



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
ZACATECAS

Doctorado en ciencias de la ingeniería.

“Síntesis y caracterización estructural, térmica y eléctrica de electrodos y electrólito para uso en baterías de litio.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA.**

PRESENTA

M. EN C. YOXKIN ESTÉVEZ MARTÍNEZ.

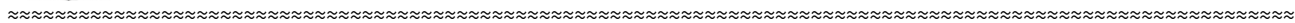
Tutores:

Dr. Sergio Durón Torres.
Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses.
Dr. Daniel Alaníz Lumbreras.



Zacatecas, Zac.,

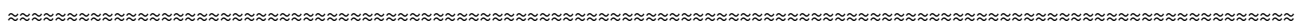
Diciembre, 2013.

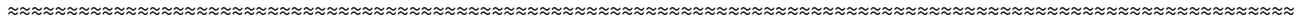


Resumen.

El contenido de esta tesis, es sobre la funcionalización de nanotubos de carbono para su uso posterior como cátodo y ánodo de una batería de litio, donde se evalúan sus propiedades térmicas, estructurales, conductoras y físicas por TGA/DSC, Raman, FTIR, XPS, milihometro y TEM. Por otro lado, se propone y se estudia el uso del quitosano-almidón como electrolito, analizando sus propiedades estructurales, termo-mecánicos y de conducción iónico-eléctrico, que lo definen como un excelente material para su uso como electrolito.

Con la finalidad de proponer procesos factibles de oxidación y una técnica alternativa en la funcionalización de nanotubos de carbono, se exponen investigaciones adicionales acerca de nuevas técnicas oxidativas y la funcionalización por clic químico. Dichas técnicas fueron evaluadas estructural y térmicamente por los diferentes equipos de caracterización.

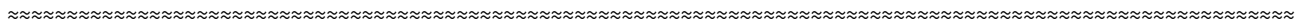


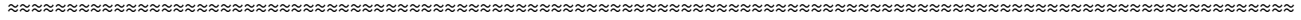


Summary.

The content of this thesis is about the functionalization of carbon nanotubes for later use as a cathode and anode of a lithium battery, where its structural, thermal, conductive and physical properties by TGA / DSC, Raman, FTIR, XPS, Milliohmmeter y TEM techniques. Furthermore, it is proposed and studied the use of chitosan-starch as electrolyte, analyzing its structural, thermo-mechanical and ionic-electric conduction properties, it is defined as an excellent material for use as an electrolyte.

With the purpose of propose feasible oxidation processes and an alternative technique for the functionalization of carbon nanotubes, additional research on new techniques oxidative and the functionalization by click chemistry are discussed. These techniques were evaluated by structural and thermal by different characterization equipment.





Dedicatorias.

A Dios, a mis padres Rosa María Martínez Sandoval y Yoxkin Estévez Beristáin, a mi hermano Aldo Estévez Martínez, a mis abuelos Bertha Beristáin Huerta, Primo Estévez García y Valente Martínez Martínez. Finalmente, a la memoria de las hermanas Concepción y Josefa Sandoval Beristáin.

A todos ellos va dedicado éste trabajo, por todo su amor, apoyo, paciencia, comprensión y sacrificio que me han dado en todos estos años, a todos ellos, mi amor y mi respeto.





Agradecimientos.

Agradezco principalmente a mis profesores, Víctor Manuel Castaño Meneses, Sergio Durón Torres, Daniel Alaníz Lumbreras y Erick Cuevas Yáñez, por todo su apoyo, consejos y guía para el desarrollo y culminación de esta tesis.

Agradezco a los Drs. Francisco Alvarado Hernández y Carlos Guzmán Martínez por su apoyo en la participación como sinodales para la evaluación de ésta tesis.

A la Dra. Lourdes Isabel Cabrera Lara (Lab. Electroquímica), M. en C. Alejandra Núñez Pineda (Lab de análisis térmico, elemental e infrarrojo), M. en C. Lizbeth Triana Cruz (Lab. Infrarrojo), M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia (Lab. RMN), M. en C. Ruth Georgina Salinas Gómez (Infrarrojo), Dr. David Corona Becerril, Dr. Gustavo López Téllez (Lab. XPS), Dr. Óscar Fernando Olea Mejía (Lab. TEM), Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe (Lab. Electroquímica) y Dr. Víctor Varela Guerrero, todos ellos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS UAEM-UNAM), por todo su apoyo, dirección, recomendaciones y asistencia en los diferentes conocimientos de sus áreas, pero principalmente, por toda esa amistad brindada.

A la Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez y a la Ing. Mónica Mendoza Duarte del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMA), por su amistad, hospitalidad y su ayuda en asistencia técnica para microscopía electrónica y Análisis Dinámico - Mecánico de los nanocompuestos.

A la Dra. Genoveva Hernández Padrón (Laboratorio de espectroscopia CFATA - UNAM), Por su asistencia técnica en la realización de la Espectroscopia IR.

A la I.B.Q. Ma. Lourdes Palma Tirado (Unidad de Microscopía del Instituto de Neurobiología, UNAM) Por su asistencia profesional para la realización de la microscopía electrónica de transmisión.

Al Ing. Francisco Melgarejo y al Dr. Sergio Jiménez (CINVESTAV - IPN) Por las facilidades y asistencia técnica para la realización de la Espectroscopia Raman.

A los profesores Carlos Olvera y María Auxiliadora de la Universidad Autónoma de Zacatecas, por todo su apoyo en la culminación de mis materias y de todo su apoyo personal.



~~~~~  
*Gracias al apoyo otorgado FOMIX-CONACyT con el apoyo ZAC-2010-CO4-149908 otorgado en el primer año del doctorado.*

*Agradezco infinitamente a todos mis amigos y compañeros que estuvieron apoyándome en las diferentes estancias participantes, principalmente a Denisse, Daniela W., Priscila, Flor y Jesús del CFATA-UNAM; Nivia, Osvaldo, Ernesto, Paulina, Karla A., Carlitos, Carlos A., Cesar, Sonia, Mario, Roberto Pinky, Arturo, Christopher, Carolina Menchaca, Verónica, Nicky, Ángel, Fátima, Abdiel, Gustavo A., Gustavo E., Pedro, Salvador C. y Rox, todos ellos de la UAZ, así como a MaryTere, Ana C., Anyie, Angélica, Chío Valencia, Karina, Cristina, Eder, Emmanuel, Francisco J., Israel, Gabby, Janeth S., Josué, Louisgrego, María Pateraki, Ricardo L., Pablo A., Sonia, Víctor Manuel Apolo, Miguel Olua, Javier y Janeth Cruz, todos ellos del CCIQS. Sinceramente, sin su apoyo y la convivencia de día a día, no hubiera sido tan ameno la realización de éste trabajo de investigación.*

***UAZ, CCIQS, CFATA, UAEM, UNAM.***

***Gracias por todo su apoyo.***





# Índice.

|                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Resumen.....</b>                                                                   | <b>I</b>   |
| <b>Summary.....</b>                                                                   | <b>II</b>  |
| <b>Dedicatorias.....</b>                                                              | <b>III</b> |
| <b>Agradecimientos.....</b>                                                           | <b>IV</b>  |
| <b>Índice.....</b>                                                                    | <b>VI</b>  |
| <b>Índice de figuras.....</b>                                                         | <b>IX</b>  |
| <b>Índice de tablas.....</b>                                                          | <b>XV</b>  |
| <b>Capítulo I.....</b>                                                                | <b>1</b>   |
| <b>Introducción.....</b>                                                              | <b>1</b>   |
| <b>1.1. Organización del Contenido.....</b>                                           | <b>2</b>   |
| <b>1.2. Planteamiento del problema.....</b>                                           | <b>2</b>   |
| <b>1.3. Objetivos de la investigación.....</b>                                        | <b>6</b>   |
| Objetivo general.....                                                                 | 6          |
| Objetivos particulares.....                                                           | 6          |
| <b>1.4. Hipótesis.....</b>                                                            | <b>7</b>   |
| <b>1.5. Alcance de investigación.....</b>                                             | <b>7</b>   |
| <b>Capítulo II.....</b>                                                               | <b>8</b>   |
| <b>Propiedades de los materiales y técnicas: antecedentes y marco teórico.....</b>    | <b>8</b>   |
| <b>2.1. Propiedades de una batería de Litio y la nanotecnología.....</b>              | <b>8</b>   |
| 2.1.1. Cátodo.....                                                                    | 14         |
| 2.1.2. Ánodo.....                                                                     | 15         |
| 2.1.3. Electrolito.....                                                               | 17         |
| <b>2.2. Nanotubos de Carbono (CNTs) y su aplicación a baterías de Litio (Li).....</b> | <b>19</b>  |
| 2.2.1. Estructura de los SWNTs y MWNTs.....                                           | 21         |
| 2.2.2. Propiedades de los nanotubos de carbono.....                                   | 24         |
| Conductividad eléctrica.....                                                          | 25         |
| Las propiedades mecánicas.....                                                        | 26         |
| Propiedades térmicas.....                                                             | 28         |
| 2.2.3. Modificación química de los nanotubos de carbono.....                          | 30         |
| 2.2.3.1. Oxidación-purificación.....                                                  | 30         |
| 2.2.3.2. Oxidación-purificación por microondas.....                                   | 36         |
| 2.2.3.3. “Clic Químico” en nanotubos de carbono.....                                  | 40         |
| 2.2.4. Aplicación de los nanotubos de carbono en las baterías de Litio.....           | 41         |
| 2.2.4.1. CNTs como cátodo.....                                                        | 42         |
| 2.2.4.2 CNTs como ánodo.....                                                          | 44         |
| <b>2.3. Polímeros.....</b>                                                            | <b>45</b>  |
| 2.3.1. Polímeros sintéticos.....                                                      | 45         |
| 2.3.2. Polímeros biológicos.....                                                      | 46         |



~~~~~

2.3.2.1. Polisacáridos: almidón y quitosano.	47
Almidón.....	49
Quitosano.	52
Aplicaciones de quitosano y derivados de quitosano.....	53
Capítulo III	54
Principios de caracterización estructural y física.	54
3.1. Microscopía.	54
3.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión; TEM y HRTEM.	54
3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	56
3.2. Espectroscopia.	57
3.2.1. Infrarrojo (FTIR).	58
3.2.2. Raman.	61
3.2.3. Fotoelectrones de rayos X (XPS).	63
3.2.4. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)	63
3.3. Análisis Térmico	64
3.3.1. Análisis termo-gravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	65
3.3.2. Analizador Elemental por Combustión (CEA).	66
3.3. Conductividad eléctrica e iónica.	66
3.4. Análisis Térmico – Mecánico: Análisis Dinámico Mecánico (DMA).	69
3.5. Síntesis asistida por microondas.	70
Capítulo IV	71
Ácidos versus Microondas; Oxidación-purificación de MWNTs (MWOHs)	71
4.1. Introducción.	71
4.2. Experimental.	72
4.3. Análisis de resultados.	74
Espectroscopia FT-IR.....	74
Espectroscopia Raman.	77
Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	83
Microscopía electrónica de Transmisión.	89
Conductividad eléctrica.	94
Capítulo V	95
Síntesis del cátodo	95
5.1. Introducción	95
Experimentos previos al injertar azida en los MWNTs.....	95
Injerto de azida y clic químico en MWNTs.	96
Funcionalización de MWNTs con litio.	100
Experimentos adicionales.....	103
5.2. Experimental	105
Metodologías: Experimentos previos al injertar azida en los MWNTs.	105
Metodología: 1,3-diazido,2-isopropanol (2N3OH).	108
Metodología: Esterificación.....	109
Metodología: Clic químico en MWNTs.....	109
Metodología: Funcionalización de MWNTs con litio.	110
Metodología: Experimentos adicionales en MWNTs.....	111
5.3. Análisis de resultados: Injerto de azida en los nanotubos de carbono.	112

~~~~~







~~~~~

5.3.1. Experimentos previos al injertar azida en los MWNTs.....	112
Espectroscopia por infrarrojo (FTIR).....	112
Análisis Elemental por combustión (AEC).....	115
Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	117
5.3.2. “Química Clic” en nanotubos de carbono de multipared.....	118
FFTIR en “Química Clic” de los nanotubos de carbono de multipared.....	118
Raman en “Química Clic” de los nanotubos de carbono de multipared.....	123
AEC: en “Química Clic” de los nanotubos de carbono de multipared.....	125
Resonancia magnética nuclear (RMN) de 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH):.....	127
5.4. Análisis de resultados: Funcionalización de MWNTs con litio.....	128
FTIR: Funcionalización de MWNTs con litio.....	128
Raman: Funcionalización de MWNTs con litio.....	131
XPS: Funcionalización de MWNTs con litio.....	136
TGA-DSC: Funcionalización de MWNTs con litio.....	139
Conductividad eléctrica:.....	141
Capítulo VI.....	142
Síntesis del ánodo.....	142
6.1. Introducción.....	142
6.2. Experimental.....	145
Polipirrol-quitosano (PPyCh):.....	145
Sulfuración de nanotubos de carbono:.....	145
Injerto de las nanoesferas PPyCh en nanotubos de carbono sulfurados (SPPyCh).....	146
6.3. Análisis de resultados.....	146
FTIR: Nanopartículas polipirrol-quitosano (PPy-Ch).....	146
FTIR: Sulfuración de los nanotubos de carbono de multipared (SMW, SMWO30 y SMW240).....	148
Raman de los experimentos.....	149
Análisis elemental por combustión de los experimentos.....	153
TGA-DSC de los experimentos.....	155
Microscopía de los experimentos.....	158
Conductividad eléctrica de los experimentos.....	160
Capítulo VII.....	161
Síntesis y caracterización del electrolito.....	161
7.1. Introducción.....	161
7.2. Experimental.....	162
7.3. Análisis de resultados.....	163
Espectroscopia infrarroja.....	163
Microscopía electrónica de barrido (SEM):.....	164
Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	166
Conductividad iónica y eléctrica del electrolito.....	169
Capítulo VIII.....	171
Conclusiones generales.....	171
7.1 Perspectivas y propuesta de investigación.....	173
Literatura citada.....	175

~~~~~





# Índice de figuras.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1.01. Energías renovables en el consumo final mundial de energía (2012) (Qi, et al. 2014)                                                                                                                                                                                                                    | 3  |
| Fig.2.01. Carga y descarga de los iones de Li en una batería. La transferencia se hace entre el cátodo (LiCO <sub>2</sub> ) al ánodo (Grafito) en la carga y viceversa en la descarga (Xia, Luo y Xie 2012) (Park, C. R., 2010).                                                                                  | 9  |
| Fig. 2.02. Comparativo entre los materiales con mayor área superficial.                                                                                                                                                                                                                                           | 12 |
| Fig. 2.03. Diagrama de fase ternaria usando las hibridaciones sp <sup>3</sup> , sp <sup>2</sup> , sp <sup>1</sup> del carbono como base para la clasificación de las alotropías conocidas, así como sus formas intermedias del carbono (Korkin, Krstic y Wells. 2010).                                            | 20 |
| Fig. 2.04. Estructuras de varios nanomateriales de carbono importantes: fullereno (C <sub>60</sub> ), nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs), nanocuernos de carbono, el grafeno, pocos capa de grafeno y óxido de grafeno (Gajewicz, et al. 2012).         | 22 |
| Fig. 2.05. Fragmento de un monocristal hexagonal de dos dimensiones (grafito) que al enrollarse mostraría la forma de un nanotubo; arreglo butaca, arreglo zigzag y arreglo helicoidal (Korkin y Lockwood. 2013)                                                                                                  | 23 |
| Fig. 2.06. Conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono de multipared con respecto a la temperatura y a la presión (Mattia, et al. 2009) (Marinho, et al. 2012).                                                                                                                                           | 26 |
| Fig. 2.07. Módulos de Young contra desorden en los MWNT's (Salvetat, J.-P., et al. 1999)                                                                                                                                                                                                                          | 27 |
| Fig. 2.08. Conductividad térmica de los SWNTs y MWNTs en relación a la transferencia de calor de otros materiales (Sinnott S.B. y Andrews R. 2001).                                                                                                                                                               | 29 |
| Fig. 2.09 Imágenes TEM de (a) carbono amorfo y moléculas de fullereno en la superficie de nanotubos de carbono, (b) nanopartículas metálicas cubierto por una capa de carbono amorfo, (c) nanopartículas metálicas cubiertos por carbono grafitico multicapa. Reproducido con permiso de (Hou, Liu y Cheng 2008). | 30 |
| Fig. 2.10. Región de operación preferida para los procesos de peroxígeno.                                                                                                                                                                                                                                         | 34 |
| Fig. 2.11. Presión de vapor para las mezclas peróxido de hidrógeno – agua (Craig W, Jones 1999).                                                                                                                                                                                                                  | 35 |
| Fig. 2.12. Presión parcial para las mezclas peróxido de hidrógeno – agua (Craig W, Jones 1999).                                                                                                                                                                                                                   | 35 |
| Fig. 2.13. Las composiciones líquidas de peróxido de hidrógeno que forman vapor inflamable (Craig W, Jones 1999).                                                                                                                                                                                                 | 35 |
| Fig. 2.14. Secuencia de reacción propuesto para el tratamiento de las superficies de carbono con azida de yodo seguida de un terminal alquino (McCreery, R.L. 2008).                                                                                                                                              | 41 |
| Fig. 2.15. Estructura del almidón, de la amilosa y la amilopectina.                                                                                                                                                                                                                                               | 49 |
| Fig. 2.16. Esquema elemental de la producción de los derivados de la quitina (Franco M. L. y Wenzel de Menezes E. 2006).                                                                                                                                                                                          | 52 |
| Fig. 2.17. Unidad repetitiva del quitano y del quitosano (Franco M. L. y Wenzel de Menezes E. 2006).                                                                                                                                                                                                              | 53 |
| Fig. 3.01. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector (Skoog, Holler y Nieman 2001).                                                                                              | 59 |
| Fig. 3.02. Movimientos del carbono en los modos G y D (Ferrari y Robertson 2000).                                                                                                                                                                                                                                 | 62 |



~~~~~

Fig. 3.03. Diferentes geometrías disponibles del equipo de análisis dinámico mecánico (Brown 1998).....	69
Fig. 4.01. Oxidación de nanotubos de carbono con ácidos.	72
Fig. 4.02. FTIR: MW oxidados con ácidos por reflujo a diferentes tiempos de reacción.	74
Fig. 4.03. FTIR: MW oxidados con H ₂ O ₂ en microondas convencional (CM) a diferentes condiciones.....	75
Fig. 4.04. FTIR: MW oxidados con H ₂ O ₂ en digestor de microondas (MD) a diferentes condiciones.....	75
Fig. 4.05. Espectros de Raman de muestras de MWNTs mezclados con nano carbonosos en diferentes fracciones de peso. La energía del láser incidente fue 2,54 eV. Las tendencias de la bandas D, G, y G' se puede ver en las regiones de relieve de la figura de la izquierda y observar la tendencia al relacionar los picos conforme aumenta el porcentaje de los MWNTs (DiLeo, R.A., Landi, B.J. y Raffaele, R.P. 2007).....	80
Fig. 4.06. Raman: Relación de las bandas G'/G, G'/D y D/G de los nanotubos de carbono oxidados por ácidos y peróxido de hidrógeno en reflujo y por microondas respectivamente.....	81
Fig. 4.07. Raman: Pureza de los nanotubos de carbono oxidados por ácidos y peróxido de hidrógeno en reflujo y por microondas respectivamente al promediar la relación de las bandas G'/G, G'/D y D/G.	82
Fig. 4.08. Raman: Relación de las bandas G/D y D/G de los nanotubos de carbono oxidados por ácidos y peróxido de hidrógeno en reflujo y por microondas respectivamente.....	83
Fig. 4.09. XPS: Deconvolución de los picos C1s y O1s de MW.	86
Fig. 4.10. XPS: Deconvolución de los picos C1s y O1s de los nanotubos de carbono oxidados con la mezcla de ácidos por reflujo.....	86
Fig. 4.11. XPS: Deconvolución de los picos C1s y O1s de los nanotubos de carbono oxidados con peróxido de hidrógeno en microondas convencional.....	87
Fig. 4.12. XPS: Valores de las áreas de la deconvolución del pico C1s del nanotubo MW y de los oxidados por ácidos y peróxido en MC.....	87
Fig. 4.13. XPS: Valores de las áreas de la deconvolución del pico O1s del nanotubo MW y de los oxidados por ácidos y peróxido en MC.....	88
Fig. 4.14. TEM: Imagen de Microscopia electrónica de Transmisión de los nanotubos de multipared MW y MWO30.	90
Fig. 4.15. TEM: Nanotubos de carbono oxidados con ácidos a 24 h de reflujo (MW240).....	90
Fig. 4.16. TEM: Nanotubos de carbono de multipared oxidados con una solución 2.41% m v ⁻¹ de MWNTs en H ₂ O ₂ 3% en microondas convencional (MW1IO).....	91
Fig. 4.17. TEM: Nanotubos de carbono de multipared oxidados con una solución 2.41% m v ⁻¹ de MWNTs en H ₂ O ₂ 30% (MW1IIO).....	91
Fig. 4.18. TEM: Nanotubos de carbono de multipared oxidados con una solución 1.205% m v ⁻¹ de MWNTs en H ₂ O ₂ 3% (MW2IO).....	92
Fig. 4.19. TEM: Nanotubos de carbono de multipared oxidados con una solución 1.205% m v ⁻¹ de MWNTs en H ₂ O ₂ 30% (MW2IIO).....	92
Fig. 4.20. HRTEM: Nanotubos de multipared crudos (MW) con transformada de Fourier (FFT) dentro de la zona "1" como parte de los nanotubos de multipared y "2" que pertenece al	

~~~~~



grafito. En ambas áreas, el FFT muestra la presencia más estrechos, y la línea de barrido confirma la presencia de carbono ordenado. .... 93

Fig. 4.21. HRTEM: Nanotubos de multipared oxidados (MWO30) con transformada de Fourier (FFT) de dos zonas del nanotubos de carbono. .... 93

Fig. 4.22. Conductividad: Valores de conductividad eléctrica ( $S\ m^{-1}$ ) de los nanotubos de carbono oxidados, comparando con MWO ..... 94

Fig. 5.01. Secuencia de reacción propuesto para el tratamiento de las superficies de carbono con azida de yodo, seguido de un terminal alquino (McCreery, R.L. 2008) (Devadoss y Chidsey 2007)..... 96

Fig. 5.02. Mecanismo de reacción para la obtención del 1,3-Diazido-2-isopropanol a partir de la Epiclorhidrina (González-Arratia 2010)..... 97

Fig. 5.03. Mecanismo de reacción del N, N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) con el carboxilo (-COOH) para generar el éster (R-(C=O)-O-R) con el hidroxilo (R-OH), desechándose el DCC como diciclohexilurea (DHU) (Neises y Steglich 1978). .... 98

Fig. 5.04. Mecanismo de reacción del 1,3-Diazido-2-isopropanol con los MWO30, donde se muestra la generación del éster entre el hidroxilo de la molécula orgánica con carboxilo de los nanotubos de carbono oxidados. .... 98

Fig. 5.05. Clic químico entre el fenilacetileno con las azidas presentes de los nanotubos de carbono..... 99

Fig. 5.06. Clic químico entre la propargilamina con las azidas presentes de los nanotubos de carbono..... 100

Fig. 5.07. Esquema propuesto para el almacenamiento reversible de Li para materiales carbonosos de alta carga específica (Winter, et al. 1998) (Kaskhedikar y Maier 2009). . 101

Fig. 5.08. Mecanismo de reacción entre el LiOH con el CO<sub>2</sub>, en la reacción superior es de forma directa y la de abajo se muestra el hidróxido de litio monohidratado, como es comúnmente sintetizado. .... 102

Fig. 5.09. Propuesta de mecanismo de reacción entre el LiOH con la superficie de los nanotubos de carbono oxidados. .... 103

Fig. 5.10. Esterificación del LiOH en la superficie oxidada de los nanotubos de carbono, orientando la adsorción del litio en los grupos carboxilos de los nanotubos de carbono. .... 104

Fig. 5.11. Doble esterificación de injerto en las paredes oxidadas de los nanotubos de carbono, donde al injertar ácido malónico, se produce doble esterificación de LiOH y 1,3-diazido-2-isopropanol..... 105

Fig. 5.12. FTIR: Espectros de los experimentos previos al injertar azida en los nanotubos de carbono, simulando un procedimiento ya reportado por Devadoss, et. al. (Devadoss y Chidsey 2007)..... 113

Fig. 5.13. FTIR: Primera serie de espectros de experimentos previos al injertar azida en los nanotubos de carbono, simulando un procedimiento ya reportado por Kamble, et. al. (Kamble, et al. 2012). .... 114

Fig. 5.14. FTIR: Segunda serie de espectros de experimentos previos al injertar azida en los nanotubos de carbono, simulando un procedimiento ya reportado por Kamble, et. al. (Kamble, et al. 2012). .... 115



~~~~~

Fig. 5.15. Análisis elemental por combustión de los experimentos realizados por ambas metodologías de inserción de azida en los nanotubos de carbono.....	116
Fig. 5.16. XPS: Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X de los intentos previos en el injerto de azida en los nanotubos de carbono.....	117
Fig. 5.17. FTIR: Espectroscopia por infrarrojo de MOND y MONDD, ambos con 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH) injertados en nanotubos de carbono por esterificación.	120
Fig. 5.18. FTIR: Espectroscopia por infrarrojo de los nanotubos de carbono crudos (MW), oxidados (MWO30), el injerto original de azida (MOND) y los propuestos con ácido malónico (MWO30COOH) y estos con 1,3-Diazido-2-isopropanol (MO30DCOOH)..	121
Fig. 5.19. FTIR: Espectroscopia infrarroja del clic químico de los nanotubos de carbono los alquinos de propargilamina (CMWN3H3) y fenilacetileno (CMWN3), comparando con la reacción predecesora de MOND.	122
Fig. 5.20. Raman: Espectros Raman de las muestras involucradas en el Click Químico de los nanotubos de carbono.	124
Fig. 5.21. Raman: Comparativo al relacionar las áreas de los espectros Raman de las muestras involucradas en el Clic Químico.....	125
Fig. 5.22. Análisis elemental por combustión del injerto de 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH) por esterificación a nanotubos de carbono oxidados MWO30 (MOND y MONDD).	126
Fig. 5.23. NMR: Espectro de resonancia magnética nuclear ¹³ C del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH).....	127
Fig. 5.24. NMR: Espectro de resonancia magnética nuclear ¹ H del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH).....	127
Fig. 5.25. FTIR: Espectro de la muestra R3Li de la serie RxLiy en el injerto de litio en la superficie de nanotubos de carbono oxidados.....	129
Fig. 5.26. FTIR: Espectros comparativos de la serie RxLiy con los nanotubos oxidados MWO30 y crudos MW.	130
Fig. 5.27. FTIR: Espectros comparativos de los experimentos adicionales por microondas (MWLIMO), esterificación simple (MLID), esterificación por ácido malónico (MWO30DCOOH) y los nanotubos oxidados MWO30 y MWO30COOH y finalmente los crudos MW.....	131
Fig. 5.28. Raman: Espectros de los nanotubos de carbono con litio, mostrando todos los experimentos realizados.	133
Fig. 5.29. Raman: Comparativo al relacionar las áreas de los nanotubos de carbono con litio de los experimentos adicionales.	134
Fig. 5.30. Raman: Comparativo al relacionar las áreas de los nanotubos de carbono con litio de los experimentos con nomenclatura impar de la serie RxLiy.....	135
Fig. 5.31. Raman: Comparativo al relacionar las áreas de los nanotubos de carbono con litio de los experimentos con nomenclatura par de la serie RxLiy.....	136
Fig. 5.32. XPS: Espectros de las muestras R1Li-R4Li, comparativo con los nanotubos previos a la adsorción del LiOH, que son MW y MWO30.....	136
Fig. 5.33. XPS: Relación porcentual de las bandas C1s, O1s y Li1s, comparando los dos primeros picos con los nanotubos de carbono MW y MWO30 con los primeros cuatro experimentos de la serie RxLiy.....	138

~~~~~



~~~~~

Fig. 5.34. TGA-DSC: Termogramas en la adsorción del Li en los nanotubos de carbono de multipared de la serie RxLiy.	140
Fig. 5.35. TGA-DSC: Termogramas en la adsorción del Li en las muestras MWLiMO, MLiD y MLiDCOOH.	141
Fig. 5.36. Conductividad: Valores de conductividad eléctrica ($S m^{-1}$) de los nanotubos de carbono con litio.	141
Fig. 6.01. Comparación de diferentes nanomateriales como ánodo (Stura, E. y Nicolini, C. 2006).	143
Fig. 6.02. Mecanismo de reacción en la sulfuración de nanotubos de carbono con P4S10 (Čech, J., et al. 2006).	144
Fig. 6.03. FTIR: Espectros del quitosano (Ch), pirrol (Py) y la compuesto polipirrol-quitosano (PPyCh).	147
Fig. 6.04. Generación de puentes de hidrógeno entre el polipirrol/quitosano al sintetizar las nanoesferas (Yalçinkaya, et al. 2010).	148
Fig. 6.05. FTIR: espectros comparativos en la sulfuración de nanotubos de carbono con nanotubos crudos (SMW), y los oxidados con la mezcla de ácidos (SMWO30 y SMW240).	149
Fig. 6.06. Raman: Espectros de los nanotubos carbono sulfurados, donde las bandas de los grupos C=S, S-S, C-S y S=C-S se manifiestan visiblemente en el espectro.	150
Fig. 6.07. Raman: Espectros de los nanotubos de carbono sulfurados y de la muestra injertada con las nanoesferas de PPyCh.	151
Fig. 6.08. Raman: relación de las bandas G'/G , G'/D y D/G , que el promedio de ellas (Prza), representando la pureza de los nanotubos de carbono, así como la relación G/D	152
Fig. 6.09. Raman: Relación de áreas de las bandas G'/G , G'/D y D/G en el injerto de las nanopartículas PPyCh en las paredes sulfuradas de los nanotubos de carbono.	153
Fig. 6.10. Análisis elemental por combustión de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre de los experimentos relacionados en la sulfuración de carbono y en el injerto de PPyCh.	154
Fig. 6.11. TGA-DSC: Termogograma de los nanotubos crudos MW y de los nanotubos oxidados MWO30.	155
Fig. 6.12. TGA-DSC: Comportamiento térmico de las nanopartículas polipirrol-quitosano (PPyCh) y estas nanopartículas injertadas a nanotubos de carbono (SPPyCh).	156
Fig. 6.13. HRTEM: Micrografías de las muestras SMW y SMWO30 a diferentes magnificaciones.	158
Fig. 6.14. HRTEM: Micrografías las nanopartículas PPyCh y de su injerto en las paredes de los nanotubos de carbono SPPyCh a diferentes magnificaciones.	159
Fig. 6.15. Conductividad: Valores de conductividad eléctrica ($S m^{-1}$) de los nanotubos de carbono de multipared sulfurados y de los nanotubos de carbono con injerto de las nanopartículas de PPyCh.	160
Fig. 7.01. FTIR: Espectro de las películas de los blancos de almidón y quitosano, así como del composito y los reforzados con los nanotubos de carbono.	163
Fig. 7.02. SEM: Se muestra la morfología de la película en su superficie (s) y la del corte transversal (c) en las muestras P-ChSt, P-MW y P-MWO30.	165
Fig. 7.03. DMA: Análisis dinámico-mecánico de los compositos P-ChSt, P-MW y P-MWO30.	166

~~~~~



~~~~~

Fig. 7.04. DMA: Módulo de almacenamiento o elástico E' versus temperatura de P-ChSt, P-MW y P-MWO30.....	166
Fig. 7.05. DMA: Módulo de pérdida o viscoso E'' versus temperatura de P-ChSt, P-MW y P-MWO30.....	168
Fig. 7.06. DMA: Tangente delta o medida de amortiguamiento ($Tang \delta$) versus temperatura de P-ChSt, P-MW y P-MWO30.....	169
Fig. 7.07. Conductividad eléctrica de las películas, sin y con refuerzo.....	170

~~~~~





# Índice de tablas.

|                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 2.01. Propiedades típicas de los nanotubos de carbono (Nanda Gopal Sahoo, et al. 2010):                                                                                                                                         | 24  |
| Tabla 2.02. Conductividad eléctrica de los MWNTs y otros metales.....                                                                                                                                                                 | 25  |
| Tabla 2.03. Diferencia de resistencia a la tensión entre los MWNTs y otros metales .....                                                                                                                                              | 27  |
| Tabla 2.04. Diferencia de densidad entre los MWNTs y otros metales.....                                                                                                                                                               | 27  |
| Tabla 2.05. Tangentes de pérdida dieléctrica para diferentes materiales de carbono a una frecuencia de 2,45 GHz y a temperatura ambiente, ca., 298 K.....                                                                             | 39  |
| Tabla 2.06. Propiedades térmicas de almidón de diferentes fuentes (Franco, M. L. y Wenzel de Menezes, E. 2006).....                                                                                                                   | 51  |
| Tabla 4.01. Relación de experimentos realizados en la oxidación de los nanotubos de carbono de multipared con ácidos fuertes, y el uso de peróxido de hidrógeno en microondas convencional (CM) y digestor de microondas (MD).....    | 73  |
| Tabla 4.02. XPS: Estado del arte de los diferentes niveles de energía de las moléculas al deconvolucionar la banda de carbono C1s.....                                                                                                | 84  |
| Tabla 4.03. XPS: Estado del arte de los diferentes niveles de energía de las moléculas al deconvolucionar la banda de oxígeno O1s.....                                                                                                | 85  |
| Tabla 4.04. XPS: Niveles de energía (eV) propuestos para la cuantificación de las diferentes moléculas encontradas en los picos de carbono C1s y oxígeno O1s en los nanotubos de carbono oxidados.....                                | 85  |
| Tabla 5.1. Diseño de experimentos de la serie RxLiy de LiOH en las paredes oxidadas de los nanotubos de carbono de multipared.....                                                                                                    | 110 |
| Tabla 5.02. Raman: Valores adimensionales de las áreas D, G, G' y los valores al relacionar G'/G, G'/D y D/G de las diferentes muestras involucradas en el Clic Químico de los nanotubos de carbono.....                              | 123 |
| Tabla 5.03. Raman: Valores adimensionales de las áreas D, G, G' y los valores al relacionar G'/G, G'/D y D/G de las diferentes muestras involucradas en el injerto del litio en las paredes externas de los nanotubos de carbono..... | 132 |
| Tabla 6.01. Raman: Valores adimensionales de las áreas D, G, G' y los valores al relacionar G'/G, G'/D y D/G de las diferentes muestras involucradas en la sulfuración de las paredes externas de los nanotubos de carbono.....       | 151 |
| Tabla. 7.01. Tabla comparativa del modulo elástico (E') a diferentes temperaturas del análisis dinámico mecánico (DMA) de las muestras a analizar en MPa.....                                                                         | 167 |
| Tabla. 7.02. Valores máximos de la Tan $\delta$ y temperatura de transición vítrea por intensidad del pico de la Tan $\delta$ y por el modulo de pérdida (E'').                                                                       | 169 |
| Tabla. 7.03. Conductividad iónica del electrolito como quitosano, almidón y ambos, en estado líquido.....                                                                                                                             | 170 |





# Capítulo I

## Introducción.

---

“Ciencia es el arte de descubrir, ingeniería es el arte de la invención y tecnología es el puente entre ambas.” (Sinjab 2012).

Esta frase, motiva a hacer uso de la ciencia para generar nuevas tecnologías que sirvan de enlace para nuevos proyectos de ingeniería. Por tal motivo, la investigación presente abre la posibilidad de la innovación de nuevas tecnologías en la fabricación de baterías de litio. Dicha aplicación va enfocada en la síntesis de nuevos materiales aplicados a la generación de electrodos y electrolitos, con base a sus propiedades físicas y químicas.

Los electrodos, nanotubos de carbono funcionalizados para ocupar dicha función, va en relación a la aplicación de las diferentes propiedades ya difundidas, por muchos, en diferentes artículos de revisión enfocados al campo de la energía, como las hechas desde Elena Serrano y su grupo de trabajo (Serrano, Rus y García-Martínez 2009) donde reportan la utilización de los nanotubos de carbono, no sólo como electrodos de baterías de litio, sino además como electrodos de celdas de combustibles y como almacenadores de hidrógeno. Todo esto es debido a que los nanotubos de carbono tienen excelentes propiedades de conducción eléctrica, esto comprobado por el grupo de trabajo de Liangbing Hu y Yi Cui (Hu y Cui 2012), donde demostraron que un revestimiento de nanotubos de carbono en la superficie del papel y textiles puede convertir instantáneamente al papel o textil en un medio altamente conductor para el transporte de electrones.

El electrolito que se propone en esta investigación, va acompañado a un medio que sea fácilmente degradable. Aunque recientemente se han publicado electrolitos sólidos biodegradables e híbridos degradables, como los publicados por grupos de investigación de Natarajan Rajeswari y Hualin Wang (Rajeswari, et al. 2013) (Wang, Shu y Jiang 2010), donde han usado materiales





~~~~~

biodegradables al mezclar poli alcohol vinílico y poli vinil-pirrolidona e híbridos degradables con la mezcla poli ácido láctico/poli metacrilato de metilo/dióxido de silicio, respectivamente. Sin embargo, no es sino el verdadero interés de usar materiales biodegradables como el quitosano y el almidón, que han demostrado ser buenos conductores iónicos, como lo demostrado por Pradeep K. Varshney, et. al. (Varshney, P.K. y Gupta, S. 2011), al comprobar la efectividad de los polímeros naturales como buenos conductores sólidos. Por tal motivo, dicha investigación se concentra en la utilización de una mezcla 1:1 de quitosano/almidón, donde se dispersaran los electrodos (nanotubos de carbono) y proponer la conformación de la batería de litio.

1.1. Organización del Contenido.

La investigación contenida en este documento, se basa en la utilización de nanotubos de carbono de multipared (MWNTs) como electrodos, con base a las extraordinarias propiedades físicas y químicas que lo conforman, las cuales se fundamentaran en el transcurso de este trabajo.

En este capítulo se hablará acerca de la importancia que tiene esta investigación, al proponer nuevas alternativas de síntesis de electrodos y electrolito para un posterior ensamble de una batería de litio, donde dichos materiales se justificarán en los objetivos planteados, así como en la defensa de la hipótesis planteada.

Este trabajo de investigación cuenta con ocho capítulos en total, donde en principio, se basa en el fundamento teórico de los materiales usados, el fin que se desea hacia los materiales sintetizados, así como de las técnicas y métodos usados para su evaluación y caracterización. Consecuentemente se irá hablando en cada capítulo, una breve introducción de los experimentos realizados, así como una breve conclusión al respecto, para concluir finalmente con los resultados obtenidos y la descripción de la literatura citada.

1.2. Planteamiento del problema.

La raíz de esta investigación, nace desde inicios de la civilización, donde el hombre se ha enfrentado a diversos problemas en la búsqueda de fuentes de energía, ya que ésta le proporciona

~~~~~



comodidad y un estilo de vida más práctico. Las más utilizadas actualmente, son los combustibles fósiles, la energía nuclear, energía solar, entre otras. A partir de la industrialización, se buscaron fuentes de energía más eficientes y libres de contaminación, que a su vez fueran seguras y renovables. En la actualidad, el motor de combustión interna consume importantes cantidades de combustible fósil (petróleo), aproximadamente una tercera parte de la demanda anual total de energía, por lo tanto, la preocupación por el calentamiento global y la contaminación del aire se ha hecho muy evidente (Wakihara, M. 2001). En un estudio reciente (Qi, et al. 2014), menciona que el número de políticas establecidos a nivel mundial para apoyar al desarrollo y despliegue de tecnologías aplicadas a energías renovables a aumentado significativamente del 2012 al 2013, donde a principios del 2013, se identificaron políticas de apoyo a energías renovables en 127 países, con un incremento de 18 de los 109 países reportados en 2012. Más de dos tercios de estos países en desarrollo. La Fig. 1.01 presenta un estimado de participación de las energías renovables en el consumo de energía a nivel mundial, a finales del 2012, donde su porcentaje apenas es del promedio del 19%.

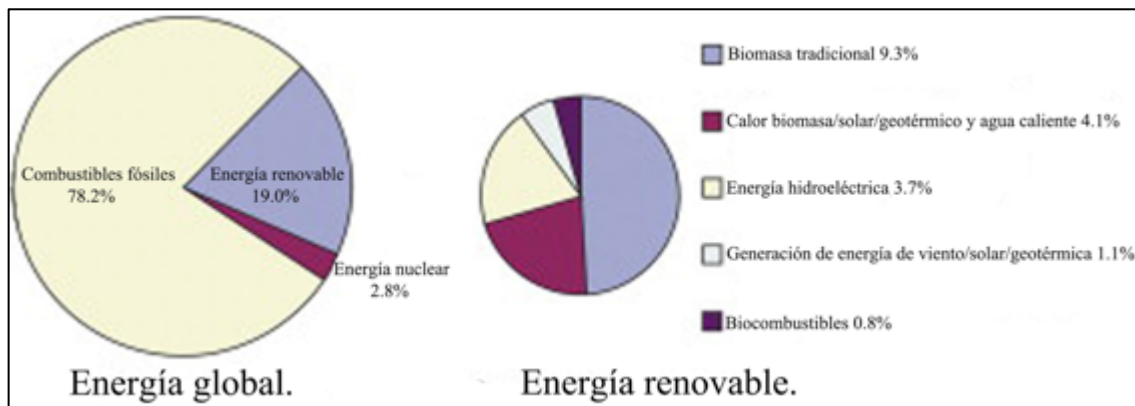


Fig. 1.01. Energías renovables en el consumo final mundial de energía (2012) (Qi, et al. 2014)

Por tal motivo, es importante incursionar estudios que vayan enfocadas a dichas energías renovables, tanto en su creación, almacenamiento, transportación y transformación. Es por ello entonces, que al existir dicho problema, se tomó la decisión de definir esta investigación en la síntesis de los componentes de una batería de litio, para una futura aplicación en el almacenamiento de energía, con un enfoque de química verde, dando sustentabilidad al proyecto para las futuras generaciones.



Hoy en día, la industria de las baterías ha sido de mucho interés para la ciencia y tecnología de las energías. De acuerdo a lo ya publicado (Linden y Reddy 2002), a principios de la década del nuevo milenio, las ventas de baterías han alcanzado más de \$50 mil millones de dólares que la década de los 90's, sin embargo, el crecimiento exponencial en el uso de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos en los últimos años, ha generado enorme interés en baterías ligeras y compactas de bajo costo que ofrecen una alta densidad de energía. Claramente, la batería de litio es una de las tecnologías más atractivas para satisfacer esta necesidad. En un publicación reciente (Saevarsdottir, et al. 2014), se estima que el mercado mundial de baterías de litio podría crecer de \$877 millones dólares en 2010 a \$8 mil millones en 2015. Un atractivo negocio para el futuro de la ciencia y la tecnología.

La batería tiene muchas ventajas. En la actualidad, la batería de iones de litio, la tecnología de pilas de combustible y la batería de hidruro metal níquel han sido aclamados como fuentes de energía avanzada, reemplazando poco a poco varias versiones de los sistemas convencionales, tales como el plomo y las baterías de níquel-cadmio. De todos los sistemas posibles, la batería de iones de litio se encuentra como precursor y líder en el mercado por su alta densidad de energía en las baterías con un menor tamaño, es una fuente compacta de energía recargable estable a más de 500 ciclos (Wakihara, M. 2001).

Paralelo al tema de las baterías, la nanotecnología se ha convertido en la vanguardia de la evolución científica y tecnológica. Los nanomateriales tienen una amplia gama de aplicaciones en diferentes aspectos de la vida humana. Como resultado en su relación de superficie/volumen, con dimensiones menores a los 100 nm, exhiben a menudo notables y espectaculares propiedades físicas y químicas, diferentes de los asociados con sus homólogos más grandes de la misma composición química (Borisenlo y Ossicini 2010). Las características únicas de los nanomateriales son mejores propiedades electromagnéticas, catalítico y farmacocinética, así como una mayor dureza, rigidez, mayor estabilidad térmica, resistencia a rendimiento, flexibilidad y ductilidad. Estas características los hacen muy útiles para aplicaciones comerciales, tecnológicos y terapéuticos (Aricò, et al. 2005) (Panero, et al. 2004) (Gajewicz, et al. 2012). El almacenamiento de energía puede ser mejorado por materiales nanoestructurados en las baterías recargables. Como dato, las tecnologías de conversión



de energía que resultan beneficiadas de los nanomateriales incluyen las celdas de combustible, la producción de hidrógeno debido a la división del agua por vía electrónica que también pueden ser producidas por recombinación de hidrógeno con el oxígeno (Malsch N.-H., 2011)

En estas aplicaciones de energía, los nanomateriales son una parte potencial de las nuevas tecnologías y a la vez materiales alternativos que empiezan a desarrollarse para las mismas aplicaciones. La Nano-energía (*Nano-energy*) no está disponible, pero la nanotecnología puede ayudar a resolver los problemas de energía del mundo en el futuro (Malsch N.-H. 2011).

El almacenamiento de energía es más importante hoy en día que en cualquier otro momento en la historia de la humanidad. Las futuras generaciones de baterías recargables de litio que son empleadas para alimentar dispositivos electrónicos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores, etc.) requieren almacenar electricidad proveniente de fuentes renovables. Estas baterías también son un componente vital en los nuevos vehículos eléctricos e híbridos. Para enfrentar los futuros desafíos de almacenamiento de energía, la química de nuevos materiales y especialmente, la química de nuevos nanomateriales, es necesaria por lo tanto debemos encontrar la manera de sintetizarlos y que posean propiedades o combinaciones de las mismas, para su uso como electrodos y electrolitos en las baterías, especialmente en las baterías de litio con nanomateriales (Bruce, P.G., Scrosati, B. y Tarascon, J.-M. 2008) (Park, C. R., 2010) y materiales compuestos (Deka y Kumar 2001) (Croce, et al. 1998).

Por ello, se propone el uso de materiales nanoestructurados como refuerzo en materiales compuestos llamados compositos o nanocompositos. En el desarrollo de este texto se planteará como se llevará a cabo la síntesis de un material compuesto, se irán definiendo la matriz y el refuerzo del electrolito y de los electrodos por los cuales estará conformada la pila, llevando así la sinergia de ambos materiales y obtener propiedades sobresalientes que se pudieran obtener de forma independiente (Callister, W.D. 2000).

Como se mencionó anteriormente, las pilas de iones de litio o simplemente llamadas pilas de litio, están constituidas por electrodos, uno positivo y el otro negativo llamados cátodo y ánodo

~~~~~





respectivamente. Ambos se encuentran separados por un medio, ya sea sólido o líquido en donde son transferidos los iones de litio al cargar o descargar la batería, llamado electrolito (Bruce, P.G., Scrosati, B. y Tarascon, J.-M. 2008). El proceso se explicará a detalle en el siguiente capítulo.

Por lo tanto, se propondrá la síntesis del electrolito y de los electrodos de la batería en estado sólido de manera independiente mediante una matriz polimérica y refuerzos nanoestructurados, logrando así las condiciones deseadas de los electrodos y del electrolito, uniendo todos los componentes para proponer finalmente, la batería de litio.

1.3. Objetivos de la investigación.

Objetivo general.

Proponer la síntesis y caracterización del cátodo, ánodo y electrolito mediante el uso de nanotubos de carbono de multipared funcionalizados con moléculas y átomos que fijen el perfil para su uso como electrodos, así como la utilización del biopolímero quitosano-almidón para su uso como electrolito mediante la evaluación térmica-mecánica y eléctrica del composito.

Objetivos particulares.

1. Síntesis y caracterización espectroscopia, elemental, térmica y eléctrica del cátodo, teniendo como soporte a los nanotubos de carbono funcionalizados.
2. Síntesis y caracterización espectroscópica, elemental, térmica, eléctrica y microscópica del ánodo, teniendo como soporte a los nanotubos de carbono funcionalizados.
3. Síntesis y caracterización espectroscópica, termo-mecánica y eléctrica del electrolito, utilizando quitosano-almidón.



~~~~~

### **1.4. Hipótesis.**

Los nanotubos de carbono de multipared, al ser funcionalizados, son candidatos a ser utilizados como electrodos positivos y negativos en una batería de litio, así como su buena dispersabilidad y sinergia al reforzar una matriz de quitosano-almidón como electrolito de la batería.

### **1.5. Alcance de investigación.**

Esta investigación consiste en la síntesis y caracterización de una propuesta de electrodos y electrolito para baterías de litio, debido a las diferentes propiedades físicas y químicas con las que cuentan los nanotubos de carbono de multipared para ser utilizados para este fin. Además, la propuesta del uso del polímero quitosano-almidón como electrolito, respaldándolo con los resultados obtenidos en las caracterizaciones termo-mecánicas, eléctricas y estructural del material.





---

# Capítulo II

## Propiedades de los materiales y técnicas: antecedentes y marco teórico.

---

En este capítulo se mencionaran los antecedentes y la teoría de los materiales y técnicas que se utilizaron en esta investigación. Todo va desde las propiedades de la batería de litio, hasta del uso de la nanotecnología en la aplicación de ellas, haciendo énfasis en la utilización de los nanotubos de carbono de multipared (MWNTs) como cátodo y ánodo, así como lo importante que son los polímeros naturales quitosano-almidón como electrolitos.

### **2.1. Propiedades de una batería de Litio y la nanotecnología.**

Las baterías de ion litio (Li-ion) son considerados como componentes electrónicos de energía, es decir, contienen todos los elementos relacionados con la generación o almacenamiento de energía eléctrica. Los componentes electrónicos de energía son elementos diseñados en el contexto de fuente de alimentación, por lo que orientado a la generación (de conversión) o almacenamiento de energía en forma eléctrica (Stura, E. y Nicolini, C. 2006).

La tecnología Li-ion ha revolucionado la industria de la batería e hizo posible numerosos dispositivos electrónicos miniaturizados. El éxito de los vehículos híbridos y eléctricos (Daboussy, et al. 2013), dependen del desarrollo de la batería de ion-litio (Maruyama, et al. 2009). El bajo peso y alta capacidad de la batería son las características primordiales para un mayor alcance y menores costos de operación en la industria automotriz (Dunn, et al. 2012), así como la industria aeroespacial (Yang y Hou 2012). En la industria biomédica, estas mismas características contribuirían significativamente a la calidad de vida de los portadores de prótesis y los usuarios de implantes cocleares y estimuladores de la médula espinal. También permitirá la implementación de dispositivos innovadores, como los marcapasos recargables (Simon, G.K. y Goswami, T. 2011).





La reacción electroquímica de los electrodos bajo el proceso en el cual los iones de  $\text{Li}^+$  son lanzados entre el cátodo y el ánodo en las baterías de Li-ion es conocido como celdas “rock-chair”. Durante la carga se intercalan los iones de  $\text{Li}^+$  al material negativo del cátodo que es oxidado y durante el proceso de descarga, los iones  $\text{Li}^+$  se des-intercalan en reversa del ánodo, donde el cátodo actúa como un aceptor de electrones (Chen, F. y Chen, J. 2006) (Yoshiro, Brodd y Kozawa 2009). Existe variada bibliografía donde se explica la reacción redox en la superficie de los electrodos y el proceso de transferencia de carga de los iones en ambos electrodos (Abu-Lebdeh y Davidson 2013) (Bazito, F.F.C. y Torresi, R.M. 2006), pero el esquema publicado por Chong Rae Park, mostrado en la Fig. 2.01, es de los más representativos (Xia, Luo y Xie 2012) (Park, C. R., 2010).

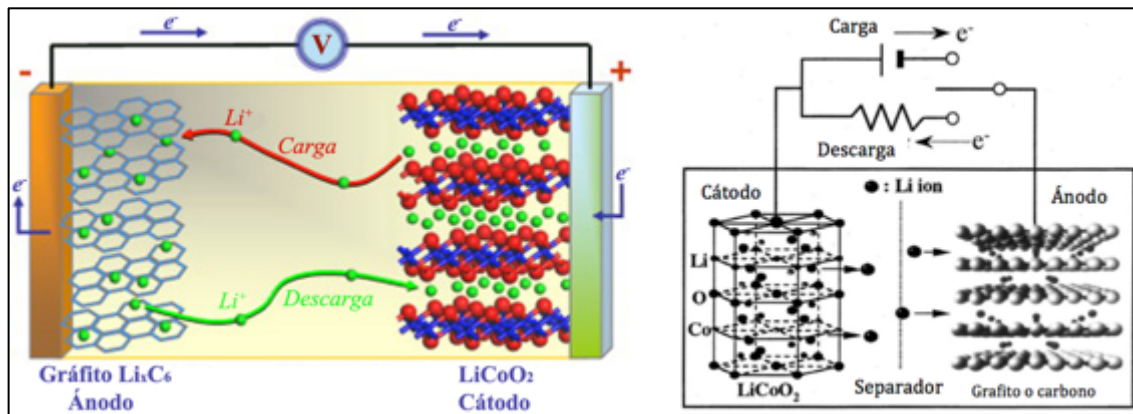


Fig.2.01. Carga y descarga de los iones de Li en una batería. La transferencia se hace entre el cátodo ( $\text{LiCoO}_2$ ) al ánodo (Gráfico) en la carga y viceversa en la descarga (Xia, Luo y Xie 2012) (Park, C. R., 2010).

Las baterías de li-ion almacenan energía eléctrica en electrodos contruidos de compuestos con Litio intercalado (o por inserción). Durante la carga y descarga, los iones  $\text{Li}^+$  son transferidos a través de un electrolito entre la estructura de recepción y la otra, con los procesos coordinados de oxidación y reducción que ocurren en los dos electrodos (Abu-Lebdeh y Davidson 2013). Mientras que el electrolito puede ser un líquido, gel o un polímero sólido, la mayoría de las baterías Li-ion usan electrolitos líquidos conteniendo sal de litio tales como  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBC}_4\text{O}_8$  (LiBOB), y  $\text{Li}[\text{PF}_3^-(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  (LiFAP), que se disuelve en una mezcla de carbonato de alquilo orgánico como el etileno, dimetilo, dietilo y carbonato de metilo de dimetilo (EC, DMC, DEC, EMC, respectivamente). Adicionalmente, una variedad de compuestos han sido introducidos, incluyendo carbonato de vinileno (VC) para estabilizar la interface del electrolito/electrodo (Yang, Z., et al. 2011).



Los electrodos como el cátodo son principalmente sólidos, donde los iones de  $\text{Li}^+$  se encuentran intercalados en materiales cristalinos, principalmente  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_3$  ó  $\text{TiO}_2$  (Tarascon, J.-M., et al. 2005) (Stura, E. y Nicolini, C. 2006). Un electrolito polimérico se puede definir generalmente como una membrana que tiene propiedades de transporte comparables con las de las soluciones comunes iónicas de los líquidos (Croce, F., et al. 1999). Podemos definir también al electrolito como el corazón de una celda donde separa a los electrodos al ocurrir una reacción electroquímica a través de la conducción de un ion en específico de un electrodo a otro a altas velocidades de operación en la celda (Manuel Stephan y Nahm 2006) (S. Zhang 2007). En otras palabras, el transporte debe ser rápido y altamente selectivo; estas dos propiedades generalmente difieren entre sí. Los materiales conductores de protones son usados como electrolito de las pilas de combustible de baja y media temperatura, los cuales actualmente son de gran interés (López-Chávez, et al. 2010). Es decir, el electrolito requiere alta conductividad iónica; sin embargo, la conductividad iónica de un material a menudo es inversamente proporcional con su resistencia mecánica (Croce, Appetecchi, et al.,1998).

Desde el nacimiento de la batería de iones de litio a finales de 1980, su desarrollo a partir de la década de 1990 ha sido muy rápido (Croce, Appetecchi, et al., 1998). La investigación y desarrollo de nuevos materiales de electrodos con un mejor rendimiento electroquímico y/o de bajo costo ha sido siempre un objetivo, así como sus métodos, tales como sol-gel, no clásicos como los mecano-químico, hidrotermicos, modelado por plantillas, deposición por láser pulsado, mejorado por plasma-deposición química de vapor, radiofrecuencia magnetron, mecano-químico método y la incorporación de heteroátomos, por mencionar algunos, es lo que se ha aplicado ampliamente. Con el progreso del conocimiento de materiales de los electrodos se ha encontrado que la estructura de sus superficies son de gran importancia para el rendimiento electroquímico de los materiales de ánodo. En el caso de materiales catódicos esto también es cierto. Se ha encontrado que el recubrimiento de la superficie es importante para mejorar el rendimiento electroquímico de los materiales de cátodo (Li, C., et al. 2006).

El material del cátodo activo de una batería de iones de litio es un compuesto de acogimiento, donde los iones de litio se pueden insertar y extraer de forma reversible durante el



~~~~~  
proceso cíclico. Los principales requisitos para los materiales catódicos son los siguientes (Bazito, F.F.C. y Torresi, R.M. 2006):

- ✓ La transición del ión metálico en la inserción del compuesto catódico deberá ejercer mucho trabajo en función al máximo voltaje de la celda.
- ✓ El compuesto de inserción debe permitir una inserción/extracción de una gran cantidad de litio para maximizar la capacidad de la celda,
- ✓ El proceso de inserción / extracción del Li debe ser reversible con cambios mínimos o nulos en la estructura que lo acoge en todo el rango de inserción/extracción del litio
- ✓ La estabilidad química de ambas formas redox del par catódico
- ✓ El material que almacene el Li debe dar un buen soporte electrónico y conductividad de Li^+ para reducir al mínimo la polarización de la celda
- ✓ El perfil de tensión debe ser relativamente constante, sin grandes escalones de tensión que pueden complicar las gestiones de energía en los dispositivos.
- ✓ Por último, desde un punto de vista comercial, el compuesto de inserción debe ser barato, ecológico y ligero para minimizar el peso de la batería.

Debido al interés en aumentar la capacidad de las baterías de iones de litio, el ánodo está siendo ampliamente investigado. Desde un principio, el grafito fue el principal material para su uso como ánodo, donde actualmente son la base en las baterías actuales de litio y se intercala así con una teórica capacidad específica de 372 mA h g^{-1} . También es barato y ampliamente disponible. Este límite en la capacidad específica es en parte impuestas por la composición de equilibrio de saturación termodinámica de LiC_6 en la práctica uno puede esperar alcanzar una capacidad reversible de alrededor 350 mA h g^{-1} (Simon, G.K. y Goswami, T. 2011). Sin embargo, los esfuerzos de investigación han demostrado que un aumento de la capacidad de los ánodos de 3 a 10 veces, será posible en un futuro próximo (Simon, G.K. y Goswami, T. 2011).

Ahora bien, un aumento de la velocidad de carga/descarga de las baterías de iones de litio de más de un orden de magnitud, se requieren para satisfacer las demandas futuras de los vehículos eléctricos híbridos y el almacenamiento de energía limpia (Maruyama, et al. 2009) (Takami, et al.

~~~~~



2012) (Dunn, et al. 2012). Los nanomateriales, a menudo exagerado o malinterpretado por las afirmaciones de nuevas propiedades, tienen la posibilidad real de tener un impacto significativo en el rendimiento de las baterías de iones de litio, ya que sus dimensiones reducidas permiten una alta relación de velocidades de intercalación/desintercalación y gran potencia. Esta es sólo una propiedad que puede ser potenciada por el uso de nanomateriales.

Las ventajas de los materiales nano, se refiere a la extensa área superficial, buena estabilidad química y excelentes propiedades mecánicas que se obtienen. En cuanto al área superficial de los materiales, mientras más pequeña sea una molécula, mayor será su área de contacto en un mismo peso. Ejemplo de ello son algunas arcillas en forma de hoja que llegan a tener una área superficial superior a los  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , materiales meso porosos como la alúmina entre  $200$  y  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , nanopartículas de silicio meso porosos que tienen arriba de los  $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y dentro de la familia del carbono, encontramos las hojas de grafeno con  $2700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT) en un rango de  $400$  a  $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y de multipared entre  $200$  y  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Geckeler, k.E. y Nishide, H. 2010), sin embargo, estos últimos han reportado un área superficial de hasta  $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  con un tratamiento ácido (Geckeler, k.E. y Nishide, H. 2010). En la Fig. 2.02 se muestra una gráfica sobre las diferencias entre cada uno de estos materiales.

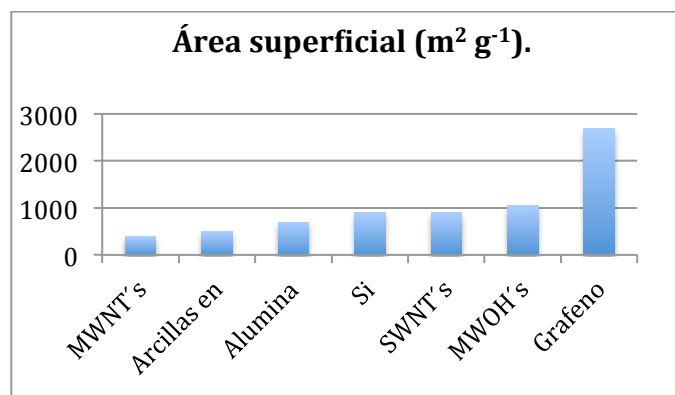


Fig. 2.02. Comparativo entre los materiales con mayor área superficial.

La nanotecnología puede ayudar a la realización de materiales con características particulares que los hacen adecuados para el uso en el campo de la energía, en particular para la generación de energía fotovoltaica y para la realización de partes de las baterías de iones de litio, siendo éste el propósito del presente trabajo. Sin embargo, los nanomateriales no son una opción viable en algunos



~~~~~

campos, dentro de las ventajas y desventajas de los nanomateriales de acuerdo a este autor, son las siguientes (Bruce, P.G., Scrosati, B. y Tarascon, J.-M. 2008):

Ventajas de los nanomateriales:

1. Permiten que ocurran reacciones en dimensiones nanométricas, las cuales no podrían tener lugar en materiales compuestos por partículas micrométricas.
2. Las dimensiones reducidas aumentan significativamente la velocidad de introducción/eliminación de litio, debido a las cortas distancias para el transporte de iones de litio dentro de las partículas.
3. El transporte de electrones en los átomos también es mejorado por partículas de tamaño nanométrico, como se describe para los iones de litio.
4. Una superficie amplia permite una área de contacto con el electrolito mas alta y por lo tanto un elevado flujo de iones de litio a través de la interface.
5. Con partículas muy pequeñas, los potenciales químicos de los iones de litio y los electrones pueden ser modificados, lo que resulta en un cambio de potencial del electrodo (la termodinámica de la reacción).
6. El rango de composición sobre la que existen soluciones sólidas, a menudo es más extensa para las nanopartículas y la deformación asociada con la intercalación a menudo se acomodan mejor.

Desventajas de los nanomateriales:

1. Las nanopartículas pueden ser más difíciles de sintetizar y sus dimensiones pueden ser difíciles de controlar.
2. La alta relación de área superficial de electrolito/electrodo puede dar lugar a reacciones secundarias más importantes con el electrolito y mayor dificultad para mantener el contacto entre partículas.





3. La densidad de las nanopartículas es generalmente menor que el mismo material formado por partículas de tamaño micrométrico. El volumen del electrodo aumenta proporcionalmente a la masa de material, reduciendo así la densidad de energía volumétrica.

A continuación, un panorama de los nanomateriales utilizados como cátodo y ánodo en las baterías de litio, así como los diferentes electrolitos utilizados en ellos y las ventajas que tienen los polímeros naturales debido a su elevada conductividad iónica.

2.1.1. Cátodo.

Actualmente se ha demostrado que los nanomateriales pueden desempeñar un papel importante como electrodo positivo (Xu, et al. 2013), como son las nanopartículas de LiFePO_4 , LiMn_2O_4 (Dillon y Sun 2012) (Bazito, F.F.C. y Torresi, R.M. 2006) (Liu, X.-M., et al. 2010) (Yang, Z., et al. 2011) (Hu y Cui 2012) (Liu, et al. 2011) (Bruce, P.G., Scrosati, B. y Tarascon, J.-M. 2008) (Xia, Luo y Xie 2012) (Aricò, et al. 2005) (Li, et al. 2009) o nanocables de TiO_2 y LiCoO_2 (Jiao, Shaju y Bruce 2005) (Lee y Cho 2011) (Liu, et al. 2010) (Liu, X.-M., et al. 2010) (Aricò, et al. 2005) (Bruce, P.G., Scrosati, B. y Tarascon, J.-M. 2008) (Kulova 2013) (Fergus 2010) (Tarascon, J.-M., et al. 2005) que también han sido utilizados. Sin embargo, el costo de estos es elevado, debido a su síntesis y caracterización, pero con una gran atención debido a su alta capacidad de almacenamiento de energía reversible (por ejemplo de $110\text{--}120 \text{ mA h g}^{-1}$ para el LiMn_2O_4) (Stura, E. y Nicolini, C. 2006). Sin embargo el complejo del manganeso es más barato y más compatible con el medio ambiente, con una transición de fase a 16.8° C , transformándose de una fase cúbica (a alta temperatura) a una fase ortorrómbica (a baja temperatura) (Stura, E. y Nicolini, C. 2006). En los últimos años, ha llamado la atención las nanopartículas de TiO_2 por sus propiedades electrónicas, dando como resultado al momento al insertar Li en las nanopartículas una capacidad de 335 mA h g^{-1} (Stura, E. y Nicolini, C. 2006). Sin embargo en otra publicación (Chen, F. y Chen, J. 2006) reportan capacidades de 302 y 325 mA h g^{-1} al incorporar Li con composiciones de $\text{Li}_{0.91}\text{TiO}_2$ y $\text{Li}_{0.98}\text{TiO}_2$, respectivamente. También se ha reportado que cubriendo con TiO_2 al cátodo de LiCoO_2 puede mejorar aumentando el número de ciclos de carga y descarga, el resultado se atribuyó a una



~~~~~

supresión de la reacción entre la superficie del cátodo y el electrolito y una optimización en la interface del electrolito y el sólido. (Chen, H., Dong, Z., et al. 2010).

Además de las nanopartículas mencionadas anteriormente, diferentes polímeros se han propuesto para su uso como cátodo, tal es el caso del polipirrol-hexafluorofosfato (PPy/PF<sub>6</sub>) (Wang, Wang, C.Y., et al. 2006) (Wang, Too y Wallace. 2005), donde se utilizó como cátodo la síntesis de una batería en forma de fibra altamente flexible, aunque su capacidad como electrodo fue baja en comparación a los mencionados anteriormente, con un valor de 75 mA h g<sup>-1</sup>. El ánodo utilizado en esta batería fue de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs), aunque la capacidad de carga de la batería fue de apenas 20 mA h g<sup>-1</sup> (Wang, Wang, C.Y., et al. 2006). La utilización de los nanotubos y nanocables en las baterías de litio es utilizado en ánodo como en el electrodo positivo (Park, C. R., 2010). Ejemplo de ello es en la inserción de litio en nanocables de óxido de vanadio (Nordlinder, S., et al. 2006), nanocables de LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> utilizados como refuerzo en una matriz de óxido de aluminio poroso anódico (AAO) (Zhou, Y. y Li, H. 2002).

Una revisión realizada por Jyongsik Jang sobre nanopolímeros conductores (Jang 2006), propone la utilización de la polianilina (PANI) como electrodo positivo, ya que el PANI soportado en sílice (polianilina-sílice) mediante la síntesis de sol-gel, tiene capacidades de 107 y 82 mA h g<sup>-1</sup> en película delgada. Recientemente nanopolímeros han fungido como cátodo con aceptables capacidades de descarga, como es el caso del poli 3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT)-LiFePO<sub>4</sub> con 170 mA h g<sup>-1</sup> (Trinh, et al. 2013) y del poli ácido amino benzoico (PABA) obtienen la Calix [4] quinona, interesante molécula para intercalar óxidos de litio y obtener capacidades de hasta 446 mA h g<sup>-1</sup> (Huang, et al. 2013).

### 2.1.2. Ánodo.

Desde que la compañía Sony comercializara las baterías de iones de litio (Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>/ Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>) en 1991 (Yang, Z., et al. 2011) el electrodo negativo utilizado fue de grafito (carbono). Sin embargo hoy en día han surgido diferentes materiales para su fabricación, como ejemplo tenemos nanomateriales de Si para reemplazar baterías de ion litio basados en carbono (Chen, H., Dong, Z.,

~~~~~



et al. 2010), en esta misma referencia se menciona la síntesis de electrodos de nanofibras de Si cubriendo al carbono mediante deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) y métodos de evaporación con diámetros de aproximadamente de 90 nm que ofrecen una capacidad de energía en su primera carga-descarga de 3,701.8 y 3,081.6 mA h g⁻¹ respectivamente, con una capacidad de 2,150 mA h g⁻¹ después de 30 ciclos. La importancia del silicio, es debido al potencial de descarga muy bajo y una muy alta capacidad de carga teórica de 4200 mA h g⁻¹, donde los ánodos de silicio tienen aplicaciones limitadas, ya que los cambios de volumen de silicio son de un 400% en los procesos de inserción y extracción de litio, que se traduce en la capacidad de pulverización y la decoloración (Lee, J., et al. 2009). En otra referencia (McDowell, M.T., et al. 2011), reportan que obteniendo nanocables de SiO₂ al oxidar su superficie, logran evitar la expansión del silicio durante la reacción de litiación con un diámetro de aproximadamente 50 nm mediante un modelado de elemento finito. En otras publicaciones, se ha hecho análisis de impedancia a nanocables de silicio (Ruffo, R., et al. 2009) para conocer la cinética durante el proceso electroquímico, donde concluyen que el potencial del electrodo depende del contacto con el electrolito para optimizar la eficiencia de carga/descarga.

Los nanocables de Silicio se han cubierto también con cobre (Chen, H., Xiao, Y., et al. 2011), empleándose como ánodo para aumentar el ciclo de vida de las baterías de litio. Los resultados indican que el cobre cubriendo a estos nanocables de Si muestran una eficiencia coulombica de 90.3% cuando el ciclo se encuentra entre 0.02V y 2.0V a una densidad de corriente de 210 mA h g⁻¹. Sin embargo, estos tipos de electrodos pueden exhibir una capacidad máxima de 2700 mA h g⁻¹ en el primer ciclo. La presencia de cobre y silicio puede mejorar el rendimiento electroquímico de los nanocables de Si debido a que reduce la descomposición del electrolito en la superficie. Por otra parte, la aleación de cobre y silicio, el cobre tiene una conductividad mayor que la del silicio, por lo que la distribución del campo eléctrico es uniforme. Un reporte muy interesante es el de ánodos de nanotubos de silicio (Park, M.-H., et al. 2009), donde los nanotubos de silicio son preparados por descomposición reductora de un precursor de silicio en una plantilla de grabado de alúmina. Los resultados muestran una capacidad de carga reversible muy alta de 3247 mA h g⁻¹ con una eficiencia coulombica de 89%. El dato más interesante es que en una celda de ion Li con un cátodo de LiCoO₂ y el ánodo de nanotubos de Si muestra una capacidad 10 veces mayor que las



~~~~~  
baterías que contienen como ánodo el grafito después de 200 ciclos. Otros materiales que se ha investigado como ánodos, son los nanotubos y nanocables inorgánicos, tales como MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, BN, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, y SnO<sub>2</sub> (Chen, F. y Chen, J. 2006) (Pham, et al. 2013)(Cao, et al. 2013)

### 2.1.3. Electrolito.

Al comparar la conductividad iónica de los electrolitos, podemos encontrar en una publicación realizada (Lewandowski, A. y Świdarska-Mocek, A. 2009), donde la conductividad iónica de los electrolitos en estado líquido para las baterías de litio a temperatura ambiente se encuentra en un rango de 0.01–1.8 S m<sup>-1</sup>. La conductividad típica en los electrolitos líquidos es de 1 S m<sup>-1</sup> que es característico de electrolitos en soluciones de sales de litio en mezclas de carbonatos cíclicos. La estabilidad electroquímica de las sales de amonio es en un rango de 4 a 6 V. Los electrolitos líquidos presentan una carga de 4 V (Lewandowski, A. y Świdarska-Mocek, A. 2009).

Sin embargo, en la búsqueda de electrolitos, encontramos que existe mucha investigación acerca de los electrolitos en materiales poliméricos y cerámicos. En un estudio muy importante (Fergus, J.W. 2010), se enfoca en hacer una comparación de estos materiales y de su valor en cuanto a conductividad iónica se refiere en el electrolito en las baterías de litio. En dicha publicación, al hablar de materiales cerámicos se describe como la conductividad iónica del electrolito aumente conforme aumenta la temperatura. Dentro de estos materiales inorgánicos cerámicos son compuestos de sulfuro, óxido y fosfato. Compuestos sulfuros como el Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, óxidos como el (La,Li)TiO<sub>3</sub> (LLTO) y fosfatos como el oxinitruro fosforo de litio (LIPON). Este último, a pesar de tener una conductividad baja (3.3x10<sup>-4</sup> S m<sup>-1</sup>) (Hamon, Y., et al. 2006), al reducir el espesor del electrolito, se reduce también la resistencia, así que LIPON ha sido utilizado principalmente en baterías en forma de película delgada.

Se ha reportado que electrolitos basados en polímeros sólidos, son considerados materiales prometedores debido a sus propiedades únicas, como alta conductividad iónica, la habilidad de proveer un buen contacto electrodo/electrolito y flexibilidad física. El uso de electrolitos en estado

~~~~~



~~~~~

sólido evita problemas que están asociados a los de estado líquido, tales como la fuga y la formación de gas durante la descomposición del disolvente. Además, un sistema en estado sólido pues obtener electrodos y electrolito más pequeños, ligeros y seguros (Park, N.K.U. y Bae, Y.C. 2010). Por otro lado (Fergus, J.W. 2010), no sólo hace referencia a los electrolitos cerámicos, sino también a los que están compuestos con materiales poliméricos. Algunos electrolitos poliméricos como sales de litio son solvatados en las cadenas poliméricas, mientras que a otros son adheridos ciertos solventes para formar un gel polimérico. En lo investigado (Fergus, J.W. 2010), se observa que el electrolito en estado sólido es mecánicamente más fuerte, mientras que el gel polimérico tiende a ser mejor conductor pero requiere de un soporte. El electrolito polimérico sólido utilizado frecuentemente es el poli (óxido de etileno) (PEO) que solvatando sales de litio, provee buena conducción de iones de litio en el electrolito, donde resultados como el trifluorometanosulfonato de litio (LiTf), bis (trifluorometanosulfinoamidato) de litio ( $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ) (LiTFSI) y bis (trifluorometanosulfinoamida) de litio ( $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{S}_2)_2\text{N}$ ) (LiBETI) muestran una conductividad a temperatura ambiente en un rango de  $\sim 10^{-6}$  y  $\sim 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ .

Un punto importante en la buena conductividad iónica del PEO es debido a sus regiones amorfas, es decir que su conductividad decrece conforme aumenta su cristalinidad. Así, con la finalidad de disminuir su cristalinidad, se adhiere un plastificante para disminuir su cristalinidad, pero su mecanismo de transferencia de iones no cambia y su conductividad aumenta. Dichos plastificantes pueden ser succinitrilos (SN), polisquarate (PPS) o carbonato de etilo (EC)/carbonato de polipropileno (PC). Pero no sólo la conductividad iónica del PEO aumenta con plastificantes, sino también con otras partículas. En esta publicación se citan al uretano/siloxano, adherir polímeros con grupos carboxílicos ácidos tales como el poli(ácido acrílico) (PAA), poli(ácido metacrílico) (PMAA) o partículas de eterato de trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ), caucho epoxidado naturales (ENR) y poli(óxido de estireno-etileno) (SEO). Finalmente se reporta que la adición de partículas de cerámicas mejoran también la conductividad iónica del PEO, tales como alumina, silicio y CuO debido a que disminuyen la cristalinidad del polímero pero mejoran su conductividad iónica en la interfaz polímero-cerámico. La conductividad del PEO con algún aditivo o partícula cerámica, va de un rango a temperatura ambiente del PEO de  $10^{-6}$  a  $10^{-2} \text{ S m}^{-1}$  a  $10^{-2}$  a  $10^{-1} \text{ S m}^{-1}$ . La principal mejora es al adicionar Poli(metil metacrilato) (PMMA) al PEO.

~~~~~



Otro enfoque para los polímeros electrolíticos es al formar un polímero en gel por incorporación de un líquido electrolítico en la matriz polimérica. El mecanismo de conducción en el polímero en gel es similar al de los líquidos electrolitos, con la diferencia que en un gel se mejora la seguridad y la flexibilidad sobre un líquido. De acuerdo a lo ya citado (Fergus, J.W. 2010), el polímero en gel más usados es el electrolito poli (fluoruro de vinilideno) (PVdF) con hexafluoropropileno (HFP) que es adherido para reducir la cristalinidad del polímero. La publicación de Fergus J. W. muestra como varia las conductividades del electrolito en gel PVdF-HFP con LiPF_6 como la sal de litio y solventes carbonatados, carbonato de etilo (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato etil metilo (EMC). Las conductividades de los electrolitos en gel a temperatura ambiente, varia en un rango de $\sim 10^{-2}$ a $\sim 1.0 \text{ S m}^{-1}$.

Actualmente existe suficiente información en investigaciones en nanotecnología con respecto a la síntesis de electrolitos poliméricos en estado sólido y gel, ejemplo de ello ya se ha mostrado (Deka, M. y Kumar, A. 2011), donde arcillas de montmorillonita (MMT) han sido empleadas para modificar eléctricas y electroquímicas del PVdF basado en electrolito en gel en un 4% en peso de refuerzo de la arcilla. Al adicionar la arcilla al PVdF se refleja un mejoramiento en la conductividad iónica del nanocomposito hasta alcanzar un valor máximo de $2.3 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$.

2.2. Nanotubos de Carbono (CNTs) y su aplicación a baterías de Litio (Li).

El origen de muchas formas del carbono depende esencialmente de su química, que juega un papel importante en la síntesis y procesamiento de los nanotubos de carbono, sin embargo, este tipo de química ocurre de acuerdo a roles que proponga el enlace químico del carbono, dependiendo de la estructura electrónica que pueda existir en el carbono de acuerdo a la hibridación de los orbitales atómicos que presente (Korkin, Krstic y Wells. 2010).

El carbono es el sexto elemento de la tabla periódica. Por lo tanto, seis electrones ocupan los orbitales atómicos $1s^2$, $2s^2$ y sp^2 , provocando al carbono como el primer elemento en el grupo IV de la tabla. Los orbitales $2s^2$ y $2p^2$ están muy cerca de la energía resultante en la configuración del orbital atómico que consiste en los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ con funciones de onda que pueden mezclarse



fácilmente entre sí para reducir al mínimo la energía de enlace de carbono con sus vecinos. Este entremezclado de orbitales atómicos da lugar a tres nuevas configuraciones electrónicas, designados por sp^3 , sp^2 , sp^1 y que se conocen como hibridación de orbitales moleculares. La hibridación determina el tipo de unión de los átomos de carbono con sus vecinos. La orientación espacial única de los orbitales hibridados proporciona un esquema de clasificación conveniente para los materiales a base de carbono que se muestran en la figura 2.03.



Fig. 2.03. Diagrama de fase ternaria usando las hibridaciones sp^3 , sp^2 , sp^1 del carbono como base para la clasificación de las alotropías conocidas, así como sus formas intermedias del carbono (Korkin, Krstic y Wells. 2010).

La hibridación sp^3 corresponde a la ya conocida configuración tetraédrica en el cual el carbono se une a cuatro vecinos que dan lugar a la interconectividad 3D de átomos de carbono que se encuentra en el diamante. La unión sp^2 en el que los átomos de carbono se unen a tres vecinos, también conocida como hibridación trigonal, da estructuras planas, donde se encuentran en grafito y grafeno. La hibridación diagonal o sp^1 que da moléculas lineales, las cuales el carbono se une a sólo dos vecinos, donde se encuentran en las cadenas de poliinos (Korkin, Krstic y Wells. 2010).

Como se observa, entre la hibridación sp^2 y sp^3 del carbono, están constituidos los fulerenos y los nanotubos de carbono, donde en 1990 se propone que fulerenos tubulares podrían ser posibles, por lo que en 1991, Sumio Iijima en un laboratorio de NEC en Tsukuba Japón,



~~~~~

observó unas extrañas fibras nanoscópicas depositadas sobre una mota de hollín, creadas accidentalmente por descargas eléctricas entre electrodos de carbono en una atmósfera de argón (Ar), mientras se desarrollaba una técnica para producir fullerenos (Iijima 1991). Estas fibras nanométricas poseían una forma tan regular y simétrica como los cristales, así mismo eran de gran finura e impresionante longitud. Cada uno contenía cierto número de cilindros huecos de átomos de carbono anidados a la manera de una esponja por lo que se denominaron nanotubos de pared múltiple o de multipared (Lou, et al. 2004). Después, en 1993 dos grupos de investigación (Iijima y Ichihashi. 1993) (Bethune, et al. 1993), crearon cada uno por su lado nanotubos de pared sencilla, formados exclusivamente por una capa de átomos de carbono. Ambos tipos de nanotubos, fabricados de modo parecido presentan propiedades similares, con una gran longitud y diámetros variables.

### **2.2.1. Estructura de los SWNTs y MWNTs.**

Pocas moléculas han sido de gran interés como el equivalente al de los nanotubos de carbono. Tal vez ninguna otra estructura química ha captado tanta atención desde que la doble hélice del ADN se introdujo en el mundo. En muchos sentidos, el nanotubo ha ejemplificado la era de la ciencia a nanoescala. Richard Feynman hablaba de nanotecnología como figuras pequeñas que solucionarían diversos casos de estudio en 1959 y contemporáneos, como K. Eric Drexler que presentó el concepto de la fabricación molecular a las masas, han sido dos de los científicos detrás de los nanotubos de carbono que han hecho mucho para avanzar en el campo de lo excepcionalmente pequeño.

El nombre "nanotubos" es descriptivo: el nanotubo de carbono hace referencia a un tubo enano, cuya estructura no está definida por un nombre IUPAC. Casi todo el mundo puede imaginar a un pequeño cilindro, lo que hace tangible un campo de otra manera esotérico. Esta metáfora visual sirve como un denominador común entre los técnicos y no técnicos, por lo que los nanotubos de carbono se han convertido en una de las características de la nanotecnología en la actualidad. Una segunda razón y más importante es que un nanotubo de carbono es maravillosamente complejo en su simplicidad. Su estructura aparentemente insípida es una sola hoja de átomos de carbono envuelto

~~~~~





en un cilindro de registro perfecto, sin embargo, esto da lugar a una gran cantidad de propiedades tentadoras y sin precedentes. Ya sea como hilos moleculares o como vectores de entrega de las moléculas de la droga, la saliente de los nanotubos de carbono en la revolución de la nanotecnología es segura (Lockwood 2004).

La estructura básica de los nanotubos de pared sencilla (SWNT) y de multipared (MWNT) se deriva de una hoja de grafeno plano. Una hoja aislada se compone de átomos de carbono hibridado sp^2 con punto de simetría del grupo D_{6h} . Solapamiento de los orbitales sin hibridar P_z (sp^3) se obtiene enlaces complejos π , los rendimientos de un complejo tanto por encima como por debajo del plano que contiene a los átomos, que se relaciona con la alta movilidad de electrones y una alta conductividad eléctrica de grafeno (Lockwood 2004).

Un SWNT se puede imaginar como una hoja que se ha envuelto en un cilindro transparente. Hay muchas maneras que de este embalaje se puede lograr, en principio, los extremos de cualquier vector que conecta dos puntos cristalográficamente equivalente en la hoja de grafeno pueden unirse para formar un nanotubo. En la Fig. 2.04 se puede apreciar las diferentes formas de los nanotubos de carbono y sus diferencias con otras formas alotrópicas del carbono en la misma hibridación (Gajewicz, et al. 2012).

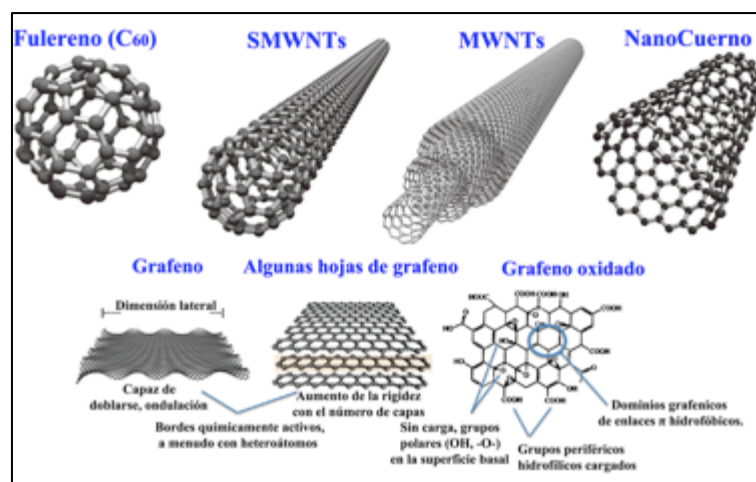


Fig. 2.04. Estructuras de varios nanomateriales de carbono importantes: fullereno (C₆₀), nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs), nanocuernos de carbono, el grafeno, pocas capa de grafeno y óxido de grafeno (Gajewicz, et al. 2012).

Los SWNTs ideales son de varios cientos de nanómetros de largo (la relación de aspecto es del orden de 1000) y están cerrados en ambos extremos por tapas hemisféricas, cada uno formado por la introducción de seis defectos pentagonal en la red de grafeno de estructura hexagonal. Conocemos tres tipos de nanotubos (Fig. 2.05): helicoidal (a), butaca (b) y Zig-Zag (c) (Lockwood 2004).

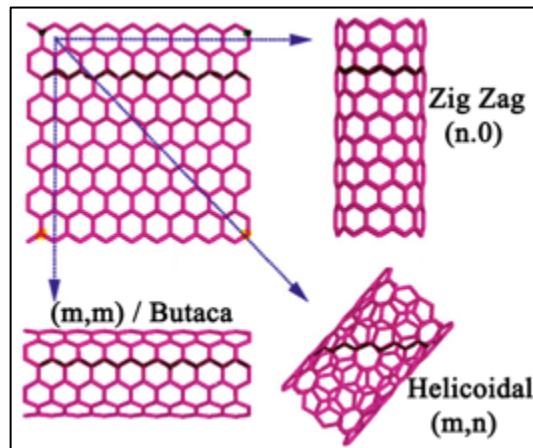


Fig. 2.05. Fragmento de un monocristal hexagonal de dos dimensiones (grafito) que al enrollarse mostraría la forma de un nanotubo; arreglo butaca, arreglo zigzag y arreglo helicoidal (Korkin y Lockwood. 2013)

Los nanotubos de multipared son esencialmente múltiples nanotubos de diferentes tamaños que se han formado en una configuración coaxial, aunque los MWNTs son típicamente de decenas de nanómetros de diámetro. El espacio entre las capas en la dirección radial del nanotubo cilíndrico es de aproximadamente 0,34 nm, que coincide con la separación entre capas eje c en grafito a granel. No hay necesariamente una correlación entre los vectores de embalaje de las capas individuales que compone un MWNT, aunque en ciertos casos una variación sistemática en la quiralidad de las capas sucesivas ha sido encontrada.

En la siguiente tabla, se muestra las diferentes características de los nanotubos de carbono (CNTs) de pared sencilla (SWNTs), de doble pared (DWNT's) y de multipared (MWNTs):



Tabla 2.01. Propiedades típicas de los nanotubos de carbono (Nanda Gopal Sahoo, et al. 2010):

Propiedad	SWNTs	DWNT's	MWNTs
Resistencia a la Tensión (GPa)	50–500	23–63	10–60
Modulo elástico. (TPa)	~1	–	0.3–1
Elongación a la rotura. (%)	5.8	28	–
Densidad (g cm ⁻³)	1.3–1.5	1.5	1.8–2.0
Conductividad eléctrica (S m ⁻¹)	~10 ⁶		
Estabilidad térmica.	>700 °C (en aire)		
Diámetro típico.	1 nm	~5nm	~20nm
Área superficial específica.	10–20m ² g ⁻¹		

2.2.2. Propiedades de los nanotubos de carbono.

Las propiedades de los nanotubos se ven directamente relacionadas con el método de fabricación puesto que pueden presentar algunos defectos respecto a otros CNTs según la técnica empleada. Pero a pesar de eso, los nanotubos de carbono poseen características tan sorprendentes, que los hacen unos materiales únicos. Para darnos una idea de lo sorprendentes que son, se tienen las fibras de carbono, que hoy en día se utilizan en la industria como refuerzos en matrices poliméricas que producen excelentes propiedades, tales como baja densidad con alta fuerza mecánica y módulos muy específicos. Sin embargo los CNTs tienen propiedades muy superiores a las fibras de carbono, a pesar de ser químicamente equivalentes (Castaño-Meneses, Velasco-Santos y Martínez-Hernandez 2005). Ver Tabla 2.01.

Hoy en día, después de casi dos décadas de haberse descubierto, se han encontrado sorprendentes aplicaciones de los CNTs y su información la podemos encontrar en diferentes fuentes: libros, publicaciones de difusión científica e Internet. Sin embargo, en un inicio se dieron grandes cifras con respecto a sus propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas ó térmicas. Por ejemplo, la dureza y resistencia mecánica de un material se mide en términos de su módulo de Young, y de acuerdo a la revisión que hicieron Velasco-Santos C. y colaboradores (Castaño-Meneses, Velasco-Santos y Martínez-Hernandez 2005), se tienen registro de Módulos de Young en SWNTs de 5 TPa y módulos más pequeños para los MWNTs en comparación con los SWNTs.



Las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los nanotubos de carbono han sido estudiado ampliamente por varios investigadores (Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., et al. 2004) (Krueger, A. 2010). El enlace químico carbono – carbono en un capa de grafeno es probablemente el vinculo químico más fuerte en los sistemas más ampliamente conocidos en la naturaleza. Ahora bien, los CNTs son la perfección de estas capas de grafeno enrolladas, es por eso que desde ese punto de vista se ha especulado, desde el momento de su descubrimiento, que estas nanoestructuras tienen excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, donde su cuantificación se ha convertido en un tema de gran interés en el campo de la nanotecnología. Muchas de las aplicaciones de los nanotubos previstas, tales como refuerzo para materiales compuestos o de lubricación, están relacionados de una u otra manera a estas propiedades y, por tanto, una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos se han dedicado a su caracterización (Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., et al. 2004).

Conductividad eléctrica.

Hablando sobre su conductividad eléctrica (Ver Tabla 2.02.), confirmamos que son las idóneas para los materiales compuestos. Los nanotubos de carbono de multipared, presentan una conductividad de $\sim 10^6 \text{ S m}^{-1}$ (Sahoo, N.G., et al. 2010). Dicho valor es superior al de polímeros como el teflón ($< 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$), semiconductores importantes como el silicio ($1.60 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$) y con valores aproximados a súper conductores como el aluminio ($3.87 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$), hierro ($1.53 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$) y cobre ($5.96 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$) (Callister, W.D. 2000).

Tabla 2.02. Conductividad eléctrica de los MWNTs y otros metales

Conductividad eléctrica (S m^{-1}).	
MWNTs	$\sim 10^6$
Teflón	$< 10^{-13}$
Si	1.60×10^{-5}
Al	3.87×10^7
Fe	1.53×10^7
Cu	5.96×10^7



Una investigación realizada (Mattia, et al. 2009), muestra como influye la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura, donde la conductividad incrementa de $1 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ a 670° C a $2 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ a 2000° C . Con respecto a la presión (Marinho, et al. 2012), se comparó la conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono con respecto a otras formas alotrópicas del carbono en polvo, como son el grafeno, grafito y negro de carbono de cero a cinco mega pascales. Ahí se puede observar como el grafito es quien tiene una mayor conductividad eléctrica con respecto a los demás, siendo el grafeno el menor conductor ($2.62 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$), siguiéndole los nanotubos de carbono de multipared y el negro de carbono con $5.43 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ y $5.58 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ respectivamente, ganando el grafito a la misma presión con $2.12 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$. En la Fig. 2.06 se detallan con gráficas ambos ejemplos.

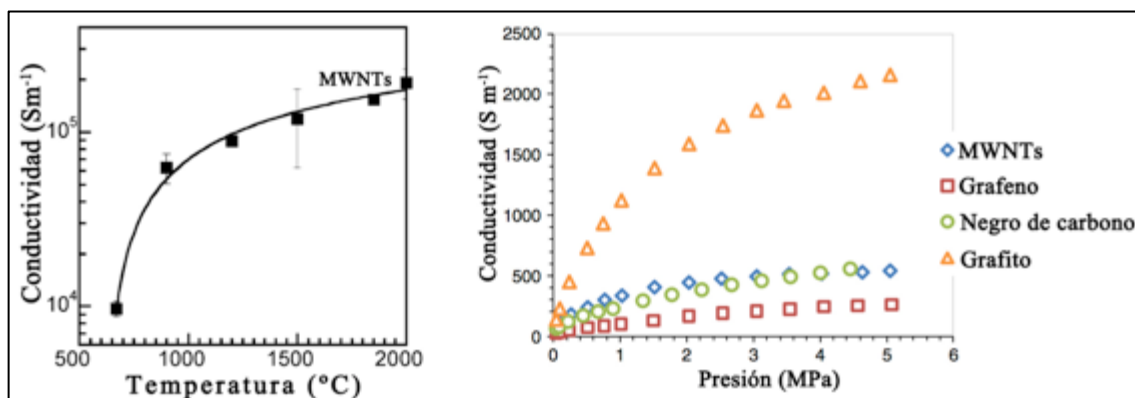


Fig. 2.06. Conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono de multipared con respecto a la temperatura y a la presión (Mattia, et al. 2009) (Marinho, et al. 2012).

Las propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono de multipared (MWNTs) disminuyen conforme aumenta la cantidad de defectos y disminuye el grado de su orientación gráfica en las paredes externas de los nanotubos de carbono de multipared (Salvetat, J.-P., et al. 1999) (Sheng, L., et al. 2010) (Bernholc, J., et al. 2002), tal y como se puede apreciar en la Fig. 2.07.

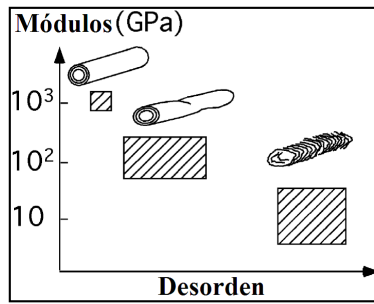


Fig. 2.07. Módulo de Young contra desorden en los MWNT's (Salvetat, J.-P., et al. 1999)

Dichas propiedades mecánicas son significativas, desde una resistencia máxima a la tensión de 10 a 60 GPa en los MWNTs (Sahoo, N.G., et al. 2010), mientras que metales comunes como aluminio (0.09 GPa), Hierro (0.35 GPa) y cobre (0.16 GPa), presentan valores muy inferiores a los nanotubos de carbono de multipared (Callister, W.D. 2000), ver Tabla 2.03.

Tabla 2.03. Diferencia de resistencia a la tensión entre los MWNTs y otros metales

Resistencia a la tensión (GPa).	
MWNTs	10-60
Al	0.09
Fe	0.35
Cu	0.16

Al hablar de masa, los nanotubos de carbono no sacrifican su resistencia mecánica por ser más ligeros, ya que los MWNTs presentan una densidad de entre 1.8 y 2.0 g cm⁻³ (Sahoo, N.G., et al. 2010), mientras que metales comunes como aluminio (2.7 g cm⁻³), Hierro (7.87 g cm⁻³) y cobre (8.96 g cm⁻³) presentan valores superiores a los nanotubos de carbono de multipared. (Callister, W.D. 2000) ver Tabla 2.04.

Tabla 2.04. Diferencia de densidad entre los MWNTs y otros metales

Densidad (g cm ⁻³).	
MWNTs	1.8 y 2.0
Al	2.7
Fe	7.87
Cu	8.96

Dichos requisitos son propiedades muy importantes por las cuales hoy en día halla mucha investigación con respecto a los nanotubos de carbono, donde el portal Scopus estima una



~~~~~  
publicación aproximada de 10,673 publicaciones en texto inglés sobre nanotubos de carbono como composites (Busqueda. 2012). Por tal motivo, los nanotubos de carbono son los elegidos para el refuerzo de materiales compuestos del cátodo y ánodo.

Las propiedades mecánicas de un material en el régimen lineal se especifican en la definición de una serie de módulos (constantes elásticas, el módulo de Young, coeficiente de Poisson, etc) que han sido tradicionalmente definidos en un contexto macroscópico, es decir, todas las dimensiones de un material en la misma escala, que suele ser mucho mayor que la escala molecular.

Salvetat menciona que los MWNTs producidos a partir de descarga de arco muestran un módulo similar a la del grafito (aproximadamente 1 TPa), pero esto cae en cerca de un orden de magnitud para MWNTs crecido por métodos catalíticos. Además, la dispersión de los valores medidos de E tiende a aumentar conforme aumenta el desorden en las paredes del tubo (Salvetat J.P., et al. 1999).

La teoría puede predecir las propiedades de alta resistencia, flexibilidad y resistencia de los CNTs y a la vez ser observados por métodos experimentales. Sin embargo, la buena dispersión entre paredes externas de los CNTs en una matriz polimérica, promueven excepcionales propiedades mecánicas, las cuales se reflejan en los nanocompositos. Como manera complementaria, se explicara sobre la simulación en las propiedades de resistencia a la flexión y deformación elástica de los nanotubos descritos por Bernholc J. y colaboradores (Bernholc J., et al. 2002).

***Propiedades térmicas.***

Debido a la evidente estructura del grafeno en las paredes de los nanotubos, la conductividad térmica de estos materiales se enfoca en el eje del grafito. (Véase Fig. 2.08). Como era de esperarse, las propiedades térmicas de los CNTs son más similares en un plano grafitico que en otras formas de carbono menos ordenado (Hone J. 2004).



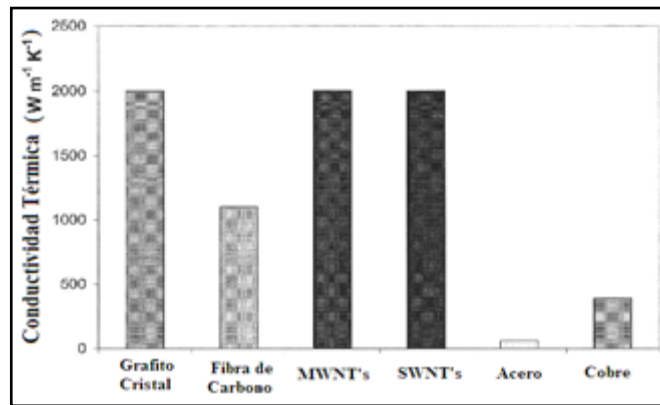


Fig. 2.08. Conductividad térmica de los SWNTs y MWNTs en relación a la transferencia de calor de otros materiales (Sinnott S.B. y Andrews R. 2001).

En el grafito, la conductividad térmica es generalmente dominada por fonones, y limitada por el pequeño tamaño cristalino dentro de muestra. En los CNTs la conductividad térmica también se da por los fonones, pero la longitud y su cristalinidad tienen un efecto directo. La conductividad térmica de los CNTs puede llegar a superar la del grafito y la de los diamantes, que tienen la más alta conductividad térmica 3D. La conductividad térmica, junto con el calor específico, proporcionan una herramienta sensible para explorar el interés de baja energía en la estructura fonónica de los nanotubos, además de tener el potencial en aplicaciones prácticas que explotan la alta conductividad térmica de estas nanoestructuras (Sinnott S.B. y Andrews R. 2001).

Si bien de los MWNTs se espera que tengan baja conductividad térmica radial en comparación con la conducción de los SWNTs, el coeficiente de expansión térmica es isotrópico en la dirección axial y radial para ambos: MWNTs y SWNTs. Esta isotropía en la expansión térmica difiere del grafito y parece depender únicamente de la unión covalente de la red de carbono (Sinnott S.B. y Andrews R. 2001) (Hone J. 2004).

Una vez que se han descrito algunas propiedades, características estructurales y ciertas aplicaciones de este interesante material, se describen a continuación detalles sobre su modificación química, la cual se puede realizar mediante una gran variedad de técnicas, empleando desde una simple oxidación, hasta su funcionalización para generar sitios activos dentro y fuera de sus paredes, ya sea, en los SWNTs ó en los MWNTs. La modificación química presenta diversas limitantes pero también grandes aplicaciones (Estévez-Martínez 2010).

### 2.2.3. Modificación química de los nanotubos de carbono.

La estabilidad química se refiere a la capacidad que tienen los nanomateriales para ser modificados o arreglados en su superficie sin dañar drásticamente su estructura. Ejemplo de ello presentan los nanotubos de carbono, donde ya existe una infinidad de publicaciones y de varios revisiones acerca de su modificación (Hirsch, A. 2002) (Liu, P. 2005) (Sahoo, N.G., et al. 2010) (Banerjee, S., Hemraj-Benny, T. y Wong, S.S. 2005) (Spitalsky, Z., et al. 2010) (Byrne, M.T. y Guin'Ko, Y.K. 2010), donde sustentan la estabilidad química de los nanotubos de carbono (CNTs) al ser funcionalizados por diferentes medios, ya sea al generar defectos con grupos funcionales en sus paredes, funcionalización covalente y no covalente con polímeros u otros tipos de moléculas, átomos y/o rellenando a los nanotubos con fulerenos o diferentes átomos.

#### 2.2.3.1. Oxidación-purificación.

La síntesis de los nanotubos de carbono por los métodos de deposición química de vapor (CVD, incluyendo el proceso de alta presión por monóxido de carbono HiPco), por descarga de arco y por ablación con láser, incluyen inevitablemente impurezas carbonosas y partículas metálicas del catalizador, donde la cantidad de las impurezas comúnmente aumenta con la disminución del diámetro de los CNTs. Las impurezas carbonosas típicamente incluyen carbono amorfo, fulerenos y nanopartículas de carbono (CNP) Fig. 2.09.

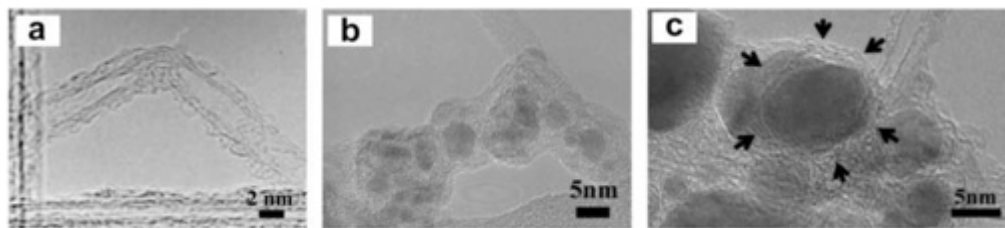


Fig. 2.09 Imágenes TEM de (a) carbono amorfo y moléculas de fulereno en la superficie de nanotubos de carbono, (b) nanopartículas metálicas cubierto por una capa de carbono amorfo, (c) nanopartículas metálicas cubiertos por carbono grafitico multicapa. Reproducido con permiso de (Hou, Liu y Cheng 2008).

Poliedros de grafito con partículas metálicas cerradas pueden coexistir con nanotubos de carbono sintetizados a alta temperatura ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) CVD. Los fulerenos se puede quitar fácilmente debido a su solubilidad con ciertos disolventes orgánicos. El carbono amorfo también es



relativamente fácil de eliminar debido a su alta densidad de defectos, que le permiten ser oxidado bajo condiciones suaves (Hou, Liu y Cheng 2008).

El problema más complicado es cómo eliminar carbonos poliédricos y partículas de grafito que tienen una velocidad de oxidación similar a los nanotubos de carbono, especialmente SWNTs. Las impurezas metálicas son generalmente residuos de los metales de transición utilizados como catalizadores. Estas partículas metálicas a veces son encapsuladas por capas de carbono (que varían a partir de capas de carbono desordenadas a las cáscaras de grafito, como se muestra en la fig. 1b y c) que los hacen impermeables e incapaz de ser disueltos por los ácidos. Otro problema que hay que superar es que las impurezas carbonosas y metálicas tienen distribuciones de partículas de varios tamaños y diferentes cantidades de defectos o curvatura en función de las condiciones de síntesis, lo que hace que sea bastante difícil desarrollar un método de purificación unificado para obtener una pureza reproducible de los nanotubos de carbono. Para cumplir con las vastas aplicaciones y potenciales de estos materiales e investigar sus propiedades fundamentales físicas y químicas, la purificación eficiente de los nanotubos de carbono es por lo tanto, muy importante.

Las impurezas carbonosas coexistentes con nanotubos de carbono como carbono amorfo y nanopartículas de carbono. En comparación con los nanotubos de carbono, por lo general estas impurezas tienen una mayor actividad de oxidación. La alta actividad oxidativa del carbono amorfo es debido a la presencia de enlaces más colgantes y defectos estructurales que tienden a ser fácilmente oxidado, mientras tanto la alta reactividad de las nanopartículas de carbono se puede atribuir a su gran curvatura y anillos pentagonales de carbono. Por lo tanto, la purificación química por oxidación se basa en la idea de ataque químico de oxidación selectiva, en el que las impurezas carbonosas son oxidados a un ritmo más rápido que los CNTs. En general, la oxidación química incluye la oxidación en fase gaseosa (usando aire, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc), oxidación en fase líquida (tratamiento ácido por reflujo, etc) y la oxidación electroquímica. Dentro de la bibliografía se pueden mencionar como desventajas que a menudo se abre el extremo de nanotubos de carbono, cortes en los nanotubos de carbono, daños en la estructura de la superficie al introducir grupos funcionales oxigenados (-OH, -C=O, y -COOH) en los CNTs, sin embargo, este es ahora nuestro objetivo, además de la purificación (Hou, Liu y Cheng 2008).



~~~~~

Como resultado, los nanotubos de carbono purificados a su vez pueden servir como reactores químicos o un punto de partida para la química posterior en la superficie de los nanotubos.

Las técnicas de oxidación tomaron como base la diferente resistencia de los CNTs para ser oxidados debido a otras nanopartículas formadas durante su producción. Así, se observó que los nanotubos cuando se oxidan presentan defectos en las extremidades, en la superficie y en el interior de ellos (Lockwood 2004).

En un principio propusieron la oxidación como una ruta para abrir y llenar los nanotubos con otros elementos y de esta manera diversificar las propiedades de estos materiales como nanotubos para la adsorción de otras moléculas. Primeramente estas técnicas de oxidación se desarrollaron en fase gas usando CO₂ y oxígeno, solo se obtenía un rendimiento del 1% en peso (Osswald, Havel y Gogotsi 2007).

La oxidación en fase líquida es un proceso continuo que puede eliminar las impurezas en gran escala, se espera que pueda ser ampliamente utilizado para la aplicación industrial en el futuro. Este método a menudo conduce a la modificación de la superficie que se lleva a cabo preferentemente en las paredes laterales de los CNTs, lo que aumenta la actividad química y la solubilidad de los CNTs en la mayoría de disolventes orgánicos y acuosos. Este efecto en la modificación de su superficie tiene un gran potencial para mejorar sus propiedades físicas y químicas para aplicaciones específicas, por ejemplo, en la fabricación de materiales compuestos reforzados mecánicamente y en la producción de derivados de nanotubos con alteración en sus estructuras y propiedades electrónicas. Además, los CNTs se pueden cortar en fragmentos cortos decoradas con grupos funcionales de oxígeno bajo adecuadas condiciones de tratamiento, lo cual aumenta su dispersabilidad y facilita sus aplicaciones prácticas. El problema principal de esta estrategia de oxidación es el daño a los CNTs, la incapacidad para eliminar grandes partículas de grafito y la pérdida de una gran cantidad de SWNTs con diámetro pequeño (Hou, Liu y Cheng 2008) (Chen, Chen y Ma 2012).





La oxidación en fase gaseosa no elimina las partículas metálicas, la oxidación en fase líquida corrige esta limitante. Los iones oxidativos y disolventes ácidos en solución uniformemente, pueden atacar a las redes de las materias primas, por lo tanto, la selección del reactivo oxidante y el control preciso de las condiciones de tratamiento pueden producir nanotubos de carbono de mayor pureza. Los oxidantes comúnmente utilizados para la oxidación en fase líquida son el HNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 o una mezcla de H_2O_2 y HCl , una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 , y KMnO_4 y NaOH . Posiblemente, una de las desventajas de este método son que hace que los productos de reacción en la superficie de los CNTs, añada grupos funcionales y destruye las estructuras de los CNTs (incluyendo el corte y la apertura de los CNTs).

De lo dicho anteriormente, se trabajó con la oxidación de los nanotubos de carbono con la mezcla de ácidos 3:1 de HNO_3 al 70% y H_2SO_4 al 96% en tiempos de hora y media (MWO15), tres horas (MWO30), seis horas (MWO60) y por veinticuatro horas (MW240) por reflujo, con fundamento a diferentes publicaciones (Chen, Chen y Ma 2012) (Zhang, et al. 2003) (Yu, et al. 2008) (Osswald, Havel y Gogotsi 2007) y resultados obtenidos previamente en experimentaciones previas (Estevez-Martinez, Y. 2010).

Hablando específicamente del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es también un oxidante suave, de bajo costo y verde, que puede atacar la superficie del carbón. La desventaja de H_2O_2 también es obvio. No se pueden eliminar partículas de metal. Por lo tanto, generalmente se usa junto con HCl . HCl es una sustancia química generalizada de que se puede convertir fácilmente en una sal inocua. Por lo tanto, los CNT son purificados usando H_2O_2 seguido por tratamiento con HCl para eliminar las partículas metálicas también, donde también ha sido investigado. Purificación a macro escala, incluyendo un tratamiento de reflujo primero en solución de H_2O_2 y luego enjuagado con HCl , ha sido reportado (Hou, Liu y Cheng 2008). Sus resultados experimentales mostraron que el tamaño de partículas de Fe tiene una gran influencia sobre la oxidación del carbono amorfo.

Al contemplar las cuestiones de seguridad al utilizar el peróxido de hidrógeno, con base al diagrama sobre la región de operación preferida para los procesos de peróxígeno (Fig. 2.10), la región de seguridad para que no caer en una región explosiva, la relación de concentraciones entre la



sustancia orgánica, agua y peróxido ($\% \text{ m m}^{-1}$) son un $30\% \text{ m m}^{-1}$ de Peróxido de Hidrógeno y una variación del cero al 70% entre la sustancia orgánica (Residuo orgánico a degradar) y el agua (Craig W, Jones 1999).

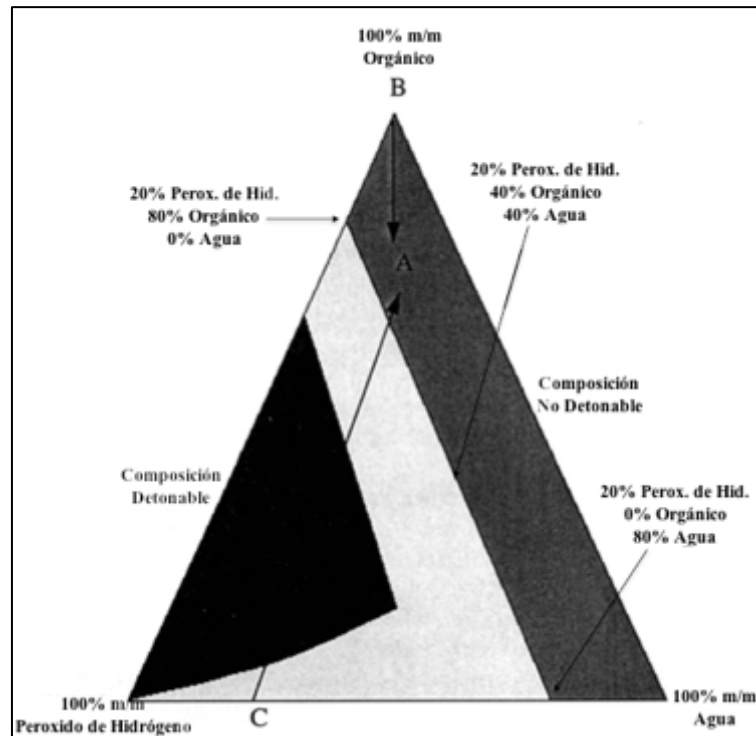


Fig. 2.10. Región de operación preferida para los procesos de peróxido.

En cuanto a la temperatura de reacción a presión atmosférica, tomamos en consideración los diagramas de seguridad de presión de vapor (Fig. 2.11) y presión parcial (Fig. 2.12), donde a una concentración de H_2O_2 al $20\% \text{ (m m}^{-1}\text{)}$, puede llegar hasta los 143 kPa de presión de vapor (un poco más de una atmosfera) a 100° C y a una décima de atmosfera de presión parcial a 140° C . Sobre la probabilidad de una explosión en fase vapor el peróxido de hidrógeno, se tiene que no debe de ser mayor al $39\% \text{ m m}^{-1}$ a presión atmosférica en una concentración superior a los $60\% \text{ m m}^{-1}$ de H_2O_2 (Craig W, Jones 1999). En la Fig. 2.13 se recomienda para dichas condiciones, temperaturas inferiores a 140° C (Craig W, Jones 1999).

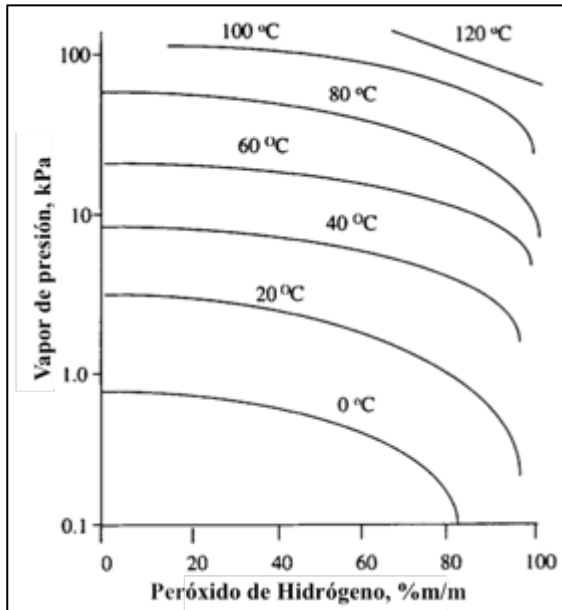


Fig. 2.11. Presión de vapor para las mezclas peróxido de hidrógeno - agua (Craig W, Jones 1999).

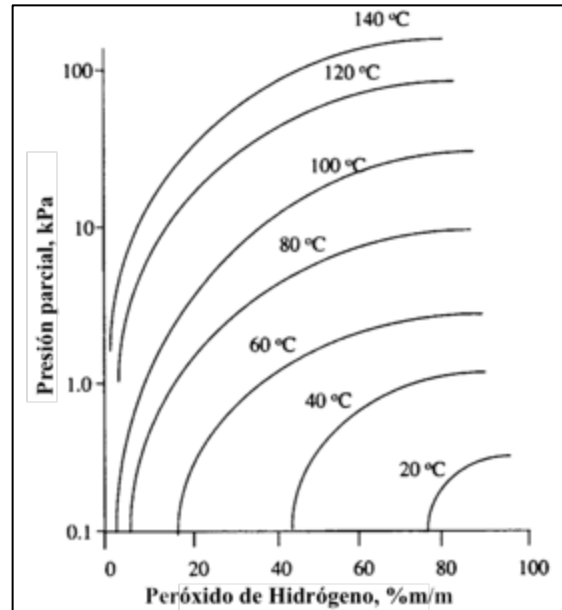


Fig. 2.12. Presión parcial para las mezclas peróxido de hidrógeno - agua (Craig W, Jones 1999).

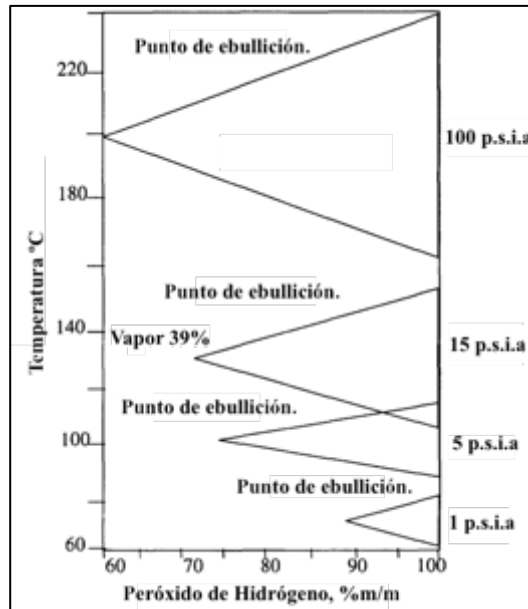


Fig. 2.13. Las composiciones líquidas de peróxido de hidrógeno que forman vapor inflamable (Craig W, Jones 1999).



~~~~~

### 2.2.3.2. Oxidación–purificación por microondas.

Acerca del comportamiento de los materiales carbonosos a los microondas, la revisión reportada por Ángel Menéndez y colaboradores del Instituto Nacional del Carbón (INCAR) en España (Menéndez, et al. 2010), describen a detalle el comportamiento del carbono ante la influencia de los microondas para transformar esa energía en calor.

Las microondas se encuentran entre la radiación infrarroja y ondas de radio en la región del espectro electromagnético. Más concretamente, se definen como aquellas ondas con longitudes de onda entre 0,001 y 1 m, que corresponden a las frecuencias entre 300 y 0,3 GHz. La banda de microondas se utiliza ampliamente en las telecomunicaciones. Con el fin de evitar la interferencia con estos usos, las longitudes de onda de la industria, la investigación, el equipo médico y doméstico están regulados tanto a nivel nacional e internacional. Así, la frecuencia de operación principal en la mayoría de los países es 2.450 (+/-0.050) GHz.

El calentamiento dieléctrico se refiere al calentamiento por radiación electromagnética de alta frecuencia, es decir, frecuencia de ondas y de radio y microondas. La interacción de partículas cargadas en algunos materiales con el componente del campo eléctrico de la radiación electromagnética provoca que estos materiales se calienten. El calor resultante de esta interacción, es debido principalmente a dos diferentes efectos. En el caso de moléculas polares, el componente del campo eléctrico de los microondas hace que ambos dipolos a girar en su intento de alinearse con el campo alterno (2450 millones de veces por segundo). Este movimiento moléculas genera fricción entre las moléculas rotadas y, subsecuentemente, la energía es disipada en forma de calor (Polimerización Dipolar). Esté es el caso del agua y de otros fluidos polares. En el caso de materiales sólidos dieléctricos, con particular cargadas los cuales tienen libertad de movimiento en una región delimitada del material, tales como electrones  $\pi$  en materiales del carbono, una corriente que viaja en fase con el campo electromagnético que esta inducido. Como los electrones no pueden acoplarse a los cambios de fase del campo eléctrico, la energía es disipada en forma de calor debido a lo que comúnmente llamamos efecto Maxwell-Wagner (Interfacial o Polarización Maxwell-Wagner).

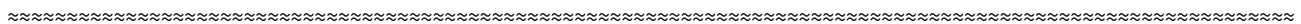
~~~~~





Los materiales que interactúan con microondas para producir calor son llamados absorbentes de microondas. La habilidad de un material para ser calentado en la presencia de un campo de microondas es definido por su tangente de pérdida dieléctrica: $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$. La tangente de pérdida dieléctrica esta definida por dos parámetros, la constante dieléctrica (ó permitividad real), ϵ' , y el factor de pérdida dieléctrica (ó permitividad imaginaria), ϵ'' ; es decir, $\epsilon = \epsilon' - \epsilon''$, donde ϵ es la permitividad compleja. La constante dieléctrica (ϵ') determina cuanto de la energía incidente es reflejada y cuanto es absorbida, mientras que el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') mide la disipación de la energía eléctrica en forma de calor dentro del material. Para el acoplamiento optimo de energía de microondas, un valor moderado de ϵ' podría ser combinado con valores altos de ϵ'' (y valores tan altos de $\tan\delta$), para convertir energía de microondas en energía térmica. Por lo tanto, mientras que algunos materiales no poseen un factor de pérdida suficientemente alta para permitir el calentamiento dieléctrico (transparente a microondas), otros materiales, por ejemplo, algunos oxidos inorgánicos y la mayoría de los materiales de carbono, son excelentes absorbentes de microondas. Por otra parte, los materiales que son conductores eléctricos reflejan las microondas. Por ejemplo, grafito y carbonos altamente grafitizados pueden reflejar una fracción considerable de radiación de microondas. En el caso de carbonos, donde electrones π deslocalizados son libres de moverse en las regiones relativamente amplias, un fenómeno adicional y muy interesante puede tener lugar. La energía cinética de algunos electrones puede aumentar permitiéndoles saltar fuera del material, resultante en la ionización de la atmósfera circundante. En un nivel macroscópico, este fenómeno es percibido como chispas o formación de arcos eléctricos. Pero a nivel microscópico, estos puntos calientes, son en realidad plasmas. Muchas de las veces estos plasmas pueden ser considerados como microplasmas tanto desde el punto de vista de espacio y tiempo, ya que están confinadas a una pequeña región del espacio y el último por sólo una fracción de un segundo. Una generación intensiva de tales microplasmas pueden tener importantes implicaciones para los procesos involucrados.

El calentamiento por microondas de un material dieléctrico, que se produce a través de la conversión de la energía electromagnética en calor dentro del material irradiado, ofrece una serie de ventajas sobre el calentamiento convencional tales como:





- Calentamiento sin contacto.
- Transferencia de energía en lugar de transferencia de calor.
- Calentamiento rápido.
- Calentamiento volumétrico.
- Rápido encendido y apagado.
- Calentamiento desde el interior del cuerpo del material.
- Un mayor nivel de seguridad y de automatización.

Debido a estas ventajas, los microondas son usados en varios campos científicos y tecnológicos con el fin de calentar diferentes tipos de materiales. Muchas de las aplicaciones industriales de calentamiento por microondas son fundados en el calentamientos de las sustancias que contienen las moléculas polares, por ejemplo: procesado de alimentos, esterilización y pasteurización, diferentes procesos de secado, vulcanización del caucho, polimerización o curado de resinas y polímeros por eliminación de solventes polares, etc. Además, materiales sólidos con un factor de pérdida dieléctrica elevado, es decir, que absorben microondas, pueden ser sometidos a diferentes procesos basados en calentamiento por microondas. Dentro de estos materiales, los carbonos son en general, muy bien absorbentes de microondas. así que pueden ser fácilmente producidos o transformados por calentamiento por microondas. Además, los materiales de carbono pueden ser usados como receptores de microondas para el calentamiento indirecto de materiales que son transparentes a los microondas. Por lo tanto, los materiales de carbono han sido utilizados como receptores de microondas procesos de remediación de suelos. la pirólisis de la biomasa y los residuos orgánicos, reacciones catalíticas heterogéneas, etc. La alta capacidad de los materiales de carbono para absorber energía de microondas y convertirlo en calor como lo ilustra en la Tabla 2.05, donde las tangentes de pérdida dieléctrica de diferentes carbonos son enlistados. Como se puede ver, las tangentes de pérdida dieléctrica de muchos de muchos de los carbonos, excepto el carbón, son más altos que la tangente de pérdida dieléctrica del agua (*tanδ del agua destilada* = 0.118 a 2.45GHz y 298K).





Tabla 2.05. Tangentes de pérdida dieléctrica para diferentes materiales de carbono a una frecuencia de 2,45 GHz y a temperatura ambiente, ca., 298 K.

Material de carbono.	$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$	Referencia
Carbón	0.02–0.08	(Yang, J.-K. y Wu, Y.-M. 1987) (Marland, S., Merchant, A. y Rowson, N. 2001)
Espuma de carbono	0.05–0.20	(Fang, Z., et al. 2007)
Carbono vegetal.	0.11–0.29	(Wu, K.H., et al. 2008) (Challa, S., Little, W.E. y Cha, C.Y. 1994)
Negro de carbono	0.35–0.83	(Atwater, J.E. y Wheeler Jr., R.R. 2004) (Ma, et al. 1997)
Carbono activado	0.57–0.80	(Challa, S., Little, W.E. y Cha, C.Y. 1994) (Atwater y Wheeler Jr. 2003) (Atwater y Wheeler Jr. 2004)
Carbono activado	0.22–2.95	(Dawson, et al. 2008)
Nanotubo de carbono.	0.25–1.14	(Lin, et al. 2008) (D.-L. Zhao, Zhang, et al. 2010) (Zhao, Li y Shen. 2008) (Zhang y Zhu 2009) (Zhu, et al. 2010) (Zou, et al. 2010)
CSi nanofibras	0.58–1.00	(Yao, Jänis y Klement 2008)

La búsqueda y recopilación de estos datos no es un asunto sencillo. Aunque este parámetro es útil para el estudio de calentamiento por microondas, pocos grupos de investigación han determinado las tangentes de pérdida dieléctrica de carbonos. El primer horno de microondas fue desarrollado en 1952, aunque no fue sino hasta 1970 y 1980 cuando los hornos de microondas doméstico fue generalizado, como resultado de la transferencia de tecnología japonesa y la comercialización global. Las aplicaciones industriales de los microondas fueron iniciados por los hornos domésticos. Sin embargo, en los últimos años, ha aumentado enormemente el número de procesos que combinan el uso de carbonos por calentamiento por microondas para obtener buenos resultados con respecto a otros métodos tradicionales basados en el calentamiento convencional. Así, como puede verse en la Fig. 1, el número de publicaciones científicas relacionadas con estos temas fue muy baja hasta finales de 1990, pero creció el interés drásticamente en la última década y especialmente en los últimos diez años.

Por lo tanto, se puede concluir que los materiales de carbono absorben muy bien los microondas. Esto explica el interés creciente en la última década en su uso en una amplia variedad de procesos asistida por microondas térmicas. Estos procesos incluyen la síntesis de una amplia



variedad de materiales de carbono (es decir, las nanoestructuras de grafito, carbones, activos, polímeros, etc), o incluso la purificación química y/o la modificación física de carbonos de una manera rápida y controlada, la mejora de la diferentes procesos que involucran al carbono, caracteres o incluso biomasa/biosólidos, finalmente la clara mejoría en la eficiencia de algunas de las reacciones catalizadas por el carbono. Estos procesos están atrayendo considerable atención debido a su posible uso en aplicaciones comerciales y algunos de ellos ya han sido demostrados a escala piloto o incluso industrial.

2.2.3.3. “Clic Químico” en nanotubos de carbono.

De lo dicho anteriormente, es recomendable aprovechar al máximo el área superficial de los nanotubos de carbono de multipared. (200 y $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Geckeler, k.E. y Nishide, H. 2010). De acuerdo a la publicación de Richard L. McCreery (McCreery, R.L. 2008), se transforma al carbono para su utilización como electrodo, en el desarrollo de nuevas innovaciones desde los últimos 15 años, donde sobresalen los nanotubos de carbono, modificando su superficie por “Clic Químico”. Además, diversas revisiones (Sahoo, N.G., et al. 2010) (Homenick, C.M., Lawson, G. y Adronov, A. 2007), mencionan al “Clic Químico” como una reacción ideal para la síntesis, modificación y autoensamblaje de los nanomateriales, obteniendo dendrimeros de mayor área de contacto. Uno de los beneficios es lo fácil que es introducir grupos azida y alquino en las moléculas orgánicas (MWNT’s por ejemplo) y polímeros (quitosano-almidón), ya que la estabilidad de estos grupos permite mejores condiciones de reacción, siendo su principal ventaja la de reaccionar con otros grupos funcionales y tener una amplia variedad de moléculas en la superficie de los nanotubos de carbono. (McCreery, R.L. 2008)

En cierta publicación (McCreery, R.L. 2008), modificar los nanotubos de carbono por este método es prácticamente reciente y muy versátil. Este método tiene como principio el enlace por cicloadición del grupo azida por “química clic” en la superficie del carbono usando como catalizador Cu(I). En esta publicación se recomienda para un electrodo de grafito, que las azidas deben de ser enlazadas covalentemente en su superficie y posteriormente adicionar yodo azida, IN_3 , como se muestra en la Fig. 2.14:

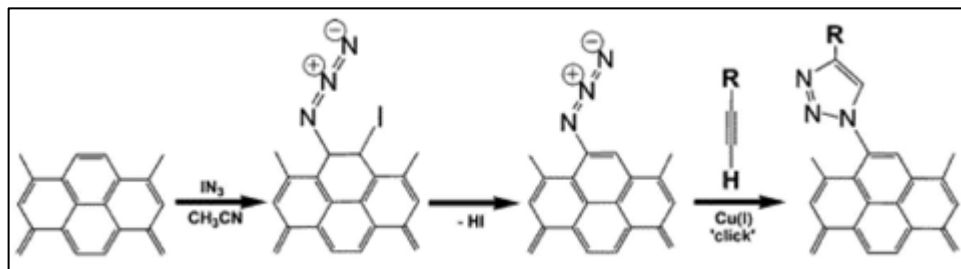


Fig. 2.14. Secuencia de reacción propuesta para el tratamiento de las superficies de carbono con azida de yodo seguida de un terminal alquino (McCreery, R.L. 2008).

Sin embargo, el uso del catalizador Cu(I) para los grupos azidas a quedado ampliamente investigado por diferentes grupos de investigación. Como lo publicado por Laura Durán Pachón y colaboradores (Pachón, L.D., Van Maarseveen, J.H. y Rothenberg, G. 2005), donde nano grupos (*nanoclusters*) de cobre son buenos catalizadores por química clic en la cicloadición de azidas con terminales alquinos para dar 1,4-disustituidos 1,2,3-triazoles. No se requiere agentes reductores. En esté estudio se utilizan varios tipos de cobre para su análisis. Al final concluyen que los nano grupos de cobre son eficientes catalizadores para 1,3-cicloaddiciones de azidas para terminales alquinos. Hay evidencia de que la catálisis ocurre en la superficie de las partículas pero no se describe el mecanismo debido a su complejidad.

Publicaciones que revisan los temas de funcionalización de nanotubos de carbono, como es el caso de Nanda Gopal Sahoo y colaboradores (Sahoo, N.G., et al. 2010), han encontrado que el método de “química clic” consiste en una introducción fácil de azidas (N_3). Su principal ventaja es la tolerancia con otros grupos funcionales, corto tiempo de reacción y alta pureza.

2.2.4. Aplicación de los nanotubos de carbono en las baterías de Litio.

En los últimos años, se hablado constantemente sobre el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología en el mundo entero. Nano, no es más que un prefijo que indica el estudio de estructuras a una escala que se encuentran en el rango de décimas a 100 nm ($1\text{nm}=1\times 10^{-9}$ m) (Ashby, M., Ferreira, P. y Schodek, D. 2009). Actualmente, el desarrollo de la nanotecnología va más halla de la ciencia. Esto se puede observar en los diferentes productos que ya se encuentran en el mercado, como recubrimientos en cristales, refuerzos en materiales con gran resistencia mecánica



para la industria aeronáutica y automotriz, así como en diferentes dispositivos electrónicos y de almacenamiento de energía. Con el transcurrir de los años, la nanotecnología se irá haciendo más presente en nuestra vida diaria y sus beneficios será reconocidos ampliamente (Lockwood, D. J. 2004).

2.2.4.1. CNTs como cátodo.

Los nanotubos de carbono han desempeñado un papel muy importante al ser utilizados como cátodos en el campo del almacenamiento de energía, ejemplo de ello lo demuestra Amy Marschilok, et. al. (Marschilok, A., et al. 2011), donde utilizan nanotubos de carbono (CNTs) como sustrato para el almacenamiento del ion metálico, en este caso utilizan oxido de vanadio como ion (V_2O_5) en sustrato de CNTs. En esta referencia, se menciona que los sustratos de nanotubos de carbono son muy buenos como recolectores de corriente (270 mA h g^{-1}) en comparación con los de aluminio (114 mA h g^{-1}). Cálculos muestran que el uso de nanotubos de carbono como sustratos, incrementa la capacidad específica del cátodo de un 20 a 60% debido a la baja densidad de los CNTs, así como la eliminación de aglutinantes y otros carbonos como conductor inerte que normalmente se agregan a cátodos compuesto de aluminio como actuales los colectores. Dentro de las baterías de ion litio, encontramos el trabajo de Sung-Wook Kim y colaboradores (Kim, S.-W., et al. 2010) donde decora la superficie de los nanotubos de carbono con Fe^{3+} y PO_4^{3-} . La formación de $FePO_4$ en la superficie de los CNTs presenta excelentes propiedades electroquímicas y alto rendimiento como material de cátodo para baterías de iones de litio, obteniendo una capacidad de carga de 100 mA h g^{-1} , debido a esta capacidad específica, esto indica que tiene la capacidad de transportar los iones de Li y electrones en su superficie, lo cual es muy importante para el rendimiento electroquímico. Otro ejemplo es el de Ben-Lin He y colaboradores (He, B.-L., et al. 2009), donde un material compuesto de Polianilina–MWNTs, fueron preparados por un método de polimerización química oxidativa “*in situ*” donde se utilizaron como materiales de cátodo en baterías recargables de Li, donde se estudió su estructura y morfología, confirmándose que MWNTs tienen un efecto evidente en el rendimiento electroquímico de la polianilina. Los resultados fueron atribuidos a las excelentes propiedades electrónicas y electroquímicas de los MWNTs. El compuesto tuvo una capacidad de descarga de $122.8 \text{ mA h g}^{-1}$ y sin los nanotubos de carbono, se obtuvieron sólo 98.9 mA h g^{-1} .



En este año, ha habido grandes avances en la utilización de nanotubos de carbono como cátodo, como es el caso del nanocomposito NiO/Nanotubo de carbono de multipared (NiO/MWNTs) para las baterías Li-O₂ como cátodo catalítico con una capacidad de descarga de 2500 mA h g⁻¹ y una capacidad de carga de 2100 mA h g⁻¹ (G. Zhao, et al. 2013). Una aportación muy particular, es la síntesis de un cátodo para una batería flexible de Zinc-Carbono, donde el cátodo es una mezcla de MnO₂, diferentes polímeros (poli 3,4-etilendioxitiofeno-poli estirenosulfonato PEDOT:PSS y poli vinilpirrolidona PVP) con nanotubos de carbono de multipared, donde demostraron que a una mayor cantidad de nanotubos de carbono (hasta un 12% m m⁻¹) se obtuvo una capacidad de específica de 120 mA h g⁻¹ (Wang, et al. 2013).

Los nanotubos de carbono también han sido decorados con iones de Li y ser evaluados como cátodos para baterías de Li, como lo demuestra lo publicado por Xian-Ming Liu y colaboradores (Liu, X.-M., et al. 2010), donde por Sol-gel, se genera compositos de (MWNTs)-LiMn₂O₄ para su uso como cátodo en baterías de Li. Estos tienen un rendimiento del 99% en 20 ciclos de carga y descarga, así como capacidad de descarga inicial de 54.7 mA h g⁻¹ para el LiMn₂O₄ y al final, el composito con 66.5 mA h g⁻¹ con una pérdida de capacidad del 4% de hasta 100 ciclos. Aquí concluyen que el rendimiento electroquímico de los electrodos, especialmente el desempeño cíclico, está directamente relacionada con la solidez de sus contactos eléctricos. Otra forma de depositar LiMn₂O₄ es mediante deposición por “*Spray*” a nanotubos de carbono de multipared para formar una película delgada, que al caracterizarla, da una capacidad de descarga de 97.2 mA h g⁻¹ y con una capacidad de carga de 75.2 mA h g⁻¹. Otra forma de decorar Li en la superficie de los MWNTs lo presenta Yong Zhang (Zhang, Y., et al. 2011), donde dopa a los nanotubos de carbono con fosfato de vanadio de litio Li₃V₂(PO₄)₃ (LVP)/MWNTs_x (x = 0.1,3,4,5 y 7 % m m⁻¹), fueron sintetizados por Sol-gel y asistido por microondas que debido a su máxima capacidad de descarga (130 mA h g⁻¹ a 4% m m⁻¹) es viable para su uso como cátodo en pilas recargables de litio. A pesar de que el LiFePO₄ promete ser un buen material para utilizarse como cátodo en las baterías de Li, tiene el defecto de ser un mal conductor, por tal motivo, se funcionalizaron MWNTs con poli sodio 4-estirenosulfonato (PSS) para generar el composito LiFePO₄/PSS-MWNTs, obteniendo en la caracterización electroquímica, capacidades de 144 mA h g⁻¹ con una conductividad de 6.3 x 10⁻³ S cm⁻¹.



2.2.4.2 CNTs como ánodo.

Debido a las excelentes propiedades eléctricas, descritas de los nanotubos de carbono en secciones pasadas, además de la utilización del grafito como ánodo desde la invención de la batería de litio por la compañía Sony en la década de los noventa (Flandrois y Simon 1999), la idea de utilizar nanotubos de carbono como ánodo no es tan descabellada. De hecho, la nanocroestructura de los conductores de carbono influye en los materiales activos y la densidad de energía. Como un nuevo conductor de carbono, los nanotubos de carbono son superiores a los del carbón amorfo de muchas maneras, tales como la alta conductividad, su forma tubular y su estructura en capas (Li, et al. 2010). Ejemplo de ello esta a lo publicado por Jeonghee Lee, et. al. (Lee, J., et al. 2009), donde desarrollaron el composito Si-CNTs en una relación 9:1 m m^{-1} , siendo estos nanotubos de pared sencilla y de multipared, a la vez que la mezcla también fue influenciada por poli(difluoruro de vinilo) (PVDF) y N-metilpirrolidona. Los resultados muestran buena capacidad de energía entre 2000 y 3000 mA h g^{-1} para SWNTs y MWNTs respectivamente, pero con una estabilidad máxima de 15 ciclos para ambos. En otro estudio (Chou, S.-L., et al. 2010) como ánodo en forma de papel flexible, se sintetizó mediante deposición por pulsado láser el material Si-SWNTs. Este composito esta conformado por Si al 2.2% y muestra una capacidad de 163 mA h g^{-1} con una densidad de corriente de 25 mA h g^{-1} a 50 ciclos, teniendo una mejora de 60% a lo que refiere a CNTs puros. En esta publicación concluye que todos los nanogusanos contribuirán a la capacidad y a la mejora de transporte de electrones. Otro reporte similar es acerca de la fabricación de microcapsulas de carbono conteniendo Si-CNTs sintetizados por sol-gel (Bae, J. 2011), donde quedan dentro del ánodo espacios libres que permiten al silicio expandirse en los procesos de carga/descarga. También se han utilizado materiales mesoporosos en los nanotubos de carbono, como es el caso del SnO_2 incrustándose en la superficie de MWNTs, haciendo crecer el material meso poroso en la superficie a través del método hidrotérmico llamado “bromuro de cetiltrimetilamonio”, sin embargo, lo importante de esta investigación, es su uso y caracterización en una batería de litio, como ánodo, donde la idea es muy innovadora y con resultados muy satisfactorios, ya que la capacidad de descarga inicial fue de 622.9 mA h g^{-1} , pero que tuvo un valor bajo con respecto al SnO_2 meso poroso que obtuvo una capacidad de descarga inicial de 855.2 mA h g^{-1} (Wen, et al. 2007).



~~~~~

### 2.3. Polímeros.

Un polímero es una gran molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos, la repetición es lineal, semejante a una cadena formada por eslabones. En otros casos, las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero (Freed, W.B. 1978).

La ciencia de las macromoléculas se divide en materiales biológicos y no biológicos, siendo ambos de gran importancia. Los polímeros biológicos forman la base misma de la vida y de la inteligencia, y proporcionan gran parte del alimento del que vive el hombre. Sin embargo, el estudio de la mayoría de los libros que tratan sobre el tema, se basan en el estudio de los polímeros no biológicos o sintéticos, ya que estos son primordialmente los materiales utilizados para los plásticos, fibras y elastómeros. Sin embargo, el caucho, la lana y la celulosa, son polímeros que ya se utilizaban para su uso; fuese personal o domestico (Freed, W.B. 1978).

Para poder entender un poco sobre las diferencias que existen entre los polímeros biológicos y no biológicos, se hace una breve introducción sobre cada uno de ellos. Principalmente se hace hincapié en los diferentes conceptos que se manejan en cada uno. También se menciona como sus propiedades pueden llegar a ser tan semejantes unos con otros al momento de manipular químicamente a los biológicos, llegando hasta cierto modo, a ser mejores que los sintetizados por el hombre (Freed, W.B. 1978).

#### 2.3.1. Polímeros sintéticos.

La longitud de la cadena del polímero sintético viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama grado de polimerización (DP). Por lo tanto, el peso molecular de un polímero viene dado por el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. La mayoría de los polímeros útiles para plásticos o fibras, tienen pesos moleculares entre 10 000 y 1 000 000 (Freed, W.B. 1978).

~~~~~



Los enlaces químicos primarios a lo largo de las cadenas de polímeros se satisfacen por completo. Las únicas fuerzas entre moléculas son fuerzas de enlace secundarias de atracción, que son débiles en relación con las fuerzas de enlace primarias. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan lo bastante para impartir a las sustancias excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas. A continuación se mencionan algunas características primordiales de este tipo de polímeros (Freed, W.B. 1978).

2.3.2. Polímeros biológicos.

Los biopolímeros son una clase de polímeros producidos principalmente por organismos vivos. Entre algunos ejemplos se pueden mencionar a los polisacáridos como la celulosa y el almidón, a las proteínas como la queratina y los muy conocidos genéticamente, el ADN (Ácido desoxirribonucleico) y el ARN (Ácido ribonucleico). Como hablamos acerca de los polímeros, estos presentan unidades monoméricas, los cuales son representados mediante el azúcar, los aminoácidos y los nucleótidos respectivamente (Nelson, D.L., Cox, M.M. y Lehninger, A.L. 2005).

El biopolímero más común es la celulosa, ya que representa un 33 por ciento en casi todas las plantas, con excepción del algodón y la madera que es un 90 y 50 por ciento respectivamente. Sin embargo, podemos encontrar una lista interminable de biopolímeros, tales como el almidón, que lo podemos encontrar en muchos alimentos como el maíz, la papa ó el arroz. También dentro de las proteínas podemos encontrar a la queratina, polímero fundamental en las uñas, cabellos dentro de los humanos y plumas en varios tipos de aves (Nelson, D.L., Cox, M.M. y Lehninger, A.L. 2005).

A continuación, se hablará sobre los principales biopolímeros que existen en mayor cantidad a nuestro alrededor (polisacáridos y proteínas), ya que estos grupos son fundamentales para su uso en la ciencia de los materiales.

Para hablar de polisacáridos, es necesario entender muy bien lo que es un glúcido. Los glúcidos son bio-moléculas formadas básicamente por Carbono (C), Hidrógeno (H) y Oxígeno (O) en una proporción semejante a $C_nH_{2n}O_n$. También se les puede llamar hidratos de carbono ó





~~~~~

carbohidratos, aunque este nombre es en realidad poco apropiado, ya que no se tratan de carbonos hidratados, esto es, enlazados a moléculas de agua, sino a átomos de carbono unidos a grupos hidroxilos (-OH) (Jimeno-Fernández A., Jimeno A. y Jimeno-Fernández J. 1997).

En todos los glúcidos siempre hay un grupo carbonilo, es decir, un carbono unido a un oxígeno mediante un doble enlace. Este grupo carbonilo puede ser un grupo aldehído (-CHO) o bien un grupo cetónico (-CO-). Así pues, los glúcidos pueden definirse como polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas.

Los glúcidos se clasifican de acuerdo al número de cadenas polihidroxialdehídicas o polihidroxicetónicas que contengan. Se distinguen tres tipos (Jimeno-Fernández A., Jimeno A. y Jimeno-Fernández J. 1997):

- ✓ *Monosacáridos*: Son aquellos carbohidratos incapaces de hidrolizarse (descomponerse enzimáticamente ó por hidrolisis) en carbohidratos más simples. Pueden subdividirse en: triosas, tetrasas, pentosas, hexosas, heptosas u octosas según la cantidad de átomos de carbono que poseen y dependiendo del grupo funcional que contengan, serán cadenas polihidroxialdehídica o polihidroxicetónica.
- ✓ *Oligosacáridos*: Son los glúcidos formados por la unión de dos a diez monosacáridos. Los más importantes son los disacáridos (unión de dos monosacáridos.)
- ✓ *Polisacáridos*: Son los glúcidos formados por la unión de más de diez monosacáridos.

### **2.3.2.1. Polisacáridos: almidón y quitosano.**

Los polisacáridos son bio-moléculas formadas por la unión de una gran cantidad de monosacáridos, en si, son polímeros cuyos monómeros constituyentes son monosacáridos, los cuales se unen repetitivamente mediante enlaces glucosídicos. Estos compuestos llegan a tener un peso molecular muy elevado, que depende del número de unidades de monosacáridos que participen en su estructura.





Este número es regularmente indeterminado, variable dentro de unos márgenes, a no ser que el polisacárido se encuentre purificado y así conocer su peso. Pero contrariamente ocurre en los biopolímeros informativos, como el ADN o los polipéptidos de las proteínas, que tienen en su cadena un número fijo de piezas, además de una secuencia específica (Jimeno-Fernández A., Jimeno A. y Jimeno-Fernández J. 1997).

Los polisacáridos pueden descomponerse por hidrólisis al romper enlaces glucosídicos, dando polisacáridos más pequeños, así como en disacáridos o monosacáridos. Su digestión dentro de las células, o en las cavidades digestivas, consiste en una hidrólisis catalizada por enzimas digestivas (hidrolasas) llamadas genéricamente glucosidasas, que son específicas para determinados polisacáridos y, sobre todo, para determinados tipos de enlace glucosídico. Así, por ejemplo, las enzimas que hidrolizan el almidón, cuyos enlaces son del tipo llamado  $\alpha(1\rightarrow4)$ , no pueden descomponer la celulosa, cuyos enlaces son de tipo  $\beta(1\rightarrow4)$ , aunque en los dos casos el monosacárido sea el mismo. Las glucosidasas que digieren los polisacáridos, que pueden llamarse polisacararasas, rompen en general uno de cada dos enlaces, liberando así disacáridos y dejando que otras enzimas completen luego el trabajo (Jimeno-Fernández A., Jimeno A. y Jimeno-Fernández J. 1997).

La mayoría de los polisacáridos son glucanos, es decir, polímeros de glucosa, más exactamente de su isómero de anillo hexagonal (glucopiranososa). Se trata sobre todo de glucanos  $\alpha(1\rightarrow4)$ , representados en las plantas por el almidón y en los animales por el glucógeno, con cadenas que se ramifican gracias a enlaces de tipo  $\alpha(1\rightarrow6)$ . En numerosos grupos de protistas cumplen la misma función glucanos de tipo  $\beta(1\rightarrow3)$  (Jimeno-Fernández A., Jimeno A. y Jimeno-Fernández J. 1997). Se distinguen dos tipos de polisacáridos según su composición (Jimeno-Fernández A., Jimeno A. y Jimeno-Fernández J. 1997):

- ✓ Homopolisacáridos: están formados por la repetición de un monosacárido.
- ✓ Heteropolisacáridos: están formados por la repetición ordenada de un disacárido formado por dos monosacáridos distintos (o lo que es lo mismo, por la alternancia de dos monosacáridos).





Entre los polisacáridos más comunes se encuentra la celulosa, el quitosano, la quitina, la pectina, el agar – agar, glucógeno y el almidón. Este último, debido a sus grupos funcionales hidroxilos, es de gran interés para la modificación química en las paredes de los nanotubos de carbono de Multipared. Es por ello que se profundizará mucho en este polisacárido (Jimeno-Fernández A., Jimeno A. y Jimeno-Fernández J. 1997).

**Almidón.**

El almidón es el polisacárido de reserva propio de los vegetales. Se acumula en forma de gránulos dentro de la célula vegetal, en el interior de los plastos. En el almidón se encuentran unidas miles de moléculas de glucosa. Así, al no estar disueltas en el citoplasma, no influyen en la presión osmótica interna y constituyen una gran reserva energética que ocupa poco volumen. Los depósitos de almidón se encuentran en las semillas y en los tubérculos, como la papa y la jícama. A partir de ellos, las plantas pueden obtener energía sin necesidad de luz (Franco, M. L. y Wenzel de Menezes, E. 2006). El almidón esta constituido por dos tipos de polímeros: la amilosa en un 30% en peso y la amilopectina en un 70% (Fig. 2.15.).

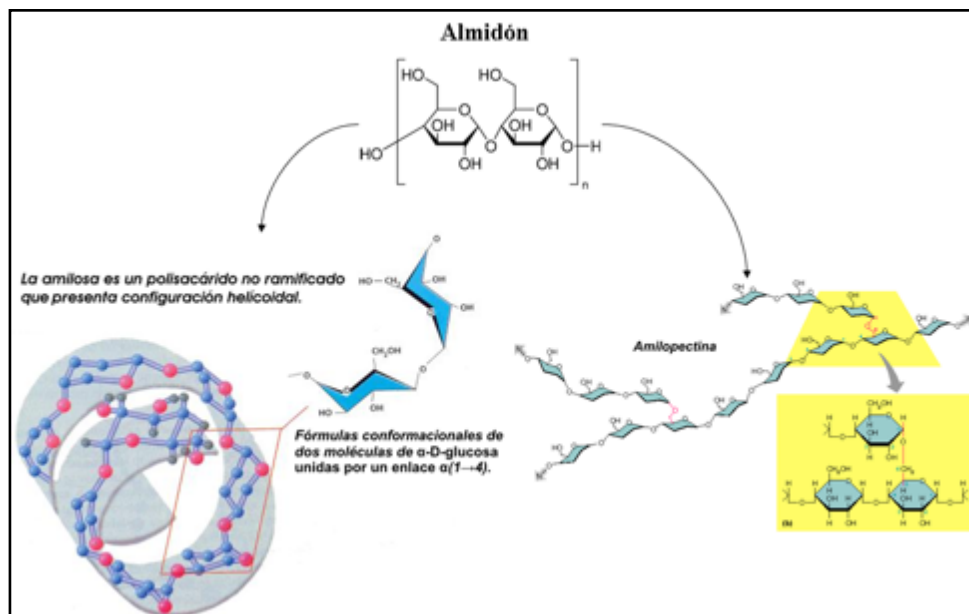


Fig. 2.15. Estructura del almidón, de la amilosa y la amilopectina.



La amilosa es un polímero que está constituido por maltosas unidas mediante enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$ . Su estructura es helicoidal con seis moléculas de glucosa (tres maltosas) por vuelta. Su peso molecular varia desde varios cientos a 500 000, que es soluble en agua, produce dispersiones coloidales. Con el yodo se tiñe de color azul negrusco. Por hidrólisis con ácidos o por la acción de la enzima  $\alpha$ -amilasa en los animales (saliva o jugo pancreático) o de la  $\beta$ -amilasa, propia de las semillas, da lugar primero a un polisacárido menor denominado dextrina y luego a maltosa.

La  $\alpha$ -amilasa actúa sobre cualquier punto separando maltosas, una a una, a partir del extremo no reductor. La maltosa, luego, mediante la acción de la enzima maltasa, pasa a D – glucosa. Muchas de las propiedades pueden explicarse en la habilidad de la amilosa de adoptar diferentes estructuras moleculares. En soluciones acuosas neutras, la estructura normal es la de una espiral (Franco, M. L. y Wenzel de Menezes, E. 2006). Con base al contenido de amilosa, los almidones pueden ser clasificados en diferentes grupos: almidones cerosos, que contienen cantidades muy pequeñas de amilosa (por ejemplo, el almidón del amaranto), alrededor del 1%; almidones normales, con contenidos de amilosa entre 17 y 24 %; y almidones altos en amilosa con 70% o más. Los almidones con más del 1% de amilosa son también conocidos como tipo no ceroso (Franco, M. L. y Wenzel de Menezes, E. 2006).

La amilopectina está constituida por un polímero de maltosas unidas mediante enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$ , con ramificaciones en posición  $\alpha(1\rightarrow6)$ . Las ramas tienen alrededor de doce glucosas, unidas mediante  $\alpha(1\rightarrow4)$  y aparecen, aproximadamente, cada doce glucosas. No es, pues, una estructura lineal, sino ramificada. Su peso molecular puede llegar a 1 000 000, y es menos soluble en agua que la amilosa.

Con el Yodo, se tiñe de rojo oscuro. Por hidrólisis con la  $\alpha$ -amilasa o con la  $\beta$ -amilasa aparecen moléculas de maltosa y los núcleos de ramificación, que poseen enlaces  $(1\rightarrow6)$ , son inatacables por estas enzimas. Estos núcleos reciben el nombre de dextrinas límite. Sobre ellos sólo actúa la enzima R-desramificante (amilopectina-1.6-glucosidasa), específica del enlace  $(1\rightarrow6)$ . Tras la acción de la maltasa se obtiene finalmente la glucosa (Franco, M. L. y Wenzel de Menezes, E. 2006).



En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas (Gelatinización), cuando el almidón esta en agua fría, los gránulos se hinchan ligeramente (10-20%) debido a la difusión y adsorción del agua en las regiones amorfas, pero este hinchamiento es un proceso reversible al momento de secarse. Sin embargo, cuando los gránulos son calentados en agua a temperaturas mayores (>65° C), se alcanza un punto en donde los gránulos hinchados presentan un fenómeno irreversible, pierden el orden estructural y se pierde la birrefringencia, esto es debido a la fusión de los cristales (Franco, M. L. y Wenzel de Menezes, E. 2006).

Cuando los gránulos continúan expandiéndose, la amilosa lixivia a la fase intergranular acuosa. En conjunto, la ruptura de la estructura granular, el hinchamiento y la hidratación, y la solubilización de las moléculas de almidón, se describen por el termino de gelatinización. Por lo tanto, la gelatinización se presenta como un proceso de fusión de los cristales del almidón. Algunos almidones de fuentes no convencionales como plátano, cocoyam, amaranto y algunas raíces mostraron temperaturas mayores de gelatinización que los almidones tradicionales provenientes del maíz, papa y yuca (Franco, M. L. y Wenzel de Menezes, E. 2006).

Tabla 2.06. Propiedades térmicas de almidón de diferentes fuentes (Franco, M. L. y Wenzel de Menezes, E. 2006).

| Origen botánico       | T <sub>0</sub> (°C) | T <sub>p</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) | ΔH (j g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| Amaranto.             | 67.7                | 72.6                | 78.1                | 13.4                    |
| Raíces.               | 68.5                | 68.5                | 85.0                | 4.4                     |
| Plátano criollo.      | 71.4                | 75.0                | 80.4                | 14.8                    |
| Plátano macho.        | 69.6                | 74.5                | 81.6                | 13.0                    |
| Cebada.               | 46.7                | 56.5                | 73.7                | 10.5                    |
| Yuca.                 | 62.4                | 69.3                | 84.1                | 4.8                     |
| Cocoyam.              | 74.0                | 78                  | 87.0                | 3.98                    |
| Maíz alto en amilosa. | 67.6                | 74.6                | 105.7               | 8.18                    |
| Maíz.                 | 65.5                | 71.1                | 76.4                | 13.2                    |
| Peruano.              | 56.0                | 60.0                | 73.0                | 4.19                    |
| Papa.                 | 60.0                | 69.0                | 80.0                | 4.64                    |
| Sago.                 | 61.6                | 64.8                | 74.5                | 1.8                     |
| Maíz ceroso.          | 64.9                | 71.7                | 77.8                | 16.8                    |
| Arroz silvestre.      | 63.0                | 67.0                | 73.0                | -----                   |

T<sub>0</sub>, T<sub>p</sub>, T<sub>c</sub> = Temperatura de inicio, pico y final de gelatinización (°C); ΔH = entalpía de gelatinización.



Otro polisacárido que es importante describir es el quitosano, ya que es uno de los biopolímeros utilizados en este trabajo de investigación.

**Quitosano.**

El quitosano es un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos; sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas. El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos (Fig. 2.16).

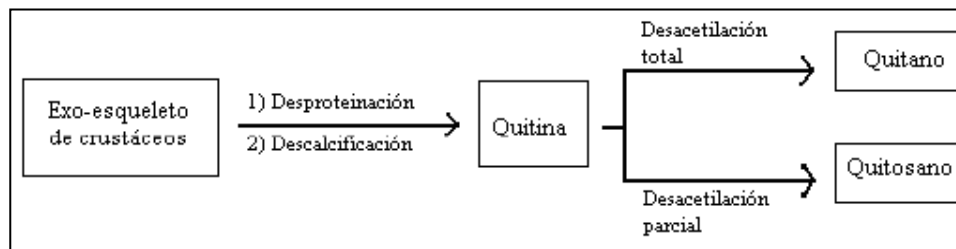


Fig. 2.16. Esquema elemental de la producción de los derivados de la quitina (Franco M. L. y Wenzel de Menezes E. 2006).

Esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. Mas tarde, en 1894, fue estudiada por Hoppe-Seyler quién la denominó “quitosano” (también se conoce como quitosana en algunos lugares, chitosan en inglés). En el siguiente esquema se aprecia los pasos elementales en la obtención del quitosano (Franco M. L. y Wenzel de Menezes E. 2006):

La desacetilación completa de la quitina produce un material totalmente soluble en medio ácido conocido como quitano que se muestra en la Fig. 7, sin embargo, cuando la deacetilación del material de partida es incompleta se crea una mezcla de cadenas que tienen distintas proporciones de unidades  $\beta(1-4)$ - 2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y  $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa, cuya relación depende de las condiciones de reacción y que, obviamente, genera materiales con distintas propiedades denominados quitosanos. La diferencia en las propiedades de estos materiales puede llegar a ser notable, como por ejemplo la distinta solubilidad en medio acuoso que pueden llegar a

tener (Franco M. L. y Wenzel de Menezes E. 2006). En la Fig. 2.17, también se muestra la estructura química del quitosano.

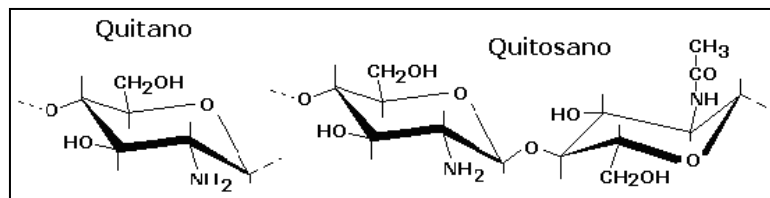


Fig. 2.17. Unidad repetitiva del quitano y del quitosano (Franco M. L. y Wenzel de Menezes E. 2006).

La presencia de grupos aminas en la cadena polimérica ha hecho del quitosano uno de los materiales más versátiles que se estudian desde hace ya algún tiempo, por la posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como las reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc., de las cuales se obtienen materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones inmediatas y futuras en biotecnología, biomedicina, agricultura, etc (Franco M. L. y Wenzel de Menezes E. 2006).

### ***Aplicaciones de quitosano y derivados de quitosano.***

Las principales propiedades del quitosano, que dan su potencial biomédico y otras aplicaciones, es que son biocompatibles, biodegradable, renovables, forman una película de agente hidratante y no tóxicos. El gran interés actual en las aplicaciones médicas de quitosano y algunos de sus derivados es fácil de entender. El carácter catiónico de quitosano es único: es el único polímero catiónico pseudo-natural. Sus propiedades de formación de película y la actividad biológica promueve a nuevas aplicaciones. Las principales aplicaciones del quitosano, ya han sido publicadas en la literatura citada (Marguerite R. 2006).



---

# Capítulo III

## Principios de caracterización estructural y física.

---

El objetivo de este capítulo es el de detallar el principio básico y las características de cada una de las técnicas usadas en la caracterización de nuestros materiales, así como la descripción de los equipos usados en el análisis, abarcando las diferentes técnicas espectroscópicas, microscópicas y térmicas usadas.

### 3.1. Microscopía.

La imagen dentro de la microscopia electrónica se genera utilizando haces de electrones en lugar de radiación lumínica, que es el caso de los microscopios ópticos. De acuerdo con la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como una onda, con una longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Los electrones, acelerados mediante altos voltajes, pueden conseguir longitudes de onda del orden de 0,003 nm (3 pm). Estos microscopios tienen grandes aumentos y elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta longitud de onda del haz de electrones. Lentes magnéticas focalizan el haz de electrones y forman la imagen. La geometría de los componentes del microscopio es, esencialmente, igual que la del óptico. Existe la microscopia electrónica de transmisión y de barrido (Callister 2002).

#### 3.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión; TEM y HRTEM.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) se ha convertido en la principal herramienta para la caracterización nanocroestructural de los materiales (Fults y Howe 2008). Las ópticas de los microscopios electrónicos puede hacer imágenes de la intensidad de electrones que salen de la muestra, es decir, la imagen está formada por un haz de electrones que la atraviesa. Se observan detalles de la microestructura interna; los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura o defecto.





~~~~~

Teniendo en cuenta que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la probeta se debe preparar de forma muy delgada para asegurar, así, la transmisión del haz incidente a través de ella. Antiguamente el haz transmitido se proyectaba en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen, sin embargo, ahora se digitaliza para ser almacenada en un dispositivo electrónico. El microscopio de transmisión, frecuentemente utilizado para el estudio de las dislocaciones (Callister 2002) (Fulst y Howe 2008).

La imagen HRTEM es un patrón de interferencia de la función de onda de electrones consigo misma, que después se difracta de la muestra. Los patrones de interferencia requieren mucha atención a las fases de las ondas. Mientras que el enfoque de la radiación óptica es útil para algunos argumentos geométricos, los temas más importantes en HRTEM se entienden mejor en términos de fase del frente de onda de electrones y, cómo esta fase se ve alterada por la muestra y por la lente del objetivo. La muestra en sí se trata como un objeto que proporciona los cambios de fase para el frente de onda de electrones, a veces en proporción a su potencial de dispersión. El método de HRTEM también exige mucha atención a la realización del lente objetivo y otras características del microscopio (Fulst y Howe 2008).

En este campo, se tuvo acceso al Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2200FS de alta resolución. Este microscopio combina una pistola de emisión de campo (FEG) de 200 kV con un filtro de energía en la columna (Filtro omega) para producir una configuración óptima de alta gama de TEM para el filtrado de energía en la imágenes y el análisis químico de las muestras. Cuenta con una resolución de 0.19nm punto a punto. El equipo fue utilizado a través de la Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez, del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (Centro de Investigación en Materiales Avanzados 2013).

También se tuvo disposición al TEM JEOL-2100 de 200 kV con filamento de LaB6. Con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea. Alcanza magnificaciones de 2000 x a 1.5 M x, en modo normal, y de 50x a 6000x en modo de baja magnificación. La adquisición de las micrografías se lleva acabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. Se tiene acoplado un detector de rayos X para análisis por Dispersión de Energía (EDS)

~~~~~





~~~~~

marca NORAN. Está también equipado con dos detectores para STEM, de campo claro (BF-detector) y anular de campo oscuro (ADF-detector). Es posible también realizar difracción de electrones de área selecta. Este equipo se encuentra a cargo el Dr. Oscar Fernando Olea Mejía del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable 2013).

Finalmente, en ciertas caracterizaciones de nanotubos de carbono, se tuvo acceso al JEOL, modelo JEM-1010, el cual puede trabajar en un rango de 60-80 Kv con resolución de 0.25 nm aproximadamente. El microscopio electrónico tiene acoplada una cámara Gatan Bioscan de 1Kx1K que utiliza el programa Digital Micrograph 3.1 para adquisición de imágenes. El microscopio se encuentra a cargo de Ma. de Lourdes Palma Tirado del Instituto de Neurobiología de la UNAM (Instituto de Neurobiología 2012).

Para preparar las muestras observadas en estos equipos, se utilizaron rejillas de cobre malla 300. Los nanotubos de carbono se dispersaron en acetona en un equipo de ultrasonido de 3 a 5 minutos, finalmente se depositó una gota de la mezcla en la rejilla. La muestras polipirrol-quitosano se dispersó en agua con el mismo método de ultrasonido.

3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Aquí la superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado de electrones ("*back-scattered*") se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (una pantalla similar a la TV). La imagen que aparece en la pantalla, que puede fotografiarse o digitalizarse, representa las características del espécimen. La superficie debe ser eléctricamente conductora, independientemente de que esté o no pulida y atacada. Son posibles aumentos de 10 a 50000 diámetros, con gran profundidad de campo. Equipado con accesorios, consigue el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy localizadas. El examen microscópico constituye una herramienta extremadamente útil para el estudio y la caracterización de materiales (Callister 2002).





En cuanto a microscopia electrónica de barrido (SEM), se uso un SEM JEOL 5200 con una resolución de 5.0 na 25 kV, donde tiene una capacidad para observar muestras hasta 51 mm. El equipo se encuentra cargo de M. en I.Q. Alicia del Real López del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM (Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada 2012).

Con esta técnica se observo la morfología en superficie y sección transversal en el electrolito quitosano-almidón, haciendo el corte con nitrógeno liquido. Las muestras se colocaron en soportes de cobre y se recubrieron con oro para evitar la degradación del nanocomposito y obtener una buena conducción del haz de electrones en nuestras muestras

3.2. Espectroscopia.

Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopias atómica y molecular. La espectroscopia es un término general para la ciencia que trata de las distintas interacciones de la radiación con la materia. Históricamente, las interacciones de interés se producían entre la radiación electromagnética y la materia. sin embargo, ahora el término espectroscopia se ha ampliado para incluir las interacciones entre la materia y otras formas de energía. Ejemplos de ello son las ondas acústicas y los haces de partículas como iones o electrones. La espectrometría y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con otro tipo de dispositivo electrónico .

Muchas de las propiedades de la radiación electromagnética se explican adecuadamente con un modelo clásico de onda sinusoidal, que utiliza parámetros como la longitud de onda, la frecuencia, la velocidad y la amplitud. A diferencia de otros fenómenos ondulatorios, como el sonido, la radiación electromagnética no necesita un medio de apoyo para transmitirse y, por tanto, se propaga fácilmente a través del vacío.





El modelo ondulatorio falla al intentar explicar fenómenos asociados con la absorción o la emisión de energía radiante. Para comprender estos procesos, hay que acudir a un modelo corpuscular en el que la radiación electromagnética se contempla como un flujo de partículas discretas, o paquetes ondulatorios, de energía denominados fotones, en los que la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación. Este doble punto de vista de la radiación como partícula y como onda no es mutuamente excluyente, sino complementario. De hecho, la dualidad onda-corpúsculo se aplica al comportamiento de haces de electrones, protones y de otras partículas elementales, y se racionaliza completamente por medio de la mecánica ondulatoria (Skoog, Holler y Nieman 2001) (Chalmers y Griffiths 2002).

3.2.1. Infrarrojo (FTIR).

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre $12,800$ y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a $1,000\text{ }\mu\text{m}^{-1}$. Desde el punto de vista de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano (Skoog, Holler y Nieman 2001) (Tolstoy, Chernyshova y Skryshevsky 2003) (Henini y Razeghi 2002) (Stuart 2004) (Chalmers y Griffiths 2002)

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros (Skoog, Holler y Nieman 2001).

En cuanto a las vibraciones moleculares, las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Para una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción (Stuart 2004).





Sin embargo, en el caso de las moléculas poliatómicas se hace difícil, si no imposible, un análisis de esta clase, no sólo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones que aparecen entre algunos de estos centros y que se deben tener en cuenta. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y deflexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Fig. 3.01 (Skoog, Holler y Nieman 2001).

En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones mostrados en la Fig. 3.01. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas involucran enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones implicadas. En el tratamiento que sigue, primero se consideran las vibraciones aisladas representadas por un modelo mecánico sencillo denominado el oscilador armónico (Skoog, Holler y Nieman 2001).

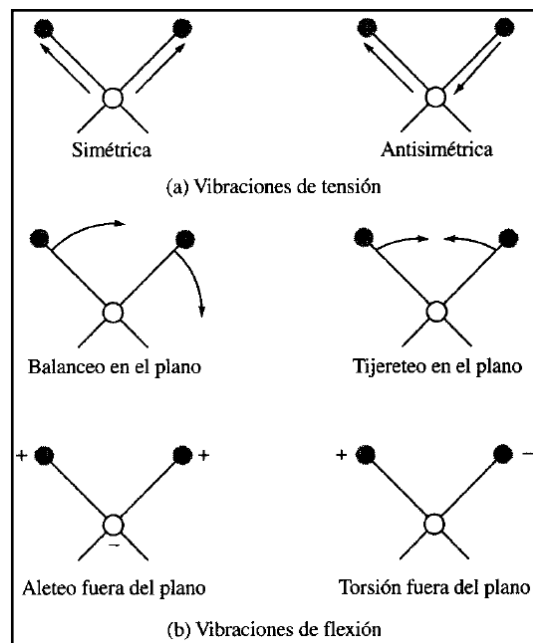


Fig. 3.01. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector (Skoog, Holler y Nieman 2001).



~~~~~

Como se describió anteriormente, no es muy fácil utilizar esta técnica de caracterización para moléculas poliatómicas, sin embargo, de acuerdo a como se vaya presentando los resultados mediante esta caracterización, se describirán las vibraciones características de la muestra que estemos analizando. La caracterización por IR se hizo en colaboración con la Universidad Autónoma del Estado de México y la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dentro de las instalaciones de la UAEM, en colaboración con Ruth Georgina Salinas Gómez, con un Nicolet AVATAR 360 FT-IR ESP que mide en el infrarrojo medio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) con una máxima resolución de 0.5 número de onda, la preparación de muestra es por mezcla de KBr compreso en pastilla. Este equipo se encuentra en las instalaciones de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (Facultad de Química 2013).

Dentro de las instalaciones del CCIQS UAEM-UNAM, se trabajo con la M. en C. Alejandra Núñez Pineda. Su laboratorio de Espectroscopia de Infrarrojo cuenta con dos equipos de IR con accesorio ATR (Attenuated Total Reflection): Bruker modelo Tensor 27 y Bruker modelo ALPHA; éste último se encuentra en una estación de trabajo MBraun utilizada para la obtención de espectros de compuestos sensibles al oxígeno y/o humedad. Adicionalmente cuenta con un espectrómetro de dicroísmo circular vibracional de la marca BioTools modelo ChiralIR, que permite la determinación de la configuración absoluta en muestras quirales (Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable 2013).

En la oxidación de los nanotubos de carbono por la mezcla de nacidos, se trabajo inicialmente dentro de los laboratorios de Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada UNAM, en colaboración con la Dra. Genoveva Hernández Padrón. Se utilizo la técnica de reflectancia difusa con KBr. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Vector 33 Bruker a 32 barridos con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ .





~~~~~

3.2.2. Raman.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo (por lo general 90 grados) con un espectrómetro adecuado. Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001 por 100 de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medida resulta más difícil que el espectro infrarrojo (Skoog, Holler y Nieman 2001).

Este tipo de espectroscopia se utilizó como técnica complementaria al análisis IR. La espectroscopia Raman es una de las herramientas más poderosas en la caracterización de nanotubos de carbono. El análisis no requiere preparación de la muestra, es rápido y no destructivo. Todas las formas del carbono tienen actividad en la espectroscopia Raman (Belin y Epron 2005): fullerenos, nanotubos de carbono, carbono amorfo, carbono policristalino, etc. La posición, el ancho y la intensidad relativa de las bandas o picos son modificados de acuerdo a las diferentes formas del carbono.

La espectroscopia Raman es una de las herramientas más poderosas en cuanto a caracterización de nanotubos de carbono se refiere (Belin y Epron 2005) (Ferrari y Robertson 2000). Sin preparación de muestra, el análisis rápido y no destructivo lo hace muy interesante (Belin y Epron 2005). Todas las formas alotrópicas del carbono son activas en la espectroscopia Raman (Belin y Epron 2005) (Arepalli, et al. 2004): fullerenos, nanotubos de carbono, carbón amorfo, carbón policristalino, etc. La posición, ancho y relación de las intensidades de las bandas son modificados de acuerdo a la forma del carbono (Ferrari y Robertson 2000).



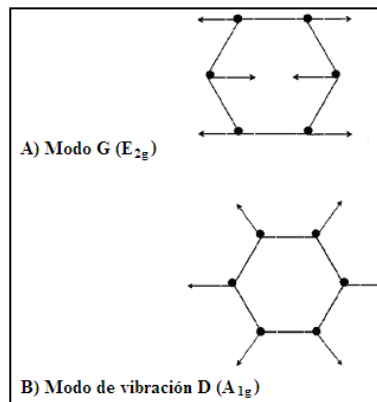


Fig. 3.02. Movimientos del carbono en los modos G y D (Ferrari y Robertson 2000).

Los rasgos más característicos se resumen de la siguiente manera: Un pico a baja frecuencia $< 200 \text{ cm}^{-1}$ o un conjunto de picos pequeños para muestras polidispersas son característicos de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs) asignados a A_{1g} , cuyas frecuencias dependen del diámetro de los nanotubos (RBM: modo radial de vibración) (Belin y Epron 2005).

Desafortunadamente, en los MWNTs no son muy perceptibles estas señales debido a las diferentes capas que presentan estos nanotubos de carbono. Sin embargo, existen picos muy representativos en los MWNTs. Primeramente encontramos los que nos reflejan una grafitización mal organizada llamada línea D (1340 cm^{-1}), debido al modo A_{1g} (Ferrari y Robertson 2000), descubriendo los defectos en las redes y pérdida de longitud en cualquier plano simétrico y la hibridación sp^3 presentes en las paredes externas de los MWNTs (Sato-Berrú, Basiuk y Saniger 2006).

A una alta frecuencia (entre 1500 y 1600 cm^{-1}) se encuentra la banda llamada G (con simetría E_{2g} , similar al grafito) (Belin y Epron 2005) (Ferrari y Robertson 2000) la cual consiste en un movimiento en el mismo plano en los estiramientos de los enlaces de los pares atómicos del carbono sp^2 (Fig. 3.02) (Ferrari y Robertson 2000). Cabe mencionar que el modo G hace relevancia a los movimientos relativos de los átomos de carbono sp^2 y se encuentra en cadenas bien definidas. Por último se observa un modo de vibración de segundo orden entre los 2450 y 2650 cm^{-1} asignado para el primer sobretono del modo D y llamado como modo D' o G' (Belin y Epron 2005) (Delhaes, et al. 2006).



Debido a que esta espectroscopia Raman es considerada como la huella dactilar de los nanotubos de carbono, se llevó con mucho cuidado el análisis de estos resultados. Para la caracterización se usó espectrofotómetro Micro Raman Dilor, modelo Labram II a temperatura ambiente ($\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) en un intervalo de número de onda de 100 a 4000 cm^{-1} y una resolución espacial de 1 micrómetro en un tiempo de integración de 15 segundos. El equipo puede trabajar con líneas de excitación de 632.8, 514.5 y 488 nm, pero se trabajó a 514.5 nm debido a la naturaleza del carbono en los nanotubos.

3.2.3. Fotoelectrones de rayos X (XPS).

A cargo del Dr. Gustavo López Téllez, la espectroscopia foto electrónica de rayos X es una técnica de análisis elemental cualitativa que permite estudiar la superficie de los materiales. El análisis se hace sobre las capas más cercanas a la superficie (alrededor de 5 nm de profundidad). Esta técnica permite detectar todos los elementos con números atómicos mayores a 2. Una gran ventaja respecto a otras técnicas es que permite determinar el estado químico de los átomos que se encuentran en la muestra (por ejemplo si los átomos de carbono están unidos a átomos de oxígeno, estado de oxidación, etc.). Es una técnica muy utilizada para películas delgadas, catalizadores metálicos, microchips, polímeros, entre otros materiales. Cuenta con una fuente de iones Argón para erosión superficial iónica. Áreas de análisis de 1 mm, 0.2mm y 0.03 mm. Permite realizar perfiles de composición y estado químico respecto a la profundidad. Cuenta con cañón de electrones para neutralizar carga superficial en materiales aislantes, capacidad para realizar mapeos y reflectancia total. El equipo es un JEOL JPS-9200 (UAEM-UNAM. 2012).

3.2.4. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz. En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos en vez de los electrones exteriores. Además, es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción. La espectroscopia de resonancia



magnética nuclear es una de las técnicas mas potentes de las que dispone el químico y el bioquímico para la elucidación de estructuras de las especies químicas. La técnica es también útil para la determinación cuantitativa de las especies absorbentes (Skoog, Holler y Nieman 2001).

La resonancia magnética nuclear es un método espectral que se encarga de estudiar los cambios que experimentan los núcleos con propiedades magnéticas bajo el efecto de un campo magnético intenso y la aplicación de una energía de radio frecuencia, afortunadamente y para alegría de los químicos estos cambios son afectados por la presencia de los electrones lo que permite ser un estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas, además la técnica de RMN permite la cuantificación de productos, la realización de estudios cinéticos y estereoquímicos, la observación de heteroátomos, la realización de experimentos con temperatura variable etc., razón de su gran aplicación en los sectores educativo, investigación, e industriales (UAEM-UNAM. 2012).

El laboratorio de RMN del CCIQS cuenta con dos equipos modernos para análisis de muestras en solución. Un Varian de 500MHz modelo NMRSystem y un Bruker de 300MHz modelo Avance con magnetos blindados de 11.74 T y 7.04 T respectivamente, ambos cuentan con sondas de detección directa Broad Band para análisis de una variedad de núcleos, por ejemplo: ^{19}F , ^{11}B , ^{15}N , ^{31}P , ^{77}Se , ^{29}Si etc, y experimentos Mono y Bidimensional (1D y 2D) como: ^1H , ^{13}C , Dept, Cosy, Noesy, Hetcor, Flock, Coloc, Noe etc. El equipo de 500MHz adicionalmente cuenta con un módulo para experimentos con temperatura variable, y una sonda de detección inversa con módulo de gradientes útil en la detección de experimentos 2D con gradientes (UAEM-UNAM. 2012).

3.3. Análisis Térmico

Bajo la denominación de Análisis Térmico se agrupan una serie de técnicas en las cuales se mide una propiedad física de la muestra y/o sus productos de reacción, cuando la muestra se somete a un programa de temperatura controlado en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura. El programa de temperatura puede consistir en calentar o enfriar el material a una determinada velocidad, mantener la temperatura constante o una combinación de ambas (Brown 1998).



Las áreas actuales de aplicación del Análisis Térmico incluyen estudios de descomposición y estabilidad térmica, estudios composicionales, determinación de la pureza de un material, determinación del contenido de humedad, material volátil y cenizas; asimismo estudios cinéticos y medida de entalpías de reacción (Brown 1998) (Skoog, Holler y Nieman 2001).

3.3.1. Análisis termo-gravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Skoog, Holler y Nieman 2001).

Los métodos termogravimétricos están limitados en su mayor parte a las reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. Quizá las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentran en el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación (Skoog, Holler y Nieman 2001).

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. La calorimetría de barrido diferencial es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía. Los experimentos calorimétricos de barrido diferencial se llevan a cabo normalmente en la modalidad de barrido de temperatura, pero ocasionalmente se encuentran experimentos isotérmicos (Skoog, Holler y Nieman 2001).



El laboratorio de Análisis Térmico del CCIQS está equipado con el analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, el cual pueden llevarse a cabo experimentos con las técnicas de termogravimetría (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Estas técnicas se pueden aplicar a un gran número de áreas como tecnología de polímeros, materiales, catálisis, fármacos y la industria del petróleo. La preparación de la muestra fue inicialmente pesando aproximadamente entre 2 y 3 mg asegurando que estuviera en contacto con el fondo del crisol en una micro balanza Mettler Toledo modelo XP6 con resolución de $1 \mu\text{g}$. Los crisoles utilizados son de alúmina de 6 mm de diámetro externo. Se corrió el blanco previo de cada muestra, registrando el peso del crisol. Las condiciones de barrido son de 20°C a 900°C con una velocidad de calentamiento lineal de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en una atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza 99.997% con flujo de 20 mL min^{-1} . Los espectros obtenidos, se aplicó un algoritmo de suavizado de la curva de TGA: Savitzky-Golay. (Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable 2013).

3.3.2. Analizador Elemental por Combustión (CEA).

A cargo de la M. en C. Alejandra Núñez Pineda, esta técnica de análisis se utiliza para la identificación y análisis químico de muestras sólidas y líquidas de alta pureza (superior a 99%). El método permite determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno en las muestras (UAEM-UNAM. 2012). Esta técnica de análisis se usó para la conocer el porcentaje de nitrógeno, carbono, hidrógeno u azufre en la muestra a analizar.

3.3. Conductividad eléctrica e iónica.

Es inevitable no hablar sobre la ley de Ohm al tomar el tema de conductividad eléctrica. La ley de Ohm relaciona la corriente, I , o sea el paso de carga por unidad de tiempo, con el voltaje aplicado, V , de la manera siguiente:

$$V=IR$$

donde R es la resistencia del material a través del cual pasa la corriente. Las unidades de V , I y R son, respectivamente, voltios (l/C), amperios (C/s), y ohmios (V/A). El valor de R depende de la configuración de la muestra y en muchos materiales es independiente de la corriente. La



resistividad, ρ , es independiente de la geometría de la muestra y está relacionada con R mediante la expresión:

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

donde l es la distancia entre los dos puntos en que se mide el voltaje y A es el área de la sección perpendicular a la dirección de la corriente. Las unidades de ρ son ohmios-metro ($\Omega\cdot m$). A partir de la expresión de la ley de Ohm y de la ecuación $\rho=(RA)/l$, se obtiene lo siguiente:

$$\rho = \frac{VA}{Il}$$

Algunas veces se utiliza la conductividad eléctrica, σ , para especificar el carácter eléctrico de un material. Es simplemente el recíproco de la resistividad, es decir,

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

e indica la facilidad con que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica. Las unidades de σ son las inversas de $\Omega\cdot m$ [$(\Omega\cdot m)^{-1}$, o bien, mho/ m].

Los materiales sólidos muestran un sorprendente intervalo de conductividades eléctricas, el cual se extiende unos 27 órdenes de magnitud; probablemente ninguna otra magnitud física experimenta tan amplia variación. De hecho, una manera de clasificar a los materiales sólidos es según la facilidad o dificultad para conducir la corriente eléctrica; dentro de este tipo de clasificación existen tres grupos: conductores, semiconductores y aisladores. Los metales son buenos conductores, típicamente tienen conductividades del orden de 10^7 ($\Omega\cdot m$)⁻¹. En el otro extremo están los materiales con muy bajas conductividades que van desde 10^{-10} a 10^{-20} ($\Omega\cdot m$)⁻¹. Estos son los aisladores eléctricos. Materiales con conductividades intermedias, generalmente entre 10^{-6} y 10^4 ($\Omega\cdot m$)⁻¹ se denominan semiconductores.

En cuanto a la conducción eléctrica e iónica de los materiales, partimos que una corriente eléctrica es el resultado del movimiento de partículas eléctricamente cargadas en respuesta a fuerzas que actúan sobre ellas debido a la acción de un campo eléctrico externamente aplicado. Las partículas positivas son aceleradas en la dirección del campo y las negativas en la dirección opuesta.





En la mayoría de los materiales se origina una corriente a partir del flujo de electrones, lo cual se denomina conducción electrónica. Además, en los materiales iónicos puede tener lugar un movimiento neto de partículas cargadas que genere una corriente, lo cual se denomina conducción iónica.

Los cationes y los aniones de los materiales iónicos poseen carga eléctrica y, como consecuencia, son capaces de migración o difusión cuando se aplica un campo eléctrico. Por consiguiente, del movimiento neto de estos iones cargados resultará una corriente eléctrica, que estará presente además de la debida a cualquier otro movimiento electrónico. Desde luego, las migraciones de aniones y cationes serán en direcciones opuestas. La conductividad total de un material iónico σ_{total} es así igual a la suma de las contribuciones iónica y electrónica, es decir, $\sigma_{total} = \sigma_{electrónico} + \sigma_{iónico}$. Cualquiera de las dos contribuciones puede predominar dependiendo del material, su pureza y, desde luego, de la temperatura.

Para la medición de la conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono funcionalizados y películas, se uso un milihmetro de cuatro puntas Agilent 4338B de 1kHz que tiene una alta resolución al medir desde $10 \mu\Omega$ a $100 \text{ k}\Omega$, con una alta velocidad de medida de 34 ms y la opción de escoger la señal de corriente de $1 \mu\text{A}$ a 10 mA . Las muestras en polvos fueron comprimidos en forma de pastilla para su evaluación.

La conductividad iónica de los polímeros, se hizo en estado líquido con el equipo YSI 3200 Instrument General Specifications, teniendo como especificación una amplia gama de medición de conductividad y de resistencia (0 a 3 S y 0 a $999.9 \text{ k}\Omega$ respectivamente), dependiendo a la frecuencia con que se este evaluando.

Dichos equipos se encuentran dentro del laboratorio de energía alternas de la Universidad Autónoma de Zacatecas, campus Siglo XXI, a cargo del Dr. Sergio Durón Torres.



3.4. Análisis Térmico – Mecánico: Análisis Dinámico Mecánico (DMA).

El análisis dinámico mecánico se puede catalogar como una prueba térmica – mecánica debido a que se obtienen datos correspondientes al carácter viscoelástico (Comportamiento reológico que combina propiedades elásticas y viscosas en tiempos medibles de los procesos de deformación) del material a diferentes temperaturas. Algunos de los fines generales del DMA son los siguientes (Skoog, Holler y Nieman 2001) (Brown 1998):

- + Determinar las propiedades mecánicas: módulo de almacenamiento y de pérdida por disipación de materiales viscoelásticos sobre el espectro de tiempo (frecuencia), temperatura y deformación.
- + Detectar transiciones y magnitudes de cambio asociados a ellas en las propiedades viscoelásticas.
- + Desarrollar relaciones estructura – propiedad.

Dichas transiciones / relajaciones están asociadas con diferentes movimientos compartidos de segmentos moleculares desde locales a medios y hasta de gran extensión. Estos movimientos moleculares son referidos como relajaciones (Brown 1998).

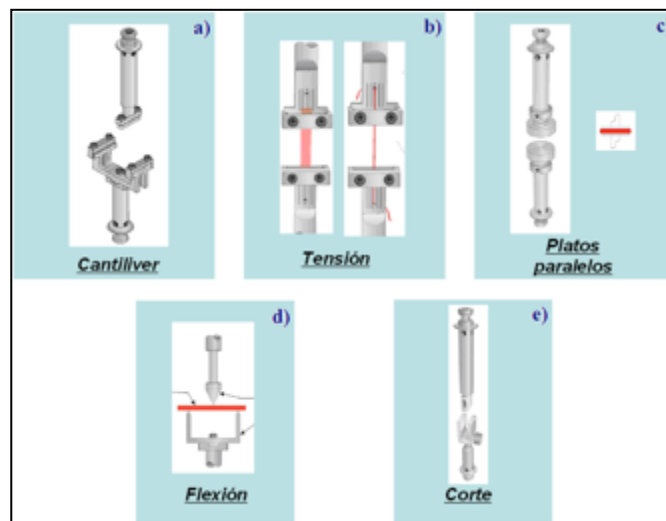


Fig. 3.03. Diferentes geometrías disponibles del equipo de análisis dinámico mecánico (Brown 1998).



~~~~~

Para este análisis se utilizó un equipo DMA de TA instruments modelo: RSA III. Las muestras se cortaron a 8 mm de ancho, 7 mm de largo y un espesor promedio de 0.08 mm. Se corrieron utilizando pinzas para tensión, (Las tenazas se muestran en el inciso *b*) de la Fig. 3.03). Las pruebas se realizaron en los nanocompositos de quitosano almidón, tanto aquel que está sin reforzar (blanco), como aquellos que se encuentran reforzados con los MWNTs, MWOH y con los CNTs con la cantidad mayor, medio y menor de injerto e interacción no covalente de queratina. Las muestras se corrieron en un rango de temperatura desde 30° C hasta 350° C. En todas las muestras se usó una frecuencia de 1.0 Hz.

### **3.5. Síntesis asistida por microondas.**

La síntesis por microondas representa una técnica alternativa para proporcionar energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como el ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos, la optimización de rendimientos, la obtención de productos en un menor número de pasos, sin contar que es una alternativa que apoya el desarrollo de nuevas líneas de investigación mediante la optimización de condiciones. Esta forma de calentamiento utiliza la propiedad de algunas moléculas de transformar la energía electromagnética en calor, para entender un poco este fenómeno consideremos el efecto de una radiación electromagnética de alrededor de 900MHz, la cual provoca la rotación de los dipolos dentro del líquido lo que causa que las moléculas polares se alineen y luego relajen en el campo oscilante de la radiación electromagnética. Cuando la energía de la rotación de esos dipolos se disipa se produce el calentamiento del líquido, por eso, al producirse el calentamiento en el interior del líquido y no transferirse desde el vaso es por lo que el líquido está a mayor temperatura que el recipiente (UAEM-UNAM. 2012).

El equipo de microondas con el que contamos en el laboratorio es un Anton Paar modelo Synthos 3000, el equipo cuenta con el kit completo de accesorios para medición de temperatura interna y tres rotores para los siguientes tipos de vessels :64MG5, 8XQ80 16HF100 y 8XF100 (UAEM-UNAM. 2012).





---

# Capítulo IV

## Ácidos versus Microondas; Oxidación-purificación de MWNTs (MWOHs).

---

### 4.1. Introducción.

Debido a lo reportado en el segundo capítulo, donde sugiere la necesidad de oxidar los nanotubos de carbono debido a las impurezas que puede haber en ellos, que a pesar que la compañía que los provee, garantiza un 99% de pureza, siempre formas alotrópicas ajenas a los nanotubos de carbono de multipared, como pequeños fulerenos, grafito y hasta grafenos, interfiriendo así en la finalidad de nuestro proyecto, que es, el sólo utilizar los nanotubos de carbono de multipared. Otro punto importante que no hay que pasar desapercibido, es el requisito indispensable su oxidación (generación de grupos hidroxilos, carbonilos, carboxilos, etc..) para una buena dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica, compartiendo así, las propiedades finitas de los MWNTs al material compuesto (Kim, et al. 2013) (Xie, Mai y Zhou 2005).

Ácidos versus Microondas, nace con la finalidad de encontrar un tratamiento de oxidación factible, comparándose con los métodos tradicionales, sin sacrificar el rendimiento que tiene la mezcla de los ácidos fuertes como excelentes oxidantes de materiales orgánicos, pero sin correr los riesgos que estos imponen a su utilización. En otras palabras, el propósito es oxidar nanotubos de carbono con un microondas convencional y comparar los resultados con un digestor de microondas, con tiempos más cortos y menor cantidad de recursos.

La oxidación con microondas es mediante la utilización de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada  $H_2O_2$ ) en dos concentraciones, 30% y 3%  $v v^{-1}$ , esta última, es la solución que se puede adquirir en cualquier expendio de medicamentos para curaciones de primeros auxilios, es económica y fácil de adquirir.





## 4.2. Experimental.

La oxidación de los nanotubos de carbono parte desde la adquisición de ellos. Los nanotubos de carbono de multipared fueron adquiridos de la empresa Sun Nanotech Company, que de acuerdo al proveedor, fueron sintetizados a partir del método de Deposición Química de Vapor (*CVD por sus siglas en inglés*), con un diámetro de entre 20 a 30 nm y 10  $\mu\text{m}$  de longitud, entre 90 y 350  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  de área superficial (Sun, Zeng y Cheng 2013). Los MWNTs que hemos referido hasta ahora, en secciones experimentales, se identificaron a estos nanotubos de carbono de multipared crudos como MW, es decir, que los nanotubos de carbono que no haya sido sometidos a alguna modificación química y utilizados tal y como se obtuvieron del proveedor, son referidos con con esta nomenclatura (MW).

***La oxidación por ácidos***, con base a varios autores, (Osswald, S., Havel, M. y Gogotsi, Y. 2007) (Hong, C.-E., et al. 2007) (Spitalsky, Z., Tasis, D., et al., 2010) (Yu, H., et al. 2008) (Zhang, J., et al. 2003) (Hung, T.-C., et al. 2008), la purificación-oxidación de los nanotubos de carbono partió en una fase líquida 3:1 de  $\text{HNO}_3$  (95% v v<sup>-1</sup>) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98% v v<sup>-1</sup>) respectivamente a 80° C con tiempos de 1.5, 3.0, 6.0 y 24 h en reflujo. Después de haber transcurrido los tiempos, se lavaron con agua desionizada hasta obtener un pH neutro y finalmente se secaron en una estufa a 80° C por 24 h. En la Fig. 4.01, se detalla la metodología usada:

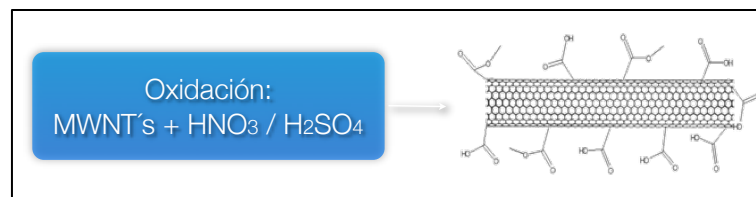


Fig. 4.01. Oxidación de nanotubos de carbono con ácidos.

***La oxidación por microondas convencional (CM)***, se realizaron cuatro soluciones diferentes de MW con respecto al peróxido de hidrógeno, donde las primeros dos soluciones se realizaron al 2.4% m v<sup>-1</sup> de MW en  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% y 30% v v<sup>-1</sup> y las otras dos soluciones al 1.2% m v<sup>-1</sup> de MW en  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% y 30% v v<sup>-1</sup>. Las cuatros soluciones se sonicaron por 10 min a 60 sonic min<sup>-1</sup> y 10 ciclos de 3 s en un MC (LG MH-1446SQP 2004 a 1000W y 2.45 GHz) y 30 s de sonicado. Finalmente se





lavaron con agua desionizada para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno y se secaron en la estufa por 24 h a 80° C.

***La oxidación por digestor de microondas (MD).*** Se utilizaron las mismas concentraciones de las cuatro soluciones utilizadas en el microondas convencional. Previamente se llevo a sonicación por 5 min cada muestra a 60 sonic min<sup>-1</sup> para homogenizar la solución, posteriormente, las cuatro soluciones se introdujeron al MD por 3 y 6 m a 80° C con una potencia máxima de 400 W, obteniéndose ocho muestras diferentes. En la Tabla 4.01 se describe la nomenclatura utilizada, de acuerdo a las condiciones usadas en las oxidaciones por ácidos y por peróxido de hidrógeno en los dos tipos de microondas.

Tabla 4.01. Relación de experimentos realizados en la oxidación de los nanotubos de carbono de multipared con ácidos fuertes, y el uso de peróxido de hidrógeno en microondas convencional (CM) y digestor de microondas (MD).

| Solución                                                                             | Proceso usado. | Tiempos de reacción. | Clave de la muestra |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------|---------------------|
| 2.9% m v <sup>-1</sup><br>MWNTs/3:1 HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Reflujo ácido. | 1.5 h                | MWO15               |
|                                                                                      |                | 3.0 h                | MWO30               |
|                                                                                      |                | 6.0 h                | MWO60               |
|                                                                                      |                | 24 h                 | MW240               |
| 2.4% m v <sup>-1</sup><br>MWNTs/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 3%                  | CM             | 10 ciclos            | MW1IO               |
|                                                                                      | MD             | 3 m                  | MW1IO03             |
|                                                                                      |                | 6 m                  | MW1IO06             |
| 2.4% m v <sup>-1</sup><br>MWNTs/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30%                 | CM             | 10 ciclos            | MW1IIO              |
|                                                                                      | MD             | 3 m                  | MW1IIO03            |
|                                                                                      |                | 6 m                  | MW1IIO06            |
| 1.2% m v <sup>-1</sup><br>MWNTs/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 3%                  | CM             | 10 ciclos            | MW2IO               |
|                                                                                      | MD             | 3 m                  | MW2IO03             |
|                                                                                      |                | 6 m                  | MW2IO06             |
| 1.2% m v <sup>-1</sup><br>MWNTs/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30%                 | CM             | 10 ciclos            | MW2IIO              |
|                                                                                      | MD             | 3 m                  | MW2IIO03            |
|                                                                                      |                | 6 m                  | MW2IIO06            |

Finalmente se caracterizó cada una de las muestras por espectroscopias de FT-IR y Raman. Algunas de ellas por XPS, TEM y RMN. En el siguiente subtema se dan a conocer los resultados obtenidos y las conclusiones que se obtuvieron a raíz de este proyecto.

### 4.3. Análisis de resultados.

En cada uno de los subtemas siguientes, se describen y sustentan los resultados obtenidos en la caracterización de los nanotubos de carbono oxidados con ácidos por reflujos y los oxidados con peróxido de hidrógeno en el microondas convencional (CM) y digestor de microondas (DM).

#### *Espectroscopia FT-IR.*

Como se explicó anteriormente, la espectroscopia de infrarrojo consiste en incidir un láser a la frecuencia del espectro medio del infrarrojo ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), observando vibraciones correspondientes a las moléculas presentes en la muestra. Dichas frecuencias dependerá de del tipo de enlace y de los átomos vecinos a los que se encuentren unidos (Skoog, Holler y Nieman 1992).

En las siguientes imágenes se muestra el comparativo de los experimentos caracterizados por FTIR de acuerdo a los diferentes procesos de oxidación utilizados en esta investigación, como a los que se refiere a los oxidados por ácidos en la Fig.4.02, por microondas convencional (CM) en la Fig. 4.03 y finalmente los que fueron oxidados en el digestor de microondas (MD) en la Fig. 4.04. Todos los resultados están identificados de acuerdo a la nomenclatura referida a cada uno de los experimentos realizados.

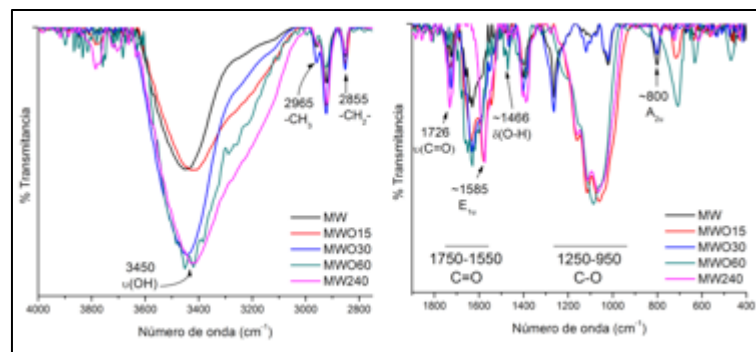


Fig. 4.02. FTIR: MW oxidados con ácidos por reflujo a diferentes tiempos de reacción.

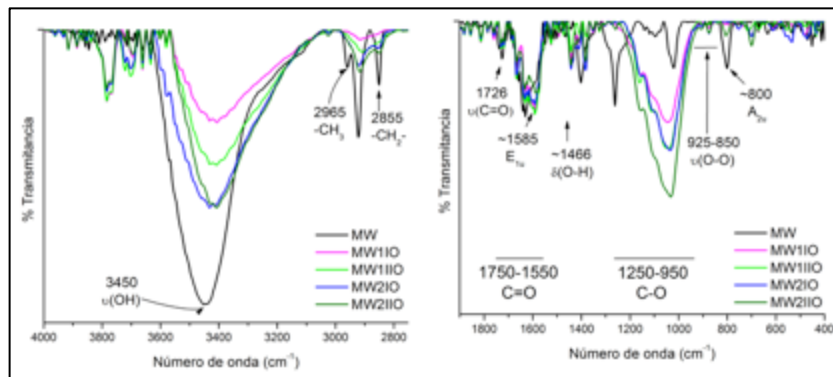


Fig. 4.03. FTIR: MW oxidados con  $H_2O_2$  en microondas convencional (CM) a diferentes condiciones.

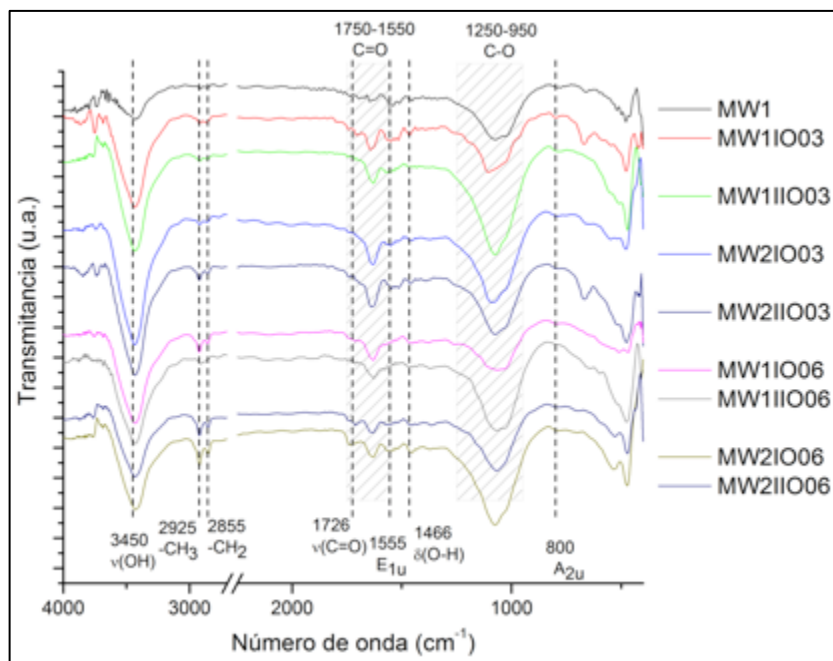


Fig. 4.04. FTIR: MW oxidados con  $H_2O_2$  en digestor de microondas (MD) a diferentes condiciones.

La identificación de los nanotubos de carbono en el infrarrojo es característico a los  $\sim 1580$   $cm^{-1}$  para  $E_{1u}$  y  $\sim 800$   $cm^{-1}$  para  $A_{2u}$ , esto confirmado a diferentes autores (Belin, T. y Epron, F. 2005) (Kuhlmann, U., et al. 1998) (Aqel, et al. 2012) (McCreery 2008) (Belin y Epron 2005).

De acuerdo a los picos encontrados en cada uno de los espectros, la banda a  $1726$   $cm^{-1}$  es debido a  $\nu(C=O)$  presentes en grupos carboxílicos (COOH), donde tanto los oxidados por ácidos y con peróxido de hidrógeno en los dos tipos de microondas, se hace presente esta vibración, siendo nula en los MW. Por otra parte,  $1466$   $cm^{-1}$  corresponde a  $\delta(O-H)$  presente en grupos carboxílicos,



además, en esta zona se encuentran también presentes  $\nu(\text{C-O})$ , siendo muy visible en todas las muestras oxidadas, confirmando a los grupos carboxílicos en los nanotubos de carbono tratados por los diferentes métodos de oxidación. De acuerdo a cierta publicación (Stobinski, L., et al. 2010), una banda intensa en el número de onda  $3443 \text{ cm}^{-1}$ , indican vibraciones de estiramiento de superficies aisladas  $-\text{OH}$  y/o  $-\text{OH}$  en grupos carboxílicos y en agua sorbida, que al observar los espectros en las muestras, observamos como esta banda disminuye su intensidad en los oxidados con peróxido de hidrógeno con CM, con efecto contrario en los oxidados con ácidos, esto debido a la acción de las microondas de deshidratar las muestras, eliminando agua (Langa y de la Cruz 2007), sin embargo, en los oxidados en el digestos de microondas no ocurre ese efecto, atribuyéndole entonces una mayor generación de hidroxilos en su superficie. Los cambios en bajos números de onda, indican la presencia de fuertes enlaces de hidrógeno entre los grupos  $-\text{OH}$  (Stobinski, L., et al. 2010). Las bandas en el rango de  $1750\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a los grupos  $\text{C=O}$  en diferentes ambientes (ácido carboxílico, cetona/quinona) y anillos aromáticos  $\text{C=C}$ , mientras que en un rango de  $1300\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$  demuestra la presencia de enlaces  $\text{C-O}$  en varios ambientes químicos (Lehman, J.H., et al. 2011). Dichas bandas se encuentran definidas en todas nuestras muestras oxidadas, sin embargo, en los nanotubos de carbono oxidados por ácidos, sus bandas se encuentran más ensanchadas que las oxidadas con peróxidos debido al rico ambiente químico de  $\text{C-O}$  y  $-\text{OH}$  que proporcionan los ácidos (Lehman, J.H., et al. 2011).

La banda  $\sim 1466 \text{ cm}^{-1}$  es debido al agua sorbida ( $\text{OH}$  en el plano de deformación) y bandas sobrepuestas en la región característica para  $\text{C-O}$ . Para los nanotubos de carbono oxidados con peróxidos, en la banda que comprende entre  $925\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$ , la vibración a esa frecuencia del enlace  $\text{O-O}$  se encuentra en los nanotubos, la cuál coincide con la del  $\text{H}_2\text{O}_2$  libre (Lin y Frei 2002) (Oxley, et al. 2008). Por último, podemos notar en los nanotubos de carbono oxidados con peróxido en el CM, un ligero incremento y una separación parcial en la región  $1250\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ , debido al incremento de superficie hidratada (deformación  $\text{O-H}$  y una combinación de vibraciones  $\text{C-O}$  en la superficie de fenoles, hidroquinonas y ácidos carboxílicos aromáticos).



---

***Espectroscopia Raman.***

Por muchos autores, la espectroscopia Raman es considerada como la huella dactilar de los nanotubos de carbono (Jantoljak, et al. 1998) (Efremov, Ariese y Gooijer 2008) (Wang, et al. 2012) (Sato-Berrú, R.Y., Basiuk, E.V. y Saniger, J.M. 2006) (Thomsen, C. y Reich, S. 2006). Es debido a eso, que se hace un profundo análisis de su caracterización en la oxidación de los nanotubos de carbono, los cuales, nos darán información muy importante para una conclusión a esta parte de la investigación. El espectro Raman de las MWNTs crudos (MW) y oxidados por ambas metodologías muestran tres bandas importantes a  $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$  (banda G),  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$  (banda D) y  $\sim 2684\text{ cm}^{-1}$  (banda G') que han sido reportados por varios grupos (Sato-Berrú, R.Y., Basiuk, E.V. y Saniger, J.M. 2006) (Athalin, H. y Lefrant, S. 2005) (Kataura, H., et al. 2000) (Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., et al. 2005) (Gupta, S. y Patel, R.J. 2007) (Jorio, A., et al. 2004) (Delhaes, P., et al. 2006q) (Heise, H.M., et al. 2009) (Zdrojek, M., et al. 2004) (Lehman, J.H., et al. 2011).

La banda G en los nanotubos de carbono implica un modo de fonón óptico entre los dos átomos de carbono diferentes en una celda unidad. Se sabe que proceden de sitios del carbono  $sp^2$  presentes en la muestra (Heise, H.M., et al. 2009). Esta banda representa esencialmente la vibración de estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de todos los pares de átomos en el anillo  $sp^2$ , es decir, la banda G se origina en el estiramiento del plano tangencial de los enlaces carbono-carbono en las hojas de grafeno (Datsyuk, et al. 2008). De acuerdo a un grupo de investigación en análisis teórico, la banda G corresponde a los modos  $E_{2g}$  y ha sido asignado al movimiento en sentidos opuestos de dos átomos de carbono vecinos en una hoja de grafito (Sato-Berrú, R.Y., Basiuk, E.V. y Saniger, J.M. 2006).

La segunda señal (banda D) se debe al desarreglo en la estructura de los MWNTs (Sato-Berrú, R.Y., Basiuk, E.V. y Saniger, J.M. 2006). Se ha asociado entonces, que la banda D se debe a la presencia de desorden, como el efecto del tamaño finito de los átomos de carbono, siendo que no siempre significa que podría originarse a causa del desorden que estén presentes en el material (Heise, H.M., et al. 2009). El desorden característico muestra una dependencia importante en la intensidad de excitación de la longitud de onda de la banda D, donde dicha banda también es

---



responsable que los modos de vibraciones de las redes gráficas en las simetrías  $A_{1g}$  (Heise, H.M., et al. 2009). Además, en una reciente revisión (Lehman, J.H., et al. 2011), la banda D es atribuida a la presencia de desorden en carbonos amorfos; efectos de doble resonancia en el carbono  $sp^2$ . La frecuencia del pico de la banda D se incrementa conforme incrementa la energía láser (Lehman, J.H., et al. 2011). La banda D se suele atribuir a la presencia de carbono amorfo o desordenado en las muestras de los nanotubos de carbono. El desarreglo estructural del carbono se debe a los planos de grafito finitos o nanométricas y otras formas de carbono, tales como anillos, junto con defectos en las paredes de nanotubos, vacantes, pares heptágono-pentágono, torceduras y heteroátomos (Dresselhaus, et al. 2010). Es importante mencionar que un estudio sistemático ha sido todavía utilizada para diferenciar las distintas contribuciones a la intensidad de la banda D (Datsyuk, et al. 2008).

Finalmente se muestra una banda ancha llamada banda  $G'$  a  $\sim 2684 \text{ cm}^{-1}$ . La banda  $G'$  se observa en el espectro Raman en todos los materiales carbonosos, los cuales son básicamente el segundo armónico de la banda D (Heise, H.M., et al. 2009) (Dresselhaus, M.S. y Eklund, P.C. 2000), apareciendo en una posición de número de onda de  $\sim 2 \omega_D$ , cuando las hibridaciones  $sp^2$  están presentes (Heise, H.M., et al. 2009). Este pico exhibe un comportamiento de dispersión sólida como una función de la energía de excitación (Heise, H.M., et al. 2009).

Tomar en cuenta estas tres bandas de los nanotubos de carbono es muy importante para encontrar la pureza que estos representan, es decir, además de la oxidación que se está haciendo a los nanotubos de carbono al tratarlos con la mezcla de ácidos ó con el peróxido de hidrógeno, también se está haciendo una purificación, al degradar materiales carbonosos en la muestra, como los mencionados anteriormente en el marco teórico de esta investigación. La pureza de los nanotubos de carbono ha sido evaluado por diferentes autores al ser publicados en artículos con considerables números de citas, como lo demuestra el equipo de Daisuke Nishide (Nishide, et al. 2009) y Veronica M. Irurzun (Irurzun, Ruiz y Resasco 2010), donde consideran a la banda G ( $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) como un indicador de pureza, debido a que representa la excelente orientación gráfica de los materiales carbonosos, representados por su hibridación  $sp^2$  de esos materiales, libres de enlaces rotos u otras hibridaciones presentes, como la  $sp^3$ , sin embargo, los grupos de investigación de



~~~~~

Hiromichi Kataura (Kataura, Miyata y Mizuno 2011) y A.C. Dillon (Dillon, Yudasaka y Dresselhaus 2004), evalúan la pureza de los nanotubos de carbono por la banda D ($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$), debido a que es sensible a las impurezas carbonosas y a los defectos estructurales de las redes gráficas sp^2 de las muestras (lo contrario a la banda G), declinando por ende, a la relación de las intensidades que existe entre estas dos banda para relacionarla con la pureza de los nanotubos de carbono (G/D y D/G respectivamente entre los autores), pero con un pequeño inconveniente. El equipo de investigación de A.C. Dillon comprueba una disminución en el ancho de la banda D al ser purificados, con una disminución en el ancho completo a media máxima (FWHM, por sus siglas en inglés) de 42 cm^{-1} a 17 cm^{-1} , comentando adicionalmente que el FWHM común del grafito, es de aproximadamente de 86 cm^{-1} a 57 cm^{-1} .

Por otro lado, una publicación muy interesante, fue realizada por Roberta A. DiLeo (DiLeo, R.A., Landi, B.J. y Raffaele, R.P. 2007), donde por espectroscopia Raman encuentra la forma de determinar la pureza de nanotubos de carbono de multipared con respecto a cambios en la relación de la intensidad de picos D/G, G'/G y G'/D , encontrando al pico G' como dactilar en la pureza de los nanotubos de carbono, disminuyendo su intensidad al ir aumentando las impurezas en nanotubos de carbono de multipared completamente puros en la muestra, como se puede apreciar en la Fig. 4.05. Cabe mencionar que los nanotubos que ellos utilizaron, sintetizados también por CVD. Al graficar sus resultados, al hacer su curva de calibración con un ajuste lineal de $R^2 \sim 0.99$, observan como decrece la relación D/G al haber un 100% de MWNTs y simultáneamente, hay un incremento en los valores G'/G y G'/D (Fig. 4.05). Debido a que la banda G' es el resultado de un proceso de dos fonones, que es aceptable que su intensidad disminuya a medida que la muestra se convierte en menos ordenado (es decir, presencia de más impurezas) y no permitir que para el efecto de acoplamiento que es necesario para el proceso de dos fonones, por un proceso de dispersión de segundo orden, que resulta en la creación de un fonón inelástico (DiLeo, R.A., Landi, B.J. y Raffaele, R.P. 2007).

Motivados con esta publicación y observado el comportamiento de la pureza de los nanotubos de carbono que es directamente proporcional con la relación G'/G y G'/D y el comportamiento inverso con la relación D/G, aunado a la importancia del FWHM de las bandas y no

~~~~~

sólo de su intensidad, se promedian las relaciones de las áreas de los picos (se considera su intensidad y FWHM)  $G'/G$ ,  $G'/D$  y  $D/G$ , para comprobar su pureza.

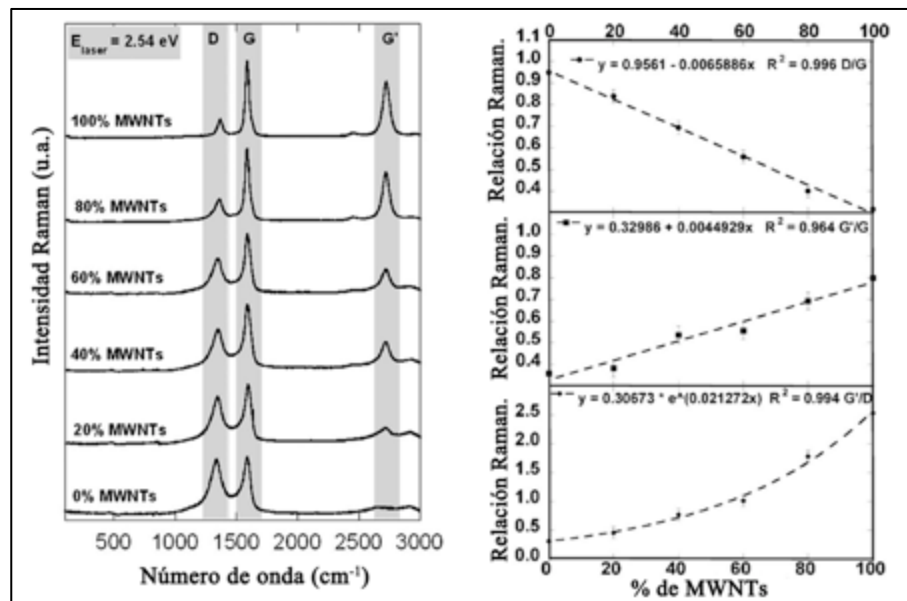


Fig. 4.05. Espectros de Raman de muestras de MWNTs mezclados con nano carbonosos en diferentes fracciones de peso. La energía del láser incidente fue 2,54 eV. Las tendencias de la bandas D, G, y  $G'$  se puede ver en las regiones de relieve de la figura de la izquierda y observar la tendencia al relacionar los picos conforme aumenta el porcentaje de los MWNTs (DiLeo, R.A., Landi, B.J. y Raffaele, R.P. 2007).

La Fig. 4.06, sobre el eje de las abscisas, se describen las muestras de los nanotubos oxidados en todos los procesos descritos anteriormente, que va desde los oxidados con ácidos por reflujo, has los oxidados con peróxido de hidrógeno en los dos tipos de microondas, dando a conocer en cada una de las gráficas, las relaciones  $D/G$ ,  $G'/G$  y  $G'/D$ , observando que los nanotubos crudos, de acuerdo a lo descrito anteriormente, guarda una menor cantidad de defectos en su estructura. Con respecto a los demás nanotubos de carbono oxidados, podemos apreciar como sus valores se comportan como lo descrito en el artículo de Roberta A. DiLeo (DiLeo, R.A., Landi, B.J. y Raffaele, R.P. 2007), ya que parece notar que la pureza de los nanotubos de carbono se ve afectado en su oxidación, generando materiales carbonosos ajenos a los nanotubos de carbono de multipared, pero que aún están presentes debido a la alta intensidad que hay en todas las muestras  $D/G$ .



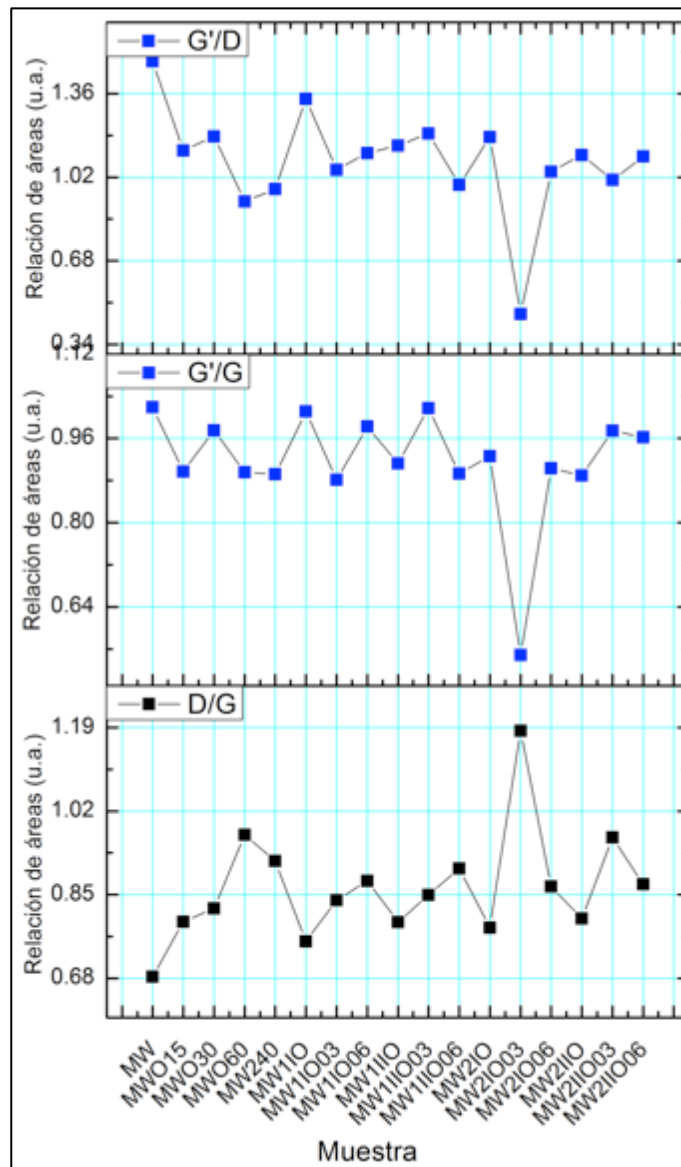


Fig. 4.06. Raman: Relación de las bandas G'/G, G'/D y D/G de los nanotubos de carbono oxidados por ácidos y peróxido de hidrógeno en reflujo y por microondas respectivamente.

Al comparar los valores de D/G de los nanotubos oxidados, observamos que las muestras obtenidas a partir de la mezcla de ácidos por reflujo, tiende un comportamiento lineal desde la muestra MWO15 hasta MWO60, pero que este disminuye en MW240, que debido a que es un tiempo extremo de 24 h de oxidación. Con respecto a los nanotubos oxidados en los dos tipos de microondas, podemos observar un comportamiento lineal en las condiciones de 2.4%  $\text{m v}^{-1}$  de MWNTs/ $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% y 30%, pero que al disminuir a 1.2%  $\text{m v}^{-1}$  de MWNTs/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , el comportamiento es aleatorio. En cuanto a las relaciones G'/G y G'/D, el comportamiento en las



muestras oxidadas por todos los métodos, presenta el mismo comportamiento aleatorio. Si obtenemos un valor promedio entre las tres relaciones de áreas (D/G, G<sup>2</sup>/G y G<sup>2</sup>/D) como las mostrada en la Fig. 4.07 y las ordenamos en forma ascendente, encontramos a los MW como los más puros y al resto de los oxidados no tanto. Aunque ya esta comprobado que la relación de defectos en sus paredes no es proporcional a la oxidación de ellos (Vix-Guterl, et al. 2004), podemos decir que si puede llevar una relación al generar en sus paredes externas materiales carbonosas con otros tipos de hibridaciones aún por descubrir, pero que definitivamente, no corresponde a los MWNTs.

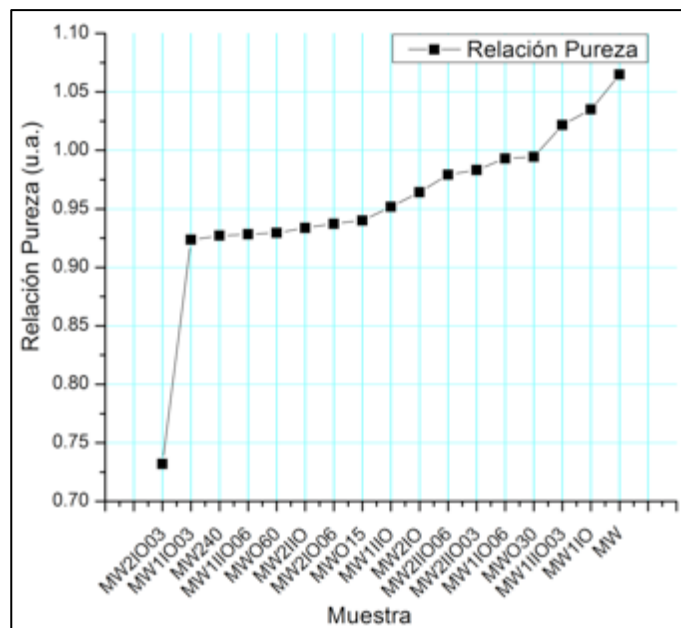


Fig. 4.07. Raman: Pureza de los nanotubos de carbono oxidados por ácidos y peróxido de hidrógeno en reflujos y por microondas respectivamente al promediar la relación de las bandas G<sup>2</sup>/G, G<sup>2</sup>/D y D/G.

Independientemente de la pureza de los nanotubos de carbono, cuando sólo relacionamos las áreas de G y D (buena orientación gráfica  $sp^2$  y defectos en la estructura  $sp^3$  respectivamente), podemos encontrar una pequeña brecha entre esos dos valores, que va disminuyendo hasta tener un valor más grande en D/G que G/D, generando una gran cantidad de defectos en su estructura, donde sólo los nanotubos de carbono oxidados en el digestos de microondas con las condiciones MW2IO03 obtiene ese lugar, dejando una gran cantidad de defectos en su superficie. Ver Fig. 4.08.

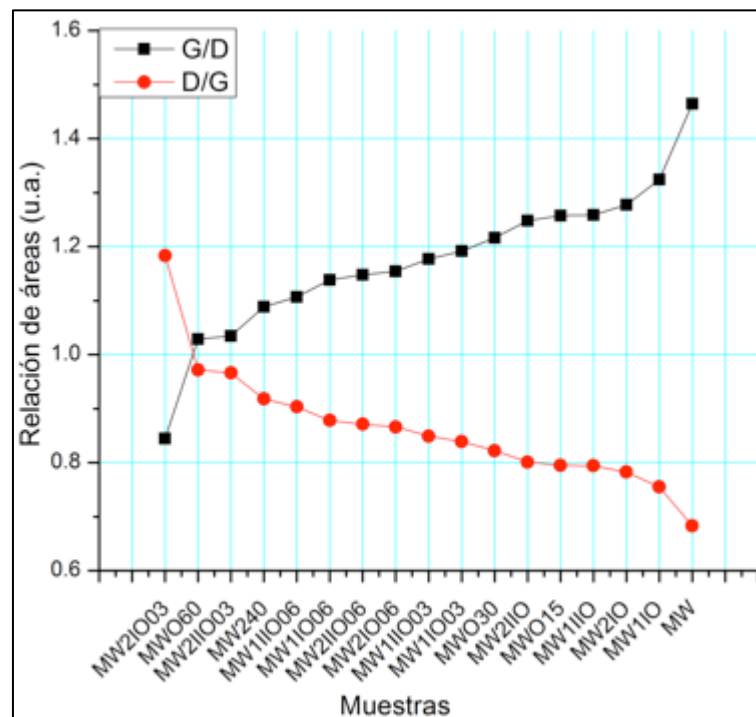


Fig. 4.08. Raman: Relación de las bandas G/D y D/G de los nanotubos de carbono oxidados por ácidos y peróxido de hidrógeno en reflujo y por microondas respectivamente.

Como mencionamos anteriormente, no es posible establecer una relación proporcional en cuanto a la oxidación de los nanotubos de carbono con respecto a su buena orientación gráfica  $sp^2$  y defectos en su estructura  $sp^3$ , por lo que la siguiente caracterización es la cuantificación de los grupos funcionales (OH, COOH, etc.) presentes en los nanotubos oxidados, que aunque ya están representados cualitativamente por espectroscopia infrarroja, es necesario su cuantificación por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

### ***Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).***

XPS es una técnica poderosa para el análisis de superficie, que proporciona información de enlace químico en ella. El XPS se llevó a cabo en los MWNTs crudos y los oxidados con la mezcla de ácidos fuertes por reflujo y los oxidados con peróxido de hidrógeno en microondas, para obtener la información de los grupos funcionales en la superficie de los nanotubos (Peng y Liu 2006). Como se mencionó anteriormente, El XPS permite obtener datos sobre la composición química y la



naturaleza de los grupos funcionales introducidos en la superficie de los MWNTs durante el proceso de oxidación (Mazov, et al. 2012).

Los picos de O1s y C1s fueron deconvolucionados en un número de componentes de picos gaussianos con el fin de examinar los diferentes tratamientos de oxidación. Cabe mencionar que en la literatura, existen ya una infinidad de publicaciones donde mencionan a que niveles de energía se manifiestan los picos de O1s y C1s, que en promedio, esta investigación se baso para el C1s entre 294-281 eV y para el O1s entre 537-528 eV, sin embargo, al deconvolucionar, los niveles de energía varían entre cada uno de ellos, coincidiendo en algunos ciertos valores. Es por eso, que a continuación se presenta una breve investigación acerca de lo ya publicado y considerando, que nos referimos a publicaciones mayormente citadas en el mundo de la investigación (Scopus 2013).

De acuerdo a diferentes grupos de investigación (Mazov, et al. 2012), (Belin y Epron 2005), (Datsyuk, et al. 2008), (Hojati-Talemi, Cervini y Simon 2010), (Peng y Liu 2006), (Okpalugo, et al. 2005), (Yin, et al. 2008), (Stobinski, et al. 2012) y (Gong, et al. 2013), podemos resumir el contenido de sus publicaciones en la Tabla 4.02:

Tabla 4.02. XPS: Estado del arte de los diferentes niveles de energía de las moléculas al deconvolucionar la banda de carbono C1s.

| Mazov                                   | Datsyuk                                                     | Hojati                                 | Peng             | Okpalugo                         | Yin                 | Stobinski                              | Gong                                   |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                                         |                                                             | $sp^2$ :<br>284.4                      |                  | $sp^2$ C=C:<br>284.38–<br>284.53 |                     | C $sp^2$ :<br>284.2                    | $sp^2$ :<br>284.5                      |
| C1s:<br>284.1–<br>284.4                 | C-C ( $sp^2$ ):<br>284.1<br><br>( $sp^3$ ):<br>285.5, 285.6 | $sp^3$ :<br>285.0                      |                  | $sp^3$ C-C:<br>285.11–<br>285.5  |                     | C $sp^3$ :<br>285.5                    | $sp^3$ :<br>285.6                      |
| -COOH:<br>288.73,<br>288.80 y<br>288.81 | C-O:<br>286.7,<br>287.0.                                    | C*COO:<br>285.7                        | C-C 1s:<br>284.6 | C-O:<br>286.21–<br>287.53        | C-C:<br>284.6       | C O in<br>hydroxyl:<br>286.1           | -OH:<br>286.6                          |
| -C-OH:<br>286.47,<br>286.54             | -O-C=O:<br>288.3, 288.7                                     | C*-O:<br>286.6                         | -C-OH:<br>285.2  | >C=O:<br>286.45–<br>287.92       | C-O:<br>286.2       | C=O in<br>Carbonilo:<br>287.5          | =O:<br>287.6                           |
| >C=O:<br>287.24                         | Carbonatos:<br>290.0, 290.1                                 | C=O/C-O-<br>C:<br>287.9                | -C=O:<br>286.8   | -COO:<br>288.39–<br>289.54       | O-<br>C=O:<br>288.6 | C=O(O) en<br>carboxilo:<br>288.3       | COOH:<br>288.6                         |
|                                         | Transiciones<br>$\pi-\pi^*$ :<br>291.5, 291.6               | O-C*=O:<br>289.1                       | -COOH<br>289.2   | O-COO:<br>289–291.6              |                     | Carbonato:<br>289.6                    | Carbonato:<br>289.6                    |
|                                         |                                                             | Transiciones<br>$\pi-\pi^*$ :<br>290.9 |                  |                                  |                     | Transiciones<br>$\pi-\pi^*$ :<br>291.0 | Transiciones<br>$\pi-\pi^*$ :<br>291.0 |



Tabla 4.03. XPS: Estado del arte de los diferentes niveles de energía de las moléculas al deconvolucionar la banda de oxígeno O1s.

| Mazov                                          | Datsyuk<br>C-O-C, C-O-<br>OH,<br>C-OH:                      | Hojati             | Okpalugo              | Stobinski<br>C=O en<br>carbonilo, y<br>carboxilo<br>anhidro: |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------|
| -COOH:<br>531.29, 531.19,<br>531.31            | 533.2, 533.5                                                |                    |                       | 531.0                                                        |
| >C=O:<br>533.47, 533.40,<br>533.50             | -OH, C=O, O-<br>C=O:<br>531.9, 532.2                        | O=C:<br>532.1      | O=C:<br>531.65–531.94 | C-O en<br>hidroxilo y<br>carboxilo<br>anhidro:<br>533.0      |
| -C-OH:<br>532.37, 531.94,<br>532.40            | Fe2O3, Fe3O4:<br>529.5                                      | O-C:<br>533.4      | O-C:<br>533.30–533.80 | C-OOH en<br>carboxilo:<br>534.2                              |
| H <sub>2</sub> O:<br>536.11, 536.16,<br>535.90 | O-Físicamente<br>absorbido ó<br>carbonatos:<br>530.7, 530.6 | C-O*-C=O:<br>534.3 |                       | H <sub>2</sub> O:<br>535.2                                   |
|                                                | H <sub>2</sub> O:<br>535.5                                  |                    |                       |                                                              |

De acuerdo a la Tabla 4.02, al deconvolucionar el pico del carbono C1s, cuantificaremos las hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$  del carbono, así como los carbonos enlazados a los hidroxilos, carbonilos, carboxilos, carbonatos y la transición electrónica  $\pi - \pi^*$  de las capas externas de los nanotubos de carbono de multipared. Por otro lado, la Tabla 4.03, al analizar la banda del oxígeno O1s, cuantificaremos los oxígenos que conforman las moléculas del hidroxilo, carbonilo, hidroxilo y agua. De tal manera que en la Tabla 4.04 se resume los niveles de energía (eV) a los cuales se analizaron los nanotubos oxidados, en base a lo ya descrito anteriormente.

Tabla 4.04. XPS: Niveles de energía (eV) propuestos para la cuantificación de las diferentes moléculas encontradas en los picos de carbono C1s y oxígeno O1s en los nanotubos de carbono oxidados.

| Carbono C1s                         | Oxígeno O1s        |
|-------------------------------------|--------------------|
| $sp^2$ :<br>284.5                   |                    |
| $sp^3$ :<br>285.6                   | -COOH:<br>531.2    |
| -OH:<br>286.6                       | O=C:<br>532.1      |
| C=O en carbonilo:<br>287.6          | O-C:<br>533.4      |
| -COOH:<br>288.6                     | C-O*-C=O:<br>534.3 |
| Carbonatos:<br>290.0                | Agua:<br>535.5     |
| Transiciones $\pi-\pi^*$ :<br>290.9 |                    |



En la Fig. 4.09 podemos observar las diferentes deconvoluciones de los picos C1s y O1s del nanotubo MW, así como la Fig. 4.10 y Fig. 4.11 de oxidados con ácidos por reflujo y peróxido en microondas convencional, podemos observar la proporción de cada uno de los enlaces, de acuerdo al pico del elemento que estamos analizando, en este caso, del carbono y del oxígeno.

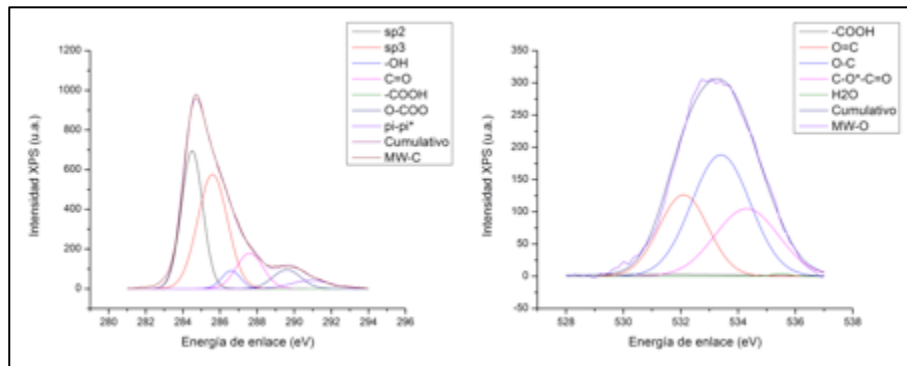


Fig. 4.09. XPS: Deconvolución de los picos C1s y O1s de MW.

Cabe recordar que los porcentajes a cada una de las energías de enlace de las moléculas correspondientes, es en proporción al total del pico, teniendo así su comparativo en cada una de las muestras.

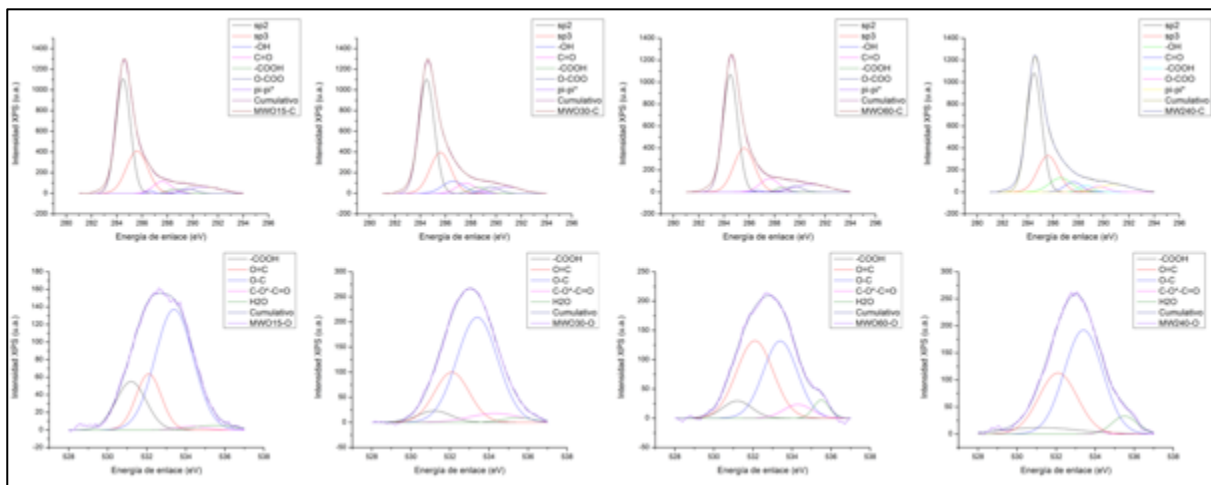


Fig. 4.10. XPS: Deconvolución de los picos C1s y O1s de los nanotubos de carbono oxidados con la mezcla de ácidos por reflujo.

En dichas figuras, podremos observar las diferencias entre dada uno de los picos deconvolucionados, correspondientes a cada uno de los grupos funcionales encontrados.

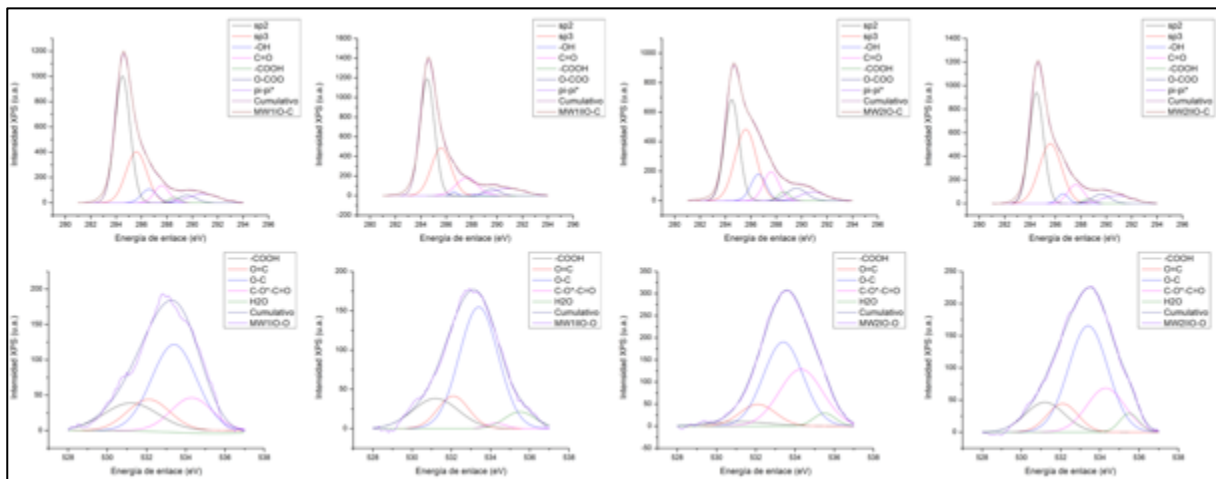


Fig. 4.11. XPS: Deconvolución de los picos C1s y O1s de los nanotubos de carbono oxidados con peróxido de hidrógeno en microondas convencional.

Al analizar el área de la deconvolución de los picos C1s y O1s de los nanotubos de carbono y hacer las graficas comparativas correspondientes a la muestra y grupo funcional que estamos tratando, obtenemos las imágenes de la Fig. 4.12 y 4.13:

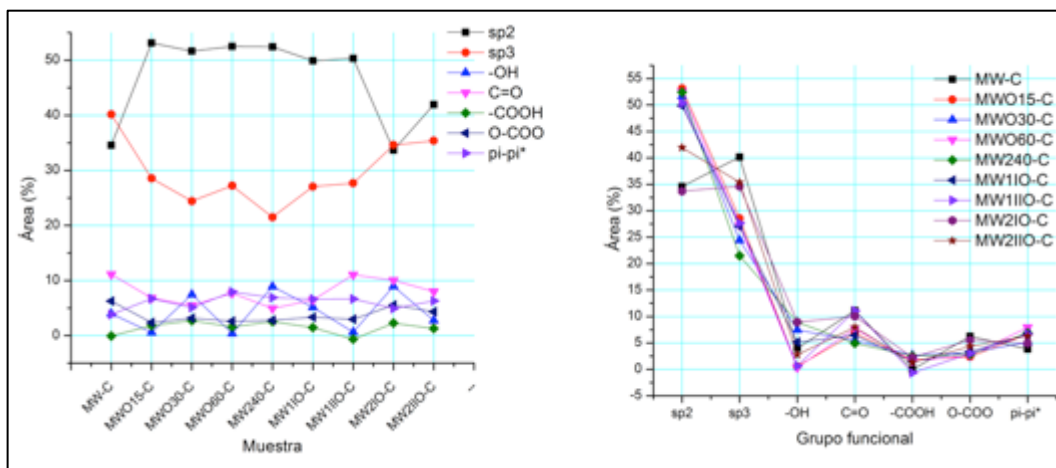


Fig. 4.12. XPS: Valores de las áreas de la deconvolución del pico C1s del nanotubo MW y de los oxidados por ácidos y peróxido en MC.

En la Fig. 4.12 encontramos que al tener los nombres de las muestras en el eje de las abscisas y el porcentaje de las áreas en el eje de las ordenadas, los grupos  $-OH$  (286.6 eV),  $C=O$  en carbonilo (287.6 eV),  $-COOH$  (288.6 eV), carbonatos (290.0 eV) y transiciones  $\pi-\pi^*$  (290.9 eV) se observa un ligero promedio en todas las muestras de carbono unido a cada uno de los grupos funcionales mencionados, sin embargo, cuando los grupos funcionales se grafican en el eje de las abscisas, como



se muestra en la parte derecha de la misma imagen, podemos observar que las muestras coinciden en un alto porcentaje de C=O en carbonilo (287.6 eV) y -OH (286.6 eV), siendo los nanotubos de carbono oxidados con ácidos lo que tienen un mayor porcentaje de carbonos unidos a los grupos -OH (286.6 eV), C=O (287.6 eV), -COOH (288.6 eV), y carbonatos (O-COO). Cabe mencionar que entre un 5% y 7% del pico C1s de todos los nanotubos de carbono, presentan transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  (290.9 eV).

Del mismo pico C1s, es interesante señalar que las hibridaciones  $sp^2$  (284.5 eV) y  $sp^3$  (285.6 eV) conforman el mayor porcentaje del pico del carbono en todas las muestras, habiendo una mayor hibridación  $sp^3$  en los nanotubos crudos (MW) que en los nanotubos oxidados por ambos métodos, a excepción del MW2IO-C, debido a que la hibridación  $sp^3$  es ligeramente mayor al  $sp^2$ , por lo tanto, esto deduce a la posibilidad de una exfoliación de las paredes externas de todas las muestras, sin sufrir algún incremento significativo a los grupos OH (286.6 eV), C=O (287.6 eV), -COOH (288.6 eV), y conexiones de éster entre dos átomos de carbono en nanotubos de carbono (C-O\*-C=O).

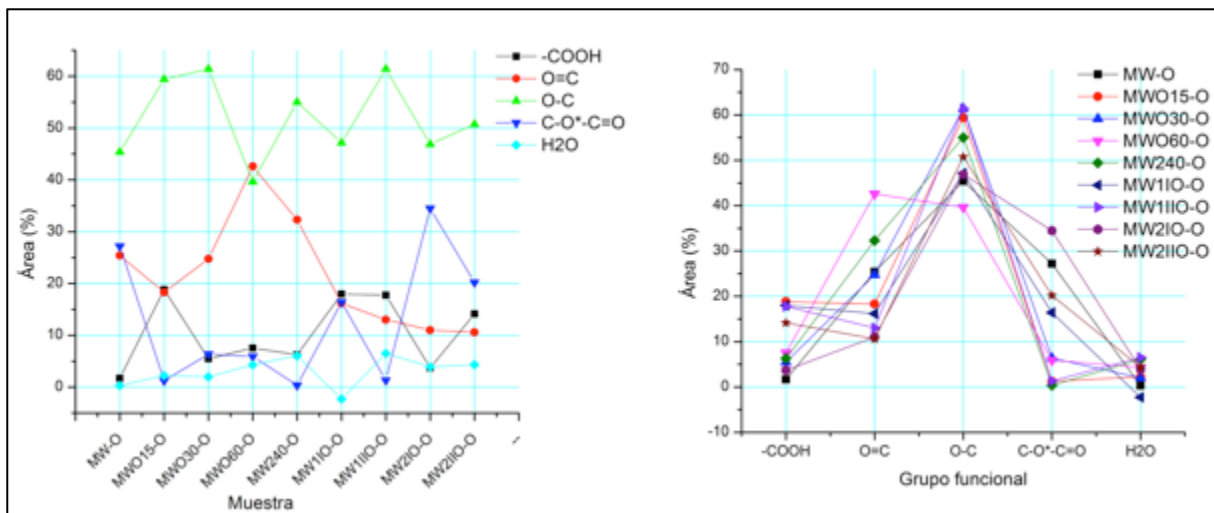


Fig. 4.13. XPS: Valores de las áreas de la deconvolución del pico O1s del nanotubo MW y de los oxidados por ácidos y peróxido en MC.

En la Fig. 4.13, se grafica la banda O1s, donde se muestra la proporción de los grupos funcionales -COOH (531.2 eV), O=C (532.1 eV), O-C (533.4 eV), C-O\*-C=O (534.3 eV) y agua (535.5 eV) presentes en el oxígeno. En ambas gráficas, tanto las muestras como los grupos funcionales en el eje de las abscisas, podemos observar que los O=C (532.1 eV) conforman el mayor





~~~~~

porcentaje del pico, a excepción de los MWO60-O, donde los O=C (532.1 eV) lo rebasa con una mínima diferencia. Hablando del grupo O=C (532.1 eV), podemos observar como los MWO15-O tienen un valor menor a los de los MW, pero que aumenta conforme se va incrementando el tiempo de oxidación por la mezcla de los ácidos, pero que al final, vuelve a disminuir al incrementar el tiempo hasta las 24 h (MW240-O), por otro lado, los oxidados con peróxido en el CM, su valor tiende a la baja. En el caso de los -COOH (531.2 eV), representa casi un 20% en los MWO15-O pero vuelve a la baja al incrementarse el ya mencionado O=C (532.1 eV) en los nanotubos oxidados por ácidos, sin embargo, al oxidarlos con peróxido por CM, proyecta un comportamiento descendente a excepción de la muestra MW2IIO-O donde vuelve a ascender.

En general, al considerar las últimas dos figuras, podemos decir que las muestras con mayor hibridación sp^3 son los crudos MW, que aunque se encuentran parcialmente oxidados, hay un ligero incremento en los grupos OH (286.6 eV), -COOH (288.6 eV) y transiciones $\pi-\pi^*$ (290.9 eV), pero un descenso en los C=O (287.6 eV) y O-COO (290 eV) de la banda C1s, lo que en la banda O1s, se confirma el incremento de los -COOH (531.2 eV) y los carbonilo O-C (533.4 eV) con respecto al nanotubo crudo MW, pero que las muestras MWO60-O y MW240-O en los radicales O=C (532.1 eV) y MW2IO-O con el grupo C-O*-C=O (534.3 eV) se encuentran ligeramente arriba de los crudos MW.

Microscopía electrónica de Transmisión.

La Fig. 4.14 muestra los nanotubos de carbono crudos MW y sus diferencias con los nanotubos oxidados a las condiciones MWO30. Se puede observar como los MW presentan muchos defectos en sus paredes, donde en cada ángulo se encuentran no hexágonos de carbono, sino heptágonos y pentágonos (Yao, N., et al. 1998), cambiando así su orientación gráfica del nanotubo (Sinnott S.B. y Andrews R. 2001), mientras que los nanotubos que fueron oxidados por la mezcla de ácidos fuertes MWO30 y MW240 (Fig. 4.15), donde debido a la acción de los ácidos, la orientación de los nanotubos de carbono fueron modificados, generando defectos en las paredes externas, así como la apertura de sus puntas debido a la acción agresiva de los ácidos fuertes, como ha sido

~~~~~



reportado por varios autores (Sinnott S.B. y Andrews R. 2001) (Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C. y Castaño, V.M. 2010).

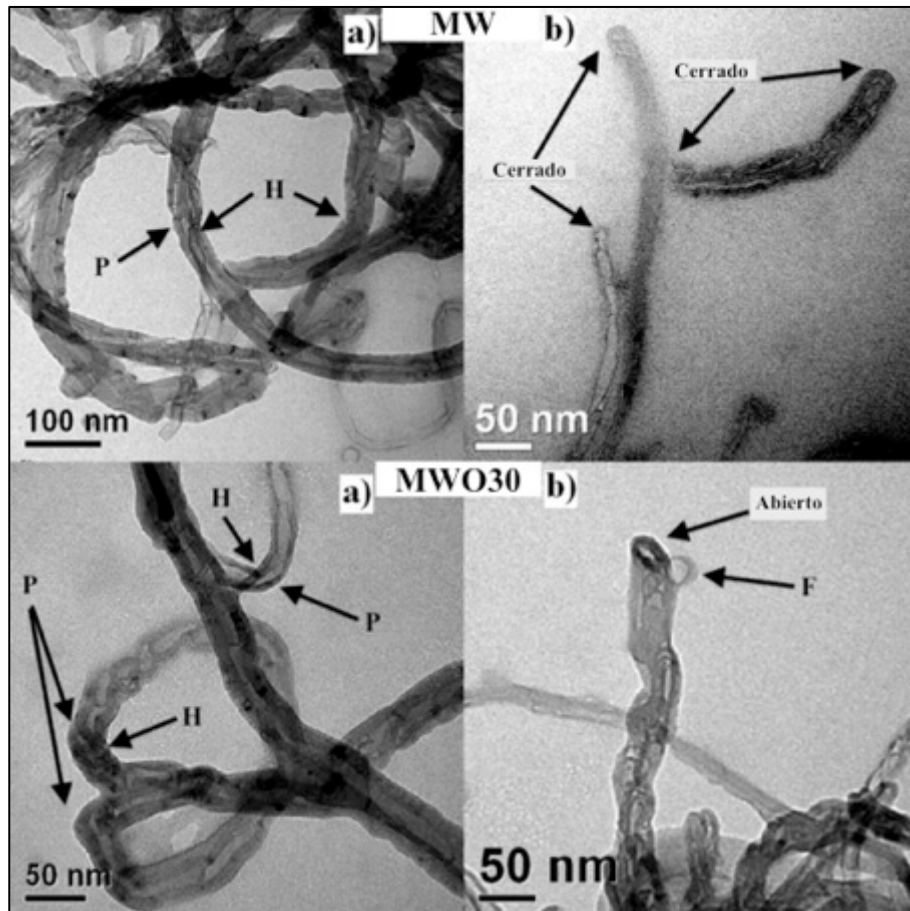


Fig. 4.14. TEM: Imagen de Microscopía electrónica de Transmisión de los nanotubos de multipared MW y MWO30.

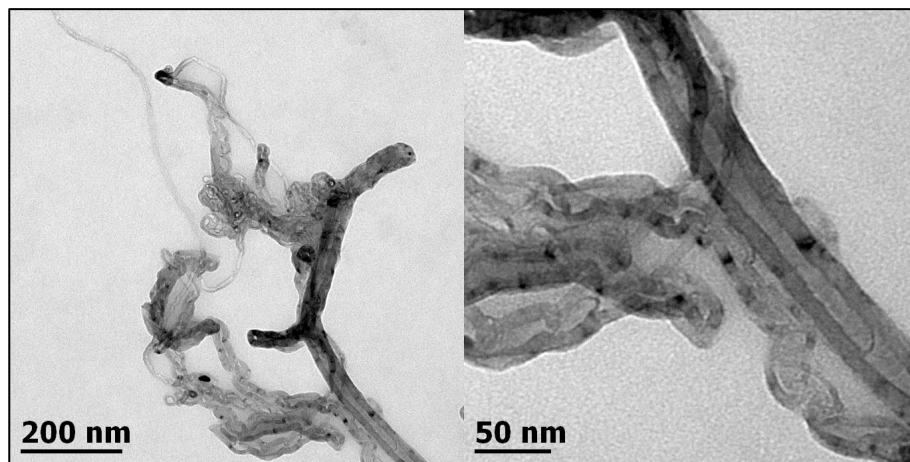


Fig. 4.15. TEM: Nanotubos de carbono oxidados con ácidos a 24 h de reflujos (MW240).

Las imágenes de TEM de las Fig. 4.16, Fig. 4.17, Fig. 4.18 y Fig. 4.19, representan a los nanotubos de carbono oxidados con el peróxido de hidrógeno al 3 y 30 % v v<sup>-1</sup> por la metodología planteada. Podemos observar que en comparación con los nanotubos de carbono tratados con ácidos, presentan una exfoliación en sus paredes externas, disminuyendo así su diámetro y el grosor de sus muros, como es el caso de la muestra MW1IIO, donde se presentan paredes de hasta 7 nm de grosor, mientras que la muestra MW2IO, se observa una orientación gráfica muy bien definida, con ausencia de otras formas alotrópicas del carbono.

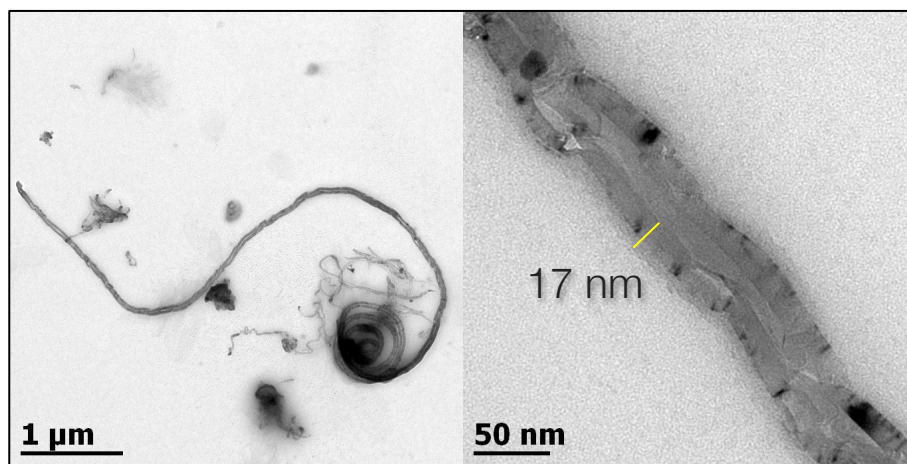


Fig. 4.16. TEM: Nanotubos de carbono de multipared oxidados con una solución 2.41% m v<sup>-1</sup> de MWNTs en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% en microondas convencional (MW1IO).

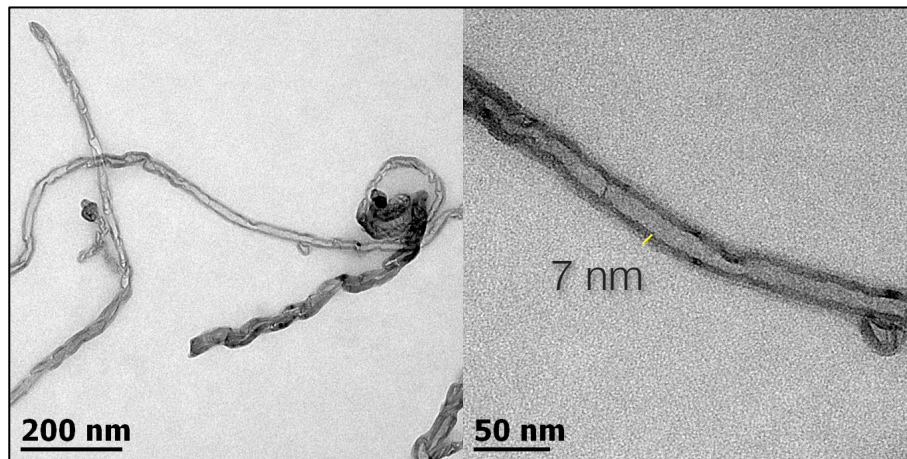


Fig. 4.17. TEM: Nanotubos de carbono de multipared oxidados con una solución 2.41% m v<sup>-1</sup> de MWNTs en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (MW1IIO).

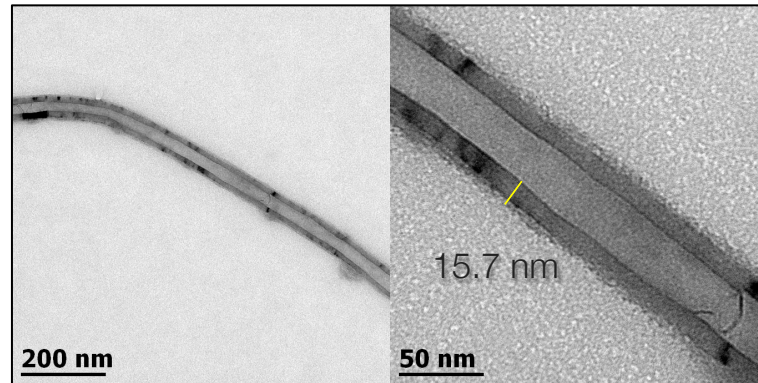


Fig. 4.18. TEM: Nanotubos de carbono de multipared oxidados con una solución  $1.205\% \text{ m v}^{-1}$  de MWNTs en  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (MW2IO).

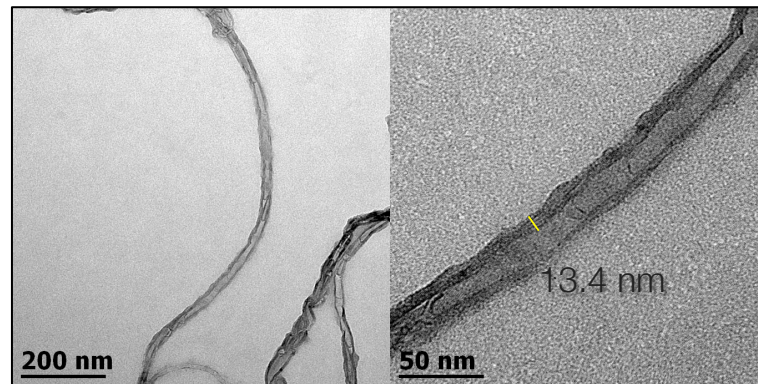


Fig. 4.19. TEM: Nanotubos de carbono de multipared oxidados con una solución  $1.205\% \text{ m v}^{-1}$  de MWNTs en  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (MW2HO)

En cuanto a las micrografías de alta resolución (HRTEM) de los nanotubos de carbono crudos MW, se muestran las paredes de los MW (Fig. 4.20) y otras formas alotrópicas del carbono, como impurezas. Una rápida transformada de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) de la imagen (dentro de la Fig. 4.20) revela diferentes planos de difracción y una exploración de la línea de la densidad óptica de la misma micrografía (recuadro de la Fig. 4.20), revelando un grado medio de cristalinidad debido a las impurezas en la superficie del nanotubo, probablemente debido a nanotubos de multipared grafitizados (Monthieux, et al. 2001).

La micrografía HRTEM de los MWO30 presentes en la Fig. 4.21, claramente muestra los defectos presentes en las paredes externas de los nanotubos de carbono. Al analizar dos áreas en las paredes de los MWO30 con FFT, ambas muestran difusividad y la línea de exploración muestra una

bastante pobre cristalinidad, revelados por los picos anchos y baja intensidad de la parte central del FFT.

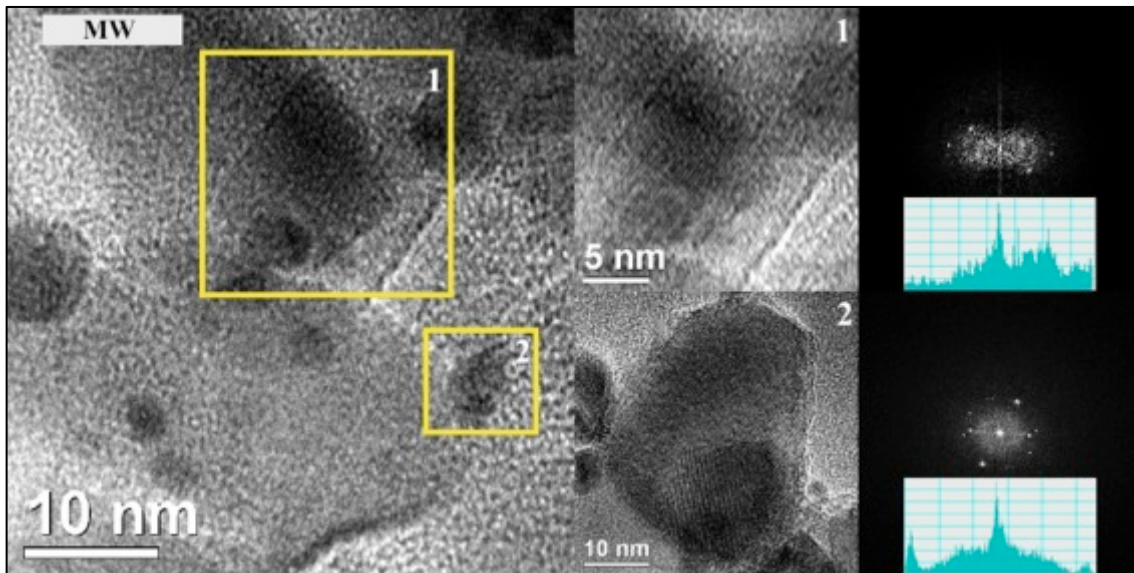


Fig. 4.20. HRTEM: Nanotubos de multipared crudos (MW) con transformada de Fourier (FFT) dentro de la zona "1" como parte de los nanotubos de multipared y "2" que pertenece al grafito. En ambas áreas, el FFT muestra la presencia más estrechos, y la línea de barrido confirma la presencia de carbono ordenado.

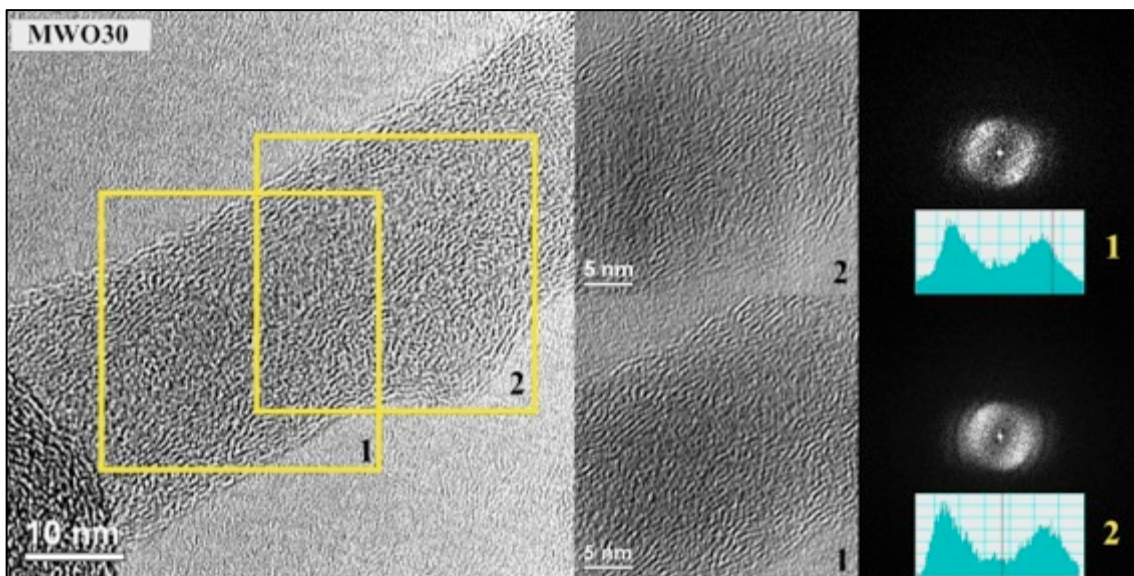


Fig. 4.21. HRTEM: Nanotubos de multipared oxidados (MWO30) con transformada de Fourier (FFT) de dos zonas del nanotubos de carbono.



**Conductividad eléctrica.**

La conductividad eléctrica con la ayuda de un milihometro de cuatro puntas Agilent 4338B de 1kHz. La muestra se preparó compactándola con una prensa a una presión de 8 Ton  $\text{cm}^{-2}$ . Los resultados son tabulados y graficados en la Fig. 4.22.

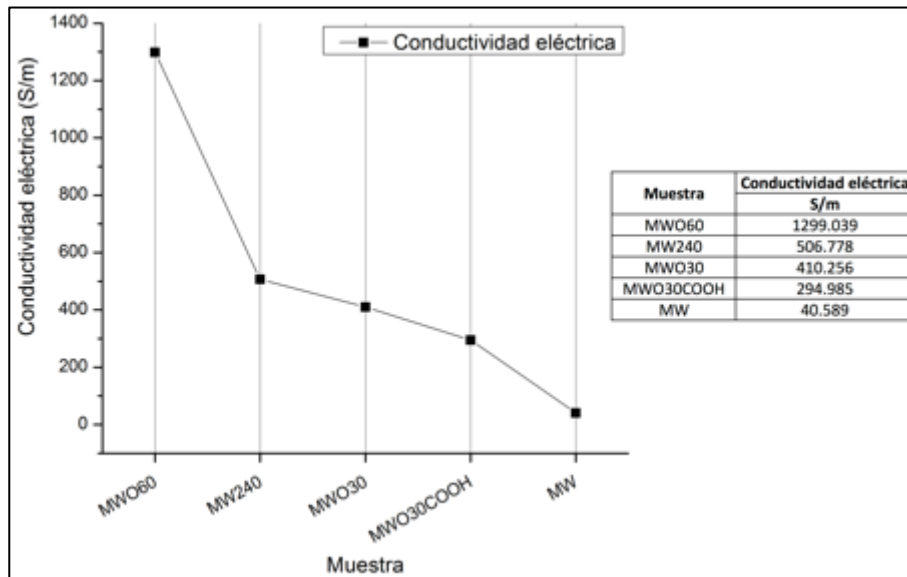


Fig. 4.22. Conductividad: Valores de conductividad eléctrica ( $\text{S m}^{-1}$ ) de los nanotubos de carbono oxidados, comparando con MWO

Algo interesante que podemos ver aquí, es el aumento de la conductividad eléctrica conforme se va oxidando los nanotubos de carbono, hasta llegar a los  $1299.039 \text{ S m}^{-1}$  en la muestra MWO60, esto debido a que las paredes de los nanotubos de carbono conservan una excelente orientación gráfitica, al eliminarse los residuos de los metales catalizadores por los que fueron sintetizados por CVD, ayudando así la conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono.



# Capítulo V

## Síntesis del cátodo.

---

### 5.1. Introducción.

En este capítulo, se hablará sobre la síntesis y caracterización del cátodo de la batería de litio, al interactuar el litio en los nanotubos de carbono, mencionando también, las diferentes rutas que se llevaron a cabo en el camino, desde los diferentes intentos de injertar la molécula de la azida en los nanotubos de carbono hasta la intercalación del litio e injerto en los nanotubos de carbono.

#### *Experimentos previos al injertar azida en los MWNTs.*

Como se mencionó en la introducción de esta investigación, se hicieron varios intentos para funcionalizar a los nanotubos de carbono con azida ( $N_3$ ) y por ende, el click químico. Todo nace debido a una revisión previa de la Universidad Tecnológica de Nanyang (Sahoo, N.G., et al. 2010), donde su contenido se basa en los diferentes caminos que se utilizan para la funcionalización química, dejando atrás, no sólo una funcionalización covalente o no covalente a como lo planteaba en la revisión de Peng Liu de Lanzhou University (P. Liu 2005), sino además, una funcionalización por defectos en sus paredes y haciendo un clic químico. Dicha revisión se fundamenta principalmente en lo publicado por Anando Devadoss y Christopher E. D. Chidsey de la universidad de Stanford (Devadoss y Chidsey 2007) y de Richard L. McCreery (McCreery, R.L. 2008).

De acuerdo a la publicación de Richard L. McCreery (McCreery, R.L. 2008), se ha modificado al carbono para su utilización como electrodo en el desarrollo de nuevas innovaciones al carbono desde los últimos 15 años, donde sobresalen los nanotubos de carbono, resaltando la modificación en su superficie por clic químico. Modificar a los nanotubos de carbono por este método es prácticamente reciente y muy versátil. Este método tiene como principio el enlace por cicloadición del grupo azida por clic químico en la superficie del carbono usando como catalizador Cu(I). En esta publicación se recomienda para un electrodo de grafito, que las azidas deben de ser



enlazadas covalentemente a la superficie mediante la adición de yodo azida,  $\text{IN}_3$ , como se muestra en la Fig. 5.01.

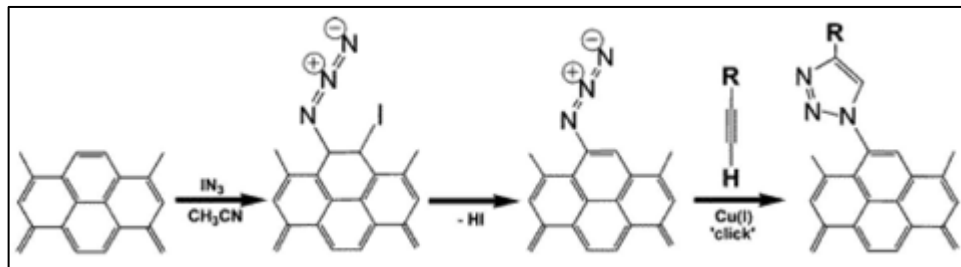


Fig. 5.01. Secuencia de reacción propuesta para el tratamiento de las superficies de carbono con azida de yodo, seguido de un terminal alquino (McCreery, R.L. 2008) (Devadoss y Chidsey 2007).

De lo descrito anteriormente, se comprobó que la eficiencia de este proceso no es el adecuado, sin embargo, en una acción desesperada por buscar la funcionalización de la azida en las paredes externas de los nanotubos de carbono de multipared, se buscó igualar la metodología de acuerdo a otras dos publicaciones que usan modelos orgánicos muy similares a la estructura de los nanotubos de carbono, donde partiendo del artículo del grupo de trabajo de Pandurang V. Chouthaiwale (Chouthaiwale, Suryavanshi y Sudalai 2008), surgen diferentes ideas a partir de ella, donde al revisar diferentes autores, (Scriven y Turnbull 1988) (Viuf y Bols 2001) (Marinescu, Pedersen y Bols 2005) (Lamar y Nicholas 2010) (Alagiri y Prabhu 2011) (Harschneck, et al. 2012) sobre la generación de un enlace entre los diferentes cíclicos orgánicos (Hexagonal típica de los nanotubos de carbono) y las azidas, se encontró una metodología de particular interés, el de Dayanand A. Kamble, et.al., del laboratorio nacional de química de la India (Kamble, et al. 2012), que obtiene rendimientos del 96% de injerto de azida con la propiofenona, pero que, desafortunadamente no se obtuvieron los resultados deseados.

### ***Injerto de azida y clic químico en MWNTs.***

De acuerdo a investigaciones realizadas por el equipo de trabajo del CCIQS (González-Arratia 2010) y otras fuentes (Katritzky, et al. 2006) (Flanagan y Wilson 1984), a partir de la epiclohidrina, se obtuvo por reflujo el 1,3-Diazido-2-isopropanol ( $2\text{N}3\text{OH}$ ), molécula que mediante un proceso de esterificación, acoplamos en los  $-\text{COOH}$  de los nanotubos de carbono con N, N-





diciclohexilcarbodiimida (DCC). La síntesis se basa en las publicaciones previas de los grupos de investigación de Mehmet S. EroOlu (Eroğlu, Hazer, et al. 1996), Sylvie Brochu (Brochu y Ampleman 1996) y Mehmet S. Eroglu (Eroğlu, Baysal y Güven 1997), el cual, consiste en reaccionar Epiclorhidrina con azida de sodio en una mezcla 2:1 de Acetonitrilo con agua ( $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ ), para que finalmente, por extracción de la fase orgánica, se obtenga el producto 1,3-Diazido-2-isopropanol (Ver Fig. 5.02).

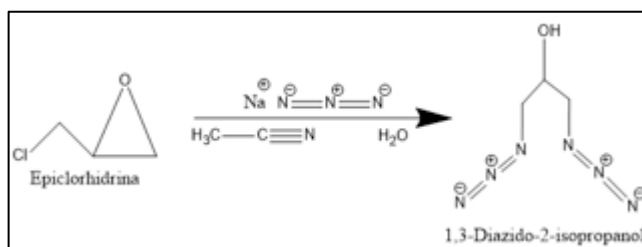


Fig. 5.02. Mecanismo de reacción para la obtención del 1,3-Diazido-2-isopropanol a partir de la Epiclorhidrina (González-Arratia 2010).

En cuanto al proceso de esterificación, ha sido comprobado por diversos autores en el campo de la química orgánica (Kim, Lee y Kim 1985) (Pan, et al. 2003), aunque en un inicio se reportara dicho proceso con hexametilfosforamida (HMPA) en 1973 (Shaw, Kunerth y Sherry 1973), no fue hasta cinco años después cuando se usara DCC catalizado con 4-dimetilaminopiridina (DMAP) se llevara a cabo (Neises y Steglich 1978). La reacción se llevó a cabo en medio anhidro, usando Tetrahidrofurano anhidro (THF) como solvente y N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) como iniciador, simulando a lo ya publicado (Niu, Luo y Li 2007) y estudiando diversos autores que manejan diferentes solventes como dimetilformamida (DMF) (Zhou, Gao y Xu 2009) (Wu, et al. 2012) (Radoi, et al. 2008) (Shih, Chen y Jeng 2008).

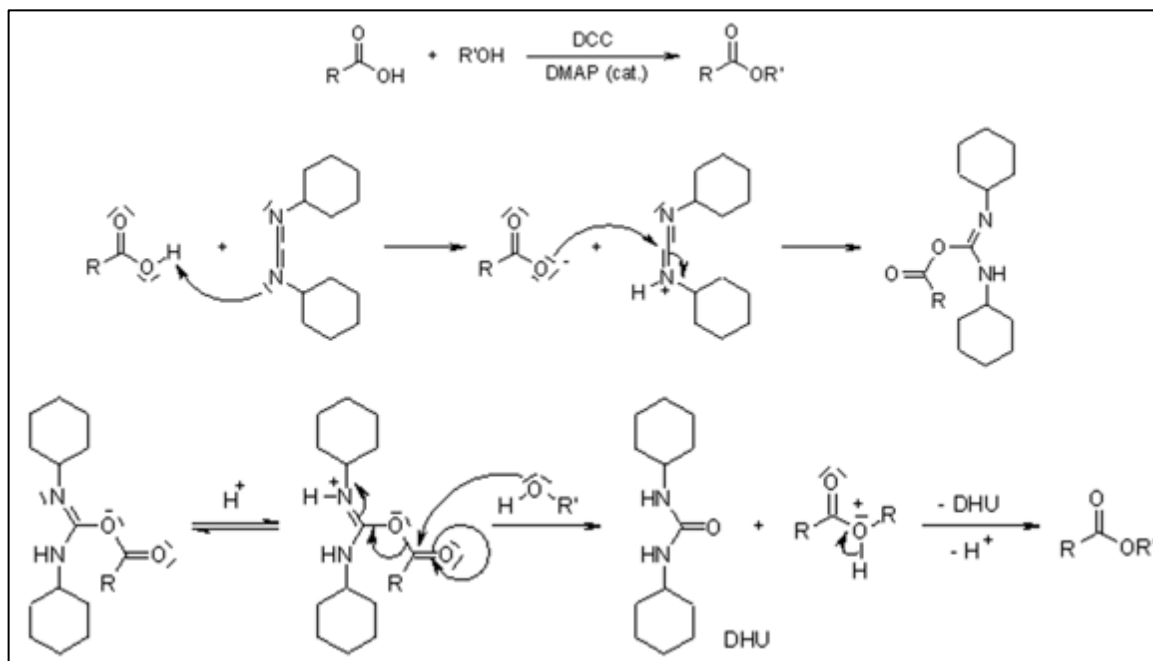


Fig. 5.03. Mecanismo de reacción del *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) con el carboxilo (-COOH) para generar el éster (R-(C=O)-O-R) con el hidroxilo (R'-OH), desechándose el DCC como diciclohexilurea (DHU) (Neises y Steglich 1978).

Este proceso consiste, como se muestra en la Fig. 5.03, que el DCC desaparece el hidrógeno del hidroxilo del -COOH, uniéndose al DCC, donde posteriormente el -C=O del mismo carboxilo en el medio ácido, se rompe el enlace  $\pi$ , quedando susceptible a la unión del grupo hidroxilo del alcohol, desprendiéndose el DCC como diciclohexilurea (DHU) y en paralelo la desprotonación para generar el éster entre el carboxilo e hidroxilo del alcohol (Neises y Steglich 1978).

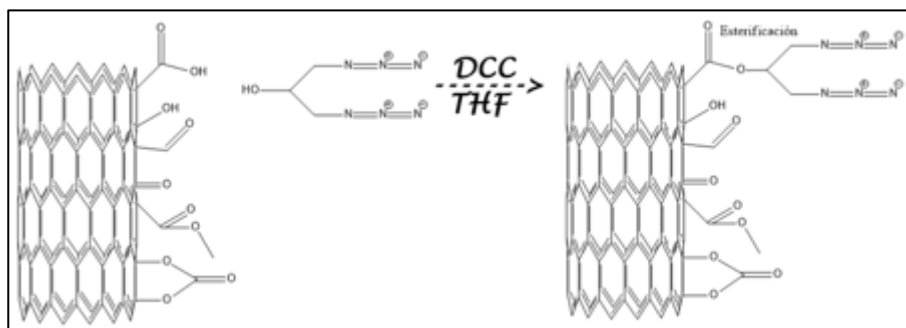


Fig. 5.04. Mecanismo de reacción del 1,3-Diazido-2-isopropanol con los MWO30, donde se muestra la generación del éster entre el hidroxilo de la molécula orgánica con carboxilo de los nanotubos de carbono oxidados.



Dicho proceso de esterificación se ha realizado con éxito en las paredes de los nanotubos de carbono (Fig. 5.04), como es el caso de la funcionalización de MWNTs oxidados con polietilenglicol (Niu, Luo y Li 2007), SWNTs oxidados con dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADH) (Radoi, et al. 2008), MWNTs funcionalizados con poliglicerol hiperramificado con Rodamina 6B (Compuesto químico que se usa como colorante violeta en la medicina de muy bajo costo) (Zhou, Gao y Xu 2009) y SWNTs alineados con sustratos de silicio (MacDonald, et al. 2012).

Ya teniendo la di-azida en las paredes gráficas de los nanotubos de carbono, el uso del catalizador Cu(I) para los grupos azidas en el clic químico ha quedado ampliamente investigado por diferentes grupos de investigación, de acuerdo a lo publicado por Laura Durán Pachón y colaboradores (Pachón, L.D., Van Maarseveen, J.H. y Rothenberg, G. 2005), donde nano grupos (*nanoclusters*) de cobre son buenos catalizadores para el clic químico en la cicloadición de azidas con terminales alquinos para dar 1,4-disustituidos 1,2,3-triazoles.

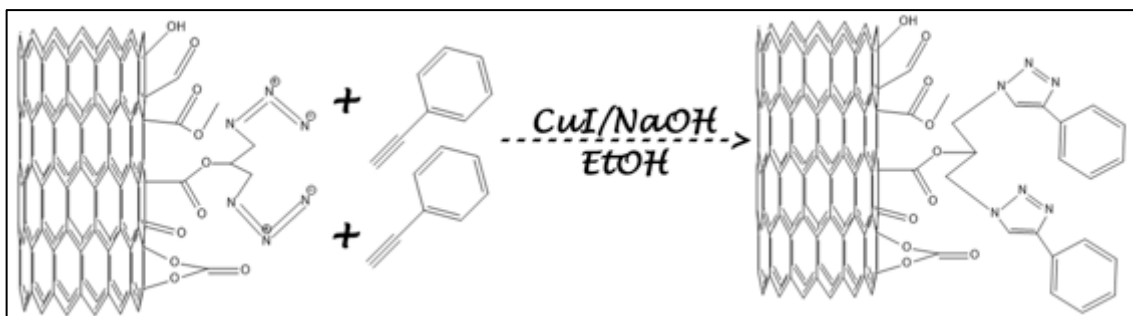


Fig. 5.05. Clic químico entre el fenilacetileno con las azidas presentes de los nanotubos de carbono.

En esta investigación, se documenta el clic químico entre los grupos azidos con los alquilos de fenilacetileno y la propargilamina. El mecanismo de reacción es como se describe en el párrafo anterior, donde su descripción gráfica se muestra en la Fig. 5.05 y Fig. 5.06.

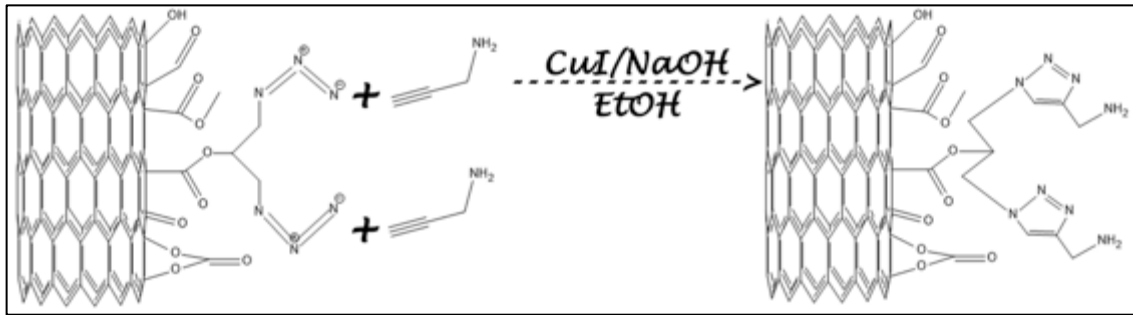


Fig. 5.06. Clic químico entre la propargilamina con las azidas presentes de los nanotubos de carbono.

### ***Funcionalización de MWNTs con litio.***

A pesar que al final de muchos experimento se logrará el injerto de la azida en los nanotubos de carbono para un posterior clic químico, una metodología alterna se experimento para la interactuar el litio a los nanotubos de carbono. Para llevar a cabo una buena intercalación del Li en los nanotubos de carbono, de acuerdo al grupo de Martin Winter (Winter, et al. 1998), la intercalación  $Li_xC_n$  se lleva a cabo a muy altas presiones, logrando hasta albergar un átomo de Li por cada seis de carbono en paredes gráficas muy cristalinas o almacenar litio en los defectos de los planos basales (superficie) de los nanotubos de carbono. Como se propone en la Fig. 5.07, donde sustentado con otros autores como Nitin A. Kaskhedikar y Joachim Maier (Kaskhedikar y Maier 2009), la intercalación del litio se puede dar en cuatro métodos diferentes; en la Fig. 5.07.a sugiere que el litio ocupe sitios vecinos en los carbono intercalados, mientras que la Fig. 5.07.b que el litio puede alojarse en cavidades nanoscopicos, es decir, en los defectos de la estructura de la pared gráfica, además, la Fig. 5.07.c propone que pequeñas partículas de átomos de carbono puedan almacenar grandes cantidades de litio en los bordes gráficos y superficies, por último, en la Fig. 5.07.d sugiere que el litio sea adsorbido en ambas caras de las hojas de carbono.

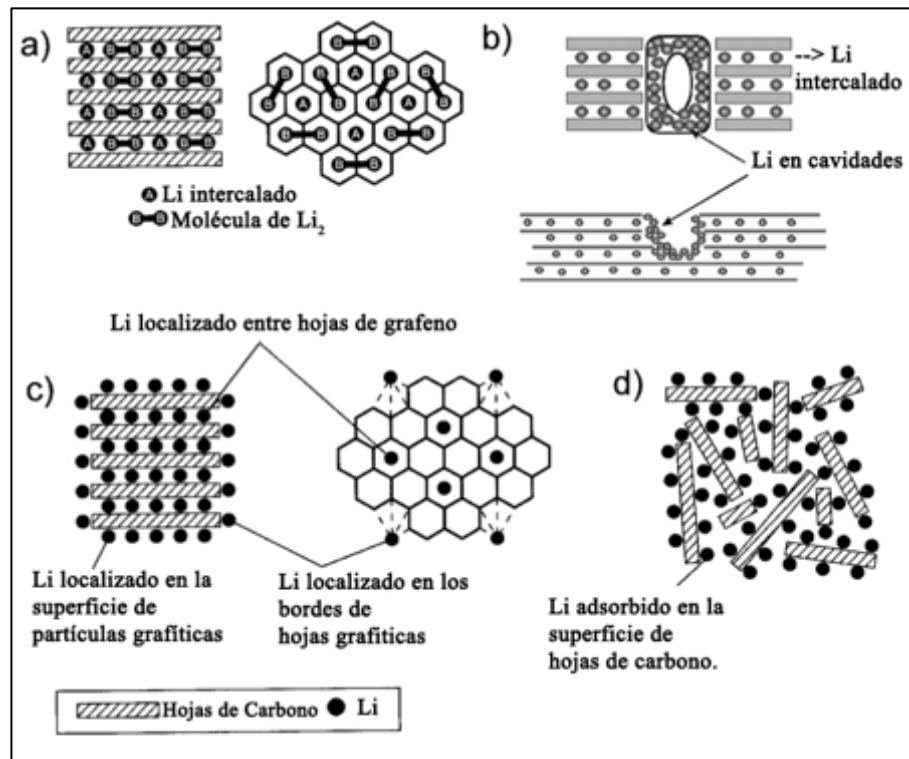


Fig. 5.07. Esquema propuesto para el almacenamiento reversible de Li para materiales carbonosos de alta carga específica (Winter, et al. 1998) (Kaskhedikar y Maier 2009).

Pese a que, muchos de los casos para la intercalación de Li en los nanotubos de carbono viene mediante un camino electroquímico (Wang, Liu, et al. 2006) (Yang, et al. 2005) (Lin, et al. 2004) (Yang y Wu 2001) (Maurin, Bousquet, et al., Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes 1999) (Maurin, Bousquet, et al., Electrochemical lithium intercalation into multiwall carbon nanotubes: A micro-Raman study 2000) (Maurin, Bousquet, et al., Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes 1999) (Gao, et al. 1999), donde las condiciones de reacción no se vuelven factibles, si es que en un futuro se quiera extrapolar dicha reacción.

Por tal motivo, se buscó información acerca de una funcionalización de injerto de litio en la superficie de los nanotubos de carbono, donde los resultados fueron pocos. Ejemplo de ello ha sido publicado por diferentes autores (Gong, et al. 2014) (García-Gallastegui, et al. 2008) (Syrgiannis, et al. 2008) (Gebhardt, et al. 2010), donde prácticamente las reacciones llevadas a cabo por estos grupos de investigación, consiste en la generación de enlaces covalentes por adición nucleofílica de



polímeros y de ahí interactuar con el Li, sin embargo, muchos de ellos conllevan pasos intermediarios que desfavorecen a ser candidatos a una mayor producción.

Una alternativa que se propone en esta investigación, es basándonos en el documento publicado por Jennifer R. Jaunsen (Jaunsen 1989), en donde menciona que el LiOH es usado como el principal absorbente químico de CO<sub>2</sub> para ser usado como lavador de aeronaves, defendiendo la las reacciones presentes en la Fig 5.08, donde se presenta al LiOH reaccionando directamente con el CO<sub>2</sub> y posteriormente, la reacción del LiOH\*H<sub>2</sub>O con el CO<sub>2</sub>:

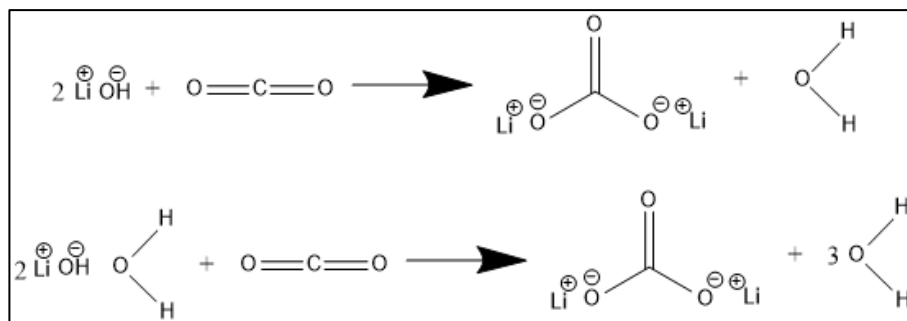


Fig. 5.08. Mecanismo de reacción entre el LiOH con el CO<sub>2</sub>, en la reacción superior es de forma directa y la de abajo se muestra el hidróxido de litio monohidratado, como es comúnmente sintetizado.

En dicho documento, se aporta que el LiOH debe estar hidratado para obtener una mejor reacción al obtener el bicarbonato de Li, recomendación que ya había sido comprobado 10 años atrás por T.C. Wang y J.L. Bricker (Wang y Bricker 1979). Diferentes autores también han sustentado esto como John C. Edwards (Edwards 1987) y Daniel A. Boryta (Boryta y Maas 1971).

Cabe mencionar que el nanotubo de carbono no tiene bióxido de carbono en su superficie, la adición de LiOH a los nanotubos de carbono es a través de la atracción electrostática que hay entre los carbonilos (C=O) con el litio electropositivo del hidróxido de litio, generando enlaces iónicos entre el oxígeno y el litio, tal y como se mostró en la figura anterior.



Podemos observar que dos moléculas de LiOH rompen uno de los enlaces  $\pi$  del  $\text{CO}_2$ , formando así el carbonato de litio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , donde de acuerdo a su estructura, el litio al romper el doble enlace de uno de los oxígenos del bióxido de carbono, se genera dos moléculas de monóxido de litio, saturando así al átomo del carbono, formando el carbonato de litio. Por tal motivo, al haber carboxilos en la superficie del nanotubo de carbono oxidado (De acuerdo a los análisis de XPS), donde se rompe el enlace  $\pi$  del carboxilo ( $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ ) para generar ahí un monóxido de litio, por lo que se propone un mecanismo de reacción como se presenta en la Fig. 5.09.

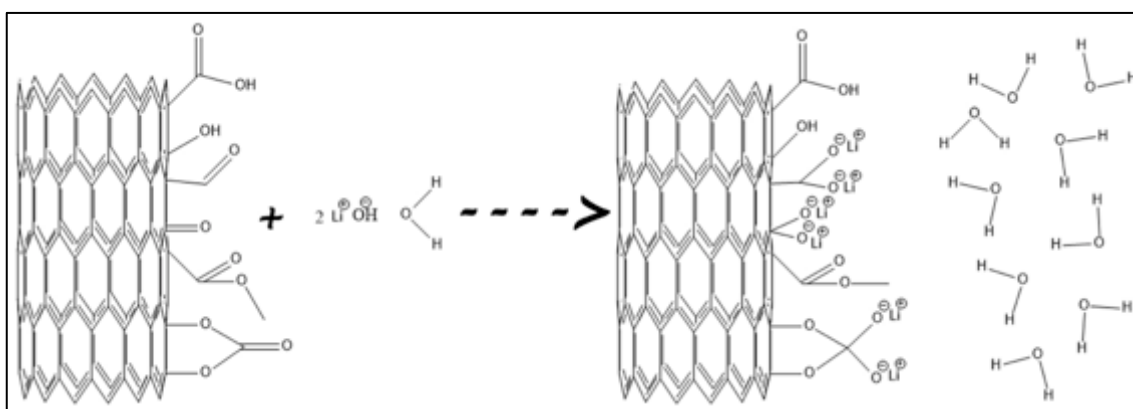


Fig. 5.09. Propuesta de mecanismo de reacción entre el LiOH con la superficie de los nanotubos de carbono oxidados.

La teoría propuesta para este mecanismo de reacción, se probará en los resultados obtenidos en dicha investigación, en base a la metodología planteada, la cuál es una manera sencilla y óptima para injertar e intercalar el Li en los MWNTs.

### **Experimentos adicionales.**

Adicionalmente se llevó a cabo al adsorción del Li en las paredes de los nanotubos de carbono por digestor de microondas (MWLiMO), con la misma metodología que se uso en la oxidación de los nanotubos de carbono con peróxido de hidrógeno, sólo que ahora con el fundamento de R. Jaunsen (Jaunsen 1989).

Un experimento similar a la esterificación entre el grupo carboxilo de los nanotubos de carbono con el hidroxilo del 1,3-diazido-2-isopropanol se hizo con el hidroxilo del LiOH,

promoviendo una mayor interacción entre los grupos carboxilos de los nanotubos de carbono, tratando de obtener una mayor cantidad de Li en la superficie de los nanotubos de carbono (MLiD).

La propuesta de reacción se plantea en la Fig. 5.10.

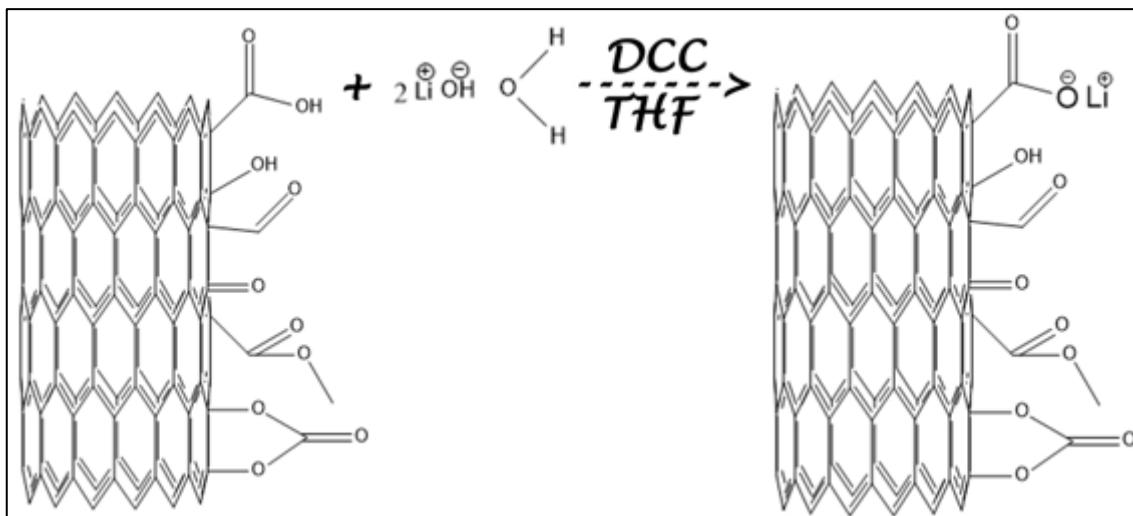


Fig. 5.10. Esterificación del LiOH en la superficie oxidada de los nanotubos de carbono, orientando la adsorción del litio en los grupos carboxilos de los nanotubos de carbono.

En base a la metodología de esterificación de los nanotubos de carbono con el 1,3-diazido-2-isopropanol (2N3OH), con el fin de generar más grupos -COOH en grupos -OH presentes de los nanotubos de carbono, se injerto ácido malónico en los grupos -OH de los MWO30 (MWO30COOH) y así obtener una mayor cantidad de -COOH. Con ello, se hicieron dos experimentos adicionales, los cuales consistieron en injertar mayor cantidad de 2N3OH (MWO30DCOOH) e LiOH (MLiDCOOH), presentando resultados espectroscópicos y termo gravimétricos de ellos. En la Fig. 5.11 se detalla la idea planteada.



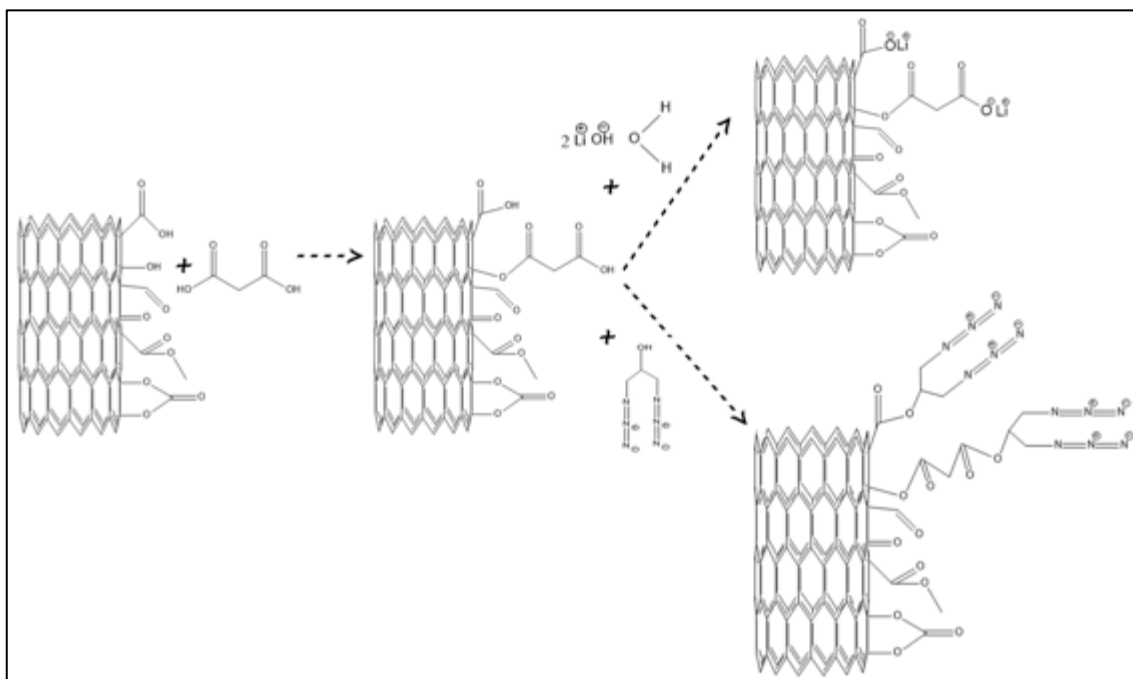


Fig. 5.11. Doble esterificación de injerto en las paredes oxidadas de los nanotubos de carbono, donde al injertar ácido malónico, se produce doble esterificación de LiOH y 1,3-diazido-2-isopropanol.

## 5.2. Experimental.

### *Metodologías: Experimentos previos al injertar azida en los MWNTs.*

Los nanotubos de carbono de multipared usados en todas estas pruebas, son básicamente los nanotubos crudos (MW) y los que fueron oxidados por reflujo con la mezcla de ácidos fuertes por 3 h (MWO30) y 24 h (MW240), de ahí, de acuerdo al tratamiento que se dio y en base al artículo en que se fundamenta, se describe lo siguiente:

*De Devadoss, et. al. (Devadoss y Chidsey 2007):*

**MWO30IN2H:** Con 50 mg de MWO30, 20 mg de  $\text{NaN}_3$ , 0.1 ml de  $\text{ICl}$  0.1 M y 20 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; Primero se dispersa la  $\text{NaN}_3$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  a  $-10^\circ\text{C}$  por 10 m, posteriormente se agrega el  $\text{ICl}$  a la misma temperatura para obtener el  $\text{IN}_3$  (Solución de color amarillo claro), posteriormente se agregan los MWO30 y se sónica ( $60 \text{ sonic min}^{-1}$ ) por 2 min a  $25^\circ\text{C}$ , posteriormente se deja reaccionar por agitación mecánica a temperatura ambiente



para finalmente ser lavados con 300 ml de agua destilada y secar a vacío por 3 h para ser embazados y almacenados.

**MWO30IN68H**: De lo descrito anteriormente, el tiempo de reacción entre la  $IN_3$  con los MWO30 por agitación mecánica a temperatura ambiente fue de 68 h.

**MWIN10S3H**: De lo descrito inicialmente, la cantidad de  $NaN_3$  fue de 40 mg y 0.3 ml  $ICl$  0.1 M, además del tiempo de reacción entre la  $IN_3$  al agregar los MWO30, donde se sónica 10 min y se deja en agitación mecánica a temperatura ambiente por 3 h.

**MWO30IN3/4H**: De lo descrito en MWIN10S3H, el tiempo de reacción entre la  $IN_3$  con los MWO30 fue sólo cuando se sónica por 45 min sin tener tiempo de reacción mecánica.

**MWO30IN2S**: Con el mismo procedimiento para obtener la  $IN_3$ , cambiando las cantidades de  $NaN_3$  (81.2 mg),  $ICl$  0.1 M (0.6 ml) y  $CH_3CN$  (40 ml), donde sólo se sónica por 2 h al reaccionar con los MWO30.

*De Kamble, et. al. (Kamble, et al. 2012):*

**MWN**: 50 mg de MW, 80.5 mg de  $NaIO_4$ , 72.7 mg de  $NaN_3$  y 20 ml (4:1) de sulfóxido de dimetilo (DMSO) – ácido acético (AcOH), fueron los reactivos que se usaron en esta muestra. Se inicia la reacción añadiendo la  $NaN_3$  y el  $NaIO_4$  en la solución de DMSO-AcOH por 10 min a temperatura ambiente, posteriormente se introducen los MW y por reflujo se deja reaccionando a  $90^\circ C$  por 2 h y finalmente son lavados con 300 ml de agua destilada y secados a vacío por 3 h para ser embazados y almacenados.

**MWO30N**: Las mismas condiciones y pesos que MWN, sólo que en vez de usar nanotubos de carbono crudos, se usaron los oxidados MWO30. De esta muestra en particular, se repitieron los experimentos para observar su reproducibilidad, debido a los resultados

~~~~~





~~~~~

obtenidos en el análisis experimental. Las muestras a estas condiciones se designaron como MWO30N1, MWO30N2 y MWO30N3.

**MW240N1**: Las mismas condiciones y pesos que MWN, sólo que en vez de usar nanotubos de carbono crudos, se usaron los oxidados MW240.

**MW240N2**: Las mismas condiciones que MW240N1, variando únicamente las concentraciones de  $\text{NaIO}_4$  y  $\text{NaN}_3$  con 16.10 mg y 14.54 mg respectivamente.

**MWO30N5S3H**: Las mismas cantidades de reactivos que MWN, utilizando MWO30 en vez de MW. Las condiciones realizadas en este proceso varia un poco con respecto a lo ya planteado anteriormente. Aquí inicialmente se hace reacción el  $\text{NaIO}_4$  con la  $\text{NaN}_3$  en la mezcla de DMSO-AcOH por reflujo a  $60^\circ \text{C}$  por 10 min, posteriormente se adicionan los MWO30 y se sónica por 5 min a temperatura ambiente para dispersar homogéneamente los nanotubos de carbono oxidados, se lleva a reflujo a  $120^\circ \text{C}$  por 3 h. Finalmente son lavados con 300 ml de agua destilada para su posterior embazado y almacenamiento, donde fueron secados a vacío por 3 h.

**MWO30N30S2H**: Con 16.10 mg de  $\text{NaIO}_4$  y 14.54 mg de  $\text{NaN}_3$  en los 20 ml de 4:1 de DMSO-AcOH, se inicia el reflujo a  $60^\circ \text{C}$  por 10 min, posteriormente se adicionan los 50 mg de MWO30 y se sónica por 30 min a temperatura ambiente para dispersar homogéneamente los nanotubos de carbono oxidados, finalmente se lleva a reflujo a  $100^\circ \text{C}$  por 2 h. Fueron lavados con 300 ml de agua destilada para su embazado y almacenamiento, donde fueron secados a vacío por 3 h.

**MWN12030S2H**: Con 16.10 mg de  $\text{NaIO}_4$ , 14.54 mg de  $\text{NaN}_3$  y 50 mg de MW en los 20 ml de 4:1 de DMSO-AcOH, se sónica a temperatura ambiente por 30 min y se deja con agitación mecánica a la misma temperatura por 120 h, posteriormente se lleva a

~~~~~



reflujo a 100° C por 2h. Finalmente fueron lavados con 300 ml de agua destilada para su embazado y almacenamiento, donde fueron secados a vacío por 3 h.

MWO30N24: Con 16.10 mg de NaIO₄, 14.54 mg de NaN₃ y 50 mg de MWO30 en los 20 ml de 4:1 de DMSO-AcOH, se agita mecánicamente a temperatura ambiente por 24 h. Finalmente fueron lavados con 300 ml de agua destilada para su embazado y almacenamiento, donde fueron secados a vacío por 3 h.

MW240N24: Exactamente el mismo procedimiento que el experimento MWO30N24, sólo que con los nanotubos oxidados MW240.

Las mejores condiciones de Kamble, et. al. (Kamble, et al. 2012) y Devadoss, et. al. (Devadoss y Chidsey 2007):

MWO302N: Las mismas condiciones de MWO30N, con la diferencia de una mayor solvatación, es decir, incrementando el volumen de reacción aumentando a 40 ml la mezcla 4:1 de sulfóxido de dimetilo (DMSO) – ácido acético (AcOH).

MWO30IN2S: Con el mismo principio de la muestra anterior, se usaron las mismas condiciones de MWO30IN3/4H, incrementando a 40 ml la mezcla 4:1 de sulfóxido de dimetilo (DMSO) – ácido acético (AcOH).

Metodología: 1,3-diazido,2-isopropanol (2N3OH).

2N3OH: 2 mL de Epiclorhidrina (25.6 mmol) se mezclan en 45 ml (2:1) de CH₃CN-H₂O. Después se agregan 4 g de NaN₃ (61.5 mmol). La mezcla se lleva a reflujo a 65° C por 24 h. Al finalizar el tiempo de reacción se destila bajo vacío para eliminar el acetonitrilo. Posteriormente para obtener el producto, la solución se extrae 2 veces con 15 ml de diclorometano. Las fases orgánicas se juntan y se agrupan. Se agrega un poco de Na₂SO₄ anhidro para extraer cualquier cantidad de agua, se filtra con un poco de algodón para



retener al sulfato de sodio hidratado. Se vuelve a destilar bajo vacío para eliminar el diclorometano. Finalmente el producto obtenido, líquido ligeramente amarillo. Se almacena en frasco ámbar para evitar su descomposición. Al pesar 1 ml del producto, se logró obtener su densidad, con 1.23 g cm^{-3} .

Metodología: Esterificación.

MOND: Se mezclan 0.62 ml (0.75 g) de 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH), 0.25 g de nanotubos de carbono oxidados (MWO30) y 25 mg de N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) en 20 ml de Tetrahidrofurano anhidro (THF) en un medio libre de humedad con gas nitrógeno a reflujo por 65° C en 18 h. Finalmente fueron lavados con 300 ml de agua destilada y secados a vacío por 3 h, para su embazado y almacenamiento.

MONDD: Al igual que la anterior reacción MOND, sólo que aquí se uso el catalizados 4-dimetilaminopiridina (DMAP) para comparar resultados.

Metodología: Clic químico en MWNTs.

CMWN3: Con 0.1 ml de fenilacetileno (0.9 mmol), 5 mg de CuI, 92.6 mg de MOND, 1 ml de NaOH 0.5 N y 4 ml de etanol (EtOH), fue lo usado en esta reacción. Primeramente en 2 ml de EtOH se mezcló el CuI con el PS hasta homogenizar, para posteriormente añadir los MOND y el NaOH junto con los otros 2 ml de EtOH, donde se deja agitando en un recipiente ámbar por 24 h a temperatura ambiente. Finalmente se lavó con 300 ml de agua destilada y secados a vacío por 3 h para su embazado y almacenamiento.

CMWN3H3: Con la misma metodología que CMWN3, sólo que el alquino utilizado fue propargilamina en vez de fenilacetileno, con la misma concentración de 0.9 mmol (0.058ml).





Metodología: Funcionalización de MWNTs con litio.

Serie RxLiy por reflujo y al sónicoar:

R1Li: Se mezclaron 25 ml de LiOH 0.01 mol y 40 mg de MWO30 a 75° C por 2h.

R2Li: Se mezclaron 25 ml de NaOH y LiCl a 0.01 mol con 40 mg de MWO30 a 75° C por 2h.

R3Li: Se mezclaron 25 ml de LiOH 0.01 mol y 40 mg de MWO30 y se llevó a sonicación por 2h.

R4Li: Se mezclaron 25 ml de NaOH y LiCl a 0.01 mol con 40 mg de MWO30 y se llevó a sonicación por 2h.

R5Li: Se mezclaron 25 ml de LiOH 0.1 mol y 40 mg de MWO30 a 75° C por 2h.

R6Li: Se mezclaron 25 ml de NaOH y LiCl a 0.1 mol con 40 mg de MWO30 a 75° C por 2h.

R7Li: Se mezclaron 25 ml de LiOH 0.1 mol y 40 mg de MWO30 y se llevó a sonicación por 2h.

R8Li: Se mezclaron 25 ml de NaOH y LiCl a 0.1 mol con 40 mg de MWO30 y se llevó a sonicación por 2h.

R9Li: Se mezclaron 25 ml de LiOH 1 mol y 40 mg de MWO30 a 75° C por 2h.

R10Li: Se mezclaron 25 ml de NaOH y LiCl a 1 mol con 40 mg de MWO30 a 75° C por 2h.

R11Li: Se mezclaron 25 ml de LiOH 1 mol y 40 mg de MWO30 y se llevó a sonicación por 2h.

R12Li: Se mezclaron 25 ml de NaOH y LiCl a 1 mol con 40 mg de MWO30 y se llevó a sonicación por 2h.

Toda la serie se lavó con 300 ml de agua destilada y secados a vacío por 3 h para su embazado y almacenamiento. En la tabla 5.1 se describe claramente la metodología planteada en la serie RxLiy del hidróxido de litio en las paredes oxidadas de los nanotubos de carbono.

Tabla 5.1. Diseño de experimentos de la serie RxLiy de LiOH en las paredes oxidadas de los nanotubos de carbono de multipared.

Proceso \ Concentración	0.01 mol	0.1 mol	1 mol	Reactivos
Reflujo 75° C	R1Li	R5Li	R9Li	LiOH
	R2Li	R6Li	R10Li	NaOH + LiCl
Sónicoado Temp. Amb.	R3Li	R7Li	R11Li	LiOH
	R4Li	R8Li	R12Li	NaOH + LiCl



~~~~~  
***Metodología: Experimentos adicionales en MWNTs.***

***MWLiMO:*** 4 ml de la solución similar a la metodología planteada como R1Li de LiOH (0.01 mol) se añadieron 6.4 mg de MWO30, se llevó a sonicación por 5 min hasta homogenizar para posteriormente ser llevados al digestor de microondas (MD) por 6 m a 80° C con una potencia máxima de 400 W. Finalmente se lavó con 100 ml de agua destilada y fueron secados a vacío por 3 h para su embazado y almacenamiento.

***MWO30COOH:*** 1.5 g de ácido malónico, 0.5 g de MWO30 y 0.025 g de DCC se mezclaron en 20 ml de THF anhidro en un medio inerte con gas nitrógeno a reflujo por 24 h a 55° C. Finalmente se lavó con 300 ml de agua destilada y fueron secados a vacío por 3 h para su embazado y almacenamiento.

***MWO30DCOOH:*** 0.25 g de MWO30COOH, 0.75 g (0.61 ml) de 2N3OH y 0.025 g de DCC se mezclaron en 20 ml de THF anhidro en un medio inerte con gas nitrógeno a reflujo por 24 h a 55° C. Finalmente se lavó con 300 ml de agua destilada y fueron secados a vacío por 3 h para su embazado y almacenamiento.

***MLiD:*** Se mezclan 0.75 g de LIOH, 0.25 g de nanotubos de carbono oxidados (MWO30) y 25 mg de N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) en 20 ml de Tetrahidrofurano anhidro (THF) en un medio libre de humedad con gas nitrógeno a reflujo por 65° C en 18 h. Finalmente fueron lavados con 300 ml de agua destilada y secados a vacío por 3 h, para su embazado y almacenamiento.

***MLiDCOOH:*** 0.25 g de MWO30COOH, 0.75 g de LiOH y 0.025 g de DCC se mezclaron en 20 ml de THF anhidro en un medio inerte con gas nitrógeno a reflujo por 24 h a 55° C. Finalmente se lavó con 300 ml de agua destilada y fueron secados a vacío por 3 h para su embazado y almacenamiento.

~~~~~



5.3. Análisis de resultados: Injerto de azida en los nanotubos de carbono.

Primeramente se describirán los resultados obtenidos en la experimentación previa al injertar la azida en los nanotubos de carbono para posteriormente describir los resultados del injerto del 1,3-diazido-isopropanol en los los nanotubos de carbono oxidados (MWO30), posteriormente se hablará de los resultados obtenidos en el clic químico con los alquilos de fenilacetileno y propargilamina.

5.3.1. Experimentos previos al injertar azida en los MWNTs.

Espectroscopia por infrarrojo (FTIR).

Independientemente de los picos característicos de los nanotubos de carbono, que describen los modos normales de vibración a los $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ para E_{1u} y $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ para A_{2u} de los nanotubos de carbono de multipared, confirmado por diferentes autores (Belin, T. y Epron, F. 2005) (Kuhlmann, U., et al. 1998) (Aqel, et al. 2012) (McCreery 2008) (Belin y Epron 2005), aquí se busca la señal que indique la presencia de azida en los nanotubos de carbono. Dicha señal se encuentra reportada comúnmente como una banda muy fuerte que representa el estiramiento anti simétrico $\nu_1(N_3)$ entre la frecuencia de $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ (Shaabani, et al. 2013) (Basak, et al. 2008) (Khalaji, Amirnasr y Triki 2009) (Iqbal, et al. 1971) (Rodil, et al. 2002) (Rapheal, Manoj y Kurup 2007) (Bogumil 1994), sin embargo, se reporta que los modos internos del ion azida se presenta en otras dos frecuencias, como el modo en flexión entre la región $\nu_2(N_3)$ $660\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ y el estiramiento simétrico entre $\nu_3(N_3)$ $1360\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (Iqbal, et al. 1971). Además, se tiene en cuenta otras vibraciones que pueden suponer la presencia de nitrógeno sin la presencia de la molécula de la azida, como $\nu(NH_2)$ entre $3415\text{-}3375\text{ cm}^{-1}$ (Shaabani, et al. 2013) (Rapheal, Manoj y Kurup 2007), $\nu(NH)$ entre $3162\text{-}3134\text{ cm}^{-1}$ (Rapheal, Manoj y Kurup 2007) (Shaabani, et al. 2013), $\nu(C=N)$ a $1625\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ (Shaabani, et al. 2013) (Rapheal, Manoj y Kurup 2007) (Khalaji, Amirnasr y Triki 2009) (Basak, et al. 2008), $\nu(N=C)$ entre $1555\text{-}1541\text{ cm}^{-1}$ (Rapheal, Manoj y Kurup 2007) (Shaabani, et al. 2013). $\nu(N-N)$ entre $1165\text{-}1132\text{ cm}^{-1}$ (Shaabani, et al. 2013) (Rapheal, Manoj y Kurup 2007) y vibraciones de estiramiento $\nu(C-H)$ entre $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ (Khalaji, Amirnasr y Triki 2009)

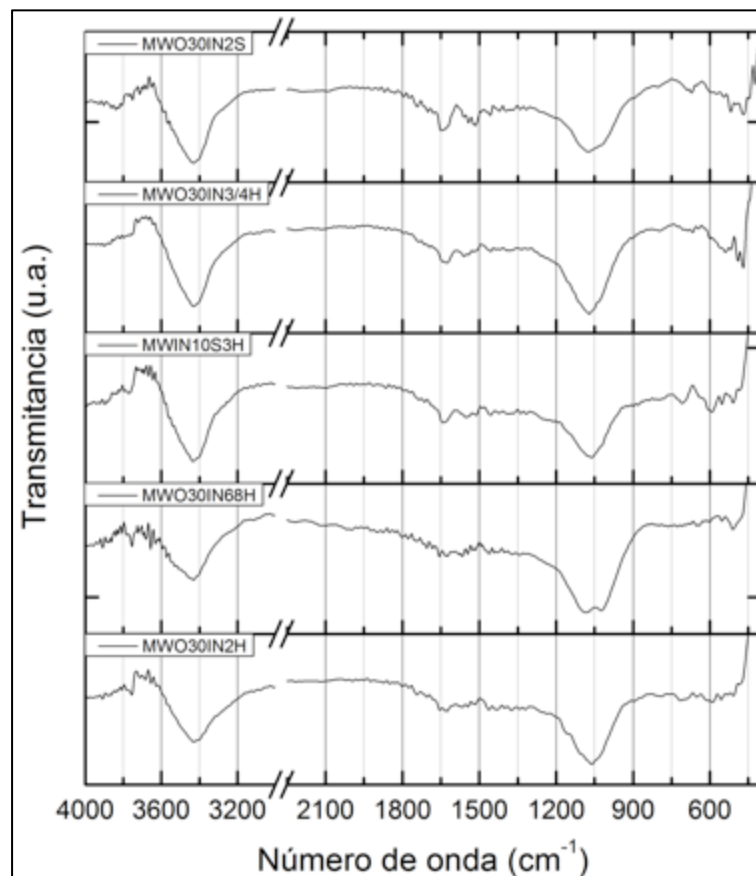


Fig. 5.12. FTIR: Espectros de los experimentos previos al inyectar azida en los nanotubos de carbono, simulando un procedimiento ya reportado por Devadoss, et. al. (Devadoss y Chidsey 2007)

Para los experimentos realizados por el proceso similar a lo publicado por Devados (Fig. 5.12), podemos notar que de acuerdo a lo que hemos comentado anteriormente, encontramos invisibles las tres bandas características de la azida, donde la representación del estiramiento anti simétrico $\nu_1(\text{N}_3)$ entre la frecuencia de $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ que es la banda más citada por los autores mencionados anteriormente, no se encuentra presente en ninguno de los espectro, mucho menos las otras vibraciones simétricas y de flexión a $\nu_2(\text{N}_3)$ $660\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3(\text{N}_3)$ $1360\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, sin embargo, al parecer se forman otras formas de interacción entre el nitrógeno y los nanotubos de carbono como aminas primarias $\nu(\text{NH}_2)$ entre $3415\text{-}3375\text{ cm}^{-1}$, secundarias $\nu(\text{NH})$ entre $3162\text{-}3134\text{ cm}^{-1}$ y en las muestras MWO30IN2S, MWO30IN3/4H y MWIN10S3H vibraciones $\nu(\text{N}=\text{C})$ entre $1555\text{-}1541\text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ a $1625\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$.

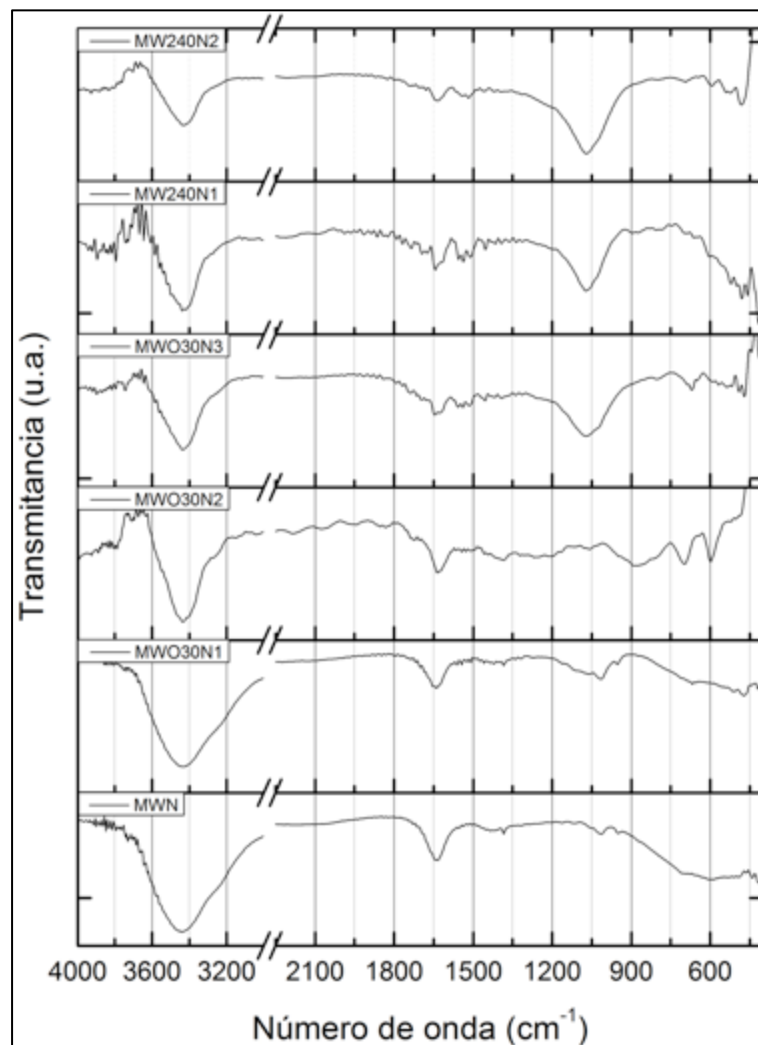


Fig. 5.13. FTIR: Primera serie de espectros de experimentos previos al inyectar azida en los nanotubos de carbono, simulando un procedimiento ya reportado por Kamble, et. al. (Kamble, et al. 2012).

En el caso de la primera y la segunda serie de los experimentos, reproduciendo a lo publicado por Kamble (Fig. 5.13 y Fig. 5.14), observamos que al igual que los experimentos anteriores, no encontramos vibraciones $\nu_1(\text{N}_3)$ entre la frecuencia de $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\text{N}_3)$ $660\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3(\text{N}_3)$ $1360\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, pero si encontramos aminas $\nu(\text{NH}_2)$ entre $3415\text{-}3375\text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{NH})$ entre $3162\text{-}3134\text{ cm}^{-1}$.

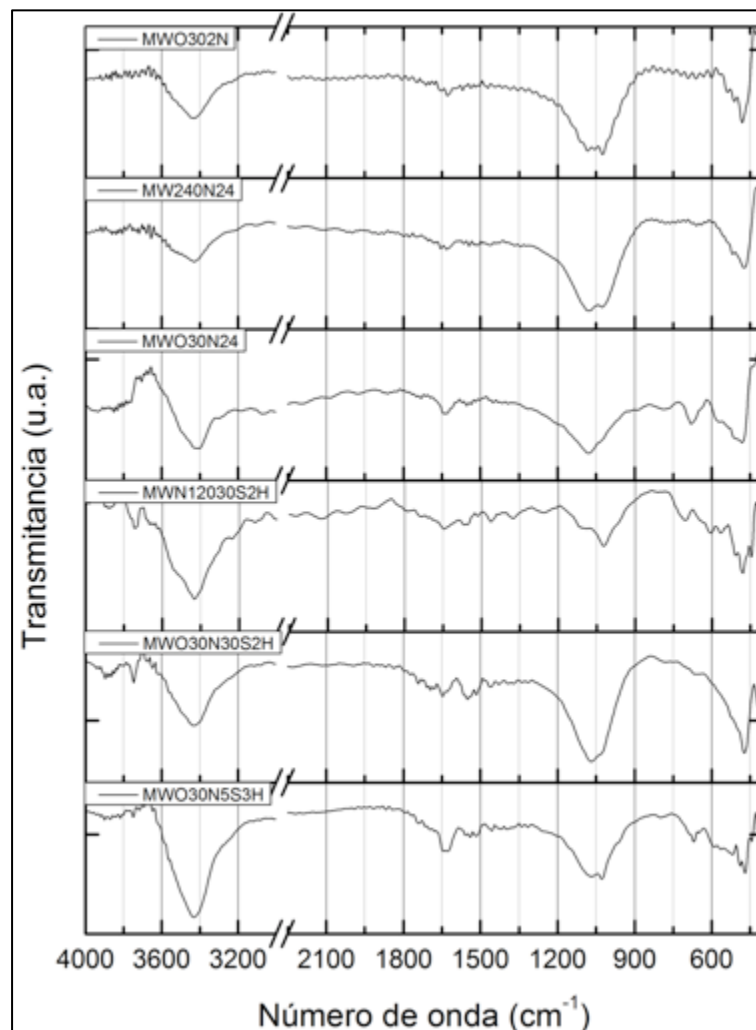


Fig. 5.14. FTIR: Segunda serie de espectros de experimentos previos al inyectar azida en los nanotubos de carbono, simulando un procedimiento ya reportado por Kamble, et. al. (Kamble, et al. 2012).

Análisis Elemental por combustión (AEC).

Esta metodología ha sido aplicada en varias publicaciones para referir el porcentaje atómico de nitrógeno, átomo del cual esta compuesto la azida (Gazulla, et al. 2013) (Liebert, Hänsch y Heinze 2006) (Wu, et al. 2013) (Maria Kulandai Raja Balan, et al. 2013) (Zhang, et al. 2013). Con un control de calidad, la sulfanilamida fue usada como estándar, donde los resultados experimentales fueron N = 16.24%, C = 41.79%, H = 4.64% y S = 18.64%, con los valores teóricos de N = 16.25%, C = 41.81%, H = 4.65% y S = 18.62%, comprobando así la confiabilidad del

Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta espectroscopia es clave para determinar la presencia del nitrógeno en las muestras, que aunque es cierto que el porcentaje es muy poco, de acuerdo a análisis elemental por combustión, XPS es una técnica ya probada para su determinación, de acuerdo a varios autores en el tema (Boyd, et al. 1989) (Wang, Guo, et al. 2007) (Prakash, et al. 2007). El banda atómica de nitrógeno se encuentra graficada entre los 406 y 396 eV (≈ 400 eV), mientras que la del carbono (≈ 284 eV) y oxígeno (≈ 533 eV) se encuentran entre 294-281 eV y 537-528 eV respectivamente (Estévez-Martínez, et al. 2013). Ver Fig. 5.16.

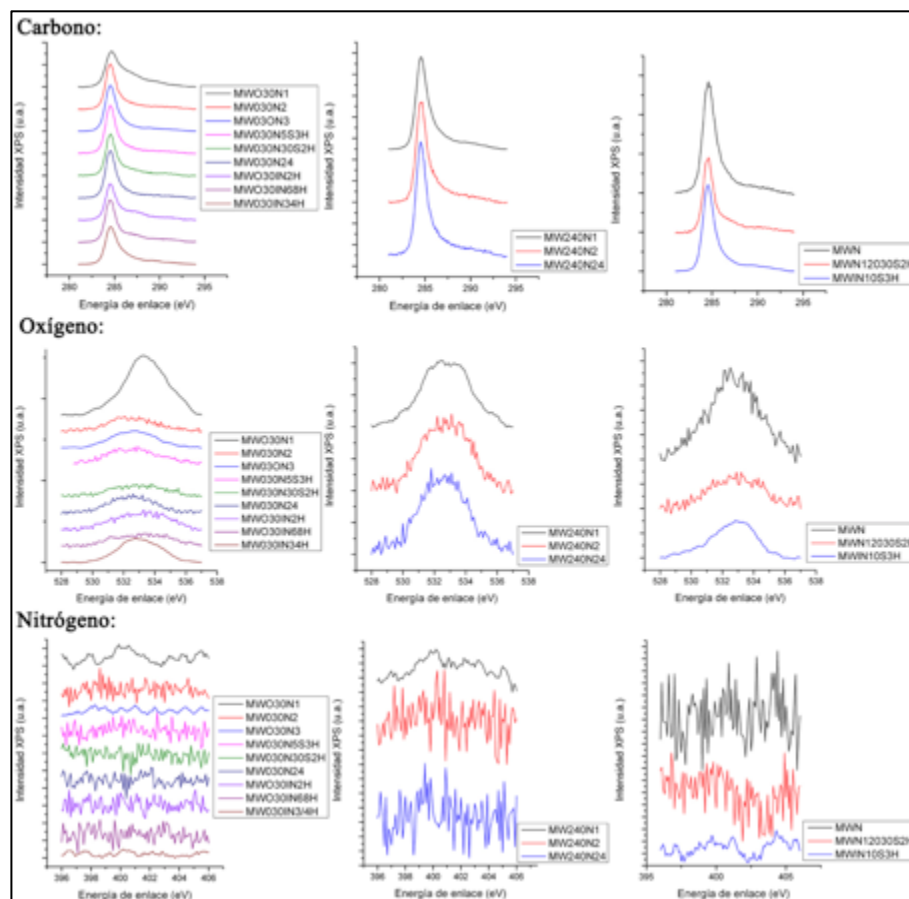


Fig. 5.16. XPS: Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X de los intentos previos en el injerto de azida en los nanotubos de carbono.

Podemos observar que al graficar la banda del nitrógeno, su intensidad es básicamente nula, debido a las décimas porcentuales de ese elemento que hay en las muestras, sin embargo, en la



~~~~~

MWO30N1 se observa un ligero incremento, pero es confundible con la del ruido. Es importante señalar la disminución del oxígeno en muchas de las muestras, principalmente en los experimento en los que se utilizaron nanotubos de carbono oxidados por 3 h.

Análisis de TEM y Raman ya no fue necesario, debido a que el objetivo principal que era el de injertar azida en los nanotubos de carbono no fue realizado, sin embargo hay otros grupos funcionales como derivados de aminas (comprobado por FTIR) que pudiese ser aprovechado para otras líneas de investigar, sin embargo, no es de gran interés en esta investigación.

Por todos estos resultados, fue que se planteó una nueva estrategia en el injerto de la azida en los nanotubos de carbono, la cuál se logró con la síntesis del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH) a partir de la epiclohidrina y azida de sodio.

### **5.3.2. “Química Clic” en nanotubos de carbono de multipared.**

Como se describió en un principio, los tres pasos en la Química clic en los nanotubos de carbono son la síntesis del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH), posteriormente su injerto por esterificación en los nanotubos de carbono oxidados y finalmente el clic con algún alquino. Por tal motivo, dependiendo de la caracterización (FTIR, Raman, TEM, etc...) se describirán cada uno de los experimentos realizado, teniendo inicialmente la caracterización por espectroscopia infrarroja.

#### ***FFTIR en “Química Clic” de los nanotubos de carbono de multipared.***

Acerca de la síntesis del 2N3OH de la tesis de Jaime González Arratia (González-Arratia 2010) y otras fuentes (Katritzky, et al. 2006) (Flanagan y Wilson 1984), se muestran los resultados obtenidos por FTIR, presentado en la Fig. 5.17. Podemos observar que de acuerdo a los autores ya citados anteriormente y con fundamento también en diferentes manuales para espectroscopia de infrarrojo (Tolstoy, Chernyshova y Skryshevsky 2003) (Henini y Razeghi 2002) (Stuart 2004) (Chalmers y Griffiths 2002), se describen los siguientes resultados:



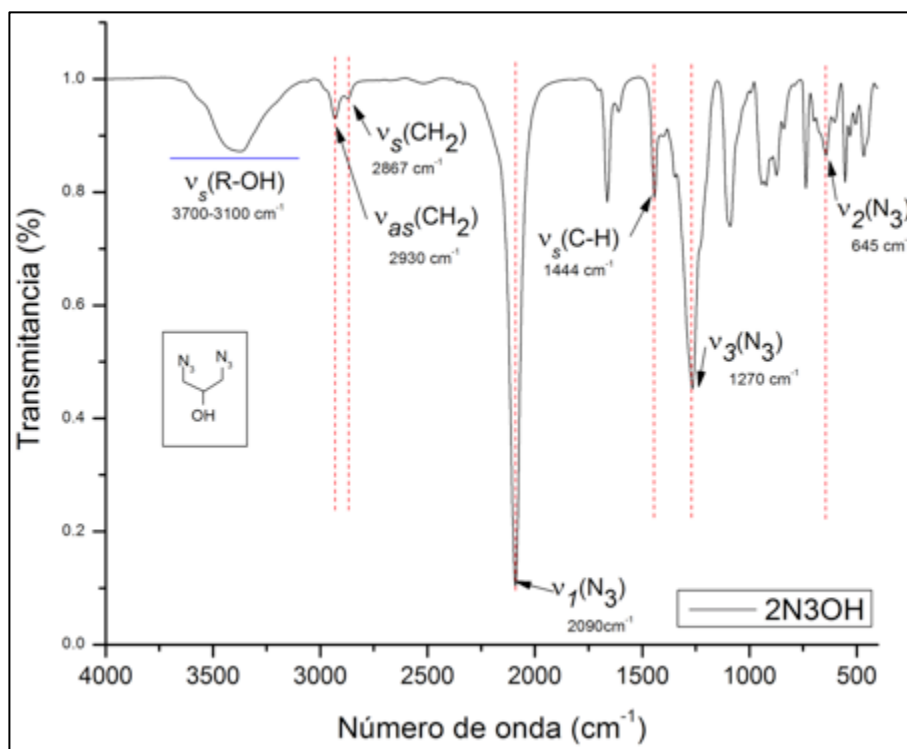


Fig. 5.17. FTIR: Espectro IR de 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH)

Podemos observar que de acuerdo a la estructura planteada, encontramos las bandas que caracterizan a la azida con  $\nu_1(\text{N}_3)$   $2090\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(\text{N}_3)$   $645\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3(\text{N}_3)$   $1270\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, se encuentran las vibraciones que caracterizan a los carbonos que conforman a la estructura  $\nu_s(\text{CH}_2)$   $2867\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$   $2930\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s(\text{CH})$   $1444\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente encontramos la banda amplia que caracteriza al isopropanol a con  $\nu_s(\text{R-OH})$   $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ .

Al seguir el proceso, al injertar el 2N3OH en los nanotubos de carbono oxidados, en el proceso de esterificación es posible omitir el catalizador dimetilaminopiridina (DMAP), por tal motivo, MOND y MONDD difieren de uno del otro en el uso del DMAP y así aumentar su factibilidad, por lo que MOND no se utilizó dicho reactivo. Por espectroscopia FTIR (Fig. 5.18), podemos observar que no hay mucha diferencia entre estos dos experimentos.

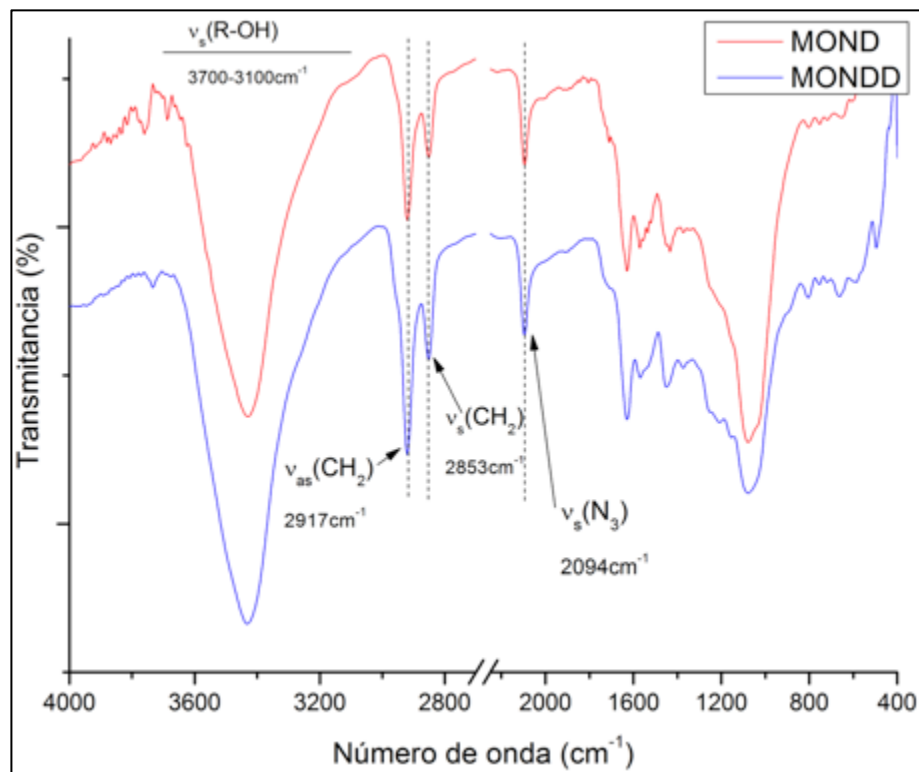


Fig. 5.17. FTIR: Espectroscopia por infrarrojo de MOND y MONDD, ambos con 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH) injertados en nanotubos de carbono por esterificación.

En la Fig. 5.17 podemos observar que se encuentran presentes los picos característicos del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH), debido a las bandas  $\nu_s(\text{CH}_2)$   $2853\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$   $2917\text{ cm}^{-1}$  y la principal  $\nu_s(\text{N}_3)$  de la azida a  $2094\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, las otras dos bandas características de la azida se ven solapadas por los picos de los nanotubos oxidados, que en el rango de  $1750\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los grupos  $\text{C}=\text{O}$  en diferentes ambientes (ácido carboxílico, cetona/quinona) y anillos aromáticos  $\text{C}=\text{C}$ , mientras que en un rango de  $1300\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  demuestra la presencia de enlaces  $\text{C}-\text{O}$  en varios ambientes químicos (Lehman, J.H., et al. 2011). Finalmente, la banda  $\nu_s(\text{R-OH})$  se mantiene en el rango de entre  $3700$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$  como en el 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH).

Como se mencionó en la parte introductoria de este capítulo, se agregaron experimentos con la finalidad de aprovechar más la superficie de los nanotubos de carbono oxidados con el injerto de ácido malónico por esterificación para aprovechar los grupos hidroxilos ahí presentes y obtener después de ese injerto, mayor cantidad de grupos hidroxilos (MWO30COOH) para poder unir más



2N3OH, similar al experimento MOND (Sin 4-dimetilaminopiridina) para obtener la muestra MWO30DCOOH. En la Fig. 5.18 se muestra el FTIR comparativo de estos experimentos.

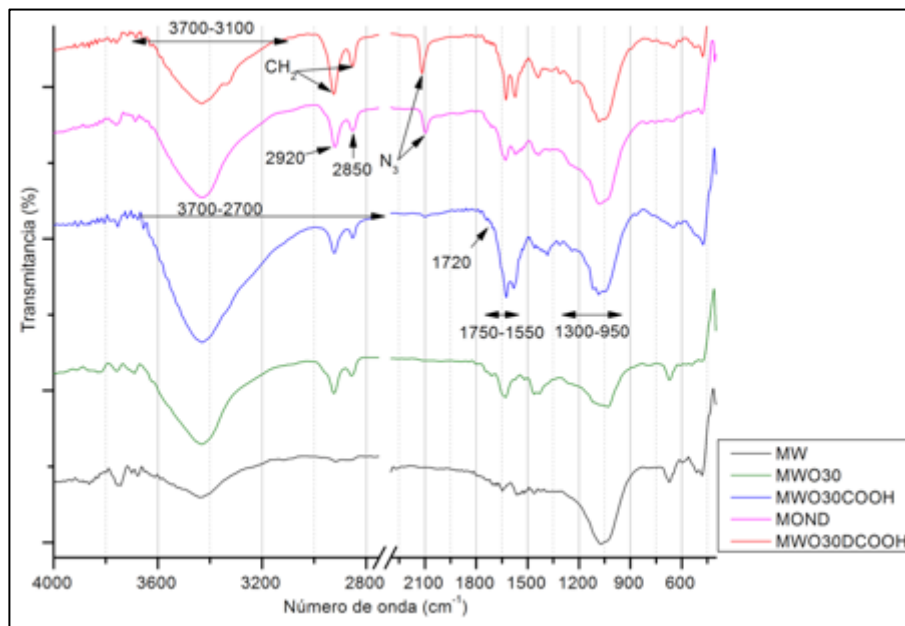


Fig. 5.18. FTIR: Espectroscopia por infrarrojo de los nanotubos de carbono crudos (MW), oxidados (MWO30), el injerto original de azida (MOND) y los propuestos con ácido malónico (MWO30COOH) y estos con 1,3-Diazido-2-isopropanol (MWO30DCOOH)..

En esta imagen podemos observar de color azul y rojo las muestras MWO30COOH y MWO30DCOOH, donde es importante señalar el éxito obtenido al injertar el ácido malónico (MWO30COOH) por esterificación en los nanotubos de carbono previamente purificados (MWO30), donde podemos observar un brazo a  $1726\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  presente en grupos carboxílicos (COOH) (Chalmers y Griffiths 2002) que es solapada por una serie de bandas en el rango de  $1750\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ , que igualmente son asignadas los grupos C=O (En esta muestra, se compara la diferencia de intensidad que la oxidación normal MWO30) en diferentes ambientes (ácido carboxílico, cetona/quinona) y anillos aromáticos C=C, mientras que en un rango de  $1300\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ , se sigue conservando la presencia de enlaces C-O en varios ambientes químicos (Lehman, J.H., et al. 2011). Sin embargo, es importante mencionar que en esta misma muestra es posible observar un gran ensanchamiento de la banda de los  $\nu_s(\text{R-OH})$ , abarcando entre desde  $3700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ , incorporando a la vez los picos  $\nu_s(\text{CH}_2)$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$   $2920\text{ cm}^{-1}$ , esto debido a la absorción de los hidroxilos del ácido malónico incorporados a los nanotubos de carbono que se



manifiesta en ese rango del espectro (Braban y Abbatt 2004) (Gróf, et al. 2009) (Belhekar y Jose 1976).

Considerando a MWO30COOH como a los nanotubos oxidados originalmente como MWO30, ahora se observa su espectro IR al inyectarle la azida por esterificación (MWO30DCOOH), análogo a MOND. En la misma Fig. 5.18 se encuentra graficado dicha muestra, comparándose con MOND, su análogo, junto también con MW, MWO30 y MWO30COOH. Se puede observar claramente, que además de los picos característicos de MWO30COOH, peculiarmente se encuentran también los de los nanotubos de carbono y del ácido malónico, sin embargo, comparándose con su análogo, el MOND, observamos la banda representativa de la azida ( $N_3$ ), a los  $2115\text{ cm}^{-1}$ , un poco desplazado hacia el infrarrojo cercano con respecto a MOND que es de  $2094\text{ cm}^{-1}$  debido a la resonancia de la molécula (Klapötke, Deakyne y Liebman 2011) (Stuart 2004).

Después de haber tenido con éxito el injerto de la azida en los nanotubos de carbono, se reporta la espectroscopia por infrarrojo del clic químico con propargilamina (CMWN3H3) y fenilacetileno (CMWN3), graficados en la Fig. 5.19.

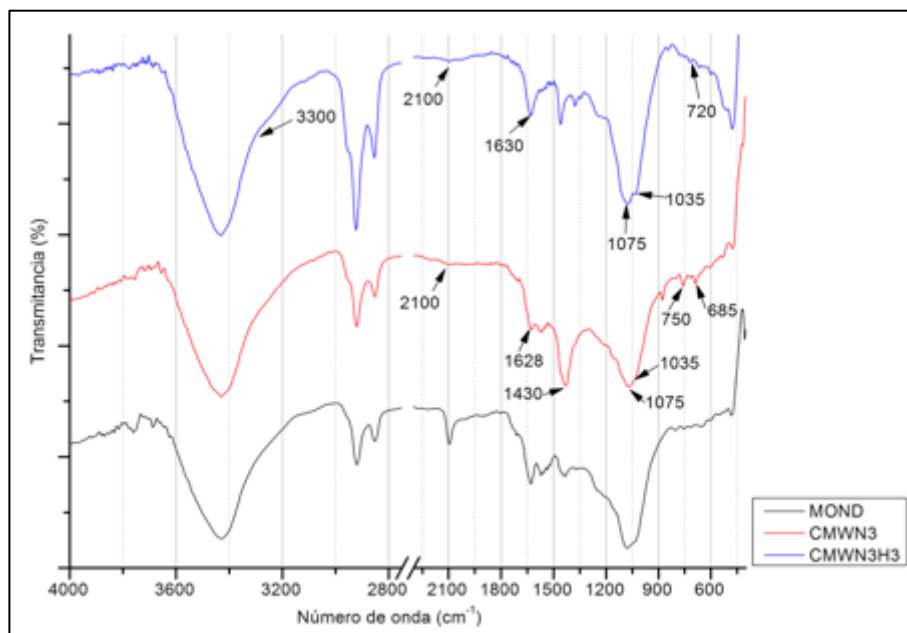


Fig. 5.19. FTIR: Espectroscopia infrarroja del clic químico de los nanotubos de carbono los alquinos de propargilamina (CMWN3H3) y fenilacetileno (CMWN3), comparando con la reacción predecesora de MOND.



Al recordar que el Clic Químico genera triazoles, cíclicos de nitrógenos que hacen literalmente un clic con la Propargilamina (CMWN3H3) y el fenilacetileno (CMWN3). En el caso de la propargilamina (CMWN3H3), la amina primaria se manifiesta en el espectro, donde la banda N-H, que se extienden a los  $3300\text{ cm}^{-1}$ , se encuentra afiliada a dos bandas, la primera, donde se implica al  $\text{NH}_2$  tijera a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , y  $\text{NH}_2$  por torsión a  $720\text{ cm}^{-1}$  (Chalmers y Griffiths 2002) (Hamada, et al. 1984) (Srivastava, Anu Prathap y Kore 2011) (Andrews, Fraser y Pate 1994). Posteriormente, el grupo fenilo del fenilacetileno presenta diferentes picos que caracteriza al anillo, a  $1628, 1430, 750$  y  $685\text{ cm}^{-1}$  (Chalmers y Griffiths 2002) (Ishibashi, Okamoto y Hamaguchi 2000) (Wang, et al. 2006) (Emmert, et al. 2003). Hablando más específicamente del Clic Químico, este se puede confirmar por infrarrojo, al generarse la banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que aunado a las vibraciones  $1075$  y  $1035\text{ cm}^{-1}$  presentes en ambas muestras, se debe a la vibraciones exociclicas del triazol y por consiguiente, al formarse el triazol desaparece la banda de la azida ( $\approx 2100\text{ cm}^{-1}$ ) (Rana, et al. 2011) (Zhang, et al. 2009) (Voggu, et al. 2007) (Liebert, Hänsch y Heinze 2006).

**Raman en “Química Clic” de los nanotubos de carbono de multipared.**

Tabla 5.02. Raman: Valores adimensionales de las áreas D, G, G' y los valores al relacionar G'/G, G'/D y D/G de las diferentes muestras involucradas en el Clic Químico de los nanotubos de carbono.

| Muestra    | D       | G       | G'      | G'/G | G'/D | D/G  | Prza | G/D  |
|------------|---------|---------|---------|------|------|------|------|------|
| MW         | 72,068  | 79,955  | 81,314  | 1.02 | 1.13 | 0.90 | 1.02 | 1.11 |
| MONDD      | 87,043  | 123,092 | 125,188 | 1.02 | 1.44 | 0.71 | 1.05 | 1.41 |
| MOND       | 91,522  | 150,383 | 87,009  | 0.58 | 0.95 | 0.61 | 0.71 | 1.64 |
| MWO30COOH  | 107,057 | 117,353 | 84,294  | 0.72 | 0.79 | 0.91 | 0.81 | 1.10 |
| MWO30DCOOH | 103,247 | 123,279 | 83,787  | 0.68 | 0.81 | 0.84 | 0.78 | 1.19 |
| CMWN3      | 57,373  | 83,518  | 46,338  | 0.55 | 0.81 | 0.69 | 0.68 | 1.46 |
| CMWN3H3    | 144,659 | 195,188 | 123,017 | 0.63 | 0.85 | 0.74 | 0.74 | 1.35 |

Al observar los valores adimensionales de las áreas de los picos G', G y D, presentes en la Tabla 5.02, observamos variación de cada una de las muestras con respecto al nanotubo crudo MW, especialmente los valores de los picos G y D, debido a que, como se mencionó en el capítulo anterior, corresponde a la alta orientación gráfica de los nanotubos de carbono mediante la hibridación  $sp^2$  y a los defectos en las paredes externas de los nanotubos de carbono, hexágonos y

heptágonos por hibridación  $sp^3$  (curvaturas en los nanotubos de carbono) presentes respectivamente en los nanotubos de carbono, mientras que G' es un indicador específico de pureza debido a la presencia de nano-carbonos (fases desordenadas), razón por la cual se relaciona esta banda con las otras dos (G'/G, G'/D y D/G) y obtener un promedio de estos valores para obtener la pureza de los nanotubos de carbono (Prza), donde mientras más alto es ese valor, menor cantidad de impurezas habrá en la muestra (DiLeo, R.A., Landi, B.J. y Raffaele, R.P. 2007) (Estévez-Martínez, et al. 2013). Los espectros pueden ser apreciados en la Fig. 5.20, mientras que su análisis son graficados en la Fig. 5.21, los cuales se describen a continuación.

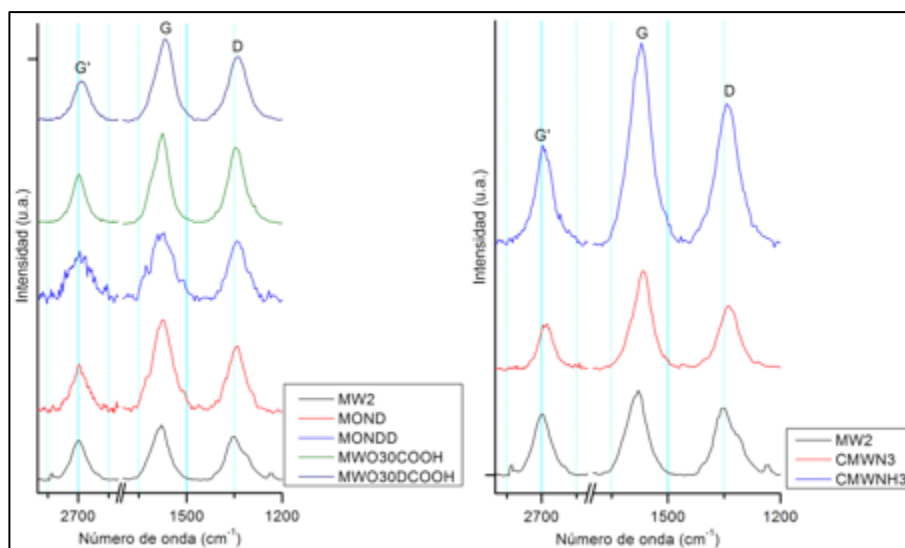


Fig. 5.20. Raman: Espectros Raman de las muestras involucradas en el Click Químico de los nanotubos de carbono.

Podemos observar en la Fig. 5.21 que al relacionar G' con las bandas D y G y obtener así su pureza (Prza), observamos que sus valores son menores con respecto al nanotubo crudo MW, con excepción al injertar el 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH) con el catalizador 4-dimetilaminopiridina (MONDD), presentando valores más altos que el nanotubo crudo, indicándonos que prácticamente hay una purificación de los nanotubos de carbono y no el injerto del diazidoisopropanol (impureza). En cuanto al Clic Químico, es visible su presencia como impureza en la muestra.

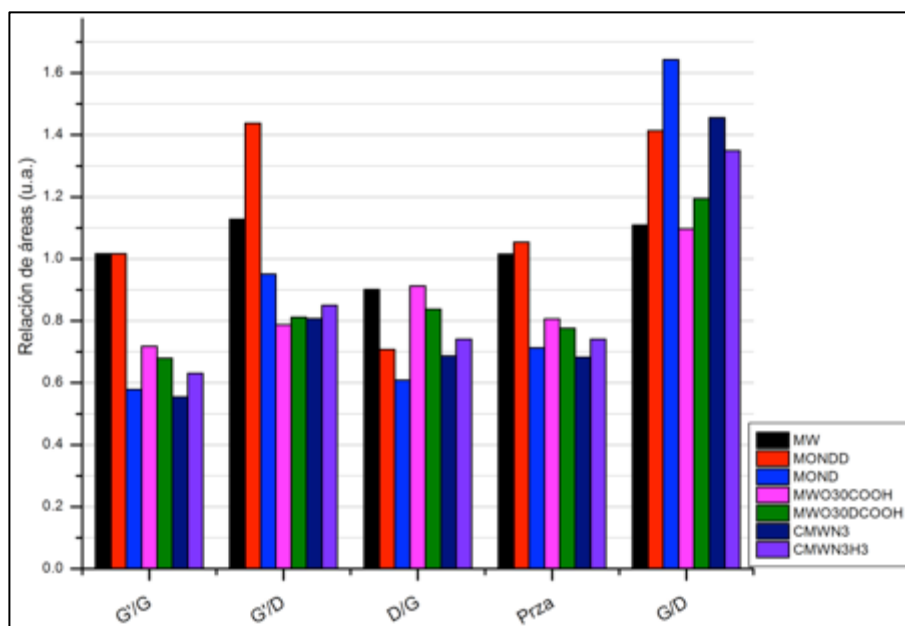


Fig. 5.21. Raman: Comparativo al relacionar las áreas de los espectros Raman de las muestras involucradas en el Clic Químico.

### ***AEC: en “Química Clic” de los nanotubos de carbono de multipared.***

Con un control de calidad, la sulfanilamida como estándar, donde los resultados experimentales fueron N = 16.23%, C = 41.80%, H = 4.65% y S = 18.61%, con los valores teóricos de N = 16.25%, C = 41.81%, H = 4.65% y S = 18.62%, comprobando así la confiabilidad del equipo. Los porcentajes de nitrógeno, así como de carbono e hidrógeno, se encuentran representados en la Fig. 5.22.

Hablando sobre las muestra en las que se llevó a cabo el injerto del 2N3OH por esterificación en sus diferentes modalidades (MOND, MONDD, MWO30DCOOH), observamos que hubo éxito en el porcentaje de nitrógeno en las paredes de los nanotubos de carbono. Es importante mencionar que esta relación atómica de Nitrógeno con respecto a los demás elemento (Carbono e hidrógeno) es valida debido a las dimensiones que tienen los nanotubos de carbono, así sus diferentes multicapas. En este apartado, es importante mencionar que el Clic Químico que se llevó a cabo fue únicamente con la muestra MOND, debido a que fue en esta misma muestra donde se obtuvo mayor cantidad de nitrógeno ( $>8\% \text{ m m}^{-1}$ ) que MONDD, MWO30DCOOH, donde esta última, es importante resaltar que hay una disminución muy considerable de carbono, debido al



injerto previo que se le hizo de ácido malónico en la superficie para aprovechar más la cantidad de azida en los nanotubos de carbono.

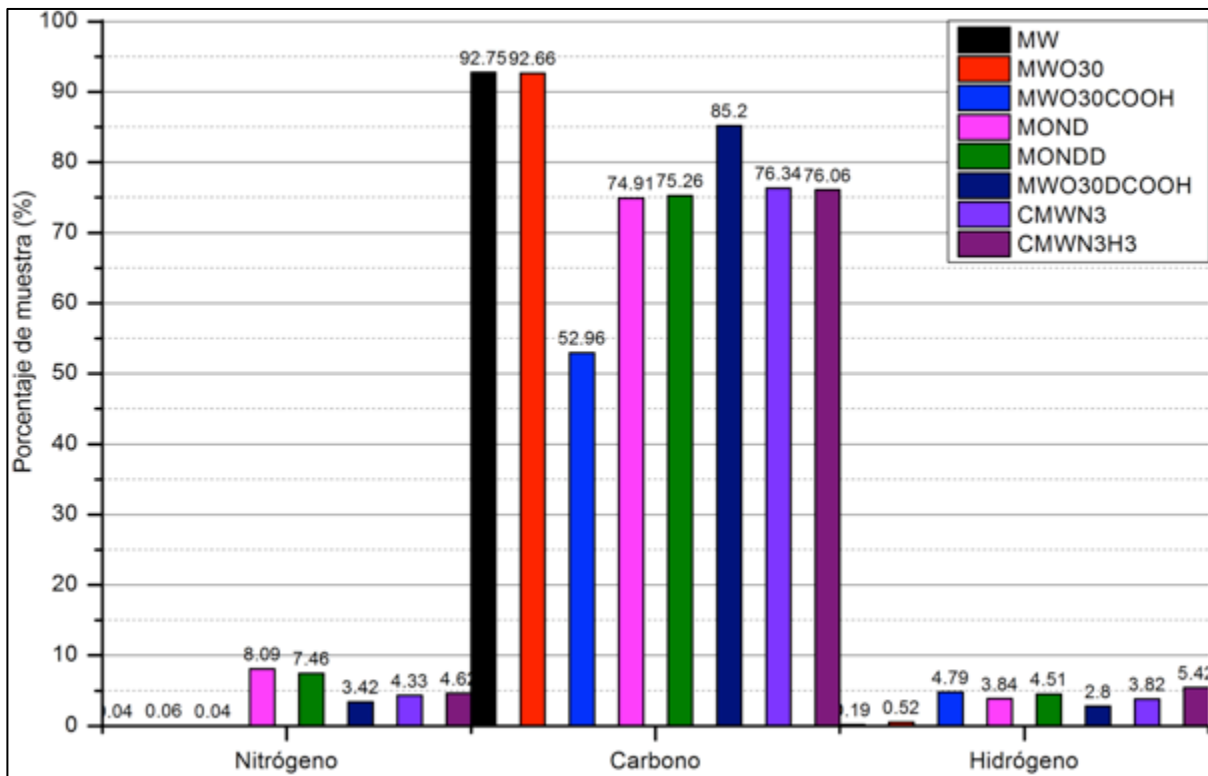


Fig. 5.22. Análisis elemental por combustión del injerto de 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH) por esterificación a nanotubos de carbono oxidados MWO30 (MOND y MONDD).

Centrándonos más en el Clic Químico de los nanotubos de carbono, podemos observar como el porcentaje de nitrógeno disminuye con respecto al haber injertado la azida (MOND), esto debido a las moléculas agregadas en la muestra, Propargilamina (CMWN3H3) y fenilacetileno (CMWN3), pero que aún así, el porcentaje sigue siendo muy positivo.

Debido a todos los injertos hechos en los nanotubos de carbono, en el porcentaje de este elemento se ve disminuido, caso contrario sucede en los del hidrógeno, que aumenta significativamente, debido a los defectos generados en su superficie, y los diferentes radicales que se generan al promover el injerto, todo esto comprobado en la espectroscopia Raman.



**Resonancia magnética nuclear (RMN) de 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH):**

Caracterizando por este medio, encontramos los picos característicos que conforman en la molécula del 2N3OH en  $^{13}\text{C}$  y protones  $^1\text{H}$ , los cuales coinciden con lo publicado en la literatura (Katritzky, et al. 2006). Se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  en la Fig. 5.23 e  $^1\text{H}$  en la Fig. 5.24.

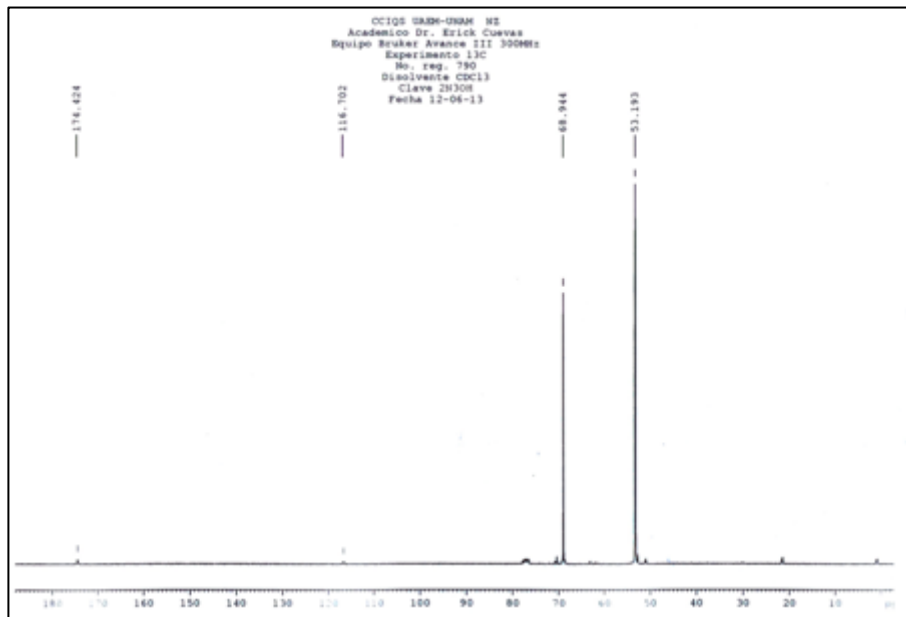


Fig. 5.23. NMR: Espectro de resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH).

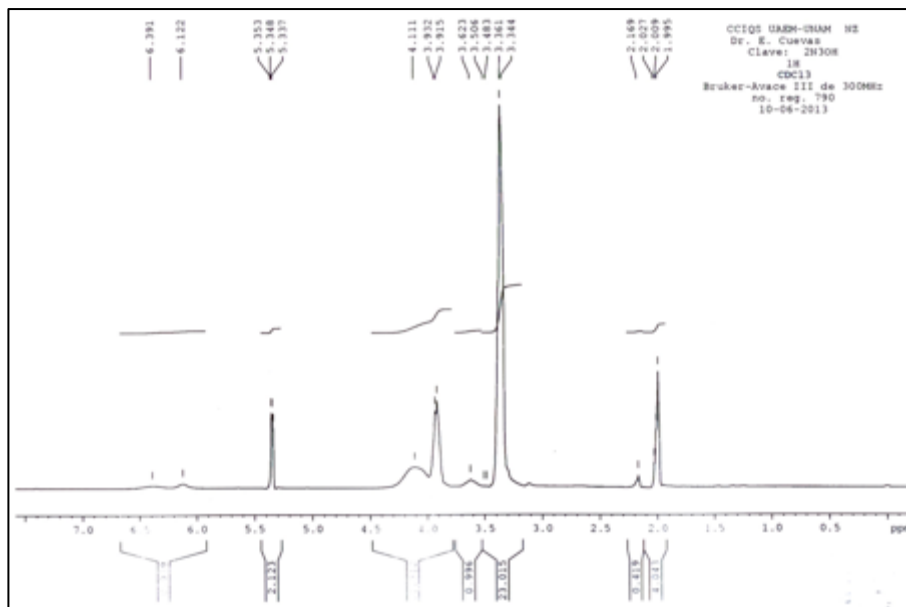


Fig. 5.24. NMR: Espectro de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH).



El espectro NMR del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH) se presenta en  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.169 (br s, 1H), 3.361 (m, 4H), 3.932 (m, 1H); para  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  53.193 y 68.944., conformando así la estructura  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}$  con un peso molecular de  $142.12 \text{ g mol}^{-1}$ , comprobando así la estructura del 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH).

Con esto damos por concluido la caracterización en el Clic Químico de los nanotubos de carbono con propargilamina y fenilacetileno. La idea en un principio era el de injertar sales de litio, pero debido al tiempo otorgado en la investigación y a que inicialmente no se tenía la certeza del injerto de la azida en las paredes externas de los nanotubos de carbono, quedará como pendiente dicha parte de la investigación. A continuación se describe la adsorción del litio Li en las paredes externas de los nanotubos de carbono oxidados a partir del hidróxido de litio.

#### **5.4. Análisis de resultados: Funcionalización de MWNTs con litio.**

Con fundamento teórico en la caracterización del litio (Noel y Suryanarayanan 2002), se describen los resultados obtenidos en todos los experimentos de la serie RxLiy que comprende en la adsorción del LiOH en las paredes oxidadas de los nanotubos de carbono, así como los experimentos que se añadieron, con fundamento en el principio de la serie de experimentos RxLiy por microondas, como los injertados por el principio de esterificación con y sin ácido malónico.

##### ***FTIR: Funcionalización de MWNTs con litio.***

Aunque es cierto que por infrarrojo no es posible observar directamente el Li, su medición se basa desde el punto de vista teórico por el cual se esta planteando su interacción, con los carbonos oxidados para generar un enlace electrostático entre el oxígeno y el metal. Por tal motivo, guiándonos en la caracterización de las baterías de Li de lo ya publicado (Verma, Maire y Novák 2010) y por otros autores (Naudin, et al. 2003) (Karakassides, Gournis y Petridis 1999) (Morigaki y Ohta 1998) (Radziemski, Engleman Jr. y Brault 1995) (Aurbach, Markovsky, et al. 1999).



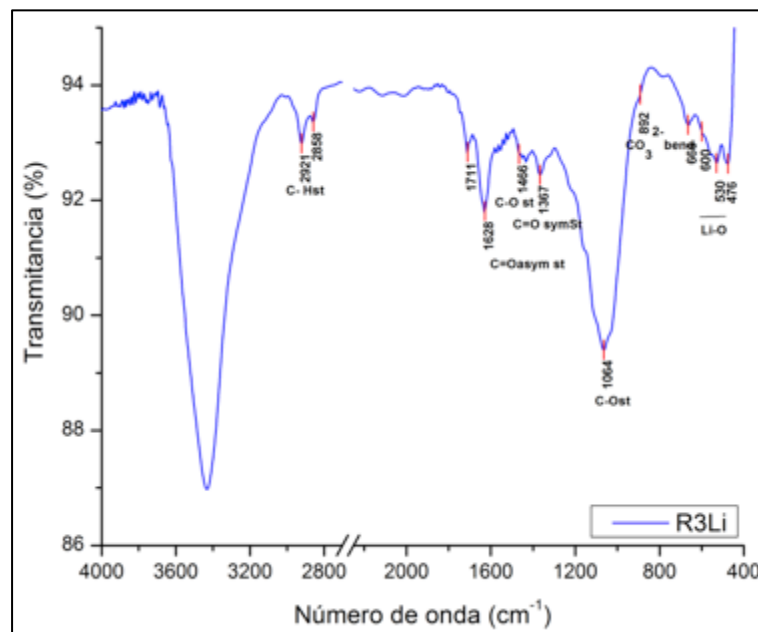


Fig. 5.25. FTIR: Espectro de la muestra R3Li de la serie RxLiy en el injerto de litio en la superficie de nanotubos de carbono oxidados.

Hay muchas posibilidades para que se lleve a cabo el injerto del Li en los carbonilos y carboxilos de los ácidos y carbonatos presentes en los nanotubos oxidados de todas las condiciones ya mencionadas, sin embargo, de la serie RxLiy, la muestra R3Li (Fig. 5.25) muestra a detalle los picos encontrados que demuestra las vibraciones de moléculas como  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ROLi}$  y  $\text{LiOH}$ . De esta última, es visible la presencia de la banda O-H st en el rango de  $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ , que además de pertenecer a los OH de los carbonos oxidados de todas las muestras, es debido a las vibraciones OH del LiOH. Vibraciones a  $2950\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  de C-H st y  $1064\text{ cm}^{-1}$  para C-O st de las moléculas  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  y  $\text{ROLi}$  se manifiestan, sin embargo, este último se manifiesta también en la banda  $530\text{ y }476\text{ cm}^{-1}$ , donde se presenta la vibración Li-O st del  $\text{Li}_2\text{O}$ . Además de la banda del C-O del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , también se manifiesta la vibración por doblamiento del  $\text{CO}_3^{2-}$  como un ligero brazo a  $892\text{ cm}^{-1}$  debido a la intensidad tan fuerte de la banda C-O st. Para  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ , sólo resta describir a  $1466\text{ cm}^{-1}$  para la vibración por doblamiento del  $\text{CH}_2$  y las bandas a  $1628\text{ y }1367\text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones asimétricas y simétricas del C=O st.

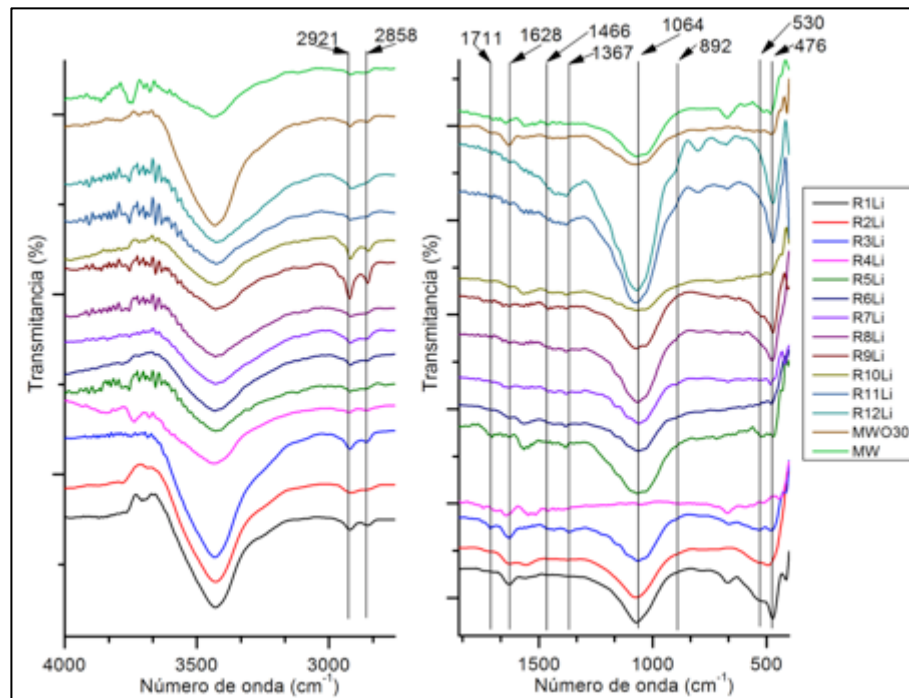


Fig. 5.26. FTIR: Espectros comparativos de la serie RxLi y con los nanotubos oxidados MWO30 y crudos MW.

En la Fig. 5.26 y 5.27 podemos observar el comparativo de todas las muestras ahí descritas. En estas figuras es visible el señalamiento de los picos, mencionados del párrafo anterior, que aunque son muy similares al de los nanotubos oxidados, debido a las moléculas comunes como hidroxilos, carbonilos, carbonatos y carboxilos, es importante recalcar la vibración característica del Li con el oxígeno Li-O st en los número de onda a 530 y 476  $\text{cm}^{-1}$ .

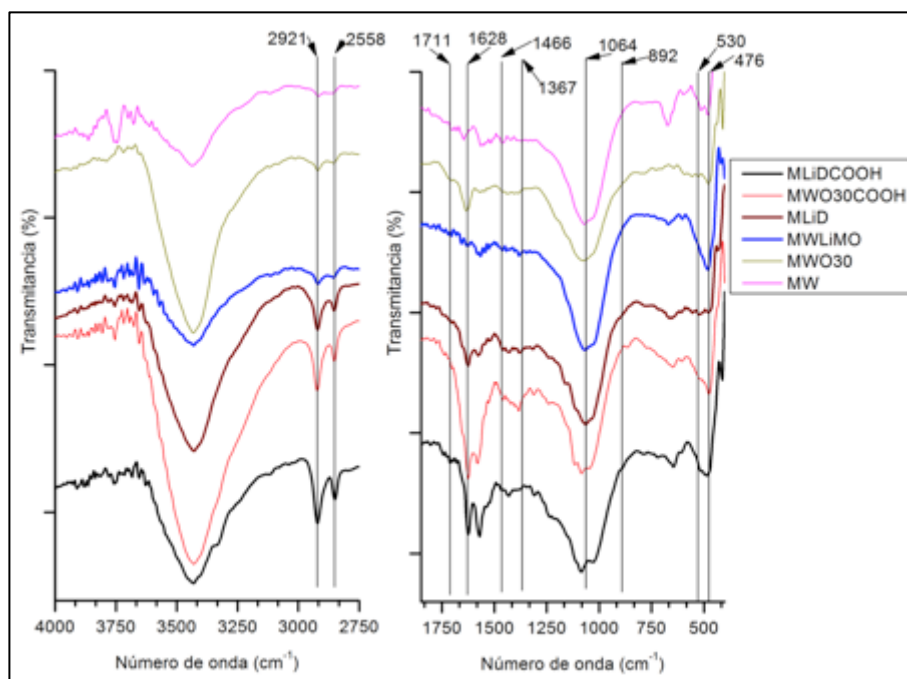


Fig. 5.27. FTIR: Espectros comparativos de los experimentos adicionales por microondas (MWLIMO), esterificación simple (MLiD), esterificación por ácido malónico (MWO30DCOOH) y los nanotubos oxidados MWO30 y MWO30COOH y finalmente los crudos MW.

Por esta espectroscopia, observamos el ensanchamiento de la banda OH st en todas las muestras, debido al adición de este grupo funcional en la superficie de los nanotubos de carbono, principalmente en la generación de carbono para los experimentos que fueron sintetizados por la adición del hidróxido de litio y por los esteres al añadir el hidróxido de litio por esterificación en los carboxilos de la superficie oxidada de los nanotubos de carbono.

A los número de onda entre 2950-2800  $\text{cm}^{-1}$  del grupo C-H y la banda del  $\text{CH}_2$  a 1466  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros con litio, observamos un fuerte incremento debido a los defectos generados en la superficie de los nanotubos de carbono al ser injertados, principalmente los que fueron sintetizados a partir del proceso por esterificación de los nanotubos oxidados MWO30 y MWO30COOH.

### **Raman: Funcionalización de MWNTs con litio.**

En la espectroscopia Raman de los nanotubos de carbono al injertar el litio, podemos encontrar en la literatura que el litio se puede manifestar en la banda a  $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$  (Hardwick, et al.



2007) (Maurin, Bousquet, et al., 2000) (Kim, et al. 2006) (Yoong, et al. 2008), misma banda en la que esta relacionada la banda G de los nanotubos de carbono. Por tal motivo, su análisis se hace en la generación de defectos y en la buena orientación gráfica que presentan estos nanotubos de carbono al injertarles litio en sus paredes externas, así también como la pureza de ellos, fundamentado en la bibliografía ya mencionada a partir de que se empezó a tratar este análisis en el tratamiento de los nanotubos de carbono.

Primeramente en la Tabla 5.03, se presentan los valores de las áreas de cada uno de los picos analizados (G', D y G), así el resultado al relacionar G'/G, G'/D y D/G, finalmente la pureza de los nanotubos al promediar estas relaciones, confirmando su pureza (Prza) (DiLeo, R.A., Landi, B.J. y Raffaele, R.P. 2007). Adicionalmente también se toma en cuenta la relación G/D, debido a la importancia que tiene al relacionar la buena orientación gráfica con los defectos generados en las paredes de los nanotubos de carbono (Dillon, Parilla, et al. 2005).

Tabla 5.03. Raman: Valores adimensionales de las áreas D, G, G' y los valores al relacionar G'/G, G'/D y D/G de las diferentes muestras involucradas en el injerto del litio en las paredes externas de los nanotubos de carbono.

| Muestra  | D       | G       | G'      | G'/G | G'/D | D/G  | Prza | G/D  |
|----------|---------|---------|---------|------|------|------|------|------|
| MW       | 72,068  | 79,955  | 81,314  | 1.02 | 1.13 | 0.90 | 1.02 | 1.11 |
| R1Li     | 64,666  | 80,951  | 77,683  | 0.96 | 1.20 | 0.80 | 0.99 | 1.25 |
| R2Li     | 112,202 | 148,535 | 142,522 | 0.96 | 1.27 | 0.76 | 1.00 | 1.32 |
| R3Li     | 98,968  | 117,520 | 108,288 | 0.92 | 1.09 | 0.84 | 0.95 | 1.19 |
| R4Li     | 113,659 | 148,273 | 141,976 | 0.96 | 1.25 | 0.77 | 0.99 | 1.30 |
| R5Li     | 281,784 | 407,074 | 278,043 | 0.68 | 0.99 | 0.69 | 0.79 | 1.44 |
| R6Li     | 270,710 | 417,618 | 320,221 | 0.77 | 1.18 | 0.65 | 0.87 | 1.54 |
| R7Li     | 152,204 | 221,803 | 148,564 | 0.67 | 0.98 | 0.69 | 0.78 | 1.46 |
| R8Li     | 267,837 | 414,467 | 320,246 | 0.77 | 1.20 | 0.65 | 0.87 | 1.55 |
| R9Li     | 108,787 | 142,130 | 91,265  | 0.64 | 0.84 | 0.77 | 0.75 | 1.31 |
| R10Li    | 101,210 | 171,329 | 117,865 | 0.69 | 1.16 | 0.59 | 0.81 | 1.69 |
| R11Li    | 145,065 | 235,080 | 176,539 | 0.75 | 1.22 | 0.62 | 0.86 | 1.62 |
| R12Li    | 221,894 | 357,661 | 274,893 | 0.77 | 1.24 | 0.62 | 0.88 | 1.61 |
| MWLiMO   | 98,815  | 166,682 | 172,261 | 1.03 | 1.74 | 0.59 | 1.12 | 1.69 |
| MLiD     | 55,946  | 92,728  | 68,257  | 0.74 | 1.22 | 0.60 | 0.85 | 1.66 |
| MLiDCOOH | 162,223 | 256,118 | 163,174 | 0.64 | 1.01 | 0.63 | 0.76 | 1.58 |

Posteriormente, en la Fig. 5.28 se encuentran los espectros de las muestras analizadas, representando las bandas G' ( $\approx 2,690 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\approx 1,576 \text{ cm}^{-1}$ ) y D ( $\approx 1,342 \text{ cm}^{-1}$ ), donde podemos resaltar las diferencias de alturas con respecto al nanotubo crudo MW, observándose también diferencias en el ensanchamiento de cada uno de los picos conforme se van modificando las paredes de los nanotubos de carbono. Por tal motivo, es que se analizan las áreas bajo la curva de cada uno de los picos, se relacionan entre cada una de ellas debido al significado que representan, para que finalmente en la Fig. 5.29, Fig. 5.30 y Fig. 5.31, se presente el estudio al comprar estos valores, con los criterios ya descritos anteriormente.

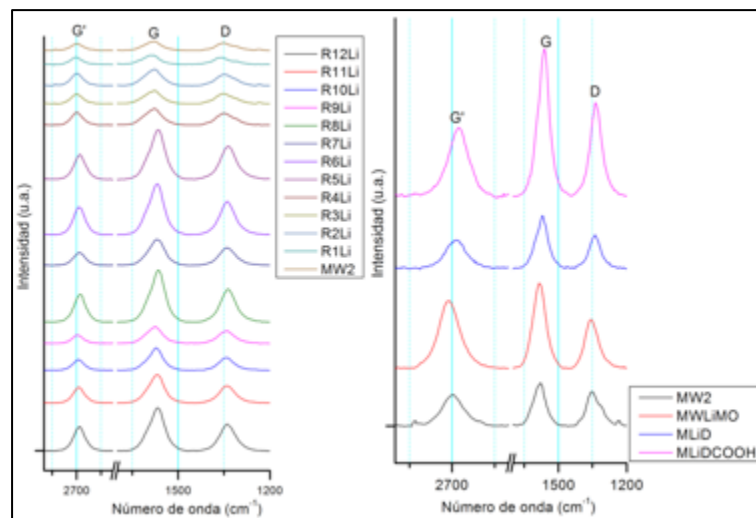


Fig. 5.28. Raman: Espectros de los nanotubos de carbono con litio, mostrando todos los experimentos realizados.

En la Fig. 5.29 podemos encontrar los experimentos adicionales que se realizaron en la adsorción del Li en las paredes externas de los nanotubos de carbono, donde es posible distinguir diferencias en cada una de ellas. Es importante resaltar el experimento realizado en el digestor de microondas (MWLiMO), ya que rompe con las expectativas esperadas de impurezas de los nanotubos de carbono, ya que en vez de haber mayor cantidad de ellas al disminuir los valores descritos, sucede lo contrario, dando a entender la ausencia de carbonos con hibridaciones distintas al  $sp^2$ , aunque esto no indica que no haya Li adsorbido, ya que la banda que se asocia al litio, que coincide con la banda G de los nanotubos de carbono y al relacionarla con G/D, se incrementa significativamente, dando lugar en la serie de estos experimentos, como el mejor resultado obtenido,



ya que los nanotubos de carbono tienen una excelente orientación gráfica y una buena adsorción de este metal en las paredes de los nanotubos de carbono.

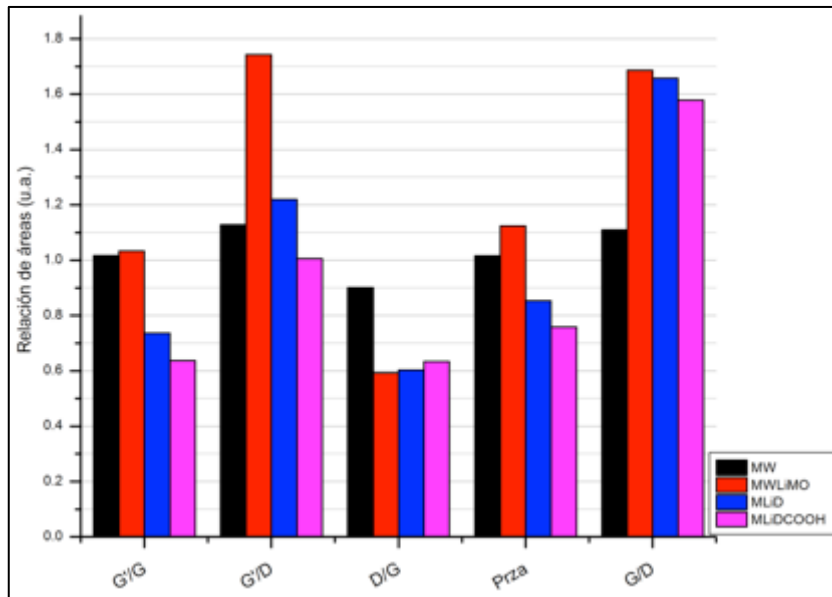


Fig. 5.29. Raman: Comparativo al relacionar las áreas de los nanotubos de carbono con litio de los experimentos adicionales.

En la Fig. 2.30 se presentan los experimentos impares de la serie RxLi<sub>y</sub>, recordemos en la metodología de estos experimentos, que los números impares de esta serie corresponden a los experimentos realizados con LiOH y no en la obtención de esta molécula a partir de la reacción del NaOH y LiCl, que conforman los experimentos pares. Así, para un mejor entendimiento al interpretar los resultados, se divide en ambas gráficas, donde podemos observar que, efectivamente la pureza de los nanotubos de carbono se ve afectada por los elementos huéspedes que son adsorbidos en las paredes externas de los nanotubos de carbono, como el litio, pero al relacionar G/D, que es inversamente proporcional a D/G, observamos un aumento proporcional al reaccionar el LiOH con los nanotubos de carbono, encontrando el experimento R11Li como el de mayor cantidad de Li en la superficie de estos MWNTs. R9Li y R3Li no cumple con esa proporción.

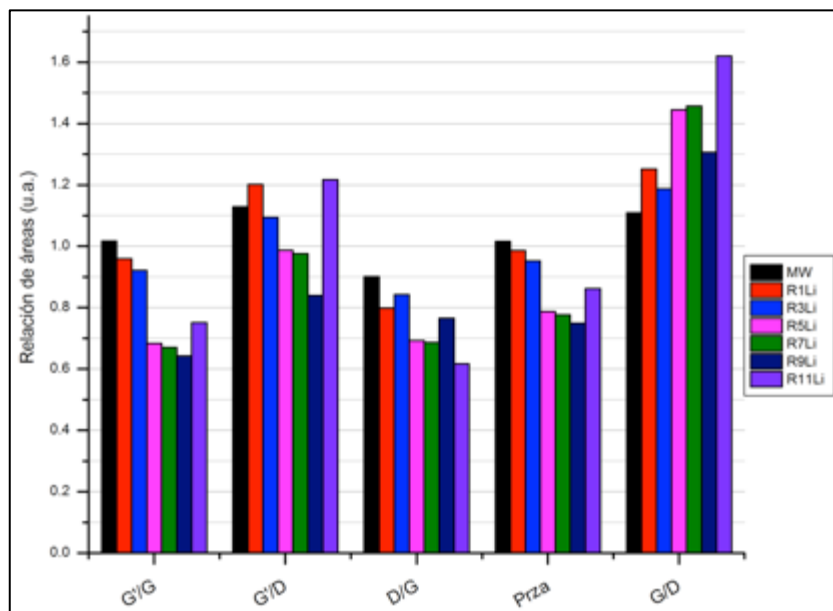


Fig. 5.30. Raman: Comparativo al relacionar las áreas de los nanotubos de carbono con litio de los experimentos con nomenclatura impar de la serie RxLiy.

Para los experimentos realizados de la serie RxLiy al reaccionar NaOH con LiCl para obtener el LiOH, se representan con números pares, graficados en la Fig. 5.31. Aquí la pureza de los experimentos realizados disminuyen conforme se va adsorbiendo las moléculas de litio, mientras que la relación G/D aumenta, al igual que la figura anterior, aumenta significativamente con respecto a la de los nanotubos de carbono crudos.

Por tal motivo, podemos concluir por esta espectroscopia, que la adsorción del Li en los nanotubos de carbono es posible, debido al incremento en la relación G/D en todos los experimento, marcando así evidencia, de la presencia del metal en los nanotubos de carbono. Un caso particular es la muestra MWLiMO, que a pesar de contar con una pureza más elevada que la de los nanotubos crudos, la relación G/D es de las más altas de todos los experimentos, sólo empatando con R10Li con un valor de 1.69 u.a.

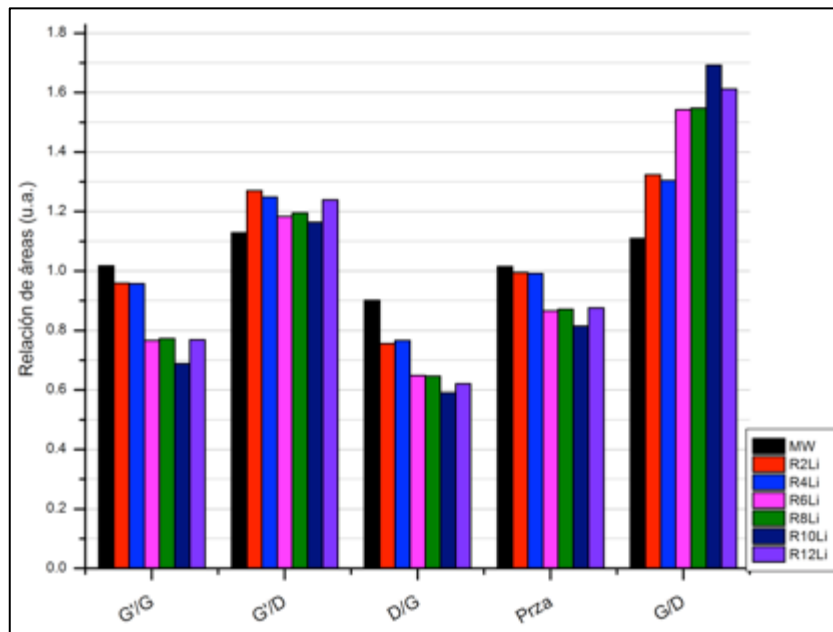


Fig. 5.31. Raman: Comparativo al relacionar las áreas de los nanotubos de carbono con litio de los experimentos con nomenclatura par de la serie RxLiy.

### XPS: Funcionalización de MWNTs con litio.

Por espectroscopia foto-electrónica de rayos X, podemos cuantificar e identificar el Li en los nanotubos de carbono, debido a su estudio superficial y su fácil interpretación al deconvolucionar los picos que a estos caracterizan. En la Fig. 5.32 se muestran los espectros analizados.

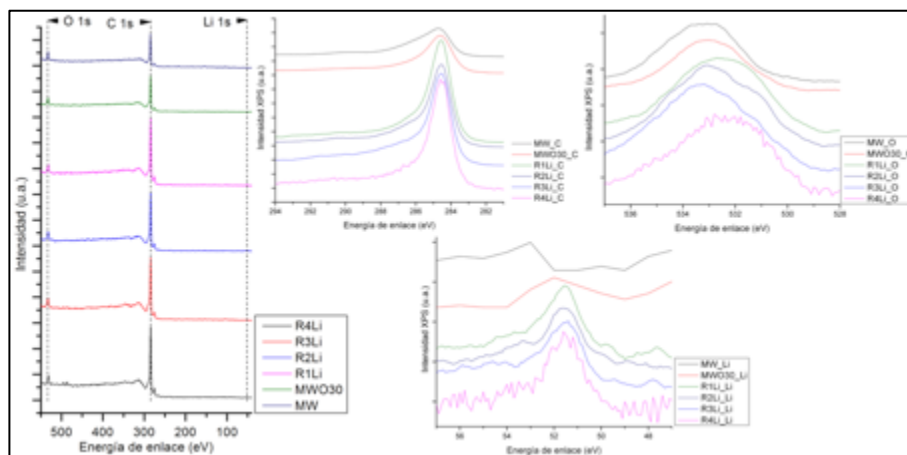


Fig. 5.32. XPS: Espectros de las muestras R1Li-R4Li, comparativo con los nanotubos previos a la adsorción del LiOH, que son MW y MWO30.





Las muestras caracterizadas por este método, por cuestiones técnicas, sólo son los primeros cuatro experimentos de la serie RxLiy, que en buena medida, alcanza a cubrir los dos factores que define a esta serie, el uso de LiOH llamados impares (R1Li y R3Li) y la mezcla de LiCl con NaOH llamados pares (R2Li y R4Li). Los espectros fueron analizados en los rangos de energía de enlace para el C 1s de 295 a 281 eV, O 1s de 540 a 528 eV y Li 1s de 61-57 eV.

En la deconvolución de los picos de cada uno de los elementos mencionados, se tomo en consideración el criterio utilizado en la oxidación de los nanotubos de carbono, sin embargo, al revisar la literatura (Schechter, Aurbach y Cohen 1999) (Kanamura, et al. 1997) (Morigaki y Ohta 1998) (Aurbach, Weissman, et al. 1996) (Ismail, et al. 2001), encontramos muchas coincidencia con el criterio utilizado anteriormente, donde relacionamos en la banda de C 1s a 284.5 eV del  $sp^2$  con  $CH_3OLi$ , 285.6 eV de  $sp^3$  con  $CH_3CH_2OLi$ ,  $-OH$  (286.6 eV) sin ninguna relación,  $C=O$  del carbonilo (287.6 eV) con  $CH_3OCO_2Li$ ,  $-COOH$  (288.6 eV) sin relación, carbonatos (290.0 eV) con carbonato de litio y finalmente, sin relación, las transiciones electrónicas  $\pi-\pi^*$  (290.9 eV), característicos de los nanotubos de carbono de multipared, que es de mucho interés debido a la característica de atraer elementos muy electropositivos. En el caso de la banda de O 1s, encontramos también similitud con la deconvolución usada en los nanotubos de carbono con la interacción del litio, donde  $-COOH$  (531.2 eV) se atribuye a  $LiOH$ ,  $O=C$  (532.1 eV) a  $Li_2CO_3$ ,  $O-C$  (533.4 eV) a  $ROCO_2Li$ ,  $C-O^*-C=O$  (534.3 eV) no se encuentra con alguna relación y finalmente donde el agua (535.5 eV) se hace visible. Finalmente, en la banda del Li 1s, encontramos tres picos a 51.5 eV, 53.7 eV propio de  $Li_2O$  y a 56 eV que define al carbonato de Li ( $Li_2CO_3$ ).

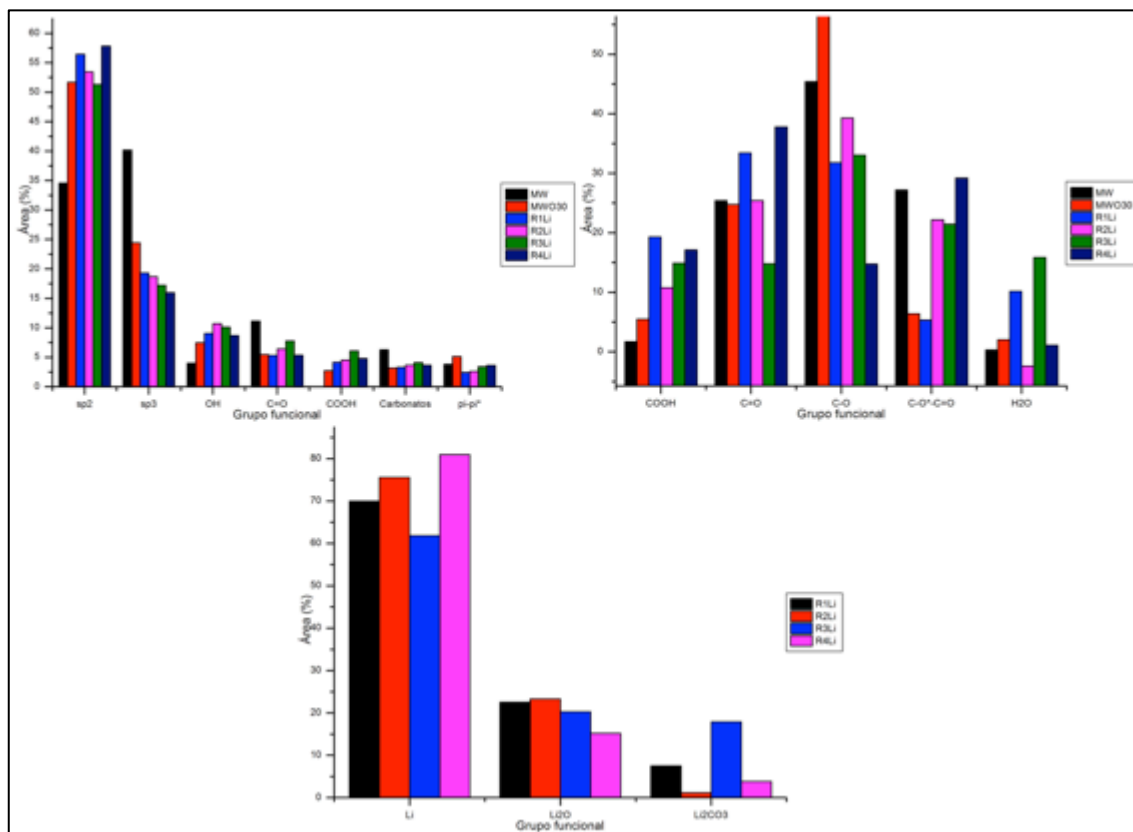


Fig. 5.33. XPS: Relación porcentual de las bandas C1s, O1s y Li1s, comparando los dos primeros picos con los nanotubos de carbono MW y MWO30 con los primeros cuatro experimentos de la serie RxLiy.

En la Fig. 5.33, podemos observar el porcentaje que cubre cada uno de los picos deconvolucionados, donde la tendencia en C1s que no existe mucha variación en los hidroxicarbonos, a excepción de los hidroxilos  $-OH$  (286.6 eV) y carboxilos  $-COOH$  (288.6 eV), que hay un aumento significativo en la ocupación de esta banda, principalmente una mayor presencia que en los nanotubos oxidados MWO30. Otro dato a resaltar, es el aumento de carbonatos (290.0 eV) con respecto a los nanotubos MWO30 de la serie RxLiy, asumiendo la generación de carbonato de litio a raíz de los experimentos. También es importante resaltar las variaciones en la transición electrónica  $\pi-\pi^*$  (290.9 eV), debido a que se ha comprobado que al oxidar los nanotubos de carbono crudos MW a MWO30, existe una exfoliación en sus paredes externas, generando una mayor transición electrónica de este tipo, por tal motivo, al disminuir esos valores en esta banda, se propone la existencia de enlaces no covalentes con el Li, a causa de sus diferencias electrostáticas. Sobre la tendencia positiva  $sp^2$  (284.5 eV) y negativa en  $sp^3$  (285.6 eV) conforme se funcionalizan las muestras, se debe a la degradación de materiales carbonosos, no grafíticos, que se van



eliminando a medida que se hace un nuevo tratamiento a los nanotubos de carbono, quedando una hibridación grafitica más pura de ellos.

Dentro de la banda O1s, al deconvolucionar los valores de los picos, encontramos una tendencia positiva en la generación de carboxilos –COOH (531.2 eV), ocupando el porcentaje más bajo de la banda el de los nanotubos crudos, mientras que los carboxilos O=C (532.1 eV), en las muestras R1Li y R3Li, ocupan un mayor porcentaje en este grupo funcional. Estas mismas muestras guardan un mayor porcentaje de moléculas de agua que cualquiera de los experimentos aquí mencionados. En la región de los carbonatos C–O\*–C=O (534.3 eV), observamos una alza con respecto al de los nanotubos de carbono oxidados MWO30, comprobándose este valor en la región de Li1s, donde la deconvolución del pico Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> muestra un importante aumento en esa banda, comprobado también en el pico C1s, los experimentos R1Li y R3Li. En esta misma banda, el mayor porcentaje de ella se debe a los iones de Li allí presentes, cumpliendo una fuerte interacción electrostática con los nanotubos de carbono, debido a una disminución en el pico de las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  (290.9 eV) y un aumento en dicho ion (51.5 eV) (Schechter, Aurbach y Cohen 1999).

### ***TGA-DSC: Funcionalización de MWNTs con litio.***

En la Fig. 5.34 se grafican los termogramas de los experimentos impares de la serie RxLiy, mientras que en la Fig. 5.35 se grafica el comportamiento térmico de MWLiMO en la gráfica del lado izquierdo de la figura y el comportamiento de MWLiD y MWLiDCOOH del lado derecho. La finalidad de esta caracterización es cuantificar la presencia del litio adsorbido en las paredes externas de los nanotubos de carbono en los experimentos realizados

De acuerdo a la literatura, el carbonato de litio Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> queda totalmente degradado a 500° C (Tang, et al. 2009), mientras que el hidróxido de litio monohidratado LiOH queda completamente degradado entre 400 y 500° C (Chang, Wang y Kumta 2001). Por lo tanto, al observar nuestros espectros, notamos que aproximadamente en esos rangos de temperatura existe un pequeño escalón en la rampa de los TGA, a excepción de la muestra MWLiDCOOH (Fig. 5.34), donde recordemos la



incorporación previa del ácido malónico, antes de la esterificación del hidróxido de litio en las paredes de los nanotubos de carbono.

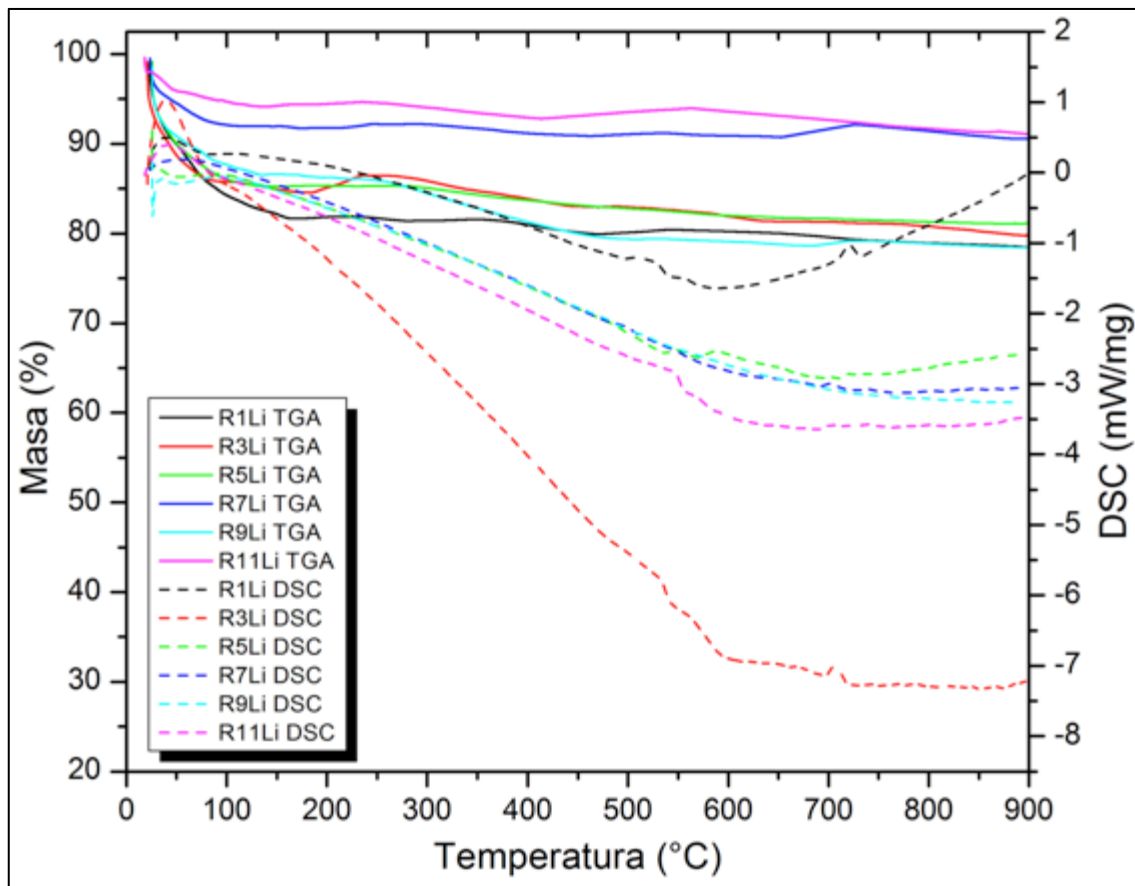


Fig. 5.34. TGA-DSC: Termogramas en la adsorción del Li en los nanotubos de carbono de multipared de la serie RxLi<sub>y</sub>.

En la Fig. 5.34 podemos observar la pérdida de litio en los nanotubos de carbono, en porcentajes que varía entre 1.5% de la muestra R1Li hasta 6.5% de la muestra R9Li. Sin embargo, en la Fig. 5.35 observamos un mayor porcentaje de litio, donde MWLiMO cuenta con 3.03%, MLiD con 9.01% y MLiDCOOH con 11.91%, donde este último manifiesta un comportamiento endotérmico a 224.44° C, por lo que el litio empieza a descomponerse al final de ese pico (253.53°C-501.03° C).

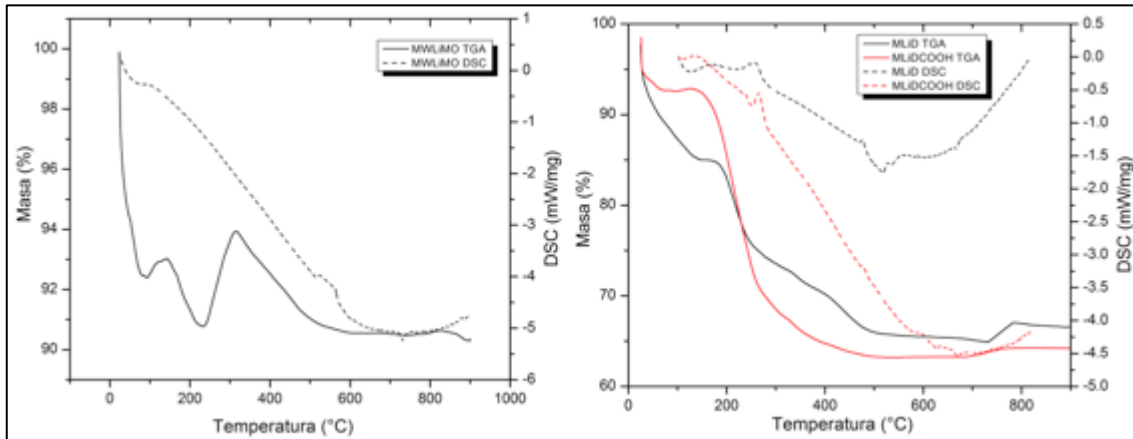


Fig. 5.35. TGA-DSC: Termogramas en la adsorción del Li en las muestras MWLiMO, MLiD y MLiDCOOH.

**Conductividad eléctrica:**

Se midió la conductividad eléctrica con la ayuda de un milihmetro de cuatro puntas Agilent 4338B de 1kHz. La muestra se preparó compactándola con una prensa a una presión de 8 Ton cm<sup>-2</sup>. Los resultados son tabulados y graficados en la Fig. 5.36. Podemos observar como la conductividad eléctrica se ve afectada por la adsorción del Li en las paredes de los nanotubos de carbono, siendo el valor de la muestra MWO30 el más alto.

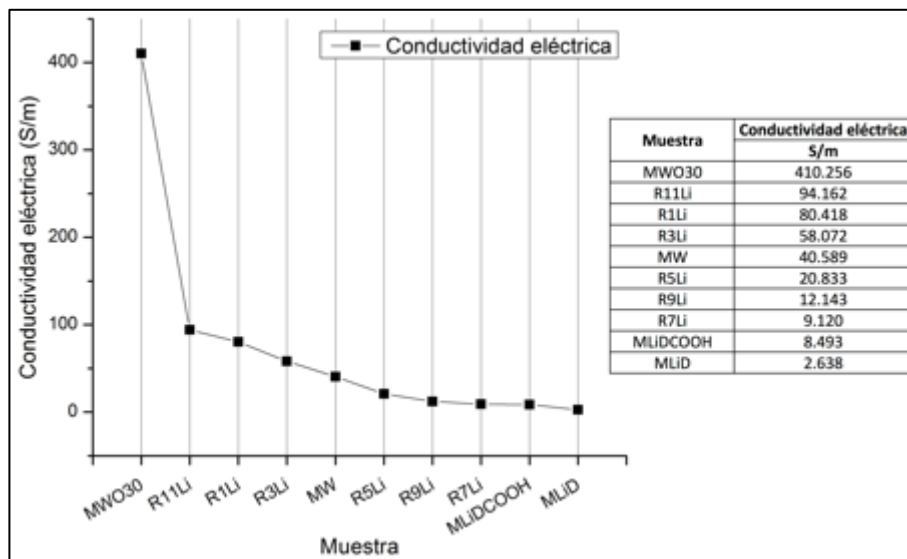


Fig. 5.36. Conductividad: Valores de conductividad eléctrica (S m<sup>-1</sup>) de los nanotubos de carbono con litio.



---

# Capítulo VI

## Síntesis del ánodo.

---

### 6.1. Introducción.

El objetivo del ánodo, es tener la propiedad de aumentar su conductividad con la incorporación de polímeros semiconductores, además de una buena dispersabilidad en matrices poliméricas y un fácil receptor de iones de litio al momento de ser ensamblado el electrodo en la batería. Debido a que se ha utilizado últimamente nanotubos de carbono sulfurados como electrodos en baterías de litio (Ahn, et al. 2012) (Park, et al. 2012) (Wang, et al. 2012) (Yuan, et al. 2009) (Guo, Xu y Wang 2011) (Yuan y Xiang 2013) (Jin, et al. 2013), sin importar si los nanotubos de carbono sulfurados fungen como cátodo o ánodo, es que se propone utilizarlos como ánodo, aprovechando principalmente la buena afinidad que hay de los grupos sulfuros con el litio.

Los materiales usados en un inicio en las baterías de litio en el ánodo fueron basados en carbono y óxidos en estaño. Últimamente se ha invertido mucho en metales y compuestos intermetálicos debido a la gran capacidad de almacenamientos de energía comparado con los materiales basados en carbono (Stura, E. y Nicolini, C. 2006). Sin embargo, en la revisión de la publicación señalada, se ilustra una gráfica donde se muestran los principales materiales que presentan una baja densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ ) y una alta capacidad específica ( $\text{mAh g}^{-1}$ ), factores importantes en las características del ánodo de una batería de litio, donde el litio metálico, politiofeno, grafito y  $\text{SnO}_2$ :grafito 1:5 presentan alta capacidad específica y baja densidad. Ver Fig. 6.01.



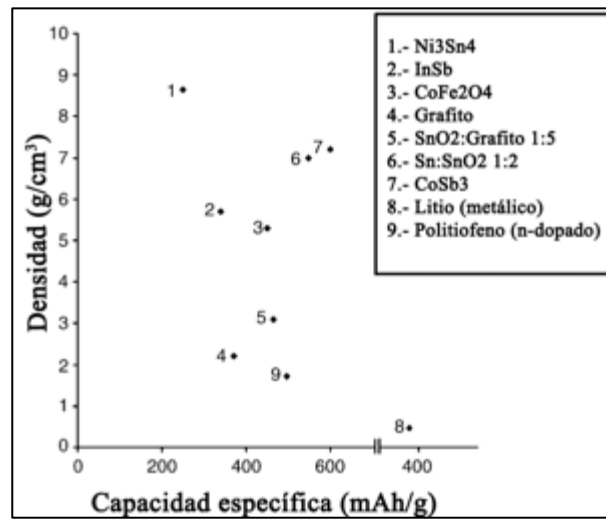


Fig. 6.01. Comparación de diferentes nanomateriales como ánodo (Stura, E. y Nicolini, C. 2006).

Por tanto, debido a que el politiófenos se caracteriza como uno de los polímeros con mejor capacidad específica y baja densidad, de hecho con valores más favorables que el grafito, su utilización se hace bastante ambiciosa, sin embargo, su precio no lo hace tan factible. Por otro lado, no sólo éste polímero es de los mejores semiconductores y buenos candidatos para su utilización como un electrodo. En una revisión reciente (Snook, G.A., Kao, P. y Best, A.S. 2011) se habla sobre los polímeros semiconductores y como estos pueden ser usados como super capacitores o electrodos, entre ellos se encuentra el politiófenos y otro parecido a él, el polipirrol. La diferencia en cuanto a conductividad entre estos dos polímeros es mucha (300-400 del politiófenos y 10-50 S cm<sup>-1</sup> del polipirrol), aunque sólo se diferencia uno del otro, el grupo funcional, amina por tiol, además de su costo, siendo la del polipirrol más económico (Sigma-Aldrich Co. LLC. 2013). A pesar de que el politiófenos ha sido usado como ánodo (Wang, Zhang y Zhang 2012) (Wang, Ballantyne, et al., 2006), el polipirrol no es la excepción, ya que además de que ya han sido evaluadas sus propiedades electroquímicas (Hughes, Chen, et al. 2002) (Hughes, Shaffer, et al. 2002) (Ramanavičius, Ramanavičiene y Malinauskas 2006) (Jurewicz, et al. 2001), su utilización como ánodo no es la excepción (Idris, et al. 2011) (Ding, et al. 2013) (Lai, et al. 2010) (Liu, et al. 2013) (Guo, et al. 2005) (Chou, et al. 2011), es más, el uso del polipirrol como ánodo, se ha soportado en grafito (Veeraraghavan, et al. 2002) y hasta en nanotubos de carbono, lo que ha sido publicado recientemente (Tang, et al. 2012) (Shao, et al. 2011).



Por lo descrito anteriormente, nació la idea sobre la síntesis del ánodo, sulfurando nanotubos de carbono previamente oxidados, para posteriormente funcionalizar nanopartículas de polipirrol-quitosano. Pese a haber mucha investigación sobre la combinación de polipirrol-quitosano, ya sea evaluando sus propiedades física, ópticas y eléctricas (Abdi, et al. 2009), utilizándolos como polímeros conductores para la regulación eléctrica de células Schwann (Huang, et al. 2010), sintetizados como hidrogeles (Huang, et al. 2013), o haber sido mezclados con otras moléculas (Wan, et al. 2010) (Ye, et al. 2011) (Devi, Relhan y Pundir 2013), el objetivo aquí, es obtener nanoesferas que puedan ser injertadas en las paredes externas de los nanotubos de carbono. Además de ya haber sido sintetizadas dichas nanoesferas de polipirrol-quitosano (PPyCh) (Cheng, Xia y Chan 2004) (Yang y Lu 2005) (Yalçinkaya, et al. 2010), hay una publicación que hace más sencilla la experimentación, reduciendo los costos de los reactivos en la síntesis y un mayor control en el diámetro de las nanoesferas, donde fueron sintetizados a partir de una reacción oxidativa de ácidos fuertes (Li, Y., et al. 2011).

Por otro lado, para sulfurar los nanotubos de carbono de multipared, en éste trabajo se ha propuesto el mejoramiento de una técnica ya publicada (Čech, J., et al. 2006), disminuyendo concentraciones reactivos sulfurantes y tiempos de reacción, haciendo más factible la fabricación del ánodo. El mecanismo de reacción propuesto por este artículo y comprobado en esta investigación, radica en sulfurar los nanotubos de carbono con  $P_4S_{10}$  en nanotubos de carbono previamente oxidados con la mezcla de ácidos nítricos y sulfúricos, funcionalizando sus paredes con grupos tioles y tioésteres, donde estos mismos grupos funcionales se unen, generando puentes de desulfuro entre ellos, Ver Fig. 6.02:

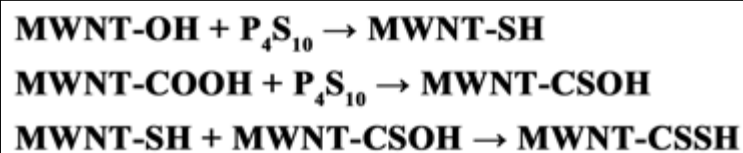


Fig. 6.02. Mecanismo de reacción en la sulfuración de nanotubos de carbono con  $P_4S_{10}$  (Čech, J., et al. 2006).

Después de haber sulfurado los nanotubos de carbono, la idea de incorporar las nanopartículas de PPyCh en ellos es aprovechar al quitosano (Ch), aprovechando dicha sulfuración en los nanotubos de carbono para formar ditiocarbamato de quitosano, análogo a la reacción entre





tiocarbonatos con el quitosano, que esta sustentado por varios autores (Muzzarelli y Tanfani 1982) (Ninomiya, et al. 2003) (Humeres, et al. 2002) (Yong, et al. 2013) (Khan, Badshah y Airoidi 2011) (Qin, et al. 2012). La finalidad de este nuevo material, es obtener una baja densidad y alta conductividad, debido a la opción de tener la característica de los politiofenos, polipirrol y grafito, que en este caso, son los nanotubos de carbono de multipared.

## 6.2. Experimental.

### *Polipirrol-quitosano (PPyCh):*

Los reactivos a usar fueron 0.04 g de quitosano (Ch), 4mmol de pirrol, 2 mmol de peroxidisulfato de amonio (APS) y 80 ml de HCl 0.1 mol l<sup>-1</sup>. Primeramente se hacen dos soluciones por separado para posteriormente mezclarlos. Primero, en 40 ml de HCl 0.1 mol se agrega el Ch y el pirrol, se llevó a sonicación por 10 min a 80 sonic min<sup>-1</sup>. Posteriormente, en los otros 40 ml de HCl 0.1 mol l<sup>-1</sup> se agregó el APS, disolviendo completamente el reactivo en el ácido, donde se llevó a sonicación por 5 min a 80 sonic min<sup>-1</sup>. Al obtener ambas soluciones, se mezclan ambas soluciones en un matraz, observando claramente la polimerización del pirrol al tornarse de negro la mezcla, que anteriormente ambas eran incoloras. Sin agitar, se deja reposar la solución por 12 h y después, en un evaporador rotatorio se evapora el ácido a 35° C a una presión de 35-45 Torr. Se obtiene un polvo de muy baja densidad, que es secado a 50° C por 6 h para eliminar el ácido residual y almacenado finalmente en un frasco ámbar para evitar su oxidación.

### *Sulfuración de nanotubos de carbono:*

Se utilizaron tres tipos de nanotubos de carbono: Los nanotubos de multipared crudos (MW) y los oxidados con la mezcla de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en los tiempos de reacción de 3 h (MWO30) y 24 h (MW240), como reactivo sulfurante, se utilizo pentasulfuro de fósforo (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>). Los nanotubos de carbono se mezclan con P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> en 30 ml de tolueno, se sella y se deja en agitación constante a temperatura ambiente por 120 h (5 días). Terminado el proceso, se evapora el tolueno en un evaporador rotatorio a 75° C a presión atmosférica, finalmente se lava con 300 ml de agua destilada



para eliminar residuos de tolueno, después se secó a vacío por 6 h y finalmente se envasó en un frasco ámbar para evitar una posible oxidación. Las muestras resultantes son SMW (de MW), SMWO30 (de MWO30) y SMW240 (de MW240).

### ***Injerto de las nanoesferas PPyCh en nanotubos de carbono sulfurados (SPPyCh).***

PPyCh (0.03 g) y amoníaco (0.1 mol) fueron mezclados en 50 ml de alcohol etílico al 95% (v v<sup>-1</sup>) en un lapso de 15 min por sonicado (80 sonic min<sup>-1</sup>). Posteriormente se agregaron los nanotubos de carbono sulfurados (0.09 g de SMWO30) y se dejó por 2 h en agitación mecánica. Después se lavaron con 300 ml de agua destilada y se secaron a vacío por 6 h. Finalmente fueron envasados en frasco ámbar.

## **6.3. Análisis de resultados**

### ***FTIR: Nanopartículas polipirrol-QUITOSANO (PPy-Ch).***

En la Fig. 6.03 se compara el espectro del quitosano (Ch), el monómero del pirrol (Py) y estructura molecular de las nanoesferas polipirrol-QUITOSANO (PPyCh). En el quitosano podemos encontrar un pico  $\approx 3350 \text{ cm}^{-1}$  que es asignado a las vibraciones de O–H sobrepuesta a las vibraciones en la banda N–H, mientras que las vibraciones internas del hidrógeno en el polisacárido se manifiesta en las vibraciones C–H a  $\approx 2888 \text{ cm}^{-1}$ ; picos de carboxilos se manifiestan a  $1655 \text{ cm}^{-1}$ , con flexión de N–H a  $1557 \text{ cm}^{-1}$ , con vibraciones C–N acopladas con deformaciones en el plano de las N–H a  $1420 \text{ cm}^{-1}$  y una deformación angular simétrica de CH<sub>3</sub> a  $1345 \text{ cm}^{-1}$ ; vibraciones C–N de los grupos amino a  $1320 \text{ cm}^{-1}$ ; vibraciones de estiramiento de C–O–C a  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ; y la banda específica de los  $\beta$  (1–4) de los puentes glucósidos a  $1161$  y  $893 \text{ cm}^{-1}$  (Yalçinkaya, et al. 2010) (Li, et al. 2011).

En el caso del pirrol como monómero, encontramos la típica vibración de estiramiento de –N–H– a  $3569 \text{ cm}^{-1}$ , el pico alrededor de los  $1625 \text{ cm}^{-1}$  es asignado a la vibración –C=C– del anillo del pirrol y a  $1033 \text{ cm}^{-1}$  es causado por las deformaciones del pirrol en el plano –C–H (Li, et al. 2011) (Yalçinkaya, et al. 2010).

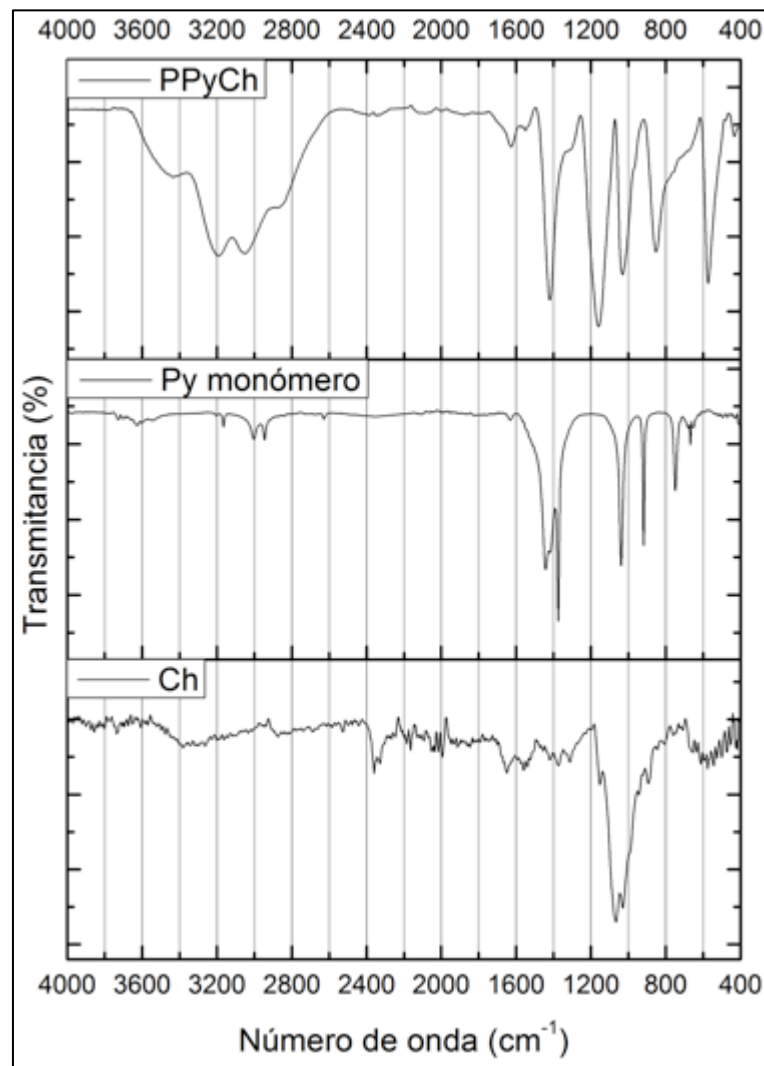


Fig. 6.03. FTIR: Espectros del quitosano (Ch), pirrol (Py) y la compuesto polipirrol-quitosano (PPyCh).

Por otra parte, el espectro de las nanoesferas de PPyCh se puede observar una gran absorción en el espectro entre  $2600\text{ cm}^{-1}$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  debido a la sobre posición de las vibraciones de estiramiento de N-H y O-H, de hecho, en esta banda se puede observar como es mucho más absorbida que el quitosano o el pirrol sólo, debido a los enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos OH del quitosano, con los grupos aminos del polipirrol (N-H...O, O-H...O y O-H...N). Otras bandas que podemos ver como nuevas, comparadas con el Ch y Py, es observada entre  $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  debido a la combinación de las bandas observadas en el pirrol y en el quitosano. En la Fig. 6.04 podemos encontrar la formación de los puentes de hidrógeno entre el polipirrol y el quitosano (Yalçinkaya, et al. 2010) (Li, et al. 2011).

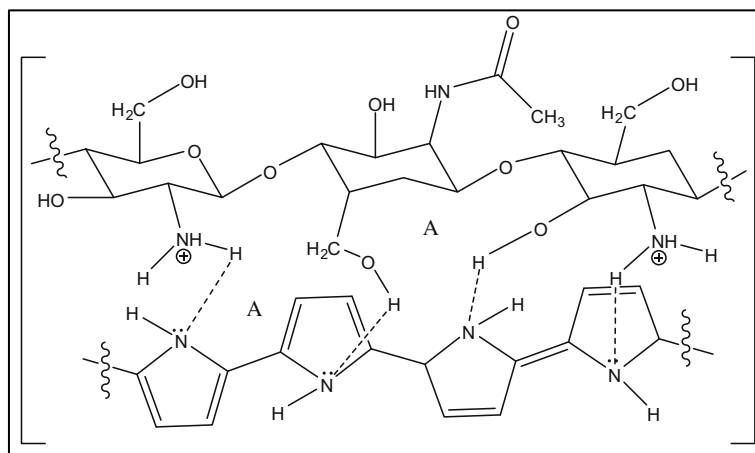


Fig. 6.04. Generación de puentes de hidrógeno entre el polipirrol/quitosano al sintetizar las nanoesferas (Yalçinkaya, et al. 2010).

**FTIR: Sulfuración de los nanotubos de carbono de multipared (SMW, SMWO30 y SMW240).**

La sulfuración de los nanotubos de carbono se llevó a cabo en nanotubos crudos (SMW) y los nanotubos de carbono que fueron oxidados por ácidos (SMWO30 y SMWO240). Los nanotubos de carbono sulfurados SMWO30 y SMW muestran bandas más pronunciadas que SMW240, dichas bandas las encontramos entre los  $570\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y  $720\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo a la Fig. 6.05. En el pico del primer rango, de acuerdo a la literatura citada (Tolstoy, Chernyshova y Skryshevsky 2003) (Henini y Razeghi 2002) (Stuart 2004) (Chalmers y Griffiths 2002) (Kocharova, Ääritalo, et al. 2007), se encuentra grupo tioletéster y enlaces disulfuros, mientras en el otro rango del número de onda, podemos encontrar las vibraciones C-S y C=S, comprobando así la propuesta de reacción descrita en la introducción de este capítulo.

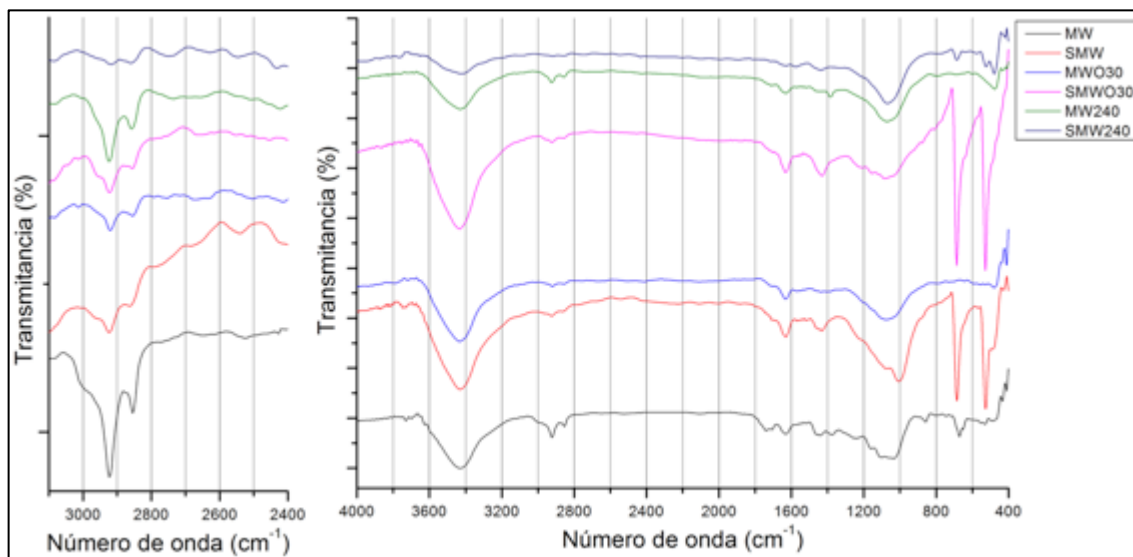


Fig. 6.05. FTIR: espectros comparativos en la sulfuración de nanotubos de carbono con nanotubos crudos (SMW), y los oxidados con la mezcla de ácidos (SMWO30 y SMW240).

Por otro lado, como comentábamos en el inicio de este análisis de IR, encontramos que las bandas sulfuradas en el IR de los espectros se marcan de manera significativa en las muestras SMW y SMWO30, dejando opaco a la muestra SMW240, concluyendo un menor porcentaje de carbonos sulfurados en dicha muestra. Sobre la tiolación (SH) de los nanotubos de carbono, hay quienes coinciden en la presencia de ellos entre  $2970\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$  (Kocharova, Leiro, et al. 2008) (Nakamura, et al. 2007), observando que es el mismo rango en el que los grupos  $\nu_s(\text{CH}_2)$   $2867\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$   $2930\text{ cm}^{-1}$  se manifiestan, que al ser muy intensos en los nanotubos de carbono crudos (MW), conformen se van oxidando y tiolando, estas bandas tienden a disminuir su intensidad, debido a la funcionalización de los nanotubos de carbono.

### ***Raman de los experimentos.***

En esta caracterización podemos encontrar, además de los picos que definen a los nanotubos de carbono  $G'$  ( $\approx 2,690\text{ cm}^{-1}$ ),  $G$  ( $\approx 1,576\text{ cm}^{-1}$ ) y  $D$  ( $\approx 1,342\text{ cm}^{-1}$ ) (Sato-Berrú, R.Y., Basiuk, E.V. y Saniger, J.M. 2006) (Athalin, H. y Lefrant, S. 2005) (Kataura, H., et al. 2000) (Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., et al. 2005) (Gupta, S. y Patel, R.J. 2007) (Jorio, A., et al. 2004) (Delhaes, P., et al. 2006q) (Heise, H.M., et al. 2009) (Zdrojek, M., et al. 2004) (Lehman, J.H., et al. 2011), existen otras bandas que dan evidencia de los carbonos sulfurados, como la presencia de los enlaces disulfuros

(S-S) a  $534\text{ cm}^{-1}$  (Kocharova, Ääritalo, et al. 2007) (Lim, et al. 2003) (Plank, Cheung y Andrews 2004),  $706\text{ cm}^{-1}$  en el enlace C-S (Kocharova, Ääritalo, et al. 2007) (Chen, et al. 2011) (Čech, J., et al. 2006) (Lim, et al. 2003) y a  $1063\text{ cm}^{-1}$  con C=S (Lim, et al. 2003) (Plank, Cheung y Andrews 2004), sin embargo, en la banda a  $534\text{ cm}^{-1}$  también es atribuido a un conjunto de bandas ( $475$ ,  $495$  y  $503\text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente a S=C-S (Curran, et al. 2006) (Čech, J., et al. 2006).

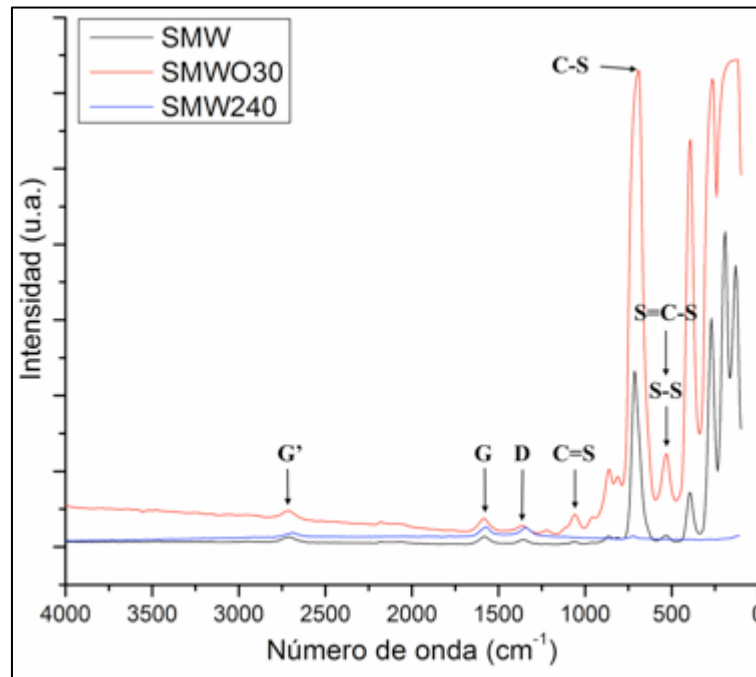


Fig. 6.06. Raman: Espectros de los nanotubos carbono sulfurados, donde las bandas de los grupos C=S, S-S, C-S y S=C-S se manifiestan visiblemente en el espectro.

En la Fig. 6.06 observamos la presencia de estas bandas sulfuradas que opacan claramente a las bandas típicas G', G y D de los nanotubos de carbono, pero que al final de cuentas, se encuentran visibles y candidatas a ser analizadas en su orientación gráfica y en la generación de defectos, al ser tabuladas en la Tabla 6.01 y graficadas en la Fig. 6.07.



Tabla 6.01. Raman: Valores adimensionales de las áreas D, G, G' y los valores al relacionar G'/G, G'/D y D/G de las diferentes muestras involucradas en la sulfuración de las paredes externas de los nanotubos de carbono.

| Muestra       | D       | G       | G'      | G'/G | G'/D | D/G  | Prza | G/D  |
|---------------|---------|---------|---------|------|------|------|------|------|
| <i>MW</i>     | 92,121  | 131,581 | 137,225 | 1.04 | 1.49 | 0.70 | 1.08 | 1.43 |
| <i>SMW</i>    | 37,706  | 67,274  | 68,514  | 1.02 | 1.82 | 0.56 | 1.13 | 1.78 |
| <i>MWO30</i>  | 40,546  | 52,738  | 51,791  | 0.98 | 1.28 | 0.77 | 1.01 | 1.30 |
| <i>SMWO30</i> | 72,497  | 123,423 | 104,129 | 0.84 | 1.44 | 0.59 | 0.96 | 1.70 |
| <i>MW240</i>  | 160,519 | 163,584 | 108,126 | 0.66 | 0.67 | 0.98 | 0.77 | 1.02 |
| <i>SMW240</i> | 74,743  | 74,934  | 48,945  | 0.65 | 0.65 | 1.00 | 0.77 | 1.00 |
| <i>SPPyCh</i> | 102,937 | 160,256 | 126,251 | 0.79 | 1.23 | 0.64 | 0.89 | 1.56 |

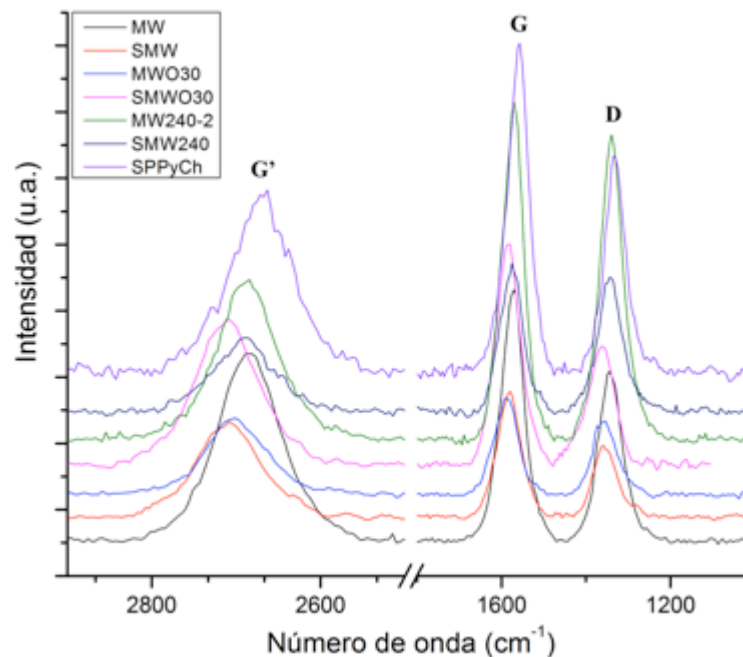


Fig. 6.07. Raman: Espectros de los nanotubos de carbono sulfurados y de la muestra injertada con las nanoesferas de PPyCh.

En la Fig. 6.08 y Fig. 6.09 se grafican la relación de las bandas G'/G, G'/D y D/G para obtener un promedio de estas y obtener así la pureza (Prza) de los nanotubos de carbono, donde mientras más alto es ese valor, menor cantidad de impurezas habrá en la muestra (DiLeo, R.A., Landi, B.J. y Raffaele, R.P. 2007), debido a que G representa a la alta orientación gráfica de los nanotubos de carbono mediante la hibridación  $sp^2$  y D a los defectos en las paredes externas de los nanotubos de carbono, hexágonos y heptágonos por hibridación  $sp^3$  (curvaturas en los nanotubos de



carbono) presentes en las paredes externas de los nanotubos de carbono, mientras que G' es un indicador específico de pureza debido a la presencia de nano-carbonos (fases desordenadas).

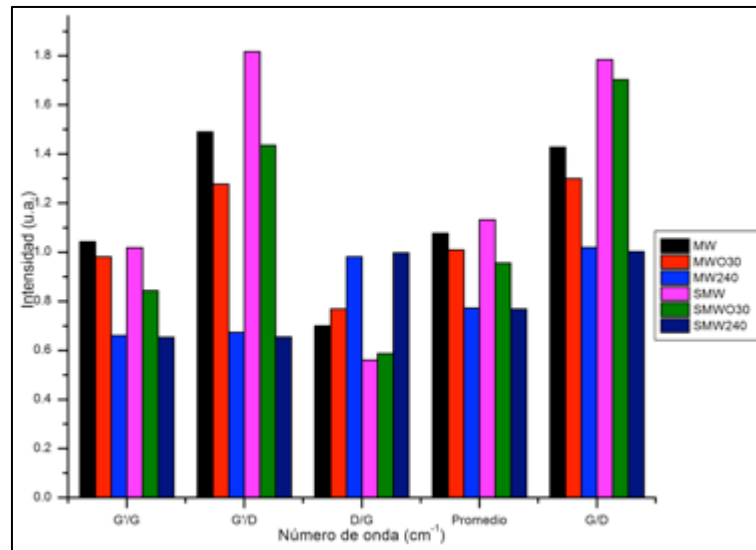


Fig. 6.08. Raman: relación de las bandas G'/G, G'/D y D/G, que el promedio de ellas (Prza), representando la pureza de los nanotubos de carbono, así como la relación G/D.

En la fig. 6.08 se grafican los resultados de los nanotubos sulfurados (SMW, SMWO30 y SMW240), en comparación con los nanotubos sin sulfurar (MW, MWO30 y MW240). Encontramos como la pureza de los nanotubos de carbono se va perdiendo al ser oxidados con respecto a los nanotubos crudos (MW), así como al ser sulfurados, ya que si comparamos las barras de SMWO30 con respecto a MWO30, vemos como la pureza de los nanotubos de carbono disminuye, sucediendo lo mismo en los SMW240 con respecto a MW240. Sin embargo, al comparar los SMW con MW, observamos un efecto contrario, esto debido a que en los nanotubos crudos encontramos mayor cantidad de material carbonoso que pudo ser sulfurado también, quedando así, limpias las paredes externas de los nanotubos de carbono.



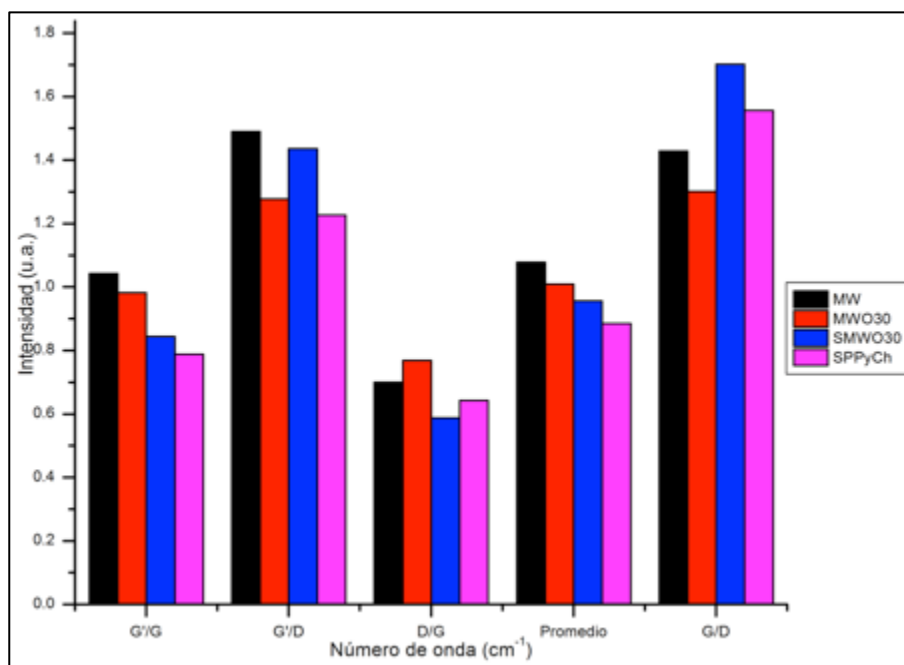


Fig. 6.09. Raman: Relación de áreas de las bandas G'/G, G'/D y D/G en el injerto de las nanopartículas PPyCh en las paredes sulfuradas de los nanotubos de carbono.

En la Fig. 6.09 observamos la secuencia Raman en el injerto de las nanopartículas PPyCh en los nanotubos de carbono, desde los nanotubos crudos (MW), su oxidación (MWO30) y sulfuración (SMWO30), hasta la incorporación de las nanopartículas en los nanotubos de carbono (SPPyCh). Observamos como la pureza de los nanotubos de carbono (promedio) disminuye, habiendo impurezas en la muestra (las nanopartículas PPyCh y grupos sulfurados), además que al relacionar G/D, encontramos un aumento significativo al sulfurar, debido al reaccionar con los carbonos  $sp^3$  y, posteriormente una disminución de ellos al injertarles las nanopartículas PPyCh debido a la alteración de su estructura con la hibridación de los carbonos del quitosano.

#### ***Análisis elemental por combustión de los experimentos.***

Comprobando la precisión del equipo mediante un control de calidad, se mide el porcentaje atómico de la sulfanilamida como estándar, donde los resultados experimentales fueron N = 16.23%, C = 41.78%, H = 4.63% y S = 18.60%, con valores teóricos de N = 16.25%, C = 41.81%, H = 4.65% y S = 18.62%, comprobando así la confiabilidad del equipo. Los porcentajes de azufre, nitrógeno carbono e hidrógeno, se encuentran graficados y tabulados en la Fig. 6.10.

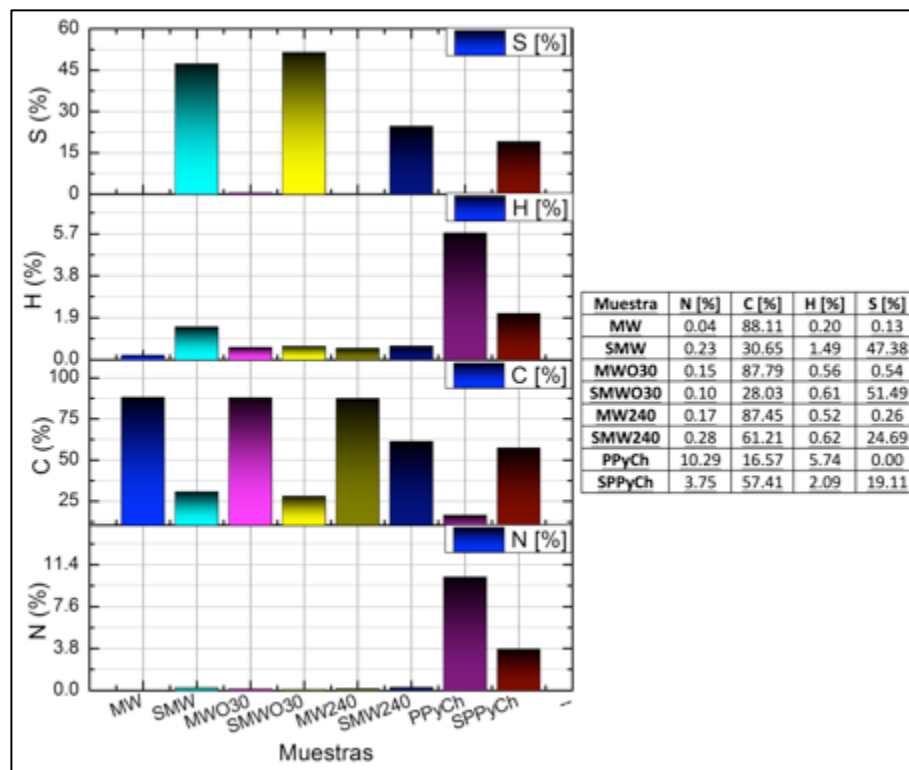


Fig. 6.10. Análisis elemental por combustión de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre de los experimentos relacionados en la sulfuración de carbono y en el injerto de PPyCh.

En dicha figura, el alto porcentaje atómico de azufre en las muestras SMW, SMWO30 y SMW240, donde relativamente, los nanotubos que fueron oxidados a mayor tiempo (MW240) y sulfurados (SMW240), tienen un menor porcentaje de azufre con respecto a los otros dos, que alcanzan arriba del 51% (SMWO30), pero que al final de cuentas, sigue siendo un porcentaje alto (24.69% de azufre).

Por otro lado, en la síntesis de las nanopartículas de polipirrol-quitosano (PPyCh), encontramos un alto porcentaje de nitrógeno (10.29%) y nada de azufre, debido a los grupos aminos presentes en el pirrol y en el quitosano, ya comprobados anteriormente por espectroscopia FTIR, además de contar porcentajes significativos de hidrógeno y carbono, además, los resultados obtenidos se comparan con un estudio realizado anteriormente, donde el porcentaje de nitrógeno varía entre 5.96 y 18.22% al sintetizar polipirrol por polimerización química oxidante del pirrol en una solución acuosa que contiene un oxidante, sulfato férrico, y el análisis de diferentes agentes tensioactivo (Omastová, Trchová, et al., 2003). Posteriormente, al ser injertadas estas nanopartículas



en los nanotubos de carbono sulfurados SMWO30 (SPPyCh), trae resultados muy favorables, al haber nitrógeno (3.75%) y azufre (19.11%), comprobándose así, el injerto de las nanopartículas.

**TGA-DSC de los experimentos.**

En un Analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter en modo de análisis TGA/DSC, se prepararon las muestras pesando aproximadamente entre 2 y 3 mg en una micro balanza Mettler Toledo modelo XP6 con resolución de  $1 \mu\text{g}$ . Las condiciones de barrido son  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento lineal de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  en una atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza ( $99.997 \text{ } \% \text{ v v}^{-1}$ ) con flujo de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . En la Fig. 6.11 observamos las gráficas de TGA y DSC de los nanotubos de carbono de multipared crudos y oxidados, usados antes del injerto de las nanopartículas (MW y MWO30), mientras que la Fig. 6.12 muestra el TGA y DSC de PPyCh y SPPyCh.

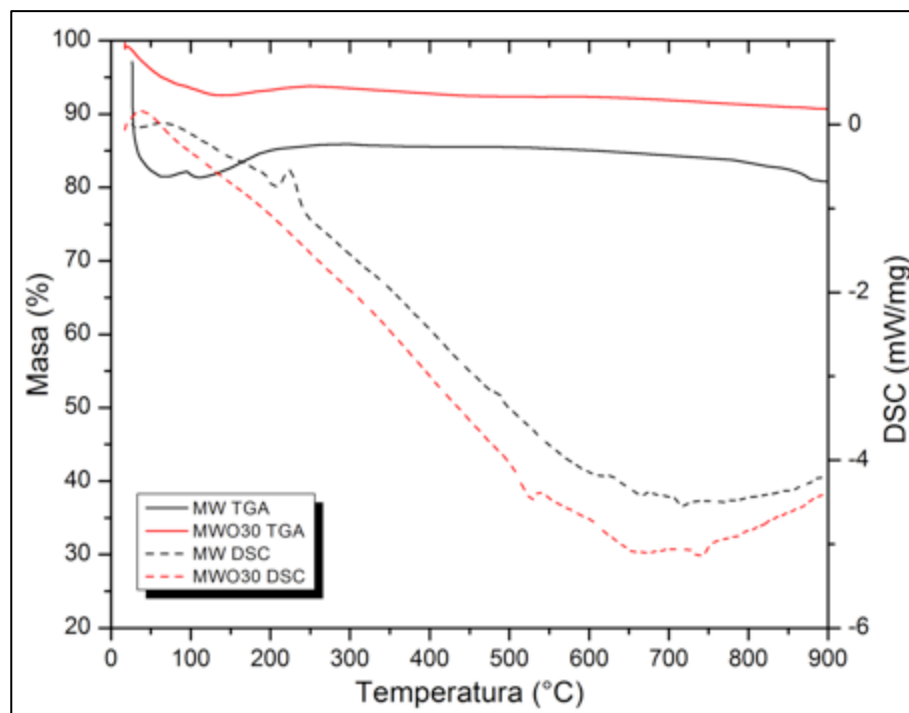


Fig. 6.11. TGA-DSC: Termograma de los nanotubos crudos MW y de los nanotubos oxidados MWO30.

En la Fig. 6.11 se grafican los termogramas de TGA (línea sólida) y DSC (línea punteada) de los nanotubos de multipared crudos MW (color negro) y de los nanotubos de carbono oxidados por



3 h en la mezcla 3:1 de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (color rojo). La pérdida de peso que hay entre la temperatura ambiente y los  $175^\circ\text{C}$ , es explicado como la quimisorción del oxígeno en la superficie (Illeková y Csomorová 2005) (Singh, Hou y Chou 2010), debido a la generación de hollín (materia orgánica carbonizada) (Borisenko, et al. 2004), mientras que en los nanotubos oxidados se genera un ligero pico exotérmico DSC de  $157.4\text{ Jg}^{-1}$  en el mismo rango de temperatura por la razón de haber más carbonos oxidados. El porcentaje de masa a partir de ese rango de temperatura se mantiene constante, pero que a partir de los  $700^\circ\text{C}$  empieza a haber un proceso exotérmico que no es recolectado en el proceso de análisis debido a las limitaciones del equipo, sin embargo, podemos concluir que es a causa de la degradación de los nanotubos de carbono, ya que a partir de esa temperatura, comúnmente se empieza a degradar las paredes gráficas de los nanotubos de carbono (Biedunkiewicz, et al. 2007) (Lehman, et al. 2011).

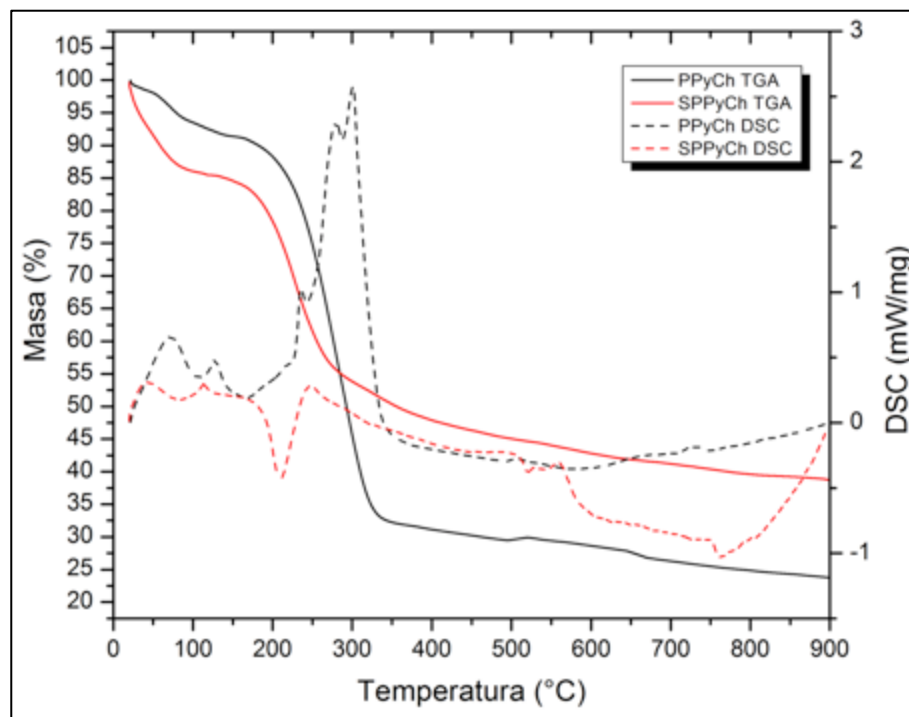


Fig. 6.12. TGA-DSC: Comportamiento térmico de las nanopartículas polipirrol-quitosano (PPyCh) y estas nanopartículas injertadas a nanotubos de carbono (SPPyCh).

En la Fig. 6.12 se grafican los termogramas de TGA (línea sólida) y DSC (línea punteada) de las nanopartículas PPyCh (color negro) y el segundo paso de la reacción, donde las nanopartículas son injertadas en los nanotubos de carbono SPPyCh (color rojo). Recordemos que en TGA nos



proporciona información acerca de la pérdida de peso del material y DSC nos mide la diferencia de energía al irse degradando nuestra muestra.

En la muestra PPyCh encontramos al polipirrol y al quitosano, donde el PPy tiene la propiedad de ser muy higroscópico (Omastová, Trchová, et al., 2003), por lo que al calentarse, a la vez que en el quitosano, el desprendimiento de humedad es evidente entre la temperatura ambiente y los 110° C con un desprendimiento de energía de 104.2 Jg<sup>-1</sup> con una pérdida de 6.29% de masa (Hazarika y Kumar 2013) (Omastová, Trchová, et al., 2003) (Guo, et al. 2009) (Mondal, et al. 2011) (Ghalib, Abdullah y Daik 2012) (López, et al. 2008). Por otro lado, entre los 110 y 180° C se libera 14.44Jg<sup>-1</sup> de energía exotérmica y 2.33% de masa de la muestra, debido a una parcial degradación oxidativa del PPy (Mondal, et al. 2011). Siguiendo en la misma muestra, encontramos una gran pérdida de 825.6 Jg<sup>-1</sup> y un 59.36% menos de masa en la muestra, donde a partir del primer pico, es decir, a los 234.6° C empieza a haber una degradación parcial del PPy debido a la pérdida de iones dopantes vinculados por la débil interacción electrostáticas de las cadenas del polímero (Hazarika y Kumar 2013) (Omastová, Trchová, et al., 2003) (Guo, et al. 2009) (Mondal, et al. 2011) (Ghalib, Abdullah y Daik 2012) (López, et al. 2008). Además, la banda endotérmica a 280° C se debe a la degradación térmica de las cadenas poliméricas con la evaporación de compuestos volátiles, donde la pirolisis de la estructura del polisacárido comienza por una escisión aleatoria de los enlaces glucosídicos, seguida de una descomposición y la formación de ácido acético, butírico y una serie de ácidos grasos inferiores, predominando C2, C3, C6 (López, et al. 2008) (Hong, et al. 2007). La última banda exotérmica a 300° C, se define como la degradación residual reticulado del quitosano, asociada a la ruptura de la cadena polimérica (López, et al. 2008) (Dos Santos, et al. 2003) (Souza, Brandão y De Oliveira 2011). Finalmente, podemos ver que al llegar a los 900° C aún queda aproximadamente el 20% de la muestra, esto es debido a la presencia del PPy en nanopartículas, ya que sorprendente estabilidad térmica es debido a la menor movilidad de las cadenas poliméricas cuando estas se unen como nanopartículas, haciendo una interacción química más fuerte (Guo, et al. 2009).

Por otra parte, en la muestra SPPyCh, se muestra una pérdida de masa de 14.20% desde la temperatura ambiente hasta los 110° C con un pico exotérmico de 80.75 Jg<sup>-1</sup> debido a la evaporación

de la humedad en la muestra, por la oxidación previa de los nanotubos de carbono y por la propiedad higroscópicas del PPy, ya descritos anteriormente, por otra parte, el visible el injerto de las nanopartículas de PPyCh ya que hay una pequeña banda en DSC entre los 110 y 180° C que describe la parcial degradación oxidativa del PPy, no visible en los nanotubos de carbono originalmente. Finalmente podemos cuantificar la cantidad de injerto de nanopartículas en la muestra, con una pérdida de peso de 32.15% de masa liberando una energía exotérmica de 189.5 Jg<sup>-1</sup> debido que entre los 170 y 300° C se empiezan a degradar las moléculas involucradas en el injerto (Geng, et al. 2013) (López, et al. 2008) (Hazarika y Kumar 2013).

### *Microscopía de los experimentos.*

Debido a que los nanotubos sulfurados SMW y SMWO30 fueron los de mayor cantidad de azufre, de acuerdo al análisis elemental por combustión, se obtuvo su imagen por HRTEM para estudiar la presencia de dicho elemento en la superficie del nanotubo de carbono. Ver Fig. 6.13.

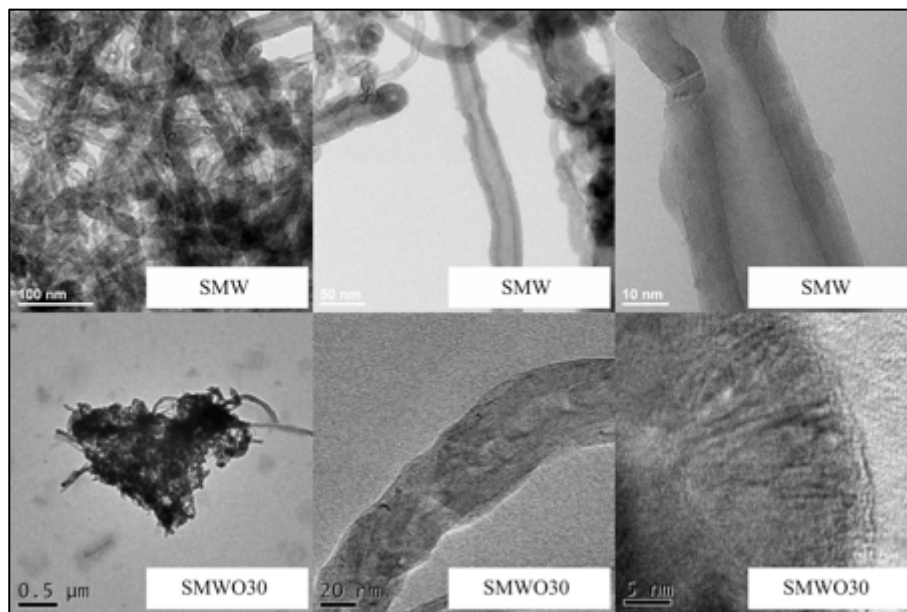


Fig. 6.13. HRTEM: Micrografías de las muestras SMW y SMWO30 a diferentes magnificaciones.

En ambas muestras, podemos observar la aglomeración que hay entre los nanotubos de carbono sulfurados debido a la interacción que hay entre ellos, debido a la generación de los puentes sulfurados a raíz de la reacción que hay entre los tioésteres y los tioles (Čech, J., et al. 2006), además

que ha sido demostrado en investigaciones previas, que los materiales sulfurados tienden a formar agregados debido a la facilidad que hay en generar enlaces de disulfuro (Abdulkhadar y George 1991) (Raynerd y Venables 1987). Al aumentar la resolución de las micrografías, es apreciable en ambas muestras la presencia de material amorfo, que confirmando con los análisis anteriores de espectroscopias y térmicas, se trata de los grupos sulfurados en las paredes de los nanotubos de carbono de multipared. Cabe mencionar que la presencia de los grupos sulfurados es tan fuerte, que a la distancia es apreciable el olor a azufre de las muestras.

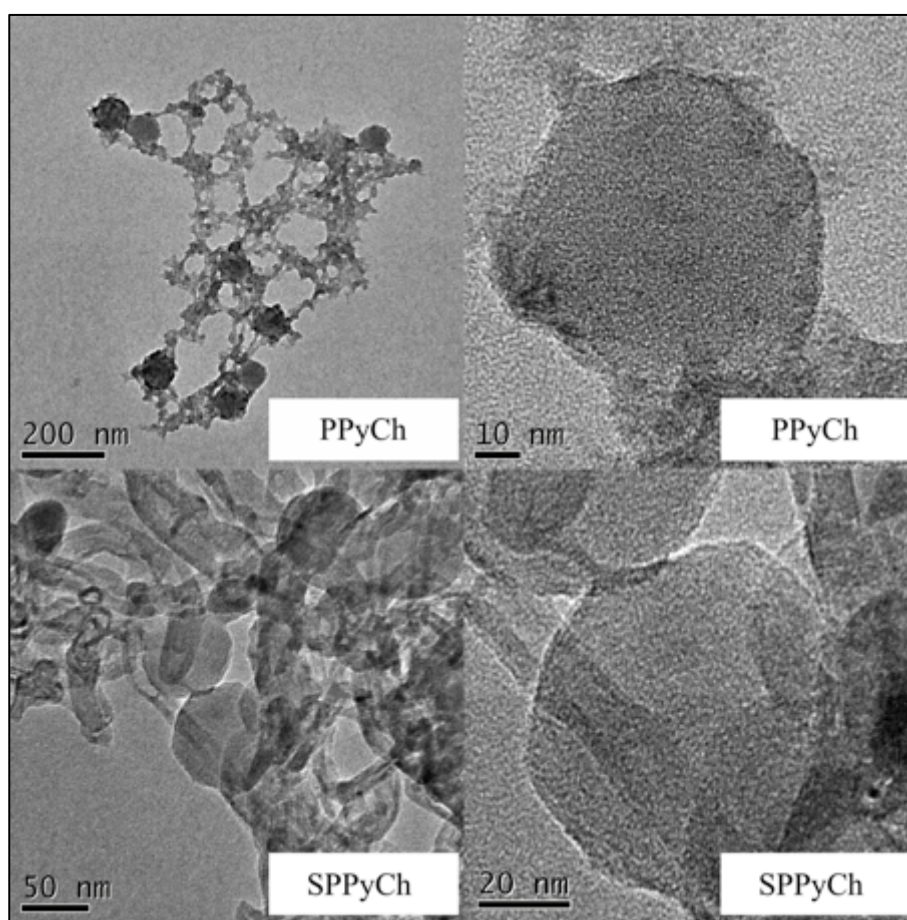


Fig. 6.14. HRTEM: Micrografías las nanopartículas PPyCh y de su injerto en las paredes de los nanotubos de carbono SPPyCh a diferentes magnificaciones.

En cuanto a la síntesis de las nanopartículas de polipirrol-quitosano (PPyCh) y su injerto en las paredes de los nanotubos de carbono de multipared (SPPyCh), fue todo un éxito, ya que en las micrografías de la Fig. 6.14 es visible la generación de las nanopartículas de aproximadamente 60-70 nm de diámetro, similar a lo que se ha publicado (Li, et al. 2011), rodeadas de quitosano.



Posteriormente en la muestra SPPyCh, se visualizan las mismas nanopartículas en las paredes de los nanotubos de carbono, haciendo visible, la diferencia de tamaño entre el diámetro de los nanotubos de carbono (aproximadamente de 30 nm) y el de las nanopartículas.

**Conductividad eléctrica de los experimentos.**

Al igual que en el capítulo anterior, se midió la conductividad eléctrica con la ayuda de un milihmetro de cuatro puntas Agilent 4338B de 1kHz. La muestra se preparó compactándola con una prensa a una presión de 8 Ton cm<sup>-2</sup>. Los resultados son tabulados y graficados en la Fig. 6.15.

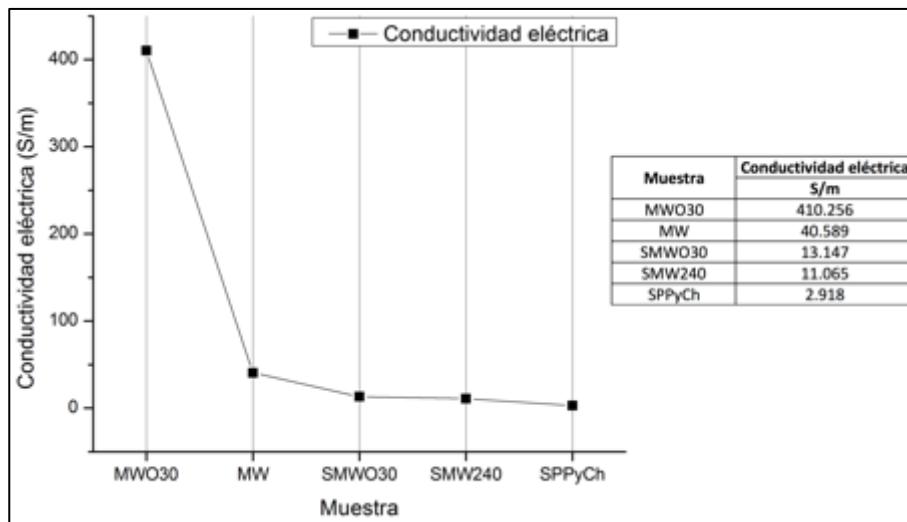


Fig. 6.15. Conductividad: Valores de conductividad eléctrica (S m<sup>-1</sup>) de los nanotubos de carbono de multipared sulfurados y de los nanotubos de carbono con injerto de las nanopartículas de PPyCh.

Podemos observar que el injerto de las nanopartículas de PPyCh perjudico la conductividad de los nanotubos de carbono, sin embargo la compactibilidad que tendrá con el electrolito será muy a fin, debido a la presencia del quitosano y de los grupos aminos del polipirrol en los nanotubos de carbono.





---

# Capítulo VII

## Síntesis y caracterización del electrolito.

---

### 7.1. Introducción.

Un electrolito polimérico se puede definir generalmente como una membrana que tiene propiedades de transporte comparables con los de las soluciones comunes iónicas de los líquidos (Croce, F., et al. 1999). Podemos definir también al electrolito como el corazón de una celda la cual separa a los electrodos para que ocurran de manera adecuada las reacciones por separado en las interfases electrodo-electrolito. En otras palabras, el transporte debe ser rápido y altamente selectivo; estas dos propiedades se encuentran frecuentemente en conflicto entre sí. Los materiales conductores de protones son usados como electrolito de las pilas de combustible de baja y media temperatura, que actualmente están atrayendo un gran interés (López-Chávez, et al. 2010). Es decir, el electrolito requiere alta conductividad iónica; sin embargo, la conductividad iónica de un material a menudo es inversamente proporcional con su resistencia mecánica. Esto representa un nuevo paradigma para el diseño de nuevos materiales multifuncionales enfocados a la ingeniería (Liu, P., Sherman, E. y Jacobsen, A. 2009). Ejemplos clásicos utilizados como electrolitos, son las membranas formadas por complejos entre una sal de litio, LiX, LiClO<sub>4</sub> o LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y un polímero con alto peso molecular que contenga Li<sup>+</sup> con grupos coordinados. Ejemplo de estos polímeros son; poli (óxido de etileno), poli (óxido de propileno) poli (bis (metoxi ethoxyethoxide)-fosfaceno), poli (dimetil siloxano), poli (acrilonitrilo), poli (metacrilato de metilo), poli (cloruro de vinilo) y poli (fluoruro de vinilideno) (Croce, F., et al. 1999) (Song, J.Y., Wang, Y.Y. y Wan, C.C. 1999).

Todos los polímeros mencionados anteriormente se refieren a grandes cadenas monoméricas que debido a su estructura son difíciles de degradar, provocando un gran problema de contaminación al medio ambiente. Por tal motivo es que ha habido un gran interés en la investigación en polímeros naturales, carbohidratos que por su naturaleza, se degradan naturalmente a un determinado tiempo. Este tipo de polímeros son llamado comúnmente biopolímeros.





Debido a una revisión acerca de la utilización de electrolitos con dichos polímeros (Varshney, P.K. y Gupta, S. 2011) como celulosa, almidón, quitosano, agar, pectina y gelatina, es que se propone una matriz de quitosano-almidón y observar su comportamiento térmico-mecánico-eléctrico, al ser reforzados con nanotubos de carbono de multipared, fungiendo como electrodos dentro del electrolito, es decir, que los nanotubos de carbono (cátodo y ánodo) se encuentren dispersados en la matriz Ch-St por separado, conformando así la batería en una sola pieza.

## 7.2. Experimental.

De acuerdo a investigaciones previas (Chillo, et al. 2008) (Pelissari, et al. 2009) (Ai, et al. 2011) (Tuhin, et al. 2012) (Sudhakar y Selvakumar 2012) (You, et al. 2009) (Espíndola-González, et al. 2011), se plantea la metodología experimental para la síntesis de la película quitosano-almidón P-ChSt en una relación 1:1 al 2%  $m v^{-1}$ , para su posterior refuerzo con nanotubos de carbono.

La solución de quitosano (2%  $m v^{-1}$ ) se preparó dispersando 2 g de quitosano en 100 ml de solución de ácido acético (1%  $v v^{-1}$ ), posteriormente se agita mecánicamente a 100 rpm. Después de que el quitosano se dispersó completamente, se sónica por 15 minutos para romper las burbujas de aire presentes, para posteriormente dejar reposar y quede homogénea la solución.

La solución acuosa de almidón (2%  $m v^{-1}$ ) se preparó por calentamiento, más allá de su temperatura de gelatinización (Liu, et al. 2009) de  $90 \pm 2^\circ C$ , por 20 min bajo agitación mecánica. Durante este tiempo, se agrego la glicerina (1%  $v v^{-1}$ ) para finalmente enfriar hasta temperatura ambiente bajo agitación mecánica.

Las películas de quitosano-almidón (P-ChSt) se secaron a temperatura ambiente dentro de una campana de extracción por 24 h. Pasado este tiempo, se depositaron en una solución de NaOH al 1%  $v v^{-1}$  por 30 min. Posteriormente son depositados en agua destilada en la campana de extracción en recipientes de poliestireno a temperatura ambiente por un tiempo de 6 h.

Se reforzó el electrolito con el 0.025% m m<sup>-1</sup> con muestras que son propuestas de cátodos sintetizados en esta investigación, los cuales son MW, MWO30, R1Li, R3Li y MWLiMO. Se caracterizo por espectroscopia IR con los refuerzos mencionados, además de medir la conductividad eléctrica del material con dicho refuerzo, sin embargo, el análisis dinámico mecánico (DMA) y microscopía electrónica de barrido (SEM) se evaluó sólo con la muestra sin funcionalizar el refuerzo de los nanotubos de carbono crudos MW y los oxidados por la mezcla de ácidos MWO30.

### 7.3. Análisis de resultados.

#### *Espectroscopia infrarroja.*

En la Fig. 7.01 se presentan los espectros de FTIR de las películas de almidón (P-St), quitosano (P-Ch), y del compuesto quitosano-almidón (P-ChSt), así como los reforzados con los nanotubos de carbono de multipared crudos (P-MW), los oxidados con la mezcla de ácidos fuertes por tres horas (P-MWO30) y los nanotubos de carbono de los experimentos que tienen injertados litio en su superficie (P-R1Li, P-R3Li y P-MWLiMO).

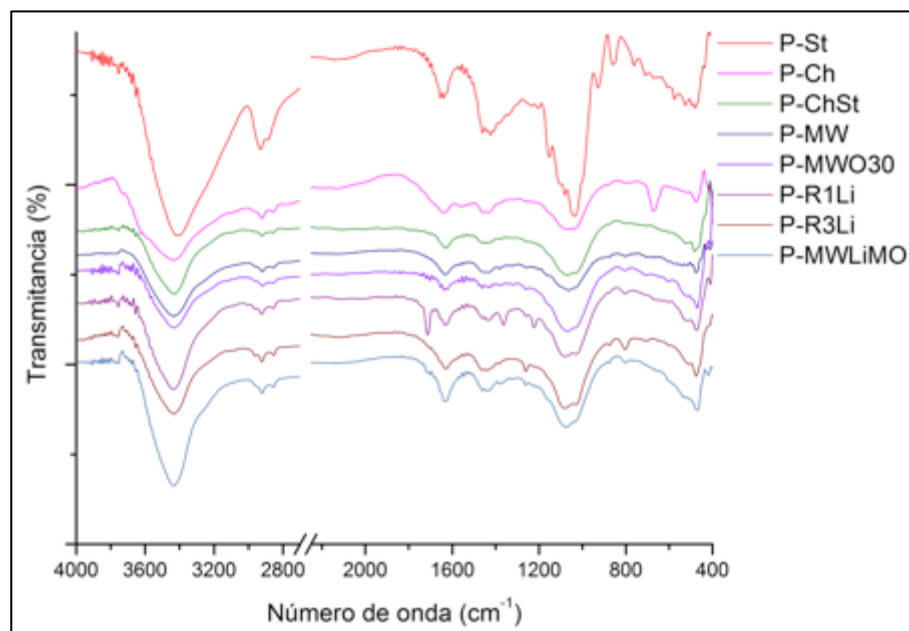


Fig. 7.01. FTIR: Espectro de las películas de los blancos de almidón y quitosano, así como del compuesto y los reforzados con los nanotubos de carbono.



Con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en los polímeros P-St, P-Ch y P-ChSt, además de los diferentes nanocompositos, se compara primadamente los espectros del almidón (P-St) y del quitosano (P-Ch), donde de acuerdo a la literatura (Espíndola-González, et al. 2011) cual sería su relación con el composito (P-ChSt). Las bandas más importantes del almidón (P-St) se encuentran alrededor de los  $3274\text{ cm}^{-1}$  (Brouillet-Fourmann, Carrot y Mignard 2003) (Mathew, Brahmakumar y Abraham 2006) (Liu, et al. 2009) (Bourtoom y Chinnan 2008), donde una banda ancha muestra el estiramiento O-H del almidón, mientras entre los  $2921$  y  $2926\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-H asociado con el anillo metino de los átomos de hidrógeno. Cerca de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $3274\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentran las vibraciones de los puentes de hidrógeno (grupos hidroxilos), dichos grupos contribuyen a la vibración compleja del almidón.

Por otro lado, dentro del quitosano se encuentran las vibraciones correspondientes a los estiramientos  $\delta\text{O-H}$  en el mismo rango que el almidón y en las bandas de  $1655$  y  $1578\text{ cm}^{-1}$  (Mathew, Brahmakumar y Abraham 2006) (Liu, et al. 2009) (Bourtoom y Chinnan 2008), donde se encuentran los estiramientos C=O (amida I) y de flexión N-H de las amidas II respectivamente (Chalmers y Griffiths 2002). Una característica importante de la mezcla del Quitosano con el Almidón, es en el ensanchamiento del pico OH en la muestra P-ChSt por la presencia de las vibraciones del OH del almidón y en la formación de amidas por la reacción entre los OH del almidón y los grupos amino del Quitosano.

Posteriormente, al llevarse a cabo el refuerzo, debido a que es a muy bajas concentraciones ( $0.025\% \text{ m m}^{-1}$ ), es muy difícil encontrar picos característicos del carbonato de litio, sin embargo, llegan a resaltar algunos de ellos, los cuales ya fueron descritos en el capítulo V de esta investigación.

### ***Microscopía electrónica de barrido (SEM):***

En la Fig. 7.02, podemos observar las micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) las muestras P-ChSt, P-MW y P-MWO30, observando su morfología superficial con un inciso (S) en el nombre de la imagen y, su corte transversal con un inciso (c).

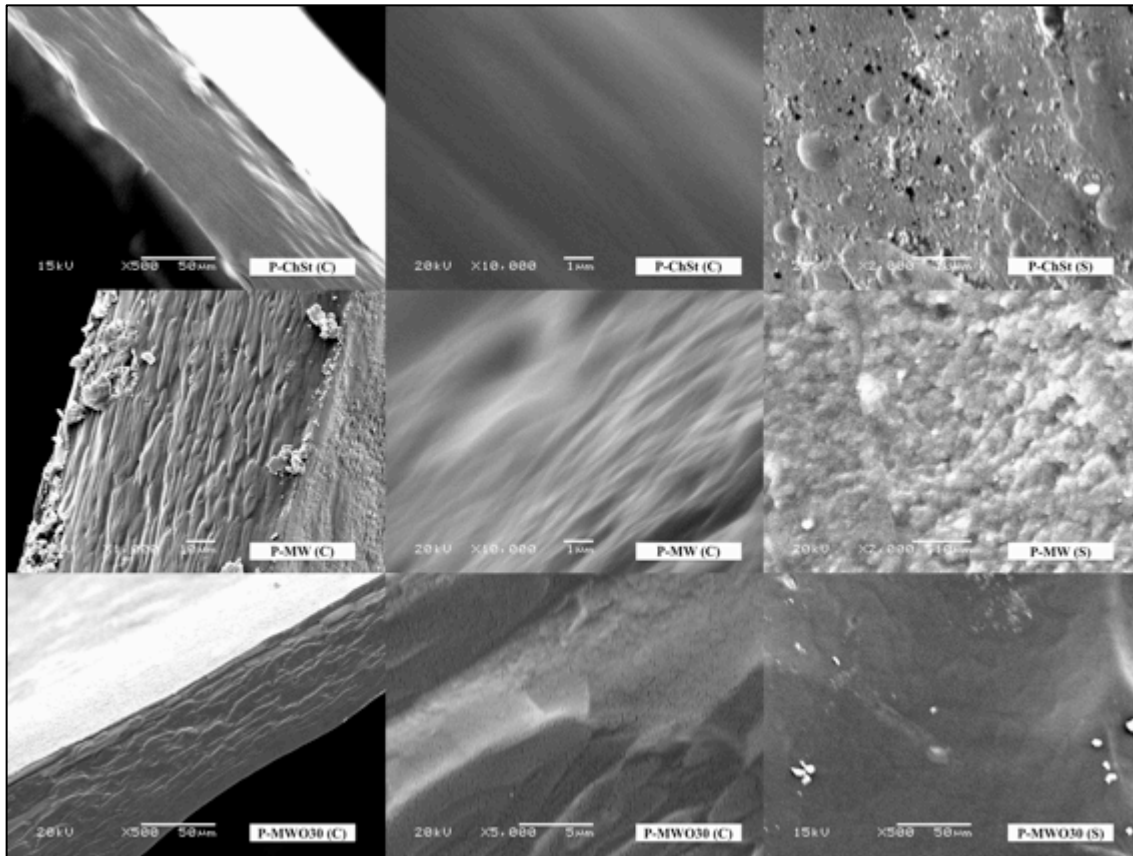


Fig. 7.02. SEM: Se muestra la morfología de la película en su superficie (s) y la del corte transversal (c) en las muestras P-ChSt, P-MW y P-MWO30.

Al comparar la película original (P-ChSt) con las demás muestras, se observan diferencias en el corte transversal. La película de quitosano-almidón sin reforzar, se observa que su morfología en el corte transversal aparenta no tener fisuras. Sin embargo, al reforzar al compuesto con los nanotubos de carbono, ya sean MW ó MWO30 (P-MW y P-MWO30), estos presentan hendiduras en el corte transversal de las películas, donde pueden hallarse los nanotubos de carbono. En cuanto a la superficie de la película, se ve claramente la heterogeneidad presente en las películas, es decir, que no presenta una misma morfología de una área a otra. En cuanto a las sombras negras presentes en las películas, se deben a que nuestro material, a pesar de estar reforzado con un baño de oro, no es muy resistente al haz de los electrones, a una potencia de 20 Kv.

### Análisis Dinámico Mecánico (DMA).

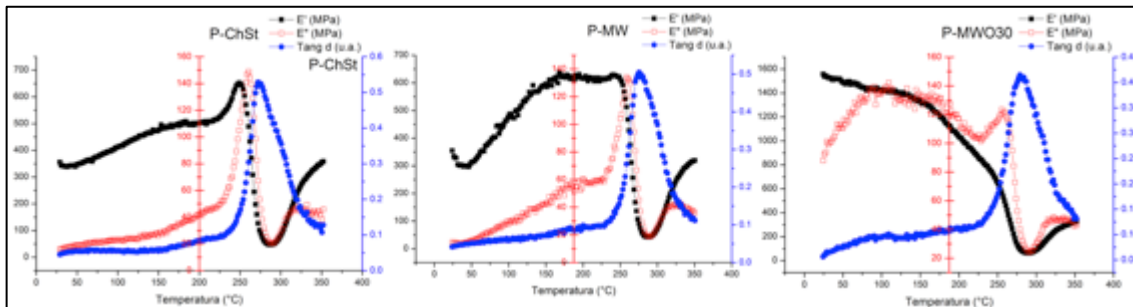


Fig. 7.03. DMA: Análisis dinámico-mecánico de los composites P-ChSt, P-MW y P-MWO30.

En la Fig. 7.03, encontramos la gráficas de los composites analizados por esta caracterización, sin embargo, se dará una explicación detallada de cada uno de los factores graficados en el eje de las ordenadas con respecto a la temperatura, que son el módulo de almacenamiento o elástico  $E'$ , el modulo de pérdida o viscoso  $E''$  y la Tangente delta o medida de amortiguamiento ( $Tang \delta$ )

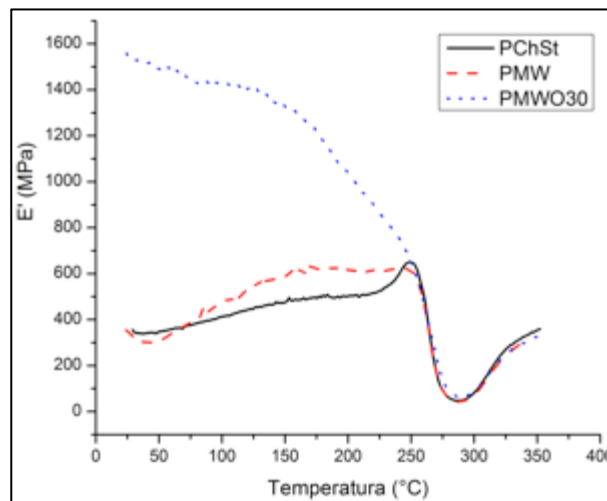


Fig. 7.04. DMA: Módulo de almacenamiento o elástico  $E'$  versus temperatura de P-ChSt, P-MW y P-MWO30.

La Fig. 7.04 contiene los resultados obtenidos mediante DMA del módulo elástico  $E'$  (habilidad del material para almacenar energía) para el co-polímero quitosano–almidón como blanco y las muestras con los diferentes refuerzos utilizados. Aquí analizamos su comportamiento dinámico-mecánico reflejado en el modulo elástico ( $E'$ ) a cinco diferentes temperaturas ( $35^\circ$ ,  $100^\circ$ ,



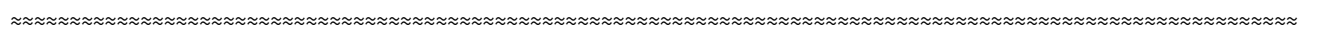
150°, 200°, y 250° C), debido a que los valores de su modulo elástico tiene variaciones significativas conforme se va haciendo el barrido de temperatura, desde la temperatura ambiente hasta los 250° C, que es cuando el material empieza a tener un comportamiento viscoelástico y por consiguiente, su degradación. En la Tabla 7.01 encontramos los valores tabulados del modulo elástico (E') a diferentes temperaturas del análisis dinámico-mecánico de las muestras a analizar.

Tabla. 7.01. Tabla comparativa del modulo elástico (E') a diferentes temperaturas del análisis dinámico mecánico (DMA) de las muestras a analizar en MPa.

| Muestra        | E' (MPa) |        |        |        |        |
|----------------|----------|--------|--------|--------|--------|
|                | 35° C    | 100° C | 150° C | 200° C | 250° C |
| <b>P-ChSt</b>  | 340.62   | 413.55 | 475.04 | 502.7  | 647.58 |
| <b>P-MW</b>    | 303.15   | 484.54 | 596.13 | 615.11 | 612.52 |
| <b>P-MWO30</b> | 1517.2   | 1417.1 | 1331.1 | 1034.5 | 645.19 |

Al observar los resultados, podemos ver como MW y MWO30 le da la propiedad de mejorar sus propiedades mecánicas al co-polímero, pero que obligatoriamente debe de estar oxidado, ya que el nanotubo crudo MW no le da ningún beneficio. A 35° C incrementa 345.42 MPa el modulo elástico al polímero original P-ChSt. Conforme se va incrementando la temperatura, el incremento en el modulo elástico se mantiene estable, hasta los 200° C, donde hay un incremento de 105.79 MPa, sin embargo, caso contrario sucede con los nanotubos de carbono crudos, donde prácticamente no hay mejoría.

En la Fig. 7.05 se grafican los valores del modulo de pérdida o viscoso (E''), como su nombre lo dice, refleja el comportamiento viscoso del nanocomposito y la temperatura de transición vítrea de nuestro material (Tg).



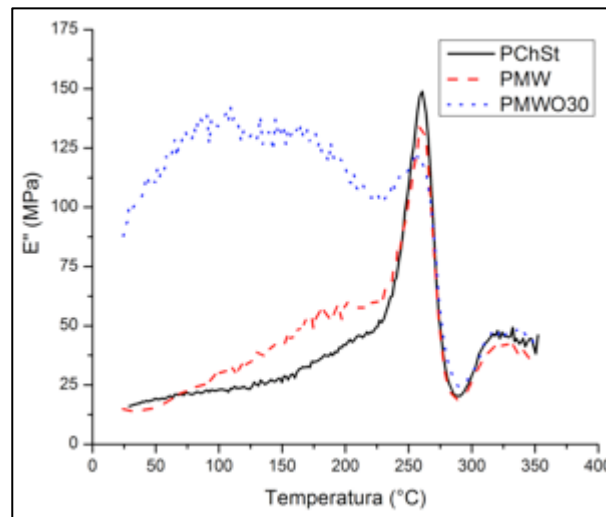


Fig. 7.05. DMA: Módulo de pérdida o viscoso  $E''$  versus temperatura de P-ChSt, P-MW y P-MWO30.

La disipación de la energía se manifiesta en si como una fricción interna del material. En un compuesto de matriz polimérica esta disipación de energía ocurre a nivel de la interface, donde se desarrolla una fricción entre el refuerzo y la matriz (Velasco-Santos, et al. 2003). La fricción interna puede determinarse mediante la relación entre la energía perdida y la energía almacenada ( $E''/E'$ ), conocida como tangente delta ( $\tan \delta$ ). La cantidad de energía interna disipada en la interface depende del grado de adhesión entre las fases, por lo que una adhesión carga/matriz débil promoverá una alta fricción interna que se verá reflejada en altos valores de tangente de  $\delta$  (Velasco-Santos, et al. 2003).

La Tabla 7.02 muestra los valores de tangente  $\delta$ , es decir, los coeficientes de disipación de energía. Al analizar los resultados, observamos que los nanocompositos reforzados con los nanotubos de carbono crudos (P-MW) no manifiesta una diferencia considerable en su coeficiente de dispersión, sin embargo, al momento de oxidarlos (P-MWO30) tienen un menor coeficiente de dispersión. Esto permite deducir que se ha logrado una buena interface entre los materiales, ya que la fricción interna entre las cadenas poliméricas ha disminuido notablemente gracias a los puentes de hidrógeno generados entre los grupos funcionales de los nanotubos de carbono MWO30 con los grupos aminos e hidroxilos de la matriz quitosano – almidón, lo que limita su movilidad y, por lo tanto, disminuye su fricción.





Tabla. 7.02. Valores máximos de la  $\text{Tan } \delta$  y temperatura de transición vítrea por intensidad del pico de la  $\text{Tan } \delta$  y por el modulo de pérdida ( $E''$ ).

| Muestra | Tg ( $\text{Tan } \delta$ ) | Tg ( $E''$ ) | Valor máximo en $\text{Tan } \delta$ |
|---------|-----------------------------|--------------|--------------------------------------|
| P-ChSt  | 272° C                      | 261° C       | 0.53                                 |
| P-MW    | 275° C                      | 258° C       | 0.5                                  |
| P-MWO30 | 279° C                      | 255° C       | 0.42                                 |

En la Fig. 7.06 podemos encontrar la temperatura de transición vítrea ( $t_g$ ) del nanocomposito, este se asigna a la temperatura del pico de la tangente delta ( $\text{Tan } \delta$ ), la cual también se define como la media de amortiguamiento del material (Hatakeyama y Quinn 1999).

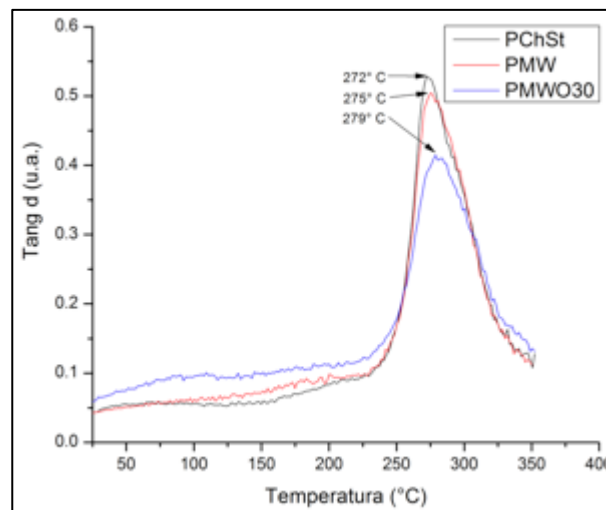


Fig. 7.06. DMA: Tangente delta o medida de amortiguamiento ( $\text{Tan } \delta$ ) versus temperatura de P-ChSt, P-MW y P-MWO30.

Podemos concluir como no sólo los nanotubos de carbono oxidados ayudan en las propiedades mecánicas del polímero, sino también en sus propiedades térmicas, debido a que la temperatura de transición vítrea aumenta significativamente de 272° C a 279° C, son 7° C que es un mejoramiento en dicha propiedad térmica.

### **Conductividad iónica y eléctrica del electrolito.**

En un equipo YSI 3200 Instrument General Specifications, se midió la conductividad iónica del composito, con el inconveniente que sólo se pudo medir dicha propiedad en estado líquido,



debido a las características del equipo. Al final, es un dato muy importante, ya que es la aplicación que se le dará. La conductividad iónica del quitosano, almidón y ambos, se resume en la Tabla 7.03.

Tabla. 7.03. Conductividad iónica del electrolito como quitosano, almidón y ambos, en estado líquido.

| Muestra           | Conductividad iónica (S m <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|-------------------------------------------|
| Quitosano.        | 0.3196                                    |
| Almidón           | 0.003                                     |
| Quitosano-Almidón | 0.1733                                    |

Aunque la conductividad del electrolito no es como la del Nafion 117 (8.56 S m<sup>-1</sup>), aún es un excelente candidato como electrolito, debido a que se encuentra dentro de los mejores rango, en comparación con otros materiales (Smitha, Sridhar y Khan 2005).

En la conductividad eléctrica en estado sólido, se midió con la ayuda de un milihometro de cuatro puntas Agilent 4338B de 1kHz presentados en la Fig.7.07. Observamos como la película del almidón presenta una mayor conductividad con respecto a las demás muestras, sin embargo, a pesar de estar reforzado con los diferentes nanotubos de carbono con litio, no hay cambio significativo.

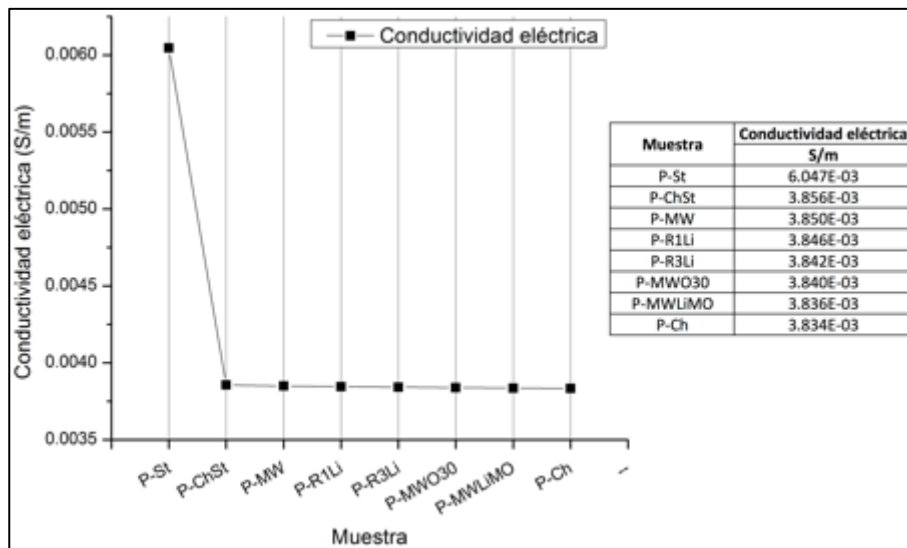


Fig. 7.07. Conductividad eléctrica de las películas, sin y con refuerzo.



---

# Capítulo VIII

## Conclusiones generales.

---

### Oxidación de nanotubos de carbono.

En la oxidación de nanotubos de carbono por ambos métodos, observamos, con fundamento a los resultados obtenidos, que hay una mejor oxidación con el peróxido de hidrógeno, en menor tiempo y costo, que la mezcla de ácidos fuertes, sin embargo, el peróxido de hidrógeno no trabaja solo, sino que es la actividad molecular de los nanotubos de carbono en el microondas que le da esa facultad oxidativa, pero a la vez, degradativa, ya que en las micrografías de TEM es visible la disminución del diámetro de los nanotubos de carbono en un microondas convencional.

Tomando el tema del microondas, es importante hacer hincapié que el método propuesto para oxidar nanotubos de carbono en uno convencional, es una excelente opción cuando no se llegará a tener los recursos para el uso de un digestor de microondas o uno de carácter industrial.

Es importante mencionar, que los nanotubos de carbono no generan una gran y vasta cantidad de hidroxilos y carbonilos, como comúnmente se presume en la literatura, sin embargo, ah como hemos visto al funcionalizarles otras moléculas en sus paredes, es una excelente opción de purificación.

Un punto muy importante, es la relación que hay, entre la conductividad de los nanotubos de carbono con la relación de las bandas D/G de la espectroscopia Raman, ya que son directamente proporcional, es decir, conforme aumenta el valor de la relación de estas dos bandas características de los nanotubos de carbono, la conductividad eléctrica es alícuota a ella. Posiblemente sería muy acelerado el considerar dicha espectroscopia como una herramienta para relacionarla con sus propiedades eléctricas, sin embargo, no se deshecha la posibilidad que así fuese.





~~~~~

Síntesis del cátodo.

La conductividad eléctrica se ve afectada en la adsorción de litio, sin importar la metodología que se haya ocupado, su resistividad aumenta, siendo los MWO30 con mejor conductividad eléctrica, de 410.256 Sm^{-1} . Si comparamos este valor con otros materiales, podemos observar que hay una gran diferencia entre ellos. Por ejemplo, tenemos al grafito, que al medir su conductividad, este tiene un valor de $23,818 \text{ Sm}^{-1}$. Otro ejemplo es el cobre, que tiene un valor de $132,617 \text{ Sm}^{-1}$.

En el marco teórico de esta investigación, se había mencionado que los nanotubos de carbono tienen propiedades conductoras muy sorprendentes, e incluso podría compararse con la de los metales, sin embargo, debido a su estado físico en polvo, estos no tienen una buena compactibilidad al realizarse las pastillas, por lo que se tendría que diseñar un dispositivo que midiese la conductividad eléctrica al momento de estarse ejerciendo la presión en los polvos.


Se obtuvieron resultados satisfactorios en los diferentes experimentos del clic químico en las paredes del nanotubo de carbono, sin embargo, a pesar de no haberse corroborado por RMN debido a la naturaleza de ellos (presencia de metales, debido a su síntesis por CVD), fue mediante espectroscopia FTIR y Raman que se logró comprobar el clic en los nanotubos de carbono con los alquilos.

En cuanto a los experimentos previos de injerto de azida en los nanotubos de carbono, es claro que no es posible fiarse del todo de las publicaciones científicas, sin embargo, nuestro método de injerto por esterificación, es uno de los tantos planteamientos de éxito que se logra en este trabajo de investigación.

Síntesis del ánodo.

Observamos que la sulfuración de los nanotubos de carbono fue todo un éxito, de acuerdo a todos los resultados obtenidos en la caracterización, que evidencian la presencia de

~~~~~





~~~~~  
enlaces disulfuros y tioésteres en los nanotubos de carbono, generando aglomeraciones en ellos, tal y como lo demuestra las micrografías.

En cuanto las nanopartículas de PPyCh, es confirmada la síntesis, de acuerdo a la caracterización realizada en los experimentos. Observamos esa gran afinidad que tienen las PPyCh para adherirse en las paredes sulfuradas de los nanotubos de carbono, dejando claro su presencia por las diferentes caracterizaciones por espectroscopia y microscopía. La única desventaja en nuestra investigación, es lo perjudicial que es la sulfuración y el injerto de las nanopartículas de PPyCh en la superficie de los nanotubos de carbono, en cuanto a propiedades conductoras se refiere, ya que la conductividad de los nanotubos de carbono sintetizados en este capítulo, tienen valores de conducción menores a los nanotubos crudos MW.

En cuanto al electrolito, observamos las propiedades termo-mecánicas aumentan significativamente conforme se refuerzan los nanotubos de carbono. Aunque sólo se hizo la carga con nanotubos crudos MW y oxidados MW030, podemos observar como esas propiedades mecánicas se ven favorecidas al oxidar los nanotubos de carbono. En cuanto a las propiedades iónicas, vemos que no son muy satisfactorias, sin embargo, tenemos que considerar que su medición sólo se hizo en estado líquido y no en sólido, que es como se quiere trabajar en el ensamble de la batería de litio, por lo que aún queda trabajo por continuar.

7.1 Perspectivas y propuesta de investigación.

En general, esta investigación es sólo el principio de mucho trabajo por delante. Observamos que los nanotubos de carbono son candidatos ideales para su utilización como electrodos en las baterías de litio debido a la buena conductividad que presentan, la propiedad de poder dispersarse en la matriz polimérica, mejorando las propiedades mecánicas del composito y la capacidad de ser un material versátil por la capacidad de almacenar el litio en





~~~~~

su superficie. Aunque hay que confesar que el almacenamiento del litio no es muy alto, he ahí un fuerte campo de acción para seguir investigando.

Sobre el ensamble de la batería, se propone reforzar a la matriz quitosano-almidón, dejando descubierto en cada uno de los electrodos una ligera superficie para el contacto con los contactos eléctricos para la estimulación de los iones de litio y emprender así la carga de la batería.

Finalmente, el proyecto concluye como una aprobación de la hipótesis, confirmando la capacidad de los nanotubos de carbono de multipared como electrodos para su utilización como electrodos en una batería de litio debido a las diferentes caracterizaciones estructurales, térmicas, elementales y eléctricas, faltando solamente su evaluación electroquímica, cuya valoración se realizará en los estudios de posdoctorado.





---

## Literatura citada

---

- Abdi, M., Kassim, A., Mahmud, H., Mat Yunus, W., Talib, Z., & Sadrolhosseini, A. (2009). Physical, optical, and electrical properties of a new conducting polymer. *Journal of Materials Science* , 44 (14), 3682-3686.
- Abdulkhadar, M., & George, K. (1991). Electron microscopy study of aggregation of microclusters of sulphur. *Pramana* , 37 (4), 321-326.
- Abu-Lebdeh, Y., & Davidson, I. (2013). *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*. New York, EEUU: Springer Science+Business Media, LLC.
- Ahn, W., Kim, K.-B., Jung, K.-N., Shin, K.-H., & Jin, C.-S. (2012). Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries. *Journal of Power Sources* , 202 (1), 394-399.
- Ai, J., Rezaei-Tavirani, M., Biazar, E., Heidari K, S., & Jahandideh, R. (2011). Mechanical properties of chitosan-starch composite filled hydroxyapatite micro- and nanopowders. *Journal of Nanomaterials* , 391596.
- Alagiri, K., & Prabhu, K. (2011). Efficient synthesis of carbonyl compounds: Oxidation of azides and alcohols catalyzed by vanadium pentoxide in water using tert-butylhydroperoxide. *Tetrahedron* , 67 (44), 8544-8551.
- Andrews, A., Fraser, G., & Pate, B. (1994). Observation of tunneling splittings in the 10  $\mu\text{m}$  infrared spectra of cyclopropylamine and propargylamine. *Journal of Physical Chemistry* , 98 (40), 9979-9985.
- Aqel, A., El-Nour, K., Ammar, R., & Al-Warthan, A. (2012). Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry* , 5 (1), 1-23.
- Arepalli, S., Nikolaev, P., Gorelik, O., Hadjiev, V., Holmes, W., Files, B., & Yowell, L. (2004). Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon* , 42 (8-9), 1783-1791.
- Aricò, A., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., & Van Schalkwijk, W. (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials* , 4 (5), 366-377.
- Ashby, M., Ferreira, P., & Schodek, D. (2009). *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. Burlington, MA, USA: Elsevier Ltd.
- Athalin, H., & Lefrant, S. . (2005). A correlated method for quantifying mixed and dispersed carbon nanotubes: analysis of the Raman band intensities and evidence of wavenumber shift. *Journal of Raman Spectroscopy* , 36 (5), 400-408 .
- Atwater, J., & Wheeler Jr., R. (2003). Complex permittivities and dielectric relaxation of granular activated carbons at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz. *Carbon* , 41 (9), 1801-1807.
- Atwater, J., & Wheeler Jr., R. (2004). Microwave permittivity and dielectric relaxation of a high surface area activated carbon. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* , 79 (1), 125-129.
- Atwater, J.E., & Wheeler Jr., R.R. (2004). Temperature dependent complex permittivities of graphitized carbon blacks at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz. *Journal of Materials Science* , 39 (1), 151-157.
- Aurbach, D., Markovsky, B., Weissman, I., Levi, E., & Ein-Eli, Y. (1999). On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries. *Electrochimica Acta* , 45 (1), 67-86.



- ~~~~~
- Aurbach, D., Weissman, I., Schechter, A., & Cohen, H. (1996). X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions. A comparison with previous studies by fourier transform infrared spectroscopy. *Langmuir* , 12 (16), 3991-4007.
- Bae, J. (2011). Fabrication of carbon microcapsules containing silicon nanoparticles/carbon nanotubes nanocomposite by solgel method for anode in lithium ion battery. *Journal of Solid State Chemistry* , 184 (7), 1749-1755.
- Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., & Wong, S.S. (2005). Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials* , 17 (1), 17-29.
- Basak, S., Sen, S., Marschner, C., Baumgartner, J., Batten, S., Turner, D., & Mitra, S. (2008). Synthesis, crystal structures and fluorescence properties of two new di- and polynuclear Cd(II) complexes with N2O donor set of a tridentate Schiff base ligand. *Polyhedron* , 27 (4), 1193-1200.
- Bazito, F.F.C., & Torresi, R.M. (2006). Cathodes for lithium ion batteries: The benefits of using nanostructured materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society* , 17 (4), 627-642.
- Belhekar, A., & Jose, C. (1976). Infrared spectra and hydrogen bonding of monoalkali salts of malonic acid and their dialkyl derivatives. *Belhekar, A.A., Jose, C.I.* , 72 (1), 2191-2194.
- Belin, T., & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* , 119 (2), 105-118.
- Bernholc J., Brenner D., Buongiorno-Nardelli M., Meunier V., & Roland C. (2002). Mechanical and electrical properties of nanotubes. *Annual Review of Materials Science* , 32, 347-375.
- Bethune, D., Kiang, C., De Vries, M., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* , 363 (6430), 605-607.
- Biedunkiewicz, A., Gordon, N., Straszko, J., & Tamir, S. (2007). Kinetics of thermal oxidation of titanium carbide and its carbon nano-composites in dry air atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , 88 (3), 717-722.
- Bogumil, R. (1994). FTIR Analysis of the Interaction of Azide with Horse Heart Myoglobin Variants. *Biochemistry* , 33 (24), 7600-7608.
- Borisenko, D., Kolesnikov, N., Kulakov, M., & Kveder, V. (2004). Kinetics of the carbon nanomaterials oxidation. *International Journal of Nanoscience* , 3 (3), 355-369.
- Borisenlo, V. E., & Ossicini, S. (2010). *What is What in the Nanoworld: A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition*. Strauss GmbH, Mörlenbach: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Boryta, D., & Maas, A. (1971). Factors influencing rate of carbon dioxide reaction with lithium hydroxide. *Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development* , 10 (4), 489-494.
- Bourtoom, T., & Chinnan, M. (2008). Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology* , 41 (9), 1633-1641.
- Boyd, D., Haasch, R., Mantell, D., Schulze, R., Evans, J., & Gladfelter, W. (1989). Organometallic azides as precursors for aluminum nitride thin films. *Chemistry of Materials* , 1 (1), 119-124.
- Braban, C., & Abbatt, J. (2004). A study of the phase transition behavior of internally mixed ammonium sulfate - Malonic acid aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 4 (5), 1451-1459.
- Brochu, S., & Ampleman, G. (1996). Synthesis and characterization of glycidyl azide polymers using isotactic and chiral poly(epichlorohydrin)s. *Macromolecules* , 29 (17), 5539-5545.
- ~~~~~





- ~~~~~
- Brouillet-Fourmann, S., Carrot, C., & Mignard, N. (2003). Gelatinization and gelation of corn starch followed by dynamic mechanical spectroscopy analysis. *Rheologica Acta* , 42 (1), 110-117.
- Brown, M. (1998). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Amsterdam, Holanda: Elsevier Science B.V. .
- Bruce, P.G., Scrosati, B., & Tarascon, J.-M. (2008). Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie - International Edition* , 47 (16), 2930-2946.
- Busqueda., c. n. (2012). *Scopus*. Recuperado el 17 de Enero de 2012, de [www.scopus.com](http://www.scopus.com)
- Byrne, M.T., & Guin'Ko, Y.K. (2010). Recent advances in research on carbon nanotube - polymer composites. *Advanced Materials* , 22 (15), 1672-1688.
- Callister, W. (2002). *Introducción a la ciencia de los materiales* (Vol. 1). D.F., México: Reverté, S. A.
- Callister, W.D. (2000). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Cd. de México, México: Editorial Reverté, S. A.
- Cao, R., Zhuang, Q.-C., Tian, L.-L., Qiu, X.-Y., & Shi, Y.-L. (2013). Electrochemical impedance spectroscopic study of the lithium storage mechanism in commercial molybdenum disulfide. *Ionics* , *Artículo en prensa.*, 1-11 .
- Castaño-Meneses, V., Velasco-Santos , C., & Martínez-Hernandez, A. (2005). Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces. *Composite Interfaces* , 11 (8-9), 567-586.
- Čech, J., Curran, S.A., Zhang, D., Dewald, J.L., Avadhanula, A., Kandadai, M., & Roth, S. (2006). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes: Direct proof of sidewall thiolation. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* , 243 (13), 3221-3225.
- Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, U.-U. (Enero. de 2013). *CCIQS UAEM-UNAM*. Recuperado el Noviembre. de 2013, de <http://www.cciqs.uaemex.mx>
- Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, U. (Octubre de 2012). *CFATA: Microscopía* . Recuperado el Noviembre de 2013, de <http://www.fata.unam.mx/laboratorios/microscopia/microscopia.html>
- Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. (Septiembre. de 2013). *CIMAV: Infraestructura*. Recuperado el Noviembre. de 2013, de <http://www.cimav.edu.mx/tecnologia/infraestructura>
- Challa, S., Little, W.E., & Cha, C.Y. (1994). Measurement of the dielectric properties of char at 2.45 GHz. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* , 29 (3), 131-137.
- Chalmers, J., & Griffiths, P. (2002). *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. (Vol. 1). Virginia, EEUU: John Wiley and Sons, Inc. .
- Chang, C.-C., Wang, C., & Kumta, P. (2001). Chemical synthesis and characterization of lithium orthosilicate (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). *Materials and Design* , 22 (7), 617-623.
- Chen, F., & Chen, J. (2006). Storage of hydrogen and lithium in inorganic nanotubes and nanowires. *Journal of Materials Research* , 21 (11), 2744-2757.
- Chen, H., Dong, Z., Fu, Y., & Yang, Y. (2010). Silicon nanowires with and without carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* , 14 (10), 1829-1834.
- Chen, H., Xiao, Y., Wang, L., & Yang, Y. (2011). Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* , 196 (16), 6657-6662.
- Chen, J., Chen, Q., & Ma, Q. (2012). Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes . *Journal of Colloid and Interface Science* , 370 (1), 32-38.
- ~~~~~



- Chen, S., Wei, Z., Guo, L., Ding, W., Dong, L., Shen, P., Qi, X.Q., & Li, L. (2011). Enhanced dispersion and durability of Pt nanoparticles on a thiolated CNT support. *Chemical Communications*, 47 (39), 10984-10986.
- Cheng, D., Xia, H., & Chan, H. (2004). Facile fabrication of AgCl@polypyrrole-chitosan core-shell nanoparticles and polymeric hollow nanospheres. *Langmuir*, 20 (23), 9909-9912.
- Chillo, S., Flores, S., Mastromatteo, M., Conte, A., Gerschenson, L., & Del Nobile, M. (2008). Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. *Journal of Food Engineering*, 88 (2), 159-168.
- Chou, S.-L., Gao, X.-W., Wang, J.-Z., Wexler, D., Wang, Z.-X., Chen, L.-Q., & Liu, HK. (2011). Tin/polypyrrole composite anode using sodium carboxymethyl cellulose binder for lithium-ion batteries. *Dalton Transactions*, 40 (48), 12801-12807.
- Chou, S.-L., Zhao, Y., Wang, J.-Z., Chen, Z.-X., Liu, H.-K., & Dou, S.-X. (2010). Silicon/single-walled carbon nanotube composite paper as a flexible anode material for lithium ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (37), 15862-15867.
- Chouthaiwale, P., Suryavanshi, G., & Sudalai, A. (2008). NaIO<sub>4</sub>-KI-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> as a new reagent system for C-H functionalization in hydrocarbons. *Tetrahedron Letters*, 49 (45), 6401-6403.
- Craig W, Jones. (1999). *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Croce, F., Appetecchi, G., Persi, L., & Scrosati, B. (1998). nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 394 (6692), 456-458.
- Croce, F., Curini, R., Martinelli, A., Persi, L., Ronci, F., Scrosati, B., & Caminiti, R. (1999). Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (48), 10632-10638.
- Curran, S., Cech, J., Zhang, D., Dewald, J., Avadhanula, A., & Kandadai, M. (2006). Thiolation of carbon nanotubes and sidewall functionalization. *Journal of Materials Research*, 21 (4), 1012-1018.
- Daboussy, M., Chrenko, D., Aglzim, E.-H., Che Daud, Z., & Le Moyne, L. (2013). Characterisation of a commercial automotive lithium ion battery using extended Kalman filter. *2013 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo: Components, Systems, and Power Electronics - From Technology to Business and Public Policy, ITEC (6574522)*.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., & Siokou, A. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46 (6), 833-840.
- Dawson, E., Parkes, G., Barnes, P., Bond, G., & Mao, R. (2008). The generation of microwave-induced plasma in granular active carbons under fluidised bed conditions. *Carbon*, 46 (2), 220-228.
- Deka, M., & Kumar, A. (2001). Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196 (3), 1358-1364.
- Delhaes, P., Couzi, M., Trinquecoste, M., Dentzer, J., Hamidou, H., & Vix-Guterl, C. (2006). A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 44 (14), 3005-3013.
- Devadoss, A., & Chidsey, C. (2007). Azide-modified graphitic surfaces for covalent attachment of alkyne-terminated molecules by "click" chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (17), 5370-5371.
- Devi, R., Relhan, S., & Pundir, C. (2013). Construction of a chitosan/polyaniline/graphene oxide nanoparticles/ polypyrrole/Au electrode for amperometric determination of urinary/plasma oxalate. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 186 (1), 17-26.



- DiLeo, R.A., Landi, B.J., & Raffaele, R.P. (2007). Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* , 101 (6), No. 064307.
- Dillon, A., Parilla, P., Alleman, J., Gennett, T., Jones, K., & Heben, M. (2005). Systematic inclusion of defects in pure carbon single-wall nanotubes and their effect on the Raman D-band. *Chemical Physics Letters*, 401 (4-6), 522-528.
- Dillon, A., Yudasaka, M., & Dresselhaus, M. (2004). Employing Raman spectroscopy to qualitatively evaluate the purity of carbon single-wall nanotube materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , 4 (7), 691-703.
- Dillon, S., & Sun, K. (2012). Microstructural design considerations for Li-ion battery systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* , 16 (4), 153-162.
- Ding, Z., Yao, B., Feng, J., & Zhang, J. (2013). Enhanced rate performance and cycling stability of a CoCO<sub>3</sub>-polypyrrole composite for lithium ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A* , 1 (37), 11200-11209.
- Dos Santos, J., Soares, J. d., Docka, E., Campana-Filho, S., & Cavalheiro, E. (2003). Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. *Polímeros* , 13 (4), 242-249.
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Charlier J.C., & Hernández E. (2004). Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* , 362 (1823), 2065-2098.
- Dresselhaus, M., Jorio, A., Souza Filho, A., & Saito, R. (2010). Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* , 368 (1932), 5355-5377.
- Dresselhaus, M.S., & Eklund, P.C. (2000). Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics* . , 49 (6), 705-814.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* , 409 (2), 47-99.
- Dunn, J., Gaines, L., Sullivan, J., & Wang, M. (2012). Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries. *Environmental Science and Technology* , 46 (22), 12704-12710.
- Edwards, J. (1987). *Mathematical Model of Absorption of Carbon Dioxide by Rescue Breathing Apparatus Scrubber*. Reporte de investigación: 9132, United states department of the interior.
- Efremov, E., Ariese, F., & Gooijer, C. (2008). Achievements in resonance Raman spectroscopy Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. *Analytica Chimica Acta* , 606 (1), 119–134.
- Emmert, L., Choi, W., Marshall, J., Yang, J., Meyer, L., & Brozik, J. (2003). The Excited-State Symmetry Characteristics of Platinum Phenylacetylene Compounds. *Journal of Physical Chemistry A* , 107 (51), 11340-11346.
- Eroğlu, M., Baysal, B., & Güven, O. (1997). Determination of solubility parameters of poly(epichlorohydrin) and poly(glycidyl azide) networks. *Polymer* , 38 (8), 1945-1947.
- Eroğlu, M., Hazer, B., Güven, O., & Baysal, B. (1996). Preparation and thermal characterization of block copolymers by macroazoniitriles having glycidyl azide and epichlorohydrin moieties. *Journal of Applied Polymer Science* , 60 (12), 2141-2147.



- Espíndola-González, A., Martínez-Hernández, A., Fernández-Escobar, F., Castaño, V., Brostow, W., & Datashvili, T. (2011). Natural-Synthetic hybrid polymers developed via electrospinning: The effect of PET in chitosan/starch system. *International Journal of Molecular Sciences*, 12 (3), 1908-1920.
- Estevez-Martinez, Y. (2010). *Síntesis y Caracterización de Nanocompositos Poliméricos Modificados con Nanotubos de Carbono Injertados*. Tesis de Maestría., Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, México D.F.
- Estévez-Martínez, Y., Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A.-L., D. G., Cuevas-Yáñez, E., Alaníz-Lumbreras, D., Duron-Torres, S., & Castano, VM. (2013). Grafting of multiwalled carbon nanotubes with chicken feather keratin. *Journal of Nanomaterials*, 702157.
- Facultad de Química, U. (Enero de 2013). *FQuímica*. Recuperado el Noviembre de 2013, de <http://www.uaemex.mx/fquimica/>
- Fang, Z., Li, C., Sun, J., Zhang, H., & Zhang, J. (2007). The electromagnetic characteristics of carbon foams. *Carbon*, 45 (15), 2873-2879.
- Fergus, J. (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195 (4), 939-954.
- Fergus, J.W. (2010). Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195 (15), 4554-4569.
- Ferrari, A., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61 (20), 14095-14107.
- Flanagan, J., & Wilson, E. (1984). *Patente n° US4427466 A*. EEUU.
- Flandrois, S., & Simon, B. (199). Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Carbon*, 37 (2), 165-180.
- Franco, M. L., & Wenzel de Menezes, E. (2006). *Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos*. EdUSP.
- Freed, W.B. (1978). *Ciencia de los polímeros*. México D. F., México: Reverté, S. A.
- Fults, B., & Howe, J. (2008). *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. (Vol. 3). New York, EEUU: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Gajewicz, A., Rasulev, B., Dinadayalane, T., Urbaszek, P., Puzyn, T., Leszczynska, D. (2012). Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of computational approaches. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64 (15), 1663-1693.
- Gao, B., Kleinhammes, A., Tang, X., Bower, C., Fleming, L., & Wu, Y. (1999). Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium. *Chemical Physics Letters*, 307 (3-4), 153-157.
- García-Gallastegui, A., Obieta, I., Bustero, I., Imbuluzqueta, G., Arbiol, J., & Miranda, J. (2008). Reductive Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Lithium Metal Catalyzed by Electron Carrier Additives. *Chemistry of Materials*, 20 (13), 4433-4438.
- Gazulla, M., Rodrigo, M., Blasco, E., & Orduña, M. (2013). Nitrogen determination by SEM-EDS and elemental analysis. *X-Ray Spectrometry*, 42 (5), 394-401.
- Gebhardt, B., Graupner, R., Hauke, F., & Hirsch, A. (2010). A Novel Diameter-Selective Functionalization of SWCNTs with Lithium Alkynylides. *European Journal of Organic Chemistry*, 8 (1), 1494-1501.
- Geckeler, k.E., & Nishide, H. (2010). *Advanced Nanomaterials*. Weinheim, Alemania: 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.



- ~~~~~
- Geng, X., Rao, M., Li, X., & Li, W. (2013). Highly dispersed sulfur in multi-walled carbon nanotubes for lithium/sulfur battery. *Journal of Solid State Electrochemistry* , 17 (4), 987-992.
- Ghalib, H., Abdullah, I., & Daik, R. (2012). Synthesis of polypyrrole nanoparticles in natural rubber-polystyrene blend via emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* , 123 (4), 2115-2121.
- Gong, C., Xue, Z., Wang, X., Zhou, X.-P., Xie, X.-L., & Mai, Y.-W. (2014). Poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes/LiFePO<sub>4</sub> composite cathodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* , 246 (1), 260-268.
- Gong, H., Kim, S.-T., Lee, J., & Yim, S. (2013). Simple quantification of surface carboxylic acids on chemically oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science* , 266, 219-224.
- González-Arratia, J. (2010). *Influencia de las bases inorgánicas en la cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) para la obtención de 1,2,3-triazoles*. Tesis., Universidad Autónoma de México., Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.
- Gróf, M., Gatial, A., Matějka, P., Kožíšek, J., Milata, V., & Prónayová, N. (2009). Conformational studies of aminomethylene-malonic acid dimethylester and its N-methyl derivatives using vibrational spectroscopy, X-ray analysis and ab initio calculations. *Journal of Molecular Structure* , 924-926 (C), 54-61.
- Guo, J., Xu, Y., & Wang, C. (2011). Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries. *Nano Letters* , 11 (10), 4288-4294.
- Guo, Z., Shin, K., Karki, A., Young, D., Kaner, R., & Hahn, H. (2009). Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles filled polypyrrole nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research* , 11 (6), 1441-1452.
- Guo, Z., Wang, J., Liu, H., & Dou, S. (2005). Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* , 146 (1-2), 448-451.
- Gupta, S., & Patel, R.J. (2007). Changes in the vibrational modes of carbon nanotubes induced by electron-beam irradiation: resonance Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* , 38 (2), 188-199.
- Hamada, Y., Tsuboi, M., Nakata, M., & Tasumi, M. (1984). Infrared spectrum of propargylamine. *Journal of Molecular Spectroscopy* , 107 (2), 269-283.
- Hamon, Y., Douard, A., Sabary, F., Marcel, C., Vinatier, P., & Pecquenard, B. (2006). Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films. *Solid State Ionics* , 177 (3-4), 257-261.
- Hardwick, L., Buqa, H., Holzapfel, M., Scheifele, W., Krumeich, F., & Novák, P. (2007). Behaviour of highly crystalline graphitic materials in lithium-ion cells with propylene carbonate containing electrolytes: An in situ Raman and SEM study. *Electrochimica Acta* , 52 (15), 4884-4891.
- Harschneck, T., Hummel, S., Kirsch, S., & Klahn, P. (2012). Practical azidation of 1,3-dicarbonyls. *Chemistry - A European Journal* , 18 (4), 1187-1193.
- Hatakeyama, T., & Quinn, F. X. (1999). *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. New York, EEUU: Edit. John Wiley & Sons .
- Hazarika, J., & Kumar, A. (2013). Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. *Synthetic Metals* , 175 (1), 155-162.
- He, B.-L., Dong, B., Wang, W., & Li, H.-L. (2009). Performance of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as cathode for rechargeable lithium batteries. *Materials Chemistry and Physics* , 114 (1), 371-375.
- ~~~~~



- Heise, H.M., Kuckuk, R., Ojha, A.K., Srivastava, A., Srivastava, V., & Asthana, B.P. (2009). Characterisation of carbonaceous materials using Raman spectroscopy: a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40 (3), 344-353 .
- Henini, M., & Razeghi, M. (2002). *Handbook of Infrared Detection Technologies*. New York, EEUU: Elsevier Science Inc.,
- Hirsch, A. (2002). Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 41 (11), 1853-1859.
- Hojati-Talemi, P., Cervini, R., & Simon, G. (2010). Effect of different microwave-based treatments on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (2), 393-403.
- Homenick, C.M., Lawson, G., & Adronov, A. (2007). Polymer grafting of carbon nanotubes using living free-radical polymerization. *Polymer Reviews*, 47 (2), 265-290.
- Hone J. (2004). *Carbon Nanotubes: Thermal Properties*. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.
- Hong, C.-E., Lee, J.-H., Kalappa, P., & Advani, S. G. (2007). Effects of oxidative conditions on properties of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67, 1027-1034.
- Hong, P.-Z., Li, S.-D., Ou, C.-Y., Li, C.-P., Yang, L., & Zhang, C.-H. (2007). Thermogravimetric analysis of chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (2), 547-551.
- Hou, P.-X., Liu, C., & Cheng, H.-M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46 (15), 2003-2025.
- Hu, L., & Cui, Y. (2012). Energy and environmental nanotechnology in conductive paper and textiles. *Energy and Environmental Science*, 5 (4), 6423-6435.
- Huang, H., Wu, J., Lin, X., Li, L., Shang, S., Yuen, M.-W., & Yan, G. (2013). Self-assembly of polypyrrole/chitosan composite hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 95 (1), 72-76.
- Huang, J., Hu, X., Lu, L., Ye, Z., Zhang, Q., & Luo, Z. (2010). Electrical regulation of Schwann cells using conductive polypyrrole/chitosan polymers. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 93 (1), 164-174.
- Huang, W., Zhu, Z., Wang, L., Wang, S., Li, H., Tao, Z., Shi, J., Guan, L., & Chen, J. (2013). Quasi-solid-state rechargeable lithium-ion batteries with a calix[4]quinone cathode and gel polymer electrolyte. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52 (35), 9162-9166.
- Hughes, M., Chen, G., Shaffer, M., Fray, D., & Windle, A. (2002). Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole. *Chemistry of Materials*, 14 (4), 1610-1613.
- Hughes, M., Shaffer, M., Renouf, A., Singh, C., Chen, G., Fray, D., & Windle, AH. (2002). Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole. *Advanced Materials*, 14 (5), 382-385.
- Humeres, E., De Souza, E., Debacher, N., & Aliev, A. (2002). Synthesis and coordinating ability of chitosan dithiocarbamate and analogs towards Cu(II) ions. *Journal of Physical Organic Chemistry* 15 (12), pp. 852-857, 15 (12), 852-857.
- Hung, T.-C., Chen, C.-F., Chen, M., & Chen, C.-C. (2008). Quantitative limitation of active site and characteristics of chemical oxidized well-aligned carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 516 (16), 5236-5240.



- ~~~~~
- Idris, N., Wang, J., Chou, S., Zhong, C., Rahman, M., & Liu, H. (2011). Effects of polypyrrole on the performance of nickel oxide anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research* , 26 (7), 860-866.
- Iijima, S. (1991). Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* , 354 (6348), 56-58.
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* , 363 (6430), 603-605.
- Illeková, E., & Csomorová, K. (2005). Kinetics of oxidation in various forms of carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , 80 (1), 103-108.
- Instituto de Neurobiología, U. (Agosto de 2012). *INB-UNAM*. Recuperado el Noviembre de 2013, de [http://www.inb.unam.mx/unidades/microscopia/elec\\_foton.html](http://www.inb.unam.mx/unidades/microscopia/elec_foton.html)
- Iqbal, Z., Garrett, W., Brown, C., & Mitra, S. (1971). Infrared and raman spectra of single-crystal  $\alpha$ -Lead Azide. *The Journal of Chemical Physics* , 55 (9), 4528-4535.
- Irurzun, V., Ruiz, M., & Resasco, D. (2010). Raman intensity measurements of single-walled carbon nanotube suspensions as a quantitative technique to assess purity. *Carbon* , 48 (10), 2873-2881.
- Ishibashi, T.-A., Okamoto, H., & Hamaguchi, H.-O. (2000). Picosecond transient infrared spectra and structure of S1 diphenylacetylene in solution. *Chemical Physics Letters* , 325 (1-3), 212-218.
- Ismail, I., Noda, A., Nishimoto, A., & Watanabe, M. (2001). XPS study of lithium surface after contact with lithium-salt doped polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* . 46 (10-11), 1595-1603.
- Jang, J. (2006). Conducting polymer nanomaterials and their applications. *Advances in Polymer Science* , 199 (1), 189-259.
- Jantoljak, H., Salvétat, J.-P., Forró, L., & Thomsen, C. (1998). Low-energy Raman-active phonons of multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* , 67 (1), 113-116.
- Jaunsen, J. (1989). *The behavior and capabilities of lithium hydroxide carbon dioxide scrubbers in a deep sea environment*. . United States Naval Academy. Annapolis.: U.S. Trident Scholar Committee.
- Jiao, F., Shaju, K., & Bruce, P. (2005). Synthesis of nanowire and mesoporous low-temperature LiCoO<sub>2</sub> by a post-templating reaction. *Angewandte Chemie - International Edition* , 44 (40), 6550-6553.
- Jimeno-Fernández A., Jimeno A., & Jimeno-Fernández J. (1997). *Biología*. México D.F., MÉXICO: Grupo Santillana de Ediciones S. A. de C.V.
- Jin, K., Zhou, X., Zhang, L., Xin, X., Wang, G., & Liu, Z. (2013). Sulfur/carbon nanotube composite film as a flexible cathode for lithium-sulfur batteries. *Journal of Physical Chemistry C* , 117 (41), 21112-21119.
- Jorio, A., Saito, R., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M.S. (2004). Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* , 362 (1824), 2311-2336.
- Jurewicz, K., Delpeux, S., Bertagna, V., Béguin, F., & Frackowiak, E. (2001). Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. *Chemical Physics Letters* , 347 (1-3), 36-40.
- Kamble, D., Karabal, P., Chouthaiwale, P., & Sudalai, A. (2012). NaIO<sub>4</sub>-NaN<sub>3</sub>-mediated diazidation of styrenes, alkenes, benzylic alcohols, and aryl ketones. *Tetrahedron Letters* , 53 (32), 4195-4198.
- Kanamura, K., Shiraishi, S., Takezawa, H., & Takehara, Z.-I. (1997). XPS Analysis of the Surface of a Carbon Electrode Intercalated by Lithium Ions. *Chemistry of Materials* , 9 (8), 1797-1804.
- ~~~~~



- Karakassides, M., Gournis, D., & Petridis, D. (1999). An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkalisaturated montmorillonites. *Clay Minerals* , 34 (3), 429-438.
- Kaskhedikar, N., & Maier, J. (2009). Lithium storage in carbon nanostructures. *Advanced Materials* , 21 (25-26), 2664-2680.
- Kataura, H., Achiba, Y., Zhao, X., & Ando, Y. (2000). Resonance raman scattering of multi-walled carbon nanotubes. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* , 593 (1), 113-118 .
- Kataura, H., Miyata, Y., & Mizuno, K. (2011). Purity and defect characterization of single-wall carbon nanotubes using raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials* , No. 786763.
- Katritzky, A., Singh, S., Meher, N., Doskocz, J., Suzuki, K., Jiang, R., Sommen, G.L., Ciaramitaro, D.A., & Steel, P.J. (2006). Triazole-oligomers by 1,3-dipolar cycloaddition. *Arkivoc* , 5 (1), 43-62.
- Khalaji, A., Amirnasr, M., & Triki, S. (2009). New coordination polymer based on salpn Schiff base and azide bridging ligands: Synthesis and structural characterization of  $\{Na[CoIII(\mu-salpn)(\mu 1,1-N_3)_2]\}_n$  (H<sub>2</sub>salpn = N,N'-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane). *Inorganica Chimica Acta* , 362 (2), 587-590.
- Khan, A., Badshah, S., & Airoidi, C. (2011). Dithiocarbamated chitosan as a potent biopolymer for toxic cation remediation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* , 87 (1), 88-95.
- Kim, S.-W., Ryu, J., Park, C.B., & Kang, K. (2010). Carbon nanotube-amorphous FePO<sub>4</sub> core-shell nanowires as cathode material for Li ion batteries. *Chemical Communications* , 46 (39), 7409-7411.
- Kim, S., Kim, T., Kim, Y., Choi, H., Lim, H., Yang, S., & Park, C.R. (2013). Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon* , 50 (1), 3-33.
- Kim, S., Lee, J., & Kim, Y. (1985). A Simple and Mild Esterification Method for Carboxylic Acids Using Mixed Carboxylic-Carbonic Anhydrides. *Journal of Organic Chemistry* , 50 (5), 560-565.
- Kim, Y., Kojima, M., Muramatsu, H., Umemoto, S., Watanabe, T., Yoshida, K., Sato, K., Ikeda, T., & Hayashi, T. (2006). In situ Raman study on single- and double-walled carbon nanotubes as a function of lithium insertion. *Small* , 2 (5), 667-676.
- Klapötke, T., Deakyn, C., & Liebman, J. (2011). Paradigms and paradoxes: Why is the electron affinity of the azide radical, N<sub>3</sub>, so large? *Structural Chemistry* , 22 (1), 189-191.
- Kocharova, N., Ääritalo, T., Leiro, J., Kankare, J., & Lukkari, J. (2007). Aqueous dispersion, surface thiolation, and direct self-assembly of carbon nanotubes on gold. *Langmuir* , 23 (6), 3363-3371.
- Kocharova, N., Leiro, J., Lukkari, J., Heinonen, M., Skála, T., Šutara, F., Skoda, M., & Vondracek, M. (2008). Self-assembled carbon nanotubes on gold: Polarization-modulated infrared reflection-absorption spectroscopy, high-resolution X-ray photoemission spectroscopy, and near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy study. *Langmuir* , 24 (7), 3235-3243.
- Korkin, A., & Lockwood, D. (2013). *Nanoscale Applications for Information and Energy Systems*. New York, EEUU: Springer Science+Business Media.
- Korkin, A., Krstic, P., & Wells, J. (2010). *Nanotechnology for Electronics, Photonics, and Renewable Energy*. New York, EEUU: Springer Science+Business Media, LLC.
- Krueger, A. (2010). *Carbon Materials and Nanotechnology*. Weinheim, Gran Bretaña: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kuhlmann, U., Jantoljak, H., Pfänder, N., Bernier, P., Journet, C., & Thomsen, C. (1998). Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* , 294 (1-3), 237-240.





- ~~~~~
- Kulova, T. (2013). New electrode materials for lithium-ion batteries (Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 49 (1), 1-25.
- Lai, C., Li, G., Dou, Y., & Gao, X. (2010). Mesoporous polyaniline or polypyrrole/anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55 (15), 4567-4572.
- Lamar, A., & Nicholas, K. (2010). Iodine-catalyzed aminosulfonation of hydrocarbons by imidoiodinanes. a synthetic and mechanistic investigation. *Journal of Organic Chemistry*, 75 (22), 7644-7650.
- Langa, F., & de la Cruz, P. (2007). Microwave Irradiation: An Important Tool to Functionalize Fullerenes and Carbon Nanotubes. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 10 (1), 766-782.
- Lee, J., Bae, J., Heo, J., Han, I.T., Cha, S.N., Kim, D.K., Yang, M. Han, H.S. & Jeon, W.S. (2009). Effect of randomly networked carbon nanotubes in silicon-based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (11), A905-A910.
- Lee, K., & Cho, J. (2011). Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries. *Nano Today*, 6 (1), 28-41.
- Lehman, J., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K., & Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49 (8), 2581-2602.
- Lehman, J.H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K.E., & Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49 (8), 2581-2602.
- Lewandowski, A., & Świdarska-Mocek, A. (2009). Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources*, 194 (2), 601-609.
- Li, C., Zhang, H.P., Fu, L.J., Liu, H., Wu, Y.P., Rahm, E., & Holze, R. (2006). Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 51 (19), 3872-3883.
- Li, H., Wang, Z., Chen, L., & Huang, X. (2009). Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Advanced Materials*, 21 (45), 4593-4607.
- Li, X., Du, K., Huang, J., Kang, F., & Shen, W. (2010). Effect of carbon nanotubes on the anode performance of natural graphite for lithium ion batteries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (4), 457-459.
- Li, Y., Li, G., Peng, H., & Chen, K. (2011). Facile synthesis of electroactive polypyrrole-chitosan composite nanospheres with controllable diameters. *Polymer International*, 60 (4), 647-651.
- Liebert, T., Hänsch, C., & Heinze, T. (2006). Click chemistry with polysaccharides. *Macromolecular Rapid Communications*, 27 (3), 208-213.
- Lim, J., Yun, W., Yoon, M.-H., Lee, S., Kim, C., & Kim, K. (2003). Selective thiolation of single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 139 (2), 521-527.
- Lin, H., Zhu, H., Guo, H., & Yu, L. (2008). Microwave-absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 43 (10), 2697-2702.
- Lin, K.-Z., Xu, Y.-H., Wang, X.-L., & Luo, G.-H. (2004). Electrochemical intercalation of lithium into raw and mild oxide-treated carbon nanotubes prepared by CVD. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 19 (3), 21-25+44.
- Lin, W., & Frei, H. (2002). Photochemical and FT-IR probing of the active site of hydrogen peroxide in Ti silicalite sieve. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (31), 9292-9298.
- Linden, D., & Reddy, T. (2002). *Handbook of batteries 3d*. EE. UU.: The Mc. Graw-Hill.
- ~~~~~



- ~~~~~
- Liu, C., Li, F., Lai-Peng, M., & Cheng, H.-M. (2010). Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials* , 22 (8), E28-E62.
- Liu, F., Qin, B., He, L., & Song, R. (2009). Novel starch/chitosan blending membrane: Antibacterial, permeable and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* , 78 (1), 146-150.
- Liu, H., Yu, L., Dean, K., Simon, G., Petinakis, E., & Chen, L. (2009). Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC. *Carbohydrate Polymers* , 75 (3), 395-400.
- Liu, L., Wang, X., Zhu, Y., Hu, C., Wu, Y., & Holze, R. (2013). Polypyrrole-coated LiV3O8-nanocomposites with good electrochemical performance as anode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* , 224 (1), 290-294.
- Liu, P. (2005). Modifications of carbon nanotubes with polymers. *European Polymer Journal* , 41 (11), 2693-2703.
- Liu, P., Sherman, E., & Jacobsen, A. (2009). Design and fabrication of multifunctional structural batteries. *Journal of Power Sources* , 189 (1), 646-650.
- Liu, X.-M., Huang, Z.-D., Oh, S., Ma, P.-C., Chan, P.C.H., & Vedam, G.K. (2010). Sol-gel synthesis of multiwalled carbon nanotube-LiMn2O4 nanocomposites as cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* , 195 (13), 4290-4296.
- Liu, Y., Liu, D., Zhang, Q., & Cao, G. (2011). Engineering nanostructured electrodes away from equilibrium for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* , 21 (27), 9969-9983.
- Lockwood, D. (2004). *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. (N. s. technology, Ed.) Ottawa, Ontario, Canada: Kluwer academic publishers .
- Lockwood, D. J. (2004). *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. Ottawa, Ontario, Canada: Kluwer academic publishers.
- López, F., Mercê, A., Alguacil, F., & López-Delgado, A. (2008). A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , 91 (2), 633-639.
- López-Chávez, E., Oviedo-Roa, R., Contreras-Pérez, G., Martínez-Magadán, J.M., & Castillo-Alvarado, F. L. (2010). Theoretical studies of ionic conductivity of crosslinked chitosan membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* , 35 (1), 12141-12146.
- Lou, X., Detrembleur, C., Sciannamea, V., Pagnouille, C., & Jérôme, R. (2004). Grafting of alkoxyamine end-capped (co)polymers onto multi-walled carbon nanotubes. *Polymer* , 45 (18), 6097-6102.
- Ma, J., Fang, M., Li, P., Zhu, B., Lu, X., & Lau, N. (1997). Microwave-assisted catalytic combustion of diesel soot. *Applied Catalysis A: General* , 159 (1-2), 211-228.
- MacDonald, T., Gibson, C., Constantopoulos, K., Shapter, J., & Ellis, A. (2012). Functionalization of vertically aligned carbon nanotubes with polystyrene via surface initiated reversible addition fragmentation chain transfer polymerization. *Applied Surface Science* , 258 (7), 2836-2843.
- Malsch N.-H. (2011). *Ethics and Nanotechnology. Responsible development of nanotechnology at global level in the 21st century*. Radboud Universiteit Nijmegen. Nijmegen, Holanda.: Malsch TechnoValuation.
- Manuel Stephan, A., & Nahm, K. (2006). Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Polymer* , 47 (16), 5952-5964.
- Marguerite R. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer in science.* , 31, 603-632.
- ~~~~~



- ~~~~~
- Maria Kulandai Raja Balan, A., Francis Nicholas Ashok, R., Vasanthi, M., Prabu, R., & Paulraj, A. (2013). Synthesis, characterization, crystal structure and biological studies on nicotinanilide based nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta* , 408 (1), 103-108.
- Marinescu, L., Pedersen, C., & Bols, M. (2005). Safe radical azidation using polystyrene supported diazidoiodate(I). *Tetrahedron* , 61 (1), 123-127.
- Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C., & de With, G. (2012). Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology* , 221 (1), 351-358.
- Marland, S., Merchant, A., & Rowson, N. (2001). Dielectric properties of coal. *Fuel* , 80 (13), 1839-1849.
- Marschilok, A., Lee, C.-Y., Subramanian, A., Takeuchi, K.J., & Takeuchi, E.S. (2011). Carbon nanotube substrate electrodes for lightweight, long-life rechargeable batteries. *Energy and Environmental Science* , 4 (8), 2943-2951.
- Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C., & Castaño, V.M. (2010). Carbon nanotubes composites: Processing, grafting and mechanical and thermal properties. *Current Nanoscience* , 6 (1), 12-39.
- Maruyama, A., Kono, R., Sato, Y., Ishizu, T., Koseki, M., & Muranaka, Y. (2009). Automotive Lithium-ion Batteries. *Hitachi Review* , 58 (7), 330-334.
- Mathew, S., Brahmakumar, M., & Abraham, T. (2006). Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal, and swelling properties of starch-chitosan blend films. *Biopolymers* , 82 (2), 176-187.
- Mattia, D., Rossi, M., Kim, B., Korneva, G., Bau, H., & Gogotsi, Y. (2009). Effect of graphitization on the wettability and electrical conductivity of CVD-carbon nanotubes and films. *Journal of Physical Chemistry B* , 110 (20), 9850-9855.
- Maurin, G., Bousquet, C., Henn, F., Bernier, P., Almairac, R., & Simon, B. (1999). Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* , 312 (1), 14-18.
- Maurin, G., Bousquet, C., Henn, F., Bernier, P., Almairac, R., & Simon, B. (2000). Electrochemical lithium intercalation into multiwall carbon nanotubes: A micro-Raman study. *Solid State Ionics* , 136-137 (1), 1295-1299.
- Mazov, I., Kuznetsov, V., Simonova, I., Stadnichenko, A., Ishchenko, A., & Romanenko, A. (2012). Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology. *Applied Surface Science* , 258 (17), 6272-6280.
- McCreery, R.L. (2008). Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical Reviews* , 108 (7), 2646-2687.
- McDowell, M.T., Lee, S.W., Ryu, I., Wu, H., Nix, W.D., & Choi, J.W. (2011). Novel size and surface oxide effects in silicon nanowires as lithium battery anodes. *Nano Letters* , 11 (9), 4018-4025.
- Menéndez, J., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., & Calvo, E. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology* , 91 (1), 1-8.
- Mondal, P., Roy, K., Bayen, S., & Chowdhury, P. (2011). Synthesis of polypyrrole nanoparticles and its grafting with silica gel for selective binding of chromium(VI). *Talanta* , 83 (5), 1482-1486.
- Monthieux, M., Smith, B., Burteaux, B., Claye, A., Fischer, J., & Luzzi, D. (2001). Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon* , 39 (8), 1251-1272.
- ~~~~~



- Morigaki, K.-I., & Ohta, A. (1998). Analysis of the surface of lithium in organic electrolyte by atomic force microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning auger electron microscopy. *Journal of Power Sources* , 76 (2), 159-166.
- Muzzarelli, R., & Tanfani, F. (1982). N-(o-carboxybenzyl) chitosan. N-carboxymethyl chitosan and dithiocarbamate chitosan: New chelating derivatives of chitosan. *Pure and Applied Chemistry* , 54 (11), 2141—2150.
- Nakamura, T., Ohana, T., Ishihara, M., Hasegawa, M., & Koga, Y. (2007). Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with sulfur-containing functionalities. *Diamond and Related Materials* , 16 (4-7 SPEC. ISS.), 1091-1094.
- Nanda Gopal Sahoo, Sravendra Rana, Jae Whan Chob, Lin Li , & Siew Hwa Chan. (2010). Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science* , 35 , 837–867.
- Naudin, C., Bruneel, J., Chami, M., Desbat, B., Grondin, J., & Lassègues, J. (2003). Journal of Power Sources. *Characterization of the lithium surface by infrared and Raman spectroscopies* , 124 (2), 518-525.
- Neises, B., & Steglich, W. (1978). Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids"] By Bernhard Neises and Wolfgang Steglich"]. *Angewandte Chemie International Edition in English* , 17 (7), 522–524.
- Nelson, D.L., Cox, M.M., & Lehninger, A.L. (2005). *Principios de Bioquímica*. México D.F.: Omega S. A.
- Ninomiya, T., Oshita, K., Oshima, M., & Motomizu, S. (2003). Synthesis of dithiocarbamate-chitosan resin and its adsorption behavior for trace metals. *Bunseki Kagaku* , 52 (9), 811-817.
- Nishide, D., Miyata, Y., Yanagi, K., Tanaka, T., & Kataura, H. (2009). PERIPUTOS: Purity evaluated by Raman intensity of pristine and ultracentrifuged topping of single-wall carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* , 246 (11-12), 2728-2731.
- Niu, L., Luo, Y., & Li, Z. (2007). A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol). *Sensors and Actuators, B: Chemical* , 126 (2), 361-367.
- Noel, M., & Suryanarayanan, V. (2002). Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes. *Journal of Power Sources* , 111 (2), 193-209.
- Nordlinder, S., Nyholm, L., Gustafsson, T., & Edström, K. (2006). Lithium insertion into vanadium oxide nanotubes: Electrochemical and structural aspects. *Chemistry of Materials* , 18 (2), 495-503.
- Okpalugo, T., Papakonstantinou, P., Murphy, H., McLaughlin, J., & Brown, N. (2005). High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon* , 43 (1), 153-161.
- Omastová, M., Trchová, M., Kovářová, J., & Stejskal, J. (2003). Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals* , 138 (3), 447-455.
- Osswald, S., Havel, M., & Gogotsi, Y. (2007). Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* , 38 (6), 728-736.
- Oxley, J., Smith, J., Brady, J., Dubnikova, F., Kosloff, R., & Zeiri, L. (2008). Raman and infrared fingerprint spectroscopy of peroxide-based explosives. *Applied Spectroscopy* , 62 (8), 906-915.
- Pachón, L.D., Van Maarseveen, J.H., & Rothenberg, G. (2005). Click chemistry: Copper clusters catalyse the cycloaddition of azides with terminal alkynes. *Advanced Synthesis and Catalysis* , 347 (6), 811-815.
- Pan, W.-B., Chang, F.-R., Wei, L.-M., Wu, M.-J., & Wu, Y.-C. (2003). New and efficient method for esterification of carboxylic acids with simple primary and secondary alcohols using cerium(IV) ammonium nitrate (CAN). *Tetrahedron Letters* , 44 (2), 331-334.



- ~~~~~
- Panero, S., Scrosati, B., Wachtler, M., & Croce, F. (2004). Nanotechnology for the progress of lithium batteries R&D. *Journal of Power Sources* , 129 (1), 90-95.
- Park, C. R.,. (2010). *Next generation lithium ion batteries for electrical vehicles*. Vukovar, Croatia: In-Teh.
- Park, J., Kim, D., Park, J., Ryu, H., Kim, K., & Wang, G. (2012). Evaluation of sulfur and multi-walled carbon nanotube composite synthesized by dissolution and precipitation for Li/S batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , 12 (7), 5794-5798.
- Park, M.-H., Kim, M.G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., & Ahn, S. (2009). Silicon nanotube battery anodes. *Nano Letters* , 9 (11), 3844-3847.
- Park, N.K.U., & Bae, Y.C. (2010). Electrochemical Properties for Ionic Liquid/Polymer Electrolyte Systems. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* , 48 (2), 212-219 .
- Pelissari, F., Grossmann, M., Yamashita, F., & Pined, E. (2009). Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 57 (16), 7499-7504.
- Peng, Y., & Liu, H. (2006). Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* , 45 (19), 6483-6488.
- Pham, V., Kim, K.-H., Jung, D.-W., Singh, K., Oh, E.-S., & Chung, J. (2013). Liquid phase co-exfoliated MoS<sub>2</sub>-graphene composites as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* , 244 (1), 280-286.
- Plank, N., Cheung, R., & Andrews, R. (2004). Thiolation of single-wall carbon nanotubes and their self-assembly. *Applied Physics Letters* , 85 (15), 3229-3231.
- Prakash, S., Long, T., Selby, J., Moore, J., & Shannon, M. (2007). "Click" modification of silica surfaces and glass microfluidic channels. *Analytical Chemistry* , 79 (4), 1661-1667.
- Qi, Z., Gao, Q., Liu, Y. Y., & Spitler, J. (2014). Status and development of hybrid energy systems from hybrid ground source heat pump in China and other countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 29 (1), 37-51.
- Qin, Y., Liu, S., Xing, R., Yu, H., Li, K., & Meng, X. (2012). Synthesis and characterization of dithiocarbamate chitosan derivatives with enhanced antifungal activity. *Carbohydrate Polymers* , 89 (2), 388-393.
- Radoi, A., Compagnone, D., Valcarcel, M., Placidi, P., Materazzi, S., & Moscone, D. (2008). Detection of NADH via electrocatalytic oxidation at single-walled carbon nanotubes modified with Variamine blue. *Electrochimica Acta* , 53 (5), 2161-2169.
- Radziemski, L., Engleman Jr., R., & Brault, J. (1995). Fourier-transform-spectroscopy measurements in the spectra of neutral lithium, I6 and I7 (Li I). *Physical Review A* , 52 (6), 4462-4470.
- Rajeswari, N., Selvasekarapandian, S., Prabu, M., Karthikeyan, S., & Sanjeeviraja, C. (2013). Lithium ion conducting solid polymer blend electrolyte based on bio-degradable polymers. *Bulletin of Materials Science* , 36 (2), 333-339.
- Ramanavičius, A., Ramanavičiene, A., & Malinauskas, A. (2006). Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. *Electrochimica Acta* , 51 (27), 6025-6037.
- Rana, S., Yoo, H., Cho, J., Chun, B., & Park, J. (2011). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly( $\epsilon$ -caprolactone) using click chemistry. *Journal of Applied Polymer Science* , 119 (1), 31-37.
- ~~~~~



- ~~~~~
- Rapheal, P., Manoj, E., & Kurup, M. (2007). Syntheses and EPR spectral studies of manganese(II) complexes derived from pyridine-2-carbaldehyde based N(4)-substituted thiosemicarbazones: Crystal structure of one complex. *Polyhedron* , 26 (17), 5088-5094.
- Raynerd, G., & Venables, J. (1987). Transmission electron diffraction and microscopy of condensed sulphur hexafluoride. *Ultramicroscopy* , 23 (3-4), 433-442.
- Rodil, S., Ferrari, A., Robertson, J., & Muhl, S. (2002). Infrared spectra of carbon nitride films. *Thin Solid Films* , 420-421 (1), 122-131.
- Ruffo, R., Hong, S.S., Chan, C.K., Huggins, R.A., & Cui, Y. (2009). Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes. *Journal of Physical Chemistry C* , 113 (26), 11390-11398.
- Saevarsdottir, G., Tao, P.-C., Stefansson, H., & Harvey, W. (2014). Potential use of geothermal energy sources for the production of lithium-ion batteries. *Renewable Energy* , 61 (1), 17-22.
- Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., & Chan, S.H. (2010). Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science* , 35 (7), 837-867.
- Salvetat J.P., Bonard J.M., Thomson N.B., Kulik A.J., Forró L., & Benoit W. (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* , 69 (3), 255-260.
- Salvetat, J.-P., Bonard, J.-M., Thomson, N.B., Kulik, A.J., Forró, L., & Benoit, W. (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* , 69 (3), 255-260.
- Sato-Berrú, R.Y., Basiuk, E.V., & Saniger, J.M. (2006). Application of principal component analysis to discriminate the Raman spectra of functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy* , 37 (11), 1302-1306.
- Schechter, A., Aurbach, D., & Cohen, H. (1999). X-ray photoelectron spectroscopy study of surface films formed on Li electrodes freshly prepared in alkyl carbonate solutions. *Langmuir* , 15 (9), 3334-3342.
- Scopus. (2013). *Elsevier B.V.* Recuperado el 12 de Septiembre de 2012, de <http://www.scopus.com>
- Scriven, E., & Turnbull, K. (1988). Azides: Their preparation and synthetic uses. *Chemical Reviews* , 88 (2), 297-368.
- Serrano, E., Rus, G., & García-Martínez, J. (2009). Renewable and Sustainable Energy Reviews. *Nanotechnology for sustainable energy* , 13 (9), 2373-2384.
- Shaabani, B., Akbar Khandar, A., Dusek, M., Pojarova, M., Mahmoudi, F., & Feher, A. (2013). Two coordination polymers based on semicarbazone Schiff base and azide: Synthesis, crystal structure, electrochemistry, magnetic properties and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry* , 66 (5), 748-762.
- Shao, Q.-G., Chen, W.-M., Wang, Z.-H., Qie, L., Yuan, L.-X., & Zhang, W.-X. (2011). SnO<sub>2</sub>-based composite coaxial nanocables with multi-walled carbon nanotube and polypyrrole as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* , 13 (12), 1431-1434.
- Shaw, J., Kunerth, D., & Sherry, J. (1973). A simple quantitative method for the esterification of carboxylic acids. *Tetrahedron Letters* , 14 (9), 689-692.
- Sheng, L., Gao, W., Ma, X., Zhao, X., Cao, S., & Zhang, J. (2010). Electrical Properties in Magnetic Field of Macroscopic Carbon Nanotube Objects. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , 10 (6), 4049-4053.
- Shih, Y., Chen, L., & Jeng, R. (2008). Preparation and properties of biodegradable PBS/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Polymer* , 49 (21), 4602-4611.
- ~~~~~



- ~~~~~
- Sigma-Aldrich Co. LLC., M. (Enero de 2013). *Sigma-Aldrich*. Recuperado el Noviembre de 2013, de <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>
- Simon, G.K., & Goswami, T. (2011). Improving anodes for lithium ion batteries. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* , 42 (1), 231-236.
- Singh, A., Hou, X.-m., & Chou, K.-C. (2010). The oxidation kinetics of multi-walled carbon nanotubes. *Corrosion Science* , 52, 1771-1776.
- Sinjab, I. (2012). *Research Gate*. Recuperado el 27 de Septiembre de 2012, de [researchgate.net: https://www.researchgate.net/post/What\\_is\\_a\\_major\\_difference\\_among\\_science\\_engineering\\_and\\_technology12](https://www.researchgate.net/post/What_is_a_major_difference_among_science_engineering_and_technology12)
- Sinnott S.B., & Andrews R. (2001). Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* , 26 (3), 1-105.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1992). *Principios de Análisis instrumental*. D.F., México: McGraw Hill.
- Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. (Vol. 1). Madrid, España: McGraw-Hill Interamericana de España, S. A. U. .
- Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. (2005). Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review. *Journal of Membrane Science* , 259 (1-2), 10-26.
- Snook, G.A., Kao, P., & Best, A.S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources* , 196 (1), 1-12.
- Song, J.Y., Wang, Y.Y., & Wan, C.C. (1999). Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* , 77 (2), 183-197.
- Souza, N., Brandão, H., & De Oliveira, L. (2011). Spectroscopic and thermogravimetric study of chitosan after incubation in bovine rumen. *Journal of Molecular Structure* , 1005 (1-3), 186-191.
- Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galiotis, C. (2010). Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science (Oxford)* , 35 (3), 357-401.
- Srivastava, R., Anu Prathap, M., & Kore, R. (2011). Morphologically controlled synthesis of copper oxides and their catalytic applications in the synthesis of propargylamine and oxidative degradation of methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , 392 (1), 271-282.
- Stobinski, L., Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Biniak, S., & Trykowski, G. (2010). Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds* , 501 (1), 77-84.
- Stobinski, L., Lesiak, B., Zemek, J., & Jiricek, P. (2012). Time dependent thermal treatment of oxidized MWCNTs studied by the electron and mass spectroscopy methods. *Applied Surface Science* , 258 (20), 7912-7917.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. New Jersey, EEUU: John Wiley & Sons, Ltd.
- Stura, E., & Nicolini, C. (2006). New nanomaterials for light weight lithium batteries. *Analytica Chimica Acta* , 568 (1-2), 57-64.
- Sudhakar, Y., & Selvakumar, M. (2012). Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta* , 78 (1), 398-405.
- ~~~~~



- ~~~~~
- Sun, X., Zeng, X., & Cheng, G. (2013). *Sun Nanotech Co Ltd*. Recuperado el 11 de Octubre de 2013, de <http://www.sunnano.com/>
- Syrgiannis, Z., Hauke, F., Röhr, J., Hundhausen, M., Graupner, R., & Elemen, Y. (2008). Covalent Sidewall Functionalization of SWNTs by Nucleophilic Addition of Lithium Amides. *European Journal of Organic Chemistry*, 15 (1), 2544-2550.
- Takami, N., Inagaki, H., Tatebayashi, Y., Saruwatari, H., Honda, K., & Egusa, S. (2012). High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications. *Journal of Power Sources*, 244 (1), 469-475.
- Tang, T., Zhang, Z., Meng, J.-B., & Luo, D.-L. (2009). Synthesis and characterization of lithium silicate powders. *Fusion Engineering and Design*, 84 (12), 2124-2130.
- Tang, W., Gao, X., Zhu, Y., Yue, Y., Shi, Y., & Wu, Y. (2012). A hybrid of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires and MWCNTs coated with polypyrrole as an anode material for aqueous rechargeable lithium batteries with excellent cycling performance. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (38), 20143-20145.
- Tarascon, J.-M., Grugeon, S., Morcrette, M., Laruelle, S., Rozier, P., & Poizot, P. (2005). New concepts for the search of better electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Comptes Rendus Chimie*, 8 (1), 9-15.
- Thomsen, C., & Reich, S. (2006). Raman Scattering in Carbon Nanotubes. *Topics in Applied Physics*, 108 (1), 115-234.
- Tolstoy, V., Chernyshova, I., & Skryshevsky, V. (2003). *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. New Jersey, EEUU: John Wiley & Sons, Inc.
- Trinh, N., Saulnier, M., Lepage, D., & Schougaard, S. (2013). Conductive polymer film supporting LiFePO<sub>4</sub> as composite cathode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 221 (1), 284-289.
- Tuhin, M., Rahman, N., Haque, M., Khan, R., Dafader, N., & Islam, R. (2012). Modification of mechanical and thermal property of chitosan-starch blend films. *Radiation Physics and Chemistry*, 81 (10), 1659-1668.
- UAEM-UNAM. (2012). *Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable*. Recuperado el Septiembre de 2012, de <http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php>
- Varshney, P.K., & Gupta, S. (2011). Natural polymer-based electrolytes for electrochemical devices: A review. *Ionic*, 17 (6), 479-483.
- Veeraraghavan, B., Paul, J., Haran, B., & Popov, B. (2002). Study of polypyrrole graphite composite as anode material for secondary lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 109 (2), 377-387.
- Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A., Fisher, F., Ruoff, R., & Castaño, V. (2003). Dynamical-mechanical and thermal analysis of carbon nanotube-methyl-ethyl methacrylate nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36 (12), 1423-1428.
- Verma, P., Maire, P., & Novák, P. (2010). A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55 (22), 6332-6341.
- Viuf, C., & Bols, M. (2001). Radical azidonation of benzylic positions with iodonim azide. *Angewandte Chemie - International Edition*, 40 (3), 623-625.
- Vix-Guterl, C., Couzi, M., Dentzer, J., Trinquocoste, M., & Delhaes, P. (2004). Surface characterizations of carbon multiwall nanotubes: Comparison between surface active sites and Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (50), 19361-19367.
- ~~~~~





- Voggu, R., Suguna, P., Chandrasekaran, S., & Rao, C. (2007). Assembling covalently linked nanocrystals and nanotubes through click chemistry. *Chemical Physics Letters*, 443 (1-3), 118-121.
- Wakihara, M. (2001). Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 33 (4), 109-134.
- Wan, Y., Gao, J., Zhang, J., Peng, W., & Qiu, G. (2010). Biodegradability of conducting chitosan-g-polycaprolactone/polypyrrole conduits. *Polymer Degradation and Stability*, 95 (10), 1994-2002.
- Wang, C., Ballantyne, A., Hall, S., Too, C., Officer, D., & Wallace, G. (2006). Functionalized polythiophene-coated textile: A new anode material for a flexible battery. *Journal of Power Sources*, 156 (2), 610-614.
- Wang, D.-W., Zhou, G., Li, F., Wu, K.-H., Lu, G., & Cheng, H.-M. (2012). A microporous-mesoporous carbon with graphitic structure for a high-rate stable sulfur cathode in carbonate solvent-based Li-S batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (24), 8703-8710.
- Wang, F., Zhang, J., Huang, J., Yan, H., Huang, F., & Du, L. (2006). Synthesis and characterization of poly(dimethylsilylene ethynylenephenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene. *Polymer Bulletin*, 56 (1), 19-26.
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41 (2), 797-828.
- Wang, H., Shu, L., & Jiang, S. (2010). Preparation of poly(lactic acid)/poly(methyl methacrylate)/silicon dioxide degradable hybrid electrolytes. *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (5), 2790-2794.
- Wang, J., Guo, D.-J., Xia, B., Chao, J., & Xiao, S.-J. (2007). Preparation of organic monolayers with azide on porous silicon via Si-N bonds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 305 (1-3), 66-75.
- Wang, J., Too, C., & Wallace, G. (2005). A highly flexible polymer fibre battery. *Journal of Power Sources*, 150 (1-2), 223-228.
- Wang, J., Wang, C.Y., Too, C.O., & Wallace, G.G. (2006). Highly-flexible fibre battery incorporating polypyrrole cathode and carbon nanotubes anode. *Journal of Power Sources*, 161 (2), 1458-1462.
- Wang, T., & Bricker, J. (1979). Combined temperature and water vapor effects on the lithium hydroxide-carbon dioxide reaction in underwater life support systems. *Environment International*, 2 (1), 425-430.
- Wang, X., Liu, H., Jin, Y., & Chen, C. (2006). Polymer-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes as Lithium Intercalation Hosts. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (21), 10236-10240.
- Wang, X., Wang, C., Cheng, L., Lee, S.-T., & Liu, Z. (2012). Noble metal coated single-walled carbon nanotubes for applications in surface enhanced raman scattering imaging and photothermal therapy. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (17), 7414-7422.
- Wang, Z., Bramnik, N., Roy, S., Di Benedetto, G., Zunino III, J., & Mitra, S. (2013). Short communication Flexible zinc-carbon batteries with multiwalled carbon nanotube/conductive polymer cathode matrix. *Journal of Power Sources*, 237 (1), 210-214.
- Wen, Z., Wang, Q., Zhang, Q., & Li, J. (2007). In situ growth of mesoporous SnO<sub>2</sub> on multiwalled carbon nanotubes: A novel composite with porous-tube structure as anode for lithium batteries. *Advanced Functional Materials*, 17 (15), 2772-2778.
- Winter, M., Besenhard, J., Spahr, M., & Novák, P. (1998). Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 10 (10), 725-763.



- Wu, B.-D., Bi, Y.-G., Zhou, Z.-N., Yang, L., Zhang, J.-G., & Zhang, T.-L. (2013). Preparation, crystal structure, and thermal decomposition of an azide energetic compound  $[\text{Cd}(\text{IMI})_2(\text{N}_3)_2]_n$  (IMI = imidazole). *Journal of Coordination Chemistry*, 66 (17), 3014-3024.
- Wu, K.H., Ting, T.H., Wang, G.P., Yang, C.C., & Tsai, C.W. (2008). Synthesis and microwave electromagnetic characteristics of bamboo charcoal/polyaniline composites in 2-40 GHz. *Synthetic Metals*, 158 (17-18), 688-694.
- Wu, Y.-J., Chao, L., Ho, K.-S., Huang, Y.-J., Huang, Y.-L., & Yang, C.-S. (2012). Characterizations on the amidized multiwalled carbon nanotubes grafted with polyaniline via in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 124 (6), 5270-5278.
- Xia, H., Luo, Z., & Xie, J. (2012). Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 12 (6), 572-584.
- Xie, X.-L., Mai, Y.-W., & Zhou, X.-P. (2005). Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 49 (4), 89-112.
- Xu, J., Dou, S., Liu, H., & Dai, L. (2013). Cathode materials for next generation lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2 (4), 439-442.
- Yalçinkaya, S., Demetgül, C., Timur, M., & Çolak, N. (2010). Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole/chitosan composite on platinum electrode: Its electrochemical and thermal behaviors. *Carbohydrate Polymers*, 79 (4), 908-913.
- Yang, J.-K., & Wu, Y.-M. (1987). Relation between dielectric property and desulphurization of coal by microwaves. *Fuel*, 66 (12), 1745-1747.
- Yang, M., & Hou, J. (2012). Membranes in lithium ion batterie. *Membranes*, 2 (3), 367-383.
- Yang, X., & Lu, Y. (2005). Hollow nanometer-sized polypyrrole capsules with controllable shell thickness synthesized in the presence of chitosan. *Polymer*, 46 (14), 5324-5328.
- Yang, Z.-H., & Wu, H.-Q. (2001). Electrochemical intercalation of lithium into carbon nanotubes. *Solid State Ionics*, 143 (2), 173-180.
- Yang, Z., Feng, Y., Li, Z., Sang, S., Zhou, Y., & Zeng, L. (2005). An investigation of lithium intercalation into the carbon nanotubes by a.c. impedance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580 (2), 340-347.
- Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M.C.W., Lu, X., Choi, D., & Lemmon, J.P. (2011). Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical Reviews*, 111 (5), 3577-3613.
- Yao, N., Lordi, V., Ma, S.X.C., Dujardin, E., Krishnan, A., & Treacy, M.M.J. (1998). Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes. *Journal of Materials Research*, 13 (9), 2432-2437.
- Yao, Y., Jänis, A., & Klement, U. (2008). Characterization and dielectric properties of  $\beta$ -SiC nanofibres. *Journal of Materials Science*, 43 (3), 1094-1101.
- Ye, D., Luo, L., Ding, Y., Chen, Q., & Liu, X. (2011). A novel nitrite sensor based on graphene/polypyrrole/chitosan nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Analyst*, 136 (21), 4563-4569.
- Yin, S., Wang, Y., Ren, L., Zhao, L., Kuang, T., & Chen, H. (2008). Surface modification of fluorosilicone acrylate RGP contact lens via low-temperature argon plasma. *Applied Surface Science*, 255 (2), 483-485.
- Yong, S., Bolan, N., Lombi, E., Skinner, W., & Guibal, E. (2013). Sulfur-containing chitin and chitosan derivatives as trace metal adsorbents: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43 (16), 1741-1794.



- ~~~~~
- Yoong, A., Kojima, M., Muramatsu, H., Shimamoto, D., Hayashi, T., & Endo, M. (2008). Raman study on electrochemical lithium insertion into multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy* , 39 (9), 1183-1188.
- Yoshiro, M., Brodd, R., & Kozawa, A. (2009). *Lithium-Ion Batteries*. New York, EEUU: Springer Science+Business Media, LLC.
- You, L., Lu, F., Li, D., Qiao, Z., & Yin, Y. (2009). Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer. *Journal of Hazardous Materials* , 172 (1), 38-45.
- Yu, H., Jin, Y., Peng, F., Wang, H., & Yang, J. (2008). Kinetically Controlled Side-Wall Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C* , 112 (17), 6758-6763.
- Yuan, G., & Xiang, J. (2013). Facile synthesis of a sulfur/multiwalled carbon nanotube nanocomposite cathode with core-shell structure for lithium rechargeable batteries. *Ionics* , 19 (10), 1449-1453.
- Yuan, L., Yuan, H., Qiu, X., Chen, L., & Zhu, W. (2009). Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources* , 189 (2), 1141-1146.
- Zdrojek, M., Gebicki, W., Jastrzebski, C., Melin, T., & Huczko, A. (2004). Studies of Multiwall Carbon Nanotubes using Raman Spectroscopy and Atomic Force Microscopy. *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena* , 99-100 (1), 265-268.
- Zhang, J., Zou, H., Qing, Q., Yang, Y., Li, Q., & Liu, Z. (2003). Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* , 107 (16), 3712-3718.
- Zhang, L., & Zhu, H. (2009). Dielectric, magnetic, and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Letters* , 63 (2), 272-274.
- Zhang, Q., Zhang, J., Parrish, D., & Shreeve, J. (2013). Energetic N-trinitroethyl-substituted mono-, Di-, and triaminotetrazoles. *Chemistry - A European Journal* , 19 (33), 11000-11006.
- Zhang, S. (2007). A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* , 164 (1), 351-364.
- Zhang, Y., He, H., Gao, C., & Wu, J. (2009). Covalent layer-by-layer functionalization of multiwalled carbon nanotubes by click chemistry. *Langmuir* , 25 (10), 5814-5824.
- Zhang, Y., Lv, Y., Wang, L., Zhang, A., Song, Y., & Li, G. (2011). Synthesis and electrochemical properties of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/MWCNTs composite cathodes. *Synthetic Metals* , 161 (19-20), 2170-2173.
- Zhao, D.-L., Li, X., & Shen, Z.-M. (2008). Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ag nanowires. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* , 150 (2), 105-110.
- Zhao, D.-L., Zhang, J.-M., Li, X., & Shen, Z.-M. (2010). Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds* , 505 (2), 712-716.
- Zhao, G., Zhang, L., Pan, T., & Sun, K. (2013). Preparation of NiO/multiwalled carbon nanotube nanocomposite for use as the oxygen cathode catalyst in rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* , 17 (6), 1759-1764.
- Zhou, L., Gao, C., & Xu, W. (2009). Efficient grafting of hyperbranched polyglycerol from hydroxyl-functionalized multiwalled carbon nanotubes by surface-initiated anionic ring-opening polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* , 210 (12), 1011-1018.
- ~~~~~



~~~~~  
Zhou, Y., & Li, H. (2002). Sol-gel template synthesis and structural properties of a highly ordered LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ nanowire array. *Journal of Materials Chemistry*, 13 (3), 681-686.

Zhu, H., Zhang, L., Zhang, L., Song, Y., Huang, Y., & Zhang, Y. (2010). Electromagnetic absorption properties of Sn-filled multi-walled carbon nanotubes synthesized by pyrolyzing. *Materials Letters*, 64 (3), 227-230.

Zou, T., Li, H., Zhao, N., & Shi, C. (2010). Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ni nanowire. *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (1-2), L22-L24.

