

Caracterización Óptica y Morfológica de Materiales Compuestos de P3OT y Nanotubos de Carbono Funcionalizados

C. López-Mata^{1*}, J.O. Aguilar², Y. Peña³, M.E. Nicho⁴, P. Altuzar-Coello⁵, J. M. Zavala-Pimentel¹, D. Canté-Góngora¹.

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica del Instituto Tecnológico de Chetumal, Av. Insurgentes No. 330, C.P. 77013, Col. David Gtz., Chetumal, Quintana Roo, México, ²División de Ciencias e Ingeniería, Universidad de Quintana Roo, Boulevard Bahía s/n, Col. Del Bosque, Chetumal Quintana Roo, México

³Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Fac. de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria San Nicolás de los Garza Nuevo León, C.P. 66451 México. ⁴Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-UAEMor, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, México. ⁵Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos

Recibido 12 de Febrero de 2012, aceptado 25 de Marzo de 2012

Resumen

El presente artículo evalúa el efecto de la funcionalización sobre la dispersión de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs, Single Wall Carbon Nanotubes) y de pared múltiple (MWCNTs, Multi Wall Carbon Nanotubes) en películas compuestas de los nanotubos con poli-3-octiltiofeno (P3OT). El método de funcionalización empleado fue mediante el uso de HNO₃, H₂O₂, y el ácido [2-(3-tienil)etil]-fosfónico a bajas concentraciones, periodos de tratamiento relativamente cortos y aplicación de baja energía de sonicación. El objetivo de emplear condiciones experimentales leves es lograr funcionalizar a los nanotubos (CNTs) ocasionando daño mínimo en su estructura. Se observaron mediante TEM y SEM cambios en la morfología superficial de los nanotubos tratados y de las películas compuestas, estos cambios se corroboraron también a través de FTIR. En las propiedades ópticas de absorbancia de las películas compuestas de SWCNTs-P3OT se observó la aparición de nuevas bandas de energía, diferentes a las del P3OT prístino.

Palabras Clave: Películas Compuestas, P3OT, Nanotubos de carbón, Funcionalización, ácido [2-(3-tienil)etil]-fosfónico

Abstract

In the present study, we report the investigation of the effect of chemical functionalization pretreatment on the SWCNTs (Single Wall Carbon Nanotubes) and MWCNTs (Multi Wall Carbon Nanotubes) dispersion. The nanotubes pretreated were used in poly-3-octylthiophene nanotubes composite films. This work examines the use of HNO₃, H₂O₂ and 2 (3-thienyl ethyl phosphonic acid) at relatively low concentrations, short treatment times and low sonication power, in an attempt to achieve experimental conditions which efficiently functionalize the surface of CNTs minimizing nanotube damage. Were observed by TEM and SEM, changes in surface morphology of the oxidized nanotubes and the composite films, these changes were also found by FTIR. Optical absorption spectra of SWCNTs-P3OT composite films show the appearance of new band gap, different to those of prístine P3OT (intrinsic).

Keywords: Composite films, P3OT, Carbon nanotubes, Functionalization, 2 (3-thienyl ethyl phosphonic acid).

1. Introducción

Los nanotubos de carbono son materiales ampliamente estudiados, debido a que poseen propiedades electrónicas y mecánicas extraordinarias. Para el estudio de nuevas aplicaciones potenciales se introducen defectos y se modifica la química superficial de los CNTs [1-4]. A pesar de que los nanotubos de carbono son considerados como sustratos cuasi-inertes, si éstos son sometidos a tratamientos de oxidación, y dependiendo de las condiciones y tipo de agentes oxidantes usados, es posible obtener modificaciones sobre su superficie química y en su integridad estructural a niveles distintos [5-12]. La modificación química superficial de los materiales de carbono utilizando HNO₃ se ha llevado a cabo en materiales tales como, carbono activado, grafito, carbono mesoporoso ordenado, etc. Los CNTs a menudo son funcionalizados usando tratamientos oxidativos en fase líquida con HNO₃ para introducir funcionalidades oxigenadas (ácidos carboxílicos, lactonas, anhídridos, fenoles, carbonilos o quinones), lo cual da como resultado sustratos más reactivos que los nanotubos prístinos. La introducción de grupos que contienen oxígeno sobre la superficie de los CNTs mejora su solubilidad en solventes acuosos u

orgánicos y reduce las interacciones de van der Waals entre los diferentes nanotubos de carbono, promoviendo la separación de los paquetes (mazos) de nanotubos en tubos individuales. Además, se sabe que el HNO₃ es selectivo en la oxidación de carbono amorfo, y puede ser empleado como pre-tratamiento para obtener CNTs con superficie homogénea. Estudios realizados sobre SWCNTs que buscaban el efecto de la oxidación química sobre su estructura, muestran que la funcionalización con HNO₃ ocasiona la apertura de los tapones de los tubos pero conserva las propiedades mecánicas y electrónicas del material prístino. No se producen adicionalmente defectos significativos, es decir, que la modificación química ocurre en su mayoría en las tapas abiertas y en los defectos ya existentes a lo largo de la pared lateral de los SWCNTs [13]. También se han empleado los tratamientos con HNO₃ a elevadas concentraciones y temperatura de ebullición, los cuales resultan ser muy eficientes en la introducción de grupos que contienen una alta densidad de oxígeno. Por otra parte, los poli-3-alquiltiofenos, además de ofrecer también excepcionales propiedades electrónicas, tienen la ventaja de ser solubles en distintos solventes orgánicos, y pueden ser depositados en forma de películas

delgadas sobre sustratos de diversos materiales [14-16]. La unión de estos dos materiales, da lugar a la formación de composites poliméricos. Estos materiales resultan ser de gran interés, ya que pueden poseer una combinación de nuevas propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas [17-19]. Uno de los factores claves para el desarrollo de las películas compuestas y su consecuente uso en dispositivos, tales como celdas fotovoltaicas, supercapacitores, etc., es el hecho de poder obtener una dispersión adecuada de los nanotubos de carbono en solventes, que a su vez, faciliten su incorporación a la matriz polimérica. En este trabajo se llevó a cabo la oxidación de los SWCNTs y MWCNTs con el método empleado en [20-21] y con el uso del ácido [2-(3-tienil)etil]-fosfónico. Los nanotubos funcionalizados (oxidados) fueron denominados como MWCNTsOX y SWCNTsOX, ambos tipos de nanotubos fueron incorporados al P3OT.

2. Parte Experimental

2.1 Síntesis del P3OT

Se llevó a cabo la polimerización del 3-octiltiofeno comercial recién destilado mediante síntesis química oxidativa. Se utilizó al FeCl_3 con una pureza del 98% como agente oxidante y al CHCl_3 anhidro como medio disolvente. La síntesis completa del P3OT se basó en el procedimiento reportado por M. E. Nicho y colaboradores [15-16].

2.2 Funcionalización de los nanotubos de carbón y elaboración de las películas compuestas

Los SWCNTs utilizados contienen una pureza mayor al 80% y fueron provistos por Sigma Aldrich. Los MWCNTs fueron adquiridos de Bayer Material Science. La funcionalización de los nanotubos de carbono se llevó a cabo mediante un tratamiento de oxidación y se denominaron SWCNTsOX y MWCNTsOX. Este tratamiento consistió en mezclar a los nanotubos de carbono con HNO_3 3.0 M, mediante agitación magnética en una parrilla de calentamiento a 60°C durante 15 minutos. Las mezclas se sonicaron (se meten en un baño ultrasónico convencional) durante 1.5 horas a temperatura máxima de 60°C . Las suspensiones obtenidas son filtradas y lavadas con agua deionizada. Los sólidos filtrados se mezclan con 14 ml de H_2O_2 (30% v/v), en una parrilla de calentamiento por 15 minutos, también a 60°C . Se repite el proceso de sonicación y lavado. Posteriormente, los dos tipos de nanotubos de carbono se sumergen en una solución 0.1 M del ácido [2-(3-tienil)etil]-fosfónico en metanol, se sonicaron durante 1 hora y se enjuagan con metanol. Finalmente, la suspensión es secada en un horno de convección a 150°C durante 4 horas.

La preparación de las mezclas utilizadas para el depósito de las películas compuestas de P3OT con

MWCNTs, MWCNTsOX, SWCNTs y SWCNTsOX, consistió en dispersar a los nanotubos de carbono en tolueno, mediante sonicación durante 2 horas, posteriormente, se vertió esta dispersión en una solución de P3OT-tolueno. La mezcla resultante, se sonicó durante 30 minutos. Los nanotubos utilizados fueron prístinos y con tratamiento de oxidación. Las películas compuestas fueron depositadas mediante la técnica de goteo sobre vidrio Corning. La relación de peso en todas las películas fue de 10% en peso (w/w).

2.3 Caracterización

La caracterización óptica de las películas compuestas se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 3100 PC tomando como referencia el aire. Se llevó a cabo la caracterización morfológica de los materiales compuestos de P3OT-SWCNTs y P3OT-MWCNTs ambos tipos con y sin tratamientos de funcionalización, mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM en un microscopio TITAN FEI y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electronic Microscope) JEOL modelo JSM 5800LV a 10 kV a diferentes aumentos. La estructura molecular de los nanotubos prístinos y funcionalizados fue identificada mediante FTIR (Espectrómetro FTIR Nicolet, modelo 680).

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización morfológica

El procedimiento empleado para mejorar la interacción de los nanotubos de carbono con la matriz polimérica de P3OT, consistió en la funcionalización (oxidación) de los MWCNTs y SWCNTs utilizando ácidos inorgánicos y orgánicos, y H_2O_2 . Mediante este tratamiento se buscó remover la fase amorfa de carbono ya que estas impurezas son termodinámicamente menos estables. A través de dicho tratamiento se destruyeron algunas zonas de la capa externa de los nanotubos, lo cual originó la aparición de grupos carbonilos sobre la superficie de los mismos. La razón para utilizar el ácido orgánico 2(3 tienil etil fosfónico) fue la búsqueda de afinidad en la estructura de éste con la estructura del P3OT. mismos. La razón para utilizar el ácido orgánico 2(3 tienil etil fosfónico) fue la búsqueda de afinidad en la estructura de éste con la estructura del P3OT. . La investigación de la morfología a través de TEM mostró que la aglomeración de los nanotubos puede ser reducida mediante la introducción de grupos funcionales. En la figura 1 se muestran las imágenes de TEM de MWCNTs prístinos en un área de 1(a) 20 nm y 1(b) 10 nm, en estas imágenes se observa que los nanotubos se encuentran severamente aglomerados. Después del tratamiento de oxidación, la aglomeración se redujo significativamente, como se observa en las figuras 1(c) y 1(d). Las imágenes 2(a) y 2(b)

corresponden también a TEM de MWCNTs prístinos y oxidados, respectivamente. Se observa que después del tratamiento de oxidación, el cual incluye el someter a los nanotubos a energía ultrasónica, muchos de los extremos de las puntas se abrieron, lo cual se atribuye a una reflexión debida al rompimiento de los enlaces C-C a lo largo de las capas de grafeno de los tubos coaxiales. Esta observación concuerda con lo reportado previamente [22]. Lo mismo ocurre en los SWCNTs prístinos y oxidados (2(c) y (d)), en donde la ruptura de las puntas resulta ser más evidente.

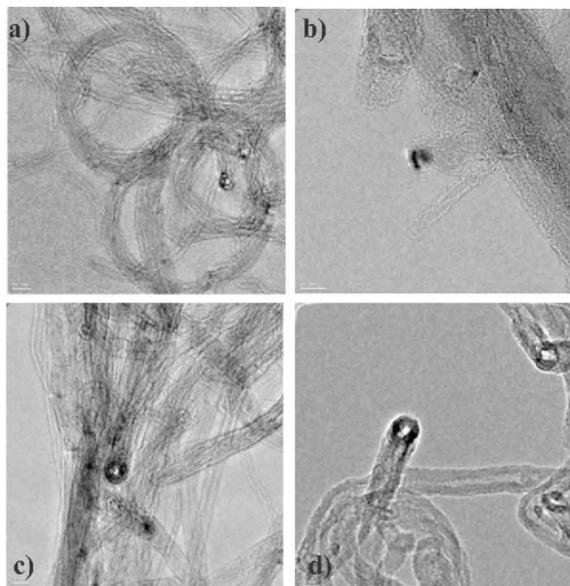


Figura 1. Imágenes de TEM de MWCNTs. Antes de la oxidación: (a) prístinos a 20 nm de barrido, (b) 10 nm de barrido. Después del proceso de oxidación (MWCNTsOX): (c) a 20 nm y (d) a 10 nm.

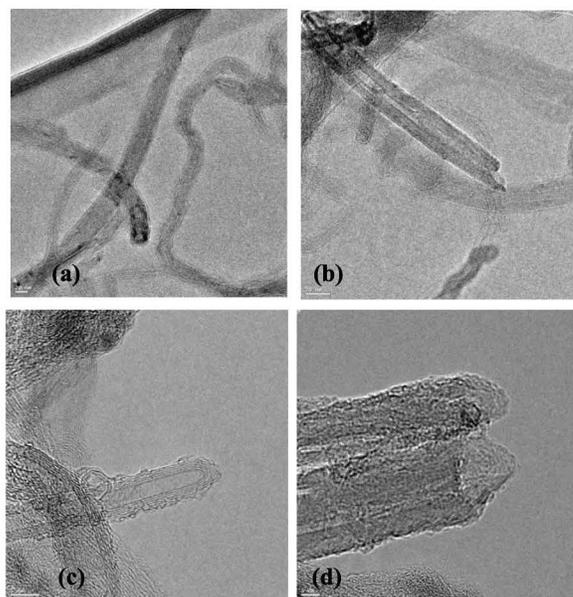


Figura 2. TEM de MWCNTs (a) Antes de la oxidación (prístinos) y (b) después (MWCNTsOX) y SWCNTs (c) prístinos y (d) oxidados.

Por otra parte, se observó que los SWCNTs prístinos tienden a existir como paquetes o mazos (aglomerados), esto se debe principalmente a las interacciones de las fuerzas de Van der Waal's a lo largo de las paredes laterales de los materiales (fig. 3(a) y 3(b)), lo cual está de acuerdo con lo reportado [23]. Cuando los SWCNTs son oxidados presentan una morfología distinta más dispersa y con un cierto patrón de partículas oscuras, las cuales se cree que se deben a partículas metálicas. Estas partículas parecen estar reunidas en grupos y asociadas a una forma nodular de carbono. En la forma oxidada (figuras 3(c) y (d)) la mayoría de las partículas desaparecen al ser removidas por el tratamiento de oxidación, sin embargo, una parte del carbón nodular permanece presente.

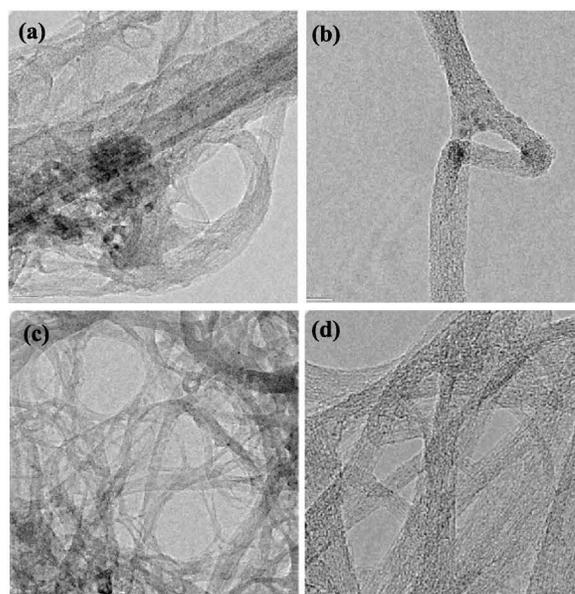


Figura 3. Imágenes de TEM de SWCNTs. Antes de la oxidación: (a) prístinos a 20 nm de barrido, (b) 10 nm. Después del proceso de oxidación (SWCNTsOX): (c) a 20 nm y (d) a 10 nm.

La investigación vía SEM se realizó sobre películas compuestas de P3OT con MWCNTs y SWCNTs prístinos y oxidados, respectivamente. El objetivo de esta parte de la investigación fue evaluar la dispersión de los nanotubos oxidados, respecto a los prístinos en el P3OT. Se mostró que la aglomeración dentro de la matriz polimérica, podría ser reducida mediante la introducción de grupos funcionales. Las repulsiones electrostáticas y estéricas de estos grupos llevan a una mejor dispersión de los nanotubos. Lo anterior fue observado en las micrografías de las películas compuestas de las figuras 4 (b), (c), (d) y (e).

La presencia de grupos carbonilos sobre la superficie permite una mejor dispersión de los CNTs y reduce la cantidad de impurezas. Del análisis elemental EDAX se observó la presencia de oxígeno, el cual al estar enlazado directamente al carbono da lugar a la presencia del grupo funcional carbonilo. La detección del

oxígeno se muestra en la figura 5 y la confirmación de la existencia del grupo funcional (carbonilo) fue hecha mediante FTIR. En la tabla 1 se reportan los contenidos de oxígeno para cada caso, MWCNTsOX y SWCNTsOX, respectivamente.

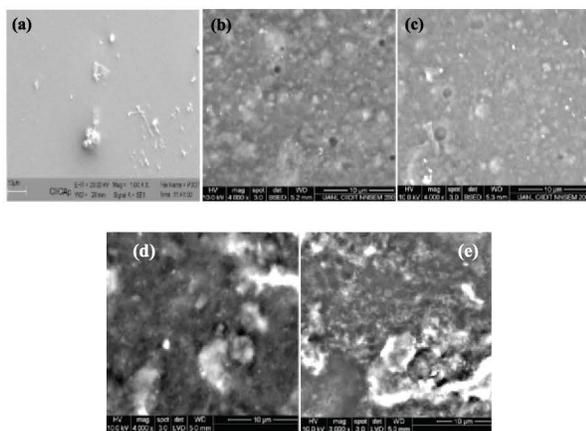


Figura 4. Micrografías de SEM de (a) películas de P3OT (prístino), (b) películas compuestas de P3OT-MWCNTs, (c) películas compuestas de P3OT-MWCNTsOX, (d) películas compuestas de P3OT-SWCNTs, y (e) películas compuestas de P3OT-SWCNTsOX.

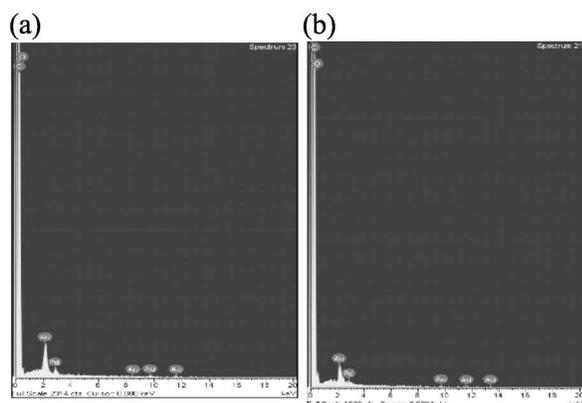


Figura 5. Gráfica de EDAX de (a) MWCNTsOX y (b) SWCNTsOX.

Tabla 1. Análisis elemental EDAX de : (a) MWCNTsOX y (b) SWCNTsOX.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	15.62	1.5680	85.09	1.35	92.81
O K	0.28	0.2950	8.12	1.25	6.65
Pd L	0.15	0.8085	1.59	0.36	0.20
Au M	0.54	0.8925	5.20	0.66	0.35
Totals			100.00		

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	12.98	1.5656	82.38	1.50	89.06
O K	0.40	0.3063	13.04	1.46	10.59
Pd L	0.08	0.8169	0.99	0.32	0.12
Au M	0.32	0.8846	3.59	0.59	0.24
Totals			100.00		

3.2 Caracterización estructural

Los MWCNTs prístinos exhiben pocas señales de absorción obvias en FTIR debido a la débil diferencia de estados de carga entre los átomos de carbono. Esta débil diferencia conduce a un dipolo eléctrico inducido muy pequeño, lo cual provee un espectro silencioso. En la figura 6(b), se observa que cuando se utiliza un tratamiento de oxidación parcial, es decir, sin la aplicación del ácido [2-(3-tienil)etil]-fosfónico, aparecen desde 1650 hasta 1716 cm⁻¹ unos picos no muy bien definidos. La baja intensidad de estas señales, son un indicativo de que con este tipo de tratamiento el proceso de oxidación no fue completo. En el caso en que fue usado el tratamiento de oxidación completo (HNO₃, H₂O₂, y ácido [2-(3-tienil)etil]-fosfónico) figura 6(a), se localizó una banda bien definida entre 1731 cm⁻¹ y 1613 cm⁻¹ (en 1671 cm⁻¹) correspondiente al modo de estiramiento vibracional del grupo carbonilo (C=O), el cual puede ser introducido durante el proceso de oxidación [24,25]. El incremento notable de este pico durante el tratamiento de los nanotubos de carbono con ácidos, confirma que los grupos carbonilo se han introducido exitosamente sobre la superficie de los MWCNTs. El pico ubicado alrededor de 1575 cm⁻¹ corresponde a los modos de estiramiento de los grupos -C=C-, mientras que la banda localizada entre 2800 y 3000 cm⁻¹ se atribuye a estiramientos vibracionales simétricos y asimétricos del grupo C-H.

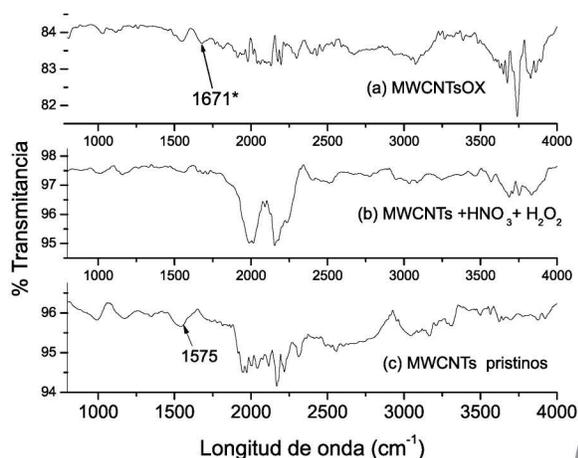


Figura 6. Espectros de FTIR de nanotubos carbono de pared múltiple sin oxidar (MWCNTs) y oxidados (MWCNTsOX).

3.3 Caracterización óptica

La fig. 7 muestra los espectros de absorción óptica de las películas compuestas (compositos) de P3OT con nanotubos de carbono de pared sencilla y múltiple (con y sin tratamiento de oxidación) y del P3OT no dopado. Se observa de las figuras 7(a) y 7(B), que no existe una diferencia significativa entre el pico de absorción máxima (λ_{\max}) de la película del polímero intrínseco, y el pico de los compositos de P3OT-SWCNTsOX (con tratamiento de oxidación completo, es decir ácido + H_2O_2 + ácido orgánico) y de P3OT-MWCNTs (con y sin oxidación), cuyo valor es de 2.4 eV. Esto implica, que en la mezcla no se están llevando a cabo interacciones de estado significativas entre los dos materiales, y consecuentemente, no ocurre la transferencia de cargas. La naturaleza metálica de los SWCNTs contribuye a un incremento en la absorción para energías de fotones superior a 3.5 eV, lo cual no ocurre en el caso del P3OT. En esta misma figura, se muestra la curva de absorbancia de la película de P3OT-SWCNT prístinos. En esta curva, se observa la aparición de picos de absorción en 0.95, 1.05, 1.18, y 1.7 eV. Estos dos últimos picos se encuentran superpuestos sobre una amplia absorción debido al plasmón. Los dos primeros picos que aparecen cercanos a 1 eV, pueden atribuirse a la presencia de impurezas metálicas, tales como el catalizador Rh Pd, el primero de ellos tiene la forma de un hombro, lo cual concuerda con lo encontrado por EDAX y con lo reportado en [26].

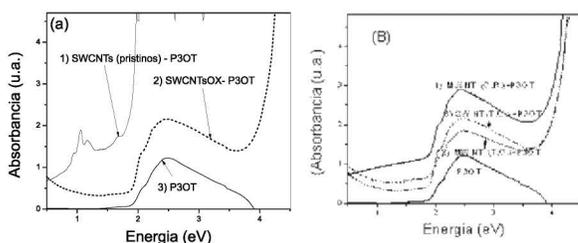


Figura 7. Absorbancia de: (a) películas compuestas de P3OT-SWCNTs (con y sin tratamiento de oxidación) y P3OT, y (B) películas de P3OT-MWCNTs (con y sin tratamiento químico), P3OT-SWCNTs (con tratamiento).

4. Conclusiones

Se llevó a cabo la funcionalización química de la superficie de los MWCNTs y SWCNTs mediante un tratamiento de oxidación, y la caracterización de estos materiales utilizando diversas herramientas de caracterización.

Los resultados obtenidos a través de TEM comprobaron que existe una modificación superficial en la estructura de los MWCNTsOX y SWCNTsOX, la cual se observa como una apertura de las puntas de los extremos. Además los análisis de FTIR confirmaron la presencia de grupos carbonilo resultado de la oxidación completa de los MWCNTs. Estos grupos representan

un papel significativo en términos de dispersibilidad de los nanotubos dentro de la matriz polimérica. Esto último se pudo confirmar por SEM mediante la comparación de la morfología de las películas compuestas de P3OT-SWCNTs y P3OT-MWCNTs con y sin oxidación, en donde las películas compuestas por los nanotubos oxidados presentan una mejor dispersión de las nanoestructuras dentro de la matriz de P3OT.

Se obtuvieron propiedades ópticas de películas compuestas de P3OT-SWCNTs y P3OT-MWCNTs, con y sin oxidación. Los valores de λ_{\max} para los compositos fue de 2.4 eV, a excepción de las películas P3OT-SWCNTs prístinos, que absorben en 0.95, 1.05, 1.18, y 1.7 eV.

5. Agradecimientos

C. López-Mata agradece el apoyo por parte del proyecto SEP-CONACYT CIENCIA BÁSICA número 157366. También se agradece a la División de Ciencias e Ingeniería de la Universidad de Quintana Roo por las facilidades otorgadas en la realización de esta investigación.

6. Referencias

- Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. *Adv. Mater.* 2005, 17, 17–29.
- Balasubramanian K, Burghard M. *Small* 2005; 1, 180–92.
- Singhal, S.K.; Pasricha, R.; Jangra, M.; Chahal, R.; Teotia, S. *Pow. Tech.* 2012, 215–216, 254–263.
- Ciambelli, D.; Sannino, M.; Sarnoa, C.; *Thin Solid Films.* 2011, 519, 7, 2121–2131.
- Lafuente, E.; Callejas, M.A.; Sainz, R.; Benito, A.M.; Maser, W. *Carbon* 2008, 46 1909–17.
- Datsyuk, V.; Kalyva M.; Papagelis K.; Parthenios, J.; Tasis, D. *Carbon* 2008, 46, 833–40.
- Reyhani, A.; Mortazavi, S.; Golikand, A.; Moshfegh, A. *J. Pow. Sour.* 2008, 183, 539–43.
- Pereira, M. F.; Figueiredo, et al. *J. Carbon* 2004, 42, 2807–13.
- Solhy, A.; Machado, B.F.; Beausoleil, J.; Kihn, Y.; Pereira M., et al. *Carbon* 2008, 46, 1194–207.
- Tedim, J.; Pereira, M.; Figueiredo, J.L.; Moura C, Freire C. *Electrochim. Acta.* 2008, 53, 6722–31.
- Liu, J.; Rinzler, A.; Dai, H.; Hafner, J.H.; Kelley, B. *Science* 1998, 280, 1253–6.
- Chen, J.; Chen, Q.; Qing, M. *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 370, 32–38
- Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small* 2005; 1, 180–92.
- McCullough, R. D. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- López-Mata, C.; Nicho, M.E.; Hu, H.; Cadenas, G. and García, E. *Thin Solid Films* 2005, 490, 189-195.
- Nicho, M.E.; Hu, H.; López-Mata, C.; Escalante, J. *Sol. En Mat Sol Cells* 2004, 82, 105-118.
- Kymakis, E.; Alexandou, I.; Amaratunga, G.A.J. *Synth. Met.* 2002, 127, 59-62.
- Wang, J.; Wang Y.; Dawei, H.; Liu, Z.; Wu, H.; Wang, H. *Sol. En Mat Sol Cells*, 2012, 96 58–65.
- Rajiv, K.; Singh, J.; Kumar, A.; Kumar, V., Kant R. *Sol. En Mat Sol Cells* 2010, 96, 2386–2394
- Avilés, F.; Cauich, J.; Moo-Tah, L.; May-Pat, A.; Vargas-Coronado, R. *Carbon* 2009, 47, 2970-2975.
- Rammelt, U.; Nguyen, Plieth, P. *Electrochim. Acta* 2001, 46, 4251–4257.

22. Pierard, N.; Fonseca, A.; Konya, Z.; Willems, I.; Tendeloo, G. *Chem Phys Lett* 2001, 335, 1–8.
23. Raffaele, R.P.; Landi, B.; Harris, J.D.; Bailey, S.G.; Mat. Sci. and Eng. B 2005, 116, 233–243
24. Lee, S.Y.; Park S.J. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010, 31, 1596-1601.
25. Osorio, A.G.; Silveira, I.C.; Bueno, V.L.; Bergmann, C.P. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 255, 2485–2489.
26. Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. *Synth. Met.* 1999, 103, 2555-2558.