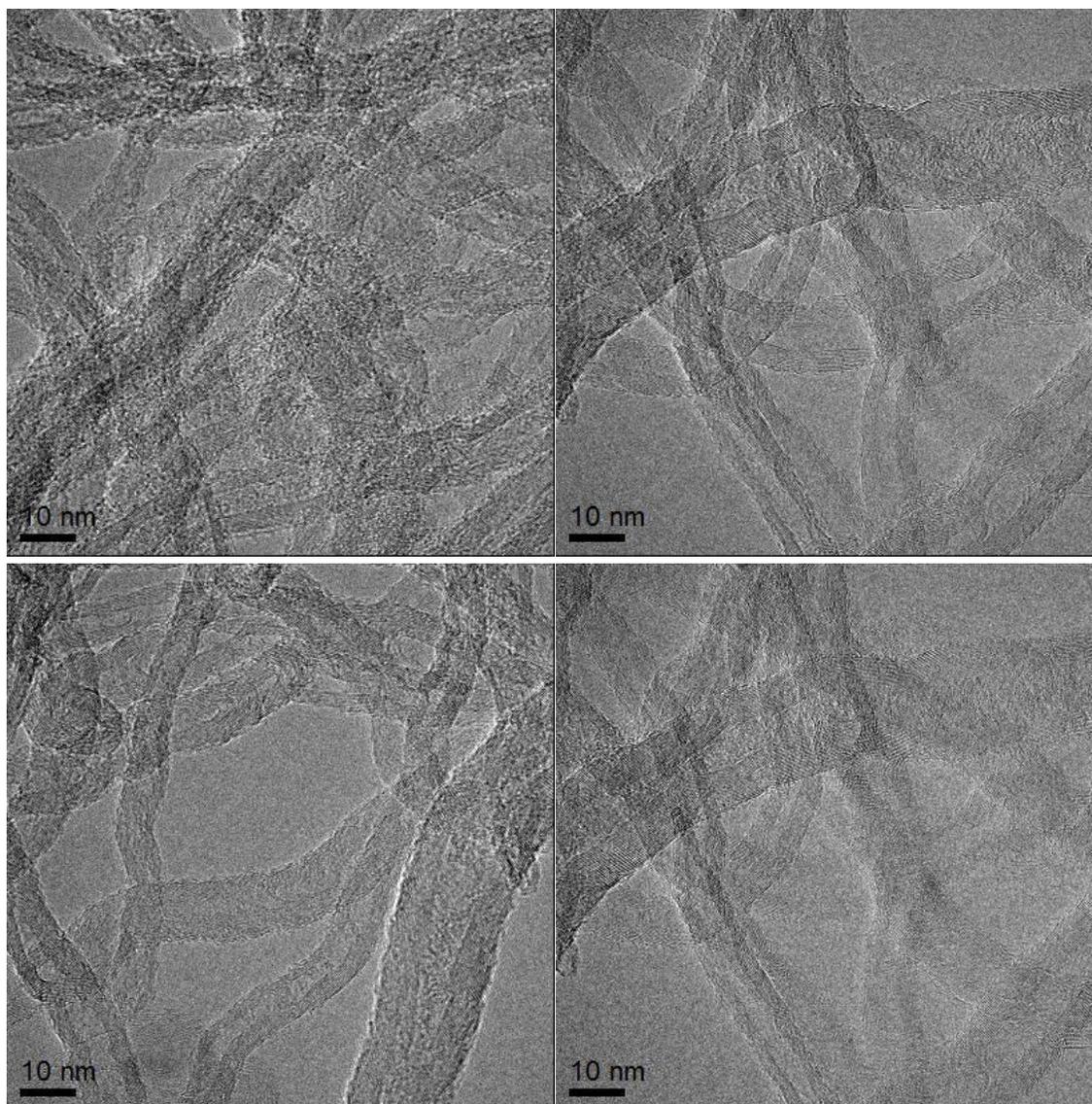


Figura 60 MET de NTCMP-OX.

En la Figura 61 de NTCMP-OX@Ni se obtuvieron tamaños de NPs menores del resto de las muestras. Con el programa Digital Micrograph se obtuvo el patrón de difracción a partir de la transformada de Fourier correspondientes a las imágenes de MET, mientras con las cartas de rayos X se determinaron los planos cristalográficos, para Ni JCPDS-040850 corresponde al plano (331) y para JCPDS-897213 correspondiente al C con el plano (100); es decir, se confirmó la presencia de Ni para esta muestra. Las distancias interplanares obtenidas fueron 0.255 y 0.284 nm para Ni y C. . Las NPs de Ni representan una estructura FCC.

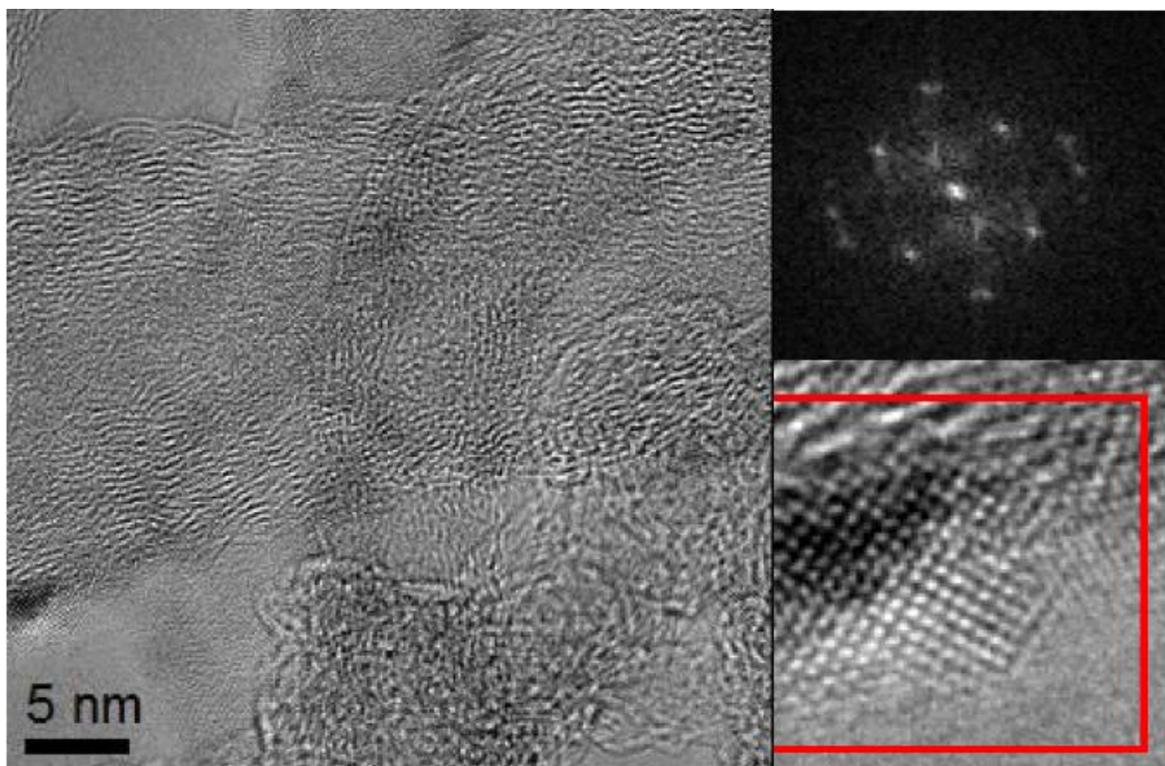


Figura 61 Patrón de difracción de NTCMP-OX@Ni.

Para la Figura 62, NTCMP-OX@Ni se deduce poca población de NPs de Ni sin posible aglomeración y tamaños de partícula inferiores de algunas investigaciones previas tal como Liu obtuvo tamaños de NPs de Ni entre 20 y 30 nm por medio de microondas, método más complicado al de reducción química, además de que utilizaron PVP como agente tensoactivo (63), y Kutluay obtuvo NPs de Ni con tamaños de 100 nm por medio de reducción química, método parecido al utilizado con un pH de 5.2 al término de la reducción de metales y utilizando baño de ultrasonido (64).

Hay dos pasos en el proceso de síntesis de partículas monodispersas, es decir, la etapa de nucleación y la etapa de crecimiento. Estos dos pasos dependen del sistema de reacción y los parámetros que controlan la reacción. Cuando la concentración de $\text{NiNO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la temperatura de la síntesis aumenta, la nucleación de cristales de Ni se aceleraría, y más núcleos de los cristales de Ni formarían. Con formarse más núcleos de Ni, las tasas de colisión y coalescencia del núcleo de Ni serían más altos. Por lo tanto, en el proceso de síntesis de NPs de Ni, los efectos de la concentración de los reactivos y la temperatura de síntesis sobre el crecimiento de las partículas pueden explicarse considerando dos aspectos en competencia: primero, el número de núcleos de Ni aumentaría con el aumento de la temperatura y la concentración de los reactivos, lo que ordinariamente conducir a la disminución de tamaño de las NPs de Ni. Por otro lado, la temperatura más alta y la

concentración de los reactivos llevarían a la tasa más alta de la coagulación, lo que mejora las posibilidades de que los núcleos se convierten en partículas más grandes. Por lo tanto, el tamaño de las NPs de Ni no sería simplemente aumenta o disminuye con el aumento de la concentración de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la temperatura de síntesis (65). La temperatura registrada en esta investigación fue de 4.0°C , temperatura favorable para el mayor de los casos de la síntesis química por el método de impregnación. No se encontró nitratos, lo que indica que todos los remanentes de precursores se eliminaron.

El método de reducción química resultó atractivo para la incorporación de las NPs en los NTCMP, tal como Hemalatha obtuvo NPs de Ni en el intervalo de 23,64 y 18,62 nm seguidas por este método (66).

Rao VM obtuvo NPs de Ni adsorbido en NTCMP por radiación gamma por medio de otros precursores tal $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y sulfato de Ni mostrando una alta población de NPs de Ni con tamaños promedio de 9-13 nm indicando que los NTCMP funcionalizados proporcionan sitios activos para la adsorción de Ni átomos/grupos, inducido en dosis de radiación gamma en 30, 40, 50, además a concentraciones más bajas de sal de Ni eran más deseables para evitar la aglomeración y para asegurar la adsorción completa de átomos de Ni sobre NTCMP (67).

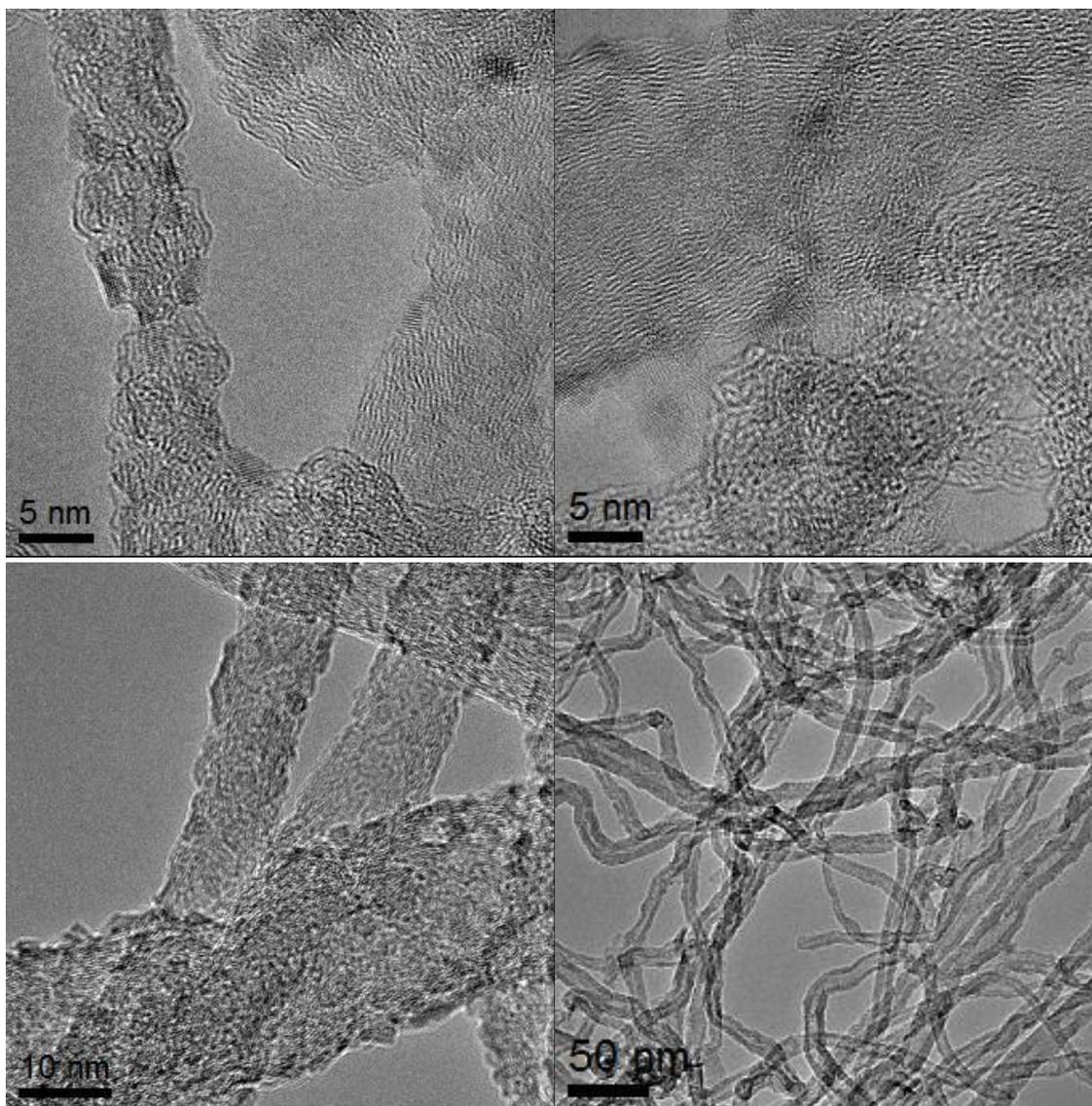


Figura 62 MET de NTCMP@Ni.

Para la Figura 63 de NTCMP-OX@Ag se obtuvo un tamaño de NPs entre 5 y 10 nm. Los planos cristalográficos resultantes fueron los siguientes, para JCPDS-652871 los planos son: (100), (440) y (220) correspondientes a la Ag y para JCPDS-897213 correspondiente al carbón se tiene: (100) y (101); es decir, se confirmó la presencia de Ag para esta muestra. Las distancias interplanares obtenidas por medio de la transformada de Fourier son 0.211 y 0.207 nm para Ag y C respectivamente. Las NPs de Ag representan una estructura FCC.

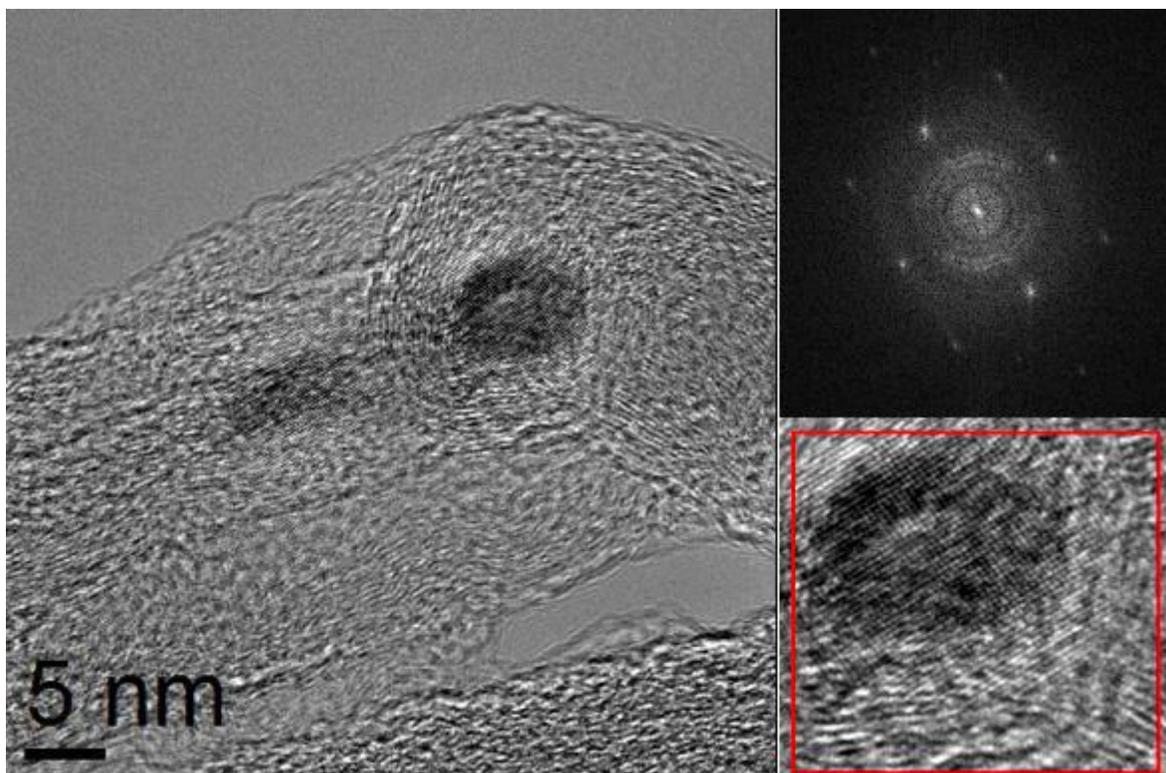


Figura 63 Patrón de difracción de NTCMP-OX@Ag.

En la Figura 64 se estima poca población de NPs de Ag adheridas a los NTCMP, Li Q y colaboradores en 2013 realizaron estudios para comprender la morfología y tamaño de las partículas, obteniendo NPs de Ag con aglomeración sobre la superficie de NTCMP, el tamaño medio de estas NPs de Ag fue de 10 a 50 nm. A diferencia de esta investigación, el tratamiento ácido que ellos emplearon fue de la mezcla de H_2SO_4/HNO_3 a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, tiempo 4 veces duplicado al de esta investigación y empleando 2 ácidos (68). Además, la síntesis empleada fue parecida con la diferencia de tiempos de reducción de metales ya que ellos emplearon solo 1 día mientras esta investigación se llevó a 3 días, se puede decir que el tiempo de reducción resultó bueno para obtener partículas más pequeñas y con menos aglomeración. Forati-Nezhad obtuvo NPs de Ag de 36 hasta 80 nm (34) por el mismo método de reducción química con diferencias en disolvente como la acetona y tiempos.

Otra consideración es para el método de reducción química, el oxígeno que contiene grupos en NTCMP se puede utilizar como sitios de nucleación para la deposición de NPs de Ag. Los cationes de Ag en solución acuosa de $AgNO_3$ pueden interactuar con grupos carboxilo en NTCMP a través de la interacción electrostática para formar $COO^- Ag^+$ y la liberación de iones H^+ . Después, la disolución de NaOH da lugar a la reducción in situ de cationes Ag^{+1} a Ag^0 en NTCMP.

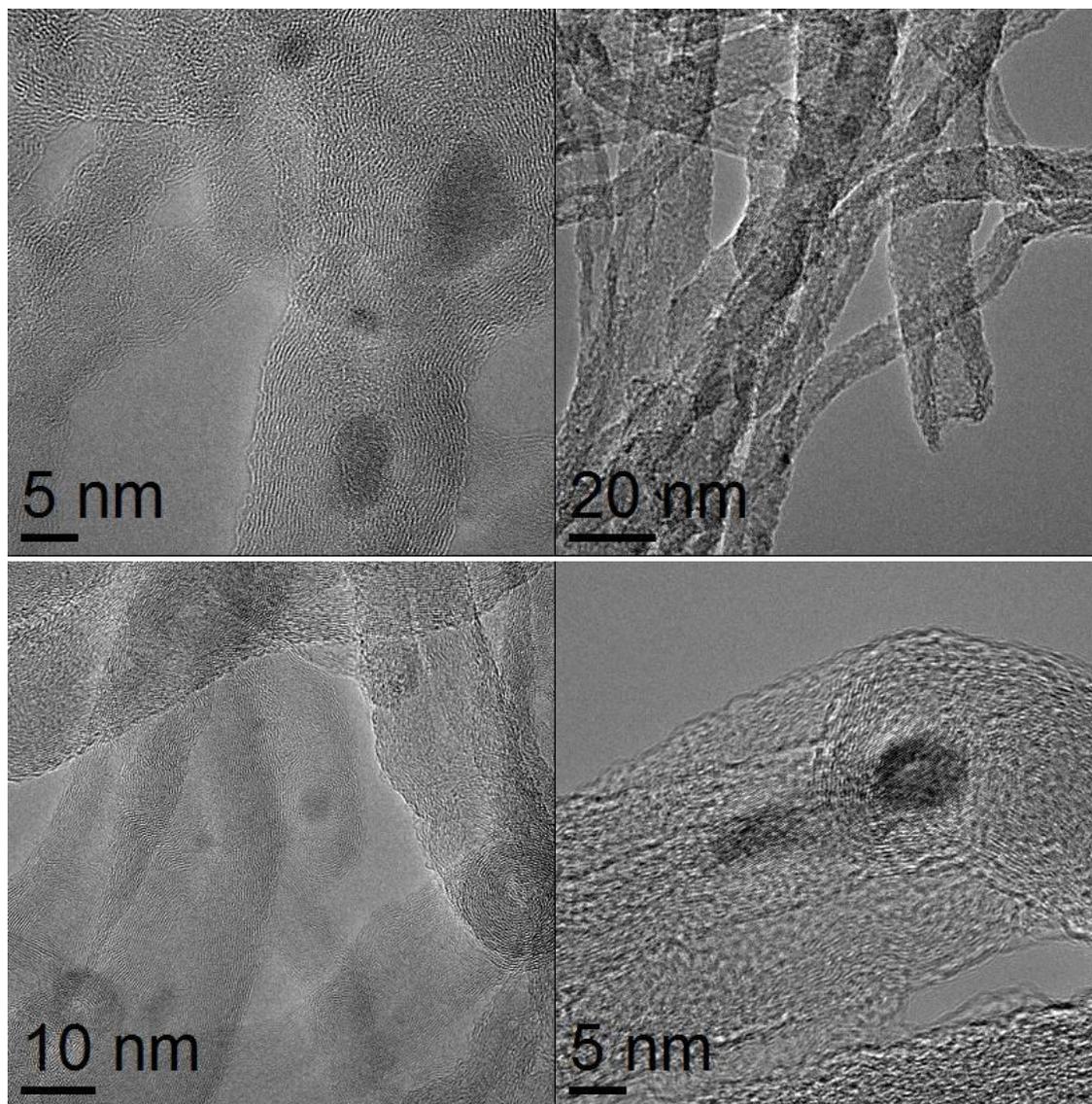


Figura 64 MET de NTCMP-OX@Ag.

Para la Figura 65 de NTCMP-OX@Ni-Ag 9:1 se obtuvo un tamaño de NPs de varios nm ya que las NPs obtenidas varían mucho en cuestión de tamaño. Los planos cristalográficos resultantes fueron los siguientes, para JCPDS-652871 correspondientes a Ag con (111) y (200) mientras para Ni JCPDS-040850 corresponde al plano (111) es decir se confirmó la presencia de Ag y Ni en la muestra. Las distancias interplanares obtenidas por medio de la transformada de Fourier son 0.2094 y 0.231 nm para Ni y Ag, respectivamente. Las NPs de Ni y Ag representan una estructura FCC.

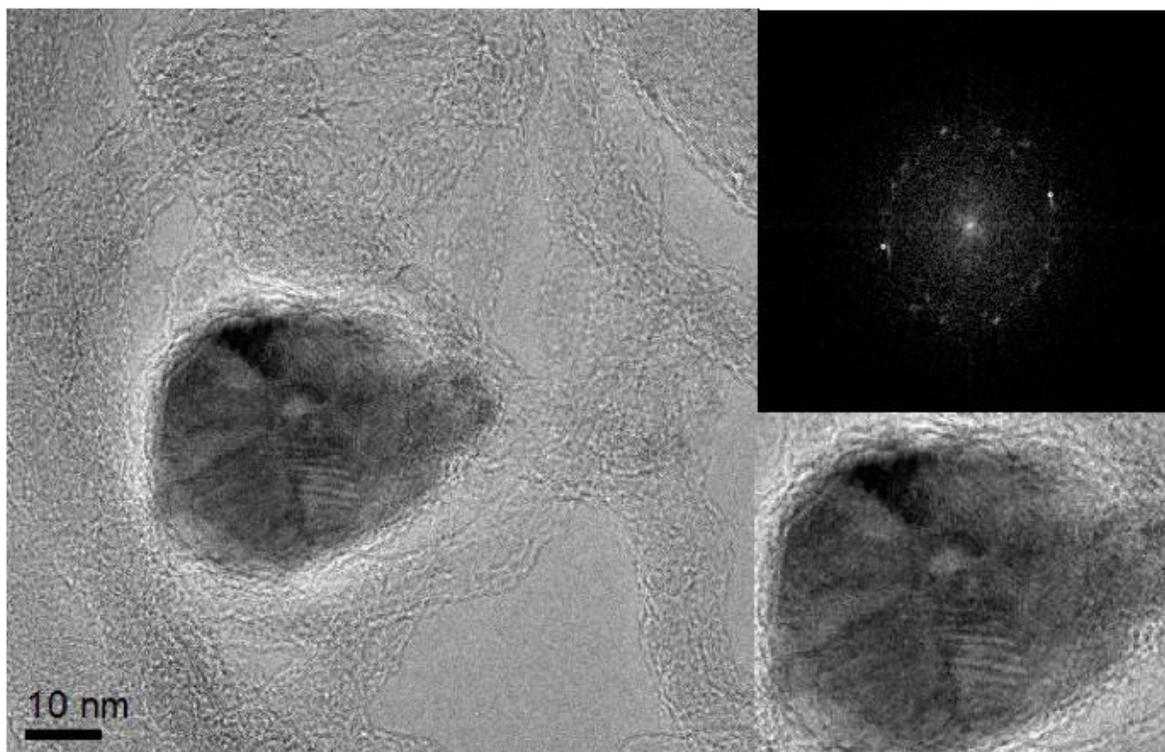


Figura 65 Patrón de difracción de NTCMP-OX@NiAg 9:1.

En la Figura 67 se obtuvo poca población de NPs de Ni-Ag con la relación 9:1 sobre NTCMP. Además, para este caso se tienen tamaños de partícula mayores al resto de las demás muestras, presentando NPs cuasi-esféricas, otra consideración es que en esta relación se pretendía tener una aleación de estos metales pero conforme a lo establecido por Yan (25) y Srivastava (69) solo se obtiene para NPs inferiores de los 7.0 nm con una síntesis a temperatura ambiente. Las imágenes mostradas son con magnificación de 10 nm. Se tuvieron tamaños de NPs mayores del resto de las demás muestras. En la Figura 66 se da un ejemplo de NPs faceteada de Ni-Ag por Yan (25) parecida a la obtenida en la relación 9:1, presentando varias estructuras cristalinas.

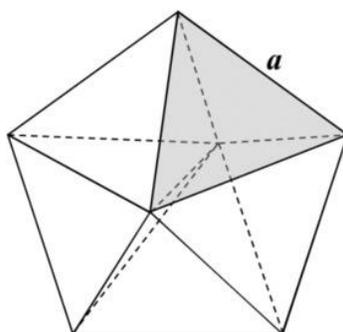


Figura 66 Imagen del modelo de nanopartículas decahedral. El espacio oscuro es uno de los cinco cristalitas en la partícula.

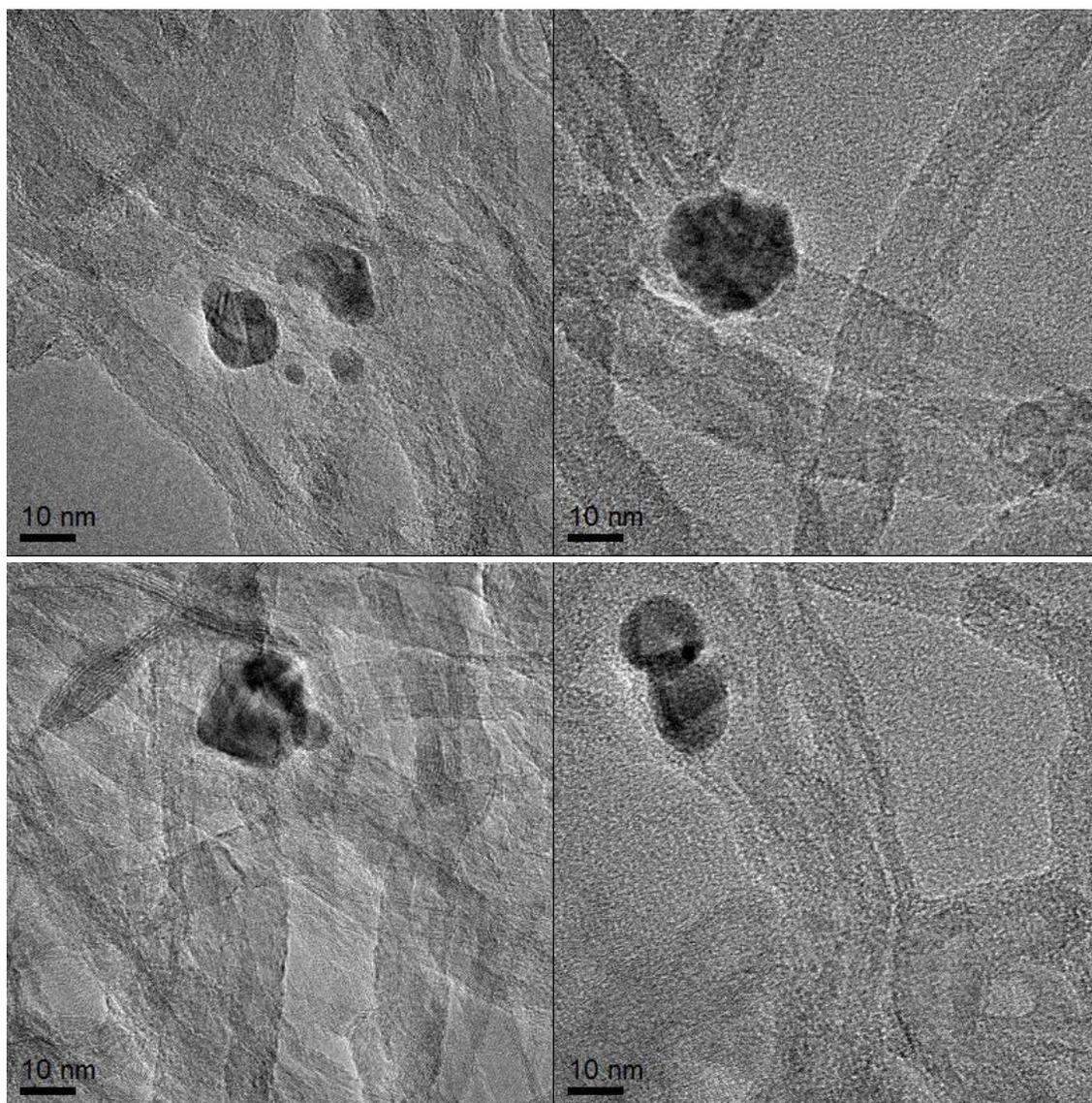


Figura 67 MET de NTCMP-OX@NiAg 9:1.

Para la Figura 68 de NTCMP-OX@Ni-Ag 1:1 se obtuvo un tamaño de NPs de 10 a 20 nm. Los planos cristalográficos resultantes fueron los siguientes, para JCPDS-652871 correspondientes a Ag con (311), (220) y (331), mientras para Ni JCPDS-040850 corresponde al plano (220); es decir, se confirmó la presencia de Ag y Ni en la muestra, para C JCPDS-897213 se tiene el plano (100). Las distancias interplanares obtenidas por medio de la transformada de Fourier son: 0.284 y 0.255 nm para Ni y Ag, respectivamente. Las NPs de Ni y Ag representan una estructura FCC.

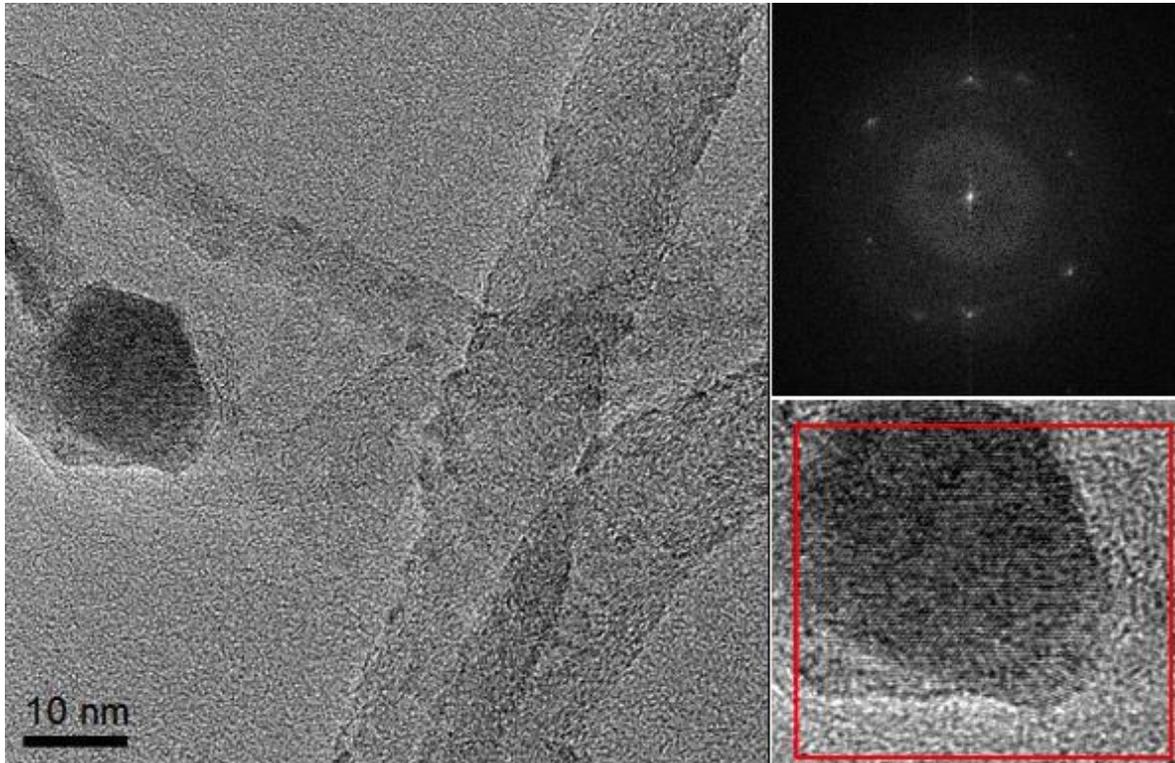


Figura 68 Patrón de difracción de NTCMP-OX@NiAg 1:1.

En la Figura 69, se determina menor población de NPs del resto de las muestras. Srivastava menciona que debe tenerse en cuenta que la distancia interplanar de Ni y Ag corresponde al plano (111) con 0.203 y 0.236 nm, respectivamente. Además se ha encontrado que para la relación 1:1 a partir del parámetro de red y la composición según lo estimado por la ley de Vegard la distancia interplanar del plano (111) correspondiente a una solución sólida entre átomos de Ag y Ni debe ser ~ 0.220 nm. Las separaciones de los planos de medición revelaron la identidad de dos fases: (a) una fase con distancia interplanar de ~ 0.240 nm, que corresponde al plano (111) con estructura FCC en Ag; y (b) una fase con distancia interplanar de ~ 0.220 nm, que corresponde al plano (111) de Ag y Ni con estructura FCC (20). Para esta investigación las separaciones de los planos de medición obtenidos revelaron la identidad de dos fases: 0.284 y 0.255 nm para Ni y Ag, respectivamente. Datos no parecidos a los de Srivastava pudiera ser porque se restringe solamente para tamaños más pequeños (< 7 nm).

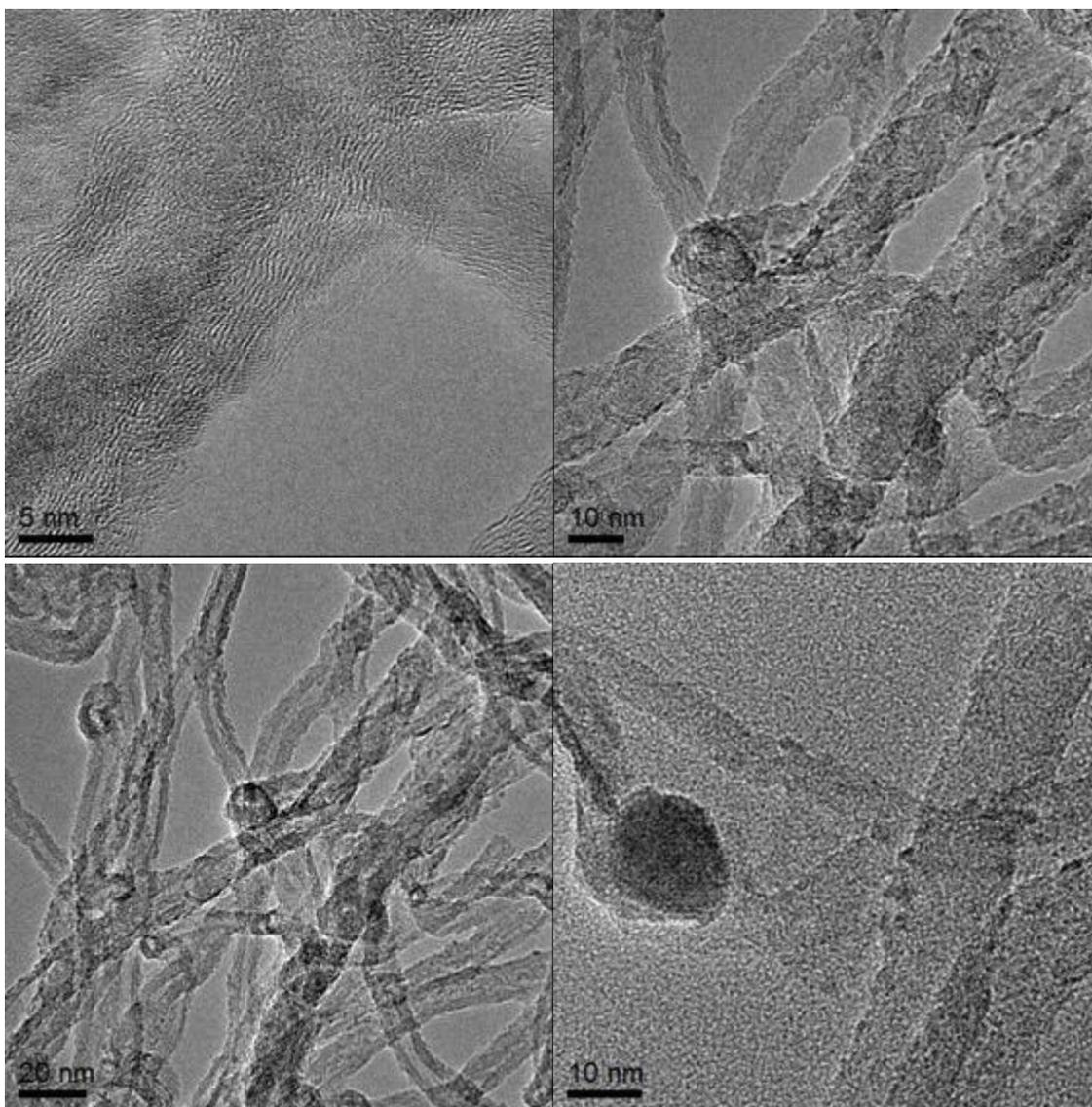


Figura 69 MET de NTCMP@NiAg 1:1.

Para la Figura 70 de NTCMP-OX@Ni-Ag 3:1 se obtuvo un tamaño de NPs entre 5 y 10 nm. Los planos cristalográficos resultantes fueron los siguientes, para JCPDS-652871 correspondientes a Ag con (111) y (400), mientras para Ni JCPDS-040850 corresponde al plano (311); es decir, se confirmó la presencia de Ag y Ni en la muestra, para C JCPDS-897213 se tiene el plano (100) y (006). Las distancias interplanares obtenidas por medio de la transformada de Fourier son: 0.231 y 0.211 nm para Ni y Ag, respectivamente. Las NPs de Ni y Ag representan una estructura FCC.

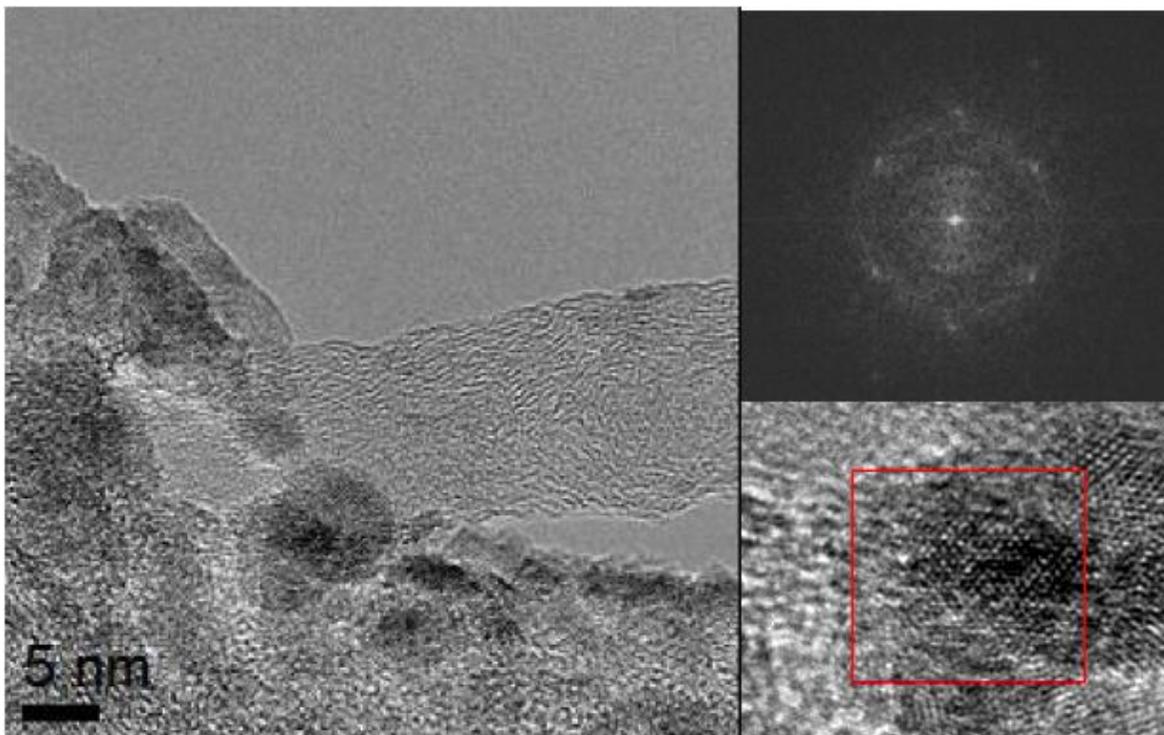


Figura 70 Patrón de difracción de NTCMP-OX@NiAg 3:1

Para la Figura 71 se puede observar claramente NPs esféricas de Ni-Ag y que son bien depositados en la pared exterior de NTCMP aunque con evidencia de NPs aglomeradas. Incluso para esta relación se tiene una mayor población de NPs. Goscianska señala que NTCMP decorados con NPs de Ag utilizando AgNO_3 como precursor puede determinar fuertemente la parte estructural, textura así como propiedades térmicas jugando un papel importante como adsorbentes prometedores de moléculas bioquímicas (70).

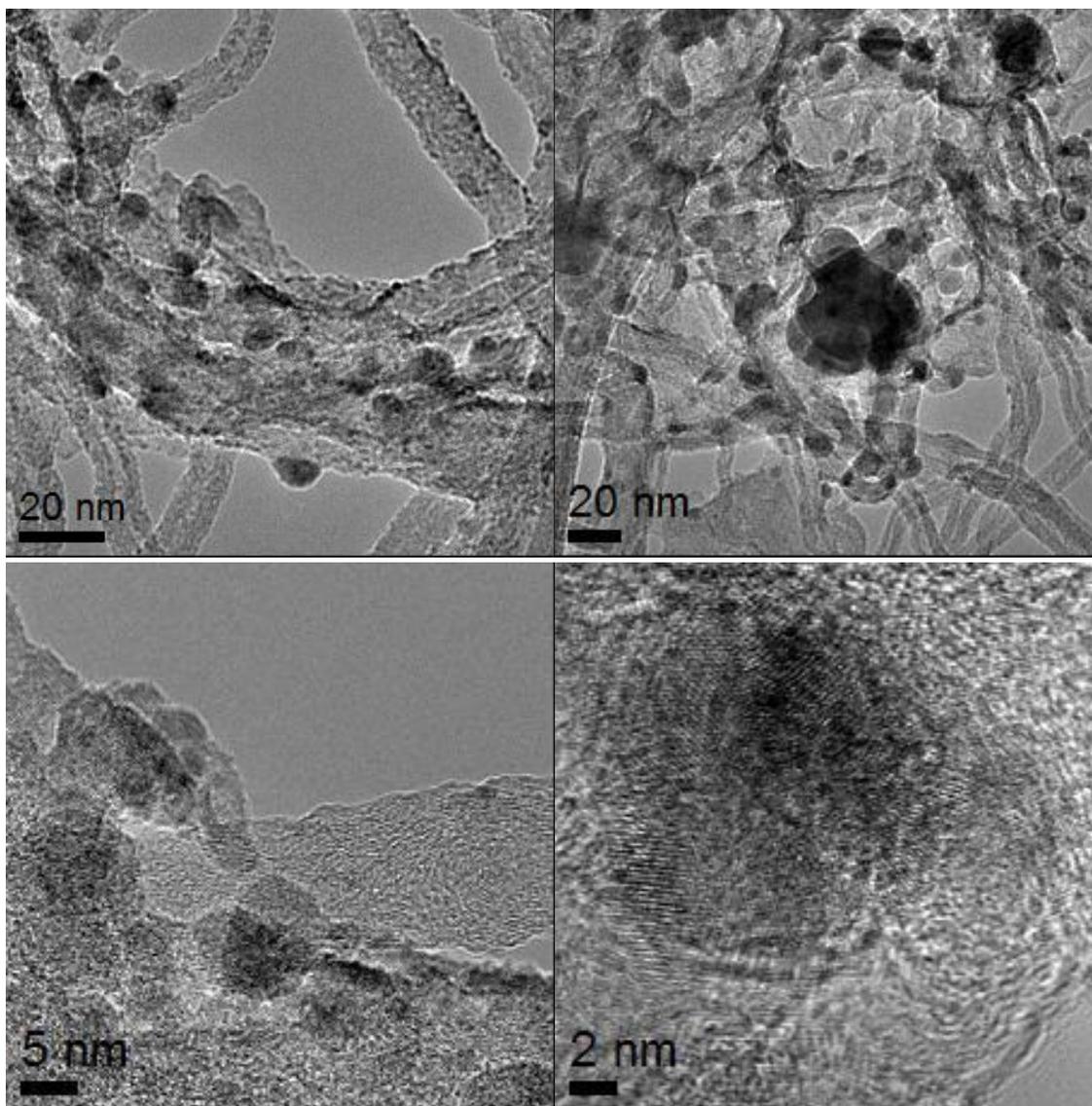


Figura 71 MET de NTCMP@NiAg 3:1.

Para la Figura 72 de NTCMP-OX@Ni-Ag 1:3 se obtuvo un tamaño de NPs entre 5 a 20 nm. Los planos cristalográficos resultantes fueron los siguientes, para JCPDS-652871 correspondientes a Ag con (111), (311) y (400), mientras para Ni JCPDS-040850 corresponde al plano (220) es decir se confirmó la presencia de Ag y Ni en la muestra, para C JCPDS-897213 los planos cristalográficos se pueden atribuir a (103), (004), (111) y (110). Las distancias interplanares obtenidas por medio de la transformada de Fourier son: 0.251 y 0.304 nm para Ni y Ag, respectivamente. Las NPs de Ni y Ag representan una estructura FCC.

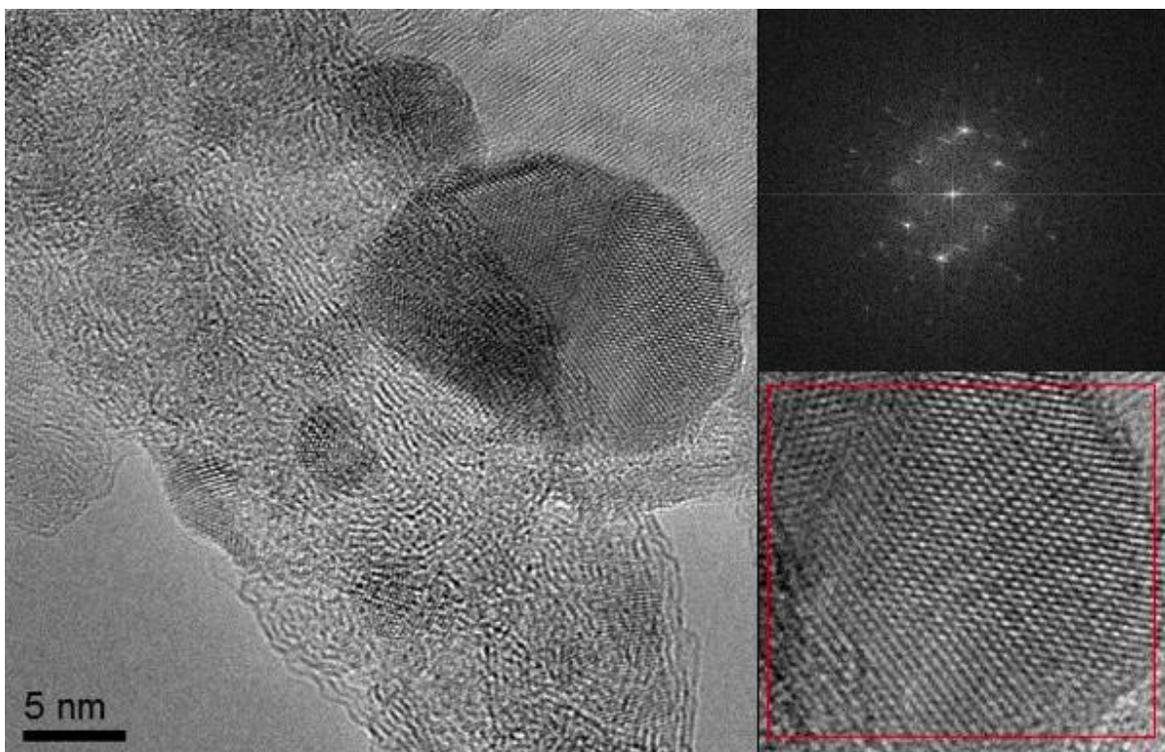


Figura 72 Patrón de difracción de NTCMP-OX@NiAg 1:3.

En la Figura 73, se muestra una amplia visión de MET para NTCMP-OX@Ni-Ag 1:3 en diferentes magnificaciones a 5 y 10 nm y se concluye una buena presencia de NPs. Esta relación fue la segunda muestra con mayor población de NPs metálicas parecida a la relación 3:1.

Finalmente por medio de MET, se comprobó efectivamente la presencia de NPs de Ni y Ag sobre los NTCMP en diferentes relaciones, para las muestras monometálicas se obtuvo menor presencia de NPs sobre NTCMP de las muestras bimetálicas.

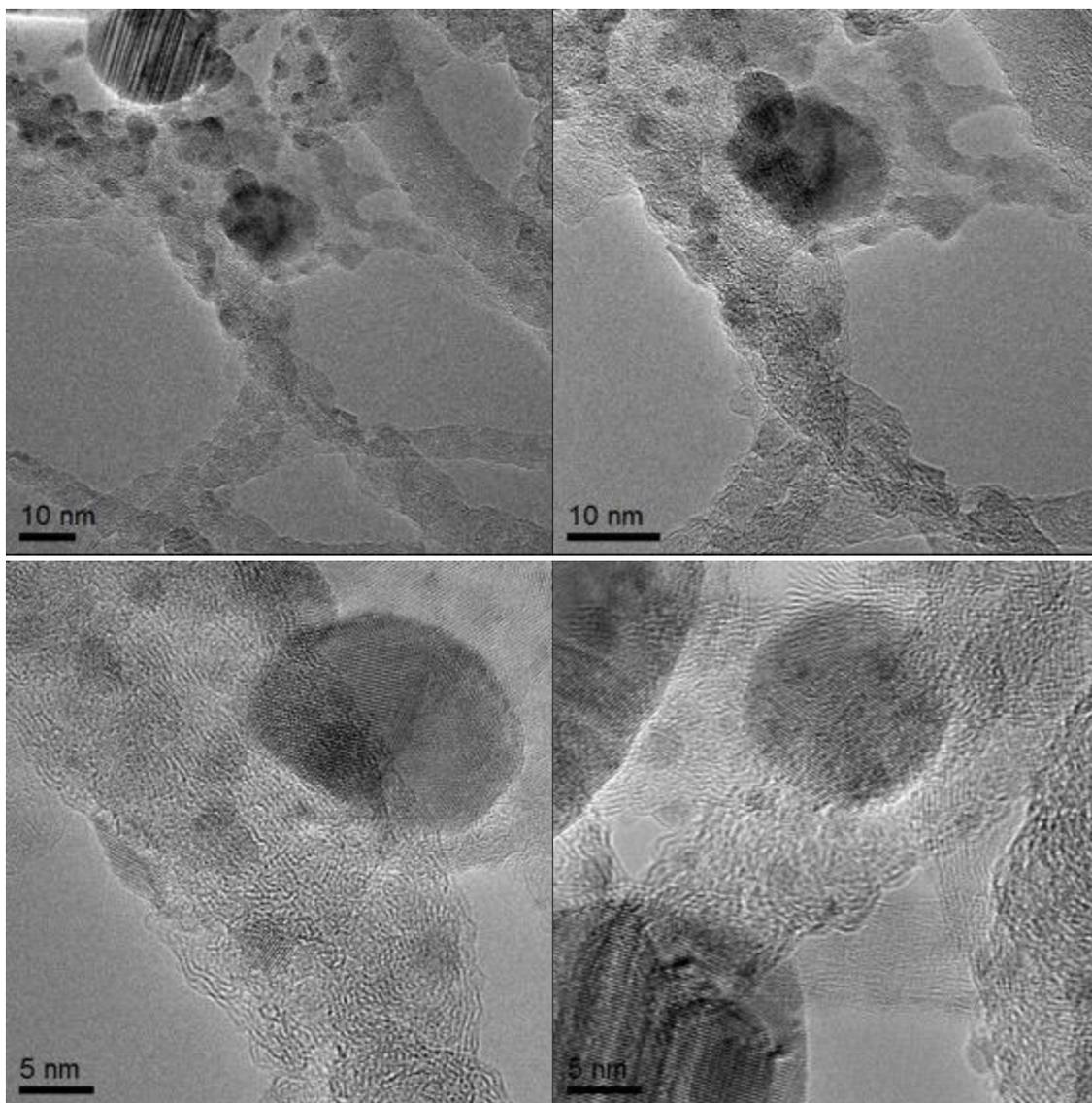


Figura 73 MET de NTCMP@NiAg 1:3.

Algunos planos cristalográficos para MET difieren de DRX esto es debido, ya que en MET su patrón de difracción se tomó de una cierta área refractante que puede en esa área no presentar planos como en DRX, esto no quiere decir que no poseen dichos planos, solamente que el área refractante tomada en esa sección no los presenta.

En los tamaños de NPs no fue posible determinarlos con exactitud ya que, como se observaron en las imágenes poseen poca población en varias de las muestras, y conforme a la literatura se necesitan alrededor de 200 NPs para dar una estimación clara de los tamaños y determinar una incertidumbre.

Conclusiones

- ❖ En resumen, se preparó con éxito la funcionalización de NTCMP con Ni-Ag mediante reducción química de sales precursoras. Las diferentes caracterizaciones verificaron que las NPs fueron uniformemente decoradas en los NTCMP.
- ❖ Las relaciones distintas de metal Ni-Ag no afectan en la identificación de grupos funcionales. En general, la oxidación de los materiales de carbono aumentó principalmente las concentraciones de grupos hidroxilo, carboxílicos y carbonilo.
- ❖ Los espectros de absorbancia y transmitancia presentan una tendencia plana a través de la región visible y del infrarrojo cercano del espectro en NTCMP funcionalizados. La banda prohibida oscila entre 1.5 y 1.7 eV.
- ❖ Las propiedades vibracionales de los NTCMP oxidados modificaron la relación I_D/I_G de 1.259 a 1.267. El cambio de la relación I_D/I_G en el material oxidado es debido a la introducción de nuevos defectos, así como cambios en la geometría de NTCMP causado por la unión de nuevos grupos funcionales.
- ❖ Se identificó los picos característicos que tiene un NTCMP, los cuales son: (002), (101), (102), (004) y (110) en las posiciones 2θ : 26.27°, 43.33°, 51.87°, 54.09° y 79.53°. Los NTCMP funcionalizados bimetálicos Ni-Ag, se dedujo que todas las posiciones de los picos de las muestras se asemejan a la (111), (200), (220) y (311) de la muestra de NTCMP-OX@Ag, pero con una ligera desviación de la actual 2θ , además se tienen estructura FCC.
- ❖ Los valores de EDS obtenidos de MEB confirmaron la presencia de los metales, así como las composiciones en % peso y % atómico para las diferentes relaciones conservando las proporciones propuestas.
- ❖ En MET la relación 3:1 se obtienen mayor población de NPs Ni-Ag sobre NTCMP, mientras para la muestra monometálica de Ni posee menor población de NPs. Para la relación 1:3 se tienen diferentes tamaños de NPs, algunos formando aglomerados de NPs llegando a los 20 nm.

Referencias

1. Aqel A, El-Nour KMMA, Ammar RAA, Al-Warthan A. 2012. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry* 5:1-23
2. Liu W-W, Chai S-P, Mohamed AR, Hashim U. 2014. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20:1171-85
3. Vaisman L, Wagner HD, Marom G. 2006. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* 128–130:37-46
4. Llobet E. 2013. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical* 179:32-45
5. Popov VN. 2004. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 43:61-102
6. Iijima S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354:56-8
7. Lehman JH, Terrones M, Mansfield E, Hurst KE, Meunier V. 2011. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 49:2581-602
8. Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. 2001. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* 61:1899-912
9. Belin T, Epron F. 2005. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B* 119:105-18
10. Soldano C. 2015. Hybrid metal-based carbon nanotubes: Novel platform for multifunctional applications. *Progress in Materials Science* 69:183-212
11. Paradise M, Goswami T. 2007. Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials & Design* 28:1477-89
12. Lawal AT. 2016. Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. *Materials Research Bulletin* 73:308-50
13. Moonngam S, Tunjina P, Deesom D, Banjongprasert C. 2016. Fe-Cr/CNTs nanocomposite feedstock powders produced by chemical vapor deposition for thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology* 306, Part A:323-7
14. Meng L, Fu C, Lu Q. 2009. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Progress in Natural Science* 19:801-10
15. Hou P-X, Liu C, Cheng H-M. 2008. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* 46:2003-25
16. Scheibe B, Borowiak-Palen E, Kalenczuk RJ. 2010. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes — preparation and characterization. *Materials Characterization* 61:185-91
17. Likodimos V, Steriotis TA, Papageorgiou SK, Romanos GE, Marques RRN, et al. 2014. Controlled surface functionalization of multiwall carbon nanotubes by HNO₃ hydrothermal oxidation. *Carbon* 69:311-26

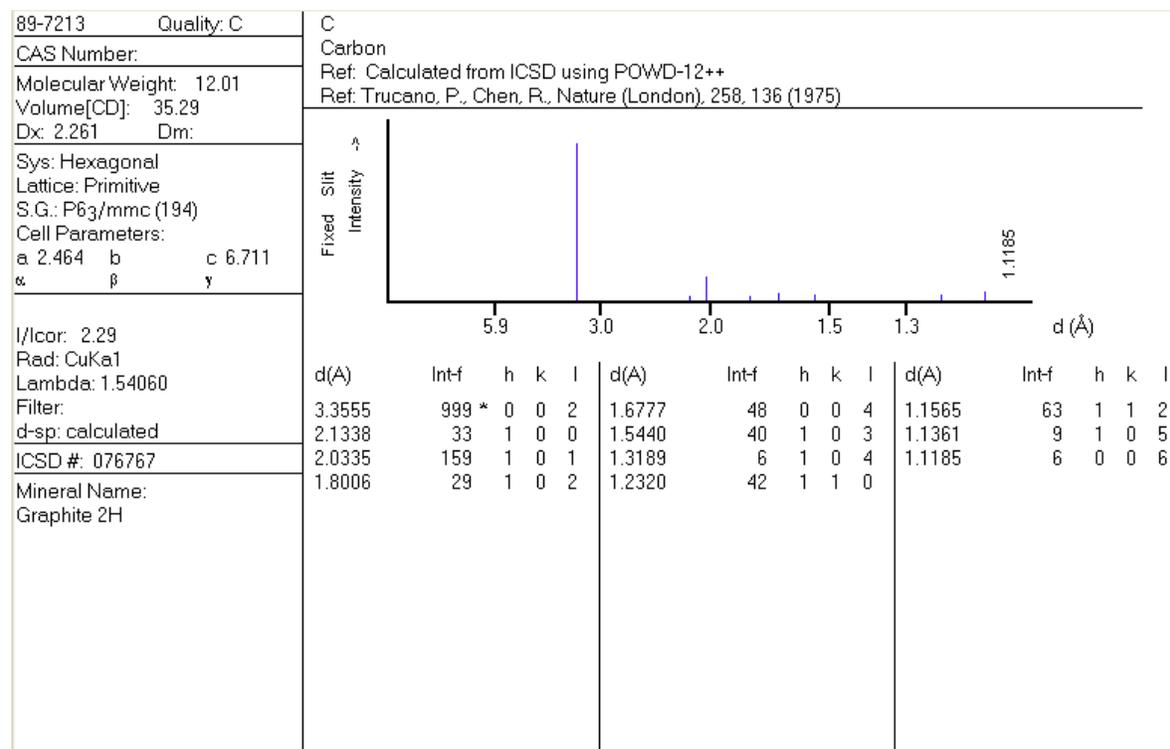
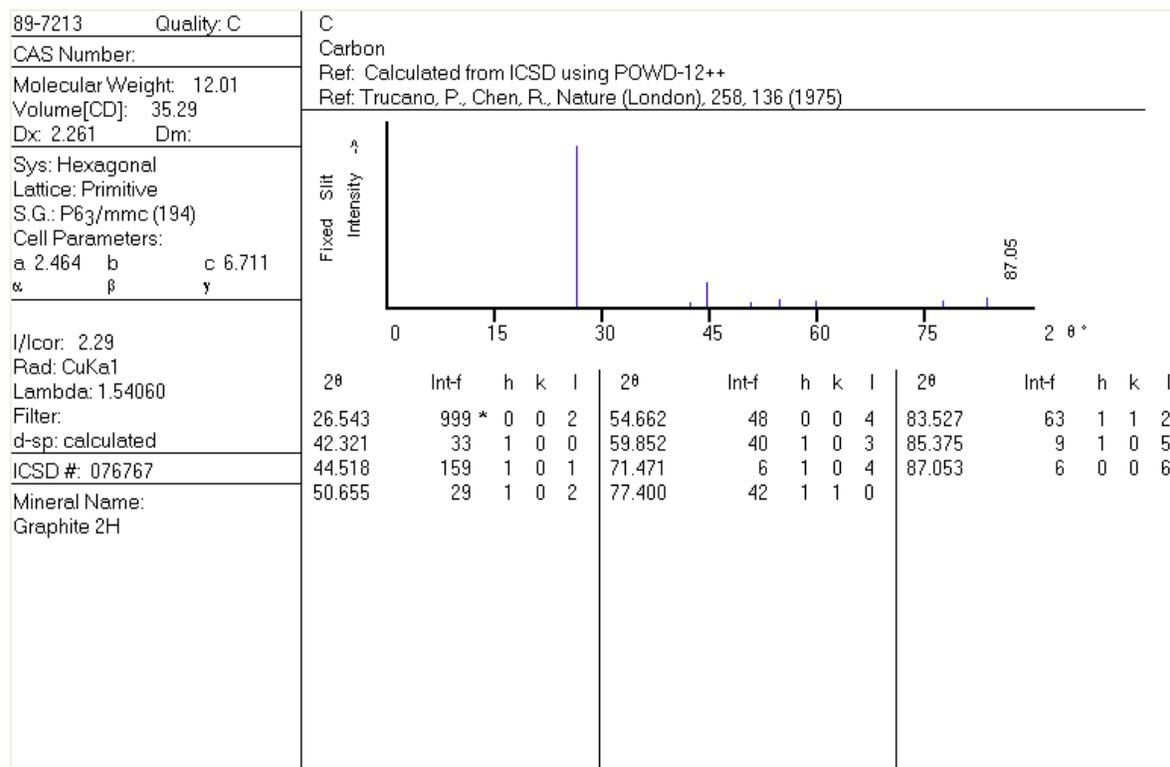
18. Avilés F, Cauich-Rodríguez JV, Moo-Tah L, May-Pat A, Vargas-Coronado R. 2009. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon* 47:2970-5
19. Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, et al. 2008. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 46:833-40
20. Saleh TA. 2011. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Applied Surface Science* 257:7746-51
21. Wepasnick KA, Smith BA, Schrote KE, Wilson HK, Diegelmann SR, Fairbrother DH. 2011. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon* 49:24-36
22. Pacheco FG, Cotta AAC, Gorgulho HF, Santos AP, Macedo WAA, Furtado CA. 2015. Comparative temporal analysis of multiwalled carbon nanotube oxidation reactions: Evaluating chemical modifications on true nanotube surface. *Applied Surface Science* 357, Part A:1015-23
23. Ma E. 2005. Alloys created between immiscible elements. *Progress in Materials Science* 50:413-509
24. Sridharan K, Endo T, Cho S-G, Kim J, Park TJ, Philip R. 2013. Single step synthesis and optical limiting properties of Ni–Ag and Fe–Ag bimetallic nanoparticles. *Optical Materials* 35:860-7
25. Yan S, Sun D, Tan Y, Xing X, Yu H, Wu Z. 2016. Synthesis and formation mechanism of Ag–Ni alloy nanoparticles at room temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 98:107-14
26. Hou X, Zhang X, Chen S, Kang H, Tan W. 2012. Facile synthesis of Ni/Au, Ni/Ag hybrid magnetic nanoparticles: New active substrates for surface enhanced Raman scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 403:148-54
27. Capula-Colindres S, Aguir K, Cervantes-Sodi F, Villa-Vargas LA, Garibay-Febles V. 2014. Carbon nanotubes functionalized by nanoparticles of platinum. In *Materials Science Forum*, pp. 45-50
28. Vairavapandian D, Vichchulada P, Lay MD. 2008. Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Analytica Chimica Acta* 626:119-29
29. Prieto P, Nistor V, Nouneh K, Oyama M, Abd-Lefdil M, Díaz R. 2012. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Applied Surface Science* 258:8807-13
30. Wu B, Kuang Y, Zhang X, Chen J. 2011. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications. *Nano Today* 6:75-90
31. Jiang H, Zhu L, Moon K-s, Wong CP. 2007. The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production. *Carbon* 45:655-61

32. Li W, Ouyang R, Zhang W, Zhou S, Yang Y, et al. 2016. Single Walled Carbon Nanotube Sandwiched Ni-Ag Hybrid Nanoparticle Layers for the Extraordinary Electrocatalysis toward Glucose Oxidation. *Electrochimica Acta* 188:197-209
33. Abou El-Nour KMM, Eftaiha Aa, Al-Warthan A, Ammar RAA. 2010. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* 3:135-40
34. Forati-Nezhad M, Mir Mohamad Sadeghi G, Yaghmaie F, Alimohammadi F. 2015. Affecting the morphology of silver deposition on carbon nanotube surface: From nanoparticles to dendritic (tree-like) nanostructures. *Materials Science and Engineering: C* 46:232-8
35. Alimohammadi F, Gashti MP, Shamei A, Kiumarsi A. 2012. Deposition of silver nanoparticles on carbon nanotube by chemical reduction method: Evaluation of surface, thermal and optical properties. *Superlattices and Microstructures* 52:50-62
36. Patole A, Lubineau G. 2015. Carbon nanotubes with silver nanoparticle decoration and conductive polymer coating for improving the electrical conductivity of polycarbonate composites. *Carbon* 81:720-30
37. Ahmadpoor F, Zebarjad SM, Janghorban K. 2013. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with silver nanoparticles and investigation on its colloid stability. *Materials Chemistry and Physics* 139:113-7
38. Herrero-Latorre C, Álvarez-Méndez J, Barciela-García J, García-Martín S, Peña-Creciente RM. 2015. Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review. *Analytica Chimica Acta* 853:77-94
39. Stobinski L, Lesiak B, Kövér L, Tóth J, Biniak S, et al. 2010. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds* 501:77-84
40. Gómez S, Rendtorff NM, Aglietti EF, Sakka Y, Suárez G. 2016. Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment. *Applied Surface Science* 379:264-9
41. Jentoft FC. 2009. Chapter 3 Ultraviolet–Visible–Near Infrared Spectroscopy in Catalysis: Theory, Experiment, Analysis, and Application Under Reaction Conditions. In *Advances in Catalysis, Volume 52:129-211*: Academic Press. Number of 129-211 pp.
42. Christy AA, Kvalheim OM, Velapoldi RA. 1995. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy* 9:19-27
43. Silva MFO, Paniago RM, Miquita DR, Pinheiro CB, Ladeira LO, et al. 2014. Determination of the band alignment of multi-walled carbon nanotubes decorated with cadmium sulfide. *Applied Surface Science* 321:283-8
44. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Saito R, Jorio A. 2005. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* 409:47-99
45. Ortolani L, Houdellier F, Monthieux M, Morandi V. 2010. Chirality dependent surface adhesion of single-walled carbon nanotubes on graphene surfaces. *Carbon* 48:3050-6

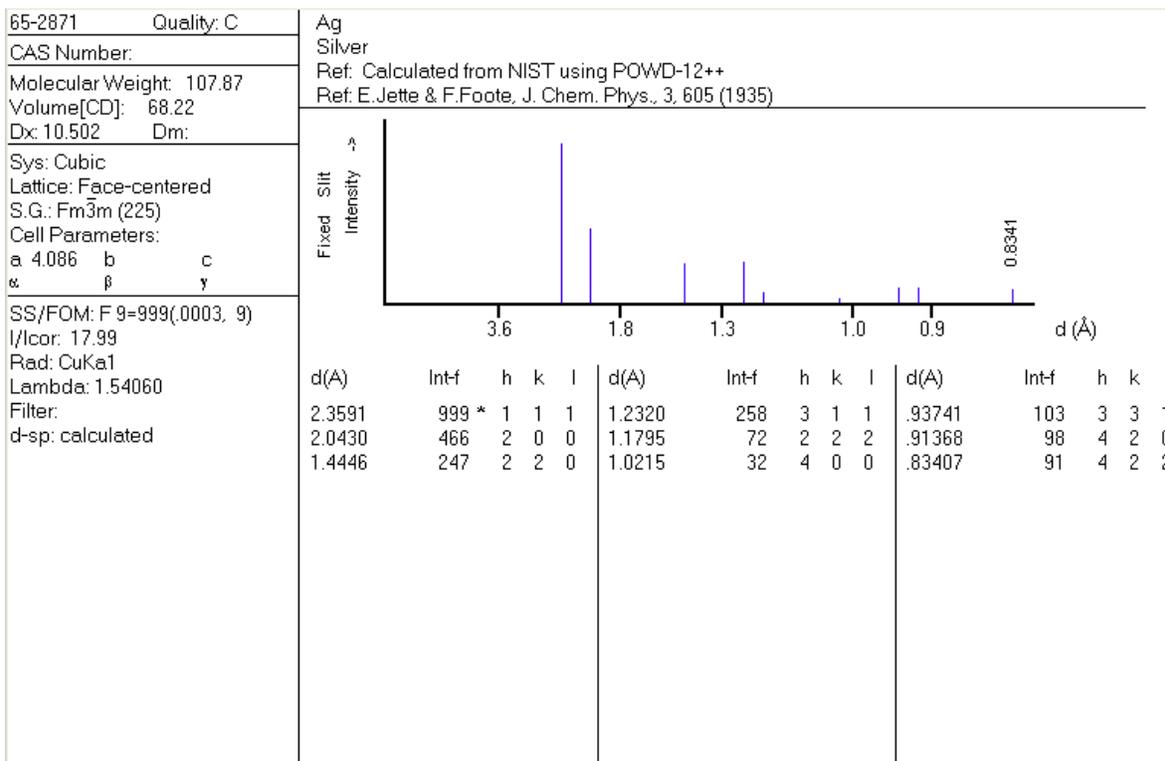
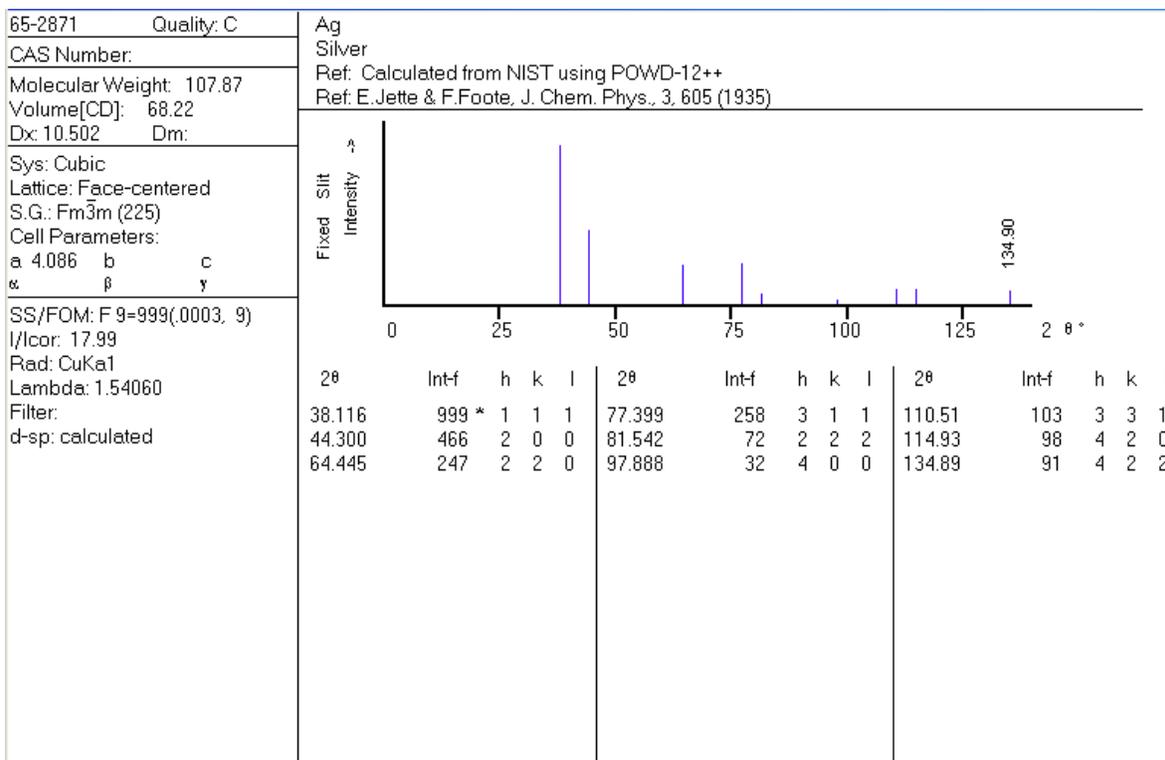
46. Moore A, Celorrio V, de Oca MM, Plana D, Hongthani W, et al. 2011. Insulating diamond particles as substrate for Pd electrocatalysts. *Chemical Communications* 47:7656-8
47. Celorrio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Fermín DJ, Lázaro MJ. 2012. Electrochemical performance of Pd and Au–Pd core–shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy* 37:7152-60
48. Chiang Y-C, Lin W-H, Chang Y-C. 2011. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Applied Surface Science* 257:2401-10
49. Zannotti M, Giovannetti R, D'Amato CA, Rommozzi E. 2016. Spectroscopic studies of porphyrin functionalized multiwalled carbon nanotubes and their interaction with TiO₂ nanoparticles surface. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 153:22-9
50. Yaragalla S, Anilkumar G, Kalarikkal N, Thomas S. 2016. Structural and optical properties of functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science in Semiconductor Processing* 41:491-6
51. Pandian CJ, Palanivel R, Dhananasekaran S. 2015. Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 23:1307-15
52. Dastafkan K, Khajeh M, Bohlooli M, Ghaffari-Moghaddam M, Sheibani N. 2015. Mechanism and behavior of silver nanoparticles in aqueous medium as adsorbent. *Talanta*
53. Zhang J, Zhang X, Chen S, Gong T, Zhu Y. 2016. Surface-enhanced Raman scattering properties of multi-walled carbon nanotubes arrays-Ag nanoparticles. *Carbon* 100:395-407
54. Osorio AG, Silveira ICL, Bueno VL, Bergmann CP. 2008. H₂SO₄/HNO₃/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. *Applied Surface Science* 255:2485-9
55. Cha J, Jin S, Shim JH, Park CS, Ryu HJ, Hong SH. 2016. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites. *Materials & Design* 95:1-8
56. Lin T-C, Huang B-R. 2012. Palladium nanoparticles modified carbon nanotube/nickel composite rods (Pd/CNT/Ni) for hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* 162:108-13
57. Xin F, Li L. 2011. Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced CNT/polymer nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42:961-7
58. Suzuki S, Hibino H. 2011. Characterization of doped single-wall carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Carbon* 49:2264-72
59. Duong-Viet C, Liu Y, Ba H, Truong-Phuoc L, Baaziz W, et al. 2016. Carbon nanotubes containing oxygenated decorating defects as metal-free catalyst for selective oxidation of H₂S. *Applied Catalysis B: Environmental* 191:29-41

60. Dhall S, Sood K, Jaggi N. 2016. Effect of highly dispersed sputtered silver nanoparticles on structural properties of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science in Semiconductor Processing* 41:109-13
61. Wang T, Kaempgen M, Nopphawan P, Wee G, Mhaisalkar S, Srinivasan M. 2010. Silver nanoparticle-decorated carbon nanotubes as bifunctional gas-diffusion electrodes for zinc–air batteries. *Journal of Power Sources* 195:4350-5
62. He X, Shi H. 2012. Size and shape effects on magnetic properties of Ni nanoparticles. *Particuology* 10:497-502
63. Liu X-s, Hu F, Zhu D-r, Jia D-n, Wang P-p, et al. 2011. One-step synthesis of carbon nanotubes with Ni nanoparticles as a catalyst by the microwave-assisted polyol method. *Journal of Alloys and Compounds* 509:2829-32
64. Kutluay A, Aslanoglu M. 2014. Nickel nanoparticles functionalized multi-walled carbon nanotubes at platinum electrodes for the detection of bromhexine. *Sensors and Actuators B: Chemical* 192:720-4
65. Wang H, Kou X, Zhang L, Li J. 2008. Size-controlled synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 43:3529-36
66. Hemalatha M, Suriyanarayanan N, Prabakar S. 2014. Nanoscale synthesis and optical features of nickel nanoparticles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 125:1962-6
67. Rao VM, Castano CH, Rojas J, Abdulghani AJ. 2013. Synthesis of nickel nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 89:51-6
68. Li Q, Zhang Q, Ding L, Zhou D, Cui H, et al. 2013. Synthesis of silver/multi-walled carbon nanotubes composite and its application for electrocatalytic reduction of bromate. *Chemical Engineering Journal* 217:28-33
69. Srivastava C, Chithra S, Malviya KD, Sinha SK, Chattopadhyay K. 2011. Size dependent microstructure for Ag–Ni nanoparticles. *Acta Materialia* 59:6501-9
70. Goscianska J, Nowicki W, Pietrzak R. 2014. Physicochemical and sorption properties of multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 250:295-302

Anexos



CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS CON Ni y Ag.



CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS CON Ni y Ag.

