
Modificación superficial de nanotubos de carbono mediante un plasma de CO₂

Bertha T. Pérez-Martínez¹, Lorena Farías-Cepeda^{1,*}, Ernesto Hernández-Hernández², Nancy V. Pérez-Aguilar¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. V. Carranza esq. José Cárdenas V. C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México. ²Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna #140. C. P. 25253. Saltillo, Coahuila, México.

Surface modification of carbon nanotubes by CO₂ plasma

Modificació superficial de nanotubs de carboni mitjançant un plasma de CO₂

Recibido: 18 de noviembre de 2014; revisado: 13 de abril de 2015; aceptado: 21 de abril de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) con un plasma de CO₂, donde se determinó el efecto del tiempo de tratamiento por plasma sobre las propiedades de los NTCPM. Para determinar el cambio en la hibridación de los NTCPM se utilizó espectroscopia Raman y espectroscopia de infrarrojo para identificar los grupos funcionales. Adicionalmente se determinó el ángulo de contacto y se hicieron dispersiones en agua para corroborar el cambio de polaridad de los NTCPM. Se encontró que a medida que se incrementa el tiempo de exposición al plasma de CO₂, se observan dos incrementos, uno en la banda de infrarrojo de 1070 cm⁻¹ asociada al grupo C-O y otro en la relación de intensidades D/G del espectro Raman asociado a la hibridación sp³, los cuales corroboran el injerto de oxígeno en la superficie de los NTCPM.

Palabras clave: Nanotubos de carbono, funcionalización, plasma

SUMMARY

Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) with CO₂ plasma was studied. The effect of the plasma exposure on the properties of MWCNT was determined.

Raman spectroscopy and infrared spectroscopy was used to determine the change in the MWCNT hybridization and identify functional groups, respectively. Additionally, the dispersions in water were made and contact angle was measure to confirm the change of polarity of the MWCNT

surface. It was found that as the exposure time to de CO₂ plasma increases, the infrared band in the 1070 cm⁻¹ associated with the CO group increases, also the intensity ratio D/G in the Raman spectrum, which is associated with sp³ hybridization, and corroborating grafting of oxygen in MWCNT surface.

Keywords: Carbon Nanotubes, Functionalization, Plasma

RESUM

En el present treball es va estudiar la funcionalització de nanotubs de carboni de paret múltiple (NTCPM) amb un plasma de CO₂, on es va determinar l'efecte del temps de tractament per plasma sobre les propietats dels NTCPM. Per determinar el canvi en la hibridació dels NTCPM es va utilitzar espectroscòpia Raman i per identificar els grups funcionals espectroscòpia d'infraroig. Adicionalment es va determinar l'angle de contacte i es van fer dispersiones en aigua per corroborar el canvi de polaritat dels NTCPM. Es va trobar que a mesura que s'incrementa el temps d'exposició al plasma de CO₂, s'observen dos increments, un a la banda d'infraroig de 1070 cm⁻¹ associada al grup C-O i un altre en la relació d'intensitats D/G de l'espectre Raman associat a la hibridació sp³, els quals corroboren l'empelt d'oxigen a la superfície dels NTCPM.

Paraules clau: Nanotubs de carboni; funcionalització; plasma.

*Autor para la correspondencia: lorenafarias@uadec.edu.mx

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono (NTC) están constituidos de capas de grafeno enrolladas formando cilindros, cuyos átomos de carbono forman una red hexagonal con una hibridación sp^2 y sp^3 . Morfológicamente los NTC presentan dos regiones bien definidas: el tubo y la tapa la cual es media molécula de fullereno con defectos topológicos, que en este caso son principalmente pentágonos [1, 2]. Estas nanoestructuras de carbono tienen excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, las cuales están asociados a su hibridación sp^2 , combinado con defectos topológicos [3]. Una de las desventajas que presentan los NTC para aplicaciones en solución y/o con sistemas poliméricos es que son hidrófobos. Además, éstos también tienden a aglomerarse debido a las fuerzas de atracción de van der Waals, y dificulta en mayor medida su dispersión en agua o solventes polares. Por lo anterior, la modificación superficial es una alternativa para cambiar sus propiedades superficiales facilitando de esta manera sus aplicaciones en solución.

La funcionalización química está basada en la unión covalente de grupos funcionales en la estructura del NTC. Se puede realizar en los extremos de los tubos o en sus paredes. La funcionalización covalente de los NTC está asociada directamente con un cambio de la hibridación sp^2 a sp^3 y una pérdida simultánea del sistema de la conjugación π en la capa de grafeno. Uno de los métodos más comunes para funcionalizar los NTC de forma covalente es utilizando ácidos fuertes tales como HNO_3 , H_2SO_4 o una mezcla de ellos, también se pueden utilizar oxidantes fuertes como $KMnO_4$. Sin embargo, estos métodos ácidos presentan la desventaja de ser agresivos.

Recientemente, el tratamiento de los NTC con plasma está siendo explorado porque es un proceso rápido y se pueden incorporar gran número de grupos funcionales en la superficie del NTC sin afectar significativamente la estructura de los NTC [4]. Uno de los más utilizados es el plasma de O_2 , que no solo ataca al carbón amorfo sino que incorpora grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo en la superficie del NTC [5]. El plasma de O_2 tiene la desventaja que es muy agresivo ya que en tiempos cortos (minutos) de exposición consume una gran parte de los NTC. De hecho, se ha demostrado que tiempos tan cortos (segundos) el plasma de O_2 es capaz de alterar completamente las características químicas de la superficie del NTC; es decir, se puede transformar de superhidrofóbico por naturaleza a superhidrófilo [6]. También se han utilizado plasmas de N_2 , Ar, entre otros para funcionalizar NTC [7, 8]. El plasma de CO_2 , se utiliza en aplicaciones biológicas y en la funcionalización de polímeros [7, 9], pero existen muy pocos reportes de su uso con NTC, por ejemplo Pourfayazy y col. [10] funcionalizaron NTCPM, utilizando un plasma de CO_2 a partir de una descarga dieléctrica (DBD) donde estudiaron el efecto de la concentración de He, Ar y N_2 como diluyentes en la funcionalización de NTCPM. Encontrando que la máxima concentración de grupos funcionales en la superficie de los NTCPM ocurre cuando se utiliza He como diluyente. Así mismo cuando la corriente de He sobrepasa el 60%, existe una disminución de la cantidad de grupos funcionales injertados en la superficie del NTCPM debido al exceso de He. Así mismo encontraron que los grupos funcionales que se injertan contienen oxígeno.

En el presente trabajo se funcionalizaron NTCPM mediante plasma utilizando como gas CO_2 y se determinó

el efecto del tiempo de tratamiento sobre el cambio en la hidrofobicidad y ángulo de contacto, así como en la hibridación de los NTCPM.

PARTE EXPERIMENTAL

Los NTCPM fueron donados por la Incubadora de Nanotecnología NL, Mx, los cuales fueron fabricados por CVD, con una longitud entre 200 - 500 μm , el diámetro entre 40 - 80 nm y un 93% de pureza. La funcionalización de los NTCPM se llevó cabo en un plasma de CO_2 en presencia de agitación magnética, donde se varió el tiempo de exposición al plasma desde 15 hasta 60 minutos. Se llevó a cabo en un matraz bola, donde se colocaron 1.3 gramos de los NTCPM y alrededor del matraz se colocó una bobina. Se aplicó una potencia de 100 W, una presión de trabajo de 1.5 mbar con flujo de CO_2 . Los NTCPM tratados se caracterizaron por pruebas de dispersión en agua utilizando mezclador manual y baño de ultrasonido por 15 min a 80 KHz, también se les determinó ángulo de contacto utilizando un goniómetro System dataphysics OCA 20, donde se preparó una cama de NTCPM sobre una superficie adherente y se depositó una gota de 10 μl para hacer la medición. La morfología de los NTCPM se analizó mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo Hitachi S-4800; así mismo se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR) en un equipo Spectrum de Perkin Elmer, espectroscopia Raman, marca Horiba modelo Xlpora con un láser de 532 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra un par de fotografías de las dispersiones de los NTCPM en agua, realizadas por dos métodos: mezclador manual y sonificado los por 10 minutos. Se observa que en ambos casos los NTCPM sin tratamiento no se dispersan a pesar de haberlos sonificado previamente, a diferencia de los NTCPM tratados con CO_2 que se dispersan y en mayor medida, al aumentar el tiempo de exposición al plasma. La dispersión en agua de los NTCPM tratados se observa más evidente cuando se sonicaron previamente. Esto sugiere que el ultrasonido ayuda a romper los aglomerados de NTC y por consiguiente dispersarse más fácilmente en el agua ayudado por los grupos funcionales injertados en la superficie como producto del tratamiento. Las dispersiones fueron estables entre 15-20 horas a temperatura ambiente.

En la Tabla 1 se muestran los ángulos de contacto de los NTCPM en función del tiempo de tratamiento, donde se puede observar que al incrementar el tiempo de exposición de los NTCPM al plasma de CO_2 , el ángulo de contacto disminuye. Lo anterior puede deberse a que, al incrementar el tiempo de exposición del plasma de CO_2 , la concentración de grupos funcionales que contienen oxígeno se incrementa y por lo tanto los NTCPM tienden a disminuir el ángulo de contacto. Esto quiere decir que a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento los nanotubos tienden a tener un comportamiento hidrófilo. Estos resultados concuerdan con lo observado en las dispersiones en agua ya que las muestras con mayor dispersabilidad en el agua son aquellas con mayor tiempo de exposición al plasma del CO_2 .

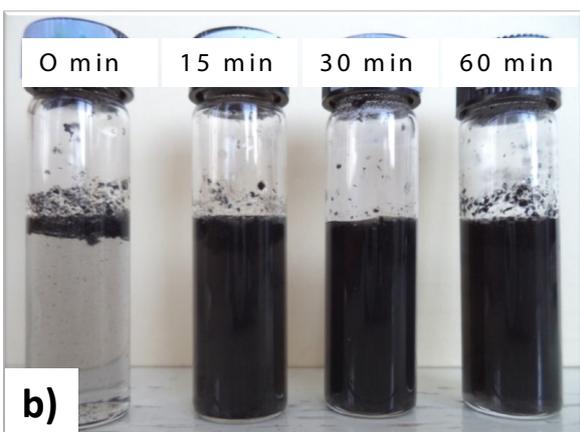
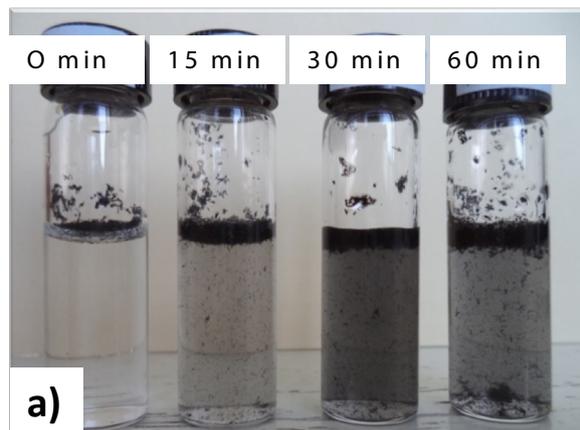


Figura 1. Dispersión en agua de NTCPM expuestos a un plasma de CO_2 por diferentes tiempos, las dispersiones fueron hechas mediante a) simple mezclado y b) sonicando los por 10 minutos.

Tabla 1. Ángulo de contacto de NTCPM expuestos a un plasma de CO_2 durante 15, 30 y 60 minutos.

Tiempo de exposición (minutos)	Ángulo de contacto
0	136.4°
15	130.8°
30	124.7°
60	113.5°

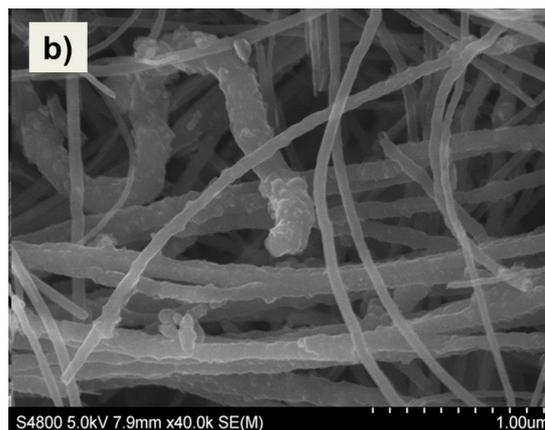
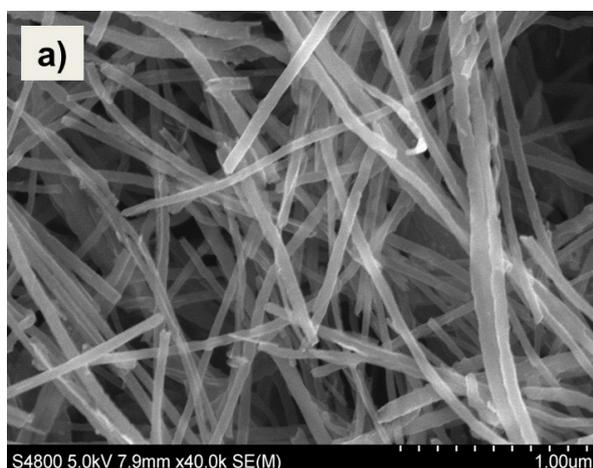


Figura 2. Micrografías de los NTCPM: a) sin funcionalizar, b) expuestos 30 minutos al plasma de CO_2 obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 2 se muestra la morfología de los NTCPM sin modificar y modificados con el plasma de CO_2 , en las micrografías se puede observar que los NTCPM que estuvieron expuestos al plasma se encuentran menos aglomerados, en comparación a los que no recibieron tratamiento, lo anterior podría deberse a que se están modificando las fuerzas de atracción entre ellos. Además los NTCPM expuestos al plasma de CO_2 presentan una morfología diferente en su superficie a diferencia de los NTCPM sin tratamiento, es decir estos se ven más rugoso, lo que podría estar indicando que se está modificando la superficie de los mismos.

En la Figura 3 se muestran los espectros de infrarrojo de los NTCPM tratados con CO_2 . Los espectros muestran las bandas de 1577 y 1540 cm^{-1} , las cuales son atribuidas al estiramiento del doble enlace carbono-carbono, así como la banda en 1466 cm^{-1} atribuida a la flexión tijera del enlace entre carbono-hidrógeno de alcanos, la banda de 2919 cm^{-1} corresponde a estiramientos de grupos alquilo, así como la banda de 2850 cm^{-1} se atribuye a estiramientos simétricos de grupos metileno, estas bandas son características de los NTC [11]. También se observa que la intensidad de la banda atribuida al estiramiento del grupo hidroxilo ($3368 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), aumenta conforme se incrementa el tiempo de exposición al plasma de CO_2 , lo que podría indicar que se llevó a cabo la modificación superficial de los NTC [12, 13]. Este efecto también puede estar atribuido a un mayor contenido de humedad, adsorbido por las muestras, debido a que el tratamiento incrementa el carácter polar de las mismas. La banda 1070 cm^{-1} atribuida al estiramiento C-O, es característica de las muestras tratadas, lo cual podría indicar que se injertó el oxígeno durante el tratamiento por plasma como producto de la disociación del CO_2 en CO y O; aunque evidentemente hay otras especies que se generan durante el tratamiento como se ha reportado en estudios de espectroscopía óptica de emisión en la disociación del CO_2 por plasma [14, 15].

Para confirmar la funcionalización de los NTC con el plasma de CO_2 se analizaron por espectroscopia Raman (ver Figura 4). Se observa la banda D en 1350 cm^{-1} , la cual se relaciona con la presencia de desorden y/o defectos de la estructura carbonada, y la banda G que se encuentra a 1590 cm^{-1} y es atribuida a la vibración tangencial de átomos de carbono con hibridación sp^2 . La relación de

intensidades entre la banda D y G se utiliza como herramienta para cuantificar la pureza relativa de la muestra. Así mismo, la banda 2D en la región de 2690 cm^{-1} y su relación de intensidades con la banda G puede ser tomado como una medida de la cristalinidad de los NTC [16]. En la Tabla 2 se muestran las relaciones de intensidades entre las bandas D/G y 2D/G, y se observa que la relación D/G de las muestras disminuye a medida que aumenta la exposición al plasma de CO_2 . la disminución de la relación D/G en función del tratamiento se puede explicar de la siguiente manera: la disminución D/G significa que hay una disminución en la cantidad de defectos, lo cual podría estar asociado a que una fracción del O ionizado reacciona con la superficie de los NTC generando CO. Es decir remueve parte del carbono amorfo que contienen los NTC. Sin embargo, hay una fracción de O que queda anclada a la superficie de los NTC que hace que se genere la señal de IR en 1070 cm^{-1} aproximadamente. En cuanto a la relación 2D/G se observa que ésta aumenta considerablemente con el tiempo de exposición al plasma de CO_2 , lo que corrobora la posible remoción de carbono amorfo, o podría estar ocurriendo una exfoliación de los NTC [16, 17]. De hecho, se observó que después del tratamiento los NTC ocupan un mayor volumen que antes del tratamiento, como se mostró en la Figura 2.

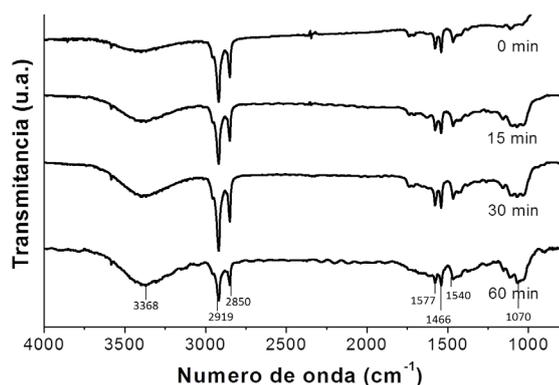


Figura 3. Espectros FT-IR de los NTC expuestos a un plasma de CO_2 durante 15, 30 y 60 minutos.

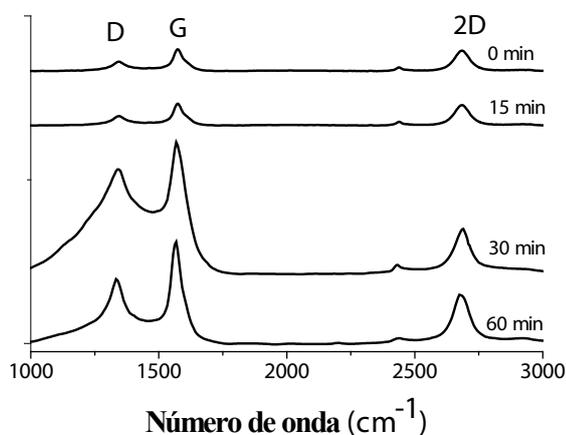


Figura 4. Espectros Raman de los NTC expuestos a un plasma de CO_2 durante 15, 30 y 60 minutos.

Tabla 2. Relación de intensidades de las bandas D/G y 2D/G para los NTC expuestos a un plasma de CO_2 durante 15, 30 y 60 minutos.

Tiempo de exposición al plasma (min)	Relación de bandas D/G	Relación de bandas 2D/G
0	0.95	0.30
15	0.78	0.33
30	0.62	0.47
60	0.39	0.92

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la funcionalización de carbono de pared múltiple, empleando un plasma de CO_2 , y se encontró que como producto del tratamiento se generan grupos C-O en la superficie de los NTC. Este tratamiento disminuye el ángulo de contacto y favorece la dispersión de los NTC en agua. Adicionalmente se encontró que el tratamiento por plasma de CO_2 remueve parte del carbono amorfo y hay una disminución en la cantidad de defectos en la estructura de los NTC.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Incubadora de Nanotecnología del estado de Nuevo León, México, por la donación de los NTC utilizados en el presente trabajo, así como a la Dra. Ma. Guadalupe Neira Vázquez por las facilidades prestadas para utilizar el reactor de plasma y al Dr. Carlos Gallardo Vega por las mediciones de Raman. También se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por la beca otorgada a B. T. Pérez-Martínez para la realización de sus estudios de Maestría.

REFERENCIAS

1. Ajayan, P.M., Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews*, 1999. 99(7): p. 1787-1800.
2. Ajayan, P.M. and T.W. Ebbesen, Nanometre-size tubes of carbon *Reports on Progress in Physics*, 1997. 60(10).
3. Ma, P.-C., et al., Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010. 41(10): p. 1345-1367.
4. Van Hooijdonk, E., et al., Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *Beilstein J. Nanotechnol*, 2013. 4: p. 129 - 152.
5. Felten, A., et al., Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O_2 , NH_3 , and CF_4 treatments. *Journal of Applied Physics*, 2005. 98(7): p. -.
6. Lobo, A.O., et al., Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. *Materials Letters*, 2012. 70(0): p. 89-93.
7. Hu, X., et al., Surface bioactivity modification of titanium by CO_2 plasma treatment and induction of hydroxyapatite: In vitro and in vivo studies. *Applied Surface Science*, 2011. 257(6): p. 1813-1823.

-
8. Shen, H., et al., The immobilization of basic fibroblast growth factor on plasma-treated poly(lactide-co-glycolide). *Biomaterials*, 2008. 29(15): p. 2388-2399.
 9. Médard, N., J.-C. Soutif, and F. Poncin-Epaillard, CO₂, H₂O, and CO₂/H₂O Plasma Chemistry for Polyethylene Surface Modification. *Langmuir*, 2002. 18(6): p. 2246-2253.
 10. Pourfayaz, F., et al., Rapid and enhanced functionalization of MWCNTs in a dielectric barrier discharge plasma in presence of diluted CO₂. *Applied Physics A*, 2012. 106(4): p. 829-836.
 11. Dubois, P. and M. Alexandre, Performant Clay/Carbon Nanotube Polymer Nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, 2006. 8(3): p. 147-154.
 12. Teng, L.-h. and T.-d. Tang, IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 2008. 9(5): p. 720-726.
 13. Liu, Y. and A. Adronov, Preparation and Utilization of Catalyst-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules*, 2004. 37(13): p. 4755-4760.
 14. Reyes, P.G., et al., Optical emission spectroscopy of CO₂ glow discharge at low pressure. *physica status solidi (c)*, 2008. 5(4): p. 907-910.
 15. Spencer, L. and A. Gallimore, Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2011. 31(1): p. 79-89.
 16. Babu, D.J., et al., Carbon Dioxide Plasma as a Versatile Medium for Purification and Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(22): p. 12028-12034.
 17. Lehman, J.H., et al., Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 2011. 49(8): p. 2581-2602.