



Facultad de Ciencias

**Síntesis y caracterización de nuevas
estructuras híbridas basadas en nanotubos
de carbono y líquidos iónicos magnéticos**

**(Synthesis and characterization of new hybrid
structures based on carbón nanotubes and
magnetic ionic liquids)**

Trabajo de Fin de Máster
para acceder al

MÁSTER EN NUEVOS MATERIALES

Autor: Jorge Pérez Muñoz

Director\es: Imanol de Pedro del Valle

Julio – 2016

Resumen

Se han tratado de introducir una serie de líquidos iónicos magnéticos, Emim[FeCl₄] y Dmim[FeCl₄], dentro de unos nanotubos de carbono tanto de doble capa como multicapa. Se esperaba además que el magnetismo de estas nuevas estructuras cambiase, pero la presencia de impurezas metálicas en los nanotubos ha impedido llegar a una conclusión clara. Además, se realizaron otro tipo de pruebas para conocer la naturaleza de las impurezas y para comprobar si los líquidos iónicos entraban. Si bien las impurezas quedaron bien caracterizadas, no pareció haber éxito total en la introducción de los MILs. Sin embargo, se ha detectado un efecto inesperado; los nanotubos rodeaban al líquido iónico en vez de adsorberlo formando una estructura tipo nono-cebollas.

Abstract

The main aim of this work was to introduce into double wall and multiwall carbon nanotubes two magnetic ionic liquids, Emim[FeCl₄] and Dmim[FeCl₄]. Another aim in this project was to prove that this new structure has a different magnetic behavior than its precursors. Unfortunately, due to the presence of metallic impurities it was not possible to get a clear conclusion. Moreover, other non-magnetic measurements were performed to know the nature of the impurities and to see if the ionic liquid had been put into the nanotubes. The success was only partial because the impurities were well characterized. However, TEM images revealed an anormal behavior; the nanotubes wrapped the magnetic ionic liquid forming a nanoonion-liked structure.

Agradecimientos

Agradecer a Imanol de Pedro la oportunidad que me dio escogiéndome para este trabajo, espero no haberle defraudado, y a Fabio Scè su ayuda en determinadas partes del mismo, especialmente en el tema de las purificaciones.

ÍNDICE

1. MILs y nuevas estructuras de nanotubos de carbono	1
1.1. Objetivos.....	5
2. Técnicas experimentales.....	6
3. Propiedades del Dmim y Emim.....	7
4. Caracterización de los Nanotubos	9
5. Síntesis y caracterización de MWCNTs+MILs	14
5.1. Síntesis de los MWCNTs + MILs	14
5.2. Caracterización magnética de los MWCNTs + MILs	16
5.3. Otras técnicas de caracterización de los NTs + MILs.....	18
5.3.1. Espectroscopía Raman de los NTs + MILs	18
5.3.2. TEM de los NTs + MILs.....	22
5.3.3. TG y DSC de los NTs + MILs	25
6. Conclusión	27
7. Bibliografía.....	27
8. Anexo I	30
9. Anexo II	31

1. MILs y nuevas estructuras de nanotubos de carbono

Los líquidos iónicos son líquidos cuya principal característica es que están compuestos únicamente por iones. Esta propiedad ha atraído la atención creciente de la comunidad científica debido a que conlleva numerosas aplicaciones en la industria como lubricantes [1], (bio)catálisis, purificación de agua u otros líquidos polares, transporte de sustancias, ingeniería química... y todo sin ser dañinos para el medioambiente [2].

Esta característica, sin embargo, no es la única en la que destacan los líquidos iónicos. Aunque sus propiedades pueden diferir enormemente entre unos y otros, en general todos cumplen una serie de características comunes. Son famosos por poseer una presión de vapor casi nula, alta estabilidad química y térmica, gracias a la cual se mantiene en fase líquida en un alto rango de temperaturas, tienen capacidad como disolventes, resistencia a la degradación por humedad y por agua, etc... Pero quizás la más importante entre ellas, es que la gran mayoría existen en estado líquido a temperatura ambiente. Esto facilita mucho el trabajo con ellos, tanto en energía como en dinero. Por tanto, es común confundir términos y utilizar simplemente el término "líquido iónico" para los que además lo son a temperatura ambiente. Una definición general sería: sales compuestas por cationes y aniones que presentan un punto de fusión por debajo de 100°C.

Su descubrimiento se otorga a Walden a principios del siglo XX cuando sintetizó con éxito $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, al cual no se le dio mucha importancia [3]. De hecho, durante todo ese siglo se trabajó muy poco con ellos, reduciendo su potencial a temas de electrólisis. No fue hasta 1992 que se le comenzó a dar la atención que merecen cuando Wilkes sintetizó varios líquidos iónicos basados en compuestos de tetrafluoroborato $[\text{BF}_4]^-$ y hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$. Estos compuestos presentaban una muy mejorada tolerancia a la hidrofilia, lo que abrió un mundo de posibilidades para ellos hasta el punto de que la búsqueda, estudio y caracterización de nuevos líquidos iónicos ha aumentado exponencialmente en la última década [4].

En la actualidad, se ha dedicado mucho esfuerzo en la comprensión de la química supramolecular que hay detrás de estas sustancias [5]. Esto se debe a que, a pesar de que los momentos dipolares o multipolares tienden a reinar en las uniones intermoleculares de los líquidos moleculares corrientes, en el caso de los líquidos iónicos la ley de Coulomb juega un papel muy importante. Esto hace que extendido a nivel macroscópico estos compuestos tengan unas propiedades físicas únicas.

Dentro de los ILs, un nuevo tipo de materiales son los MILs (Magnetic Ionic Liquids). La investigación en estos materiales inteligentes ha evolucionado exponencialmente en la última década debido a que estos compuestos pueden modificar sus propiedades fisicoquímicas con campos magnéticos externos y/o pueden

ser utilizados en estado líquido como ferrofluidos libres de nanopartículas. Además, pueden combinar las propiedades de los líquidos iónicos (tales como la estabilidad térmica, alta conductividad eléctrica, presión de vapor insignificante...) con otras intrínsecas adicionales formando materiales termo-crómicos, magneto-crómicos o luminiscentes en función del ion magnético utilizado. De esta forma, esta área activa de investigación necesita un estudio multidisciplinar, que contemple la síntesis, resolución estructural y propiedades fisicoquímicas y magnéticas que presentan [6] [7] [8] [9] [10].

En lo que se refiere a las aplicaciones tecnológicas de los MILs, se ha demostrado que estos compuestos pueden ser utilizados en la separación y transporte de materiales, fluidos magnéticos basados en nanopartículas, catálisis, o como líquidos absorbentes bajo la acción de un campo magnético [3] [11] [12] [13]. Un punto importante a tener en cuenta es que se ha podido comprobar que el mínimo cambio en la estructura de los MILs, se puede traducir en unas propiedades magnéticas totalmente diferentes a nivel macroscópico. Esto hace que sea de vital importancia poder conocer, para predecir y manipular, estas estructuras con profundidad en el mayor número de MILs y en un rango de condiciones lo más variado posible. Para ello, usualmente se parte de la idea generalizada de que el centro metálico en cada ion permanece prácticamente aislado y solamente puede interactuar con los vecinos más cercanos. Esta aproximación, que suprime las interacciones de largo alcance, facilita mucho la comprensión de los MILs. Sin embargo, no deja de ser una aproximación y existen excepciones a esta norma. Una de ellas es el caso del Emim[FeCl₄], que presenta claramente una interacción antiferromagnética de largo alcance, como queda demostrado por Imanol de Pedro et al. en [14] y [15]. Dicho MIL y similares juegan un papel principal en el objeto de estudio de este texto.

Muy recientemente se ha abierto una nueva línea de investigación con los líquidos iónicos, que consiste en coordinarlos con diferentes estructuras las cuales poseen unas propiedades determinadas, de forma que el nuevo conjunto tenga unas completamente distintas o sinérgicas. Una de las estructuras más utilizadas en este ámbito son los nanotubos y, dentro de estos, los nanotubos de carbono. En general, los nanotubos de carbono se caracterizan en función de tres parámetros: el número de capas, el diámetro y el ángulo de enrollamiento. Los tres factores son de suma importancia a la hora de formar nuevas estructuras con ellos; los dos primeros lo son por razones obvias, pero quizás no lo sea tanto el ángulo de enrollamiento. A la hora de formar la estructura en sí no resulta tan determinante como los otros dos. Sin embargo, el enrollamiento sí es muy determinante en sus propiedades físicas finales. Unos breves ejemplos de esto son cómo los nanotubos de carbono tipo zig-zag y armchair son conductores, mientras que los de tipo quiral son semiconductores (Figura 1.2) o también cómo los estudios de M. Darvish y S. Mirzaei demuestran que la velocidad de reparto de agua por nanotubos depende del tipo de enrollamiento [16].

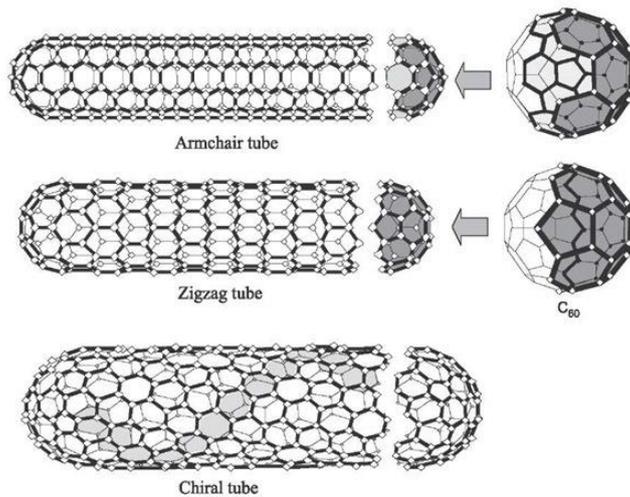


Figura 1.1. Tipos de nanotubos según su morfología, dependiendo del ángulo de enrollamiento. Arriba nanotubo 'armchair', en el centro nanotubo en zig-zag, y abajo nanotubo quiral.

Los nanotubos de carbono tienen un problema; cuanto menor número de paredes tengan (hasta monocapa) y cuanto menor dispersión de radios posean, el tratamiento y la síntesis se vuelven cada vez más compleja, y en general, no hay ningún método plenamente satisfactorio. Además, todos los métodos de producción de nanotubos requieren de técnicas de purificación posteriores. Los que aquí se van a usar no son una excepción, puesto que la síntesis con la cual han sido creados utiliza nanopartículas de cobalto, que al no ser completamente extraídas interfieren en las medidas finales, como se podrá comprobar más adelante.

En cuanto a los materiales híbridos formados por líquidos y nanotubos, existen numerosos estudios dedicados exclusivamente a descubrir y verificar sus propiedades híbridas. Se ha comprobado extensamente que las temperaturas de cambios de fase (sólido-sólido, líquido-sólido y descomposición) de los líquidos varían considerablemente cuando son encapsulados dentro de un nanotubo [17] [18] [19] [20], o incluso pueden llegar a aparecer nuevas fases estables. Por ejemplo, la aparición de fases estables en hielo y en el agua condensada [21] [22]. Otro trabajo especialmente interesante es el Review de C. Alba-Simionesco et al. [23], en el que se ve cómo introduciendo líquidos en nanotubos de carbono, aumenta el punto de fusión del líquido y disminuye el punto de congelación, de forma que al calentar y enfriar el líquido sufre un cambio de fase con histéresis.

Ya exclusivamente hablando de líquidos iónicos, las posibilidades tampoco son limitadas. Un buen ejemplo lo dan M.L. Polo-Luque et al. [24], que utilizan diferentes líquidos iónicos para funcionalizar las paredes de los nanotubos de carbono, consiguiendo resultados interesantes como la dispersión de los mismos (evitando que se formen los famosos racimos) o el aumento de su solubilidad en otras sustancias. Algunas de las ventajas de esto es que permite formar pseudogeles de nanotubos, facilita las técnicas de discriminación de los nanotubos según radios, permite utilizarlos como electrodos en baterías [25] o sistemas orgánicos que requieran propiedades

fotovoltaicas [26], entre otras. Otro resultado interesante también es aprovechar las posibilidades de los enlaces de carbono y rodear el nanotubo con capas de líquido iónico, abriendo un amplio abanico de posibilidades a la hora de funcionalizarlos utilizando estos líquidos iónicos como ancla [27].

En cuanto a las propiedades magnéticas, los nanotubos de carbono son diamagnéticos o paramagnéticos en un amplio rango de temperaturas [28] [29] dependiendo de su quiralidad [30]. Esto, aunque puede venir bien para algunas aplicaciones a temperatura ambiente, en general es una limitación para muchas otras como pueda ser en el ámbito de la electrónica, como medios conductores o para memorias magnéticas. Sin embargo, como son tan funcionalizables, este problema se puede suplir introduciendo impurezas a los nanotubos. Generalmente, en este ámbito se trabajaba funcionalizando determinadas estructuras en su exterior, pero también se puede realizarse introduciendo MILs en su interior [31] (Figura 1.2). La idea general es utilizar los nanotubos como si fueran una tubería dentro de la cual se introducirían los MILs. La estructura resultante tendría propiedades físico-químicas distintas pudiendo formar nuevos materiales con interesantes propiedades tecnológicas.

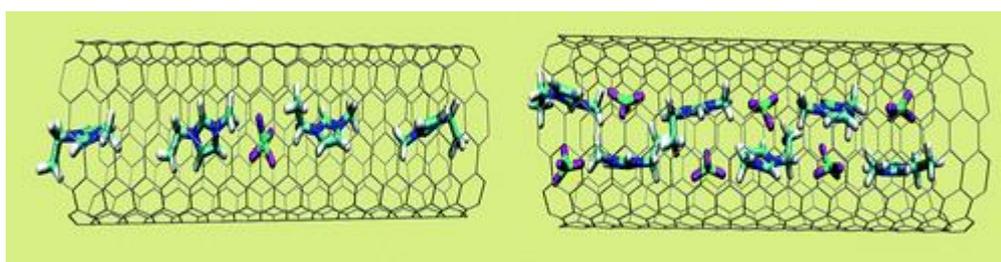


Figura 1.2. Esquema de la introducción de líquidos iónicos en nanotubos de carbono. Copyright © 2009 American Chemical Society

Aunque será detallado más tarde, ya se puede concluir que el principal objetivo de esta memoria es introducir unos determinados MILs en nanotubos de carbono. En general esta intención presenta una serie de problemas y es que está limitada por numerosos factores que llevaría bastante tiempo controlar. Entre ellos, estaría el tamaño de las moléculas de los MILs, generalmente grandes en comparación con los radios de los nanotubos, que es de unos pocos nanómetros.

A fecha de hoy en la biografía consultada no aparece reportado ningún estudio similar a esta experiencia, siendo este trabajo pionero en cuanto al tema. Sin embargo, se pueden encontrar algunos ejemplos similares como el de Shimou Chen et al. donde consiguen introducir exitosamente el líquido iónico Bmim[PF₆] en nanotubos de doble pared y estudiar el cambio en su temperatura de fusión. Otros trabajos relacionados con el tema podrían ser la inclusión de diferentes nanopartículas de metales magnéticos como el Platino o el Hierro [20] [32] [33] [34].

Los MILs que aquí se pretende utilizar son el 1-etil-3-metilimidazolio tetracloroferrato ($\text{Emim}[\text{FeCl}_4]$) (comercial) y también 1,3-dimetilimidazolio tetracloroferrato ($\text{Dmim}[\text{FeCl}_4]$), que fue por primera vez sintetizado por Abel García durante su Tesis doctoral [35]. Algunas de las propiedades que tienen en común son un bajo punto de fusión. De hecho, el $\text{Emim}[\text{FeCl}_4]$ es líquido a temperatura ambiente, mientras que el $\text{Dmim}[\text{FeCl}_4]$ presenta un punto de fusión de 364K. Ambos presentan una transición sólido-sólido por debajo de temperatura ambiente la cual permanece estable hasta bajas temperaturas (2K). En cualquier caso, la cualidad sin duda más interesante de estos líquidos iónicos es que pertenecen a única familia de MILs descubierta con un ordenamiento tridimensional magnético de largo alcance a temperaturas bajas. Durante la presente memoria, sus propiedades magnéticas fueron nuevamente analizadas y se comprobó que ambos MILs poseen un ordenamiento antiferromagnético a temperaturas de 4K y de 5'6K para el $\text{Emim}[\text{FeCl}_4]$ y $\text{Dmim}[\text{FeCl}_4]$, respectivamente. La razón de esta pequeña diferencia en las temperaturas de orden reside en el tamaño del catión imidazolio, siendo el ion Dmim^+ (1,3-dimetilimidazilo) más pequeño que el Emim^+ (1-etil, 3-metilimidazilo) al estar sustituyendo el etil por un metil. De esta forma se puede comprobar que el alineamiento ocurre antes cuando las cadenas del ion son más pequeñas. Otro segundo objetivo de este trabajo es intentar modificar sus acoplamientos magnéticos al ser confinados en los nanotubos de carbono.

1.1. Objetivos

- Introducir mediante métodos físicos los MILs $\text{Emim}[\text{FeCl}_4]$ y $\text{Dmim}[\text{FeCl}_4]$ en unos nanotubos multicapa.
- Comprobar la cantidad de MIL que consigue entrar en los nanotubos. Para ello se utilizarán medidas magnéticas y termogravimétricas.
- Observar mediante microscopía electrónica estas nuevas estructuras y compararlas con la de los nanotubos vacíos.

2. Técnicas experimentales

Las medidas magnéticas se repitieron para todas las muestras que se estudian en esta memoria. No es así para las demás técnicas, que sólo se aplicaron a los nanotubos multicapa vacíos y a los que contenían el Emim[FeCl₄] a fin de poder compararlos.

Magnéticas:

- Ciclos de histéresis: Se realizó un ciclo de histéresis a 300K y posteriormente a uno a 2K. Ambos ciclos fueron medidos en un rango de campos magnéticos desde -50000 hasta 50000 Oe.
- Medidas de magnetización ZFC-FC: bajo un campo aplicado de 50 Oe, y en un rango de temperaturas de 2 a 300K. De forma que el orden global que se siguió fue el ciclo a 300K, los ZFC-FC a 50 Oe y por último el ciclo a 2K.
- Medida de susceptibilidad dinámica (AC): siguiendo un orden decreciente de temperaturas desde 160 hasta 2K. Esta secuencia se realizó para diferentes frecuencias que iban desde los 100 hasta los 10000Hz, y un campo de 3'3 Oe.

Otras:

- Espectroscopía Raman: Los espectros Raman se realizaron para cada muestra, en dos zonas distintas de la misma en los rangos de 100 a 4000 cm⁻¹. Además, en una de las dos zonas, se hizo una segunda medida en el rango de las pequeñas frecuencias, de 100 a 750 cm⁻¹, ya que es ahí la zona de máxima respuesta Raman del anión [FeCl₄]⁻.
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM): se realizó con aumentos de hasta 5 y 10 nm en varias zonas. Se podía comprobar con ello desde la presencia de MILs, impurezas hasta el estado de los nanotubos, su tamaño y cantidad de defectos.
- Análisis Termogravimétricos (TG y DSC): Estas pruebas se hicieron en un rango de temperaturas de entre ambiente y 500 °C. No se consideró oportuno subir más para no llegar a la descomposición de los nanotubos.

3. Propiedades del Dmim y Emim

Dado que el Dmim[FeCl₄] (en lo que sigue, por comodidad, se denotará simplemente como Dmim) y el Emim[FeCl₄] (Emim) juegan un papel principal en esta experiencia, es importante caracterizarlos de nuevo de forma adecuada. Aunque este trabajo fue inicialmente llevado a cabo por Imanol de Pedro et al. [15] [36] y Abel García et al. [35], aquí se recogerán algunos de estos resultados. Concretamente, los que interesan son los concernientes a las propiedades magnéticas de los MILs. El estudio de su susceptibilidad magnética será muy importante a la hora de confirmar el carácter antiferromagnético de estos líquidos iónicos. Para ello, se estudió la dependencia de la susceptibilidad magnética (χ_m) con a la temperatura bajo un campo de 1 kOe en el caso del Emim y con 10 kOe para el Dmim (Figura 3.1, ejes Y izq.)

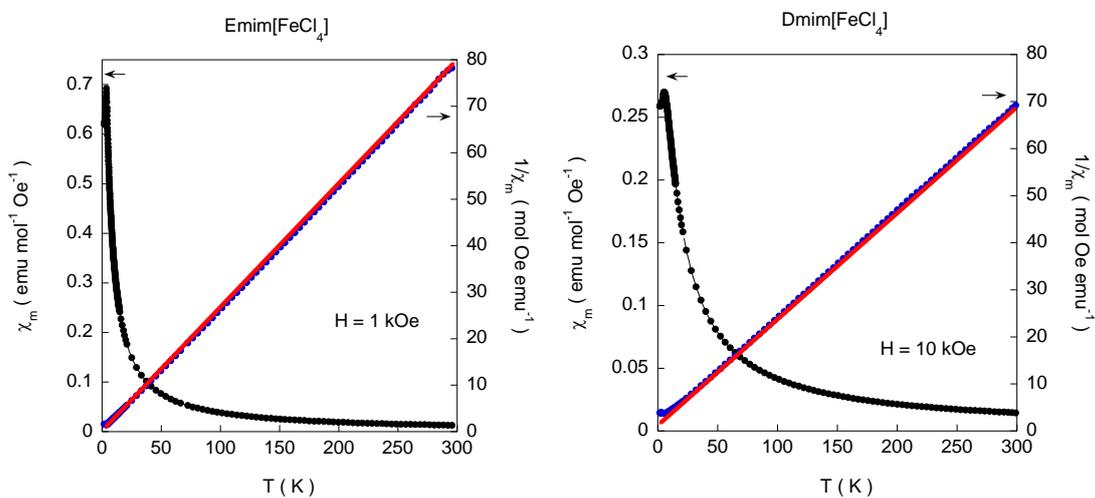


Figura 3.1. Estudio de la dependencia de la χ_m y $1/\chi_m$ frente a la temperatura para los MILs Emim (izq.) y Dmim (der.). La línea sólida roja indica el ajuste acorde con la Ley de Curie – Weiss, reflejada en la ecuación (3.1).

Como se puede observar, el ajuste de las curvas cumple una Ley de Curie – Weiss, que consiste en una simple Ley de Curie, pero con una corrección en la temperatura que permite que también se pueda aplicar a materiales antiferromagnéticos. Esta Ley viene dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.1)$$

O lo que es lo mismo:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} (T - \theta) \quad (3.2)$$

siendo χ la susceptibilidad magnética, C la constante de Curie, T la temperatura y θ una temperatura ficticia, llamada de Curie – Weiss, cuya importancia principal reside en su signo. Si es negativo el material es antiferromagnético.

Los valores concretos son $\theta \cong -2'5 K$ en el Emim y $\theta \cong -7'0 K$ en el Dmim, y se corresponden con una magnetización efectiva de $\mu_{eff}(Emim) = 5'66 \mu_B$ y $\mu_{eff}(Dmim) = 5'88 \mu_B$. Estos resultados tienen una gran concordancia con la magnetización teórica para un ión Fe^{3+} con alto espín $S=5/2$ ($\mu_{eff} = 5'92 \mu_B$) y los resultados reportados en biografía [15] [35] [36].

Por último, para comprender con más detalle el comportamiento magnético de estos MILs, se volvió a medir la Susceptibilidad magnética pero esta vez en la región de bajas temperaturas (Figura 3.2), y para diferentes campos magnéticos. Se puede apreciar, tanto en el Emim como en el Dmim, que el efecto del campo magnético sobre los máximos de la susceptibilidad detectados es un desplazamiento de las temperaturas hacia bajas temperaturas, lo cual es característico de un ordenamiento antiferromagnético. Por otro lado, este ordenamiento desaparece en el caso del Emim, para campos superiores a 50 kOe mientras que para el Dmim no. Esto está en relación con un ordenamiento más fuerte para este último.

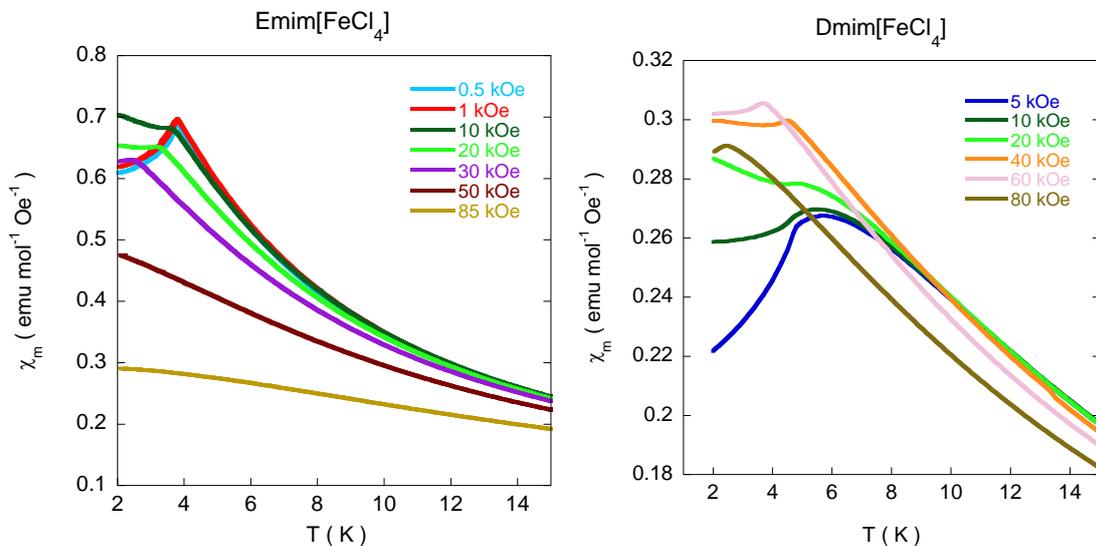


Figura 2.2. Medidas de susceptibilidad magnética del Emim (der.) y Dmim (izq.) en la región de las bajas temperaturas para distintos campos magnéticos aplicados.

4. Caracterización de los Nanotubos

Se han manejado dos tipos distintos de nanotubos de carbono, los multicapa (MWCNTs o multiwall en inglés) y los de doble capa (DWCNTs o double-wall). Inicialmente se debe realizar una caracterización magnética. Para ello, con un SQUID se realizaron medidas de susceptibilidad, tanto en campo continuo, DC, como en alterno, AC. Como se ha comentado anteriormente, se espera que estos nanotubos sean para/diamagnéticos. Este resultado depende de la quiralidad, pero en realidad este factor es más importante para los single-wall, menos para los double-wall y casi sin importancia para los multiwall. La razón es que la posibilidad de que la quiralidad se mantenga a medida que se aumenta el número de capas se reduce exponencialmente.

Los resultados de las medidas de susceptibilidad DC tanto para los DWCNTs como los MWCNTs no fueron los esperados. En la Figura 4.1. se puede ver claramente cómo el ciclo de histéresis a temperatura ambiente presenta carácter ferromagnético para sendas estructuras. También se ve cómo existe una pendiente negativa en la línea de saturación, pero esta se debe a que se usó algodón y teflón para fijar la muestra, que son diamagnéticos. El mismo ciclo a 2K, pone aún más de manifiesto este suceso. Los valores del campo coercitivo, H_c , magnetización remanente, M_R , y magnetización de saturación, M_S , obtenidos se dan en la Tabla 4.1. La saturación no se muestra para 2K ya que, como se puede ver en las figuras, no llega hasta este punto.

Tipo	H_c (Oe)		M_R (emu/g)		M_S (emu/g)
	2K	300K	2K	300K	300 K
DWCNT	600	40	2'38	0'20	4'05
MWCNT	800	100	0'35	0'09	0'64

Tabla 4.1. Valores de H_c , M_R y M_S para los dos tipos de nanotubos, de doble capa y multicapa, y para dos temperaturas, 300 y 2 K. Se puede ver cómo en general es mayor la histéresis en los DWCNTs que en los MWCNTs.

Una primera hipótesis que se extrae de estos resultados es que los nanotubos no están purificados. El proceso de síntesis de estos nanotubos utiliza semillas nanometálicas, generalmente de cobalto, que deberían ser eliminadas una vez es terminada la síntesis. El cobalto además es ferromagnético, por lo que su señal tapa completamente la señal magnética de los nanotubos. Con esta conclusión y la Figura 4.1, se puede intuir que los MWCNTs presentan una menor cantidad de impurezas metálicas por tener un valor de magnetización de saturación mayor.

Las medidas de susceptibilidad magnética enfriando sin campo aplicado y con campo (ZFC-FC) (Figura 4.2) refuerzan esta hipótesis, aunque presentan dos comportamientos distintos en función del tipo de nanotubos. Por un lado, los DWCNTs poseen una irreversibilidad en torno a 250K, lo cual es señal de que existen partículas pequeñas. Por el contrario, la temperatura de irreversibilidad para los MWCNTs está por encima de la temperatura de ambiente, lo que da cuenta de que las impurezas son de mayor tamaño según la biografía consultada.

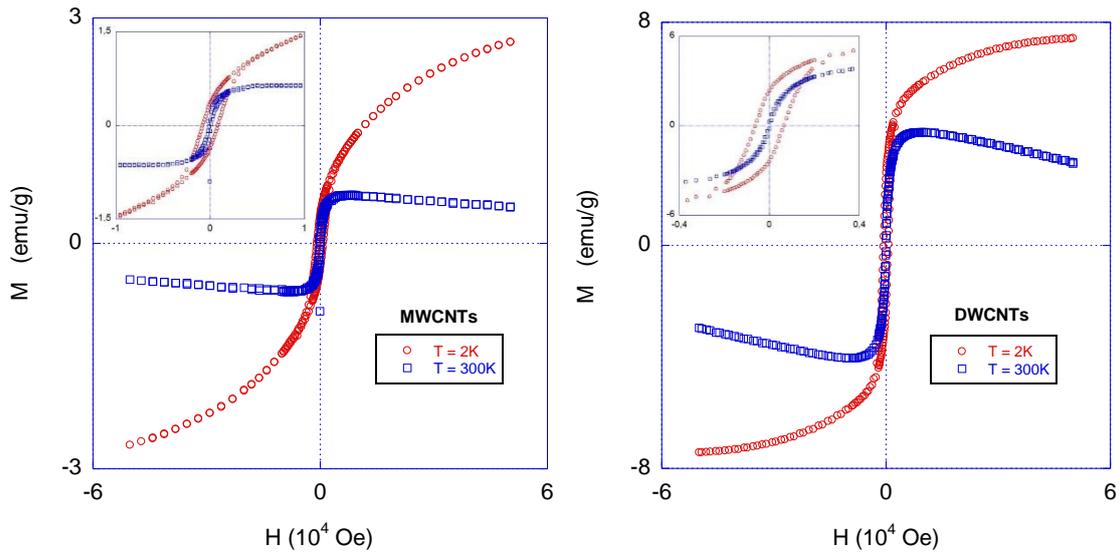


Figura 4.1. Ciclo de histéresis a 2K y a 300K de los DWCNTs vacíos (izq) y MWCNTs (der). La ampliación refleja que existe un campo coercitivo. La señal magnética detectada es marcadamente más pequeña en los MWCNTs que en los DWCNTs.

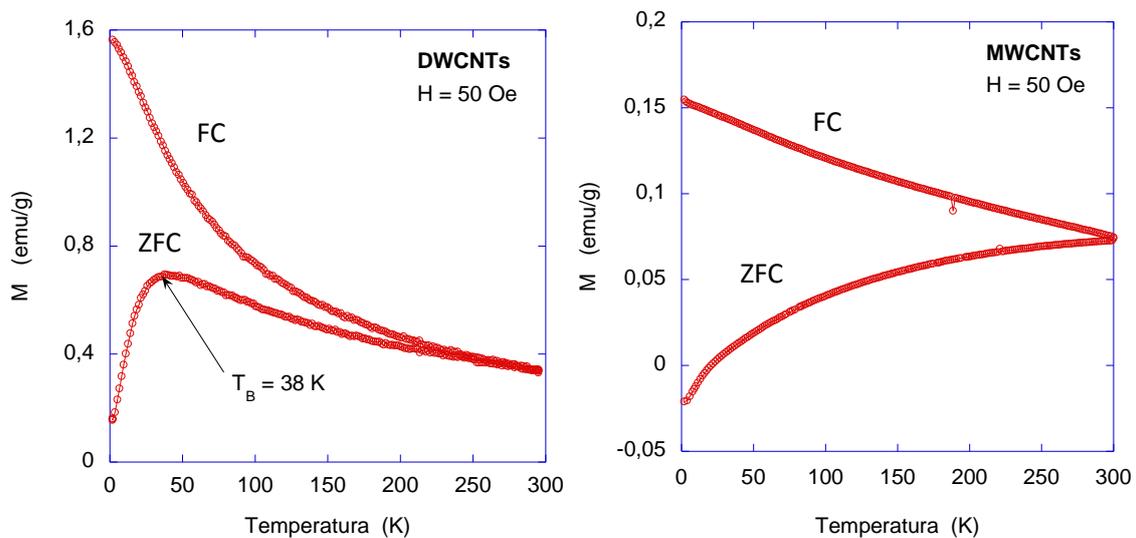


Figura 4.2. Medidas de ZFC-FC a un campo aplicado de 50 Oe para los DWCNTs (izq.) y MWCNT (der.).

El pico en los DWCNTs se corresponde con la Temperatura de Bloqueo, T_B , de las nanopartículas, que se define sin más que la Temperatura a partir de la cual las NPs tienen energía para combatir su anisotropía magnética, por lo que los espines pueden comenzar a moverse libremente en cualquier dirección. A partir de la aproximación:

$$K_{eff} \cdot V \simeq 25 \cdot k_B T_B \quad (4.1)$$

se puede obtener un valor semicuantitativo del tamaño de las partículas. V es el volumen de las NPs, K_{eff} es una constante llamada “constante de anisotropía magnética efectiva”, propia del material, y k_B es la constante de Boltzmann. El factor 25 puede variar, pudiendo llegar hasta 30, dependiendo del tiempo de relajación estimado del sistema y para el Cobalto se suele asumir de 10^{-11} segundos. En cualquiera de los casos este factor introduce un error pequeño en la determinación del diámetro de las NPs.

De la Figura 4.2 se puede obtener el valor de $T_B \approx 38K$, y sabiendo además que para NPs de Cobalto se cumple $K_{eff} = 2'1 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ (un valor más bajo que para el Co-fcc del *Bulk* que vale $K_{eff} = 2'7 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$) [37], resulta entonces que las nanopartículas tendrían un diámetro estimado de $\emptyset \simeq \mathbf{11 \text{ nm}}$.

Para concluir, se realizó un estudio magnético dinámico (medidas magnéticas en AC) de los nanotubos DWCNTs y sus impurezas (Figura 4.3) el cual permite, a priori, conocer la temperatura de congelación, denominada T_F por sus siglas en inglés, que, si bien es una temperatura cuyo concepto es similar al de la Temperatura de Bloqueo, está más asociada con los espines de la superficie de las NPs, ya que estos átomos están menos ligados y tienen grados de libertad diferentes. En la Figura 4.3 se representa con una línea recta cómo se desplaza esta temperatura de congelación hacia la derecha conforme aumenta la frecuencia. Este suceso permite definir un parámetro empírico que relaciona el cambio relativo en esta temperatura, $\Delta T_F/T_F$, respecto al cambio decimal de frecuencia, ν . Este parámetro se denota como ϕ y matemáticamente se expresa como:

$$\phi = \frac{\Delta T_F}{T_F \Delta \log_{10} \nu} \quad (4.2)$$

De la Figuras 4.2 y 4.3 y con la ecuación (4.2) se puede obtener el parámetro ϕ , cuyo valor resulta $\phi = \mathbf{0'11}$, que está en consonancia con el valor teórico para NPs ideales $\phi_{ideal} = 0'10$ [38].

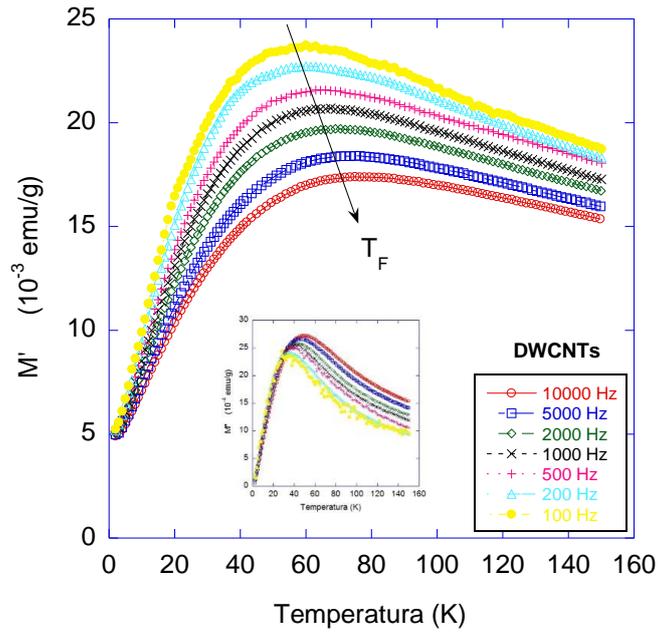


Figura 4.3. Estudio dinámico de la magnetización para las NPs de los DWNTs a varias frecuencias ente 100 y 10000 Hz, En el inset se muestra la parte imaginaria M'' de la susceptibilidad donde se muestra una fuerte dependencia de la Temperatura de Congelación con la frecuencia de oscilación AC. A partir de estos datos se puede obtener un valor de $\phi = 0'11$.

Con estas temperaturas se puede además estimar la constante de anisotropía efectiva y compararla con la calculada teóricamente. Para ello se utiliza la Ley de Vogel – Fulcher, que es similar a una Ley de Arrhenius:

$$\nu_0 = \nu \cdot e^{\frac{E_A}{k_B(T_F - T_0)}} \quad (4.3)$$

siendo ν_0 la frecuencia de la relajación natural del sistema, ν la frecuencia de la señal AC, T_0 una corrección a la temperatura que no existe en la ley de Arrhenius y E_A la energía de activación, que viene dada por:

$$E_A = K_{eff} \cdot V \cdot \sin^2 \theta \quad (4.4)$$

Esta ecuación viene de que existe una competencia entre la energía que obliga a los espines a desplazarse en favor del campo magnético y la energía térmica del sistema. La primera de ellas depende del volumen mientras que la segunda depende, lógicamente, de la temperatura. Al estar hablando de nanopartículas, la primera de las energías (la energía de anisotropía mencionada unos párrafos atrás) es pequeña, por lo que un poco de temperatura puede compensarla. El momento en el que las dos energías se equiparan es el momento en el que el valor de E_A es máximo, y este ocurre para $\theta = 90^\circ$.

Con la Figura 4.3 y con la ecuación (4.3) también se puede obtener $T_0 = 8 K$ y $E_A = 1091 K$ en unidades de k_B , por lo que por (4.4) se puede calcular el diámetro medio de las NPs, suponiéndolas esféricas, que vale $\varnothing = 11'96 nm$, en buen acuerdo con el obtenido anteriormente.

Por lo tanto, se puede concluir que las impurezas detectadas en los DWCNT son nanopartículas, posiblemente de Co, en torno a 12 nm que se ordenan superparamagnéticamente. Este hecho está relacionado con que, si se disminuye el tamaño de una partícula ferromagnética lo suficiente, se puede pasar de un orden ferro- a uno superparamagnético. En el caso de los MWCNT las partículas de Co son de mayor diámetro, por lo que presentan un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente.

5. Síntesis y caracterización de MWCNTs+MILs

5.1. Síntesis de los MWCNTs + MILs

Para la síntesis de los sistemas NTs + MILs se ha realizado una práctica basada en experiencias previas. Éstas consistían en introducir conjuntamente el MIL con los nanotubos sumergidos en él, en una capsula de vidrio a vacío a una temperatura elevada. La suficiente como para que los MIL fueran líquidos, pero no tan alta como para que pudieran evaporar o degradarse. Además, con una temperatura demasiado alta aumentaba el riesgo de que los nanotubos se cerrasen, impidiendo el paso del líquido hacia el interior. Lo que se pretendía con el aumento de la temperatura era que aumentase la movilidad de las moléculas de los MILs y pudiesen entrar en los nanotubos por capilaridad. Tanto para el Emim como para el Dmim, se tuvo a los nanotubos sumergidos en los líquidos bajo 125° durante tres días.

La cápsula era una ampolla cilíndrica de diámetro fijo a lo largo de toda la altura salvo en el centro, cuyo diámetro es menor (Figura 5.1.1a). Estaba hecha a la medida exacta para que tuviera un diámetro como el de la goma que está unida a la bomba de vacío, de forma que se optimice el proceso de vacío (Figura 5.1.1b). Por último, y mientras se hace vacío, con un soplete se funde la parte del centro de la ampolla (Figura 5.1.1c), que al ser más estrecha se funde antes y se cierra. De esta forma una de las mitades del tubo queda sellada (Figura 5.1.1d). Esta práctica se realizó para la ampolla que contenía el Emim, mientras que la del Dmim quedó expuesta al aire libre, a fin de determinar si este factor tenía una relevancia especial.

Posteriormente se metieron sendas ampollas con los líquidos en una mufla a una temperatura de 125 °C. Se escogió esta temperatura porque era la mínima a la que ambos líquidos fundían con seguridad, pero todavía no se degradaban. En cuanto a los nanotubos, no había preocupación por ellos, ya que su degradación comienza a temperaturas mucho más altas, de entorno a unos 500 °C en una atmósfera de ambiente. Sin embargo, esto es para un nanotubo de carbono monocapa. Para un nanotubo multicapa ocurre antes por la cantidad de defectos que pueden tener y, como será visto más adelante, a partir de 250 °C ya comienzan a sufrir daños y pérdida de átomos.

Cuando pasó el tiempo conveniente (un fin de semana), se recogieron los nanotubos. Como lo que interesa es caracterizar únicamente el MIL que tienen dentro de ellos y no el que ha quedado sin entrar fuera, lo que se hizo fue lavar los nanotubos con ácido clorhídrico, y posteriormente con agua destilada, y así asegurarse de que fuera de éstos se eliminaba todo rastro de líquido iónico. Por último, se secaron y se recolectaron para su posterior caracterización.



A)



B)



C)



D)

Figura 5.1.1. Fotografías del proceso de sellado de la ampolla con los MILs y los nanotubos dentro:

A) Ampolla vacía.

B) Ampolla introducida en la bomba de vacío.

C) Sellado de la mitad inferior de la ampolla.

D) Ampolla sellada.

5.2. Caracterización magnética de los MWCNTs + MILs

Las primeras pruebas que se hicieron estaban destinadas a medidas magnéticas, en sintonía con las pruebas anteriores de los nanotubos vacíos y así poder compararlas. Había un pequeño inconveniente y es que se había perdido muestra en los lavados con ácido clorhídrico. En cualquier caso, el magnetómetro SQUID es suficientemente sensible como para medir muy pequeñas cantidades de miligramos, aunque no es lo más conveniente. En alusión a esto, es conveniente reseñar que se dejó de utilizar teflón y algodón, que, si bien era poca cantidad, introducía demasiada señal en las muestras como se pudo ver en la Sección 4. En su lugar se comenzó a usar cinta adhesiva Kapton, previamente comprobado que no daba ninguna señal, para unir las dos partes de las pequeñas cápsulas que se usan para medir en el SQUID.

Los resultados, de nuevo, son algo inesperados. Aunque los ciclos de histéresis (Figura 5.2.1) y los ZFC-FC (Figura 5.2.2), tanto para el Emim como el Dmim, muestran un comportamiento similar, las señales magnéticas (Tabla 5.2.1) son iguales o incluso menores que para los nanotubos vacíos. La explicación, sin embargo, es bastante sencilla: el lavado con ácido clorhídrico había limpiado las NPs metálicas de la superficie. Por otro lado, a bajas temperaturas no se observa ningún indicio de los ordenamientos tridimensionales magnéticos de los MILs de partida.

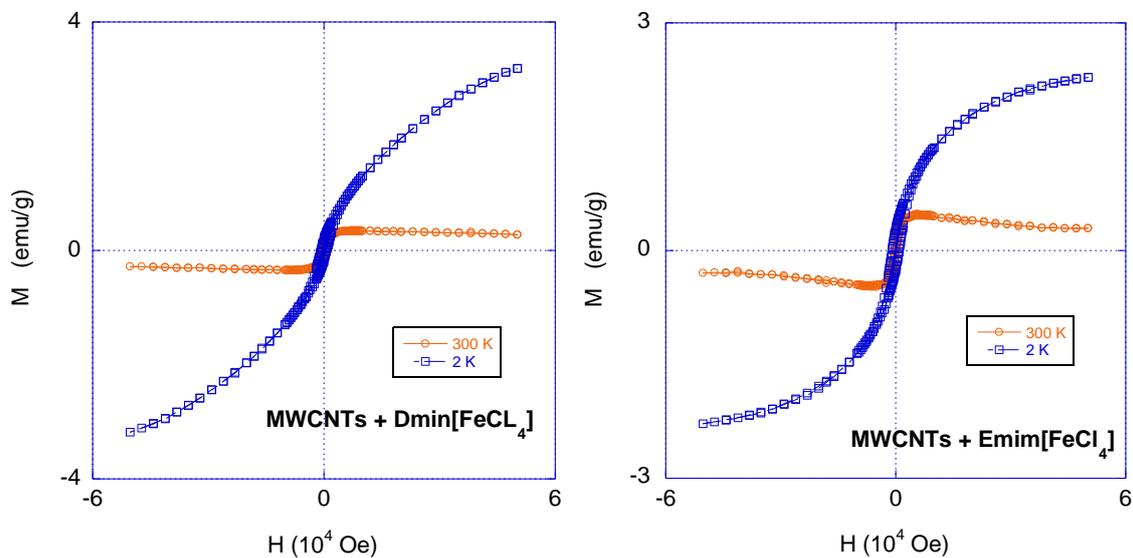


Figura 5.2.1. Se muestran los ciclos de histéresis a 2K (azul) y a 300K (rojo) para los MWCNTs con Dmim (izq.) y Emim (der). La señal es similar a la que había para los MWCNTs vacíos.

MWCNTs +	H_c (Oe)		M_R (emu/g)		M_S (emu/g)
	2K	300K	2K	300K	2 K
Emim	900	200	0'30	0'13	0'48
Dmim	700	200	0'19	0'09	0'35

Tabla 5.2.1. Valores de H_c , M_R y M_S para los MWCNTs con Dmim y con Emim, y para dos temperaturas. En este caso, las curvas saturan solo a 2K. Las señales son mayores para la muestra con el Emim.

La histéresis para el Emim demuestra una magnetización similar a la que había en el caso de los MWCNTs vacíos, mientras que el Dmim muestra una ligeramente menor. Aquí entonces entran en juego dos sucesos que podrían competir. El primero es la eliminación de las NPs metálicas gracias a los lavados con ácido clorhídrico, lo que deriva en una pérdida de señal. El segundo es que existe líquido iónico en la muestra (dentro o fuera), que aumenta la señal magnética de la misma al contener átomos de hierro. Se torna esencial por tanto poder diferenciar estos dos hechos: saber cuántas impurezas se han eliminado y, sobretodo, cuánta cantidad de MIL hay en la muestra, si está dentro o fuera de los nanotubos y si ha permanecido intacto o se ha degradado. Una primera reflexión puede dar lugar a pensar que sí hay líquidos iónicos dentro de los nanotubos. La explicación parte de que necesariamente se han tenido que perder nanopartículas de Co en el lavado, por lo que si la señal magnética es similar, significa que hay suficiente líquido iónico para compensar esta pérdida. Llegados a esta conclusión, se puede pensar que los MILs están dentro de los MWCNTs debido a que el lavado en ácido también debería haberse llevado el MIL que se encuentre fuera de los mismos. Sin embargo, esta hipótesis, como todas, debe ser demostrada.

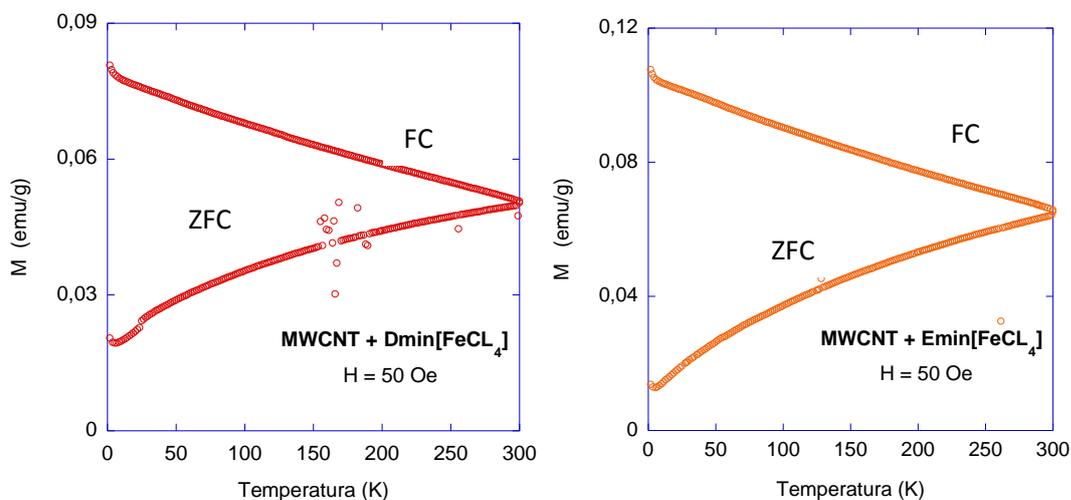


Figura 5.2.2. Los ZFC-FC del Dmim (izq. en rojo) y Emim (der. en naranja) son muy similares entre sí y muy similares a los MWCNTs vacíos, a excepción de que la señal magnética es más débil.

Las medidas de ZFC-FC no aclaran las primeras hipótesis, pues en este caso para sendas muestras de los dos líquidos iónicos hay una pérdida de señal magnética. Únicamente confirman la pérdida de impurezas magnéticas tras los lavados.

En resumen, se puede concluir de esta experiencia que la caracterización magnética de los sistemas NT+MILs sin estar purificados los nanotubos no esclarece en absoluto si hay MILs dentro de los nanotubos o no. Para poder obtener alguna conclusión en esta área, se optó por realizar tres pruebas más: fotografías con el TEM, un TG+DSC y espectroscopía Raman. Todas ellas para los nanotubos tanto vacíos como para los que hipotéticamente debían contener un MIL dentro.

5.3. Otras técnicas de caracterización de los NTs + MILs

Dado que las técnicas magnéticas no son útiles debido al ruido que generan las impurezas metálicas, que falsean todas las medidas, es necesario disponer de otro tipo de técnicas que puedan arrojar luz sobre el asunto.

La primera de ellas es la espectroscopía Raman. Se disponía en bibliografía [37] de las frecuencias de vibración de los picos de mayor intensidad Raman para las estructuras basadas en FeCl_4 , por lo que se espera es encontrar dichos picos, además de los propios de unos nanotubos de carbono.

La segunda de las técnicas es quizás la más directa y consiste en usar el TEM para observar directamente qué había en la muestra, y, si lo que había eran los líquidos iónicos, ver si están dentro o fuera de los nanotubos.

Por último y como medida de comprobación, se pensó en que un TG y un DSC de la muestra podría ser útil; si había algún MIL dentro, la parte orgánica se quemaría y eso podría ser visto por un TG. Es decir, si en los nanotubos con los MILs se ve una pérdida de masa que no ocurre en los nanotubos vacíos, es señal de que los líquidos iónicos estaban allí.

5.3.1. Espectroscopía Raman de los NTs + MILs

Como se ha dicho, el primer motivo que impulsa a usar espectroscopía Raman es el de comprobar si aparecen las frecuencias de stretching y bending de las bandas de vibración de los FeCl_4 . Otro de ellos es que quizás se puedan identificar picos correspondientes a las impurezas y así determinar de qué material se tratan. Por último, aunque no de forma tan clara, se puede tratar de diferenciar si los MILs están dentro o fuera de los nanotubos. Si el líquido entra dentro del nanotubo, lo más probable es que las tensiones que sufre este último cambien y se debería apreciar un desplazamiento en sus picos (o incluso un desplazamiento en los del líquido iónico).

Los MWCNTs vacíos medidos entre 100 y 4000 cm^{-1} muestran los típicos picos propios de estos (Figura 5.3.1.1). Se recogen la asociación de los principales picos en la Tabla 5.3.1.1. Es destacable lo alto que es el pico de la banda D. Esta banda es la asociada a defectos, por lo que cuantos más defectos tengan los nanotubos más alta será la misma. En el caso concreto de los MWCNTs, como los nanotubos tienen muchas capas concéntricas se crean tensiones que dañan la estructura y el número de defectos es mucho mayor.

Centro ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$)	Asignación
1343	Banda D
1574	Banda G
2683	Banda 2D

Tabla 5.3.1.1. Posición de los picos del Ramam de una muestra de MWCNTs y la asignación correspondiente a cada banda.

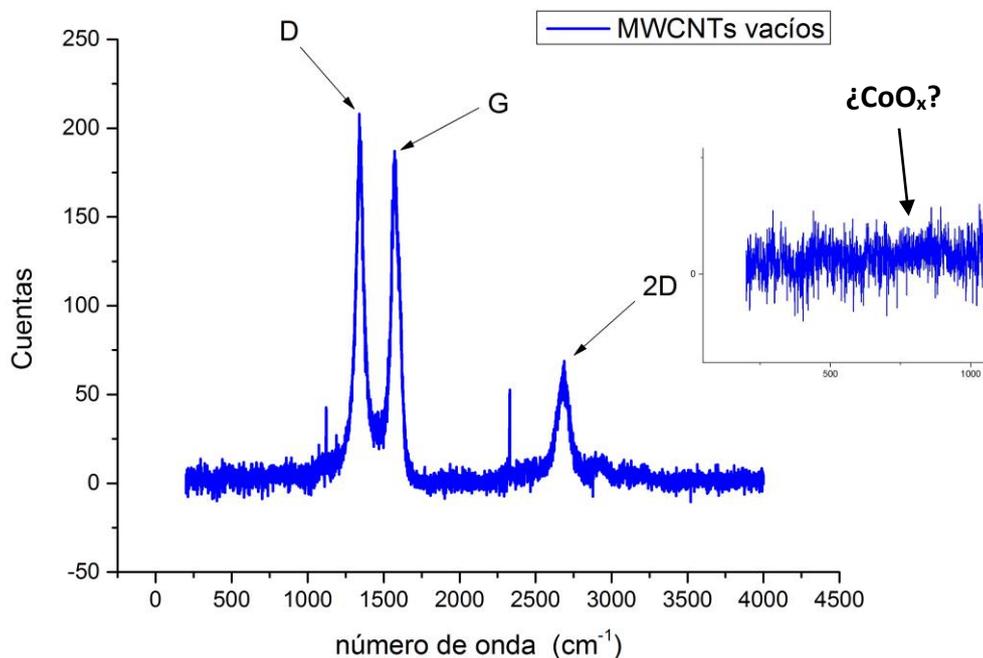


Figura 5.3.1.1. Espectro Raman de una muestra de MWCNTs vacíos. En el inset, se muestra ampliada la zona de bajas frecuencias y se señala un posible pico correspondiente a óxido de cobalto.

No parece que existan picos claros correspondientes a impurezas metálicas. En las frecuencias entre $800\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ existe lo que parece un pico de muy baja intensidad. Los óxidos de cobalto, con la forma CoO_x poseen su pico de mayor intensidad en 810 cm^{-1} , por lo que el que se aprecia podría corresponderse con este. La poca intensidad del pico puede significar que hay muy pocas impurezas en proporción al número de MWCNTs y, aunque no sean suficientes para que el Raman dé una señal clara, sí pueden serlo para que el SQUID las haya detectado. Por tanto, en cuanto a la detección de nanopartículas metálicas, en este caso esta técnica no esclarece nada.

Para comprobar que los MILs hayan podido entrar se realizó un Raman a las muestras con Dmim y con Emim. En ambas muestras se midió en dos lugares distintos de las mismas, pero al ser muy similares sólo se mostrará uno de cada.

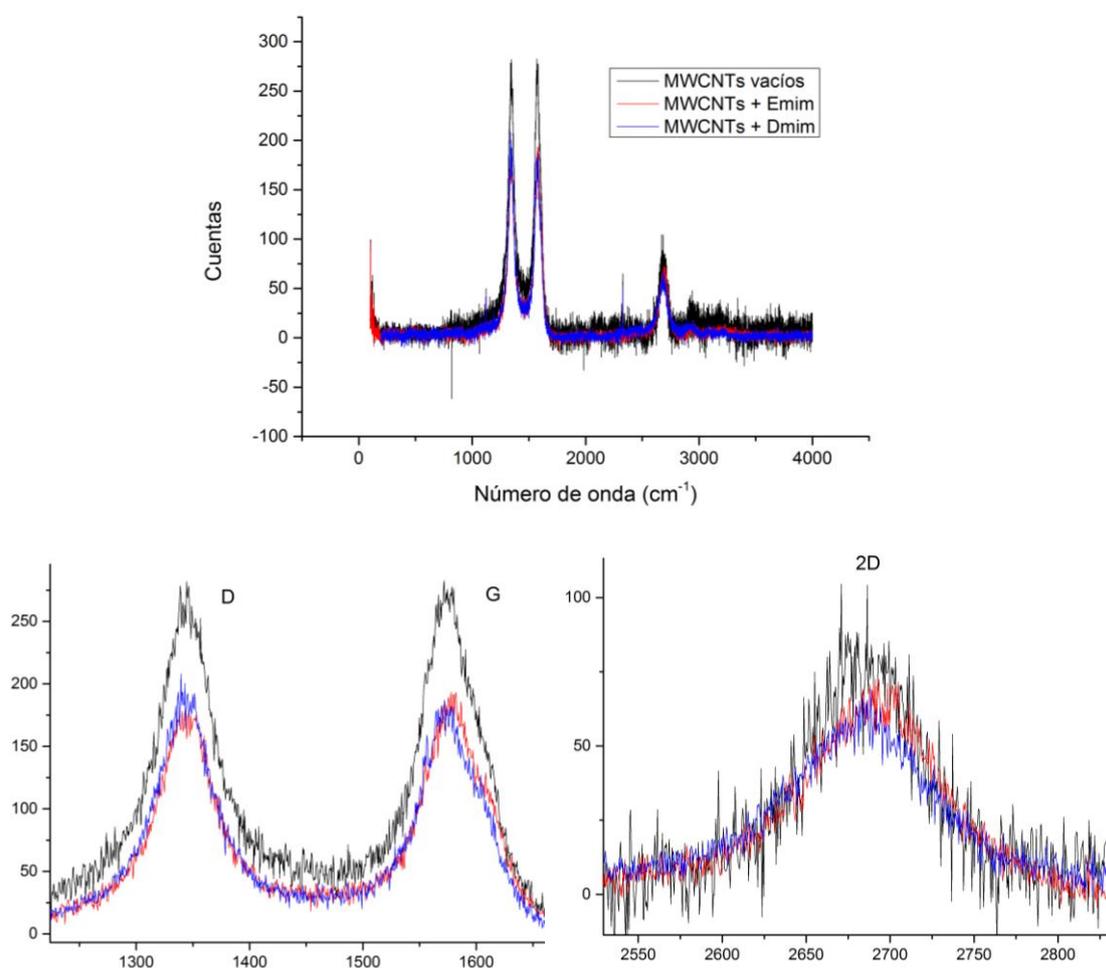


Figura 5.3.1.2. Comparación de los Raman de las muestras con MWCNTs vacíos (negro), con Emim (rojo) y con Dmim (azul). Las ampliaciones se corresponden con las principales bandas de los MWCNTs. Se ve cómo la banda de los MWCNTs con el Emim se ha desplazado hacia la derecha.

De la muestra con el Dmim (Figura 5.3.1.2, línea azul) no se puede obtener ninguna conclusión. En una primera inspección, los picos de los MWCNTs no se han desplazado como se puede ver en la Tabla 5.3.2, pero eso no significa que no haya Dmim en la muestra. De la bibliografía [37] se conocen las frecuencias de vibración correspondientes al Fe-Cl del anión $[\text{FeCl}_4]^-$, cuyos valores principales se encuentran en 110, 135, 332 y 378 cm^{-1} . Estos valores son los que se deben encontrar y para ello se realizó un Raman para frecuencias bajas (entre 100 y 750 cm^{-1}) y un mayor número de acumulaciones. En la Figura 5.3.1.3 (magenta) se enseñan los resultados. Se puede ver que aparecen picos, pero sus frecuencias no parecen coincidir con las de estos MILs. En cualquiera de los casos, aunque estas bandas correspondieran al Dmim, la señal es tan débil que se puede concluir que hay muy poca cantidad. Y la que hay no se puede determinar si está dentro o fuera de los MWCNTs.

El caso del Emim (Figura 5.3.1.2, línea roja) es más interesante. Por simple inspección de las ampliaciones, se puede ver cómo se han desplazado los picos correspondientes a los MWCNTs vacíos. La Tabla 5.3.1.2 da la posición de estas bandas y recoge este desplazamiento cuantitativamente. Esto puede hacer pensar que hay Emim dentro de los MWCNTs, sin embargo, un Raman del mismo punto para frecuencias pequeñas ($100 - 750 \text{ cm}^{-1}$) no recoge los picos correspondientes a este MIL (Figura 5.3.1.3, verde). De nuevo, aparecen unos picos que no se pueden catalogar, aunque en este caso se aprecian peor que en el del Dmim.

MIL de la muestra	Centro ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$)	Asignación
Emim $[\text{FeCl}_4]$	1345	Banda D
Emim $[\text{FeCl}_4]$	1579	Banda G
Emim $[\text{FeCl}_4]$	2691	Banda 2D
Dmim $[\text{FeCl}_4]$	1348	Banda D
Dmim $[\text{FeCl}_4]$	1574	Banda G
Dmim $[\text{FeCl}_4]$	2684	Banda 2D

Tabla 5.3.1.2. Asignación de los picos del Raman de las muestras de MWCNTs con Dmim y con Emim. Se ve cómo las bandas de la muestra con Dmim no se han desplazado mientras que las del Emim sí.

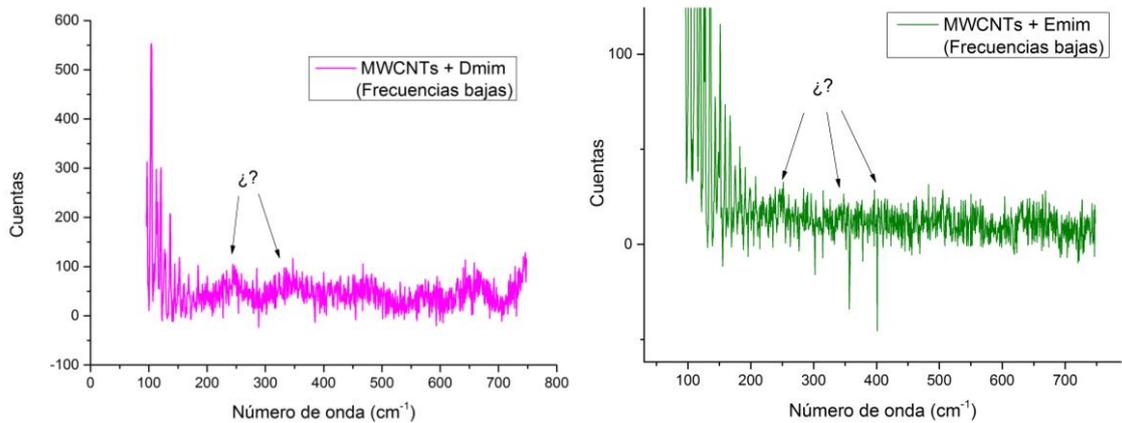


Figura 5.3.1.3. Raman en bajas frecuencias de los MWCNTs con Dmim (magenta) y Emim (verde). Aparecen picos débiles difíciles de identificar que, en cualquier caso, no se corresponden con el de los MILs.

De todo esto no se puede concluir que no haya entrado nada de alguno de los MILs en los MWCNTs, pero sí se puede concluir que, de haber algo, estará en poca cantidad. Concretamente, de entre los dos MILs, la muestra que más parece tener es la del Emim. Es por esta razón que se eligió ésta para las fotografías del TEM.

5.3.2. TEM de los NTs + MILs

Con las imágenes del TEM se obtuvo información tanto de los MWCNTs con las impurezas como de los MWCNTs con los MILs. La Figura 5.3.2.1 muestra unos nanotubos vacíos.

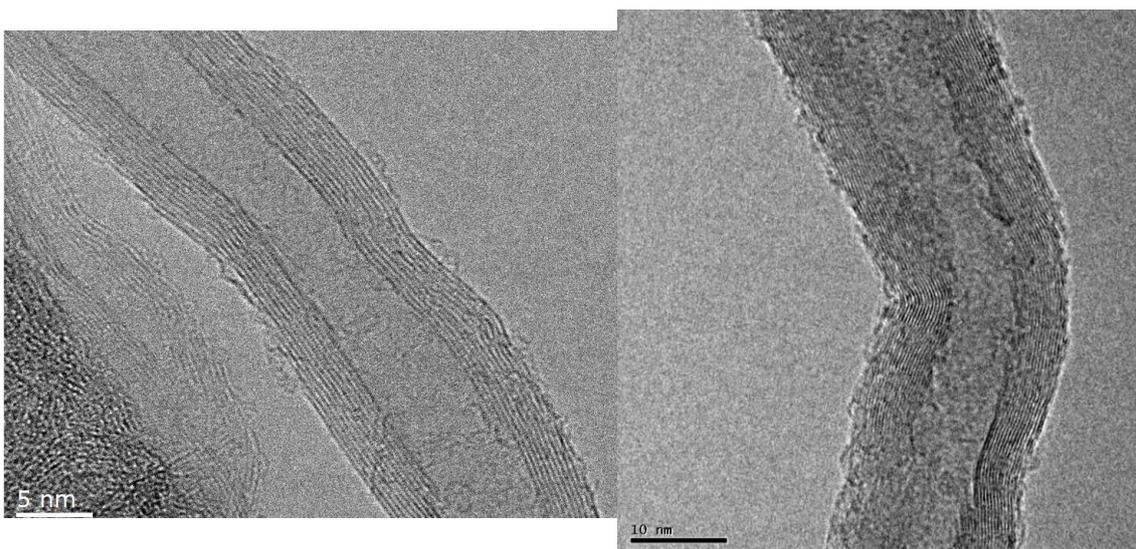


Figura 5.3.2.1. Fotografías del TEM de dos MWCNTs vacíos a diferentes aumentos.

En la Figura 5.3.2.2 se ve que algunos de los nanotubos contienen impurezas. En todas las fotos sacadas las impurezas se encuentran dentro de los MWCNTs. Esto es consistente con las pruebas anteriores: la poca señal magnética de los nanotubos no tapa la señal fuerte de las nanopartículas metálicas, pero los nanotubos sí son capaces de tapar la señal de estas partículas para el Raman. Cabe destacar que no se ven impurezas fuera de los MWCNTs, lo que es indicativo de que los lavados en ácido las han eliminado.

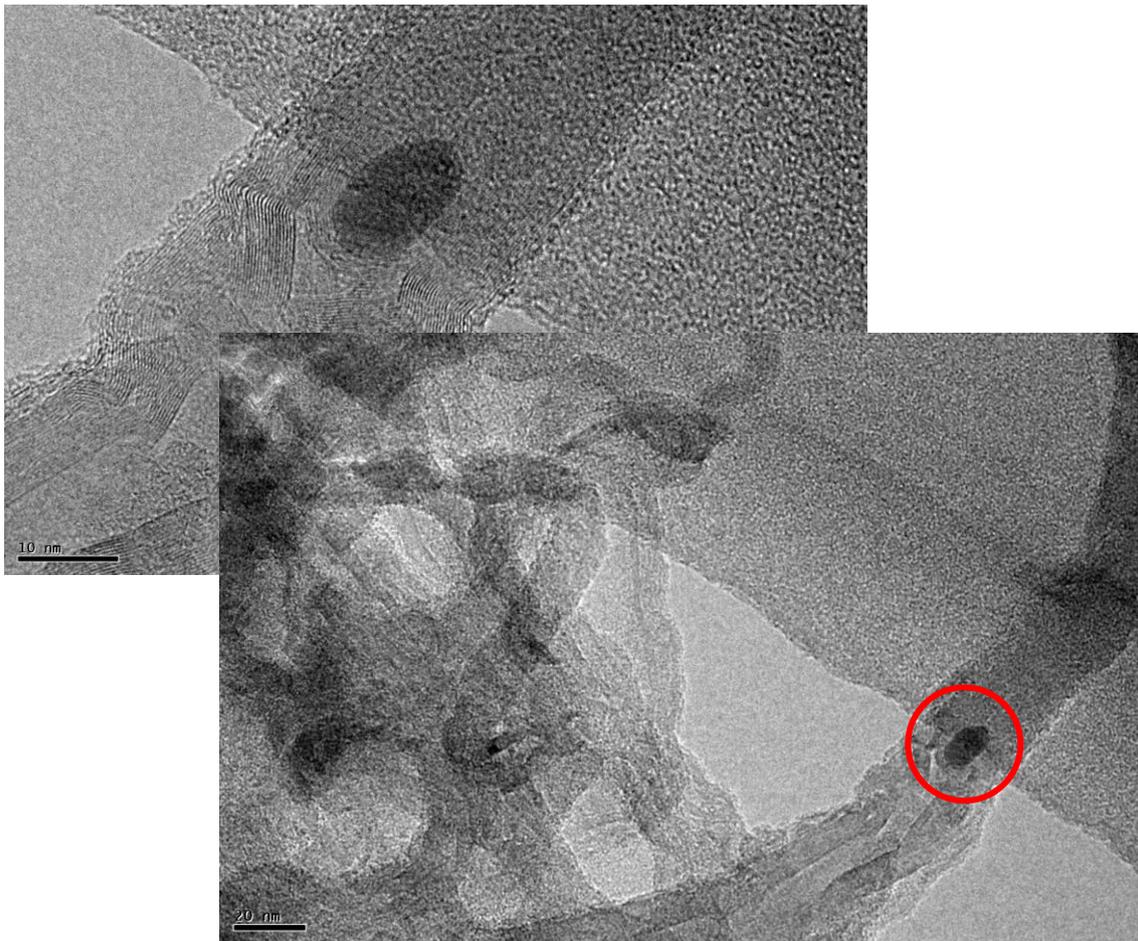


Figura 5.3.2.2. Fotografías del TEM de dos MWCNTs vacíos que demuestra que existen impurezas dentro de los propios nanotubos.

En los trabajos previos del Dimim, se había sintetizado la estructura MWCNTs + MILs con una temperatura más alta que los 125°C utilizados en esta memoria. El resultado extraído de la microscopía TEM de esta muestra es que los nanotubos se cerraban impidiendo que los MILs continuasen entrando. Se detecta una pequeña parte de MIL en el interior tal y como demuestra el análisis composicional anexo (Anexo I). La teoría que se baraja es que la temperatura de síntesis usada era demasiado alta y hacía que los nanotubos se cerrasen (bambooing). El efecto del bambooing se puede ver en la Figura 5.2.2.3.

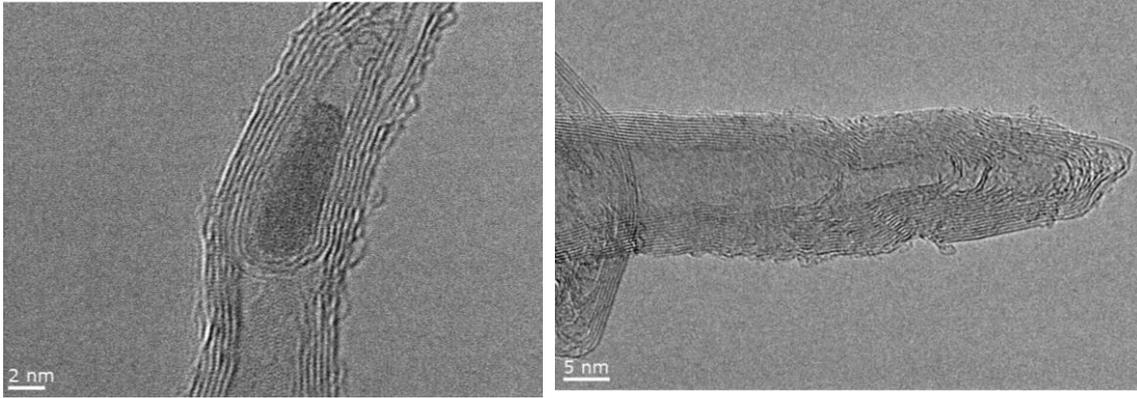


Figura 5.3.2.3. Los MWCNTs se cerraban por dentro impidiendo que el líquido iónico pudiera progresar a lo largo del interior del nanotubo. Se cree que este efecto, bambooning, es debido a temperaturas demasiado altas. La flecha señala el punto de cierre. En los análisis de EDX realizados sobre el interior se puede detectar hierro en cantidades menores del 0.5 % confirmando así que el MIL entra en los nanotubos.

Por ésto, los MWCNTs con el Emim estudiados en esta memoria fueron sintetizados a 125°C. El TEM muestra en la Figura 5.3.2.4 que lo que sucedió fue un efecto nuevo, no reportado anteriormente, en el cual los MWCNTs parecían torcerse y enrollarse en torno al Emim, dando el efecto de capas de cebolla de MWCNTs que rodean al MIL.

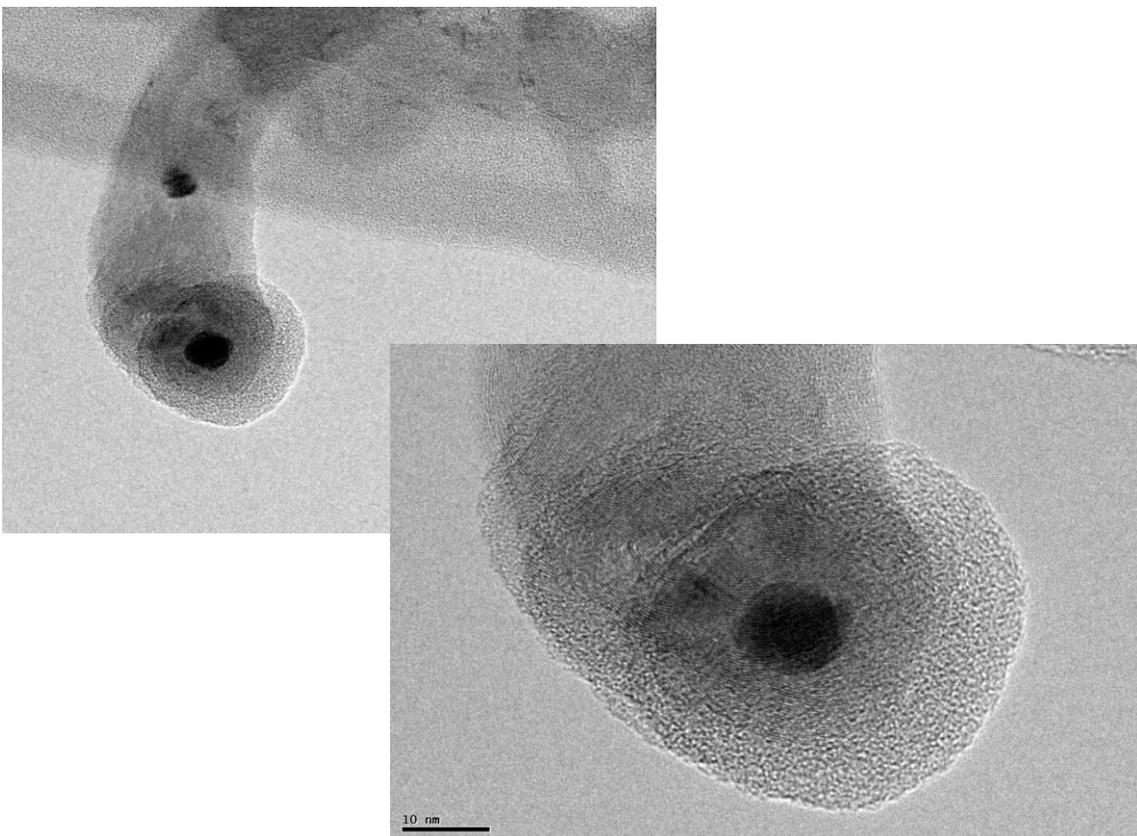




Figura 5.3.2.4. Los MWCNTs se doblaban en torno al líquido iónico entrante formando núcleos de Emim rodeados por capas de nanotubos. En la foto A) se muestran una imagen y su ampliación. En la B), la línea roja muestra el recorrido de uno de los nanotubos en torno al Emim.

Lo que se detecta por TEM es consistente con las otras medidas tomadas dado que los nanotubos apantallan bastante el posible efecto Raman generado por el Emim. Incluso, por efectos de presión, podría desplazar los picos de este a los que se ven en los espectros. Sin embargo, no parece haber entrado nada de líquido iónico en el interior de los mismos por lo que el objetivo de esta memoria permanece abierto. Sería necesario chequear otras temperaturas y tiempos de síntesis para ver si el resultado es satisfactorio.

5.3.3. TG y DSC de los NTs + MILs

Por último, y de manera simultánea al TEM, se realizó un TG y un DSC de las dos muestras anteriores (MWCNTs vacíos y con Emim). Lo que se aprecia en la Figura 5.3.3.1 es el TG de los nanotubos vacíos. En torno a 250° se puede ver cómo se comienza a liberar CO₂, probablemente producto del comienzo de deterioro de los nanotubos. Sin embargo, esto puede no ser así ya que otros autores reportan [38] que en atmósfera oxidante los nanotubos pueden aguantar hasta 700°, aunque sí pueden comenzar a dañarse a partir de 200° si la atmósfera es muy rica en oxígeno. Si esto fuera cierto, en este caso lo que se está quemando es algún componente orgánico desconocido que se añade a las impurezas metálicas.

Siguiendo la tónica de la memoria, los resultados del TG para los MWCNTs con el Emim fueron nuevamente inesperados. De la Figura 5.3.3.2 se pueden extraer dos conclusiones. En primer lugar, no se aprecia una pérdida de masa orgánica entre los MWCNTs vacíos y con MIL. En segundo lugar, la muestra con MIL pierde mucha menos cantidad de masa que la original, lo que parece un contrasentido ya que se debería perder más masa o a lo sumo una similar. Esto puede ser debido a que el lavado con

ácido después de la síntesis del material híbrido puede eliminar las impurezas, siendo esto el causante de una pérdida menor de masa. Para futuros experimentos se tendrían que lavar a las dos muestras antes de realizar los análisis Térmicos.

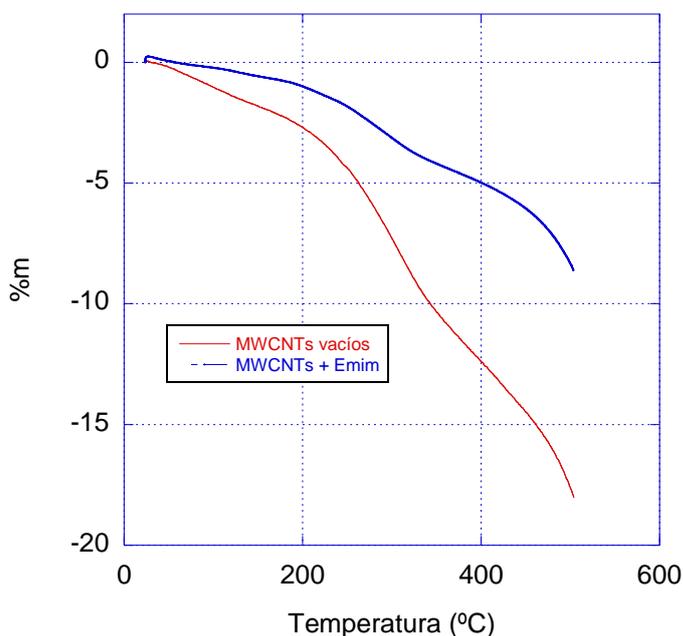
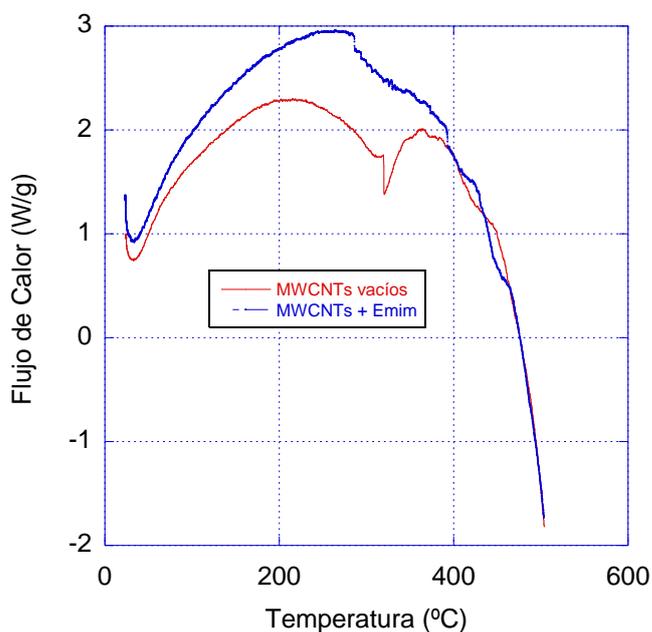


Figura 5.3.3.1. TG comparativo de los MWCNTs vacíos (rojo) y con Emim (azul). Hay mayor pérdida de masa en los que están vacíos.

Figura 5.3.3.2. El DSC muestra en ambas muestras una absorción de calor en torno a 100°, correspondiente a la evaporación del agua, y otra en torno a 250°, asociada a la aparición de CO₂.



La Figura 5.3.3.2 muestra el DSC, realizado a la vez que el TG. En torno a 100° aparece un pico de absorción debido a la evaporación del agua, y a 250° comienza a aparecer un pico correspondiente al CO₂ liberado, que puede ser o bien del comienzo de descomposición de los nanotubos o bien de alguna impureza con componente orgánico. La medida de los niveles de H₂O y de CO₂ (no se muestran) confirma que son estos gases.

6. Conclusión

No se ha podido esclarecer si se ha conseguido el primer objetivo de la memoria, aunque todo parece indicar que, si se ha logrado, ha sido parcialmente. Las fotografías del TEM de los MWCNT + MIL no parecen revelar que haya líquido iónico dentro de los nanotubos, y si lo hay está en poca cantidad. El Raman y el TG tampoco contribuyen a aclarar esta situación debido probablemente a la poca cantidad de líquido iónico que queda tras el lavado en ácido de los nanotubos. Sin embargo, las imágenes TEM muestran que el híbrido MWCNT + MIL forma una estructura muy distinta a la inicial.

Por otro lado, las impurezas detectadas contaminaban la muestra introduciendo mucha señal magnética. No dependía de nosotros el hecho de que los nanotubos comprados tuvieran impurezas. Se pidió una colaboración con un grupo de investigación en Francia que, tras dos meses de espera, no obtuvo los resultados de purificación esperados. En ese punto se optó por intentar una purificación de los nanotubos en la Universidad de Cantabria que, por falta de tiempo, no obtuvo resultados completos, aunque los primeros resultados son prometedores para poder continuar con esta línea de investigación. Los detalles de la purificación se recogen en el Anexo II.

En cualquier caso, este trabajo de fin de Máster aporta una primera investigación prometedora, tanto en el tema de introducción de MILs en nanotubos, como en el de la purificación de los mismos.

7. Bibliografía

- [1] C. V. Mispireta, Correlación de la viscosidad con la energía potencial ión-dipolo en soluciones acuosas y acetónicas de hexafluorofosfato y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio, Perú: Universidad Católica de Perú, 2012.
- [2] K. R. Rogers, «Ionic liquids IIIB: fundamentals, progress and opportunities,» *American Chemical Society*, 2005.
- [3] S. Sugden y H. Wilkins, «The parachor and chemical constitution. part XII. fused metals and salts,» *J. Chem. Soc.*, p. 1291-98, 1929.
- [4] M. L. Olivier-Bourbigou H, «Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions,» *J. Mol. Catal. A: Chem.*, p. 182-183:419-37, 2002.
- [5] M. Kuratsu, *Inorganic Chemistry*, nº 10153, p. 46, 2007.
- [6] Markus Dobbelin et al., «Synthesis of paramagnetic polymers using ionic liquid chemistry,» *Polym. Chem*, nº 2, p. 1275–1278, 2011.

- [7] Paul Brown et al., «Magnetic control over liquid surface properties with responsive surfactants,» *Angewandte Chem. Internat. Edition*, vol. 10, nº 51, p. 2414–2416, 2012.
- [8] C.-X. Miao et al., «Synthesis of bimagnetic ionic liquid and application for selective aerobic oxidation of aromatic alcohols under mild conditions,» *Chem. Commun.*, nº 47, p. 2697–2699, 2011.
- [9] Santos Esther et al., «Synthesis and characterization of magnetic ionic liquids (mils) for CO₂ separation,» *J. of Chem. Technology & Biotechnology*, vol. 6, nº 89, p. 866–871, 2014.
- [10] A. Hafidz, «Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: Multi-objective optimization and kinetic study,» *Applied Energy*, nº 114, p. 809 – 818, 2014.
- [11] Olivier-Bourbigou H. et al., «Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications,» *Appl. Catal. A: General*, nº 373, p. 1-56, 2010.
- [12] Dongbin Z. et al., «Ionic liquids: applications in catalysis,» *Catal. Today*, nº 74, p. 157-189, 2002.
- [13] F. Hurley y T. Wier, «The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature,» *J. Electrochem. Soc.*, nº 98, p. 207-212, 1951.
- [14] M. A. et al, «Long-range magnetic ordering in magnetic ionic liquid: Emim[FeCl₄],» *Angew. Chem. Int. Edn*, nº 45, p. 1123, 2006.
- [15] I. de Pedro et al., «Long-range magnetic ordering in magnetic ionic liquid: Emim[FeCl₄],» *J. Phys.: Condens. Matter*, nº 22, 2010.
- [16] M. Darvish Ganjia y S. Mirzaeia, «Evaluation of Capillary Properties of Carbon Nanotubes Through,» *Procedia Materials Science*, nº 11, p. 403–406, 2015.
- [17] R. Kumari et al., «Fe₃C-filled carbon nanotubes: permanent cylindrical nanomagnets possessing exotic magnetic properties,» *Nanoscale*, nº 8, p. 4299-4310, 2016.
- [18] S. Chen et al., «Transition of Ionic Liquid [bmim][PF₆] from Liquid to High-Melting-Point Crystal when confined in multiwalled carbon nanotubes,» *JACS Communications*, 2007.
- [19] S. Chen et al., «Unravelling the role of the compressed gas on melting point of liquid confined in nanospace,» *The J. of Physical Chem. Letters*, vol. 3, nº 8, p. 1052–1055, 2012.
- [20] N. Karousis y N. Tagmatarchis, «Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes,» *Chemical Review*, vol. 110, p. 5366-5397, 2010.
- [21] K. Kenichiro et al., «Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes,» *Nature*, vol. 412, p. 802-805, 2001.
- [22] K. Kenichiro et al., «How does water freeze inside carbon nanotubes?,» *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vols. %1 de %2I-IV, nº 314, p. 462–469, 2002.
- [23] C. Alba-Simionesco et al., «TOPICAL REVIEW "Effects of confinement on freezing and melting point",» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, 2006.

- [24] M. L. Polo-Luque, B. Simonet y M. Valcárcel, «Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids,» *TrAC Trends in Analytical Chem.*, vol. 47, p. 99–110, 2013.
- [25] Y. Zhang et al., «Electrochemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes in Large Quantities at a Room-Temperature Ionic Liquid Supported Three-Dimensional Network Electrode,» *American Chemical Society*, vol. 21, nº 11, p. 4797–4800, 2005.
- [26] Y. Yang et al., «Green chemical functionalization of multiwalled carbon nanotubes with poly(ϵ -caprolactone) in ionic liquids,» *App. Surface Sci.*, vol. 257, p. 1010–1014, 2010.
- [27] Y. Ding et al., «Entrapping an Ionic Liquid with nanocarbon: The Formation of a Tailorable and Functional Surface,» *Angewandte Chemie*, vol. 54, nº 1, p. 231–235, 2015.
- [28] K. Younghyun et al., «High-Purity Diamagnetic Single-Wall Carbon Nanotube Bucky paper,» *Chemistry of Materials*, vol. 19, nº 12, p. 2982–2986, 2007.
- [29] A. A. Ovchinnikov, «Giant diamagnetism of carbon nanotubes,» *Physics Letters A*, vol. 195, nº 1, p. 95-96, 1994.
- [30] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, 2006.
- [31] S. Youngseon et al., «Solvation of Carbon Nanotubes in a Room-Temperature Ionic Liquid,» *ACS Nano*, vol. 3, nº 7, p. 1693–1702, 2009.
- [32] Fengyu et al., «Coating and filling of carbon nanotubes with homogeneous magnetic nanoparticles,» *Material Letters*, vol. 61, nº 8-9, p. 1805-1808, 2007.
- [33] Kornev, G. Konstantin et al., «Magnetostatic interactions between carbon nanotubes filled with magnetic nanoparticles,» *Applied Physics Letters*, vol. 92, 2008.
- [34] I. Monch et al., «Ferromagnetic filled carbon nanotubes and nanoparticles: synthesis and lipid-mediated delivery into human tumor cells,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. %1 de %2290-291, nº 1, p. 276-278, 2005.
- [35] A. García Saiz, *Propiedades magnéticas y estructurales de nuevos líquidos iónicos magnéticos (MILs) basados en imidazolio y haluros de hierro*, Santander: Universidad de Cantabria, 2016.
- [36] I. de Pedro et al., «Antiferromagnetic ordering in magnetic ionic liquid Emim[FeCl₄],» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, p. 1254–1257, 2011.
- [37] A. García Saiz et al., «1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium paramagnetic ionic liquids with 3D magnetic ordering in its solid state: synthesis, structure and magneto-structural correlations,» *RSC Advances*, vol. 5, p. 60835-60848, 2015.
- [38] A. Mahajan et al., «Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres,» *Materials Letters*, vol. 90, p. 165-168, 2013.

8. Anexo I

En la Figura 5.3.2.3, se dice que lo que hay dentro del nanotubo es Dmim[FeCl₄]. Esto se sabe porque para esa muestra se realizó una dispersión energética de Rayos-X (EDX) en la zona fotografiada. Los resultados demostraron que existía Hierro en la muestra, en una cantidad pequeña pero apreciable. Todo queda recogido en la Tabla 8 y en la Figura 8.

Elemento	Peso (%)	Átomos (%)
C	56'14 ± 0'52	82'11
O	6'02 ± 0'30	6'61
Si	2'34 ± 0'09	1'46
Fe	0'16 ± 0'05	0'05
Cu	35'34 ± 0'44	9'77

Tabla 8. Elementos detectados en la muestra que contenía Dmim encerrado en los MWCNTs. Se ve cómo existe Hierro, del Dmim.

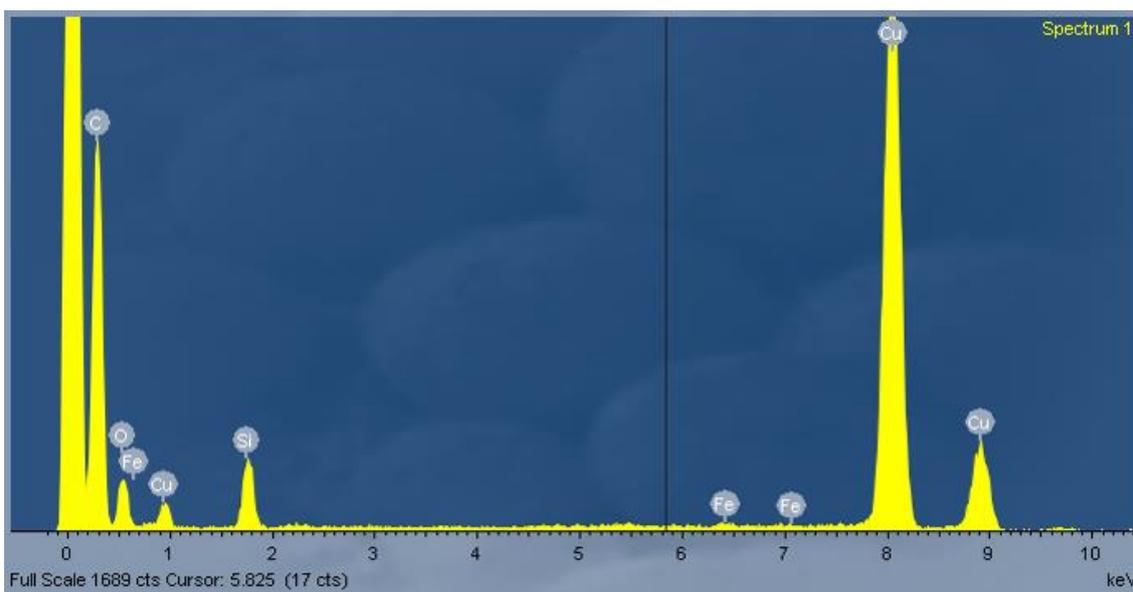


Figura 8. Diagrama EDX en el que aparecen los elementos detectados en la muestra de los MWCNTs con el Dmim.

9. Anexo II

Debido a que el grupo de Francia no consiguió purificar con éxito los nanotubos que se les enviaron, se decidió tratar de purificarlos en la Universidad de Cantabria. Basándose en varios estudios [A1][A2][A3], se creyó que se podrían purificar utilizando ácido nítrico que eliminase las nanopartículas de cobalto.

Para ello, el primer intento fue sumergir los nanotubos junto con ácido nítrico de concentración comercial. La mezcla se metió en un calorímetro y se calentó en una mufla hasta los 400°C durante media hora.

Los primeros resultados fueron prometedores pues la señal magnética en el SQUID era diamagnética (no se muestra). Sin embargo, las fotografías del TEM demostraron que, aunque se habían eliminado las nanopartículas, los nanotubos quedaron seriamente dañados (Figura 9).

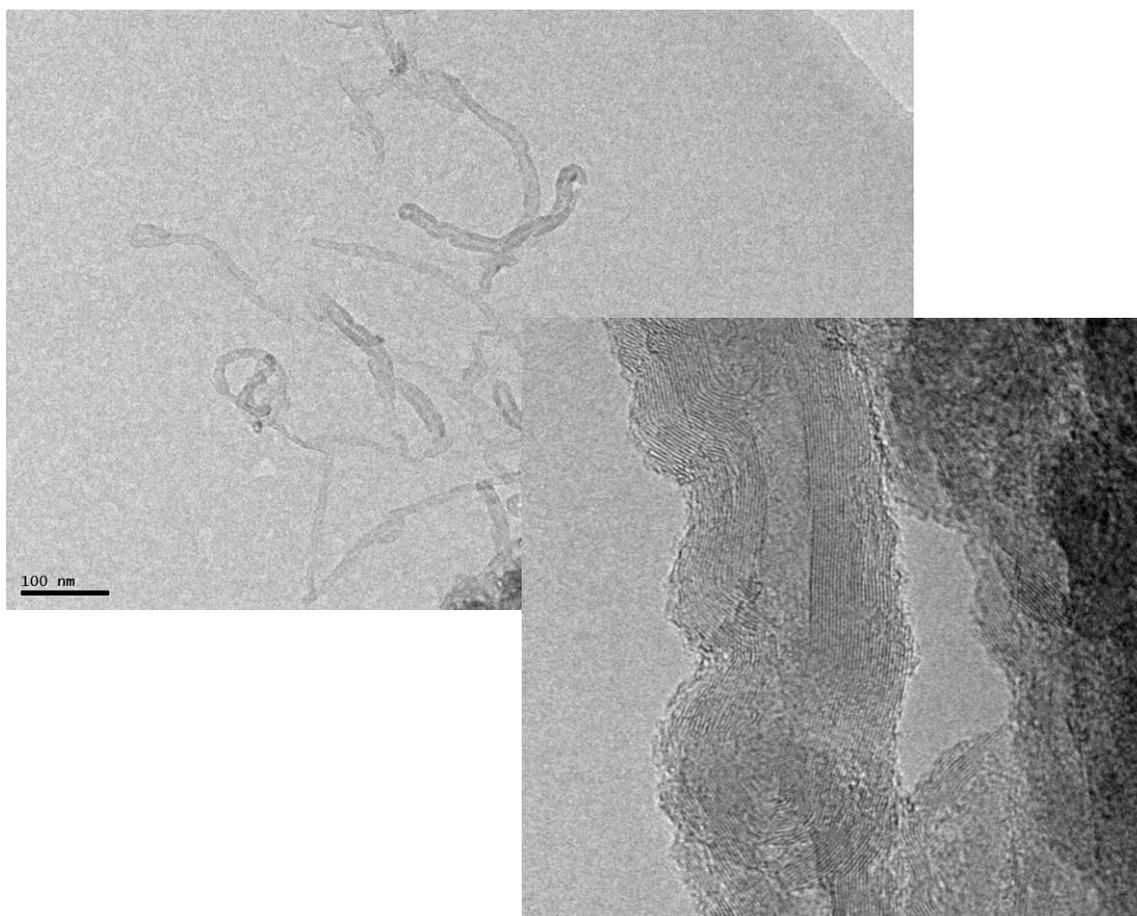


Figura 9. Fotografías de TEM de cómo quedaron los MWCNTs tras la purificación a 400°C. Se puede ver en la foto de arriba que algunos son anormalmente cortos, mientras que en la de abajo se aprecia cómo las paredes poseen multitud de defectos.

Se creyó que la razón fue la temperatura, por lo que se repitió la purificación, pero con una temperatura de 80°C, que era suficiente para evaporar el ácido nítrico. Esta vez los nanotubos no se dañaron, pero tampoco se eliminaron las impurezas.

Llegados a este punto se desarrolló la teoría de que lo importante no era tanto la temperatura alta, sino que había que tener en reflujo la mezcla. El argumento es que al estar constantemente en fase líquido – gas, el ácido nítrico gaseoso se introduciría dentro de los nanotubos eliminando el cobalto, pero al estar en reflujo no podría escapar y volvería a la muestra. Esta teoría no ha podido ser probada aún, pues la investigación sigue abierta.

[A1] Chiang I. et al., <<Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes >>, *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 1157-1161, 2001.

[A2] Hui Hu et al., <<Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes>>, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, nº 50, pp. 13838–13842, 2003.

[A3] Stobinski L. et al., <<Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods>> *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 501, nº 1, pp. 77–84, 2010.