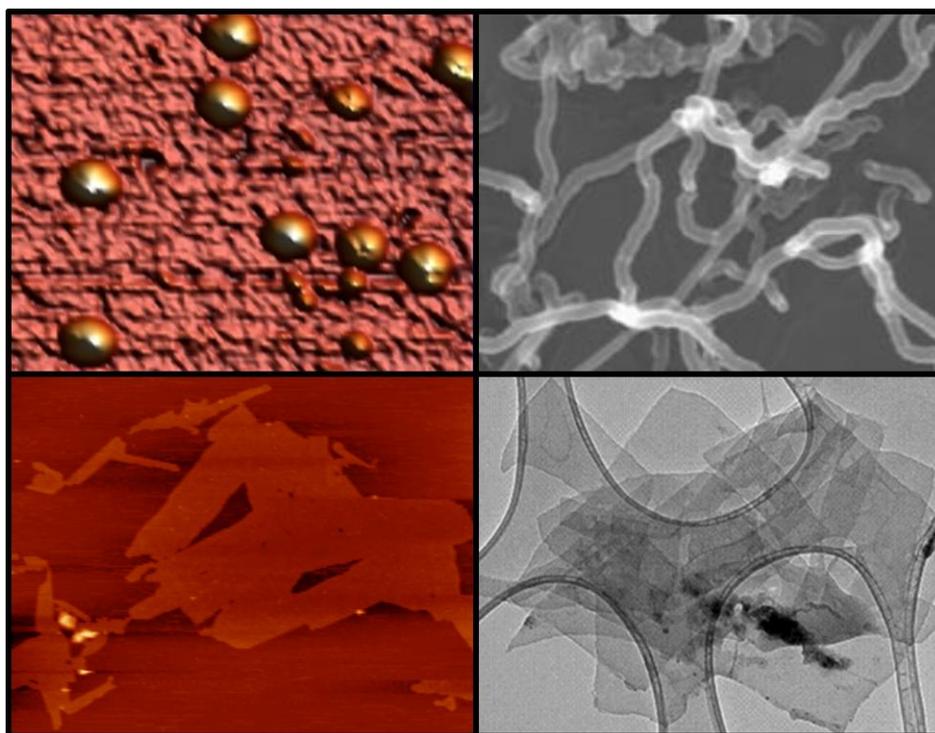


Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Química Inorgánica



Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D



Isadora Berlanga Mora
Madrid 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOMATERIALES 0D, 1D Y 2D**

Memoria presentada por Isadora Berlanga Mora para optar al grado de
Doctora en Química por la Universidad Autónoma de Madrid

DIRECTORES

Dr. Félix Zamora Abanades
Prof. Titular de Universidad

Dr. Rubén Mas Ballesté
Prof. Contratado Doctor

Departamento de Química Inorgánica

Universidad Autónoma de Madrid

Madrid 2013

Queréis la fama, pero la fama cuesta y aquí es donde vais a empezar a pagar. Con sudor.

Lydia Grant, Fama.

En recuerdo de José Andrés Cantero Mora. Pepe.

A todas las personas que luchan por alcanzar sus metas.

Resumen

La presente tesis, realizada en el grupo de nanomateriales del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, está enfocada al estudio de la síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. La memoria está dividida en 4 capítulos y 2 apéndices. En el primer capítulo se hace una introducción a la nanotecnología y a los nanomateriales, campos en los que se engloba la investigación realizada. Además también se explican las distintas técnicas utilizadas para caracterizar las nanoestructuras. A continuación se abordan en los 3 siguientes capítulos (2, 3 y 4) los tres distintos tipos de nanomateriales en los que se ha desarrollado la investigación. El segundo capítulo está dedicado a las nanoestructuras 0D, concretamente virus y nanopartículas de cobalto. En el tercer capítulo son tratados los nanotubos de carbono. Y el cuarto capítulo trata sobre la obtención de polímeros orgánicos bidimensionales llevados a la nanoescala.

Los capítulos 2, 3 y 4 se dividen en 4 secciones. En primer lugar una parte introductoria que intenta acercar al lector al nanomaterial en cuestión. En esta sección se explican las propiedades y características del material a estudiar y se realiza una revisión de los logros obtenidos por otros grupos de investigación. En la siguiente sección se muestran los objetivos propuestos en el inicio de la investigación, además de los retos que surgen durante el transcurso de la misma. La tercera sección es una discusión detallada de los resultados obtenidos. Finalmente, en la última sección se reúnen las principales conclusiones obtenidas.

La parte experimental de todos los capítulos se ha agrupado en los apéndices A y B recogidos al final de esta memoria.

ÍNDICE

ÍNDICE

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	7
1.1 Nanomateriales: Definiciones y conceptos básicos	9
1.2 Métodos de caracterización de nanomateriales	12
1.2.1 Microscopía electrónica.	12
1.2.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	13
1.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	14
1.2.2 Microscopía de proximidad.	16
1.2.2.1 Microscopía de efecto túnel (STM).	16
1.2.2.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).	17
1.3 Clasificación y características de los nanomateriales	20
1.3.1 Nanomateriales de dimensión cero (0D): Nanopartículas.	20
1.3.2 Nanomateriales monodimensionales (1D): Nanotubos de carbono.	21
1.3.3 Nanomateriales de dos dimensiones (2D): materiales nanoporosos.	21
1.4 Potenciales aplicaciones de nanomateriales	22
1.4.1 Subministro local de fármacos.	25
1.4.2 Sensores.	25
1.4.3 Heteroestructuras magnetoresistivas: electrónica de espín.	27
1.4.4 Catálisis y separación.	28
1.4.5 Nanoelectrónica.	28
1.4.6 Otras aplicaciones.	30
Capítulo 2: NANOMATERIALES OD	35
2.1 Introducción	37
2.1.1 Virus: estructura y propiedades.	37
2.1.2 Cápsidas virales de plantas como nanoreactores moleculares.	39
2.1.2.1 Reacciones en el interior de la cápsida viral.	40
2.1.2.2 El virus CPMV como nanoreactor molecular.	42
2.2 Objetivos	45
2.3 Discusión de resultados	46
2.3.1 Estudio mediante MFM de nanopartículas de cobalto crecidas en el interior de la cavidad del virus CPMV (Co-CPMV).	46
2.3.2 Estudio mediante MFM de nanopartículas de cobalto recubiertas con carbono (NPCo).	46
2.3.3 Estudio mediante AFM del efecto del virus CPMV relleno de cobalto (Co-CPMV) en distintas superficies	47
2.4 Conclusiones	52

Capítulo 3: NANOMATERIALES 1D	53
3.1 Introducción	55
3.1.1 Introducción a los nanotubos de carbono	55
3.1.2 Fabricación de materiales cerámicos compuestos reforzados por nanotubos de carbono.	57
3.1.3 Síntesis de CNTs <i>in situ</i> por CVD	60
3.1.4 Sistemas híbridos Si ₃ N ₄ /CNTs	62
3.2 Objetivos	64
3.3 Discusión de resultados	65
3.3.1 Caracterización de los CNTs obtenidos por el método CVD sobre sustratos de Si ₃ N ₄ (pulido y poroso).	65
3.3.1.1 Caracterización por AFM de CNTs crecidos sobre un sustrato de Si ₃ N ₄ pulido.	65
3.3.1.2 Caracterización por FESEM de CNTs crecidos sobre un sustrato de Si ₃ N ₄ poroso.	66
3.3.1.3 Caracterización por TEM de CNTs crecidos sobre un sustrato de Si ₃ N ₄ poroso	67
3.3.1.4 Caracterización por espectroscopia micro-Raman de CNTs crecidos sobre un sustrato de Si ₃ N ₄ poroso	67
3.4 Conclusiones	69
Capítulo 4: NANOMATERIALES 2D	71
4.1 Introducción a los nanomateriales 2D	73
4.1.1 Grafeno: el primer ejemplo de nanomaterial 2D.	73
4.1.1.1 Propiedades y aplicaciones del grafeno	73
4.1.1.2 Métodos de obtención del grafeno	75
4.1.2 Nanomateriales 2D inorgánicos.	78
4.1.2.1 Exfoliación micromecánica.	78
4.1.2.2 Crecimiento asistido por la superficie.	78
4.1.2.3 Exfoliación por dispersión coloidal.	79
4.1.2.3.1 Exfoliación con agentes intercaladores	81
4.1.2.3.2 Exfoliación con ultrasonidos	83
4.1.2.3.3 Exfoliación por reacción hidrotermal con H ₂ O ₂	83
4.1.3 Una nueva clase de nanomateriales 2D inorgánicos: Polímeros de coordinación porosos (MOFs).	83
4.1.3.1 Polímeros de coordinación porosos (MOFs)	83
4.1.3.2 Métodos de obtención de nanomateriales MOFs 2D	85
4.1.4 Polímeros orgánicos covalentes 2D (COFs).	87
4.1.4.1 Métodos de obtención de nanomateriales orgánicos 2D.	91
4.2 Objetivos	93

4.3 Discusión de resultados	95
4.3.1 Exfoliación del compuesto COF-8.	95
4.3.1.1 Caracterización por espectroscopia IR.	97
4.3.1.2 Caracterización por espectroscopia XPS.	97
4.3.1.3. Nanoláminas aisladas en superficie mediante aproximación <i>top-down</i>	99
4.3.1.3.1 Caracterización por AFM.	99
4.3.1.3.2 Caracterización por TEM.	100
4.3.2 Efecto de la porosidad en la exfoliación de COFs para la obtención de nanoestructuras 2D.	101
4.3.2.1 Caracterización por AFM.	104
4.3.2.2 Caracterización por TEM.	105
4.3.3.3 Estudio del efecto de la porosidad en función del grado de exfoliación de la serie de polímeros CMP.	106
4.3.3 Poliéster 2D.	108
4.3.3.1 Síntesis y caracterización del poliéster 2D.	109
4.3.3.2 Obtención de nanoláminas del polyester.	112
4.4 Conclusiones	113
<u>APÉNDICE</u>	115
<u>Apéndice A: Instrumentación utilizada</u>	117
A.1 Análisis elemental (EA).	117
A.2 Análisis termogravimétrico (TGA).	117
A.3 Espectroscopía de infrarrojo (IR).	117
A.4 Resonancia magnética nuclear (RMN).	117
A.5 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).	118
A.6 Espectroscopía de micro-Raman.	118
A.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	118
A.8 Microscopía electrónica de barido (SEM).	119
A.9 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).	119
A.10 Microscopía de fuerzas magnéticas (MFM).	119
A.11 Microscopía de efecto túnel (STM).	120
A.12 Sistema (CVD).	120
<u>Apéndice B: Sección experimental</u>	125
B.1 Preparación de superficies.	125
B.2 Preparación de virus CPMV rellenos de nanopartículas de cobalto.	125
B.2.1 Preparación de muestras de virus CPMV para estudios por AFM y MFM	126
B.3 Preparación de muestras de nanopartículas de cobalto para estudios por AFM y MFM	128
B.4 Síntesis de CNTs por CVD.	129
B.4.1 Preparación del catalizador.	129
B.4.2 Crecimiento de los CNTs en superficie.	129
B.4.3 Preparación de muestras de CNTs para TEM.	130

B.5 Síntesis de COFs laminares.	130
B.5.1 Síntesis del COF-8.	130
B.5.2 Preparación de muestras de COF-8.	130
B.5.3 Determinación de la cantidad de sólido COF-8 que se transfiere a la disolución.	132
B.5.4 Síntesis de de la serie de polímeros CMP.	133
B.5.5 Preparación de muestras de la serie de polímeros CMP.	134
B.5.6 Síntesis del poliéster.	143
B.5.7 Preparación de muestras del poliéster.	143
B.5.8 Síntesis del poliéster por STM.	144
B.5.9 Estabilidad térmica del SCOF en Au(111).	144
<u>Índice de abreviaturas</u>	145
<u>Publicaciones</u>	147
<u>Agradecimientos</u>	149

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Nanomateriales: Definiciones y conceptos básicos

En la actualidad, la síntesis de nanomateriales es una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. La definición de nanomaterial engloba a los materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de la nanoescala (es decir, inferior a 100 nanómetros).¹ La cualidad más importante y sorprendente de esta nueva familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes del tamaño debido principalmente a los siguientes factores:

- a) Los nanomateriales tienen una mayor área superficial cuando los comparamos con el mismo material a escala macroscópica. Esto hace, que el material sea más reactivo.
- b) Los efectos cuánticos pueden llegar a dominar el comportamiento de la materia en la nanoescala, afectando a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. El incremento del área superficial y de los efectos cuánticos puede producir cambios significativos en sus propiedades en comparación con su análogo en volumen, por lo que se considera que al disminuir la dimensionalidad se obtiene un nuevo material.

A esta escala, los cambios cualitativos en las propiedades físico-químicas y la reactividad están relacionados con el número de átomos o moléculas que forman el material. Por ejemplo, se puede observar el efecto del tamaño en fenómenos tales como la resonancia de plasmón superficial en las nanopartículas metálicas, el confinamiento cuántico en partículas semiconductoras y el superparamagnetismo en nanomateriales magnéticos.² Cabe destacar que desde la antigüedad se ha trabajado con nanopartículas. Durante el siglo XIX Faraday trabajó en la síntesis y estudio de las propiedades ópticas de las nanopartículas.³ En la figura 1.1 se muestra como los cambios de tamaño en las nanopartículas de Au producían distintas tonalidades en las vidrieras de las catedrales medievales. Sin embargo, en un contexto más actual la nanotecnología se entiende como la manipulación de la materia de dimensiones comprendidas entre 1 – 100 nm o incluso a nivel de moléculas o átomos.⁴

¹ G. A. Ozin and A. C. Arsenault, *Nanochemistry*, RSC Publishing, Cambridge, UK, **2005**.

² (a) Emil Roudner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 583. (b) Y. W. Jun, J. T Jang, J. Cheon, *Adv. Exp. Med. Biol.* **2007**, 620, 85.

³ M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* **1857**, 147, 145.

⁴ K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, John Wiley & Sons, New York, **1992**.



Figura 1.1: Efecto del tamaño en el color del Au. Las vidrieras del Monasterio de Santes Creus en Cataluña datan del siglo XIII.⁵ (Imagen modificada de referencia 5).

Podemos establecer como punto de partida que el concepto de nanociencia surge en 1959 cuando Richard Feynman, en una conferencia titulada *“There’s a Plenty of Room at the Bottom”* planteó la idea de una nueva ciencia basada en la manipulación individual de átomos y moléculas mediante un nuevo camino, el mundo de la multidisciplinariedad. Sin embargo, el término “nanotecnología” fue acuñado por Norio Taniguchi (Tokio Science University) en 1974⁶, como la separación, consolidación y deformación de la materia a nivel atómico o molecular. Hoy en día la nanotecnología se plantea retos como el desarrollo de nuevos fármacos que sean capaces de detectar y destruir virus y células cancerosas, o con la miniaturización de dispositivos eléctricos y eficaces.⁷ La nanotecnología se caracteriza por su interdisciplinariedad y por su potencial incidencia en todas las tecnologías existentes, por lo que hoy se habla de nanoelectrónica, nanomedicina, nanotribología, etc. Aunque en la actualidad esta tecnología está en su primer estadio, no cabe duda de que marcará una nueva era.

No es sólo el tamaño sino también la dimensionalidad lo que influye a la hora de determinar las propiedades del material. Esto se ilustra claramente en los materiales basados en carbono sp^2 (figura 1.2), donde los fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D), el grafeno (2D) y el grafito (3D) presentan propiedades muy distintas. El grafito se conoce desde el siglo XVI y ha sido ampliamente utilizado en la industria para la fabricación del acero, materiales refractarios, como lubricante seco en varios dispositivos, electrodos en baterías, etc. Sin embargo, no fue hasta 1985 cuando se descubrieron los fulerenos,⁸ ampliando así el número de formas alotrópicas del carbono. En 1991, el Profesor S. Ijima caracteriza los nanotubos de carbono.⁹ Este material monodimensional ha sido de suma importancia debido a sus excepcionales

⁵ <http://www.madrimasd.org>.

⁶ N. Taniguchi, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng.*, Tokyo, Part II, 1974.

⁷ R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Nanotechnology*, Jhon Wiley & Sons, UK, 2005.

⁸ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162.

⁹ S. Ijima, *Nature* 1991, 354, 56.

propiedades eléctricas y mecánicas.¹⁰ Finalmente, en el año 2004 se aislaron por primera vez láminas individuales de grafeno, convirtiéndose en una nueva forma alotrópica del carbono.¹¹ El caso del grafeno ilustra la diferencia entre un material laminar tridimensional y una sola lámina individual que lo convierte en un nuevo nanomaterial bidimensional. El reciente auge del grafeno como objeto de estudio no sólo se debe a su interés científico, sino también a su potencial impacto tecnológico, ya que posee excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas y químicas.¹² Dichas propiedades difieren significativamente del material en volumen, el grafito.

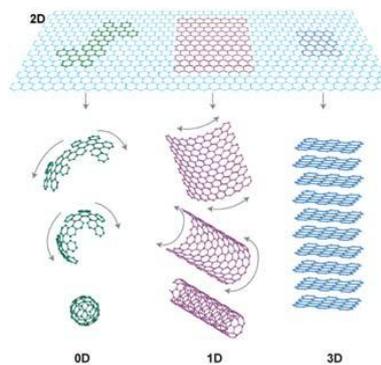


Figura 1.2: El grafeno, la base de todas las formas gráficas encontradas desde 1985. Puede involucrarse en 0D formando los fullerenos, enrollarse en 1D generando los nanotubos de carbono o apilarse en 3D conformando el grafito. (Imagen extraída de referencia 12b).

Existen dos aproximaciones para la preparación de nanomateriales: Por un lado, lo que se denomina los métodos descendentes (*top-down*), y por otra parte los métodos ascendentes (*bottom-up*). Las técnicas *top-down* producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Un ejemplo es la utilización de procesos tales como la litografía por haz de electrones o técnicas litográficas avanzadas que utilizan radiación UV o bien Rayos X “duros” de longitud de onda corta.¹³ En la empresa Intel Corporations se obtienen transistores de Silicio con resolución de hasta 22 nm y de alta calidad.¹⁴ Este tipo de técnicas son de elevado coste y además la complejidad de los patrones obtenidos está altamente restringida. Sin embargo, el

¹⁰ R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London, **1998**.

¹¹ K.S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Duobonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.

¹² (a) A. K. Geim, *Science* **2009**, 324, 1530. (b) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183. (c) C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7752. (d) Y. W. Zhu, S. Murali, W. W. Cai, X. S. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3906. (e) X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 491. (f) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, 8, 902. (g) R. Grantab, V. B. Shenoy, R. S. Ruoff, *Science* **2010**, 330, 946.

¹³ T. Ito, S. Okazaki, *Nature* **2000**, 406, 1027.

¹⁴ C. H. Jan, *IEDM* **2012**, 44.

mayor problema que presenta la aproximación por el método descendente es la imperfección de la estructura en la superficie. Es conocido que las técnicas de litografía convencionales pueden causar daños cristalográficos en el proceso de impresión,¹⁵ y generar defectos estructurales adicionales durante la etapa de ataque (*etching*).¹⁶ Por ejemplo, los hilos moleculares hechos por litografía no son lisos y pueden contener muchas impurezas y defectos estructurales en la superficie. Tales imperfecciones tienen un efecto significativo en las características físicas y químicas del nanomaterial, ya que la superficie por unidad de volumen en los nanomateriales es muy grande. La imperfección superficial daría lugar a una conductividad térmica reducida debido a la dispersión superficial inelástica, que llevaría a la generación de calor en exceso.¹⁷

Por otro lado, están los métodos ascendentes *bottom-up* en los cuales la organización de la estructura se consigue con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, átomos o moléculas, gracias a su autoensamblaje. Esta estrategia puede dar lugar a arquitecturas más complejas en una superficie, lo cual puede resultar en una mejora de sus capacidades. El método ascendente promete la oportunidad de obtener nanomateriales con menos defectos y una composición química más homogénea. Esto es debido a que la aproximación ascendente produce nanoestructuras y nanomateriales en un estado cercano al equilibrio termodinámico.¹⁷

1.2 Métodos de caracterización de nanomateriales

En este apartado se explicarán algunas de las distintas técnicas comúnmente utilizadas para la caracterización de nanomateriales. Su desarrollo ha permitido el estudio de la morfología y las propiedades de los materiales a escala nanométrica, las cuales han sido determinantes en el desarrollo de diversas investigaciones. Dichas técnicas, se describen a continuación.

1.2.1 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica se basa en la utilización de un haz de electrones acelerados que inciden sobre la muestra formando una imagen aumentada de la misma. Se utilizan lentes electromagnéticas para dirigir y enfocar el haz de electrones, junto con un sistema de vacío en el interior del microscopio, para que las moléculas de aire no desvíen los electrones. La microscopía electrónica aporta información sobre la

¹⁵ B. Das, S. Subramaniam, M. R. Melloch, *Semicon. Sci. Technol.* **1993**, 8, 1347.

¹⁶ C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, L. Iebib, L. M. Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 164, 111.

¹⁷ G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College Press, London, UK, **2009**.

morfología y estructura de superficies, así de como de la composición elemental de un sólido.

Existen dos tipos básicos de microscopías electrónicas: La microscopía electrónica de transmisión (TEM, en inglés, *transmission electron microscopy*) y microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés, *scanning electron microscopy*).

1.2.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La tecnología actual de la microscopía electrónica de transmisión, especialmente la de alta resolución (HRTEM, en inglés *high-resolution transmission electron microscopy*), combina la obtención de imágenes de resolución atómica (figura 1.3) junto con el microanálisis químico elemental y la realización de experimentos de difracción de electrones. Estas características lo dotan de una gran versatilidad en el estudio de nanoestructuras, como por ejemplo, la morfología, tamaño, estructura cristalina, composición química y perfil de distribución de tamaño. Aunque la dispersión de electrones es muy sensible a la muestra, existe un límite de detección, de manera que, se han desarrollado en el mismo microscopio diversas técnicas para el análisis de la composición química, como por ejemplo, la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDXS, en inglés, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) y la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS, en inglés, *electron energy loss spectroscopy*). Los espectros obtenidos propocionan información química y electrónica de los materiales estudiados. Una ventaja adicional que presenta esta técnica, es que permite el estudio de materiales biológicos, como la observación de la ultraestructura en bacterias y células, además de la localización y el diagnóstico de los virus. Sin embargo, la alta energía del haz de electrones limita su uso, ya que no todas las muestras lo resisten. Además la preparación de la muestra es compleja, puesto que esta debe de ser lo suficientemente delgada para permitir el paso de los electrones, afectando lo mas mínimo a su estructura original. Otra desventaja es que las imágenes obtenidas son monocromáticas y planas, siendo necesario, en algunos casos, un tratamiento posterior mediante análisis de imágenes con un software especializado.

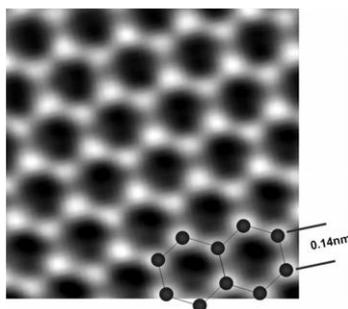


Figura 1.3: Imagen de HRTEM a alta resolución de una lámina de grafeno obtenida por el método de síntesis en fase gas.¹⁸ (Imagen extraída de referencia 18).

1.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el microscopio electrónico de barrido se pueden obtener imágenes en 3D con una resolución espacial de 1 a 3 nm. Al igual que el TEM, dispone de un analizador EDX para realizar análisis químicos elementales *in situ*. Esta técnica permite obtener la composición química de cada una de las fases presentes en la muestra. Sin embargo, los microscopios SEM tienen menor capacidad de aumento y menor resolución en comparación con el TEM, de modo que sólo permite ver el exterior de la muestra. Otra desventaja que presenta el SEM convencional es que las muestras aislantes deben ser metalizadas, quedando inutilizadas para posteriores trabajos, además de que se pueden perder detalles enmascarados por el recubrimiento. La ventaja que presenta frente al TEM, es que las imágenes en 3D permiten estimar parámetros celulares como el tamaño y forma.

En la actualidad, el desarrollo de la microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM, en inglés, *environmental scanning electron microscopy*) se ha llevado a cabo para resolver las limitaciones que presenta el SEM convencional, como es el estudio y caracterización de muestras que pueden llegar a contener agua, aceites o cualquier sustancia volátil que puede evaporarse en alto vacío. Otro ejemplo de microscopio de última generación es la microscopía SEM de emisión de campo (FESEM, en inglés, *field emission scanning electron microscopy*) que proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar las cargas sobre la muestra a observar, causando además menos daños en muestras sensibles. Gracias a un sistema de detectores especiales es posible obtener imágenes con una resolución de 1 nm trabajando a vacío y a 15 kV sin necesidad de metalizar las muestras, lo que permite visualizar muestras biológicas y materiales de diversos tipos (polímeros, cerámicas no conductoras, etc.) a escala nanométrica. El potencial científico que supone combinar la observación con gran resolución junto con un

¹⁸ A. Dato, Z. Lee, K. J. Jeon, R. Erni, V. Radmilovic, T. J. Richardson, M. Frenklanch, *Chem. Comm.* **2009**, 45, 6095.

análisis químico elemental de las fases o partículas presentes, convierten al SEM en una herramienta indispensable para la caracterización de nanomateriales.

Por último, mencionar que existe otro tipo de microscopio electrónico de barrido que basa su funcionamiento en muestras congeladas. El crio-SEM, se utiliza en materiales sensibles a la temperatura como por ejemplo el hielo¹⁹ y las grasas²⁰ (figura 1.4).

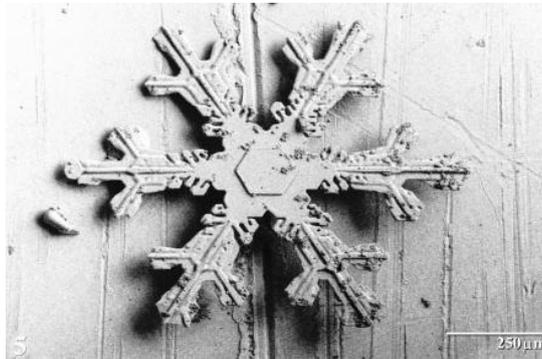


Figura 1.4: Imagen de un copo de nieve tomada por crio-SEM. (Imagen extraída de referencia 19a).

Existen dos modos de funcionamiento en el SEM: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son de baja energía y se producen al colisionar el haz incidente con los átomos de la muestra (los más cercanos a la superficie) obteniéndose una imagen 3D (figura 1.5a). Sin embargo, los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. En el caso de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra. En la figura 1.5b se observa que los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados formando una imagen con zonas más brillantes, mientras que, las regiones oscuras, muestran la presencia de elementos con un bajo número atómico.

¹⁹ (a) W. P. Wergin, A. Rango, E. F. Erbe, C. A. Murphy, *J. Microsc. Soc. Amer.* **1996**, 2, 99. (b) P. R. F. Barnes, R. Mulvaney, E. W. Wolff, K. A. Robinson, *J. Microscopy* **2002**, 205, 118.

²⁰ J. P. Hindmarsh, X. D. Chen, A. B. Russell, *J. Food Eng.* **2007**, 78, 136.

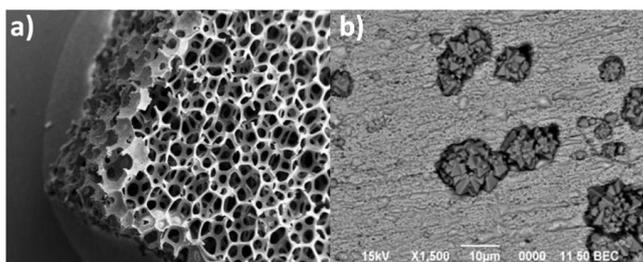


Figura 1.5: a) Imagen de carbón vítreo reticulado obtenida con el detector de electrones secundarios. b) Imagen de partículas de óxido sobre una placa de cobre obtenida con el detector de electrones retrodispersados.²¹ (Imagen extraída de referencia 21).

1.2.2 Microscopía de proximidad

Se basa en el barrido de la superficie de una muestra con una punta muy afilada, monitorizándose las interacciones que ocurren entre la punta y la superficie de la muestra. Durante el barrido se crea una imagen en función de la interacción punta-muestra. Las dos tipos principales de microscopías de proximidad son la microscopía de efecto túnel (STM, en inglés, *scanning tunneling microscope*) y la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, en inglés, *atomic force microscope*). Existen también otros tipos como la microscopía de fuerzas magnéticas (MFM, en inglés, *magnetic force microscope*) o la microscopía de fuerzas electrostáticas (EFM, en inglés, *electrostatic force microscope*).

Los microscopios de proximidad son una herramienta útil para obtener imágenes en un amplio rango de dimensiones atómicas. Se diferencian de otras técnicas como son SEM y TEM en que tienen la posibilidad de manipular moléculas y nanoestructuras en la superficie²² (figura 1.6a). Sin embargo, no es posible realizar un análisis químico de los nanomateriales a estudiar. Esta técnica microscópica es la que más ha contribuido en el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología ya que al igual que el TEM, permite obtener imágenes con resolución atómica.

1.2.2.1 Microscopía de efecto túnel (STM)

En el STM se aplica una diferencia de potencial entre una punta conductora y una muestra colocadas a distancias muy cortas (del rango de pocos nanómetros) mediante un conjunto de piezoeléctricos, de tal modo que cuando la punta se encuentra muy cerca de la superficie, se establece una corriente túnel donde los electrones de la muestra fluyen hacia la punta o viceversa (según el signo del voltaje aplicado). La construcción de la punta resulta de suma importancia, ya que debe ser lo suficientemente fina como para que la corriente túnel se establezca esencialmente a través de un único átomo, generando así una imagen topográfica con resolución

²¹ www.fejer.ucol.mx.

²² D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, 344, 524.

atómica (figura 1.6b). A pesar de que esta técnica es considerada un avance fundamental para la investigación científica, sus aplicaciones son limitadas. Esto es debido a que es necesario que tanto la punta como la superficie estudiada conduzcan la electricidad, por lo que únicamente se pueden caracterizar muestras conductoras o semiconductoras.

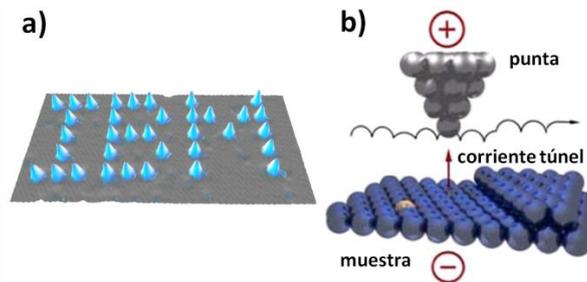


Figura 1.6: a) Imagen tomada por STM. Con una punta de wolframio se posicionan los átomos de xenón sobre una superficie de níquel formando las siglas IBM. b) Esquema de la interacción punta-superficie en un STM.²³ (Imagen modificada de referencia 23).

1.2.2.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

Un AFM consiste en el uso de una punta muy afilada, situada en el extremo de una micropalanca en voladizo, que utiliza como sensor de fuerzas. La punta se acerca a la superficie mientras se mide la deflexión de la micropalanca. Cuando la deflexión y por lo tanto la fuerza (menor de 1nN) que ejerce la punta sobre la muestra, alcanza un límite se detiene el acercamiento, y a continuación se comienza a mover la punta en el plano de la muestra, manteniendo la deflexión constante. Para ello se acerca o aleja convenientemente la punta de la muestra mediante un sistema de piezoeléctricos. Esta es la manera más simple de obtener una imagen de AFM.

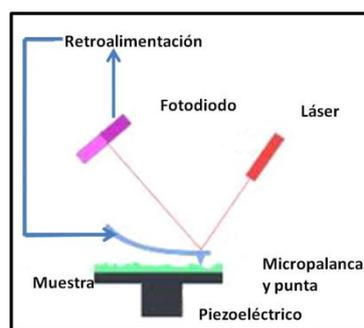


Figura 1.7: Esquema básico del funcionamiento de un AFM.²³ (Imagen modificada de referencia 23).

La figura 1.7 muestra un dibujo esquemático del funcionamiento de un AFM. El sistema está formado por una punta en el extremo de la micropalanca, la cual se

²³ www.wikipedia.org.

flexiona gracias a la fuerza de interacción punta-muestra. Midiendo esta flexión y gracias a un sistema de retroalimentación, el equipo emplea piezoeléctricos tubulares capaces de regular la posición relativa entre la punta y la muestra dentro de unos pocos Angstroms. De esta forma el sistema de retroalimentación emplea la señal de medida para mantener constante la deflexión de la micropalanca.

Las fuerzas que producen la deflexión de la micropalanca son variadas, dependiendo fundamentalmente de los materiales de los que están constituidos la punta y la muestra y de la distancia entre punta y superficie. En la figura 1.8 se esquematiza la fuerza interatómica neta en función de la distancia entre punta y muestra. En general podemos dividir las en fuerzas de corto y largo alcance.

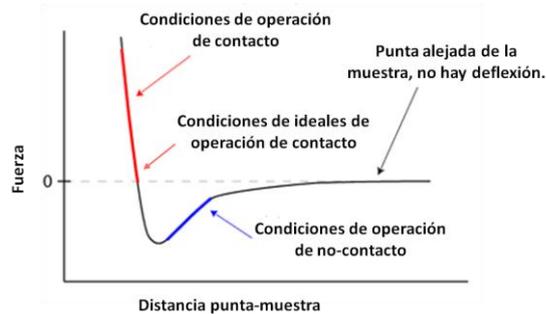


Figura 1.8: Curva de fuerza-distancia.²⁴ (Imagen modificada de referencia 24).

A distancias menores de 0,5 nm las fuerzas son de corto alcance y son de carácter repulsivo (modo contacto). A distancias de separación en el rango de 1-10 nm las fuerzas de largo alcance (modo dinámico) pueden ser de carácter atractivo, debido a interacciones de Van der Waals, adhesión, magnéticas y electroestáticas.

El primer modo de medida que se utilizó fue el modo contacto. En este modo el sistema de retroalimentación mantiene la deflexión de la micropalanca constante ajustando la posición de la muestra en el eje z. Este modo de medida resulta ser muy útil para caracterizar muestras duras pero debido a la presencia de fuerzas laterales puede dañar la superficie (debido a la torsión de la micropalanca). Por lo tanto, resulta ser un método muy poco útil para caracterizar muestras delicadas o blandas, como son proteínas, polímeros, ADN, etc.

El modo dinámico de adquisición de imágenes de AFM se desarrolló para el estudio de muestras frágiles que no podían ser caracterizadas en modo contacto.²⁵ El modo dinámico consiste en hacer oscilar la micropalanca cerca de su frecuencia de resonancia empleando para ello un pequeño piezoeléctrico. Durante el barrido de la superficie el sistema de retroalimentación controla que la amplitud de oscilación de la

²⁴ www.nanoscience.com.

²⁵ Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, V.B. Elings, *Surf. Sci. Lett.* **1993**, 290, L688.

micropalanca sea constante. La amplitud depende de la distancia punta-muestra por lo que si el sistema mantiene la amplitud constante, también se mantiene constante la distancia punta-muestra, moviendo para ello el piezoeléctrico sobre el que situamos la muestra hacia arriba o hacia abajo. La gran sensibilidad del equipo para detectar los cambios que se producen en la amplitud de oscilación de la micropalanca hace que la resolución en el eje vertical sea del orden de Angstroms (figura 1.9).

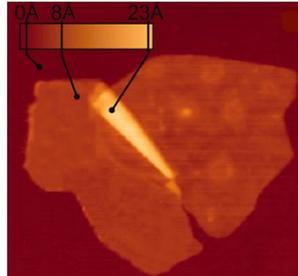


Figura 1.9: Imagen topográfica de AFM de un cristal 2D de NbSe₂.²⁶ (Imagen modificada de referencia 26).

Mediante modificaciones relativamente simples de la estructura básica de un AFM, o eligiendo adecuadamente la forma de barrer la superficie, es posible desarrollar una gran variedad de microscopios de proximidad para utilizarlos con distintos tipos de materiales y para caracterizar propiedades eléctricas, magnéticas o mecánicas, así como el análisis de la rugosidad de la superficie. Para ello se miden las distintas interacciones entre la punta y la muestra.²⁷ Por ejemplo, podemos utilizar una punta recubierta con material magnético convirtiendo el AFM en un MFM o bien, mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre la muestra y una punta conductora, se pueden detectar fuerzas electrostáticas cuando la punta pasa sobre zonas en las que existen cargas estáticas, utilizando el equipo como un EFM.

Por último, resulta interesante comentar que las técnicas que se han descrito en el apartado 1.2 se han convertido en técnicas fundamentales para el estudio de la materia a escala nanométrica y son utilizados con diversos propósitos, que van desde la mera observación de la morfología de superficies de muy distintos tipos de muestras, hasta la caracterización de propiedades de interés científico y tecnológico, complementándose así las unas a las otras.

²⁶ K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, 102, 10451.

²⁷ D. Sarid, *Scanning force microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces*, Oxford University Press, New York, **1991**.

1.3 Clasificación y características de los nanomateriales

Una de las clasificaciones propuestas para los materiales los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes.²⁸ Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. Según la definición de nanomaterial dada con anterioridad en el apartado 1.1, no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los nanomateriales 3D, salvo que su estructura interna sea nanoestructurada. De manera que los nanomateriales 3D no se incluirán en este apartado. La importancia de los nanomateriales viene determinada por la cantidad de posibles aplicaciones en campos tan diversos como la catálisis, el transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos, almacenamiento de gases, compuestos orgánicos, energía, etc.²⁹ (Véase apartado 1.4).

1.3.1 Nanomateriales de dimensión cero (0D)

Una estructura 0D es el bloque de construcción más simple que se puede utilizar para el diseño de los nanomateriales. En este caso, las tres dimensiones están en régimen nanométrico y tienen un diámetro inferior a 100 nm. A este grupo corresponden las nanopartículas, nanocristales y *nanoclusters*.¹

El término nanopartícula se utiliza generalmente para definir todas las nanoestructuras 0D (sin importar el tamaño y la morfología), o aquellas que son amorfas y poseen una forma irregular. De modo que, de acuerdo con la definición anterior, las nanopartículas pueden ser de origen natural, semiconductoras, metálicas, óxidos, fulerenos o puntos cuánticos. Sin embargo, una definición más exacta de nanopartícula es la de una nanoestructura amorfa o semicristalina, cuyo tamaño oscila entre los 10 nm y 1 μm . Durante la fabricación, las nanopartículas que forman los nanomateriales pueden ser de diferentes tamaños, que pueden variar en más de un 15% y aún así formar el nanomaterial sin afectar a su diseño.¹

Por otro lado, los *nanoclusters*, como las nanopartículas, poseen una estructura amorfa o bien semicristalina, pero son más pequeños que las nanopartículas: su diámetro oscila entre 1 y 10 nm. Además, los *nanoclusters* son sensibles a su tamaño y pueden ser más reactivos si se aumentan o se reducen proporcionalmente. Esta distinción es una simple extensión del término *cluster* que se utiliza en química organometálica para describir las jaulas moleculares de tamaños fijos.

²⁸ V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, *Materials Science and Engineering C* **2007**, 27, 990.

²⁹ S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2300.

Por último, los nanocristales son nanoestructuras monocristalinas, cuyo tamaño varía entre 1 y 30 nm. Los nanocristales semiconductores se conocen más comúnmente como puntos cuánticos.³⁰

1.3.2 Nanomateriales monodimensionales (1D)

Tienen una longitud variable conservando dos dimensiones (altura y anchura) en régimen de nanómetros; a estos corresponden los nanohilos y nanotubos.³¹

Los nanohilos son estructuras cristalinas alargadas que destacan por sus propiedades conductoras o semiconductoras.³² Se han obtenido nanohilos de diversos materiales metálicos,³³ semiconductores,³⁴ óxidos, etc.³⁵ En los últimos años, los nanohilos han mostrado especial interés científico debido a sus posibles aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica y sensores.³⁶

Un nanotubo es una estructura tubular con su interior hueco. Existen nanotubos sintetizados y caracterizados a partir de materiales laminares inorgánicos.³⁷ Sin embargo, los más estudiados son los nanotubos de carbono (CNTs, en inglés, *carbon nanotubes*).⁹ (Vease capítulo 3).

1.3.3 Nanomateriales bidimensionales (2D)

Son los nanomateriales formados por capas muy finas: nanocapas o películas delgadas con áreas de tamaño indefinido y un espesor entre 1 y 100 nm. Como ejemplo más destacable se encuentra el grafeno ya que, debido a sus múltiples y excepcionales propiedades, posee el potencial suficiente para revolucionar la tecnología. Sus posibles

³⁰ (a) H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, W. E. Buhro, *Nature Mater.* **2003**, 2, 517. (b) T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3843.

³¹ (a) C. N. R. Rao, F. R. S., A. Govindaraj, *Nanotubes and Nanowires*, RSC Publishing, Cambridge, UK, **2005**. (b) M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. S. Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, *Materials Science and Engineering C* **2003**, 23, 129.

³² M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, T. Koga, S. B. Cronin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus, *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, Academic Press, San Diego, CA, **2001**.

³³ R. Ferre, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux, S. Dubois, *Phys. Rev. B* 1997, 56, 14066.

³⁴ A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, 279, 208.

³⁵ X. Duan, J. Wang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1116. (b) X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 298. (c) D. Xu, D. Chen, Y. Xu, X. Shi, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 127. (d) D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 520.

³⁶ J. Sarkar, G. G. Khan, A. Basumallick, *Bull. Mater. Sci.* **2007**, 30, 271.

³⁷ (a) P. Yang, Y. Wu, R. Fan, *Int. J. Nanosci.* **2002**, 1. (b) C. N. R. Rao, M. Nath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2003, 1. (c) R. Tenne, A. K. Zettl, *Nanotubes from inorganic materials, in: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, **2001**.

aplicaciones se extienden a áreas muy diversas, que van desde la miniaturización de dispositivos electrónicos, a la elaboración de fármacos contra el cáncer en medicina.³⁸

1.4 Potenciales aplicaciones de los nanomateriales

En los últimos años, la nanotecnología ha tenido un gran impacto social con grandes repercusiones mediáticas. Esto es debido a que la nanociencia y la nanotecnología constituyen nuevas aproximaciones a la investigación, la innovación y al desarrollo, que tienen como principio, controlar y manipular la materia a nivel molecular y atómico, con el fin de generar nuevas aplicaciones y dispositivos que introduzcan verdaderos cambios en la vida de las personas (en la sociedad). El carácter multidisciplinar de la nanotecnología amplía el número de posibles aplicaciones.

La nanociencia y nanotecnología abre la posibilidad de estudio a nuevos fenómenos y a la generación de nuevas propiedades que pueden ser utilizadas a escala macroscópica. Como ya mencionamos en el apartado 1.1, se puede observar un efecto del tamaño que conlleva un cambio en las propiedades del material. Esto se pone de manifiesto en muchos casos, como por ejemplo, el confinamiento cuántico en los nanocristales semiconductores, más comúnmente conocidos como puntos cuánticos.³⁹ Su característica esencial es que los electrones están obligados a mantenerse confinados en las tres dimensiones. El confinamiento da lugar a espectros de energía discretos. Cuando un punto cuántico se excita emite luz en una longitud de onda muy específica y que depende del tamaño del punto cuántico. La energía e intensidad de la luz emitida será mayor cuanto menor sea la partícula. El resultado es que se puede diseñar de antemano un punto cuántico para la longitud de onda que se desee (figura 1.10). Uno de los ejemplos más estudiado es el CdSe,⁴⁰ el cual posee una enorme variedad de futuras aplicaciones en sensores,⁴¹ láseres⁴² y LEDs (en inglés, *light emitting diodes*).⁴³ Además, se utilizan como marcadores de fácil detección en aplicaciones tales como la formación de imágenes médicas, ya que pueden actuar como marcadores luminiscentes y detectar simultáneamente diferentes tipos de cáncer.⁴⁴ Otra importante aplicación apunta al diseño de células solares fotovoltaicas.⁴⁵ Se están ensayando disoluciones de puntos cuánticos, de diferentes

³⁸ K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature* **2012**, 490, 192.

³⁹ T. Kippeny, L. A. Swafford, S. J. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 1094.

⁴⁰ V. N. Soloviev, A. Eichhofer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2673.

⁴¹ M. A. Ratner, D. Ratner, M. Ratner. *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*, Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall **2003**.

⁴² C. Dang, J. Lee, J. C. Breen, J. S. Steckel, S. Coe-Sullivan, A. Nurmikko, *Nature Nanotechnol.* **2012**, 7, 335.

⁴³ (a) R. Victor, K. Irina, *Proceedings of SPIE* **2000**, 3948, 206. (b) P. Anikeeva, J. Halpert, O. M. Bawendi, V. Bulovic. *Nano Letters* **2009**, 9, 2532.

⁴⁴ A. S. Smith, S. Dave, S. Nie, L. True, X. Gao, *Expert Rev. Mol. Diagn.* **2006**, 6, 231.

⁴⁵ (a) R. P. Raffaele, S. L. Castro, A. F. Hepp, S. G. Bailey, *Prog. Photovol.* **2002**, 10, 433. (b) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, 295, 2425.

tamaños, de forma que pueden capturar todo el espectro electromagnético que nos envía el Sol.

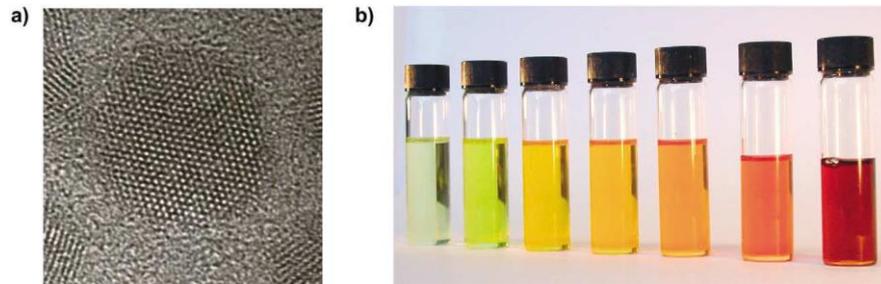


Figura 1.10: (a) Imagen de TEM de un nanocrystal de CdSe de 4 nm. (b) Disoluciones de quantum dots de CdSe de distintos tamaños. El tamaño de partícula va desde los 2 nm (izquierda) hasta los 6 nm (derecha).⁴⁶ (Imagen modificada de referencia 46).

Debido a estas fascinantes propiedades dependientes del tamaño, se prevé que la nanociencia y nanotecnología abran un abanico de innumerables posibilidades para el crecimiento en diversas áreas como la tecnología, la ciencia y la economía de cualquier país. Actualmente, en el mercado, hay pocos ejemplos de aplicaciones en nanotecnología.⁴⁷ Los nanomateriales utilizados para ayudar a mejorar la calidad del producto (material), son los siguientes:

- Nanopartículas de Au, Ag, Pd, TiO₂ y ZnO en cosméticos, cremas solares.
- Nanopartículas de Ag en el envase de alimentos, ropa, desodorantes, vendajes, pinturas y electrodomésticos que comercializa la empresa Samsung (*Silver Nano*).
- Nanotubos de carbono en textiles resistentes a las arrugas y las manchas.
- Nanopartículas de CeO₂ como catalizador en gases de combustión.

En estas aplicaciones se utilizan las propiedades intrínsecas del nanomaterial con el objetivo de crear nuevos materiales con excepcionales propiedades y fenómenos que emergen a dicha escala. Sin embargo, existen otras potenciales aplicaciones que se encuentran en fase de investigación en las que implica formar un nuevo dispositivo a partir del nanomaterial.

Las expectativas creadas en torno a la nanotecnología proyectan un desarrollo dividido en 3 fases (figura 1.11).

⁴⁶ www.nanocotechnologies.com.

⁴⁷ Z. Guo, L. Tan, *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*, Artech House, Boston, 2009.

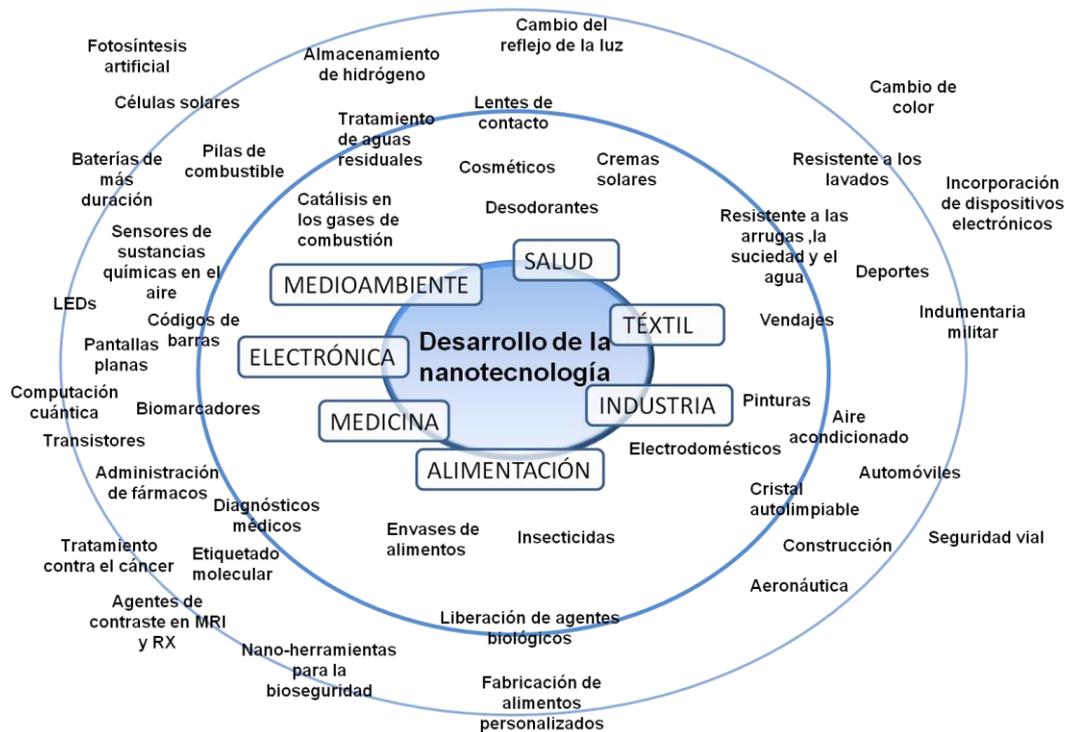


Figura 1.11: Potenciales aplicaciones en nanotecnología.

Al principio de la introducción definíamos el término nanotecnología refiriéndonos a la capacidad de manipular y/o observar átomos o moléculas de forma individual. Dicho esto, antes de explicar las múltiples aplicaciones de los nanomateriales debemos distinguir entre dos tipos, el primero ellos, implica utilizar los nanomateriales en volumen. Por ejemplo, en aplicaciones tales como: cosméticos, tejidos, pinturas, deportes, construcción, automóviles, etc. donde utilizamos los nanomateriales para mejorar la calidad del producto.

Por otro lado, están las aplicaciones que implica aislar y manipular los átomos y moléculas individualmente. Como por ejemplo, las nanopartículas y nanoestructuras donde sus aplicaciones se extienden a diversas áreas tales como la salud y medicina, la energía y el entorno, el transporte y la electrónica. El desarrollo de estas aplicaciones es sin embargo, desigual, dado que en algunos casos la tecnología se encuentra en fase de investigación, en otras, en el desarrollo de prototipos y en algunos aspectos, simplemente son potenciales ideas. Como consecuencia de la actividad actual y de la que se vislumbra en el futuro próximo, algunas de estas aplicaciones más relevantes en nanotecnología se citan a continuación:

- Nanoláminas como barreras ópticas o detección de infrarrojos.
- Sensores químicos y biológicos.
- Sistemas de liberación de fármacos y nanopartículas para el tratamiento de tumores.
- Nueva generación de láseres.

- Nanoelectrónica basada en nanotubos de carbono, electrónica molecular, spintrónica, nanohilos y grafeno.
- Catálisis.

Algunos ejemplos de estas aplicaciones se describen a continuación:

1.4.1 Subministro local de fármacos

Junto al diseño de nuevos medicamentos, más eficaces y menos tóxicos, los nuevos sistemas de liberación de fármacos, y en especial los basados en el uso de la nanotecnología, presentan líneas de investigación muy prometedoras.

Un campo terapéutico de especial interés es la terapia del cáncer basada en el diseño de nanoestructuras o nanopartículas inteligentes que, tras superar barreras mucosas (pulmonar, nasal, etc) o barreras sangre-cerebro, se dirijan específicamente hacia las células malignas. Además, las nanopartículas han de ser capaces de liberar de modo controlado el fármaco que se les asocie y de proteger a determinadas biomacromoléculas, tales como proteínas, péptidos y biomoléculas de la degradación del entrono biológico.

Algunos nanosistemas destinados a la liberación de fármacos consiste en nanopartículas con núcleo de magnetita recubiertas de grafito o sílice. El núcleo permite la conducción a la diana mediante campos magnéticos y el recubrimiento aporta biocompatibilidad y el transporte del fármaco.⁴⁸ En otros sistemas formados por nanoestructuras, el núcleo es hidrofóbico y es donde se aloja el fármaco antitumoral, mientras que la cubierta hidrofílica y funcionalizada con anticuerpos monoclonales le proporciona la capacidad de reconocer biomoléculas complementarias que se expresan en las células malignas.⁴⁹ En general el sistema debe de cumplir los siguientes requisitos:

- Biocompatible y no citotóxico.
- Adecuada asociación de los fármacos a la nanoestructura (adsorción-desorción, nanoprecipitación, etc).
- Estabilidad de las nanopartículas en el biofluido.
- Método de vectorización del fármaco, específico para cada tipo de nanopartícula y diana.

1.4.2 Sensores

La nanoestructuración aumenta la sensibilidad y reproducibilidad de los sensores químicos. Los recientes avances en nanotecnología, están permitiendo no sólo la

⁴⁸ Sang Hyuk Im, et al., *Chemical Physics Letters* **2005**, 401, 19–23.

⁴⁹ Michael Golderberg, Robert Langer, Xinqiao Jia, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* **2007**, 18, 3, 241–268.

miniaturización de los sensores, sino el desarrollo de nuevos dispositivos que podrán ser fácilmente integrados en plataformas portátiles (lab-on-a-chip).

Como ejemplo, cabe destacar los sensores de ADN, inmunosensores y biosensores enzimáticos. Las plataformas nanobioanalíticas existentes se basan en el reconocimiento molecular que permiten la detección de un amplio espectro de antígenos mediante el uso de reacciones de hibridación muy específicas entre cadenas complementarias de oligonucleótidos. Nanopartículas como los puntos cuánticos (QD) o partículas de poliestireno enlazadas a QD se pueden utilizar como marcadores de células dañinas. Su emisión de fluorescencia es tan brillante que es incluso posible detectar una célula que contenga tan solo una de estas nanopartículas. Para conseguir esta localización, hay que recubrir la especie del QD con moléculas biológicas (bioreceptores) con afinidad hacia un compuesto específico. De modo que cuando ambos se unen, se puede detectar la interacción mediante la iluminación de las nanopartículas cristalinas con luz ultravioleta y observando su emisión característica. Como ejemplo, los nanocristales de CdSe/ZnS conjugados con el receptor va directamente a las posiciones de enlace donde se encuentran las moléculas de ligando, en la figura 1.12 se representa esquemáticamente como se acopla al receptor mediante el reconocimiento molecular.⁵⁰

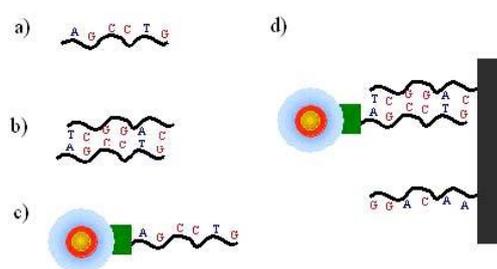


Figura 1.12: ADN como plantilla molecular para organizar objetos en la nanoescala. a) Oligonucleotido. b) Oligonucleotido unido a otro complementario. c) Conjugación entre el nanocristal de CdSe/ZnS silanizado y el oligonucleótido. d) Oligonucleotido-nanocristal enlazado con otro oligonucleótido con una secuencia complementaria que esta inmovilizada en la superficie, pero que no se une a otros oligonucleótidos con diferentes secuencias. (Imagen extraída de referencia 50).

Debido a la cantidad de colores que pueden emitir, los puntos cuánticos se pueden combinar para detectar diversas sustancias, células tumorales, antígenos, etc., de forma simultánea.

Otro ejemplo es el estudio de nanohilos formados por óxidos de metal que debido a sus elevadas propiedades sensitivas, los convierte en mejores candidatos para este

⁵⁰ W. J. Parak, et al., *Nanotechnology* **2003**, 14, R15.

tipo de aplicaciones en comparación con las películas delgadas de óxidos de metal.⁵¹ La superficie de los nanohilos hace que queden huecos entre ellos haciéndola más reactiva, sin importar lo pequeño que sea el diámetro del nanohilo. Por lo tanto, estas estructuras en la actualidad están consideradas como buenos candidatos para la aplicación en la nueva generación de narices electrónicas (NE).⁵² La NE es un instrumento de olfato artificial que permite reconocer aromas utilizando sensores de gas, detectar ciertas patologías como cáncer de pulmón, infecciones de orina o seguir el proceso de maduración de la fruta son algunas de sus aplicaciones.

1.4.3 Heteroestructuras magnetoresistivas: electrónica de espín

En 1997, IBM introdujo en la tecnología de discos duros las cabezas lectoras basadas en dispositivos con efecto de magnetoresistencia gigante (GMR, en inglés *giant magneto resistance*) mejorando así la densidad de información. La GMR es un efecto mecánico cuántico que se observa en estructuras de película delgada compuesta por capas alternadas ferromagnéticas y no magnéticas. En presencia de un campo magnético, se manifiesta con una bajada significativa de la resistencia eléctrica, ya que las magnetizaciones respectivas de las dos capas se alinean bajo la aplicación de un campo magnético externo. En esencia, este efecto permite que puedas leer la información magnética almacenada en el disco o soporte magnético con mayor precisión y sensibilidad, con lo cual se pueden fabricar unidades magnéticas más pequeñas, y por tanto posibilita aumentar la densidad de grabación. Prueba de ello, en el año 2007 los científicos Peter Grünberg y Albert Fert recibieron el Premio Nobel por el descubrimiento del efecto de la magnetoresistencia gigante. Este nuevo campo de investigación se ha desarrollado gracias al control que, a nivel nanométrico y mediante técnicas de crecimiento de películas delgadas, se realiza del crecimiento de heteroestructuras magnéticas, y del tallado lateral de estas heteroestructuras en circuitos micro y submicrométricos con la ayuda de técnicas litográficas *top-down*. Otras aplicaciones de estas heteroestructuras magnetoresistivas son los sensores de posición y potenciómetros de no contacto en la industria del automóvil

Recientemente, las propiedades magnetoresistivas de estas heteroestructuras han sido superadas por las heteroestructuras de tipo magnetoresistencia por túnel (TMR, en inglés *tunneling magneto resistance*) que consisten en electrodos magnéticos separados por finas capas aislantes. En concreto, uniones túnel tipo

⁵¹ (a) Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. *Science* **2001**, 291, 1947.(b) Huang, M. H. et al., *Adv. Mater.* **2001**, 13, 113.(c) Liang, C. H. et al., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 3202.

⁵² Kolmakov, A.; Moskovits, M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, 34, 151.

FeCoB/MgO/FeCoB muestran hoy en día valores magnetoresistivos un orden de magnitud superior a los de las heteroestructuras convencionales tipo GMR.⁵³

1.4.4 Catálisis y separación

La perocupación por el medio ambiente conlleva la eliminación de residuos que puedan afectar a la vida humana en tiempos muy prolongados, como por ejemplo los residuos radiactivos. En este campo se han desarrollado nanopartículas de Au que poseen excelentes propiedades catalíticas.⁵⁴ Por ejemplo, las nanopartículas de Au con una superficie limpia se ha demostrado que son extremadamente activas en la oxidación de CO si depositamos en parte óxidos reactivos tales como Fe₂O₃, NiO y MnO₂. En la figura 1.13 se muestra una imagen de STM de nanopartículas de Au sobre un sustrato de TiO₂ que se prepara antes de la reacción CO:O₂.⁵⁵ Las nanopartículas de Au también exhiben una elevada actividad en la oxidación parcial de hidrocarburos, hidrogenación de hidrocarburos insaturados y reducción de óxidos de nitrógeno.⁵⁴

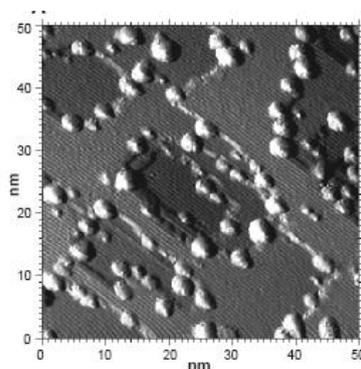


Figura 1.13: Imagen de STM de nanopartículas de Au sobre un sustrato de TiO₂ (110)-(1x1) antes de la reacción con CO:O₂. (Imagen modificada de referencia 55).

1.4.5 Nanoelectrónica

Algunas propuestas en el campo de la electrónica se basan en dispositivos lógicos con nanotubos o matrices de nanoelectrodos encapsuladas en dieléctricos, como los reflejados en la figura 1.14a. Los nanodispositivos ideados inciden en futuros diodos, emisores de campo para instrumentación, sensores multifuncionales, entre otros sistemas. Sin embargo, los desafíos pasan todavía por controlar el diámetro y la quiralidad de los nanotubos, los contactos, idear arquitecturas diferentes a las establecidas en CMOS (en inglés Complementary Metal Oxide Semiconductor) y desarrollar procesos de manufactura que sean competitivos.

⁵³ (a) R. Stearrett, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 243502. (b) D.Herranz, et al., *Applied Physics Letters* **2011**, 99, 062511.

⁵⁴ M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 153.

⁵⁵ M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, 281, 1647.

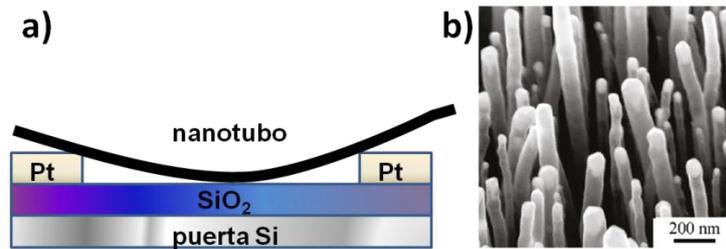


Figura 1.14: (a) dispositivo lógico basado en nanotubos. (b) Imagen de SEM de la fabricación de electrodos formados por CNTs alineados verticalmente sobre una lámina de MgO_2 . (Imagen modificada de referencia 61b).

Otra contribución a la nanoelectrónica tiene su base en los CNTs sobre monocristales de óxidos metálicos (figura 1.14b).⁵⁶ Estas estructuras resultan muy atractivas para la fabricación nuevos dispositivos electrónicos, debido a su baja densidad de defectos, a que tienen propiedades superficiales, estructurales y de transporte muy bien definidas, y a los posibles nuevos efectos cuánticos de confinamiento que pueden generarse.

Como ejemplo, a escala industrial se han desarrollado transistores de película delgada de nanotubos de para crear dispositivos flexibles y transparentes de alto rendimiento. Para ello, se emplean conjuntos alineados o redes de nanotubos para hacer transistores y circuitos integrados flexibles. Estos conjuntos constan de miles de nanotubos que funcionan como semiconductor en forma de película delgada en el que las cargas se mueven a través de cada uno de los nanotubos. Un dispositivo típico tiene mil nanotubos y produce corrientes de salida mil veces mayores a los que tienen un solo nanotubo. Los conjuntos de nanotubos se pueden transferir por ejemplo a plásticos para las pantallas flexibles, o se pueden agregar a un chip de silicio para conseguir mayores velocidades y mayor potencia (figura 1.15).

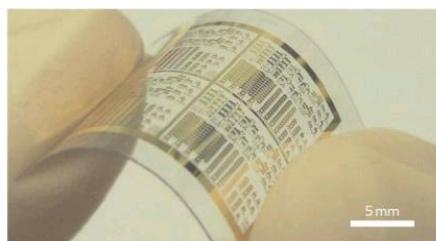


Figura 1.15: Imagen fotográfica de un transistor de película delgada formado por CNTs.⁵⁷

Otra aplicación que merece especial mención es el uso del grafeno como un material muy prometedor para construir transistores. Debido a sus singulares propiedades

⁵⁶ (a) H. Yu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2378. (b) Liu J., Essner J., Li J., *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5022.

⁵⁷ www.ru-nuel.com.

(conductividad térmica y eléctrica, resistencia y maleabilidad entre otras), es posible construir procesadores mucho más rápidos que los actuales. Esta rapidez se ha puesto ya en práctica en la fabricación de transistores de efecto campo construidos con grafeno por la empresa IBM. Los científicos Yu-Ming Li y Phaedon Avouris han conseguido diseñar un prototipo capaz de superar la velocidad de su predecesor en un 50% y tiene una muy buena capacidad de eliminar el calor de su interior.⁵⁸ El nuevo transistor de grafeno es capaz de operar a altas frecuencias, cercanas a los 10GHz y a temperaturas de 127°C. Estos resultados ofrecen grandes posibilidades para lograr una aplicación práctica en la tecnología del grafeno. El grafeno combinado con otros elementos, proporciona un mayor rendimiento y da funcionalidades más complejas a un circuito.

1.4.6 Otras aplicaciones

Las posibles aplicaciones de la nanotecnología inciden sobre campos muy variados, como alternativas futuras a actuales barreras tecnológicas. Así, están en desarrollo células solares basadas en grafeno. Actualmente, el óxido de indio es el material escogido por su transparencia para ser aplicado en electrodos. Sin embargo el indio es muy escaso en el planeta, por lo tanto las investigaciones apuntan a la búsqueda de nuevos materiales con excelentes propiedades conductivas para poder ser aplicado en optoelectrónica. Las láminas de grafeno son una buena opción para ser utilizadas como electrodos. Se obtienen a partir de la reducción de óxido de grafeno exfoliado. Las láminas obtenidas presentan una elevada conductividad (550 S/cm) y una transparencia de más del 70% en ambas regiones de infrarrojo y visible. Además muestra una superficie ultrasuave y química y térmicamente estable.⁵⁹

Estos electrodos transparentes de grafeno pueden ser utilizados en nuevas aplicaciones para diodos emisores de luz orgánicos (OLED, en inglés Organic Light-emitting Diode), en pantallas planas y otros dispositivos optoelectrónicos. Por otra parte se están desarrollando células solares basadas en nanotubos de TiO₂ que mejoran la eficiencia de las células solares convencionales además de reducir el coste.⁶⁰ También se ha iniciado la investigación para producir en el futuro pantallas planas de televisión basadas en nanotubos de carbono, que compitan con las tecnologías de LED.

Otro ejemplo es un prototipo de nanogenerador que produce corriente eléctrica continuamente mediante energías ambientales como ondas de ultrasonido, vibraciones mecánicas o el flujo sanguíneo.⁶¹ Consisten en nanotubos de ZnO

⁵⁸ Yu-Ming Li, et al. *Science* **2011**, 332, 1294.

⁵⁹ Xuan Wang, Linjie Zhi, Klaus Mllen. *Nano Lett.* **2008**, 8, 1, 323-327.

⁶⁰ M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.

⁶¹ Xudong Wang, et al. *Science* **2007**, 316, 102-105.

verticalmente alineados dentro de la placa del electrodo en forma de zigzag, el nanogenerador podría proporcionar una nueva forma de suministrar energía a nanodispositivos sin baterías u otras fuentes externas de potencia. El electrodo es puesto encima de los nanotubos, dejando el espacio suficiente para que un número significativo de los nanotubos estén libres para flexionarse entre los espacios creados por las extremidades (figura 1.16). Movidos por energía mecánica como ondas o vibración, los nanotubos periódicamente contactan las extremidades, transfiriendo sus cargas eléctricas. Al capturar las pequeñas cantidades de corriente producidas por miles de nanotubos mantenidos en movimiento, los generadores producen una corriente directa en el rango del nanoamperios.

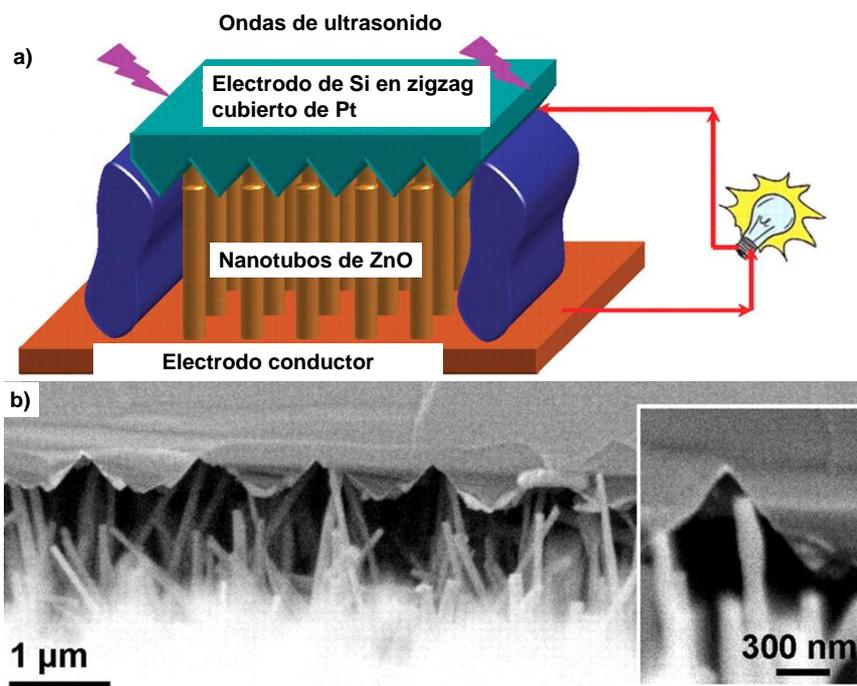


Figura 1.16: (a) Esquema representativo del diseño y estructura del nanogenerador. Nanotubos de ZnO alineados verticalmente, crecidos en un sustrato formado por un polímero y cubiertos por un electrodo en zigzag. El sustrato y el electrodo están conectados a una fuente externa. (b) Imagen de SEM de la sección transversal del nanogenerador formado por nanotubos alineados y un electrodo en zigzag. (Detalle) el nanotubo se ve forzado a doblarse por el electrodo. (Imagen modificada de referencia 61).

Dado que el óxido de cinc no es tóxico y es compatible con el cuerpo, los nuevos nanogeneradores podrían ser integrados en dispositivos biomédicos para medir el flujo sanguíneo y la presión dentro del cuerpo.

La lista de futuras aplicaciones en nanotecnología es extensa y, aunque en este apartado se han citado algunas de ellas, conviene tener en cuenta que se encuentra en una etapa inicial de desarrollo industrial y comercial. Sin embargo el estado incipiente en el que se encuentra esta tecnología no le resta capacidad para que la nanotecnología se constituya en un elemento transformador de la sociedad del futuro

que dará respuesta a gran número de los problemas y necesidades de la sociedad y supone un desafío para las actividades industriales y económicas, hasta el punto de ser considerada como la nueva revolución industrial.

Por todo ello, en esta tesis se centra en el desarrollo de de nuevos métodos para sintetizar, organizar, aislar y caracterizar nanomateriales OD, 1D y 2D. Este estudio está motivado por el creciente interés en que existe en la miniaturización de sistemas y en el desarrollo de nanoestructuras destinadas a diversas aplicaciones tecnológicas. Para poder obtener un nuevo material es muy importante conocer a priori la evolución de sus propiedades físicas y químicas con el tamaño del sistema, ya que éstas pueden diferir considerablemente respecto del mismo material en volumen.

Dicho esto, el objetivo principal durante la tesis ha sido el desarrollo de nuevos métodos para sintetizar, organizar, aislar y caracterizar nanomateriales OD, 1D y 2D. En concreto, la caracterización morfológica se realizó empleando diversas técnicas físicas. De entre todas las técnicas explicadas anteriormente, la microscopía de fuerzas atómicas y la microscopía electrónica de transmisión, han sido las técnicas más utilizadas a lo largo de esta tesis para realizar la caracterización morfológica y el análisis sobre la composición elemental de los nanomateriales.

En una primera parte, se realizó el estudio de la capacidad de la cavidad del virus del mosaico del chícharo (CMV, en inglés Cowpea Mosaic Virus) como nanoreactor para el crecimiento de nanopartículas de cobalto metálico en su interior. Para ello inicialmente se establecieron los límites de detección del MFM en la caracterización de nanopartículas magnéticas de cobalto comerciales. A continuación, se intentará la detección de señal magnética en los virus CMV rellenos de cobalto y un estudio comparativo con virus vacíos en distintas superficies mediante la técnica de microscopía AFM.

En una segunda parte, se presenta la síntesis de distintos tipos de nanotubos de carbono (SWCNT's y MWCNT's). Estos, se obtuvieron mediante la técnica T-CVD utilizando distintas superficies de Si_3N_4 , y fueron caracterizados mediante una gran variedad de técnicas de microscopía, espectroscopia y difracción, con la posibilidad de conocer cabalmente su estructura, morfología y diámetro en la escala nanométrica además de determinar su grado de cristalinidad (de su pureza).

Finalmente se sintetizaron y se aislaron polímeros orgánicos bidimensionales COFs. Las nanoestructuras se obtuvieron a partir de la exfoliación en el disolvente adecuado y posterior deposición por *drop casting* sobre distintas superficies. A continuación se estudió su morfología mediante el uso de técnicas de microscopía como son el AFM y TEM, además de su caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas como son el XPS e IR, desarrollando así una nueva metodología reproducible y

aplicable a otros polímeros bidimensionales. En segundo lugar, a partir de la serie de polímeros sintetizados mediante la reacción de Sonogashira-Hagihara, se obtuvieron nanoestructuras con distintas alturas dependiendo del tamaño del poro, llegando así al máximo nivel de delaminación mediante el método *top-down*. De modo que, gracias al conocimiento adquirido los resultados pueden extrapolarse en forma sencilla a otros polímeros orgánicos 2D para dar lugar a infinidad de nuevos nanomateriales funcionales, que pueden diseñarse de manera específica de acuerdo a la aplicación proyectada.

Un estudio adicional fue la síntesis en volumen de un nuevo COF bidimensional basado en la formación de un poliéster, este se caracterizó mediante las técnicas SEM e IR. Además, Antonela C. Marele del Departamento de Física de la Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Madrid, mediante la aproximación *bottom-up*, realizó la síntesis del material por STM, obteniendo una monocapa ordenada sobre una superficie de oro.

Capítulo 2

NANOMATERIALES 0D

2 NANOMATERIALES OD

2.1 Introducción

2.1.1 Virus: Estructura y propiedades

La utilización de materiales biológicos como precursores para generar nanoestructuras en el desarrollo de nuevos materiales ha suscitado un gran interés en los últimos años.¹ Por ejemplo, mediante el uso adecuado de un número finito de bloques de construcción, los ácidos nucleicos pueden empaquetarse de tal manera que conducen al diseño de redes bi- y tridimensionales,² estructuras geométricas,³ y otros nanopatrones⁴ predecibles. En este contexto, la naturaleza, emplea subunidades proteicas que se ensamblan, como la ferritina,⁵ la proteína de choque térmico (HSP, en inglés, *heat shock protein*),⁶ las enzimas complejas⁷ y los virus,⁸ para formar maquinarias biosintéticas robustas. Una razón por la cual estas cáscaras proteicas o bionanopartículas (BNPs) suscitan tanto interés es por que presentan un alto grado de organización en la nanoescala, con importantes propiedades físicas y químicas que pueden ser modificados, ya sea genética y/o químicamente, sin afectar a la estructura general.⁹ En concreto, los virus, por su naturaleza simétrica y homogénea, pueden ser utilizados como nanoreactores moleculares para la metalización o el crecimiento de minerales, lo que resulta en bloques de construcción metalizados o mineralizados.¹⁰

¹ (a) C. M. Niemeyer, M. Adler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3779. (b) N. C. Seeman, A. M. Belcher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 6451. (c) E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Eng. Mater.* **2002**, *4*, 461. (d) N. C. Seeman, *Chem. Biol.* **2003**, *10*, 1151. (e) H. Yan, S. H. Park, G. Finkelstein, J. H. Reif, T. H. LaBean, *Science* **2003**, *301*, 1882. (f) L. Jaeger, A. Chworos, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2006**, *16*, 531. (g) U. Feldkamp, C. M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1856.

² (a) E. Winfree, F. Liu, L. A. Wenzler, N. C. Seeman, *Nature* **1998**, *394*, 539. (b) H. Yan, T. H. LaBean, L. Feng, J. H. Reif, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 8103. (c) B. Ding, N. C. Seeman, *Science* **2006**, *314*, 1585.

³ (a) W. M. Shih, J. D. Quispe, G. F. Joyce, *Nature* **2004**, *427*, 618. (b) R. P. Goodman, I. A. T. Schaap, C. F. Tardin, C. M. Erben, R. M. Berry, C. F. Schmidt, A. J. Tubrefield, *Science* **2005**, *310*, 1661.

⁴ (a) A. Chworos, I. Severcan, A. Y. Koyfman, P. Weinkam, E. Oroudjev, H. G. Hansma, L. Jaeger, *Science* **2004**, *306*, 2068. (b) P. W. K. Rothmund, *Nature* **2006**, *440*, 297.

⁵ (a) F. C. Meldrum, B. R. Heywood, S. Mann, *Science* **1992**, *257*, 522. (b) R. M. Kramer, C. Li, D. C. Carter, M. O. Stone, R. R. Naik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13282.

⁶ M. L. Flenniken, D. A. Willits, S. Brumfield, M. J. Young, T. Douglas, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1573.

⁷ F. P. Seebeck, K. J. Woycechowsky, W. Zhuang, J. P. Rabe, D. A. Hilvert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4516.

⁸ T. Douglas, M. Young, *Science* **2006**, *312*, 873.

⁹ W. Chiu, R. M. Burnett, R. L. Garcea, *Structural Biology of Viruses*, Oxford University Press, Oxford **1997**.

¹⁰ M. Fischlechner, E. Donath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3184.

También pueden ser utilizados como nanocajas para la liberación de medicamentos en áreas específicas del cuerpo,¹¹ vacunas¹² y nanomateriales.¹³

Los virus más sencillos están generalmente constituidos por una molécula de ácido nucleico (ADN o ARN) envuelta por una envoltura proteica conocida como cápside, y en algunos casos por una membrana lipídica (Figura 2.1).

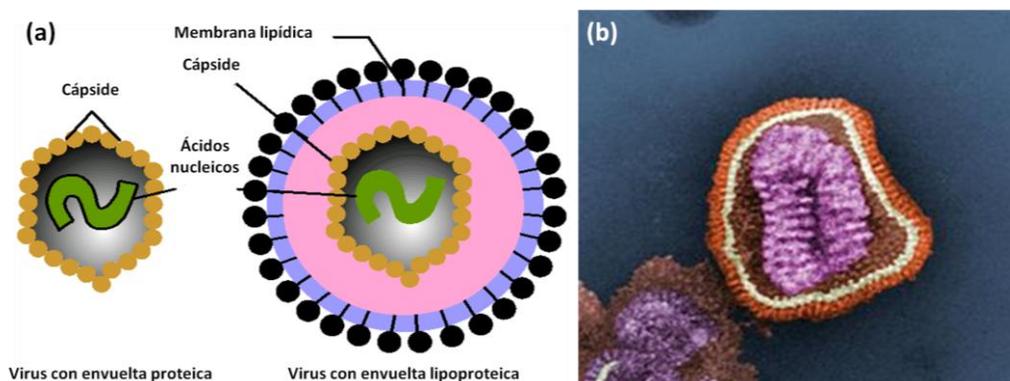


Figura 2.1: (a) Se muestran las posibles envolturas que pueden presentar los virus. (b) Imagen de TEM del virus de la gripe.¹⁴ (Imagen modificada de referencia 14).

En comparación con las partículas sintéticas convencionales, los virus poseen un interés adicional en el desarrollo de nuevos materiales debido a varias razones: su tamaño controlado y pequeño (de los 20 a los 800 nm), su tendencia al autoensamblado en nanopartículas monodispersas de tamaño y forma discretos, su estabilidad y robustez; su biocompatibilidad, biodisponibilidad y biodegradabilidad, su potencial para introducir un nuevo código genético en células huésped para la vehiculización dirigida de fármacos o de nanopartículas selectivas de células tumorales; así como su capacidad de autoorganización, la cual puede dar lugar al diseño de macroestructuras ordenadas sobre una superficie.¹⁵

¹¹ (a) S. K. Campos, M. A. Barry, *Curr. Gene Ther.* **2007**, 7, 189. (b) M. Manchester, P. Singh, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2006**, 58, 1505. (c) L. A. Lee, Q. Wang, *Nanomedicine* **2006**, 2, 137.

¹² (a) M. C. Canizares, L. Nicholson, G. P. Lomonosoff, *Immunol. Cell Biol.* **2005**, 83, 263. (b) S. J. Streatfield, *Immunol. Cell Biol.* **2005**, 83, 257. (c) T. Ramqvist, K. Andreasson, T. Dalanis, *Expert Opin. Biol. Ther.* **2007**, 7, 997.

¹³ (a) C. E. Flynn, C. Mao, A. Hayhurst, J. L. Williams, G. Georgiou, B. Iverson, A. M. Belcher, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2414. (b) C. Mao, C. E. Flynn, A. Hayhurst, R. Sweeney, J. Qi, G. Georgiou, B. Iverson, A. M. Belcher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 6946. (c) Z. Niu, M. Bruckman, V. S. Kotakadi, J. He, T. Emrick, T. P. Russell, L. Yang, Q. Wang, *Chem. Commun.* **2006**, 3019. (d) Z. Niu, M. A. Bruckman, S. Li, L. A. Lee, B. Lee, S. V. Pingali, P. Thiyagarajan, Q. Wang, *Langmuir* **2007**, 23, 6719. (e) Z. Niu, J. Liu, L. A. Lee, M. Bruckman, D. Zhao, G. Koley, Q. Wang, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3729. (f) Z. Niu, M. Bruckman, B. Harp, C. M. Mello, Q. Wang, *Nano Res.* **2008**, 1, 235. (g) J. Rong, L. A. Lee, K. Li, B. Harp, C. M. Mello, Z. Niu, Q. Wang, *Chem. Commun.* **2008**, 5185.

¹⁴ www.wikipedia.org.

¹⁵ M. Manchester, N. F. Steinmetz, *Viruses and Nanotechnology*, Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg **2009**.

2.1.2 Cápsides virales de plantas como nanoreactores moleculares

Los virus empaquetan su material genético en el interior de la cápside, por lo que se pueden considerar un contenedor molecular. De este modo, las cápsides pueden ser empleadas como nanoreactores para llevar a cabo reacciones químicas confinadas en un espacio determinado para la síntesis de nanomateriales.¹⁶ La figura 2.2 muestra las dos posibilidades que ofrece la manipulación de un virus, ya sea usando el interior como reactor o el exterior por su forma.⁸

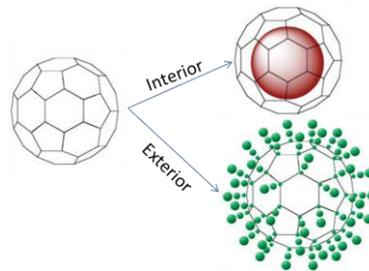


Figura 2.2: Simetría de un virus y las dos partes principales que lo componen, las cuales pueden ser usadas en la síntesis de materiales. (Imagen extraída de referencia 8).

Por lo general, las cápsides se ensamblan a partir de subunidades repetidas para formar estructuras altamente simétricas. Desde el punto de vista sintético, las cápsides pueden ser consideradas como subunidades moleculares versátiles con arquitecturas perfectamente homogéneas. Los virus de las plantas se pueden ensamblar, ya sea de forma natural o mediante manipulación genética, como contenedores no infecciosos carentes de material genético. Conocidos como VLPs (en inglés, *virus like particles*) donde se puede reemplazar la carga viral natural con un amplio rango de cargas sintéticas.¹⁷

Existen ejemplos de cápsides virales de plantas que presentan pleomorfismo, que consiste en la capacidad de mostrar diferentes arquitecturas, ya sea de manera natural o mediante la manipulación genética y química.¹⁸ Esta flexibilidad estructural es un claro ejemplo de cómo sutiles cambios entre las interacciones no covalentes de las subunidades pueden dirigir el ensamblaje y las arquitecturas de la cápside. Así, la

¹⁶ D. M. Vriezema, M. Comellas-Aragones, J. A. Elemans, J. J. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1445.

¹⁷ L. K. Pattenden, A. P. J. Middelberg, M. Niebert, D. I. Lipin, *TRENDS in Biotechnol.* **2005**, 23, 10, 523.

¹⁸ (a) J. B. Bancroft, G. W. Wagner, C. E. Bracker, *Virology* **1968**, 36, 146. (b) A. Zlotnick, R. Aldrich, J. Johnson, P. Ceres, M. Young, *Virology* **2000**, 277, 450. (c) S. Mukherjee, C. M. Pfeifer, J. M. Johnson, J. Liu, A. Zlotnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2538. (d) J. Tang, J. M. Johnson, K. A. Dryden, M. J. Young, A. Zlotnick, J. E. Johnson, *J. Struct. Biol.* **2006**, 154, 59.

mayoría de las cápsides virales de plantas son estructuras dinámicas en lugar de rígidas.¹⁹

Durante los últimos años, el uso de los virus de plantas como nanoreactores moleculares ha suscitado un gran interés en el área de la nanotecnología.^{10,20} Sus aplicaciones van desde las vacunas a la electrónica. La figura 2.3 muestra los virus de plantas más comúnmente utilizados como nanoreactores moleculares.²¹

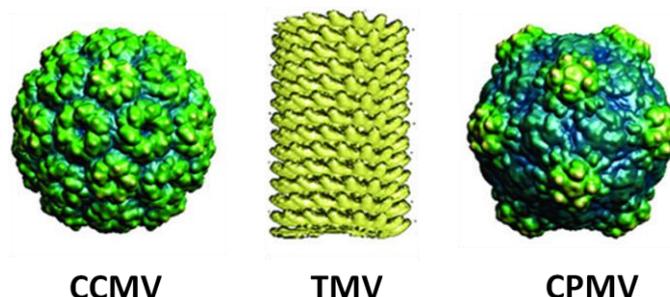


Figura 2.3: Modelos atómicos de las cápsides del virus moteado clorótico del caupí (CCMV, en inglés, *cowpea chlorotic mottle virus*, izquierda), virus del mosaico del tabaco (TMV, en inglés, *tobacco mosaic virus*, centro) y virus del mosaico del chícharo (CPMV, en inglés, *cowpea mosaic virus*, derecha), representan las cápsides virales de plantas más utilizadas como nanoreactores moleculares para la obtención de nanomateriales. (Imagen modificada de referencia 21).

2.1.2.1 Reacciones en el interior de la cápside viral

La cavidad interior de la cápside de los virus de plantas proporciona un entorno para dirigir la fijación moléculas o nucleación de los nanomateriales. Los virus encapsulan los ácidos nucleicos en el interior de la cápside, de modo que se ha utilizado el mismo concepto para encapsular las cargas sintéticas.²² Existen dos opciones posibles para la encapsulación de moléculas en el interior de la cápside, que se produzca antes o durante el proceso de ensamblaje de la cápside. Los virus CCMV (figura 2.3 izquierda)²³

¹⁹ (a) B. Bothner, X. F. Dong, L. Bibbs, J. E. Johnson, G. Siuzdak, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 673. (b) B. Bothner, A. Schneemann, D. Marshall, V. Reddy, J. E. Johnson, G. Siuzdak, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, 6, 114. (c) B. Bothner, D. Taylor, B. Jun, K. K. Lee, G. Siuzdak, C. P. Schultz, J. E. Johnson, *Virology* **2005**, 334, 17. (d) L. O. Liepold, J. Revis, M. Allen, L. Oltrogge, M. Young, T. Douglas, *Phys. Biol.* **2005**, 2, S166. (e) J. A. Speir, B. Bothner, C. X. Qu, D. A. Willits, M. J. Young, J. E. Johnson, *J. Virol.* **2006**, 80, 3582.

²⁰ (a) C. E. Flynn, C. B. Mao, A. Hayhurst, J. L. Williams, G. Georgiou, B. Iverson, A. M. Belcher, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2414. (b) P. Singh, M. J. Gonzalez, M. Manchester, *Drug Dev. Res.* **2006**, 67, 23. (c) C. R. Kaiser, M. L. Flenniken, E. Gillitzer, A. L. Harmsen, A. G. Harmsen, M. A. Jutila, T. Douglas, M. J. Young, *Int. J. Nanomed.* **2007**, 2, 715. (d) N. F. Steinmetz, D. J. Evans, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 2891.

²¹ M. Young, D. Willits, M. Uchida, T. Douglas, *Annu. Rev. Phytopathol.* **2008**, 46, 361.

²² T. Douglas, M. Young, *Nature* **1998**, 393, 152.

²³ (a) J. A. Speir, S. Munshi, G. Wang, T. S. Baker, J. E. Johnson, *Structure* **1995**, 3, 63. (b) J. E. Johnson, J. A. Speir, *J. Mol. Biol.* **1997**, 269, 665.

y TMV (figura 2.3 centro),²⁴ son ejemplos que tipifican la amplia variedad de materiales que se han conseguido obtener en el interior de la cápside.

El interior de la cápside del TMV ha sido utilizado en la síntesis de hilos moleculares debido a su estructura helicoidal asimétrica y a su estabilidad. Como ejemplo, se ha empleado la deposición de paladio en el canal central del TMV, que actúa como catalizador en la síntesis de hilos moleculares de níquel y cobalto con 1 μm de longitud.²⁵ El profesor Dujardin y colaboradores investigaron el uso del TMV como nanoreactor molecular mediante la formación de pequeñas nanopartículas de Ag y Ni aisladas en el interior del canal.²⁶

Por otro lado, algunos virus de plantas que poseen una simetría icosaédrica son capaces de encapsular nanopartículas de acuerdo con el tamaño y forma de la cápside viral. El interior del CCMV tiene una alta densidad de cargas positivas que interactúan con la carga negativa del ARN del virus. Esta carga positiva del interior de la cápside se ha utilizado para dirigir la nucleación de las reacciones de mineralización de óxidos de metales de transición (tales como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y Co_2O_3).²⁷ Otro ejemplo es la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio²⁸ y polioxometalatos de azul de Prusia,²⁹ wolframio y vanadio.³⁰ Esto se logra controlando la apertura de los poros en la cápside viral, lo cual se consigue regulando el pH de la disolución en el interior del reactor. En la figura 2.4 se muestra el procedimiento, de manera esquemática, y la reacción característica para la formación de wolframatos. Los virus vacíos se incuban en una solución que contiene el ion de wolframato (WO_4^{2-}) a un pH de 6.5 y posteriormente se lavan hasta llegar a un pH de 5. Con este sencillo cambio de las condiciones en la disolución, los poros de las proteínas contenidas en la cápside se cierran. Una vez que el wolframato se encuentra en el interior de la cápside, el ambiente propicia la formación nanocristales con un diámetro de 6.7 nm.

²⁴ A. Klug, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **1999**, 354, 531.

²⁵ R. Tsukamoto, M. Muraoka, M. Seki, H. Tabata, I. Yamashita, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2389.

²⁶ E. Dujardin, C. Peet, G. Stubbs, J. N. Culver, S. Mann, *Nano Lett.* **2003**, 3, 413.

²⁷ T. Douglas, E. Strable, D. Willits, A. Aitouchen, M. Libera, M. Young, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 415.

²⁸ M. T. Klem, M. Young, T. Douglas, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 3821.

²⁹ A. de la Escosura, M. Verwegen, F. D. Sikkema, M. Comellas-Aragones, A. Kirilyuk, T. Rasing, R. J. M. Nolte, J. Cornelissen, *Chem. Commun.* **2008**, 1542.

³⁰ T. Douglas, M. Young, *Nature* **1998**, 393, 152.

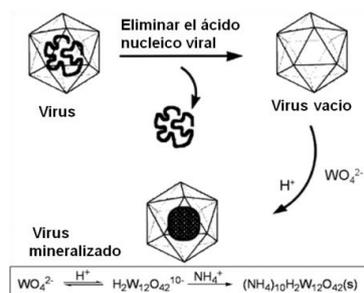


Figura 2.4: Procedimiento para obtener nanocristales de wolframato en el interior de un virus. (Imagen modificada de referencia 30).

2.1.2.2 El virus CPMV como nanoreactor molecular

Tanto el interior como el exterior de la superficie de la cápside del virus CPMV, permiten la síntesis de materiales. Se trata de un virus icosaédrico de ~28 nm de longitud que consta de 60 subunidades proteicas idénticas (figura 2.3 derecha).³¹ La cápside es estable en un rango de temperaturas de hasta 50 °C y pH entre 3 y 10, además de en diferentes disolventes (acuoso/mezclas orgánicas). La superficie del virus CPMV se ha usado como preforma o bioplantilla para la síntesis de materiales, debido a que, la superficie de la cápside puede ser decorada químicamente con los aminoácidos lisina,³² cisteína,³³ tirosina,³⁴ ácido aspártico,³⁵ o glutámico.³⁵ Esto se hace con el fin de generar diversos grupos funcionales en la superficie. Cuando se encuentra decorada con cisteínas pueden formar enlaces S-Au, que se unen a determinados sitios de la superficie para producir nanopartículas de Au.³³ Al variar la ubicación de las cisteínas en la superficie de la cápside del CPMV podemos controlar la distancia entre las partículas, convirtiendo a este virus en un buen candidato para el diseño de nanodispositivos (sensores o circuitos electrónicos).³⁶ Como ejemplo de los últimos avances realizados hacia la fabricación de nuevos dispositivos electrónicos, el profesor Portney y colaboradores fueron capaces de unir puntos cuánticos³⁷ y CNTs a la superficie aislante del CPMV.³⁸ Las medidas de las propiedades eléctricas de las partículas virales realizadas por AFM mostraron un comportamiento característico de

³¹ T. Lin, Z. Chen, R. Usha, C. V. Stauffacher, J.-B. Dai, T. Schmidt, J. E. Johnson, *Virology* **1999**, 265, 20.

³² A. Chatterji, W. F. Ochoa, M. Paine, B. R. Ratna, J. E. Johnson, T. Lin, *Chem. Biol.* **2004**, 11, 855.

³³ Q. Wang, T. W. Lin, L. Tang, J. E. Johnson, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 459.

³⁴ S. Meunier, E. Strable, M.G.Finn, *Chem. Biol.* **2004**, 11, 319.

³⁵ N. F. Steinmetz, G. P. Lomonossoff, D. J. Evans, *Langmuir* **2006**, 22, 3488.

³⁶ (a) A. S. Blum, C. M. Soto, C. D. Wilson, T. L. Brower, S. K. Pollack, *Small* **2005**, 1, 702. (b) A. S. Blum, C. M. Soto, C. D. Wilson, J. D. Cole, M. Kim, B. Gnade, A. Chatterji, W. F. Ochoa, T. Lin, J. E. Johnson, B. R. Ratna, *Nano Lett.* **2004**, 4, 867.

³⁷ N. G. Portney, R. J. Tseng, G. Destito, E. Strable, Y. Yang, M. Manchester, M. G. Finn, Mihrimah Ozkan, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 214104.

³⁸ N. G. Portney, K. Singh, S. Chaudhary, G. Destito, A. Schneemann, M. Manchester, M. Ozkan, *Langmuir* **2005**, 21, 2098.

partículas conductoras biestables. Otro ejemplo más reciente es la utilidad del CPMV para formar superficies y redes conductoras o luminiscentes,³⁹ además de formar superficies autoensamblables que sirven como patrones en nanolitografía (figura 2.5).⁴⁰

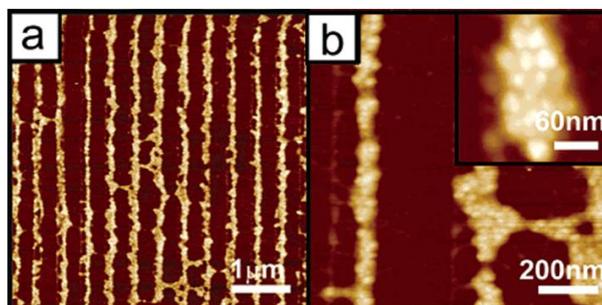


Figura 2.5: (a) Imagen de AFM de los virus ensamblados formando un patrón de líneas paralelas creadas por nanolitografía con grupos funcionales específicos que permiten que se produzca la reacción de quimioselectividad. (b) Imagen aumentada de (a). (Imagen modificada de referencia 40b).

Recientemente se ha descubierto que es posible la producción de grandes cantidades del virus CPMV sin material genético (eVLPs, en inglés, *empty virus like particles*), en el cual se puede reemplazar la carga viral natural por cargas sintéticas.⁴¹ Por ejemplo, se ha publicado la síntesis de polioxometalatos usando el interior de una cápside de un virus CPMV como reactor.⁴² De nuevo, esto se logra controlando la apertura de los poros en la cápside viral regulando el pH de la solución del reactor. Otro ejemplo, consiste en que los virus vacíos se incuban en una disolución que contiene el ion Co^{+2} y se tratan con un agente reductor. El virus se utiliza como un nanoreactor, de manera que la reacción no empieza hasta que el virus se encuentra completamente cargado con su correspondiente precursor. La figura 2.6 muestra la imagen de TEM de los virus completamente llenos de nanopartículas de cobalto metálico.

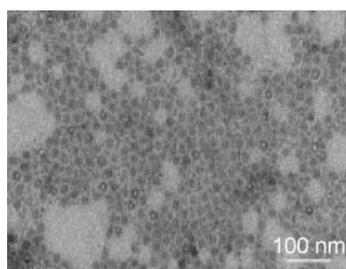


Figura 2.6: Imagen de TEM sin aplicar tinción negativa correspondiente a cobalto-VLPs. (imagen modificada de referencia 42).

³⁹ (a) M. Fischlechner, E. Donath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3184. (b) E. Strable, M. G. Finn, *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **2009**, 327, 1.

⁴⁰ (a) J. C. Smith, K. B. Lee, Q. Wang, M. G. Finn, J. E. Johnson, M. Mrksich, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2003**, 3, 883. (b) C. L. Cheung, J. A. Camarero, B. W. Woods, T. W. Lin, J. E. Johnson, J. J. De Yoreo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6848.

⁴¹ K. Saunders, F. Sainsbury, G. P. Lomonosoff, *Virology* **2009**, 393, 329.

⁴² A. A. Aljabali, F. Sainsbury, G. P. Lomonosoff, D. Evans, *Small* **2010**, 6, 818.

Las imágenes de TEM parecen indicar que los virus CMPV se encuentran completamente rellenos con cobalto. De manera que, si esto se cumple debería de poder detectarse señal magnética mediante MFM. Sin embargo, esta hipótesis es contraintuitiva y nos lleva a estudiar el proceso de secado de los virus CMPV mediante AFM.

2.2 Objetivos

En base a los antecedentes presentados en la introducción, nos planteamos explorar la capacidad de la cavidad del CPMV como nanoreactor para el crecimiento de nanopartículas de cobalto metálico en su interior. En primer lugar, estudiaremos la detección de la señal magnética en los virus CPMV rellenos de cobalto mediante la técnica MFM. Para poder detectar el cobalto crecido en el interior del virus es fundamental establecer los límites de detección del MFM de partículas magnéticas individuales. Además, se realizará la caracterización magnética de nanopartículas de cobalto comerciales recubiertas de carbono, con dimensiones comparables al diámetro de la cavidad interna del virus CPMV. Finalmente, se estudiarán las propiedades estructurales del efecto del relleno del virus mediante el uso de la técnica de AFM. Se determinará el diámetro y la altura de los virus con cobalto en disolución y, después de un proceso de secado, estudiaremos su interacción en distintas superficies como son el SiO₂ y HOPG.

Podemos resumir los objetivos de este capítulo de la siguiente manera:

1. Detección, mediante MFM, de la señal magnética de los virus rellenos de cobalto y de nanopartículas de cobalto comerciales.
2. Estudio, mediante AFM, del efecto de secado del virus relleno de cobalto, depositado en distintas superficies (SiO₂ y HOPG).

2.3 Discusión de resultados

2.3.1 Estudio mediante MFM de nanopartículas de cobalto crecidas en el interior de la cavidad del virus CPMV (Co-CPMV).

En este apartado estudiaremos la detección de la señal magnética de los virus CPMV rellenos de nanopartículas de cobalto (Co-CPMV) haciendo uso de la técnica MFM.⁴³ De acuerdo con el procedimiento descrito (véase apéndice B, apartado B.2),⁴² los virus vacíos se incuban a temperatura ambiente en una disolución acuosa que contiene iones Co^{2+} . A continuación, el cobalto del interior del virus se reduce mediante la actuación de un agente reductor como es el NaBH_4 . Después de este procedimiento, las imágenes observadas por TEM y su correspondiente análisis por EDXS confirman la presencia de cobalto metálico en el interior del virus. Sin embargo, nuestros intentos por detectar la señal magnética en virus individuales con partículas de cobalto resultaron fallidos.

2.3.2 Estudio mediante MFM de nanopartículas de cobalto recubiertas con carbono (NPCo).

Estudiamos la detección de la señal magnética en nanopartículas de cobalto recubiertas con carbono (NPCo) con el objetivo de comparar los resultados obtenidos por MFM de los virus rellenos de cobalto y, así, poder establecer los límites de detección de esta técnica. Para llevar a cabo el experimento, las nanopartículas se dispersan en agua mediante tratamiento con ultrasonidos durante 2h (Frecuencia: 24KHz; amplitud 42 μm ; véase apéndice B, apartado B.3). Para ello es necesaria la ayuda de un surfactante como es el dodecilsulfato (DS), ya que, debido a las fuerzas entre las láminas gráficas que recubren las nanopartículas, estas terminan aglomerándose entre sí. Este surfactante es comúnmente utilizado para la dispersión de CNTs⁴⁴ y la exfoliación de compuestos inorgánicos bidimensionales,⁴⁵ con el fin de obtener una suspensión homogénea y sin aglomerados. A continuación, la suspensión formada se deposita sobre mica funcionalizada con APTS (3-aminopropiltriethoxisilano) y se caracteriza morfológica y magnéticamente. La caracterización morfológica se realizó mediante AFM (véase apéndice B, apartado B.3) donde se observan NPCo con un promedio de alturas de 20 nm, mientras que el estudio del comportamiento

⁴³ M. Jaafar, J. Gómez-Herrero, A. Gil, P. Ares, M. Vázquez, A. Asenjo, *Ultramicroscopy* **2009**, 109, 693.

⁴⁴ (a) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* **2002**, 297, 593. (b) M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano Lett* **2003**, 3, 269. (c) V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett* **2003**, 3, 1379.

⁴⁵ (a) S. Ida, D. Shiga, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14038. (b) O. Altuntasoglu, Y. Matsuda, S. Ida, Y. Matsumoto, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3158. (c) L. F. Hu, R. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 248. (d) T. Taniguchi, Y. Sonoda, M. Echikawa, Y. Watanabe, K. Hatakeyama, S. Ida, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 1010.

magnético de las NPCo se realizó mediante MFM en colaboración con la Dra. Miriam Jaafar y el Dr. Pedro J. de Pablo del Departamento de Física de la Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Madrid.

La figura 2.7 representa simultáneamente la imagen topográfica y magnética de las nanopartículas con sus perfiles correspondientes. Es importante destacar que la sensibilidad que se obtiene en las medidas presentadas en este trabajo está limitada por las puntas estándar de MFM. Sin embargo, hemos sido capaces de medir la interacción magnética de partículas de 12 nm aproximadamente, lo cual representa una nueva frontera en el estado de la altura en la caracterización magnética de partículas individuales.

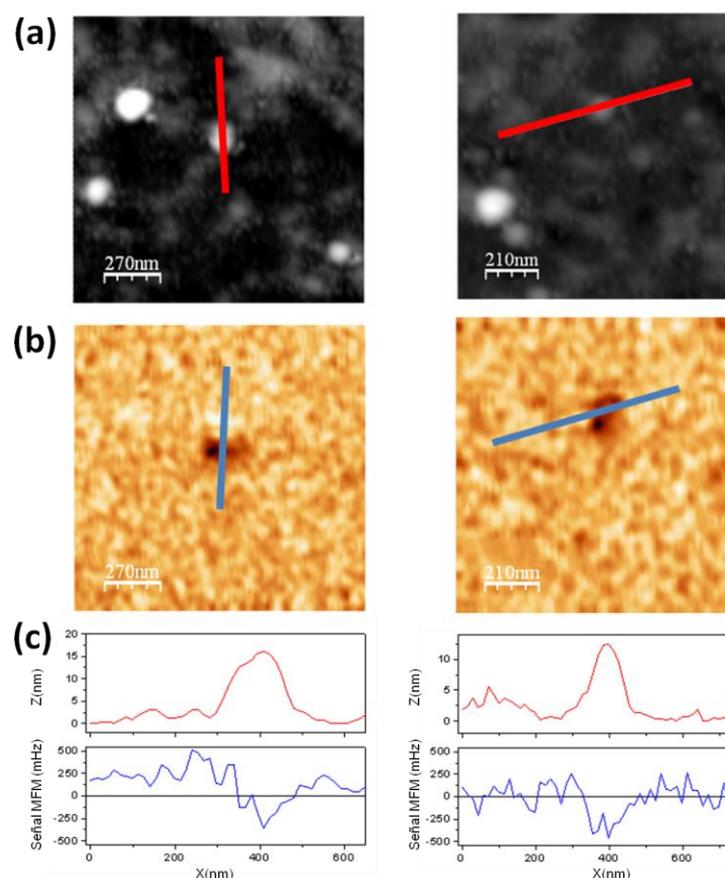


Figura 2.7: Imagen (a) topográfica y (b) señal magnética de dos NPCo en mica. (c) y (d) son los perfiles correspondientes a (a) y (b) respectivamente.

2.3.3 Estudio mediante AFM del efecto del virus CPMV relleno de cobalto (Co-CPMV) en distintas superficies

Nuestro trabajo realizado con NPCo demuestra que, mediante la microscopía MFM, es posible detectar la señal magnética de partículas individuales con un tamaño de 12 nm de diámetro. Este valor es significativamente menor que el espacio definido por la cavidad del virus CPMV (~28 nm). Sin embargo, la imposibilidad de detectar la señal

magnética en los virus Co-CPMV parece contradictoria: por un lado, las partículas de cobalto con diámetros que corresponden al interior de la cavidad del virus CPMV deberían detectarse, tal y como hemos visto en el apartado anterior, con las partículas de cobalto comerciales recubiertas de grafito. Por otra parte, mientras que los análisis por EDXS confirman la presencia de cobalto metálico, las imágenes de TEM sugieren que las cavidades de CPMV se encuentran completamente rellenos de cobalto. Para intentar resolver estas discrepancias se pueden plantear dos posibles argumentos; en primer lugar, la oxidación parcial del cobalto puede manifestarse mediante la pérdida de la señal magnética. Esto significaría que la cápside viral no protege lo suficiente para evitar su reacción con el oxígeno atmosférico, lo que resulta extraño considerando la estructura compacta de la cápside. Además, no se observó la liberación de cationes Co^{2+} en la disolución, lo que sería evidente por su intensa coloración rosa debido a la formación del complejo de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Sin embargo, la oxidación parcial de nanopartículas de cobalto es una posibilidad difícil de descartar (o demostrar) de forma definitiva con las actuales técnicas analíticas de las que disponemos. Alternativamente, hay un segundo argumento que debe tenerse en cuenta. En los datos presentados a continuación, debe revisarse la idea de que las nanopartículas sólidas que ocupan por completo el interior de la cavidad viral se han formado por la reducción de los cationes Co^{2+} incorporados en el interior del virus. Por lo general, las conclusiones obtenidas a partir de las imágenes tomadas por TEM sugieren la idea de que la cavidad del virus se encuentra completamente llena de partículas metálicas. No obstante, los estudios de AFM que se muestran a continuación, sugieren que el interior de las cavidades no está completamente lleno. Por lo tanto, el modelo que se propone es que la reducción de las nanopartículas de Co^{2+} genera una capa metálica en las paredes interiores del virus, ya que aparecen huecos cerca de la pared interna en vez de tener partículas sólidas. La presencia de una capa hueca en lugar de partículas sólidas implica la presencia de una baja cantidad de material magnético, que debe estar por debajo del límite de detección del MFM.

En un trabajo reciente se ha demostrado que la desecación de las cápsides víricas vacías lleva a su propio colapso, observándose por AFM una pérdida significativa de su altura.⁴⁶ A partir de estas observaciones, estudiamos el efecto de “llenado” de las cápsides de los virus CPMV con cobalto (Co-CPMV) y sin él (e-CPMV) cuando colapsan por el efecto del secado. La figura 2.8 muestra el histograma de las alturas correspondientes a los virus Co-CPMV y e-CPMV depositados sobre HOPG en disolución y desecados al aire (véase apéndice B, apartado B.2.1). Como cabe esperar, en disolución, los virus e-CPMV muestran unas alturas indistinguibles con respecto a los Co-CPMV de cobalto (23 nm aprox.). Esto es debido a la hidratación producida por

⁴⁶ C. Carrasco, M. Douas, R. Miranda, M. Castellanos, P. A. Serena, J. L. Carrascosa, M. G. Mateu, M. I. Marqués, P. J. de Pablo, *PNAS* **2009**, 106, 5475.

las moléculas de agua que hacen que conserven su integridad estructural. En el caso de los virus e-CPMV se produjo una disminución considerable en su altura después del proceso de desecación (5 ± 1.3 nm). En cambio, el proceso de desecado de los virus Co-CPMV muestra alturas de 14.3 ± 3.9 nm, las cuales se encuentran entre los valores medidos en disolución y las alturas observadas en el colapso de los virus e-CPMV. La diferencia de alturas observada entre los virus Co-CPMV y e-CPMV colapsados (9 nm aprox.) correspondería al doble del valor máximo de espesor de la pared interna de revestimiento del Co metálico. Por lo tanto, teniendo en cuenta que Co-CPMV colapsa pared con pared sin dejar ningún espacio vacío, el espesor de la pared metálica sería de unos 4.5 nm. Sin embargo, debe mencionarse que el refuerzo mecánico debido al recubrimiento de cobalto en el interior evita que el virus colapse pared con pared, siendo, en este caso, la capa de cobalto más delgada de 4.5 nm.

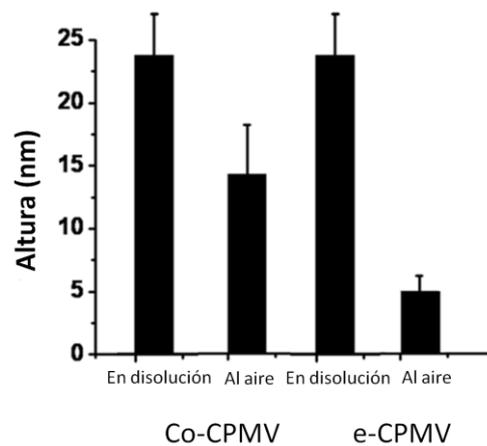


Figura 2.8: Histogramas correspondientes a las alturas observadas para Co-CPMV y e-CPMV sobre HOPG en disolución y al aire después del proceso de desecación.

En la figura 2.9 se representa un modelo propuesto que encaja con los datos experimentales obtenidos. Nuestros resultados se enfrentan al concepto de que la cavidad del virus podría estar completamente llena de nanopartículas crecidas en su interior mediante una reacción química. Desde el punto de vista químico, esta idea puede ser fácilmente justificada si consideramos que la cantidad de cationes Co^{2+} que son necesarios en el interior del virus para formar una estructura compacta, simplemente no llega a entrar en la cavidad vírica durante el proceso de incubación. En otras palabras, durante el proceso de incubación existe un límite de concentración de la sal metálica en el interior del virus a partir del cual es imposible añadir más iones metálicos. En cualquier caso, este límite de concentración es muy bajo en comparación a la cantidad necesaria para rellenar el espacio vacío del interior del virus en su totalidad. Por lo tanto, sólo se puede formar una capa de revestimiento en el interior de la superficie del virus. Cabe destacar que, de acuerdo con los datos obtenidos por TEM, la interacción de los átomos de cobalto con las paredes del virus supera la

tendencia innata del metal de formar nanopartículas, las cuales podrían ocupar una pequeña parte del volumen total del virus.

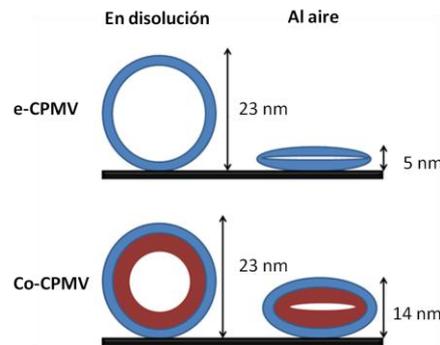


Figura 2.9: representación del modelo conceptual propuesto que explica el efecto del cobalto en el interior de la cavidad del virus debido a su colapso por desecación.

En un trabajo anterior del Dr. Pedro J. de Pablo, se argumenta que las fuerzas capilares del agua confinada en el interior del virus son las principales responsables del colapso del virus sin material genético en su interior.⁴⁶ Con el objetivo de llegar a comprender mejor dicho proceso, analizamos el efecto de la superficie sobre la tendencia del virus CPMV a reducir su altura por desecación. La figura 2.10 compara los datos obtenidos en dos superficies distintas, (HOPG y SiO₂) (véase apéndice B, apartado B.2.1). Curiosamente, se observa un efecto evidente de la superficie. Los virus desecados son más altos cuando se depositan sobre SiO₂. Mientras que en HOPG los virus vacíos colapsan pared con pared, en SiO₂ las cápsides son, en promedio 8 nm más altas. Un caso parecido se encuentra en los virus Co-CPMV desecados, en SiO₂ están 6 nm por encima en comparación con el HOPG. A partir de estos resultados, se puede concluir que la interacción de la pared exterior del virus con la superficie se controla en el proceso de colapso. Parece ser que las interacciones hidrofóbicas virus-superficie actúan como una fuerza impulsora en el proceso de colapso, donde se observa una tendencia mayor para maximizar la interacción virus-superficie y, por lo tanto, los virus colapsan al máximo. Cabe destacar que la interacción virus-superficie en SiO₂ es mucho más débil, de manera que no puede compensar el coste termodinámico necesario para colapsar pared con pared. Si comparamos los resultados obtenidos para e-CPMV y Co-CPMV en SiO₂, se observa un refuerzo mecánico del virus por la presencia de cobalto. De hecho, el Co-CPMV mantiene casi la misma altura que la observada en disolución. La resistencia de los virus rellenos con cobalto a sufrir una deformación sugiere que en el colapso observado para Co-CPMV en HOPG no llega a haber un contacto pared con pared. En otras palabras, se sabe que Co-CPMV contiene una cantidad de cobalto reducido que forma una capa hueca debido al refuerzo mecánico del virus. Sin embargo, el grosor de dicha pared es probablemente menor que su valor máximo estimado de 4 nm, como se ha indicado anteriormente.

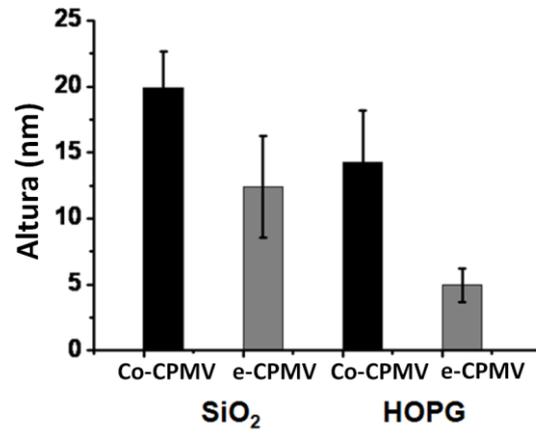


Figura 2.10: Histogramas correspondientes a las alturas observadas para Co-CPMV y e-CPMV sobre SiO₂ y HOPG después del proceso de desecación.

2.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo se resumen a continuación:

1. No se ha conseguido detectar la señal magnética en el virus CPMV relleno de nanopartículas de cobalto (Co-CPMV) de 28 nm de diámetro mediante la técnica MFM.
2. Se han establecido los límites de detección del MFM en nanopartículas comerciales de cobalto recubiertas con carbono. Se han podido estudiar mediante MFM las señales magnéticas individuales en nanopartículas comerciales de cobalto recubiertas con carbono de 12 nm de diámetro. Estos resultados demuestran los límites de detección del MFM.
3. Teniendo en cuenta estos resultados, hemos estudiado mediante AFM la tendencia de los virus e-CPMV y Co-CPMV a colapsar por el efecto de la desecación. La comparación de las alturas de e-CPMV y Co-CPMV en disolución y después del proceso de desecación, nos permitió describir la estructura de cobalto generada en el interior del virus CPMV como el de una capa hueca que recubre la pared interna del virus con una cantidad de material magnético por debajo del límite de detección de la técnica MFM.
4. Se ha estudiado mediante AFM el efecto de la superficie (HOPG y SiO₂) sobre la tendencia de los virus e-CPMV y Co-CPMV a colapsar por el efecto de la desecación. Se observa que las interacciones hidrofóbicas virus-superficie (HOPG) ayudan a que los virus CPMV colapsen al máximo.

Desde una perspectiva general, los resultados presentados en este capítulo de la tesis presentan nuevos conceptos a tener en cuenta cuando se aborda la posibilidad de poder utilizar los virus vacíos para obtener un control sobre el tamaño de nanopartículas magnéticas en su interior. Esto es debido probablemente al hecho de que la cantidad de iones metálicos incorporados en el interior del virus durante la etapa de incubación no es suficiente (debido a las repulsiones electroestáticas) para llenar todo el espacio vacío después del proceso de reducción química.

Podemos concluir que en este capítulo ofrecemos una visión de gran utilidad acerca de lo que se puede conseguir con el MFM además de darnos valiosa información sobre el uso de las cavidades biológicas como nanoreactores para la obtención, en un futuro, de nanoestructuras tecnológicamente relevantes.

Capítulo 3

NANOMATERIALES 1D

3 NANOMATERIALES 1D

3.1. Introducción

3.1.1 Introducción a los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs, en inglés, *carbon nanotubes*) fueron descubiertos en 1991 por el profesor S. Iijima.¹ Desde un punto de vista estructural, los CNTs consisten en una o varias láminas de grafeno enrolladas sobre sí mismas formando cilindros concéntricos. En el grafeno, los átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 y se sitúan en una disposición hexagonal, adquiriendo una estructura laminar. Dependiendo del número de láminas de grafeno enrolladas, los nanotubos de carbono pueden ser de pared única (SWCNTs, en inglés, *single wall carbon nanotubes*), formados por una sola lámina de grafeno enrollada sobre sí misma;² o de pared múltiple (MWCNTs, en inglés, *multi wall carbon nanotubes*),¹ constituidos por varias láminas de grafeno con una distancia de separación de 0,34 nm (figura 3.1). El ángulo en el que queda enrollada la lámina de grafeno, es el parámetro que define las propiedades eléctricas y mecánicas del nanotubo.³

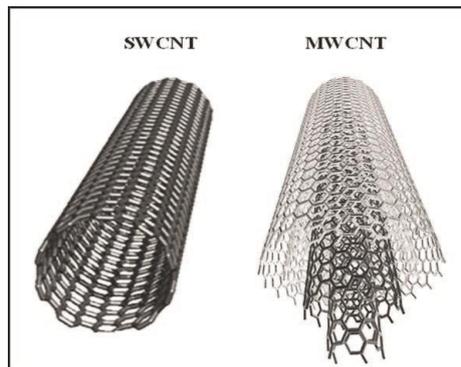


Figura 3.1: Imagen de un nanotubo de pared única (SWCNT) y un nanotubo de pared múltiple (MWCNT) respectivamente.⁴ (Imagen extraída de referencia 4).

La síntesis de los CNTs se puede realizar empleando dos procesos diferentes: evaporación a alta temperatura y crecimiento catalítico en fase gas. Ambos métodos pueden dar lugar a SWCNTs o MWCNTs, pero sus dimensiones, pureza, cristalinidad, orientación y coste dependerán de las condiciones de síntesis de cada uno de ellos. Dentro del proceso de evaporación a alta temperatura se encuentran la síntesis de CNTs por descarga de arco

¹ S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.

² S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603.

³ R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London, **1998**.

⁴ S. Yellampalli, *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, In Tech, Croatia, **2011**.

eléctrico^{2,5} y por ablación laser,⁶ los cuales conducen a CNTs de alta cristalinidad, baja concentración de defectos y excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, la producción de CNTs es baja y requiere una elevada pureza de los materiales y gases de partida, por lo que su coste es elevado. En el grupo de procesos de crecimiento catalítico en fase gas se encuentra, principalmente, el método de deposición química en fase vapor (CVD, en inglés, *chemical vapor deposition*),⁷ (ver apartado 3.1.1) donde los costes de síntesis son menores y se obtienen CNTs de alta pureza y altas prestaciones.⁸ Este método de síntesis se emplea, por ejemplo, en la industria de los semiconductores para producir láminas delgadas, en recubrimientos de vidrio, en la fabricación de fibras ópticas y en la obtención de diamantes sintéticos.⁹

Desde su descubrimiento, los nanotubos de carbono han despertado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades mecánicas,¹⁰ eléctricas,¹¹ térmicas,¹² y químicas¹³ que han abierto un mundo de posibles aplicaciones en las que continuamente se consiguen importantes progresos. Actualmente existe un enorme interés sobre este tema en el área de la nanotecnología por sus posibles futuras aplicaciones en electrónica, fotónica, sensores, mecánica, materiales, instrumentación científica, energía, medio ambiente y biotecnología.⁹ Concretamente, debido a sus propiedades mecánicas, los CNTs pueden ser considerados elementos de refuerzo ideales para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. Además, la inclusión de CNTs puede aportar una segunda función en el material compuesto, por ejemplo, impartir conductividad térmica o eléctrica, o mejorar la resistencia al desgaste por rozamiento, a la abrasión y al impacto. En el presente capítulo se presenta un resumen del estado del arte en el área de materiales cerámicos compuestos reforzados por CNTs con las técnicas de fabricación utilizadas actualmente. Se hace especial hincapié en la síntesis de CNTs por CVD cómo la técnica más idónea para conseguir un control sobre la posición y orientación de los CNTs con una baja densidad de defectos en la matriz cerámica.

⁵ D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.

⁶ T. Guo, P. Nikolaev, A. Thees, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.

⁷ H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 3282.

⁸ G. G. Tibbetts, D. W. Gorkiewicz, R. L. Alig, *Carbon* **1993**, 31, 809.

⁹ F. L. M. De Volder, H. S. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, 339, 535.

¹⁰ (a) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **1996**, 381, 678. (b) M. -F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, *Science* **2000**, 287, 637.

¹¹ (a) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, 273, 483. (b) Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, K. Kanetoal, *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, 1, 77.

¹² (a) S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 4613. (b) P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 215502.

¹³ (a) T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai, *Aust. J. Chem.* **2003**, 56, 635. (b) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105.

3.1.2 Fabricación de materiales cerámicos compuestos reforzados por nanotubos de carbono

Durante las últimas décadas, los materiales cerámicos han suscitado un gran interés debido a sus excelentes propiedades físico-químicas como son, su estabilidad a altas temperaturas, su baja reactividad química, su tenacidad a la fractura y su alta resistencia al desgaste.¹⁴ De esta forma, se convierten en candidatos idóneos para múltiples aplicaciones, como el conformado superplástico,¹⁵ superconductores a elevadas temperaturas,¹⁶ sensores de gases,¹⁷ capacitadores ferroeléctricos,¹⁸ barrera térmica,¹⁹ ingeniería tisular,²⁰ bordes de ataque,²¹ armaduras²² y herramientas de corte,²³ entre otras. Sin embargo, debido a la fragilidad de este tipo de materiales, su uso se ve restringido en multitud de aplicaciones estructurales.²⁴ Se han utilizado elementos de refuerzo como son las partículas metálicas²⁵ o fibras para solucionar el problema de la fragilidad intrínseca que presentan los materiales cerámicos.²⁶ Su interés reside en la combinación de las propiedades de las diferentes fases que lo componen para mejorar las propiedades finales del material compuesto respecto al material monolítico. Actualmente, los materiales compuestos cerámicos más empleados se basan en matrices de SiC que incorporan fibras de carbono o de SiC como fase reforzante (C/SiC y SiC/SiC).²⁷ Una buena opción son los nanotubos de carbono, ya que presentan una excelente tenacidad que puede convertirlos en materiales de gran utilidad. Por ejemplo, una aproximación realmente prometedora es el refuerzo de matrices poliméricas²⁸ con CNTs debido a una mayor afinidad entre ellos producida por su composición basada en carbono.²⁹ Así mismo, el campo de los materiales cerámicos ha sido el último en estudiar los posibles beneficios que

¹⁴ A. Koller, *Structure and properties of ceramics*, Elsevier, Amsterdam, **1994**.

¹⁵ B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, Y. Sakka, *Nature* **2001**, 413, 288.

¹⁶ A. L. Robinson, *Science* **1987**, 236, 1063.

¹⁷ J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian, *Sens. Actuators B* **2000**, 66, 277.

¹⁸ J. F. Scott, C. A. P. Araujo, *Science* **1989**, 246, 1400.

¹⁹ N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan, *Science* **2002**, 296, 280.

²⁰ R. Langer, J. P. Vacanti, *Science* **1993**, 260, 920.

²¹ D. D. Jayaseelan, E. Zapata-Solvas, P. Brown, W. E. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, 95, 1247.

²² P. J. Hogg, *Science* **2006**, 314, 1100.

²³ R. H. Wentorf, R. C. De Vries, F. P. Bundy, *Science* **1980**, 208, 873.

²⁴ B. R. Lawn, *Fracture of brittle solids*, Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.

²⁵ (a) A. H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas, *Biomaterials* **2002**, 23, 937. (b) J. S. Moya, S. Lopez-Esteban, C. Pecharroman, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 101, 7.

²⁶ (a) K. M. Prewo, *Ceram. Bull.* **1989**, 68, 395. (b) P. Calvert, *Science* **1999**, 399, 6733. (c) A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 187.

²⁷ M. Belmonte, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, 8, 693.

²⁸ (a) M. T. Byrne, Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1672. (b) P. Ma, N. V. Siddiqui, G. Marrom, J. Kim, *Comp. Part. A* **2010**, 41, 1345. (c) S.V. Ahir, Y. Huang, E. Terentjev, *Polymer* **2008**, 49, 3841.

²⁹ P. J. F. Harris, *Carbon nanotubes Science. Synthesis, properties and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.

supondría la introducción de CNTs en la matriz cerámica para formar nuevos compuestos de matriz cerámica (CMCs), con una mejora en las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas.³⁰

Por lo tanto existe un considerable interés en el estudio de CNTs como elementos de refuerzo en matrices cerámicas, con el objetivo de incrementar la tenacidad a la fractura del material compuesto resultante. El primer trabajo publicado de materiales compuestos de cerámicos/CNTs fue realizado por Peigney y col. utilizando como matriz Al_2O_3 .³¹ Posteriormente, se han introducido CNTs en otros tipos de matrices cerámicas MgAl_2O_4 ,³² ZrO_2 ,³³ SiC ³⁴ y Si_3N_4 ,³⁵ entre otros, siendo Al_2O_3 el material más estudiado.³⁶ Hasta la fecha, los resultados más prometedores se han encontrado en las propiedades eléctricas, donde los CNTs aumentan considerablemente los valores de las cerámicas monolíticas,^{35b,37} mientras que otras, como las mecánicas, presentan una gran variedad de resultados, desde aumentos destacables en la tenacidad del material a descensos apreciables en el módulo de elasticidad.³⁸

Los esfuerzos para fabricar estos nuevos materiales compuestos han encontrado cuatro dificultades principales:

1. **Dispersión de los nanotubos:** Los CNTs, debido a su alta superficie específica, elevada relación longitud/diámetro y baja interacción con disolventes, tienen tendencia a aglomerarse mediante fuerzas de Van der Waals.³⁹ Por ese motivo, es necesario separarlos previamente y disponer de ellos de forma individualizada antes de introducirlos en la matriz cerámica.

³⁰ (a) A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset, *Ceram. Int.* **2000**, 26, 677. (b) E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou, *Composites Science and Technology* **2001**, 61, 1899. (c) A. Peigney, *Nature Materials* **2002**, 2, 15. (d) E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2012**, 32, 3001.

³¹ (a) A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18, 1995. (b) C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18, 2005.

³² (a) E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marlière, F. Chastel, A. Rousset, *Acta Mater.* **2000**, 48, 3803. (b) S. Rul, F. Lefèvre-schlick, E. Capria, C. Laurent, A. Peigney, *Acta Mater.* **2004**, 52, 1061.

³³ S. L. Shi, J. Liang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 3533.

³⁴ (a) R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang, D. H. J. Wu, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 5243. (b) E. T. Thostenson, P. G. Karandikar, T. W. Chou, *J. Phys. D* **2005**, 38, 3962. (c) Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, N. Tamari, *Int. J. Refract. Metal. Hard. Mater.* **2007**, 25, 322.

³⁵ (a) C. Balazsi, Z. Konya, F. Weber, L. P. Biro, P. Arato, *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, 23, 1133. (b) J. Tatami, T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro, T. Wakihara, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 2889.

³⁶ (a) J. Sun, L. Gao, W. Li, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 5169. (b) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, A. K. Mukherjee, *Nature Mater.* **2003**, 2, 38. (c) J. P. Fan, D. Q. Zhao, M. S. Wu, Z. N. Su, J. Song, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 750. (d) M. Estili, A. Kawasaki, *Scrip. Mater.* **2008**, 58, 906.

³⁷ M. Poorteman, M. Traianidis, G. Bister, F. Cambier, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29, 669.

³⁸ J. Cho, A. R. Boccaccini, M. S. P. Shaffer, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 1934.

³⁹ (a) J.-P. Salvetat, G. Andrew, D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 944. (b) H. J. Dai, *Surf. Sci.* **2002**, 500, 218.

2. **Distribución homogénea de los CNTs en el seno de la matriz cerámica:** La formación de aglomerados de nanotubos en el material cerámico evita la mejora de sus propiedades frente a las del material monolítico, al tiempo que pueden actuar como defectos, permitiendo la concentración de tensiones y el fallo prematuro del material cerámico.
3. **Interfase entre los CNTs y la matriz cerámica:** Muchas de las mejoras que se pretenden conseguir con la incorporación de los nanotubos dependen de que exista una buena unión entre ambos.
4. **Densificación de los materiales compuestos sin dañar los CNTs:** Los materiales cerámicos necesitan elevadas temperaturas para su densificación, aproximadamente 1200 °C en óxidos y más de 1600 °C en no óxidos, por lo que los CNTs pueden degradarse y perder sus propiedades intrínsecas.

Centrándonos en el punto número 1, para obtener una dispersión homogénea de CNTs por toda la matriz cerámica, se han empleado distintos métodos. Los más comunes se basan en el mezclado de polvos,⁴⁰ dispersiones coloidales,⁴¹ procesos sol-gel⁴² y el proceso de deposición electroforética.⁴³ Sin embargo, estas técnicas no logran alcanzar un buen control en la dispersión de los CNTs en la matriz cerámica después de la densificación, que es la clave para conseguir CMCs reforzados con CNTs con el fin de obtener propiedades multifuncionales adaptadas a una mejora de las propiedades mecánicas.

Alternativamente, mediante la técnica de síntesis por deposición química en fase vapor (CVD),⁴⁴ los CNTs crecen directamente en los granos de la superficie de la matriz cerámica, debido a las partículas metálicas que se hayan depositado en la superficie y que actúan como catalizadores, lo que proporciona un control en la distribución y tamaño de los CNTs con una baja densidad de defectos.

⁴⁰ (a) C. Balazsi, Z. Shen, Z. Konya, Z. Kasztovszky, F. Weber, Z. Vertesy, L. P. Biro, I. Kiricsi, P. Arato, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 727. (b) C. Balazsi, K. Sedlackova, Z. Czigany, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 1596. (c) A. R. Boccaccini, D. R. Acevedo, G. Brusatin, P. Colombo, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2005**, 25, 1515.

⁴¹ (a) J. Sun, L. Gao, *Carbon* **2003**, 41, 1063. (b) R. Poyato, A. L. Vasiliev, N. P. Pature, *Nanotechnology* **2006**, 17, 1770. (c) F. Inam, H. Yan, M. J. Reece, T. Peijs, *Nanotechnology* **2008**, 19, 195710. (d) J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, *Ceramics International* **2004**, 30, 63. (e) G. L. Hwang, K. C. Hwang, *J. Mat. Chem.* **2001**, 11, 1722.

⁴² (a) C. B. Mo, *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, 395, 124. (b) T. Seeger, T. Köhler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert, *Chem. Commun.* **2002**, 1, 34. (c) C. S. Xiang, X. M. Shi, Y. B. Pan, J. K. Guo, *Key Engineering Materials* **2005**, 280-283, 123. (d) J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, *Journal of Materials Science Letters* **2003**, 22, 1019. (e) G. L. Hwang, K. C. Hwang, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1722.

⁴³ A. R. Boccaccini, I. Zhitomirsky, *Curr. Opinion Solid. State Mater. Sci.* **2002**, 6, 251. (b) F. Chicatun, et al. *Adv. Appl. Ceram.* **2007**, 106, 186.

⁴⁴ A. Peigney, *Nat Mater* **2003**, 2, 15.

3.1.3 Síntesis de CNTs *in situ* por CVD

De los métodos de síntesis empleados hasta ahora para obtener CNTs, solo la técnica CVD ofrece un control *in situ* sobre la posición y orientación.⁴⁵ Dicha técnica consiste en la deposición irreversible de un sólido a partir de una mezcla de gases (CH₄: H₂), a través de una reacción química heterogénea que tiene lugar en el sustrato.⁴⁶

El CVD es un proceso continuo, y es la mejor técnica conocida hasta ahora para obtener buenos rendimientos y baja producción de impurezas en la síntesis de CNTs.⁴⁷ El CVD utiliza nanopartículas de metales de transición que actúan como catalizador para promover el mecanismo de crecimiento de CNTs. Tanto el tamaño como la forma de crecerlos dependen de un cuidadoso estudio a la hora de elegir y depositar el catalizador metálico.⁴⁸ Así, los nanotubos de pared única (SWCNTs) se obtienen a partir de partículas catalíticas de unos pocos nanómetros; mientras que los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) se obtienen a partir de un tamaño de partícula de más de 10 nm.⁴⁹ El crecimiento de CNTs alineados en posiciones controladas es altamente interesante, ya que permite el desarrollo de, por ejemplo, dispositivos de pantalla plana de emisión de campo⁵⁰ o compuestos autolubricantes para aplicaciones tribológicas.⁵¹

Otra manera de controlar el diámetro y distribución de los CNTs consiste en confinar su crecimiento dentro de canales de materiales cerámicos porosos tales como Al₂O₃,⁵² SiO₂,⁵³ SiC,⁵⁴ Fe₂N,⁵⁵ TiN,⁵⁶ y BaTiO₃.⁵⁷ Mediante el empleo de estos soportes con una

⁴⁵ (a) W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, *Science* **1996**, 274, 1701. (b) J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, M. Moskovits, *Applied Physics Letters*. **1999**, 75, 367. (c) A. M. Cassell, S. Verma, L. Delzeit, M. Meyyappan, J. Han, *Langmuir* **2001**, 17, 260. (d) E. Joselevich, C. M. Lieber, *Nano Letters* **2002**, 2, 1137. (e) L. M. Huang, Z. Jia, S. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3863. (f) Z. F. Liu, L. Y. Jiao, Y. G. Yao, X. J. Xian, J. Zhang, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2285.

⁴⁶ L. C. Quin, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16, 457.

⁴⁷ W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, *Science* **1996**, 274, 1701.

⁴⁸ D. Hongjie, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035.

⁴⁹ C. Öncel, Y. Yürüm, *Taylor & Francis Group* **2006**, 14, 17.

⁵⁰ W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 3129.

⁵¹ K. Miyake, M. Kusunoki, H. Usami, N. Umehara, S. Sasaki, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3285.

⁵² (a) G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, *Chem Mater* **1998**, 10, 260. (b) A. R Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. J. Kim, G. G. Chen, P. C. Eklund, *Nano Lett.* **2002**, 2, 525. (c) V. López, C. Morant, F. Márquez, F. Zamora, E. Elizalde, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 1.

⁵³ (a) D. Y. Zhao, P. D. Yang, N. Melosh, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1380. (b) P. C. A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3284.

⁵⁴ Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, N. Tamari, *Int. J. Ref. Met. Hard. Mater.* **2007**, 25, 322.

⁵⁵ L. Q. Jiang, L. Gao, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 260.

⁵⁶ L. Q. Jiang, L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 156.

alta superficie específica, se obtienen SWCNTs y MWCNTs con una orientación bien definida y sin defectos.²⁹ Peigney y col. fueron unos de los primeros en estudiar la síntesis directa de CNTs a partir del polvo cerámico con partículas catalíticas metálicas, alojadas en los poros y depositadas previamente al crecimiento de los nanotubos.³¹ En cuanto a la adsorción de las partículas metálicas en la superficie porosa, el método más empleado es el método sol-gel que, tras calcinación, da lugar a óxidos de metal de tamaño nanométrico alojados en los canales mesoporosos.⁵⁸ Otro método menos empleado, es el método de deposición física en fase vapor (PVD, en inglés, *physical vapor deposition*), que consiste en el recubrimiento del sustrato poroso con un metal depositado en forma de lámina fina. Un posterior tratamiento térmico de percolación a través de los poros deja alojado en el interior del sustrato una cantidad determinada de catalizador metálico en estado cerivalente.^{52c} Los catalizadores de metales de transición más comunes son el Fe, Co y/o aleaciones de Fe/Co en sustratos de Al₂O₃, MgO o MgAlO₄.⁵⁹ Es posible obtener una dispersión homogénea de los CNTs en la matriz cerámica mediante el empleo de la técnica CVD, como demuestran Peigney y col.⁶⁰ en la dispersión de DWCNTs (en inglés, *double wall carbon nanotubes*) reforzados con MgO. Sin embargo, el principal inconveniente del crecimiento *in situ* de CNTs en partículas cerámicas por CVD es la baja densidad de materiales compuestos que se obtienen después del sinterizado.⁶¹

Por otro lado, Xia y col. obtuvieron MWCNTs paralelos y uniformemente distribuidos en una matriz de Al₂O₃ utilizando una variante del método de crecimiento *in situ* por CVD.⁶² Las partículas metálicas de Co o Ni se depositan en el interior de los poros con el fin de catalizar el crecimiento de MWCNTs por CVD, formando un material compuesto cerámico reforzado con CNTs altamente ordenados unidireccionalmente (figura 3.2).

⁵⁷ (a) Q. Huang, L. Gao, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2536. (b) Q. Huang, L. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 123104. (c) Q. Huang, L. Gao, Y. Q. Liu, J. Sun, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1995. (d) Q. Huang, L. Gao, J. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 3515.

⁵⁸ F. Zheng, L. Liang, Y. F. Gao, J. H. Sukamoto, C. L. Aardahl, *Nano Lett.* **2002**, 2, 729.

⁵⁹ (a) E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 249. (b) A. Peigney, E. Flahaut, C. Laurent, F. Chastel, A. Rousset, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 352, 20. (c) E. Flahaut, S. Rul, F. Lefvre-Schlick, C. Laurent, A. Peigney, *Ceram. Nanomater. Nanotechnol. II* **2004**, 148, 71. (d) A. Peigney, S. Rul, F. Lefvre-Schlick, C. Laurent, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 2183. (e) Y. Celik, E. Suvaci, E. Flahaut, A. Weibel, A. Peigney, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 3732.

⁶⁰ A. Peigney, F. L. Garcia, C. Estournès, A. Weibel, C. Laurent, *Carbon* **2010**, 48, 1952.

⁶¹ Sinterización: proceso por el cual un compacto de polvos inorgánicos es sometido a un tratamiento térmico por debajo de su temperatura de fusión para generar la unión entre partículas.

⁶² (a) Z. Xia, L. Riester, W. A. Curtin, H. Li, B. W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J. M. Xu, *Acta Mater.* **2004**, 52, 931. (b) Z. Xia, W. A. Curtin, B. W. Sheldon, *J. Eng. Mater. Technol-Trans. ASME* **2004**, 126, 238. (c) Z. Xia, J. Lou, W. A. Curtin, *Scripta. Mater.* **2008**, 58, 233.

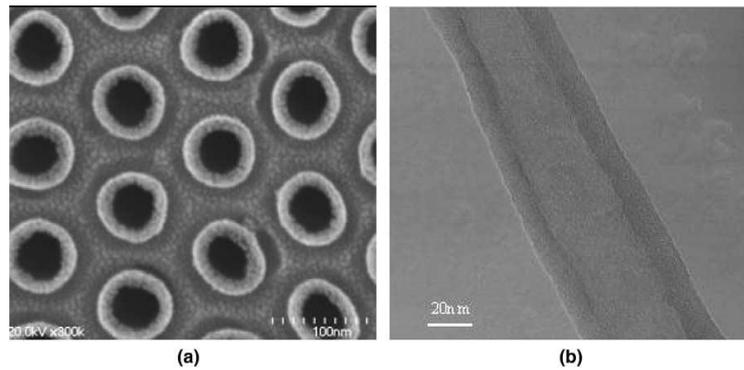


Figura 3.2: (a) Imagen de SEM del material compuesto CNT/Al₂O₃ vista desde arriba. (b) Imagen de TEM de un MWCNT después de disolver la matriz de Al₂O₃. (Imagen modificada de referencia 61a).

3.1.4 Sistemas híbridos Si₃N₄/CNTs

Dentro de los materiales cerámicos monolíticos destaca el Si₃N₄ por sus excelentes propiedades tribomecánicas,⁶³ por lo que se utiliza habitualmente en aplicaciones sometidas a severas condiciones de temperatura, fricción y desgaste, tales como herramientas de corte, componentes de motores, rodamientos, y conformado y procesado de metales.⁶⁴ Además, se prevé que sea uno de los materiales avanzados con mayor auge en nuevas aplicaciones tecnológicas a medio plazo, para lo cual es necesario mejorar sus actuales propiedades, en especial las tribológicas, y crear otras nuevas funcionalidades, como puede ser dotarle de conducción eléctrica. Un claro ejemplo de nuevas aplicaciones emergentes donde se requieren materiales con mejores prestaciones tribomecánicas a las ya existentes son los nuevos motores de inyección directa de gasolina (GDI, en inglés, *gasoline direct injection*), los cuales reducen el consumo de combustible y son menos contaminantes.⁶⁵ En este sentido, el comportamiento en aplicaciones de desgaste de los materiales compuestos basados en Si₃N₄ se puede mejorar introduciendo CNTs, permitiendo el desarrollo de materiales compuestos autolubricados.

Existen muy pocos ejemplos en la bibliografía sobre la fabricación de CNTs crecidos sobre una superficie de Si₃N₄ por CVD. Por ejemplo, se ha estudiado la compatibilidad de Si₃N₄ con los CNTs mediante el uso de la técnica deposición química en fase vapor activada por plasma (PECVD, en inglés *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) donde el Si₃N₄ se utiliza como dieléctrico en los transistores de efecto de campo basados en CNTs.⁶⁶ Balazsi y col. prepararon materiales compuestos de Si₃N₄

⁶³ (a) F. L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 245. (b) G. Petzow, M. Herrmann, *Struct. Bond* **2002**, 102, 47. (c) M. H. Bocanegra-Bernal, B. Matovic, *Mater. Sci. Eng. A* **2010**, 527, 1314.

⁶⁴ F. L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 245.

⁶⁵ J. P. Hantsche, U. Spicher, *Mater. Sci. Eng. Technol.* **2005**, 36, 108.

⁶⁶ S. Li, Z. Yu, P. J. Burke, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2004**, 22, 3112.

reforzados con CNTs mediante el sinterizado⁶⁷ por corriente de plasma pulsado (SPS, en inglés, *spark plasma sintering*) demostrando una mejora de las propiedades mecánicas y eléctricas.⁶⁸ Esta técnica utiliza corriente eléctrica al mismo tiempo que aplica una presión mecánica uniaxial durante el ciclo térmico. Valetini y col. crecieron CNTs alineados de manera selectiva sobre un sustrato de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ sobre platino depositado por corriente de plasma pulsado de metano.⁶⁹ Veronese y col. estudiaron los efectos del catalizador de níquel en varias superficies de Si_3N_4 , SiO_2 y TiN sobre un sustrato de Si donde se había crecido CNTs por la descomposición química del C_2H_2 .⁷⁰ La interfase que se forma entre los nanotubos de carbono y el Si_3N_4 se ha estudiado por TEM, mostrando que los CNTs se encuentran principalmente ocupando las cavidades porosas y, en particular, están incrustados en el espacio intergranular.⁷¹ Por último, resulta interesante destacar que se han conseguido sintetizar CNTs verticalmente alineados con longitudes entre 110-130 μm (figura 3.3) por descomposición de ferroceno (metal catalizador) y xileno (fuente de hidrocarburo) sobre Si_3N_4 depositado sobre un sustrato de Si mediante el método CVD.⁷²

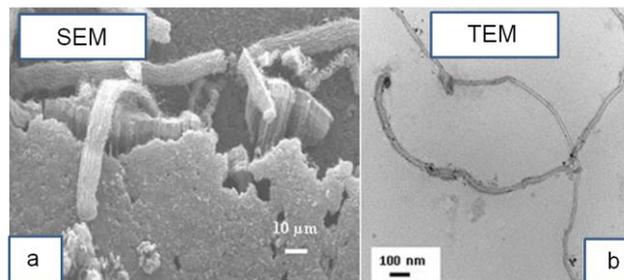


Figura 3.3: Imagen de (a) SEM y (b) TEM de CNTs crecidos sobre una superficie de Si_3N_4 .

Sin embargo, en los presentes trabajos se han descrito problemas de falta de homogeneidad en el proceso de sinterización, impurezas del carbono como por ejemplo láminas o partículas de grafito, degradación de los CNTs o incluso problemas de aglomeración.

⁶⁷ C. Balazsi, Z. Shen, Z. Konya, Z. Kasztovszky, F. Weber, Z. Vertesy, L. P. Biro, I. Kiricsi, P. Arato, *Comp. Sci. Technol.*, **2005**, 65, 727.

⁶⁸ C. Balazsi, B. Fenyi, N. Hegman, Z. Kover, F. Weber, Z. Vertesy, Z. Konya, I. Kiricsi, L. P. Biro, P. Arato, *Comp. Part. B-Eng.* **2006**, 37, 418.

⁶⁹ L. Valentini, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 470.

⁷⁰ G. P. Veronese, R. Rizzoli, R. Angelucci, M. Cuffiani, L. Malferrari, A. Montanari, F. Odorici, *Physica. E.* **2007**, 37, 21.

⁷¹ C. Balazsi, K. Sedlackova, Z. Czigany, *Comp. Sci. Technol.* **2008**, 68, 596.

⁷² S. Handuja, P. Srivastava, V. D. Vankar, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5, 1211.

3.2 Objetivos

Teniendo en cuenta los precedentes mencionados, el objetivo de este capítulo de la tesis doctoral es la síntesis de CNTs sobre substratos de Si_3N_4 (poroso y pulido) mediante la técnica CVD, con vistas a controlar su longitud, pureza y diámetro. Para ello tomamos como punto de partida el trabajo previamente realizado en nuestro grupo de investigación en la puesta a punto de un sistema CVD no comercial que presenta una mayor versatilidad en la elección de las fuentes de carbono y la incorporación de otros reactivos.⁷³ En su día, una tarea que se realizó fue la de ajustar y optimizar parámetros tales como el tiempo de reacción, catalizador y temperatura. La selección del catalizador es un factor clave para desarrollar un crecimiento por CVD controlando la longitud de los CNTs obtenidos.

Una vez crecidos los CNTs, el siguiente paso consiste en su caracterización mediante el empleo de técnicas como el AFM, FESEM y TEM, de manera que podremos averiguar el diámetro del nanotubo, así como determinar su morfología (MWCNTs o SWCNTs) dependiendo del tipo de superficie utilizada. Además, emplearemos la espectroscopia micro-Raman para determinar la calidad de los CNTs calculando su grado de cristalinidad.

De manera resumida, los objetivos planteados en lo que respecta a los nanotubos de carbono durante esta tesis quedan de la siguiente manera:

- 1- Síntesis de nanotubos de carbono por CVD sobre substratos de Si_3N_4 (poroso y pulido), con longitud y diámetro controlados.
- 2- Caracterización de los nanotubos mediante el uso de técnicas tales como AFM, SEM, TEM y espectroscopia micro-Raman.

⁷³ V. López, L. Welte, M. A. Fernández, M. Moreno-Moreno, J. Gómez-Herrero, P. J. de Pablo, Félix Zamora, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 2830.

3.3 Discusión de resultados

3.3.1 Caracterización de los CNTs obtenidos por el método CVD sobre sustratos de Si_3N_4 (pulido y poroso)

Como ya hemos mencionado, en la literatura podemos encontrar un trabajo previo en el que se explica que los factores que determinan la longitud y densidad de los CNTs crecidos en un sustrato de SiO_2 son: la naturaleza del precursor catalítico, la temperatura que se alcanza durante el procedimiento del CVD y la densidad de nanopartículas metálicas que actúan como catalizador (Figura 3.4).⁷³ Basándonos en este estudio, empleamos condiciones experimentales similares en dos tipos de superficie: Si_3N_4 pulida y Si_3N_4 porosa (veáse Apéndice B, apartado B.3). Los CNTs crecidos por CVD se caracterizan empleando las técnicas de AFM, FESEM, TEM y micro-Raman que explicaremos a continuación.

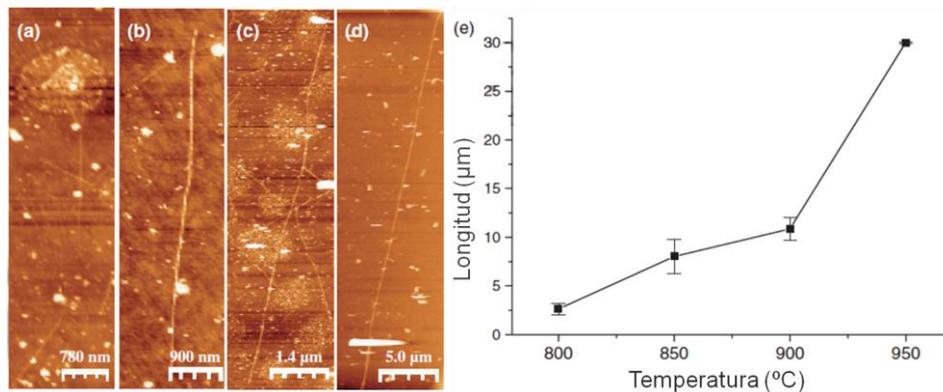


Figura 3.4: Imagen tomada por AFM de SWCNTs crecidos sobre sustratos de SiO_2 usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas: (a) 800° C con una longitud de $2.6 \pm 0.6 \mu\text{m}$, y altura de $1.7 \pm 0.6 \text{ nm}$; (b) 850° C con una longitud de $8 \pm 1.7 \mu\text{m}$ y altura de $1.7 \pm 0.7 \text{ nm}$; (c) 900° C con una longitud de $10.9 \pm 1.2 \mu\text{m}$ y altura de $2.1 \pm 0.9 \text{ nm}$ y (d) 950° C longitudes superiores a las $60 \mu\text{m}$ y alturas de $3 \pm 0.3 \text{ nm}$. (e) Representación de la longitud de los SWCNTs frente a la temperatura del proceso.

3.3.1.1 Caracterización por AFM de CNTs crecidos sobre un sustrato de Si_3N_4 pulido

La figura 3.5 muestra las imágenes obtenidas por AFM de estructuras monodimensionales sobre un sustrato de Si_3N_4 pulido, con un rango de alturas que va desde 1.5 a 2.5 nm y longitudes de unas decenas de micras. Estas observaciones, evidencian el crecimiento de SWCNTs sobre una superficie cerámica, lo que confirma que la naturaleza química del sustrato al comparar ambas superficies (SiO_2 vs. Si_3N_4 pulida) no presenta una diferencia notable.

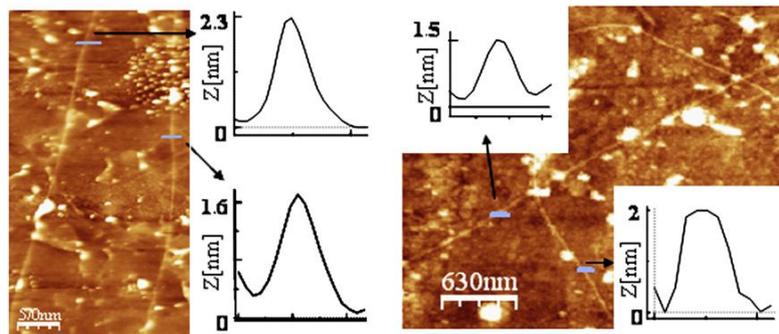


Figura 3.5: Imagen topográfica tomada por AFM de SWCNTs (rango de alturas de 1.5 a 2.5 nm) crecidos sobre un sustrato de Si₃N₄ pulido.

3.3.1.2 Caracterización por FESEM de CNTs crecidos sobre un sustrato de Si₃N₄ poroso

El crecimiento de CNTs mediante el proceso de CVD en sustratos porosos de Si₃N₄ da lugar a una serie de cambios considerables (figura 3.6). En primer lugar, se observa una mayor densidad de CNTs crecidos, en comparación con los obtenidos mediante el empleo de sustratos rectificados (figuras 3.6 a y b). Además, los CNTs no están aleatoriamente distribuidos sino que parecen estar orientados a lo largo de la dirección en la que se realizó el proceso de rectificado. Las imágenes de FESEM de alta resolución (figura 3.6 c y d) muestran nanotubos con un rango de longitudes que va desde 500 nm hasta 3 μm, con diámetros homogéneos y más gruesos (~ 60nm), que los crecidos previamente sobre las superficies de Si₃N₄ pulidas. Este valor del diámetro de los nanotubos obtenido sugiere que se ha producido un crecimiento de MWCNTs en lugar de SWCNTs.

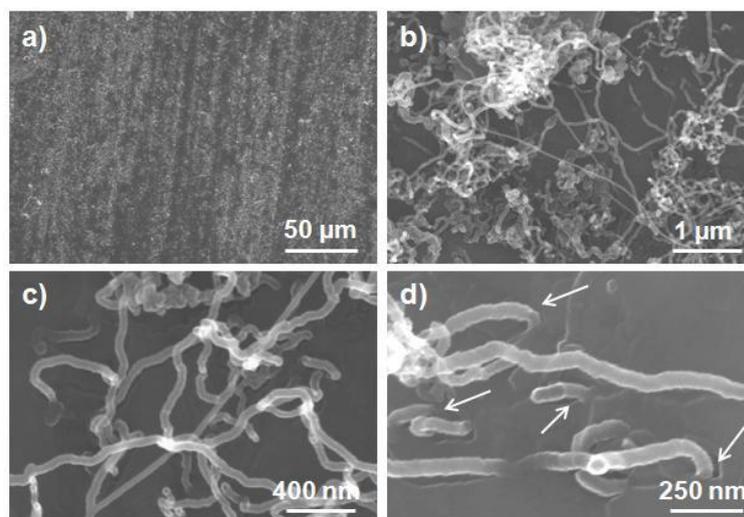


Figura 3.6: Imágenes tomadas por FESEM de CNTs crecidos sobre sustratos porosos de Si₃N₄ a distintos aumentos: a) CNTs crecidos a lo largo de la dirección de molienda (líneas verticales), b) alta densidad de

CNTs sobre el sustrato, c) y d) corresponden a CNTs anclados en el sustrato a través de las cavidades porosas. Los MWCNTs que crecen en los poros se indican con flechas.

3.3.1.3 Caracterización por TEM de CNTs crecidos sobre un sustrato de Si_3N_4 poroso

Las imágenes de TEM (figura 3.7) muestran la típica estructura de MWCNTs formada por múltiples láminas de grafeno enrolladas, con un diámetro exterior e interior de 60 y 50 nm respectivamente. En la imagen también se incluye el patrón de difracción por selección de área (SAD, en inglés, *selected area diffraction*) de MWCNTs, donde el eje del tubo se encuentra en posición vertical. El máximo 001 (002, 004, etc.) confirma que las láminas de grafeno están orientadas en paralelo al eje del tubo.⁷⁴

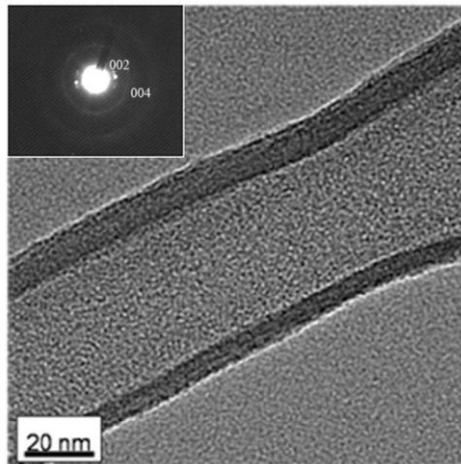


Figura 3.7: Imagen de TEM de un MWCNTs individual crecido sobre un sustrato poroso de Si_3N_4 . La imagen insertada corresponde al patrón de difracción de electrones de un nanotubo individual.

3.3.1.4 Caracterización por espectroscopia micro-Raman de CNTs crecidos sobre un sustrato de Si_3N_4 poroso

Se ha utilizado la espectroscopia micro-Raman para analizar la calidad de los MWCNTs crecidos. En la figura 3.8 se detectan los picos característicos de los CNTs que corresponden a las bandas D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}). Mientras que la banda D esta relacionada con los defectos de los MWCNTs, la G nos da una idea de la cristalinidad de los MWCNTs. Por lo tanto, la relación entre la intensidad de bandas D y G (I_D/I_G) permite estimar la cristalinidad de los CNTs.⁷⁵ En este caso en particular, I_D/I_G es de ~ 0.90 , lo que confirma un elevado grado de cristalinidad de los MWCNTs.

⁷⁴ K. Koziol, M. Shaffer, A. Windle, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 760.

⁷⁵ R. A. DiLeo, B. J. Landi, R. P. Raffaele, *Journal of Applied Physics* **2007**, 101, 064307.

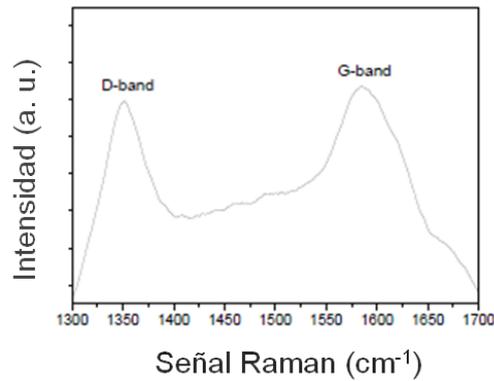


Figura 3.8: Espectro micro-Raman de MWCNTs crecidos sobre un substrato poroso de Si₃N₄.

Cabe destacar que los MWCNTs crecen en el interior de los poros del substrato (figura 3.6 c y d), donde supuestamente la concentración del catalizador es mayor. Esto implica una fuerte fijación mecánica del nanotubo al substrato, revelando la posible existencia de que, mediante el empleo de este método se mejora la tenacidad a la fractura. De esta forma, estos materiales pueden ser utilizados para la fabricación de herramientas, dispositivos o cualquier tipo de elemento que requiera simultáneamente un buen comportamiento termomecánico y tribológico, y una gran resistencia al desgaste, como por ejemplo, herramientas de corte, o componentes antidesgaste, como válvulas, rodamientos y cojinetes. También pueden ser empleados como substrato en el que exista un gradiente de porosidad donde crecer nanotubos de carbono en su interior y utilizar el dispositivo como catalizador o membrana.

3.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo se resumen en los siguientes puntos:

1. Hemos demostrado que el crecimiento de CNTs por el método de CVD sobre un sustrato de Si_3N_4 depende de la topografía de la superficie. De manera que, tras las observaciones de las imágenes realizadas por AFM, se comprueba que un sustrato plano y denso conduce al crecimiento de SWCNTs con un diámetro de 1.5-2.5 nm y unas pocas micras de longitud. Mientras que en el caso de un sustrato poroso se promueve la formación de MWCNTs con un diámetro de 60 nm y una longitud máxima de 3 μm , tal y como se observa en las imágenes obtenidas por SEM Y TEM. De manera que, los nanotubos se encuentran preferentemente en los poros.
2. El alto grado de cristalinidad que presentan los MWCNTs obtenidos sobre un sustrato poroso de Si_3N_4 , determinado mediante espectroscopia micro-Raman, resulta de especial interés en el desarrollo de nuevos dispositivos híbridos con posibles aplicaciones para el almacenamiento de lubricante en la superficie.

Capítulo 4

NANOMATERIALES 2D

4 NANOMATERIALES 2D

4.1 Introducción a los nanomateriales 2D

4.1.1 Grafeno: el primer ejemplo de nanomaterial 2D

En el año 2004 los científicos André Geim y Konstantin Novoselov de la Universidad de Manchester consiguen aislar por primera vez una lámina de grafeno, convirtiéndose así en el primer material bidimensional real.¹ Su método fue mediante la simple exfoliación micromecánica, que se basa, en la debilidad de la interacción entre las láminas de grafeno que conforman el grafito. Dicho método, consiste básicamente en la exfoliación repetida de una pieza de grafito HOPG (en inglés, *highly oriented pyrolytic graphite*) empleando cinta adhesiva. De este modo, se obtiene una variedad de láminas de distintas alturas, con una baja densidad de láminas monoatómicas, lo que limita esta técnica para aplicaciones tecnológicas a gran escala. Por ello, como veremos más adelante en el apartado 4.1.1.2 de este capítulo, la comunidad científica invierte su esfuerzo en la búsqueda de métodos alternativos para la obtención de láminas individuales de grafeno de forma eficaz.

Un nanomaterial 2D se define como aquel que puede ser aislado independientemente de la superficie y que consta de láminas de espesor monoatómico suspendidas. En esta definición se pueden incluir también aquellos materiales con varios átomos de espesor (menos de 10 nm).² Aparte del grafeno, existen en la literatura otros nanomateriales 2D que se han conseguido aislar independientemente de la superficie, como son el BN, MoS₂, NbSe₂ y Bi₂Sr₂CaCu₂O_x.³ Sin embargo, son escasos los ejemplos de polímeros orgánicos 2D, MOFs (en inglés, *metal organic frameworks*) y COFs (en inglés, *covalent organic frameworks*) mediante el método de aproximación *top-down*. En este capítulo se pretende mostrar el estado del arte de los nanomateriales 2D basándonos en los métodos de obtención y caracterización del grafeno y otros materiales alternativos como son los nanomateriales 2D inorgánicos, MOFs y COFs.

4.1.1.1 Propiedades y aplicaciones del grafeno

El grafeno es una lámina de espesor monoatómico compuesta por la unión de átomos de carbono con hibridación sp², formando una red cristalina hexagonal. Su nombre deriva del grafito. La estructura del grafito puede considerarse como un apilamiento

¹ K.S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Duobonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.

² R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**, 3, 20.

³ K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Boot, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Procl. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10451.

de un gran número de láminas de grafeno separadas las unas de las otras por una distancia de 0.34 nm, y unidas por interacciones de tipo van der Waals⁴ (figura 4.1).⁵

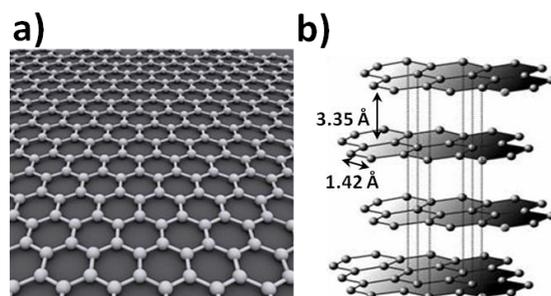


Figura 4.1: a) Representación artística de la estructura del grafeno. b) Grafito formado por láminas de grafeno que interactúan débilmente entre sí. (Imagen modificada de referencia 5).

Durante las últimas décadas, se invirtió un gran esfuerzo en la obtención de una sola lámina de grafeno, con el objetivo de tener acceso a una serie de propiedades que no presenta el material en volumen. Entre sus propiedades descritas hasta la fecha destacan:

- Alta elasticidad y dureza.⁶
- Alta conductividad térmica y eléctrica.⁷
- Elevada movilidad de electrones y huecos a temperatura ambiente. (>x100 que el Si).^{1,8}
- Es inerte químicamente, y mantiene sus propiedades a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- Alta densidad de corriente a temperatura ambiente. (~4-8 mA/μm, el equivalente a 10⁹ A/cm²).⁹

De modo que el grafeno ofrece un inmenso potencial en numerosas aplicaciones tecnológicas en las que se incluyen transistores de efecto de campo (FET, en inglés, *field effect transistor*),¹⁰ sensores,¹¹ baterías de litio,¹² y para la fabricación de

⁴ B. T. Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers, London, **1981**.

⁵ www.wikipedia.org.

⁶ C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, 321, 385.

⁷ (a) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, 8, 902. (b) N. M. R. Peres, *Reviews of Modern Physics* **2010**, 82, 2673.

⁸ K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **2008**, 146, 351.

⁹ J. Moser, A. Barreiro, A. Bachtold, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 163513.

¹⁰ Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**, 327, 662.

¹¹ F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 652. b) C. Shan, H. Yang, J. Song, D. Han, A. Ivaska, L. Niu, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 2378.

¹² E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. S. Zhou, T. Kudo, I. Honma, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2277.

electrodos conductores transparentes, empleados por ejemplo en pantallas táctiles,¹³ y de cristal líquido,¹⁴ células fotovoltaicas orgánicas,¹⁵ y LEDs orgánicos.¹⁶ A este respecto, el grafeno supera en términos de estabilidad química, flexibilidad y transparencia a los óxidos metálicos que se emplean en la actualidad (ITO, en inglés, *Indium tin oxide*).^{14b} Algunas de estas aplicaciones se encuentran en vías de implementación a nivel práctico.^{13,17} Sin embargo, las posibles aplicaciones tecnológicas del grafeno se han visto limitadas debido a la falta de técnicas fácilmente escalables y económicas para la obtención y procesamiento de láminas de grafeno a gran escala.

4.1.1.2 Métodos de obtención del grafeno

Como se indicó anteriormente, la exfoliación micromecánica fue el primer método empleado para la producción de láminas individuales de grafeno.¹ El método se ha ido simplificando desde sus inicios, y en la actualidad se produce la exfoliación frotando directamente el grafito contra una superficie (generalmente Si/SiO₂) como si se escribiera sobre la misma (figura 4.2).^{3,18} Mediante este sencillo procedimiento resulta posible la obtención de láminas de grafeno de hasta 0.2 nm y de una buena calidad tanto desde el punto de vista estructural como del electrónico.

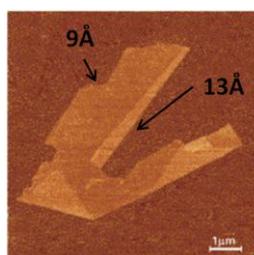


Figura 4.2: Imagen de AFM de un cristal de grafeno sobre un sustrato de SiO₂ donde pueden observarse los pliegues. El espesor medido del grafeno corresponde a la distancia entre láminas del grafito. (Imagen modificada de referencia 3).

A pesar de la sencillez del método, su rendimiento es muy bajo, únicamente se obtienen unas pocas láminas individuales o dobles por área de sustrato. Además, este

¹³ S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nanotechnol.* **2010**, 5, 574.

¹⁴ a) H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8535. b) P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1704.

¹⁵ X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, *Nano Lett.* **2007**, 8, 323.

¹⁶ P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N. D. Robinson, *ACS Nano* **2010**, 4, 637.

¹⁷ Y. M. Li, A. Valdes-Garcia, S. J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, K. A. Jenkins, *Science* **2011**, 332, 1294.

¹⁸ A. K. Geim, A. H. MacDonald, *Phys. Today* **2007**, 60, 35.

método no permite posicionar estas láminas en el SiO₂ de manera controlada. Estas limitaciones dificultan la implantación del grafeno en aplicaciones tecnológicas. Por ello, en la actualidad se están desarrollando y refinando métodos alternativos para la preparación de grafeno con el objetivo de abaratar los costes de producción, a la vez que se aumenta la cantidad de material obtenido. A este respecto, los métodos que en la actualidad resultan más prometedores son:

- Dispersar grafito con la ayuda de un disolvente orgánico¹⁹ o mediante un surfactante en solución acuosa.²⁰ Por ejemplo, recientemente se obtuvieron láminas de grafeno de alta calidad por sonicación del grafito en NMP (N-metilpirrolidona).²¹ Sin embargo, el éxito de esta técnica para la obtención de grafeno en grandes cantidades está limitado, debido a que en muchas ocasiones es inevitable la agregación de las láminas en suspensión.²²
- Crecimiento epitaxial en una superficie eléctricamente aislante de SiC en condiciones de ultra alto vacío y elevada temperatura.²³ Se producen así láminas de una gran calidad estructural, aunque la necesidad de trabajar en condiciones de ultra alto vacío y la gran temperatura necesaria para producir la sublimación del Si, limitan su aplicación a gran escala. Sin embargo, recientes estudios realizados a presión atmosférica en Ar parecen indicar que es posible obtener láminas de mayor calidad estructural que las obtenidas a vacío.²⁴
- Descomposición de hidrocarburos por CVD (en inglés, *chemical vapor deposition*) sobre una superficie metálica, empleando como catalizadores metales de transición como Ru y Ni entre otros, puede dar lugar a láminas de grafeno de grandes dimensiones laterales.²⁵ Como contrapunto, esta técnica está limitada por el sustrato y requiere condiciones de bajas presiones y temperaturas elevadas, lo que conlleva a un mayor coste.

¹⁹ A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, *Small* **2009**, 5, 1841.

²⁰ S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. Duesberg, J. N. Coleman, *Small* **2010**, 6, 458.

²¹ Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nature nanotech.* **2008**, 3, 563.

²² J. N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3680.

²³ (a) C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. Heer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19912. (b) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **2006**, 313, 951. (c) W. A. Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Potemski, M. Sadowski, G. Martinez, *Solid State Commun.* **2007**, 143, 92.

²⁴ K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 203.

²⁵ (a) P. W. Sutter, J. I. Flege, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 406. (b) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, 457, 706. (c) A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, 9, 30.

- Obtención de óxido de grafeno (GO) que no tiende a agregarse, y que se puede depositar como láminas individuales en la superficie. El GO se prepara mediante la oxidación fuerte de grafito por el método Hummer's,²⁶ generando un material laminar con un elevado grado de funcionalización debido a la presencia grupos carboxílicos. Estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico del GO, reduciendo las fuerzas interplanares y consiguiendo una total exfoliación de las laminas de GO con espesor monoatómico en medio acuoso, por aplicación de ultrasonidos o agitación. Así, se obtiene una elevada concentración y un alto rendimiento de láminas individuales de GO de 1nm de espesor, que puede observarse por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) (figura 4.3).²⁷ Para restituir las propiedades del grafeno, es necesario aplicar un proceso de reducción del GO. Por ello, se han investigado diferentes técnicas de reducción química con el objetivo de devolverle las propiedades originales, especialmente la conductividad. Como agentes reductores se han empleado hidracina e hidrógeno generado por plasma.²⁸ Tras el proceso de reducción, se obtienen láminas individuales de GO reducido que sólo devuelven parcialmente la conductividad mediante una reparación del carácter aromático. En este sentido, durante los últimos años se ha desarrollado un nuevo método de reducción química del GO con hidrógeno y el tratamiento con etileno en condiciones de CVD, obteniendo una mejora de la conductividad.²⁹ De hecho, debido a su elevada transparencia, las láminas de GO reducidas químicamente son consideradas buenos candidatos para la sustitución de los óxidos metálicos como electrodos en células solares.³⁰ Además, el grafeno también se puede utilizar para aplicaciones en catálisis.³¹ Por ejemplo, la presencia de GO reducido junto con las nanopartículas de paladio, asiste en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura.³²

²⁶ W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.

²⁷ S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 217.

²⁸ C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3499.

²⁹ V. López, R. S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, D. Olea, M. Burghard, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, K. Kern, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4683.

³⁰ G. Eda, M. Chhowalla, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2392.

³¹ a) J. Pyun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 46. b) M. Jahan, Q. Bao, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6707.

³² G. M. Scheumann, L. Rumi, R. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8262.

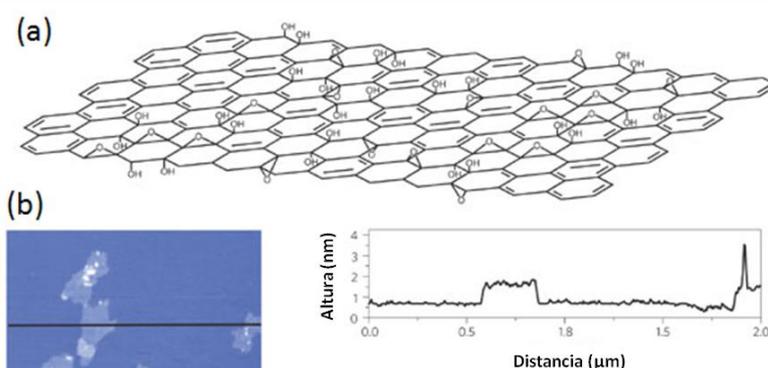


Figura 4.3: Óxido de grafeno. a) Estructura química del óxido de grafeno. b) Imagen de AFM de una lámina de GO con su correspondiente perfil. (Imagen modificada de referencia 27).

4.1.2 Nanomateriales 2D inorgánicos.

Casi simultáneamente a la fabricación de las primeras láminas de grafeno se obtuvieron también cristales o láminas individuales bidimensionales basados en materiales inorgánicos, como son los nitruros de boro (BN), óxidos metálicos, hidróxidos y calcogenuros.²

En este apartado mostraremos los distintos métodos de preparación de nanomateriales 2D inorgánicos como son la exfoliación micromecánica, crecimiento asistido por la superficie y exfoliación con agentes intercaladores.

4.1.2.1 Exfoliación micromecánica

Mediante el empleo del método de exfoliación micromecánica se han preparado y estudiado una gran variedad de cristales inorgánicos 2D tales como BN, MoSe, NbSe y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_x$.³ Estas láminas de espesor monoatómico son estables a temperatura ambiente y al aire, mantienen su continuidad macroscópica y son cristales de alta calidad.

A pesar de que la exfoliación micromecánica, empleada para exfoliar grafito, es el método más fácil y rápido para obtener materiales 2D, también ofrece una serie de inconvenientes, ya mencionados anteriormente para el caso del grafeno, como es un bajo rendimiento de láminas individuales. Por ello, durante los últimos años, se han desarrollado nuevos métodos para la obtención de materiales 2D inorgánicos.

4.1.2.2 Crecimiento asistido por la superficie

Al igual que en el crecimiento de grafeno mediante el método de descomposición térmica de hidrocarburos (apartado 4.1.1.2), la obtención de láminas de espesor monoatómico se ha conseguido mediante reacción química en superficie. Sin embargo, con esta metodología no podemos demostrar que el material es independiente de la

superficie, aunque tiene la principal ventaja de que se obtienen láminas individuales limpias.

Un ejemplo es la obtención de nanocintas de BN utilizando una plantilla formada por nanocintas de ZnS.³³ Las nuevas nanoestructuras de BN presentan características estructurales y optoelectrónicas distintas a las otras nanoestructuras de BN, como se demuestra por espectroscopia Raman, infrarroja, UV-vis, y catoluminiscencia.

Con el objetivo de mejorar este método, se fabricaron nanoláminas de BN sobre una superficie de Si/SiO₂ por CVD,³⁴ utilizando como precursores B, MgO y FeO en polvo, junto con un flujo de NH₃ gas. Con este proceso podemos controlar el tamaño (menor de 5 nm de altura), forma, estabilidad e hidrofobicidad de las nanoláminas de BN.³⁵ De hecho, un sistema de crecimiento similar se está utilizando para sintetizar nanotubos de BN.³⁶ No obstante, esta estrategia requiere del uso de altas temperaturas. Además, el producto final contiene inevitablemente restos de impurezas de metales y óxidos metálicos, que son difíciles de eliminar.³⁷

Para superar estos problemas, se desarrollaron nuevos métodos para la obtención de nanoláminas 2D mediante la aproximación *top-down*, que es un método más económico y relativamente sencillo.

4.1.2.3 Exfoliación por dispersión coloidal

Una alternativa a la exfoliación micromecánica y al crecimiento asistido por la superficie es la obtención de láminas mediante la exfoliación en una dispersión coloidal. Un ejemplo es el empleo de un agente intercalador (apartado 4.1.2.3.1), el cual permite la separación entre láminas evitando que se vuelvan a agregar. Uno de los intercaladores más utilizados es el TBA (tetrabutilamonio), aunque también existen el TMA (tetrametilamonio) y etilamonio. Un agente intercalador origina una dispersión coloidal provocada por la exfoliación de las nanoláminas del compuesto inorgánico (figura 4.4). Este método permite hacer una selección más precisa en lo que se refiere al tamaño y espesor de las láminas, (como por ejemplo por centrifugación). Además, llama la atención su capacidad para obtener láminas individuales con unas dimensiones laterales de varias micras. Otros ejemplos se basan en la simple aplicación de ultrasonidos (apartado 4.1.2.3.2), o mediante reacción hidrotermal del H₂O₂

³³ Z. G. Chen, J. Zou, G. Liu, F. Li, Y. Wang, L. Z. Wang, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *ACS Nano* **2008**, 2, 2183.

³⁴ A. Pakel, C. Zhi, Y. Bando, T. Nakayama, D. Golberg, *ACS NANO* **2011**, 5, 6507.

³⁵ C. H. Lee, J. Wang, V. K. Kayatsha, J. Y. Huang, Y. K. Yap, *Nanotechnology* **2008**, 19, 455605.

³⁶ K. H. Huo, Z. Hu, F. Chen, J. J. Fu, Y. Chen, B. H. Liu, J. Ding, Z. L. Dong, T. White, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 361.

³⁷ C. Zhi, Y. Bando, C. Tan, and D. Golberg, *Solid State Commun.* **2005**, 135, 67.

(apartado 4.1.2.3.3). Una herramienta fundamental para su caracterización ha sido el AFM, que en combinación con diferentes técnicas complementarias (como TEM, RX y XPS), han permitido analizar en detalle la morfología, estructura y composición química de láminas individuales. Todos los estudios realizados por AFM relacionados con la formación de nanoláminas en una dispersión coloidal, se resumen en la tabla 4.1. A continuación, se explicarán los ejemplos más destacables.

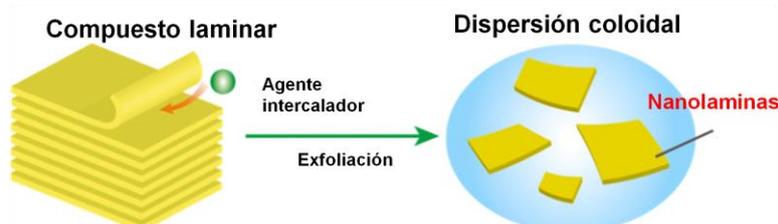


Figura 4.4: Representación esquemática de la exfoliación de un compuesto laminar para la obtención de nanoláminas en una disolución coloidal con la ayuda de un agente intercalador.

Composición de la lámina individual	Método de obtención	Intercalador	Referencia
MnO ₂	a) Protonación b) Intercambio H ⁺ -TBA ⁺	TBA ⁺	38
TBA _x H _{1.07-x} Ti _{1.73} O ₄ ·H ₂ O	a) Protonación b) Intercambio H ⁺ -TBA ⁺	TBA ⁺	42
CoO ₂ ⁻	a) Protonación b) Intercambio H ⁺ -TMA ⁺	TMA ⁺	39
TBA _x H _{1-x} Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀	a) Protonación de KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ b) Intercambio H ⁺ -TBA ⁺ c) Protonación	TBA ⁺	43a
Bi ₂ SrTa ₂ O ₉	a) Intercambio H ⁺ -Etilamonio b) Protonación de KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	Etilamonio	43e
Cs ₄ W ₁₁ O ₃₆ ²⁻	a) Protonación b) Intercambio H ⁺ -TBA ⁺	TBA ⁺	43f
Ni(OH) _{5/3} DS _{1/3}	a) Síntesis directa de Ni(OH) _{2-x} DS _x b) Reflujo en formamida	DS ⁻	46
Eu(OH) _{2.5} (DS) _{0.5}	a) Intercambio Cl ⁻ -DS ⁻ en Eu(OH) _{2.5} Cl _{0.5} b) Agitación en formamida	DS ⁻	48a
Ce(OH) ₃	a) Intercambio OH ⁻ -DS ⁻ en Ce(OH) ₃ b) Sonicación en formamida	DS ⁻	48b
Co _{1-x} Ni _x (OH) ₂	a) Intercambio OH ⁻ -DS ⁻ en Co _{1-x} Ni _x (OH) ₂ b) Sonicación en formamida	DS ⁻	49
Co _{2/3} Fe _{1/3} (OH) ₂ ^{1/3+}	a) Oxidación de Co _{2/3} -Fe _{1/3} (OH) ₂ LDH de Co ²⁺ -Fe ³⁺ con I ₂ b) Intercambio I ⁻ -ClO ₄ ⁻ c) Sonicación en formamida	ClO ₄ ⁻	50
[Mg _{2/3} Al _{1/3} (OH) ₂] ^{1/3+}	Reacción hidrotermal con H ₂ O ₂	-	51

Tabla 4.1. Listado de los materiales inorgánicos bidimensionales exfoliados en dispersión coloidal, que se han utilizado para la obtención de láminas individuales.

4.1.2.3.1 Exfoliación con agentes intercaladores

En el caso de los óxidos metálicos, su protonación crea repulsiones electroestáticas que facilitan su exfoliación. Mediante este procedimiento, se han obtenido láminas individuales de óxido de manganeso³⁸, cobalto³⁹, tantalio⁴⁰, rutenio⁴¹ y titanio⁴², así como también láminas de estructura tipo perovskita (figura 4.5).⁴³

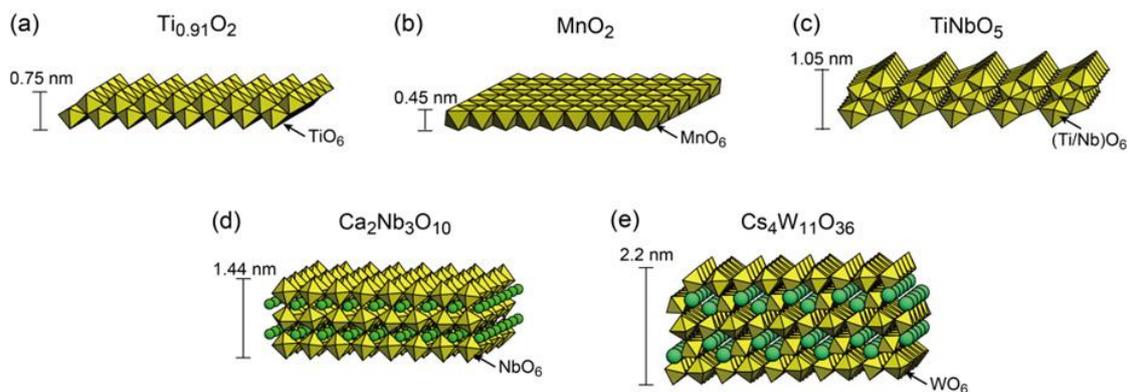


Figura 4.5: Selección de varias estructuras laminares de óxidos metálicos. (a) $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$, (b) MnO_2 , (c) TiNbO_5 , (d) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, (e) $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$. (Imagen modificada de referencias 38, 42 y 43).

En muchos casos, un intercalador químico como el tetrabutilamonio (TBA) ayuda a la separación entre láminas y obstaculiza un posible reensamblaje al material en volumen. Siguiendo esta estrategia, los óxidos metálicos laminares $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{Y}_{0.175}\text{O}_4$ (Y: vacante), $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$, y $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, se pueden utilizar como material de partida para la obtención de láminas individuales.^{38,43a,44} Una característica común de estos compuestos es la capacidad de intercambiar cationes, ya que en su estructura poseen metales alcalinos entre las láminas. La figura 4.6 muestra una imagen de AFM de láminas de $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$.⁴⁵

³⁸ Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3568.

³⁹ T. W. Kim, E. J. Oh, A. Y. Jee, S. T. Lim, D. H. Park, M. Lee, S. H. Hyun, J. H. Choy, S. J. Hwang, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10752.

⁴⁰ K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, R. Z. Ma, T. Sasaki, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4787.

⁴¹ K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu, W. Sugimoto, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4391.

⁴² T. Tanaka, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima, T. Sasaki, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3564.

⁴³ (a) R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3427. (b) R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2513. (c) R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Commun.* **2002**, 706. (d) S. Ida, C. Ogata, U. Unal, K. Izawa, T. Inoue, O. Altuntasoglu, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8956. (e) S. Ida, C. Ogata, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7052. (f) K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, R. Ma, K. Takada, I. Nakai, T. Sasaki, *ACS Nano* **2008**, 2, 1689.

⁴⁴ (a) T. Sasaki, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4682. (b) Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, *Solid State Ionics* **2002**, 151, 177.

⁴⁵ K. Fukuda, I. Nakai, C. Oishi, M. Nomura, M. Harada, Y. Ebina, T. Sasaki, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13088.

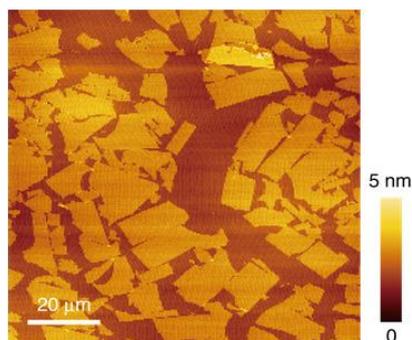


Figura 4.6: Imagen topográfica de AFM. Láminas de $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ sobre Si. (Imagen extraída de referencia 45).

Otro agente intercalador utilizado para la exfoliación de óxidos metálicos laminares es el dodecil sulfato (DS). Con el DS, se consigue un buen control de la forma de las láminas como en los casos del hidróxido de níquel⁴⁶ y el hidróxido de zinc⁴⁷ entre otros.⁴⁸ Cabe destacar la obtención de láminas individuales formadas por hidróxidos dobles laminares (LDH, en inglés, *layered double hydroxides*) de Co-Ni, ya que su caracterización electroquímica muestra una elevada capacidad específica y una estabilidad cíclica que puede ser útil en aplicaciones en supercondensadores y baterías recargables. Las imágenes de AFM y TEM muestran láminas individuales de hidróxidos dobles laminares de Co-Ni de 1nm de altura y con forma cónica (figura 4.7).⁴⁹

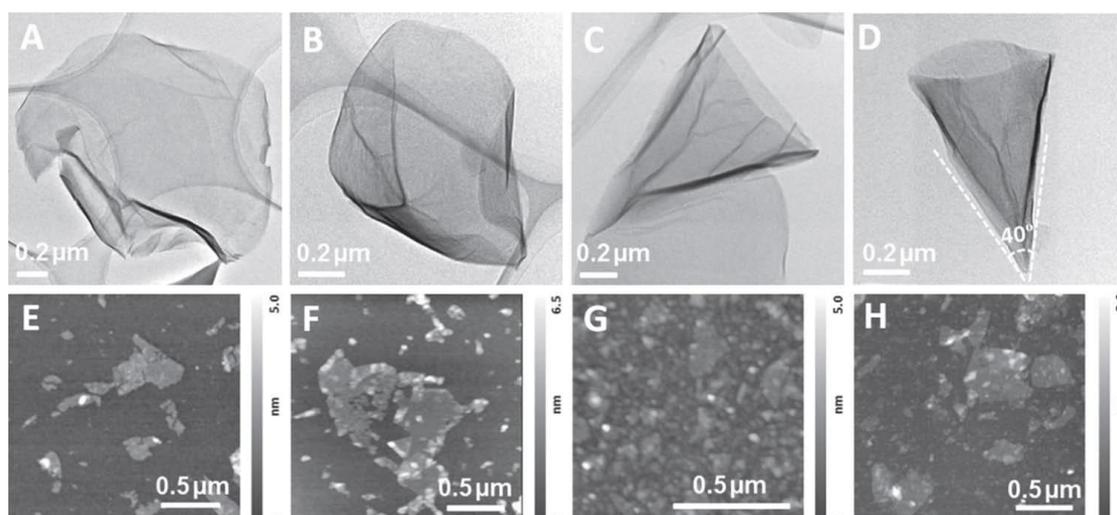


Figura 4.7: (A-D) Las imágenes de TEM muestran la formación de nanoconos mediante un proceso de enrollamiento de las láminas. (E-H) Imágenes de AFM de las láminas exfoliadas. E) nanoconos de hidróxido de Co en 5 mmol de SDS, F) nanoconos de hidróxido de Co en 20 mmol SDS, G) Nanoconos de hidróxido de Ni, y H) Nanoconos de hidróxido dimetálico de Co 0.5 -Ni 0.5. (Imagen extraída de referencia 49).

⁴⁶ S. Ida, D. Shiga, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14038.

⁴⁷ O. Altuntasoglu, Y. Matsuda, S. Ida, Y. Matsumoto, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3158.

⁴⁸ (a) L. F. Hu, R. Z. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 248. (b) T. Taniguchi, Y. Sonoda, M. Echikawa, Y. Watanabe, K. Hatakeyama, S. Ida, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 1010.

⁴⁹ X. Liu, R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2148.

4.1.2.3.2 Exfoliación con ultrasonidos

Un método alternativo para la obtención de láminas individuales es la exfoliación mediante la aplicación de fuerzas inducidas por ultrasonidos, que rompen las interacciones débiles entre láminas. Por ejemplo, la obtención de láminas hexagonales altamente cristalinas LDH de Co^{2+} - Fe^{3+} .⁵⁰ Las imágenes tomadas por AFM muestran la morfología y el tamaño de las láminas exfoliadas sobre una superficie de Si. Al igual que las imágenes de TEM, visualizan la irregularidad en la forma de las láminas, que es debida, a la formación de posibles fracturas durante el proceso de sonicación. La altura de las láminas (0,8 nm) corroboran su espesor monoatómico (figura 4.8).

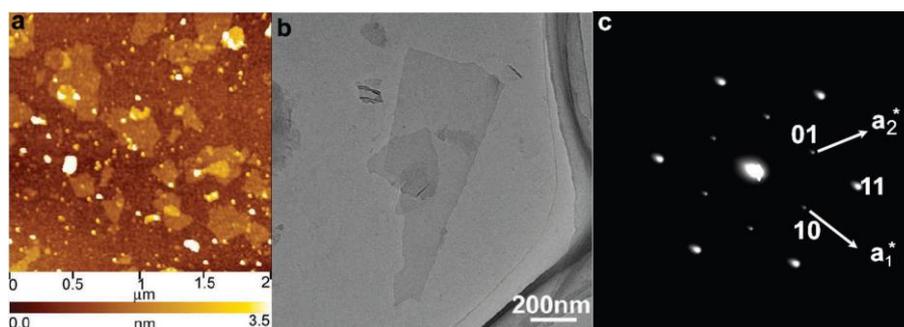


Figura 4.8: Láminas LDH) de Co^{2+} - Fe^{3+} : a) Imagen de AFM, b) imagen de TEM, y c) patrón de difracción de electrones de una lamina individual. (Imagen extraída de la referencia 50).

4.1.2.3.3 Exfoliación por reacción hidrotérmal con H_2O_2

Se han obtenido también láminas individuales de MgAl-LDHs a gran escala y empleando una metodología que consiste en un único paso.⁵¹ La reacción se lleva a cabo en condiciones hidrotérmal en presencia de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, urea y una alta concentración de H_2O_2 como reactivos, y agua como disolvente. Su éxito reside en las moléculas de oxígeno que se desprenden del H_2O_2 durante la reacción y se intercalan entre las láminas de LDH.

4.1.3 Una nueva clase de nanomateriales 2D inorgánicos: Polímeros de coordinación porosos (MOFs)

4.1.3.1 Polímeros de coordinación porosos (MOFs)

El inconveniente que presentan los polímeros 2D inorgánicos es que poseen escasas oportunidades en lo que respecta al diseño estructural. De manera que, existen materiales alternativos con una amplia variedad de propiedades físicas y químicas, que además, ofrecen la posibilidad de generar diversas arquitecturas mediante la

⁵⁰ R. Z. Ma, Z. P. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5257.

⁵¹ Y. Yan, Q. Liu, J. Wang, J. Wei, Z. Gao, T. Mann, Z. Li, Y. He, M. Zhang, L. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 371, 15.

introducción de fragmentos orgánicos. Es el caso de los polímeros de coordinación porosos (MOFs, en inglés, *metal organic frameworks*) (figura 4.9),⁵² formados a partir de la selección adecuada de ligandos y centros metálicos, que nos permite diseñar una amplia variedad de estructuras de distinta dimensionalidad,⁵³ dependiendo de la geometría e índice de coordinación del metal.

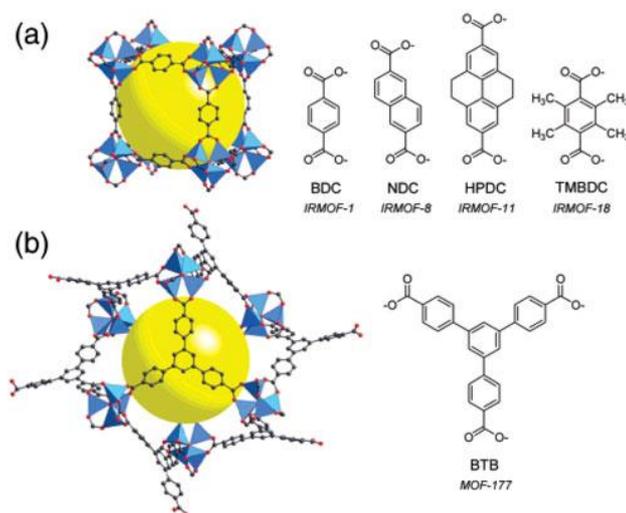


Figura 4.9: Varios ejemplos de estructuras de MOFs 3D más comunes. Consisten en la unión de clusters de Zn₄O con varias moléculas orgánicas: (a) IRMOFs y (b) MOF-177. (Imagen extraída de referencia 52a).

Para poder preparar tales especies necesitamos disponer de dos tipos de bloques de construcción. Por un lado, se encuentran los ligandos diseñados con geometría y número de posiciones de enlace adecuados. Estos son capaces de coordinarse con iones metálicos o compuestos de coordinación que poseen posiciones lábiles y geometrías bien definidas (figura 4.10).

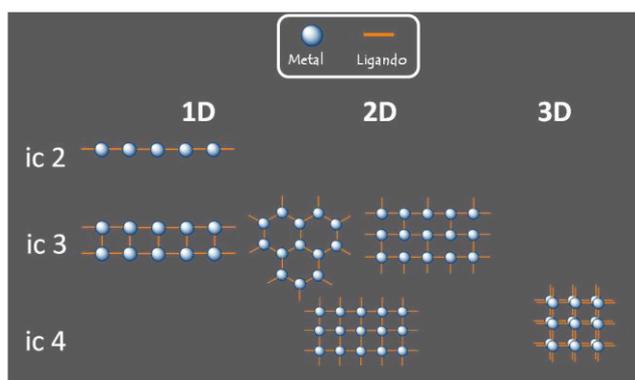


Figura 4.10: Esquema de las distintas geometrías posibles para la preparación de MOFs.

⁵² (a) J. Rowsell, A. Millward, K. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666. (b) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1257.

⁵³ (a) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, 404, 982. (b) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781. (c) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705. (d) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334. (e) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191. (f) Q. Li, W. Zhang, O. Š. Milajanić, C.-H. Sue, Y.-L. Zhao, L. Liu, C. B. Knobler, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2009**, 325, 855.

Estos compuestos presentan distintas propiedades, algunas de las cuales han sido ampliamente estudiadas, como las propiedades ópticas,⁵⁴ magnéticas,⁵⁵ adsorción de gases y porosidad.⁵⁶ Otras se encuentran en vía de desarrollo, como la conductividad eléctrica,⁵⁷ almacenamiento de luz⁵⁸ y la ferroelectricidad.⁵⁹ Estas propiedades dan lugar a múltiples y prometedoras aplicaciones en catálisis, almacenamiento de gases y/o transporte de fármacos.^{52a,60} Por otro lado se empiezan a utilizar como nanoreactores^{6060a} y en otras aplicaciones emergentes que implican electrónica molecular, celdas de combustible y catálisis quiral.^{53c} Como prueba de ello, la empresa BASF desarrolla un nuevo método de síntesis para el almacenamiento de hidrógeno y gas natural en vehículos.

4.1.3.2 Métodos de obtención de nanomateriales MOFs 2D

Este tipo de sistemas en superficie no ha sido muy estudiado a escala nanométrica, ya que presenta dificultad sobre el control de la dirección de crecimiento y del espesor de la lámina. Como ejemplo, tenemos la obtención de láminas ordenadas de MOFs 2D sobre un substrato metálico y en condiciones de ultra alto vacío por STM.⁶¹ Como ya hemos mencionado con anterioridad, este tipo de técnica mediante aproximación *bottom-up* requiere el empleo de una instrumentación muy compleja, además de cara. Las láminas que se obtienen están limitadas por su tamaño y superficie, por lo que no pueden emplearse para aplicaciones tecnológicas.⁶²

Por otro lado, existen muy pocos ejemplos bibliográficos basados en la obtención de láminas de MOF 2D mediante el empleo de técnicas *top-down*. El primer ejemplo fue realizado en el grupo de investigación del Dr. Félix Zamora.⁶³ Se prepararon láminas individuales de un polímero de coordinación 2D de Cu(I,II) ($[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$; IN = isonicotinato) mediante la sonicación en agua. Los análisis por AFM muestran láminas individuales de 0,6 nm de altura depositadas en HOPG (figura 4.11).

⁵⁴ D. B. Leznoff, J. Lefebvre, *J. Gold Bull.* **2005**, 38, 47.

⁵⁵ S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 103.

⁵⁶ R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **2005**, 436, 238.

⁵⁷ G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 115.

⁵⁸ M. Guo, H.-L. Cai, R.-G. Xiong, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1590.

⁵⁹ X. Zhang, M. A. Ballem, Z.-J. Hu, P. Bergman, K. Uvdal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5729.

⁶⁰ (a) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191. (b) D. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1537.

⁶¹ T.-C. Tseng, N. Abdurakhmanova, S. Stepanow, K. Kern, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 10211.

⁶² (a) J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, 437, 671. (b) M. Abel, S. Clair, O. Ourdjini, M. Mossoyan, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1203.

⁶³ P. Amo-Ochoa, L. Welte, R. González-Prieto, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gómez-García, E. Mateo-Martí, S. Delgado, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3262.

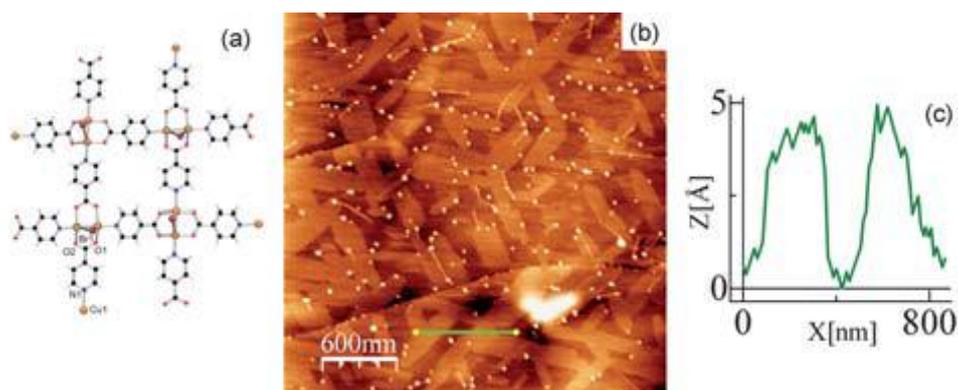


Figura 4.11: (a) Representación esquemática de una lámina individual de $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ (IN = isonicotinato). (b) Imagen topográfica de AFM de $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ en HOPG. (c) Perfil de altura correspondiente a la línea verde de la imagen (b). (Figura adaptada de la referencia 63).

Otro ejemplo más reciente y también realizado en el mismo grupo de investigación consiste en la exfoliación del MOF $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pym}_2\text{S}_2)(\text{m-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ mediante la inmersión de los cristales en agua, formando el compuesto $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$.⁶⁴ Esto es posible debido a que la débil interacción entre láminas permite alojar moléculas de agua en la cavidad de la estructura sin afectar a su cristalinidad. A continuación, los cristales de $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se someten a un exceso de agua con el objetivo de aumentar el número de moléculas de disolvente en la estructura y así producir la separación entre láminas. La figura 4.12 muestra las imágenes AFM de la exfoliación del compuesto de $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en presencia de agua a distintos tiempos. Al cabo de cuatro días se obtienen láminas de 2 nm de altura correspondiente a una sola lámina.

⁶⁴ A. Gallego, C. Hermosa, O. Castillo, I. Berlanga, C. J. Gómez-García, Eva Mateo-Martí, J. I. Martínez, F. Flores, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, S. Delgado, F. Zamora. *Advanced Materials* **2013**, 25, 2141.

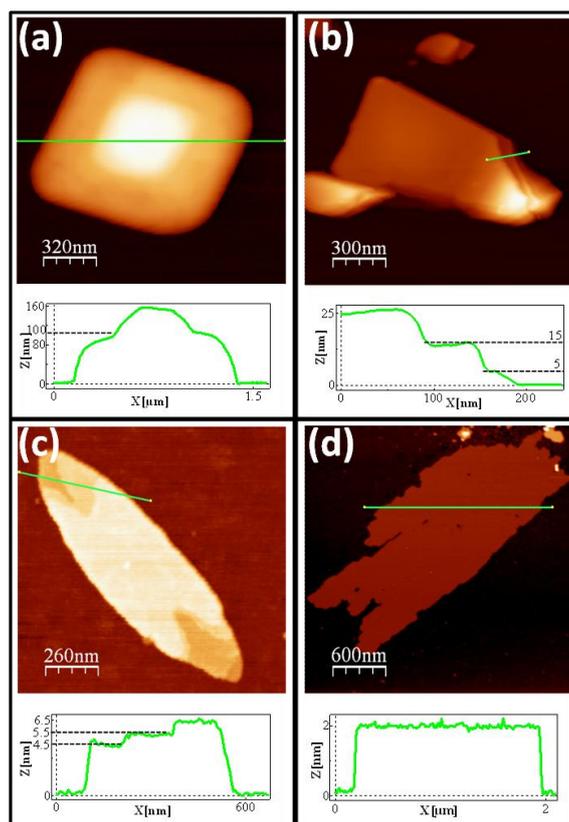


Figura 4.12: Imágenes topográficas de AFM de las láminas de $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtenidas en presencia de agua y depositadas por *drop-casting* sobre mica a distintos tiempos, con sus correspondientes perfiles de altura: (a) 1 día, (b) 2 días, (c) 3 días y (d) 4 días.

Este material en volumen presenta propiedades eléctricas y ópticas. Actualmente, se está llevando a cabo en el laboratorio de baja dimensionalidad del grupo de investigación del Dr. Félix Zamora y Prof. Julio Gómez-Herrero, el estudio de las propiedades físicas como son las propiedades mecánicas de las nanoláminas suspendidas y fotoluminiscencia. Este trabajo forma parte de la Tesis Doctoral de Cristina Hermosa del Olmo.

4.1.4 Polímeros orgánicos covalentes 2D (COFs)

Los COFs son una nueva clase de materiales porosos cristalinos, capaces de formar una estructura molecular periódica, de 2 o 3 dimensiones, a partir de la unión de bloques de construcción orgánicos.⁶⁵ A diferencia de los MOFs, los COFs, al estar unidos por enlaces covalentes, presentan una estabilidad adicional en comparación con los

⁶⁵ (a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166. (b) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268. (c) A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914. (d) R. W. Tilford, S. J. Mugavero, P. J. Pellechia, J. J. Lavigne, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2741. (e) S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. L. Jiang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8958. (f) Wan, S., J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. L. Jiang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5547. (g) E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 672. (h) X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Rev. Soc.* **2012**, *41*, 6010.

materiales formados por enlaces de coordinación metal-ligando.⁶⁶ Los COFs, están compuestos por elementos ligeros, tales como carbono, boro, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, en contraste con los MOFs que contienen átomos pesados. El empleo de distintos ligandos aromáticos rígidos, conduce a la formación de estructuras robustas con un control preciso y predecible de su topología y porosidad.⁶⁷ Además las distintas subunidades, como otros grupos funcionales, llevan a la formación de poros con distintas funcionalidades, aumentando las posibilidades de diseño en esta nueva clase de materiales. La figura 4.13 muestra como podemos variar la cavidad del poro de estos materiales en función de los compuestos orgánicos seleccionados.

⁶⁶ W. Niu, C. O'Sullivan, B. M. Rambo, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *Chem. Commun.* **2005**, 34, 4342.

⁶⁷ J. X. Jiang, A. I. Cooper, *Top. Curr. Chem.* **2010**, 293, 1.

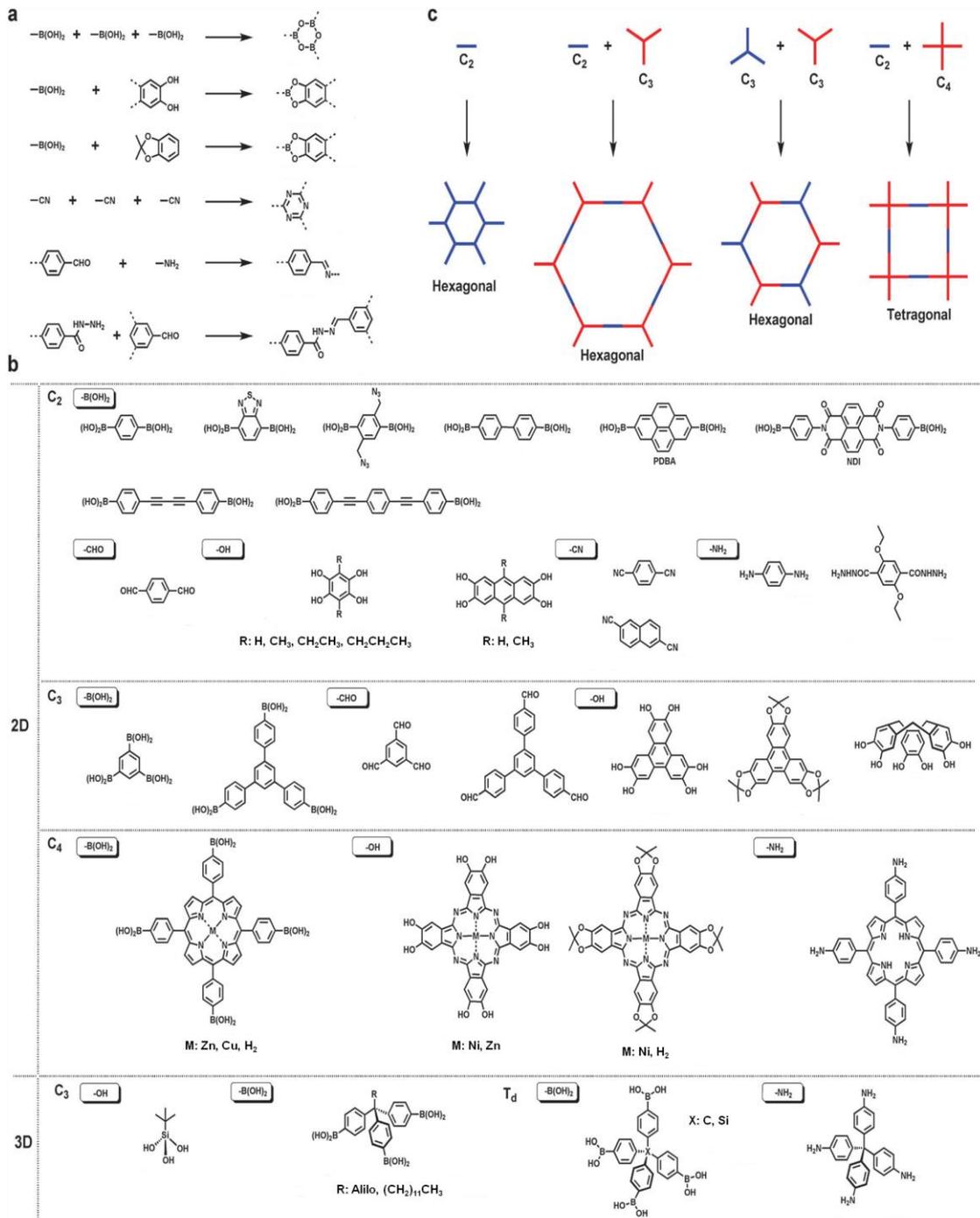


Figura 4.13: (a) Esquema de las posibles reacciones químicas para la preparación de COFs. (b) Geometría de los bloques de construcción dividida según el tipo de grupo funcional utilizado. (c) Combinación de las distintas geometrías de los bloques de construcción para el diseño de COFs laminares. (Imagen modificada de referencia 65h).

Debido a su estructura basada en enlaces covalentes los COFs presentan propiedades tales como baja densidad, alta estabilidad térmica, elevada superficie específica, absorción de gases y conductividad eléctrica.^{65f,68} Hasta ahora, numerosos estudios se

⁶⁸ M. A. A. Musa, C.-Y. Yin, R. M. Savory, *J. Inst. Eng. Malaysia* **2010**, *71*, 3.

han centrado en aplicaciones basadas en la absorción y almacenamiento de gases.^{65a-d, 67,69} Sin embargo, la selección adecuada de los bloques de construcción, los convierte en prometedores candidatos para ser utilizados en catálisis, sensores, dispositivos optoelectrónicos, colectores de energía solar, etc.^{65f,g,69b, 70}

Otra propiedad interesante es que las estructuras basadas en COFs laminares, pueden estar apiladas por interacciones π - π , formando una estructura 3D eclipsada (figura 4.14).^{65a,71} Esta forma de apilamiento proporciona un medio único para la formación de sistemas 2D ordenados que son difíciles de crear. De manera que los COFs 2D ordenados podrían facilitar el transporte de carga en la dirección del apilamiento o la formación de estados fotoexcitados (excitones), ofreciendo así un gran potencial en el desarrollo de nuevos sistemas electrónicos y materiales fotofuncionales para futuras aplicaciones en optoelectrónica y energía fotovoltaica.^{65h}

⁶⁹ (a) F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4570. (b) H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8875. (c) C. J. Doonan, J. D. LeVangie, A. P. Côté, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 235. (d) H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8875.

⁷⁰ (a) P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3450. (b) E. L. Spitler, M. R. Giovino, S. L. White, W. R. Dichtel, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1588. (c) S. Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W. G. Song, C. Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19816. (d) X. S. Ding, J. Guo, X. A. Feng, Y. Honsho, J. D. Guo, S. Seki, P. Maitarad, A. Saeki, S. Nagase, D. L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1289. (e) X. A. Feng, L. Chen, Y. Dong, D. Jiang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1979.

⁷¹ R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5296.

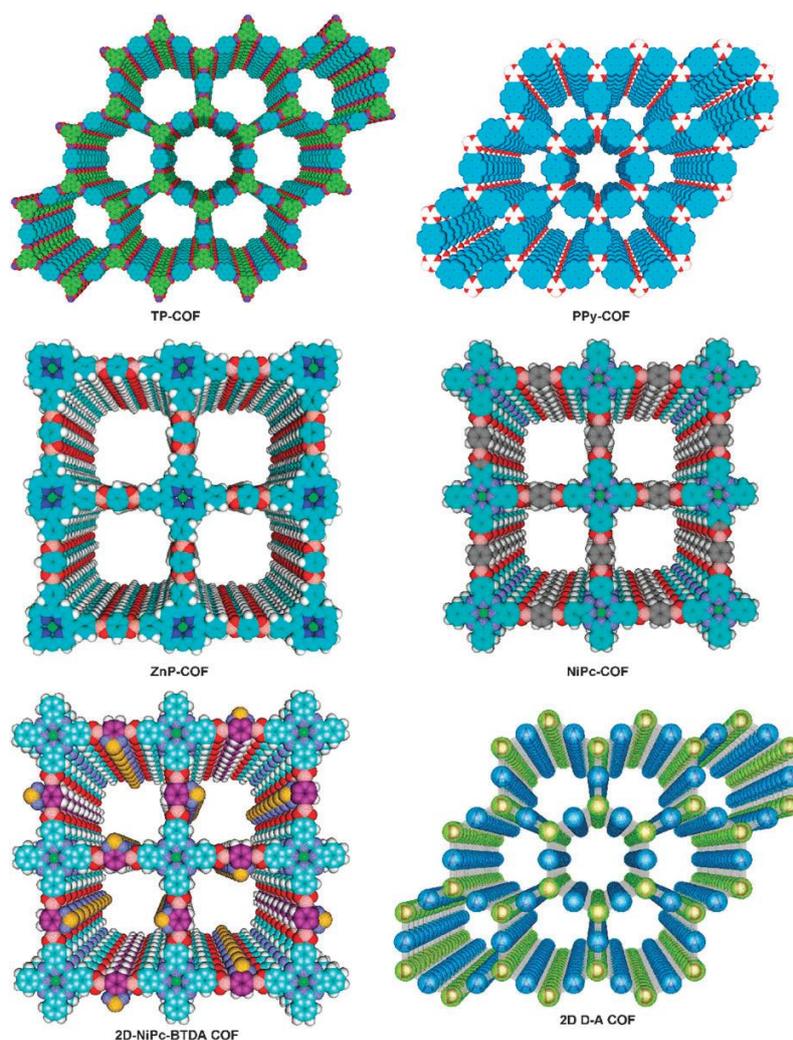


Figura 4.14: Ejemplos de COF 2D laminares apilados por interacción π formando canales monodimensionales. (Imagen extraída de referencia 65h).

La planaridad de las láminas depende directamente de la aromaticidad resultante del proceso de condensación de las subunidades orgánicas seleccionadas. Su robustez estructural y su carácter laminar convierten a los COFs 2D, en materiales idóneos para la formación de polímeros 2D “reales”, entendiendo “real” como una lámina individual que adopta una serie de propiedades distintas a las del material en volumen como, por ejemplo, el caso del grafeno y el grafito.⁷²

4.1.4.1 Métodos de obtención de nanomateriales COFs 2D

Una primera aproximación para la obtención de nanoláminas de COFs 2D, fue mediante técnicas *bottom-up*. Al igual que sucede en la preparación de nanomateriales 2D inorgánicos, se obtienen láminas de espesor monoatómico con dimensiones

⁷² J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int.Ed.* **2009**, 48, 1030.

laterales de varios nanómetros.⁷³ Sin embargo, esta técnica no es útil para aplicaciones a gran escala por tres razones. La primera, es que necesitan condiciones de ultra alto vacío (UHV) y elevadas temperaturas, lo que requiere de una instrumentación compleja además de cara. En segundo lugar, las láminas que se obtienen no son independientes de la superficie y no se puede demostrar que sean estables al aire, limitando su aplicación en determinados sustratos. Por último, las dimensiones laterales de las láminas observadas por STM están limitadas por su pequeño tamaño.

Siguiendo los métodos *bottom-up*, se han conseguido aislar láminas de COF-2D sobre grafeno en condiciones solvotermales.⁷⁴ Las láminas obtenidas muestran mejor cristalinidad que el compuesto en volumen. Mediante este método se obtienen láminas con mayor dimensión lateral pero con alturas entre 100-200 nm (figura 4.15).

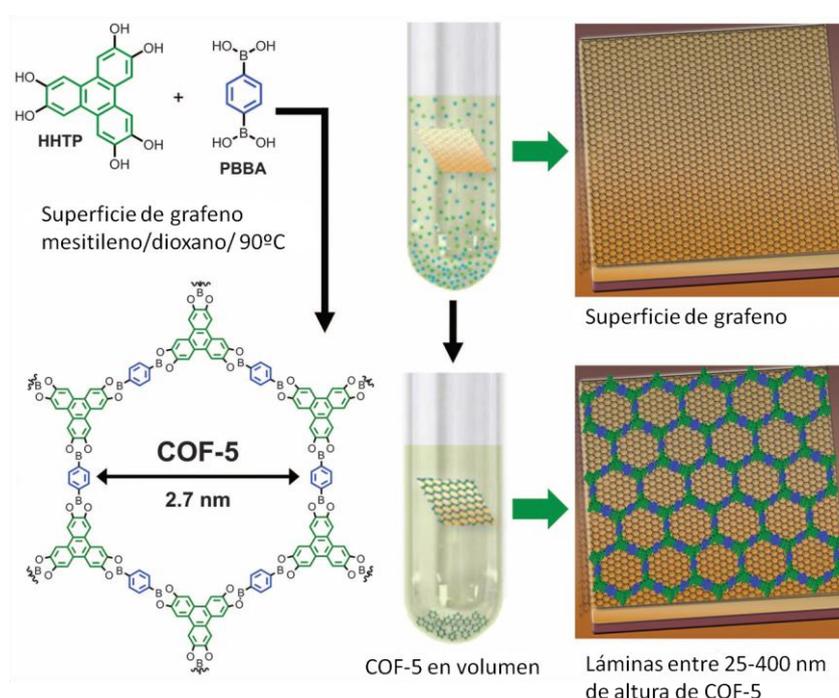


Figura 4.15: Condensación solvotermal de HHTP y PBBA en presencia de un sustrato que actúa como soporte para la formación de láminas de COF-5 sobre grafeno. En la parte inferior del tubo de reacción, precipita el compuesto en forma de polvo. (Imagen modificada de referencia 74).

⁷³ (a) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, and S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687. (b) N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gignes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6678. (c) M. Treier, N. V. Richardson, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14054. (d) M. In't Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D. B. Amabilino, R. Raval, *Chem. Commun.* **2008**, 1536. (e) S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4406. (f) D. F. Perepichka, F. Rosei, *Science* **2009**, 323, 216. (g) Rico Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Klotz, W. M. Heckl, M. Lackinger, *Chem. Commun.* **2009**, 4456.

⁷⁴ J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel, *Science* **2011**, 332, 228.

4.2 Objetivos

A partir de los procedimientos descritos hasta el momento para la obtención de láminas de grafeno y materiales inorgánicos 2D, uno de los objetivos principales de este trabajo consiste en el desarrollo de un método adecuado, reproducible y eficiente para aislar láminas de espesor monoatómico de COFs 2D mediante la aproximación *top-down*. Para ello, nos basamos en los resultados cosechados previamente por el método de exfoliación mediante la aplicación de fuerzas mecánicas inducidas por la sonicación en el disolvente adecuado utilizado previamente en la separación de láminas de grafeno y los nanotubos de carbono.⁷⁵

De este modo, el primer paso será encontrar el disolvente capaz de exfoliar el compuesto, además de optimizar los parámetros de tiempo y potencia de sonicación con el objetivo de obtener láminas de espesor monoatómico. A continuación, se buscará un método de deposición adecuado con el objetivo de poderlo aplicar a diferentes tipos de polímeros orgánicos 2D. Finalmente, se analizará la estructura del polímero a la eficiencia y la exfoliación mediante el empleo de técnicas tales como AFM, TEM, IR y XPS.

De esta forma, se pretende aportar un nueva vía para obtener materiales a escala nanométrica que dé lugar a una nueva familia de materiales análogos al grafeno.

En resumen los objetivos propuestos para la obtención de nanoláminas de COFs se dividen en:

- 1- Obtención de diversos polímeros orgánicos bidimensionales (COFs) en volumen.
- 2- Desarrollo de un método adecuado para su exfoliación con la idea de obtener láminas de espesor monoatómico, empleando, para ello, la sonicación del sólido seleccionando y variando el tiempo, la potencia y el disolvente empleados.
- 3- Adsorción del compuesto exfoliado en distintas superficies (SiO₂ y mica).
- 4- Caracterización morfológica, química y espectroscópica de las nanoláminas de polímero 2D mediante el uso de AFM, TEM, IR y XPS.

⁷⁵ a) S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, P. Niraj, Z.-T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. Coleman, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1876. b) Y. Hernández, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 563.

- 5- Estudio del efecto de la exfoliación sobre la estructura de una serie de COFs laminares con un tamaño de poro variable.

4.3 Discusión de resultados

4.3.1 Exfoliación del compuesto COF-8.

El principal objetivo de este capítulo de la tesis fue, en un principio, la obtención de láminas de espesor monoatómico a partir del material laminar. Para el desarrollo experimental de esta idea, el compuesto seleccionado fue el recientemente publicado COF-8, basado en la condensación de 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno (HHTP) y ácido 1,3,5-tris[4-fenilborónico]benzeno (BTPB) (figura 4.16).^{65c} Su elección se debe a que posee una estructura altamente ordenada, lo que le permite tener un tamaño de poro homogéneo (1,64 nm) y una elevada área superficial. Además es cristalino y se obtienen altos rendimientos a partir de una síntesis sencilla y reproducible.

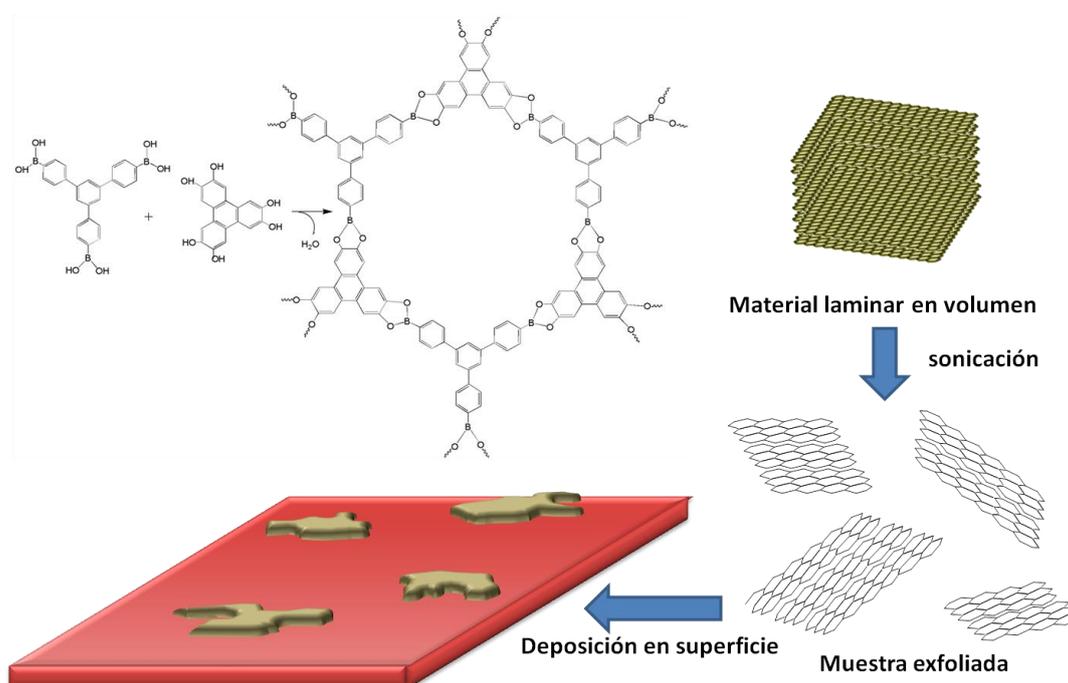


Figura 4.16: Representación esquemática de la síntesis de COF-8 en volumen, procedimiento de exfoliación micromecánica y adsorción en superficie.

Este tipo de polímeros laminares (COFs), presentan una fuerte interacción π - π interlaminar con una distancia entre láminas de 3.4-3.6 Å. Para romper las interacciones no covalentes entre las láminas de COF-8 hemos hecho uso de las fuerzas mecánicas inducidas mediante la sonicación en un disolvente adecuado. En esta muestra en particular, el disolvente más eficaz fue el CH_2Cl_2 , aunque se utilizaron otros como el $CHCl_3$, formando una estructura laminar del material con alturas en un rango de 9-10 nm y con dimensiones laterales menores que las observadas con CH_2Cl_2 (Vease apéndice B, apartado B.5.2). La idoneidad de este disolvente (CH_2Cl_2) en lugar de otros se basa en su volatilidad, bajo contenido en agua y elevada pureza química. En este caso y debido a que el compuesto no es soluble, los enlaces más débiles son las interacciones π - π que mantienen las láminas apiladas. Por esta razón, si conseguimos

romper dichas interacciones bajo las condiciones necesarias de disolvente, potencia y tiempo de sonicación, podríamos obtener nanoestructuras del polímero en superficie. Para comprobar la eficacia de la exfoliación en el disolvente seleccionado se sonicó una disolución del compuesto COF-8 en CH_2Cl_2 . Con esta idea, determinamos la cantidad de sólido que se transfiere a la disolución en un experimento que consta de 2 pasos (figura 4.17):

- a) Sonicación de una disolución de COF-8, seguido de la centrifugación de la suspensión resultante.
- b) Evaporación del disolvente hasta sequedad con Ar.

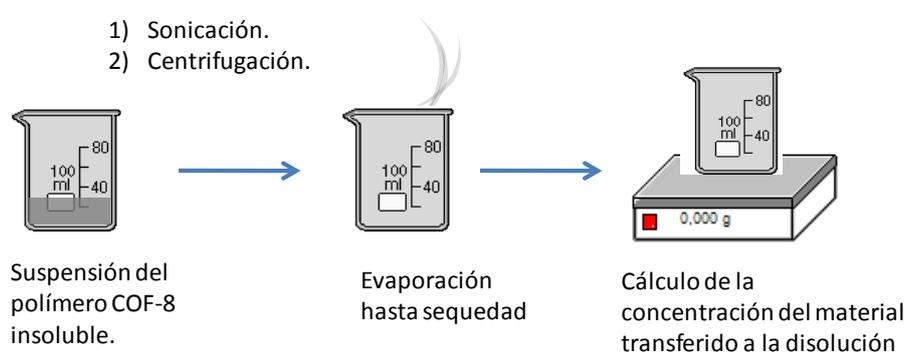


Figura 4.17: Representación esquemática de los pasos de los que consta el experimento de cálculo de la cantidad de sólido que se transfiere a la disolución.

El experimento, comienza con la sonicación de la suspensión de COF-8 en CH_2Cl_2 seco y bidestilado (1 mg/mL) durante 15 minutos (Frecuencia: 24KHz; amplitud 42 μm ; véase apéndice B, apartado B.5.3). Cabe mencionar que el experimento se realizó sonicando a mayor potencia (24 kHz, 105 μm , 460 W/cm^2), dando como resultado estructuras laminares de menor dimensión lateral (<1 μm) (vease apéndice B, apartado B.5.2). La suspensión resultante se centrifuga durante 5 min a 9000 rpm obteniendo una disolución transparente y sin apenas color. Finalmente, el residuo seco obtenido después de la evaporación completa del CH_2Cl_2 , indica que la concentración del material que se transfiere del sólido insoluble de partida a la disolución después del proceso de sonicación es de 0.03 mg/mL.

Se ha realizado una caracterización espectroscópica por IR y XPS sobre los productos de partida, el compuesto obtenido en volumen y del residuo sólido obtenido a partir de la disolución sonicada.

4.3.1.1 Caracterización por espectroscopia IR

La caracterización por espectroscopia infrarroja muestra que los espectros del material exfoliado y en volumen son idénticos (figura 4.18). La formación del COF-8 se confirma debido a la presencia de bandas en el IR (cm^{-1}). B-O (1359), C-O (1245) y B-C (1015).

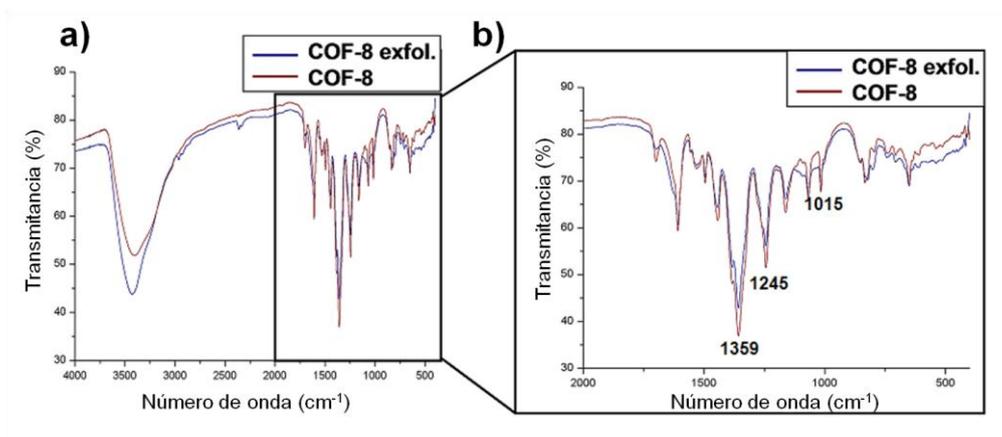


Figura 4.18: Comparación de las señales del espectro IR correspondientes al material exfoliado y en volumen de COF-8. Detalle del espectro IR entre 2000-400 cm^{-1} .

4.3.1.2 Caracterización por espectroscopia XPS

Mediante el estudio por espectroscopia de XPS se observan datos relevantes en las señales de B y C después del proceso de sonicación (figura 4.19). Con el propósito de conocer el entorno químico del material exfoliado y en volumen, se analizaron de manera individual las regiones de energía de los átomos de B y C. De este modo, si nos fijamos en los picos asignados al C 1s para el ácido triborónico, el COF-8 en volumen y el material exfoliado, se observa una señal intensa a 284.9 eV que va acompañada de otra minoritaria a 286.6 eV, típico de un material formado por anillos aromáticos. Además, las medidas de XPS tomadas para el COF-8 en volumen antes de someterlo al proceso de ultrasonidos muestran la aparición de una señal débil a 291.6 eV debido a la interacción π - π que aparece en la estructura, la cual no se observa en el compuesto exfoliado. Esta señal (291.6 eV), que no aparece en el material exfoliado, indica la presencia de una estructura ordenada.

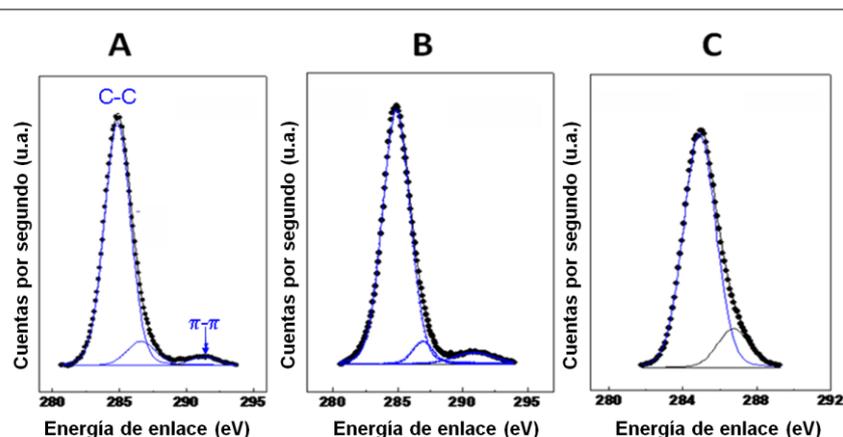


Figura 4.19: Espectro de XPS de C(1s) correspondiente al compuesto de partida el ácido 1,3,5-tri(4-fenilborónico) (A), al compuesto en volumen de COF-8 (B) y al COF-8 exfoliado (C).

Otro aspecto importante se encuentra en la figura 4.20 donde se muestra el espectro del nivel 1s del B del ácido triborónico, el COF-8 en volumen y el material exfoliado. Los valores de la energía de enlace del B(1s) para las 3 muestras se encuentran muy próximas entre ellas y corresponden a un entorno tipo C-B-O₂. Sin embargo, sorprendentemente, el material exfoliado se diferencia ligeramente del COF-8 en volumen (191.2 vs 191.7 eV). Esto puede deberse a la ausencia de interacción entre láminas, lo cual tiene un efecto evidente en la estructura electrónica de los átomos de B. El átomo de B parece ser más sensible al cambio que implica la exfoliación. En cambio, el C no muestra este cambio, de acuerdo con los datos de espectroscopia XPS para el grafito y el grafeno producido por crecimiento epitaxial sobre SiC, los cuales muestran unas energías de enlace idénticas para el C(1s) en ambos materiales.⁷⁶

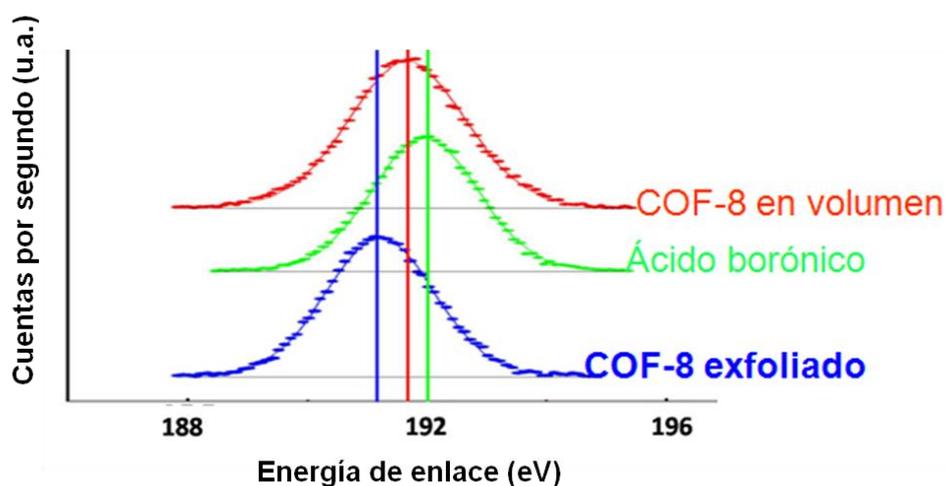


Figura 4.20: espectro de XPS del B(1s) para el COF-8 en volumen (arriba en rojo), ácido borónico (medio en verde), y muestra sonicada (abajo en azul).

⁷⁶ L.B. Biedermann, M. L. Bolen, M. A. Capano, D. Zemlyanov, R. G. Reifenberger, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 125411.

4.3.1.3 Nanoláminas aisladas en superficie mediante aproximación *top-down*

El método de exfoliación está basado en la aplicación de ultrasonidos, centrifugación del sólido inicial en el disolvente adecuado y medidas de AFM y TEM, permitiendo optimizar las siguientes condiciones: el tipo de disolvente, tiempo y potencia de aplicación de ultrasonidos, revoluciones por minuto y tiempo de centrifugado.

4.3.1.3.1 Caracterización por AFM

La estructura laminar del material obtenido después del proceso de sonicación se observó mediante AFM. El AFM es una técnica idónea para determinar las alturas y dimensiones laterales de materiales formados por láminas individuales y/o de varias capas.⁷⁷ Por lo tanto, y con el objetivo de establecer si es posible asilar láminas de pocos nanómetros de espesor de COF-8 en superficie, tras el proceso de sonicación se obtiene una disolución que se diluye 10^9 - 10^{10} veces y se deposita sobre mica y SiO₂ por *drop-casting*. El experimento de control, consiste en la deposición por *drop-casting* del disolvente puro sin el polímero COF-8 (véase apéndice B, apartado B.5.2), dio lugar a una superficie limpia o con pequeñas cantidades de materia no organizada. Por el contrario, la adsorción en superficie de COF-8 en disolución, después del proceso de sonicación, produce nanoestructuras con alturas comprendidas entre 4 y 10 nm de altura y varias micras de espesor. En la suspensión diluida, la cantidad de material depositado no es suficiente para cubrir todo el sustrato. Sin embargo, la deposición de disoluciones más concentradas da lugar al colapso de las láminas en determinadas zonas de la superficie, lo que es achacable al proceso de secado de la gota una vez depositada. Al secar, existen zonas del sustrato donde se concentra la mayor parte de las nanoestructuras, debido a la retirada paulatina del disolvente, dejando círculos de secado. En definitiva, se confirma que únicamente bajo estas condiciones ha sido posible observar mediante AFM nanoláminas a una concentración determinada y en determinadas regiones, donde la mayoría de la superficie está vacía. La figura 4.21 muestra imágenes tomadas por AFM de las láminas en mica (figura 4.21a) y SiO₂ (figura 4.21b). Además, en algunos casos se observan escalones (figura 4.21b), indicando los distintos grados de exfoliación en la misma nanoestructura.

⁷⁷ I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 013705.

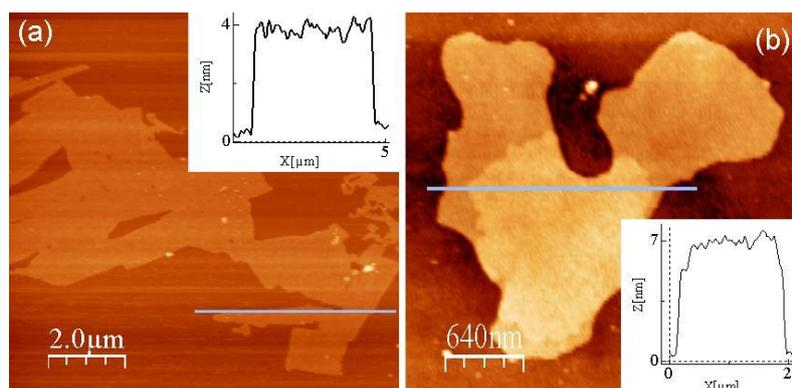


Figura 4.21: Imágenes de topografía de AFM, con su correspondiente perfil de altura, de COF-8 depositado sobre a) mica y b) SiO₂.

Las alturas características observadas en SiO₂ y mica son de 4 nm, lo que nos indica que las láminas están formadas por, aproximadamente, 10 láminas de COF-8. Además, si consideramos que la adsorción del compuesto se ha llevado a cabo tanto en mica como en SiO₂, podemos afirmar que la existencia de las láminas es independiente de la superficie. Esto nos indica que el material no necesita ningún tipo de superficie para formarse y que puede ser transferido directamente desde la disolución.

4.3.1.3.2 Caracterización por TEM

Se ha desarrollado el mismo procedimiento indicado en el apartado anterior, con vistas a la deposición sobre rejillas comerciales de cobre con soporte de carbono, aptas para la observación por TEM. Las imágenes obtenidas por TEM avalan las medidas tomadas por AFM. La figura 4.22 muestra un ejemplo de imagen de COF-8 exfoliado obtenida a bajos aumentos. Los escalones que presenta en los bordes se asemejan a una estructura multicapa.

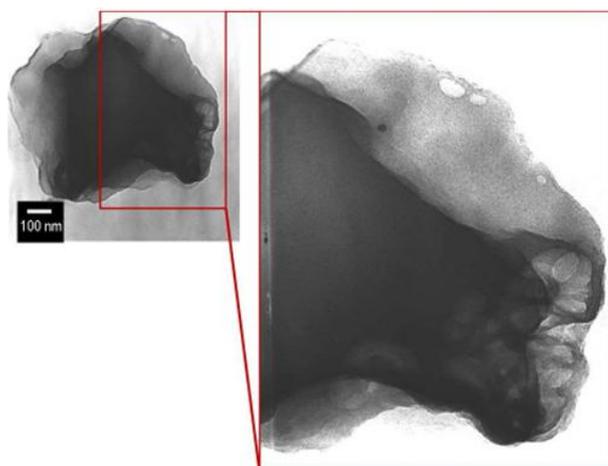


Figura 4.22: Imagen de TEM del COF-8 y zoom en una zona específica de la estructura que muestra su naturaleza laminar.

Las imágenes de TEM de alta resolución aportan información estructural adicional. La figura 4.23a muestran un patrón periódico que se repite cada 1.7 nm. Esta distancia es

característica del tamaño de poro del COF-8, la cual da lugar a una estructura ordenada.^{65c} Además, en la figura 4.23b, las láminas que se observan muestran un apilamiento regular con una distancia periódica de 0.34 nm.

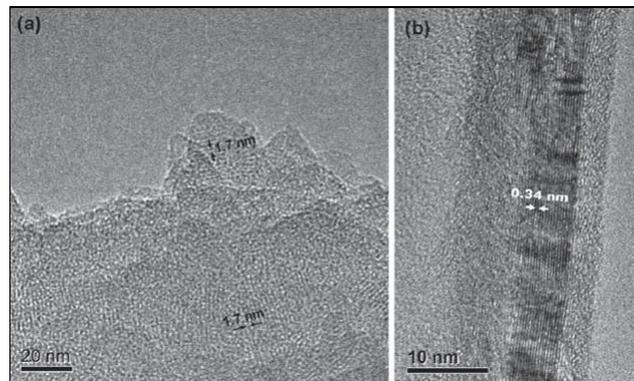


Figura 4.23: Las imágenes de TEM muestran: a) el tamaño del poro (1.7 nm) y b) su similitud con el grafeno por la distancia entre capas (0.34 nm).

Estos resultados nos llevaron a intentar realizar un estudio utilizando la espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS, en inglés *electron energy-loss spectroscopy*) para confirmar la presencia de elementos con bajo peso molecular como son el B y C (figura 4.24). Los resultados obtenidos, corroboran la presencia de B, C y excluyen la presencia de otros elementos.

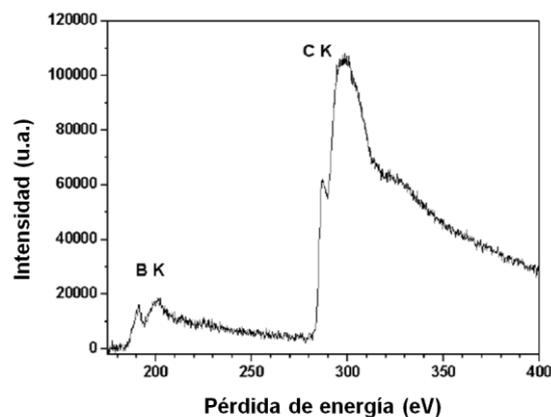


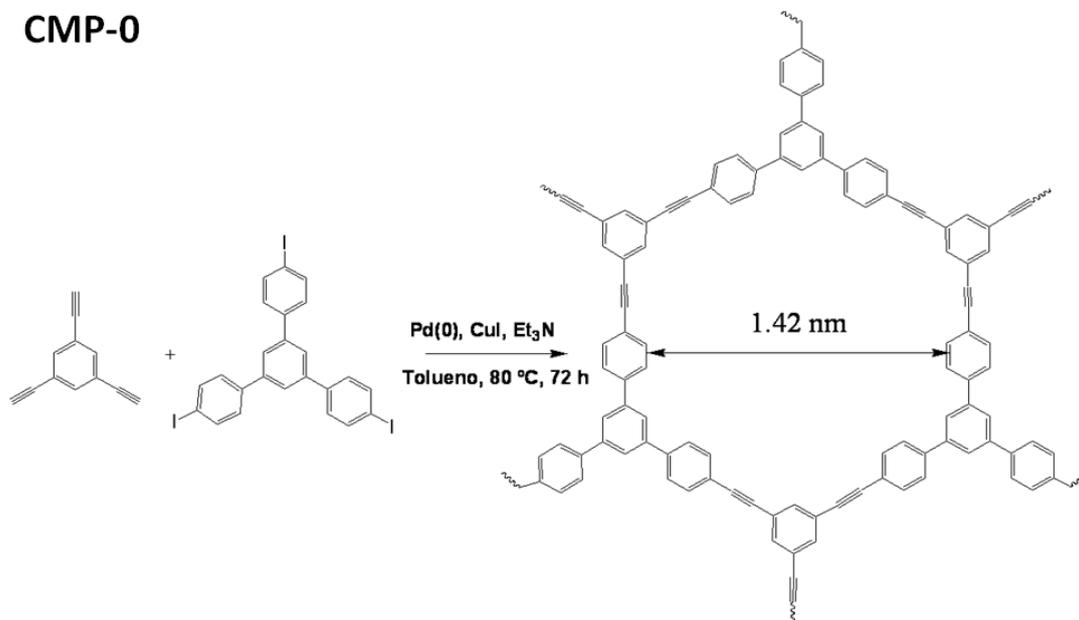
Figura 4.24: Espectro EELS de COF-8, mostrando la línea K del boro y el carbono.

4.3.2 Efecto de la porosidad en la exfoliación de COFs para la obtención de nanoestructuras 2D

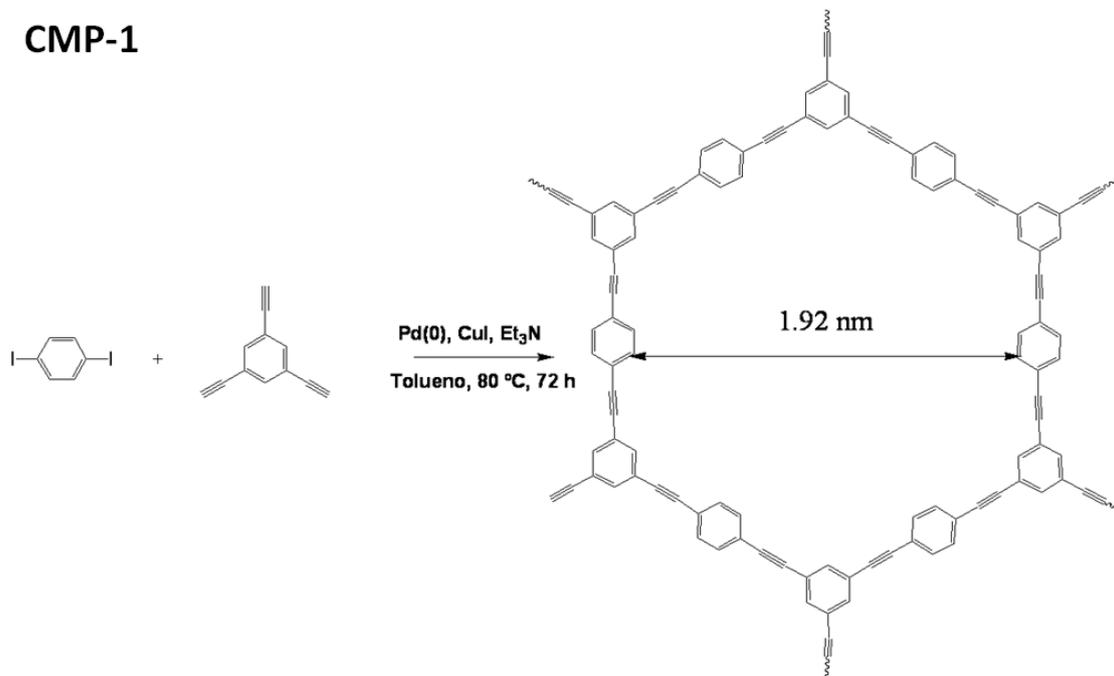
Continuando con el mismo planteamiento que en el apartado 4.3.1, nuestro objetivo en esta parte de la tesis doctoral fue la determinación de parámetros estructurales que tuvieran efectos en la exfoliación de materiales laminares. En concreto estudiamos el efecto de la porosidad en una familia de COFs estructuralmente análogos, pero que presentan un tamaño de poro diferente en cada caso. En la figura 4.25 se muestra la serie de polímeros orgánicos microporosos, concretamente poli(arilenoetnileno) (PAE), que forman una estructura rígida a partir de la reacción de acoplamiento de

Sonogashira-Hagihara.⁷⁸ Estos materiales se obtienen a partir de una síntesis sencilla, ya publicada, con un diámetro de poro que varía de 1.4 a 3.3 nm (véase apéndice B, apartado B.4.5).⁷⁹ Además, tienen la característica de que son robustos, puesto que están basados en enlaces C-C con un sistema π -conjugado.

CMP-0



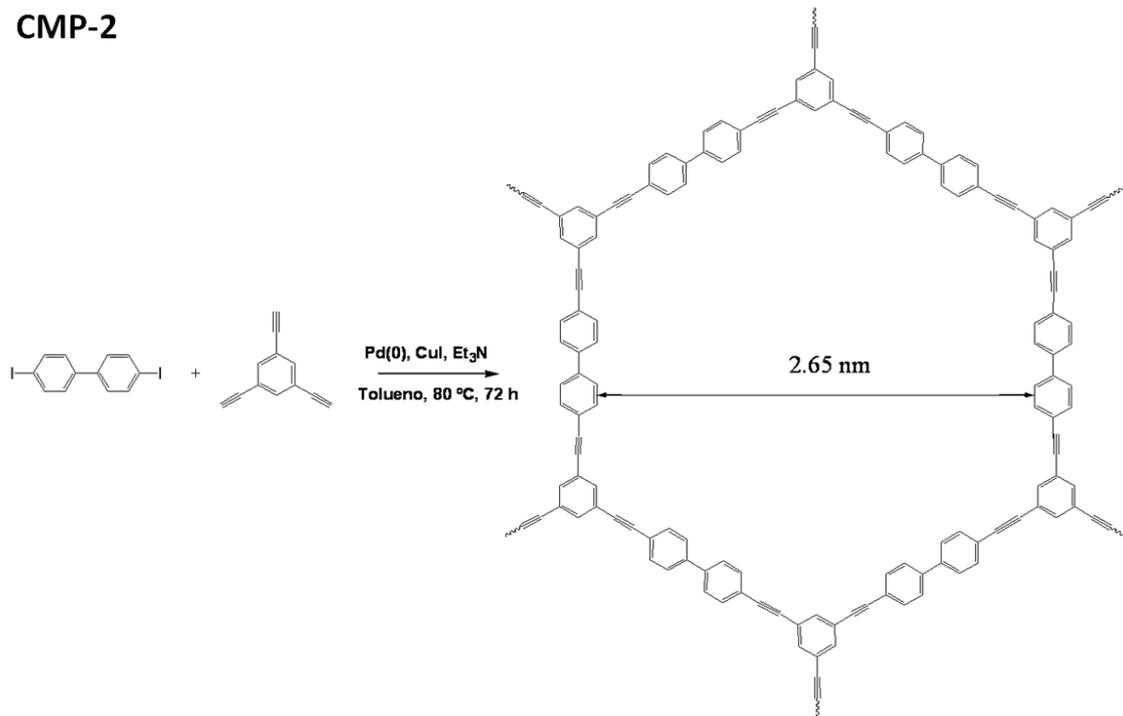
CMP-1



⁷⁸ K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4467.

⁷⁹ J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7710.

CMP-2



CMP-3

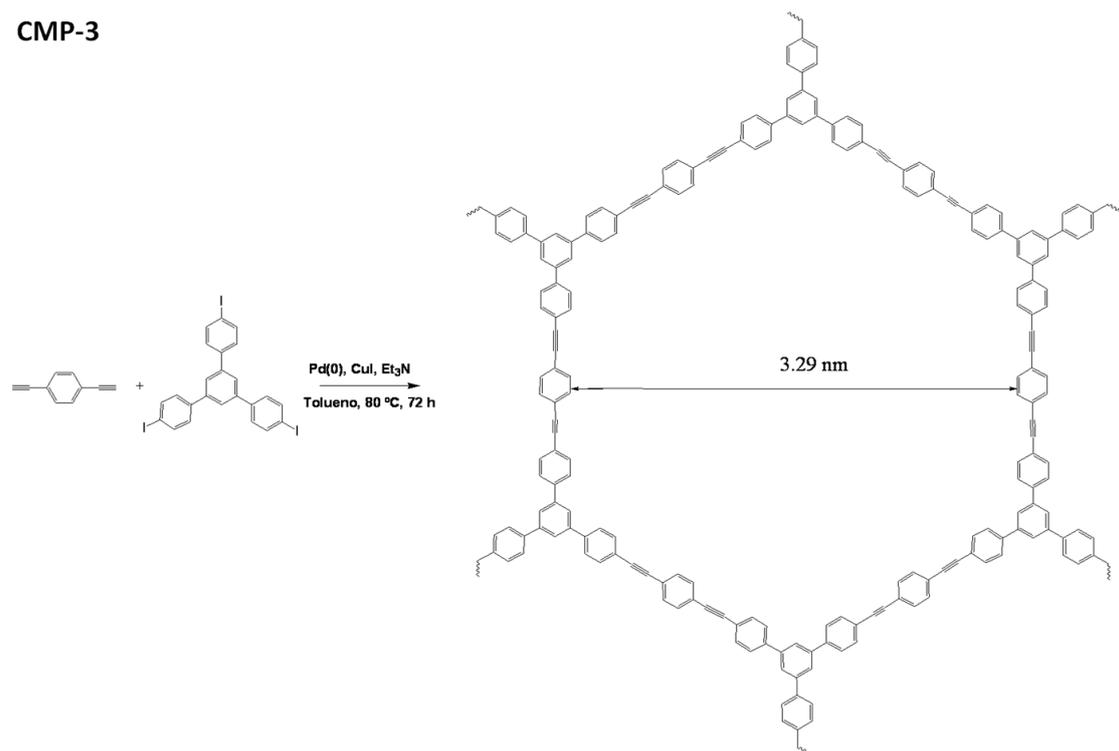


Figura 4.25: Estructuras de los polímeros 2D estudiados en este apartado con su correspondiente tamaño de poro.

Al igual que en la exfoliación del COF-8, utilizamos la misma metodología empleada a lo largo de esta tesis para la deposición de polímeros orgánicos 2D en superficie. Cuando cambiamos de compuesto hay que tener en cuenta que para obtener una

nanoestructura organizada debemos realizar un estudio meticuloso de diversos parámetros (tiempo y potencia de sonicación, centrifugación y método de deposición). Como ya hemos explicado anteriormente, utilizamos las fuerzas mecánicas inducidas por el tratamiento con ultrasonidos para romper las interacciones no covalentes entre las láminas del sólido CMP-0 en volumen. Para conseguir esto se sonicó una suspensión de CMP-0 (1 mg/mL) en CH_2Cl_2 seco y bidestilado durante 45 minutos (frecuencia: 37 Hz; potencia: 380 W; véase apéndice B, apartado B.5.5). La suspensión resultante se filtra y se centrifuga a 9000 rpm durante 5 minutos, obteniéndose una disolución transparente de color amarillo pálido. Al igual que en el experimento realizado para la exfoliación del COF-8, a partir del residuo seco que se obtiene después de la completa evaporación del CH_2Cl_2 se calculó la cantidad de material que se transfiere del sólido a la disolución, dando como resultado un valor de aproximadamente el 10 %.

4.3.2.1 Caracterización mediante AFM

Para determinar la morfología del material obtenido después del proceso de sonicación se realizó un estudio mediante AFM. Para conseguir esto, la suspensión resultante se deposita sobre SiO_2 (véase apéndice B, apartado B.5.5). La figura 4.26 muestra algunas imágenes obtenidas, donde se observan nanoestructuras de alturas 4.8 ± 0.8 nm (promedio obtenido en base a 50 medidas), con unas dimensiones laterales de 1 – 2 μm .

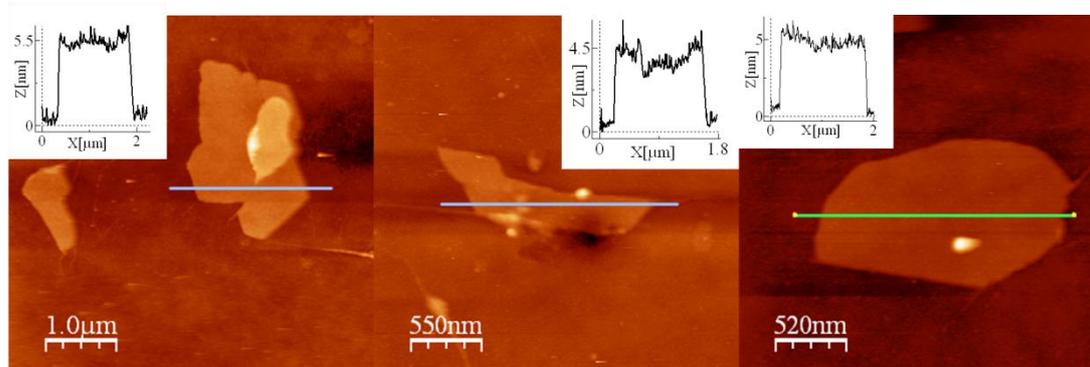


Figura 4.26: Imágenes de AFM, con sus correspondientes perfiles de altura de CMP0 depositado sobre SiO_2 después de 45 minutos de sonicación.

Un dato importante que debe ser mencionado es que en las láminas individuales podemos encontrar ángulos y no todos ellos son igual de probable. Los más comunes se encuentran entre 60° y 120° (figura 4.27a). Además, en algunos casos, en las imágenes de topografía hemos encontrado estructuras con escalones (figura 4.27b). Sin embargo, estos escalones se encuentran en el mismo rango de altura que la altura correspondiente al primer escalón de la lámina en contacto con la superficie. Teniendo en cuenta que los escalones formados dependen del tiempo de sonicación, parece que

lo que se observa, en nuestro caso, es el resultado del colapso de dos (o incluso más) nanoláminas exfoliadas.

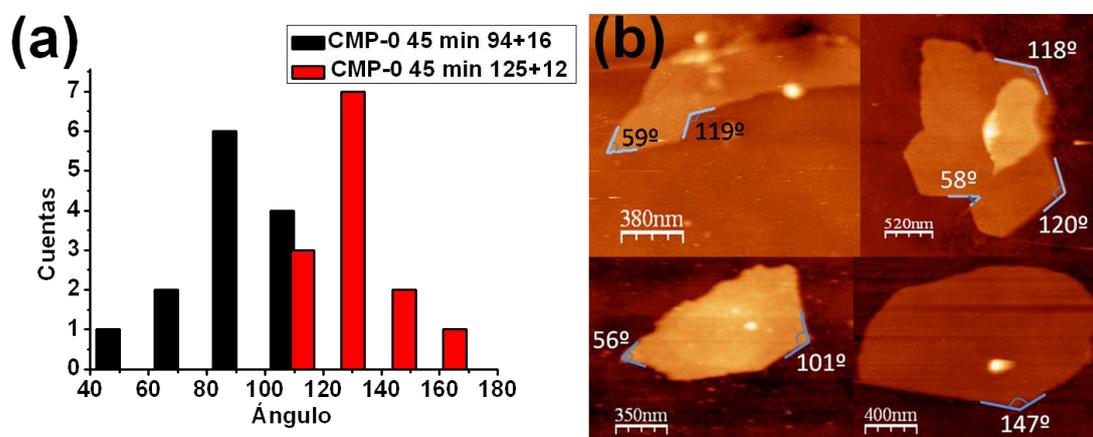


Figura 4.27: Histograma(a) e imágenes de AFM (b) de los ángulos encontrados para CMP-0 después de 45 minutos de sonicación.

4.3.2.2 Caracterización por TEM

Para demostrar que las nanoestructuras de CMP-0 son independientes de la superficie, se desarrolló el mismo procedimiento indicado en el apartado anterior con vistas a la deposición de la suspensión sonicada sobre una rejilla, apta para la observación de láminas suspendidas en microscopía tipo TEM. La figura 4.28 demuestra que las imágenes de las láminas encontradas por TEM, con su correspondiente análisis por EDXS, son consistentes con los datos obtenidos mediante AFM. De esta manera se confirma la ausencia de otros elementos distintos al carbono, diferenciando así la presencia de impurezas como el Si y el Na, entre otros elementos comúnmente observados en impurezas.

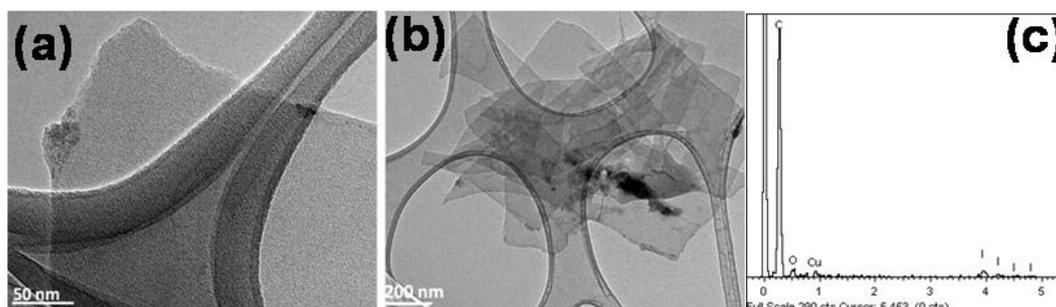


Figura 4.28: (a) y (b) Imágenes de TEM del compuesto CMP-0 después de 45 min. de sonicación, (c) con su correspondiente análisis por EDXS.

Los resultados obtenidos demuestran la existencia de láminas en superficie para el compuesto CMP-0. La presencia de nanoláminas sugiere que no hay interpenetración durante el proceso de formación del polímero, de manera que, a pesar de la

flexibilidad del enlace $C_{sp}-C_{sp}$ y de la libre rotación de los enlaces $C_{sp2}-C_{sp2}$, el compuesto CMP-0 puede estar constituido por láminas apiladas unas sobre otras.

4.3.3.3 Estudio del efecto de la porosidad en función del grado de exfoliación de la serie de polímeros CMP

Para determinar el efecto de la porosidad en la exfoliación de polímeros 2D análogos al compuesto CMP-0, realizamos el mismo procedimiento utilizado para delaminar el CMP-0, en la serie de compuestos CMP-1, CMP-2 y CMP-3. En todos los casos, las suspensiones obtenidas después de sonicar, centrifugar y filtrar se depositan sobre SiO_2 y se observan mediante AFM, las correspondientes nanoestructuras. También se estudiaron las imágenes obtenidas mediante TEM de las láminas junto con sus correspondientes microanálisis EDXS (figura 4.29).

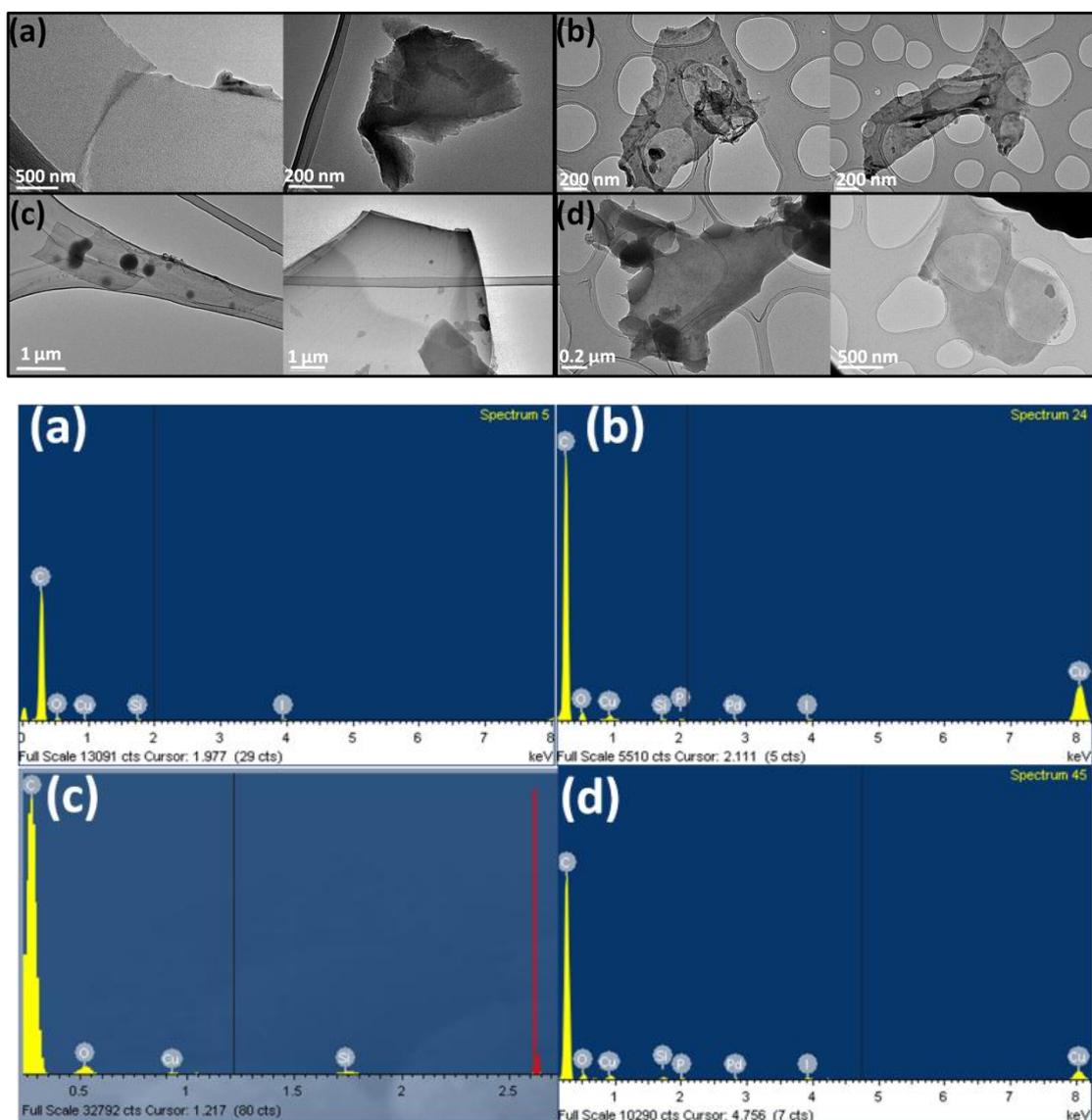


Figura 4.29: Imágenes de TEM de las suspensiones generadas después de 45 minutos de sonicación para (a) CMP-0, (b) CMP-1, (c) CMP-2 y (d) CMP-3 con su correspondiente microanálisis EDXS.

Con el fin de obtener más datos comparables y estadísticamente representativos, en la figura 4.30 se muestra la media de alturas, junto a su desviación, de 50 láminas escogidas arbitrariamente en 3 muestras diferentes para de cada compuesto. Es decir, los datos representados en la figura 4.24 corresponden a la medición de un total de 650 nanoestructuras diferentes (véase apéndice B, apartado B.5.5). A primera vista, después de sonicar 45 min, las alturas promedio de las láminas en los 4 compuestos no presenta diferencias significativas, siendo en todos los casos alrededor de 5 nm.

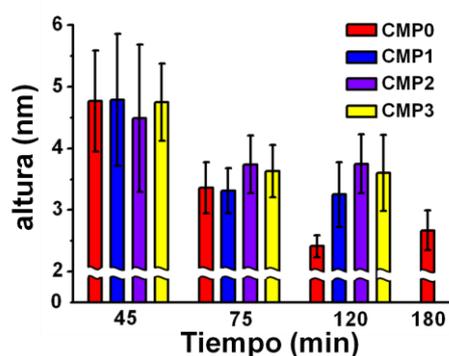


Figura 4.30: Histogramas de las alturas relativas de las nanoestructuras de CMP (en función del tiempo de sonicación a 37 kHz y 380 W) después de sonicar a distintos tiempos, con la misma frecuencia y potencia del ultrasonidos.

Si examinamos con detalle las estadísticas que nos proporcionan los histogramas, se observa en todos los compuestos una dispersión significativa de los datos, lo que, esto nos sugiere que todavía no hemos alcanzado el límite de la exfoliación. Con esta idea, nos propusimos repetir el mismo conjunto de experimentos, pero en este caso los polímeros se sonicaron durante 75 min. Como era de esperar, se observó que el aumento del tiempo de sonicación implica un mayor grado en la exfoliación. Curiosamente, en estas condiciones podemos apreciar una sutil diferencia entre las nanoláminas de CMP-0 y CMP-1 (alturas de 3.4 ± 0.4 nm y 3.3 ± 0.4 nm, respectivamente) en comparación con las obtenidas a partir de CMP-2 y CMP-3 (alturas de 3.7 ± 0.5 nm y 3.6 ± 0.4 nm, respectivamente). Esta diferencia de alturas podría estar relacionada con el tamaño de poro, observándose para los polímeros con menor tamaño de poro (CMP-0 y CMP-1) un mayor grado de delaminación. Por otro lado, como puede observarse en la figura 4.30, la dispersión estadística que presentan los polímeros tras 45 min de sonicación es generalmente mayor que la observada para tiempos más largos de sonicación. Además, el hecho de que disminuyan las medidas de dispersión, nos sugiere que podemos estar cerca del máximo grado de exfoliación.

Estos resultados nos llevaron a intentar llevar la delaminación más allá, de manera que se realizó una serie adicional de experimentos aumentando el tiempo de sonicación a 120 minutos. En estas condiciones, los polímeros CMP1-3 no presentan diferencia alguna en la exfoliación en comparación a los resultados observados a los 75 minutos de sonicación. De hecho, las nanoláminas obtenidas de los sólidos CMP2 y CMP3 en

volumen presentan alturas muy similares y mayores que la observada para CMP-1. Sin embargo, hay que señalar los resultados obtenidos para CMP-0, que posee la habilidad de generar láminas de menor altura que el resto de los polímeros. La altura promedio que presenta el compuesto CMP-0 después de sonicar 120 min es de 2.4 ± 0.2 nm. Finalmente, con el objetivo de comprobar la hipótesis inicial de si podemos disminuir la altura de las láminas a mayor tiempo de sonicación, sonicamos el compuesto CMP-0 durante 180 minutos. Según los datos obtenidos en la figura 4.30, la altura para CMP-0 no varía con respecto a los experimentos anteriores (120 o 180 minutos de sonicación) registrando alturas en AFM de 2.6 ± 0.3 nm.

A partir de los resultados presentados en este apartado, es destacable la reproducibilidad que presenta la exfoliación del compuesto CMP-0 después de haber sonicado 120 o 180 minutos ya que, solamente en estas condiciones, se observaron nanoestructuras con un rango de alturas entre 2 y 3 nm. Cabe destacar, que el máximo nivel de exfoliación que este tipo de polímeros puede alcanzar consta de 5 a 10 láminas. Por lo tanto, a diferencia del óxido de grafeno y del grafeno, en este caso, como en el experimento de obtención de nanoestructuras de COF-8, no hemos podido llegar a la obtención de láminas de un átomo de espesor. Así, los resultados obtenidos para la serie de polímeros CMP-0-3 demuestran que la porosidad está directamente relacionada con la imposibilidad de obtener láminas monoatómicas. De hecho, se observó que los polímeros con un tamaño de poro menor (como son CMP-0 y CMP-1) podían alcanzar un mayor grado de exfoliación. De este modo, en el caso del grafeno, la ausencia de porosidad es lo que posiblemente le permite obtener láminas individuales sin necesidad de apilarse unas con otras. En otras palabras, la tendencia de la naturaleza a evitar los espacios vacíos se observa, en este caso, por el hecho de que el vacío de los poros debe ser compensado por la unión entre capas, para poder llegar a alcanzar la estabilización termodinámica que se requiere para la existencia de las nanoestructuras 2D en disolución. De lo contrario, se necesita una superficie de apoyo para su estabilización, como se ha demostrado al obtener láminas individuales de COF ensambladas en la superficie.

4.3.3 Poliéster 2D

A lo largo del desarrollo de la presente tesis un objetivo adicional de esta línea de investigación fue el ensamblaje de COF-2D mediante la aproximación *bottom-up*. Como reacción modelo se estudió la formación de un poliéster mediante la condensación de un polialcohol y un cloruro de ácido sobre una superficie de Au(111). La caracterización por STM realizada por A. C. Marele del Departamento de Física de la

Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Madrid, demuestra la formación de cavidades hexagonales de 2nm de diámetro (figura 4.31).⁸⁰

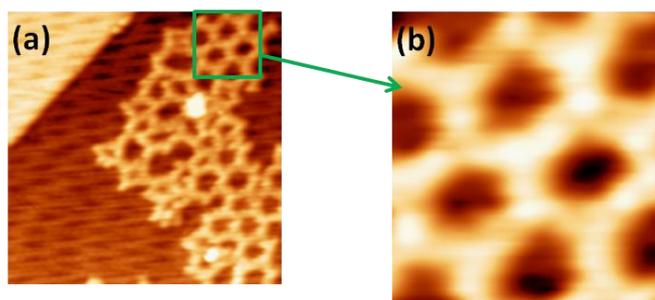


Figura 4.31: Imagen de STM de la condensación del poliéster sobre una superficie de Au (111) tomada a 106K (a). Imagen tomada a altos aumentos (b). (Imagen realizada por A. C. Marele).

Mi aportación a este trabajo fue el estudio en volumen de esta reacción y la caracterización del material obtenido en la macroescala.

4.3.3.1 Síntesis y caracterización del poliéster 2D

La reacción consiste en una condensación entre 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno (TPB) y de 1,3,5 tricloruro de tricarbonilbenceno (TMC) y trietilamina (Et_3N) utilizando como disolvente THF y 4-dimetilaminopiridina DMAP como catalizador. Tal y como se muestra en la figura 4.32, la mezcla se calienta a 60 °C durante 24h en atmósfera de argón (véase apéndice B, apartado B.5.6).

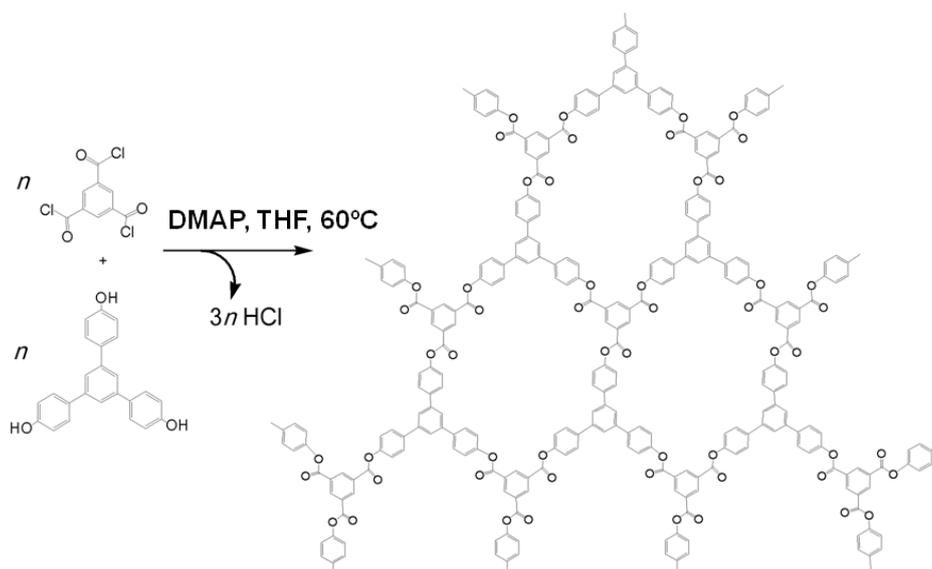


Figura 4.32: Esquema de la reacción llevada a cabo para la formación del poliéster 2D.

⁸⁰ A. C. Marele, R. Mas-Ballesté, L. Terracciano, I. Berlanga, S. S. Alexandre, R. Otero, J. M. Gallego, F. Zamora, J. M. Gómez-Rodríguez, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6779.

El análisis elemental de C y H obtenido para el sólido así formado sugiere una estequiometría próxima a $[(C_{33}O_6H_{18})_{30}(HCl)_{65}(H_2O)_{30}]_n$. La presencia de pequeñas moléculas en el sólido obtenido es característica de los materiales porosos, lo cual hace que, en la mayoría de los casos los análisis elementales no se ajusten a la fórmula ideal del polímero obtenido. Este análisis revela que la presencia de moléculas de agua representa el 3 % de la masa total del sólido. Esta cantidad de agua se confirma mediante los datos de análisis termogravimétricos (TGA) (figura 4.33), observándose una pérdida de peso del 3 % en los primeros 200°C. Si seguimos analizando el TGA, las moléculas de HCl representan el 13 % del peso total, que puede corresponder a la pérdida de masa a menos de 450 °C. Este puede deberse al fenómeno de absorción que experimentan los COFs.

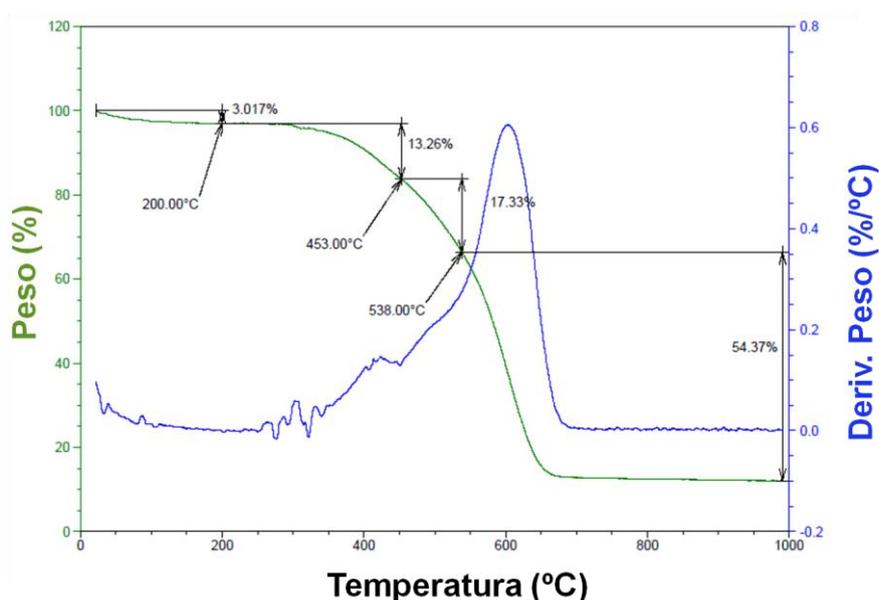


Figura 4.33: Análisis termogravimétrico del poliéster 2D en volumen.

Se ha realizado también la caracterización por IR del poliéster. En la figura 4.34 se observa una banda a 1742 cm^{-1} corresponde a la tensión de enlace del C=O, la cual como es esperar para un poliéster, se encuentra entre las bandas de su ácido correspondiente (1719 cm^{-1}) y del cloruro de acilo (1754 cm^{-1}).

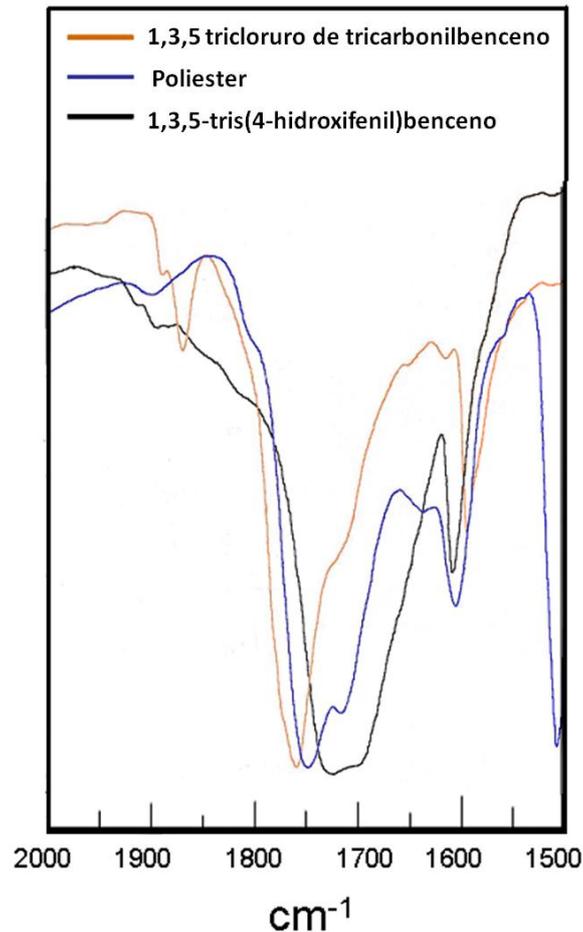


Figura 4.34: Imagen del espectro de infrarrojo correspondiente a la región del enlace C=O del poliéster en volumen en comparación con los productos de partida, el ácido y el cloruro de acilo. Los picos 1754 cm^{-1} , 1742 cm^{-1} and 1719 cm^{-1} se atribuyen a 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno (TPB), poliéster y 1,3,5 triclóruo de tricarbonilbenceno (TMC) respectivamente.

Desgraciadamente no se ha observado un patrón de difracción por rayos-X, lo que significa que existe una alta densidad de defectos que disminuyen la cristalinidad del material obtenido. Sin embargo, las imágenes de SEM demuestran la estructura laminar del poliéster (figura 4.35).

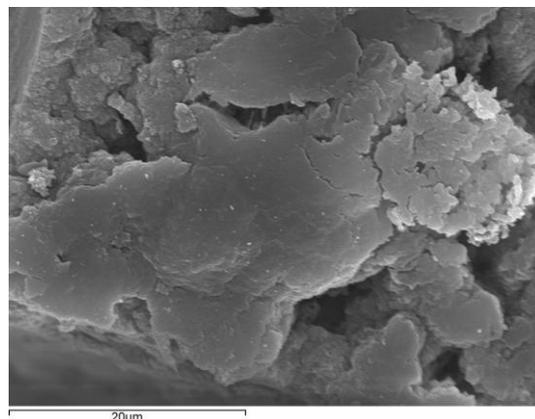


Figura 4.35: La imagen de SEM muestra la naturaleza laminar del poliéster en volumen.

4.3.3.2 Obtención de nanoláminas del poliéster

Con el objetivo de dar un paso más allá, realizamos la exfoliación del poliéster partiendo de los conocimientos adquiridos para la exfoliación del COF-8. El experimento consiste en sonicar una suspensión del poliéster (1mg/mL) en CH_2Cl_2 seco y bidestilado durante 10 minutos (Frecuencia: 24KHz; amplitud 42 μm ; véase apéndice B, apartado B.5.7). La suspensión resultante se centrifuga a 9000 rpm durante 5 minutos obteniéndose una disolución transparente sin apenas color. Seguidamente se diluye 10^6 veces y se depositan 20 μL en mica por *drop-casting*. Al igual que en la exfoliación del COF-8, realizamos el experimento de control (deposición por *drop-casting* del disolvente puro sin el poliéster, ver sección experimental), el cual dio lugar a una superficie limpia o con pequeñas cantidades de materia no organizada. Las imágenes de AFM del poliéster después del proceso de sonicación, produce nanoestructuras de $\sim 1\text{nm}$ de altura (figura 4.36).

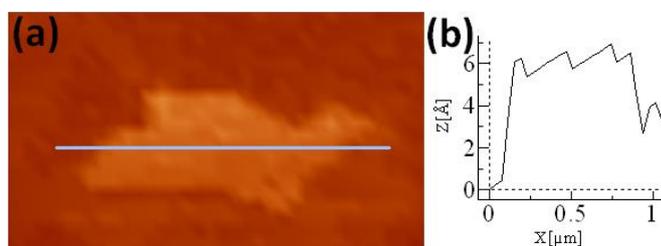


Figura 4.36: Imagen de AFM en topografía de una lámina aislada de poliéster sobre mica (a). Perfil de altura (b).

Los estudios llevados a cabo mediante TEM del poliéster exfoliado, muestran láminas de aproximadamente 1 μm con una morfología laminar que corroboran las imágenes obtenidas mediante AFM. Además, en la imagen obtenida a bajos aumentos se observan escalones que demuestran la existencia de una estructura multicapa (figura 4.37).

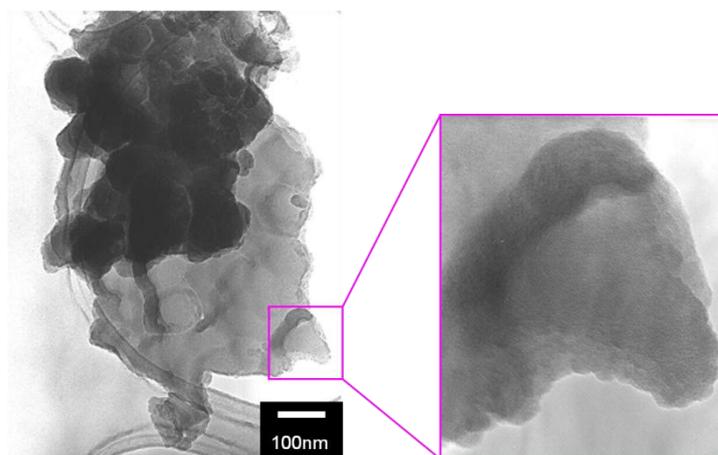


Figura 4.37: Imagen de TEM del poliéster y zoom en una zona específica de la estructura, que muestra su naturaleza laminar.

4.4 Conclusiones

El primer objetivo propuesto en este capítulo de la tesis, fue el desarrollo un nuevo método para la exfoliación de polímeros orgánicos laminares que permitiera la obtención de láminas individuales en superficie para realizar el estudio de las propiedades de estos compuestos a escala nanométrica. A partir de ahí, con los resultados cosechados, hemos demostrado que la exfoliación del compuesto depende de numerosas variables a ajustar, como son el tiempo de sonicación, la potencia y el disolvente utilizado. Este método de aproximación descendente constituye el primer ejemplo descrito en la bibliografía para este tipo de polímeros orgánicos 2D.

De acuerdo con los resultados de AFM y TEM, se ha demostrado cómo, mediante el tratamiento con ultrasonidos de disoluciones de COF-8, somos capaces de obtener, de manera reproducible, nanoestructuras formadas por 10 – 25 láminas en dos superficies distintas, SiO₂ y mica.

Utilizando el mismo método, se ha conseguido obtener nanoestructuras de una familia de polímeros orgánicos microporosos (CMPs), recientemente descrita. Los resultados obtenidos son altamente reproducibles. Incluso se han podido obtener nanoestructuras formadas por 5 - 6 láminas apiladas en SiO₂. Además, hemos conseguido llegar más allá, estudiando el efecto de la porosidad mediante la exfoliación a distintos tiempos de sonicación, llegando a alcanzar para el compuesto CMP0 el límite de delaminación transcurridos los 120 min de sonicación, observándose nanoestructuras de 2-3 nm de altura.

Por último, se ha conseguido sintetizar una nueva familia de COFs laminares basados en la condensación de un poliéster. Además ha sido posible observar láminas de espesor monoatómico por STM y en condiciones de ultra alto vacío en superficie.

Estos resultados representan un primer paso en la búsqueda de nuevos nanomateriales orgánicos 2D, que pueden ser modificados dependiendo de los bloques de construcción seleccionados.

APÉNDICES

APÉNDICES

Apéndice A: Instrumentación utilizada

A.1 Análisis elemental (EA)

Los análisis elementales para los polímeros laminares (COFs), se han desarrollado en un microanalizador Perkin-Elmer 240-B de la Universidad Autónoma de Madrid. Para todos los productos sólidos obtenidos, se ha empleado un análisis para determinar el contenido de carbono e hidrógeno. Además, siempre se han realizado tres medidas del mismo sólido, realizando una medida aritmética del contenido de cada elemento presente en el sólido sintetizado operando con el software EA data Manager.

A.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos para los COFs, se ha llevado a cabo en un analizador TGA TA INSTRUMENTS Q-500. La temperatura del programa es de 25 hasta 1000°C, con incrementos de 5°C por minuto en atmósfera de nitrógeno.

A.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Se han realizado los espectros de infrarrojo para los COFs en un espectrómetro JASCO FT/IR-410 en un rango entre 3500-800 cm^{-1} . La medida de todos los compuestos se ha llevado a cabo en una pastilla de KBr.

A.4 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{11}B obtenidos para los COFs laminares (muestras sólidas) se tomaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV-400 equipado con una sonda de triple canal Bruker con giro de ángulo mágico (MAS, en inglés, *magic angle spinning*) y rotores de zirconio de 4 mm (diámetro externo). Las condiciones de análisis fueron distintas dependiendo del núcleo analizado; Para el RMN de ^{13}C los espectros se analizaron en modo polarización cruzada (CP, en inglés *cross polarization*) con MAS, con una frecuencia de 100.61 MHz. El pulso de ^1H se de 3 μs , con un tiempo de contacto de 3.5 ms. Se aplicó un desacoplamiento (TPPM, en inglés, *two pulse phase modulation*) en la adquisición de datos, con una frecuencia de 83 kHz, una velocidad de giro de 10 kHz y con un tiempo de relajación de 4s. Para la calibración de los desplazamientos químicos en el RMN de ^{13}C se empleo adamantano (grupo -CH A 29.50 ppm) como patrón secundario con respecto al tetrametilsilano (0 ppm) como patrón primario.

En los espectros de ^{11}B se utilizó una frecuencia de 128,37 MHz, con un pulso de 90° , 2 μs , un tiempo de relajación de 1s y una velocidad de giro de 10 kHz. Al espectro obtenido se le resta la señal de ^{11}B procedente de la sonda. Se utiliza $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{Et})_2$ como referencia primaria (0 ppm).

A.5 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

El equipo utilizado para los experimentos de XPS de la exfoliación del COF-8, se encuentra situado en el Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP) del CSIC (figura A.1).



Figura A.1: Imagen del equipo XPS situado en el Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP) del CSIC, empleado para el análisis de la pastilla del COF-8 exfoliado.

Los análisis se realizaron con la colaboración del Prof. Jose Luis G. Fierro en un espectrómetro VG Escalab 200R, con una cámara de ultra alto vacío a presiones por debajo de 4×10^{-9} mbar, equipada con un detector de electrones hemisférico (50 eV) y con una fuente de rayos X de $\text{MgK}\alpha$ (1254.6 eV) con una potencia de 120 W. Las energías cinéticas de los fotoelectrones se midieron utilizando un detector de electrones en modo constante de energía de paso. Las señales obtenidas por XPS se tomaron en incrementos de 0.1 eV con tiempos de permanencia de 50 ms. La energía de ligadura fue calibrada al valor de C 1s pico a 284.9 eV.

A.6 Espectroscopia de micro-Raman

El espectro de micro-Raman obtenido para los MWCNTs crecidos sobre un substrato de Si_3N_4 fue tomado usando como aparato un Renishaw, modelo inVia empleando un láser con una longitud de onda de 514 nm con una energía de excitación de 2.54 eV. Los espectros se realizaron en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) situado en la Universidad Autónoma de Madrid.

A.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras analizadas por microscopía de transmisión se realizó en un microscopio marca JEOL modelo JEM-2100 de 200 Kv ubicado en el Centro de Microscopía Luis Brú en el campus de la Universidad Complutense de Madrid. El microscopio tiene una cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD, en inglés *charge-coupled device*) y microanálisis mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDXS, en

inglés, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Con este microscopio se analizaron los CNTs crecidos sobre sustratos porosos de Si_3N_4 , y los COFs delaminados. Además, los COFs se analizaron mediante la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS, en inglés, *electron energy-loss spectroscopy*), en un espectrómetro ENFINA EELS, con una resolución entre puntos de 1.7\AA y un goniómetro con una inclinación de 25° .

A.8 Microscopía electrónica de barido (SEM)

La morfología y microestructura del producto obtenido se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JM-6400; equipado con microsonda electrónica de 40Kv y con un sistema de microanálisis EDXS modelo Oxford Link Pentaset ubicado también en el centro de microscopía Luis Brú en el campus de la Universidad Complutense de Madrid.

A.9 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

Las imágenes de AFM fueron adquiridas en todos los casos en modo dinámico a temperatura ambiente, utilizando para ello un sistema Nanotec Electrónica S. L.. Se emplearon cantilevers Olympus con una constante de fuerza nominal de 0.75 N/m . Además, en el caso de las nanopartículas de Co y los virus rellenos de nanopartículas de Co (Co-CMV) y los virus vacíos (e-CMV), las imágenes fueron adquiridas en modo jumping a temperatura ambiente y en condiciones de alto vacío (HV, en inglés, *high vacuum*), en líquidos.¹ Se emplearon cantilevers Olympus RC800PSA, con una constante de fuerza nominal de 0.05 N/m . Antes de cada medida, los cantilevers se calibraron mediante el método Sader's.² En ambos sistemas de AFM, las imágenes fueron procesadas utilizando el software WSxM.³

A.10 Microscopía de fuerzas magnéticas (MFM)

Las medidas de MFM fueron realizadas en colaboración con la Dra. Miriam Jaafar y el Dr. Pedro J. de Pablo del Departamento de Física de la Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Madrid. La señal magnética se realiza en un MFM comercial adquirido en Nanotec en Nanotec Electronica S. L.. Este sistema se ha adaptado *in situ* para poder aplicar los campos magnéticos dentro y fuera de las líneas del campo magnético.⁴ Así, se mejora la estabilidad mecánica y térmica del sistema para evitar el desplazamiento relativo entre punta y muestra durante el barrido. De manera que,

¹ F. Moreno-Herrero, P. J. de Pablo, M. Álvarez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Surf. Sci.* **2003**, 210, 22.

² J. E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, 70, 3967.

³ I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 013705.

⁴ M. Jaafar, J. Gómez-Herrero, A. Gil, P. Ares, M. Vázquez, A. Asenjo, *Ultramicroscopy* **2009**, 109, 693.

este sistema puede ser utilizado para obtener imágenes de nanoestructuras individuales en MFM de alta resolución aplicándole continuamente campos magnéticos⁵ o estudiando la reversión de la magnetización.⁶ Se emplearon puntas Nanosensors PPP-LM-MFM de constante de fuerzas $k=1.5$ N/m y frecuencia de resonancia en torno a $f = 75$ KHz, recubiertas con una aleación de Co. Antes de cada medida, las puntas están imanadas a lo largo de su eje axial de forma que la interacción con la muestra sea máxima.⁷

A.11 Microscopía de efecto túnel (STM)

Los experimentos de STM se realizaron en el grupo de Dr. José M. Gómez Rodríguez del Departamento de Física de la Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Madrid, con un sistema experimental de temperatura variable⁸ (figura A.2). Este VT-STM (en inglés, *variable temperature scanning tunneling Microscope*), está conectado a un criostato con un flujo continuo de helio líquido en condiciones de ultra alto vacío (UHV, en inglés, *ultra high vacuum*) que permite medir en un rango de temperaturas desde 40K hasta 400K. Todos los experimentos de manipulación de superficies, adquisición de datos y procesado de imágenes se realizaron utilizando el software WSxM.³ Las imágenes obtenidas por STM se realizaron en modo de corriente constante a baja temperatura (105-120K) utilizando puntas de wolframio.



Figura A.2: Fotografía del sistema experimental VT-STM instalado en el Departamento de Física de la Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Madrid.

⁵ (a) T. Wang, Y. Wang, Y. Fu, T. Hasegawa, F. S. Li, H. Satio, S. Ishio, *Nanotechnology* **2009**, 20, 105707. (b) M. Jaafar, R. Yanes D. P. Lara, O. C.-Fesenko, A. Asenjo, E. M. Gonzalez, J. V. Anguita, M. Vázquez, J. L. Vicent, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 054439.

⁶ (a) T. G. Sorop, C. Untied, F. Luis, M. Kröll, M. Rasa, L. J. de Jongh, *Phys Rev B* **2003**, 67, 014402. (b) T. Wang, Y. Wang, Y. Fu, T. Hasegawa, H. Oshima, K. Ithon, K. Nishio, H. Masuda, F. S. Li, H. Satio, S. Ishio, *Nanotechnology* **2008**, 19, 455703. (c) M. Jaafar, L. Serrano-Ramón, O. Iglesias Freire, A. Hernandez-Pacheco, M. R. Ibarra, J. M. de Teresa, A. Asenjo, *Nanoscale Research Letters* **2011**, 6, 407.

⁷ M. Jaafar, A. Asenjo, M. Vázquez, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2008**, 7, 245.

⁸ O. Custance, S. Brochard, I. Brihuega, E. Artacho, J. M. Soler, A. M. Baró, J. M. Gómez-Rodríguez *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 235410.

A.12 Sistema (CVD)

El sistema CVD empleado para la síntesis de nanotubos de carbono ha sido diseñado, construido y ubicado en el grupo de Nanomateriales del Departamento de Química Inorgánica de la UAM. Permite controlar densidad, longitud, diámetro, en la obtención de CNTs sobre sustratos de Si_3N_4 (poroso y pulido). El sistema (figura A.3) consta de las siguientes partes:

- Horno tubular y horizontal, empleado para descomponer el precursor de carbono y activar por calentamiento la partícula catalítica. En este horno se introduce un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 24 mm y una longitud de 1.5 m donde reside el sustrato con el catalizador metálico y por donde fluyen los diferentes tipos de gases. A la entrada del tubo de cuarzo (antes de la zona de calentamiento), se conecta a un cuadro de gases donde se encuentran los diferentes controladores másicos de cada gas. Los gases empleados en el sistema CVD son:
- Gas hidrógeno. Que tiene dos funciones. Una es reducir el óxido del metal catalizador, antes de comenzar el proceso de descomposición del precursor de carbono, es decir, activar el catalizador y la otra se produce durante el proceso de crecimiento propiamente dicho, ralentizando lo que se denomina envenenamiento del catalizador, retrasa el momento en el que la partícula catalítica queda inactiva, por no poseer más superficie donde recibir átomos de carbono procedentes del gas precursor.
- Fuente de carbono. Etileno. Este gas, proporciona los numerosos átomos de carbono que llegan a la superficie del catalizador para conformar la estructura cristalizada del nanotubo de carbono, gracias a una descomposición térmica de dicho gas en radicales y carbono atómico.

Cada gas a la entrada del sistema se mide su caudal con un controlador másico, todos los flujómetros están conectados a un mismo controlador electrónico que permite regular el caudal de cada gas a la entrada del horno. A la salida del tubo de cuarzo los gases se enfrían burbujeando sobre un aceite mineral antes de expulsarlos a la atmósfera.

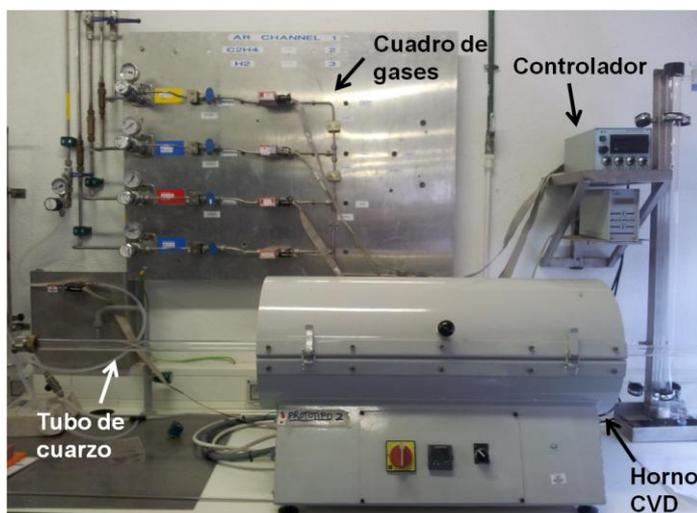


Figura A.3: Fotografía del sistema CVD empleado en la síntesis de CNTs.

Etapas en el crecimiento CVD:

1ª etapa: Preparación del sustrato y deposición del catalizador.

Lo primero antes de nada es realizar un proceso de preparación del sustrato, se trata la superficie eliminando cualquier tipo de partícula que pueda interferir en el proceso de crecimiento por tratamiento con ultrasonidos en un disolvente orgánico. Sobre la superficie una vez limpia, se deposita el catalizador desde un precursor orgánico donde está disuelto en algún disolvente. El método utilizado para depositar el precursor sobre el sustrato es el *dip-coating* o también llamado deposición por inmersión. Consiste en introducir el sustrato verticalmente sobre la disolución del catalizador a una velocidad controlada y constante, retirando dicho sustrato a la misma velocidad. Este método garantiza una deposición aparentemente homogénea del catalizador.

La figura A.4 muestra el sistema de deposición por inmersión controlada desarrollado en la empresa NanolInnova Technologies S. L.. El sistema consta de un motor tipo lápiz al que se le ha acoplado un controlador de velocidad por voltaje aplicado. La velocidad mínima es de 1 cm/min y la máxima es de 5 cm/min. En el extremo se encuentra una pinza para sujetar el sustrato.

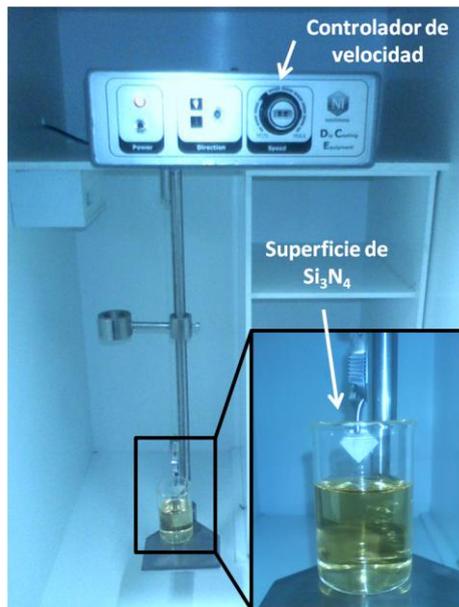


Figura A.4: Sistema *dip-coating* o deposición por inmersión a velocidad controlada. En la imagen insertada se amplía la zona donde se encuentra la superficie a depositar sobre la disolución que contiene el catalizador.

A continuación, el sustrato se calienta eliminando la parte orgánica del precursor y quedando como un óxido metálico sobre el sustrato.

2ª etapa: etapa de activación del catalizador

En esta etapa, se eleva la temperatura en el sistema CVD mientras que fluye una mezcla de gases compuesta por argón (disolvente) e hidrógeno (reductor) en una proporción: $\text{Ar}/\text{H}_2=4/1$. Es aquí donde se eliminan los óxidos formados en la 1ª etapa y se obtienen en tamaño nanométrico partículas metálicas cerovalentes aptas para actuar como semillas de los nanotubos de carbono.

3ª etapa: etapa de crecimiento

Una vez alcanzada la temperatura de crecimiento deseada, a la mezcla de Ar/H_2 preexistente, se añade el precursor de carbono. Es en este momento donde se producen los nanotubos de carbono. El tiempo de paso y el caudal del precursor de carbono se eligen en función de las necesidades de densidad de CNTs necesaria.

Apéndice B: Sección experimental

B.1 Preparación de superficies

Se han empleado cinco tipos diferentes de sustratos: Mica Moscovita (adquirido comercialmente en E.M.S.), Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado (HOPG) (adquirido comercialmente en NTI-Europe), superficies de oro (adquiridas en Arrandee), SiO₂ (adquirido comercialmente en IMS CHIPS) y Si₃N₄ (proporcionadas por el Dr. Manuel Belmonte del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) situado en la Universidad Autónoma de Madrid).

Los sustratos de Si₃N₄ se han preparado utilizando como polvos de partida Si₃N₄, conteniendo mezclas de aditivos de Al₂O₃ y Y₂O₃ con valores del 2 y el 5 % en volumen respectivamente. La sinterización de los polvos se llevó a cabo en un equipo de sinterización por descarga de plasma (SPS, en inglés, *spark plasma sintering*) (SPS-510CE, Dr. Sinter) a dos temperaturas distintas, 1550 °C para las superficies porosas y 1600 °C para las pulidas.¹ Los discos porosos y densos de Si₃N₄ (3.2 vol. %) de 20 mm de diámetro y 3 mm de espesor se cortan en cuadrados de 10 x 10 x 2 mm³. La rugosidad de la superficie porosa es de 0.17 μm, mientras que para la pulida es menor de 0.01 μm.

Las superficies de mica y el HOPG se exfolian con cinta adhesiva. En el caso de la mica, para los experimentos con nanopartículas de Co, se funcionaliza sumergiendo la superficie en una disolución de APTS (3-aminopropiltriétoxissilano)(0.2%), dejando actuar durante 20 min, se lava con agua, 2-propanol y se seca con argón.

Las superficies de SiO₂ y Si₃N₄ se sonicán en acetona y 2-propanol durante 15 minutos cada una (680 W, 40 kHz), y se secan con argón.

Las superficies de Au(111) se limpian mediante ciclos sucesivos de bombardeo con iones de Ar⁺ (energía de 600eV; corriente 1.5-2μA) y calentamiento a 900K hasta que se obtuvieron imágenes de STM con la reconstrucción (22xv3) o *herringbone*, característica de las superficies de Au(111) limpiadas.

B.2 Preparación de virus CPMV rellenos de nanopartículas de cobalto

Los virus Co-CPMV nos los proporcionó el grupo del Dr. David J. Evans del John Innes Center en Norwich (Reino Unido). Se suspende 1mg de CPMV eVLPs en una disolución de tampón fosfato salino (PBS, en inglés *phosphate buffered saline*) 10 Mm a pH 7, y se incuban en una disolución de CoCl₂ agitando suavemente y a temperatura ambiente. Pasados 30-40 minutos la muestra se purifica en una columna desaladora PD-10

¹ M. Belmonte, J. González-Julián, P. Miranzo, M. I. Osendi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 2937.

Desalting Columns (GE Healthcare). La muestra diluida se lava dos veces en agua MiliQ (3 mL) y se concentra con PBS 10 mM mediante centrifugación por ultrafiltración. A continuación, se incuba la muestra con NaBH_4 (5 mM) como agente reductor durante más de 30 min a temperatura ambiente. Las partículas rellenas de cobalto se dializan durante toda la noche utilizando membranas con tamaño de corte molecular de 100 kDa (Float-A-Lyzer G2, Spectrum Laboratories), contra PBS 10 mM a pH 7. El cobalto-VLPs se centrifuga por ultrafiltración con unas columnas con tamaño de corte molecular de 100 kDa (Millipore). La concentración de cobalto-VLPs que se obtiene es del 70% en proporción a la concentración de e-VLPs inicial como se detecta por espectrofotometría UV/vis. De la misma forma, se realizó el control del experimento sin eVLPs, obteniéndose un precipitado en volumen con una amplia distribución del tamaño de partícula, tal y como se observa por dispersión dinámica de la luz (DLS, en inglés, *dynamic light scattering*) y TEM.

B.2.1 Preparación de muestras de virus CPMV para estudios por AFM y MFM

Los virus se encuentran en una disolución de tampón fosfato salino (PBS, en inglés *phosphate buffered saline*) 100 Mm, pH 7. Se depositan 30 μL en dos tipos de sustratos (SiO_2 y HOPG) y esperamos 30 min. A continuación las muestras se lavan con agua y se secan con Argón para su posterior caracterización por AFM (figuras B.1-B-4) y MFM. Para las medidas de AFM en líquidos, las muestras se lavan en el mismo buffer en el que están diluidos los virus, evitando que la muestra se seque (figuras B.5 y B.6).

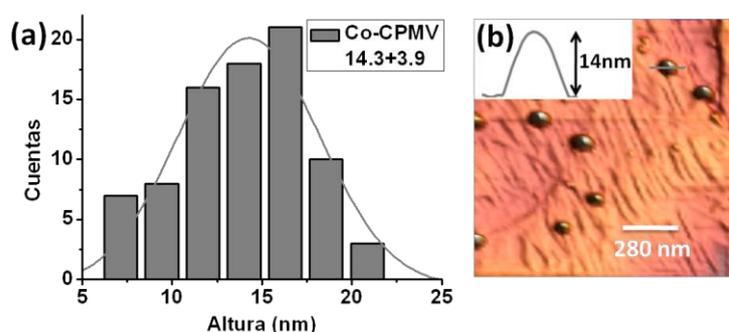


Figura B.1: (a) Histograma correspondiente a la distribución alturas de los virus Co-CPMV. (b) Imagen de AFM de los virus Co-CPMV depositados sobre HOPG con su perfil de altura medidos al aire.

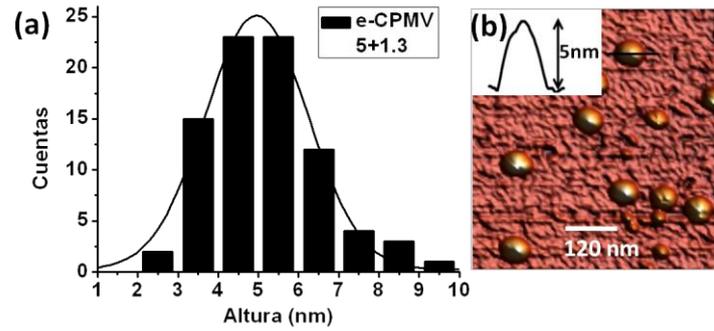


Figura B.2: (a) Histograma correspondiente a la distribución alturas de los virus e-CPMV. (b) Imagen de AFM de los virus e-CPMV depositados sobre HOPG con su perfil de altura medidos al aire.

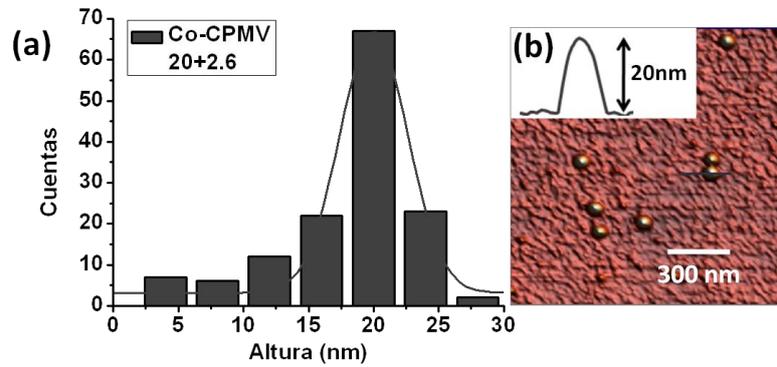


Figura B.3: (a) Histograma correspondiente a la distribución alturas de los virus e-CPMV. (b) Imagen de AFM de los virus e-CPMV depositados sobre SiO₂ con su perfil de altura medidos al aire.

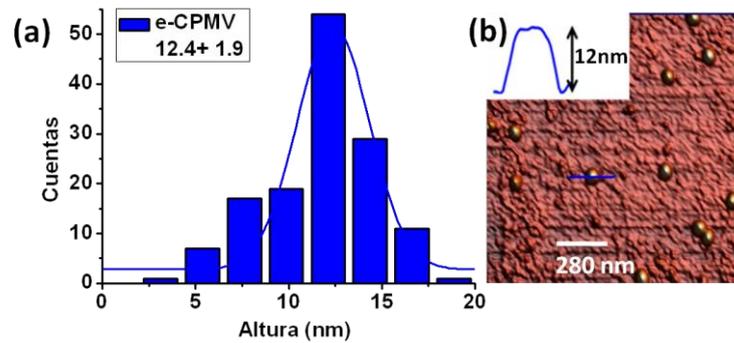


Figura B.4: (a) Histograma correspondiente a la distribución alturas de los virus e-CPMV. (b) Imagen de AFM de los virus e-CPMV depositados sobre SiO₂ con su perfil de altura medidos al aire.

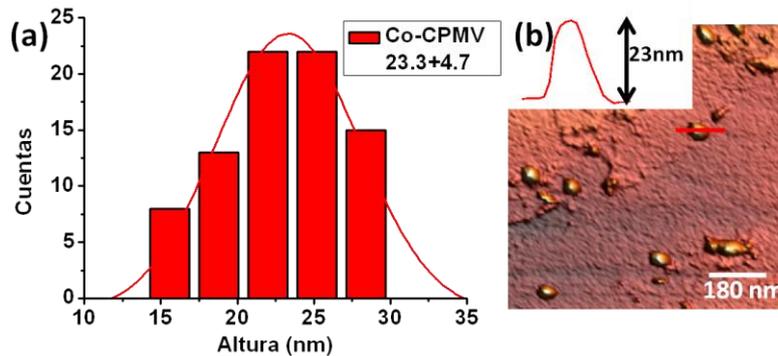


Figura B.5: (a) Histograma correspondiente a la distribución alturas de los virus Co-CPMV. (b) Imagen de AFM en líquidos de los virus Co-CPMV depositados sobre HOPG con su perfil de altura.

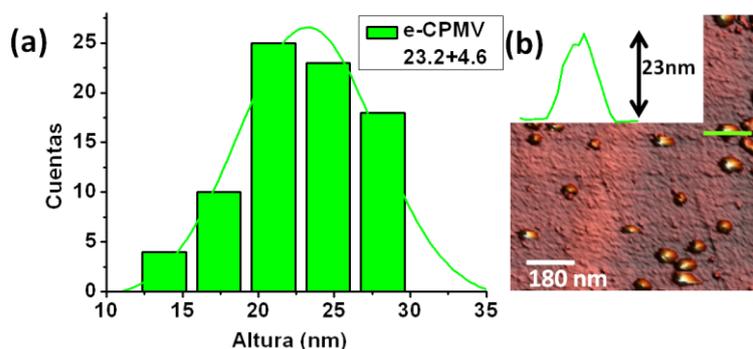


Figura B.6: (a) Histograma correspondiente a la distribución alturas de los virus e-CPMV. (b) Imagen de AFM en líquidos de los virus e-CPMV depositados sobre HOPG con su perfil de altura.

B.3 Preparación de muestras de nanopartículas de cobalto para estudios por AFM y MFM

Para la dispersión de nanopartículas de cobalto se prepararon suspensiones de 1 mg de nanopartículas de cobalto recubiertas de carbono (adquirido comercialmente en Sigma Aldrich) en 1 mL de agua: dodecilsulfato de sodio (SDS, Sigma Aldrich) al 10%. Estas suspensiones fueron sonicadas durante 2h (frecuencia: 24 kHz, amplitud: 42 μ m potencia 100%) en un equipo de ultrasonidos Hielscher UP400S con punta, modelo H3-Tip3 (3-mm de diámetro). De la suspensión coloidal resultante se depositaron 40 μ L por drop-casting sobre mica funcionarizada con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTS, Sigma Aldrich). Tras esperar 1 hora las muestras se secaron con argón, se lavaron con agua y se volvieron a secar con argón. Finalmente se caracterizan por AFM y MFM.

La figura B.7a muestra una imagen de AFM, donde se observan varias NPCo sobre mica con un promedio de alturas de 19.5 ± 7.3 nm obtenido a partir del estudio estadístico en la figura B.7b.

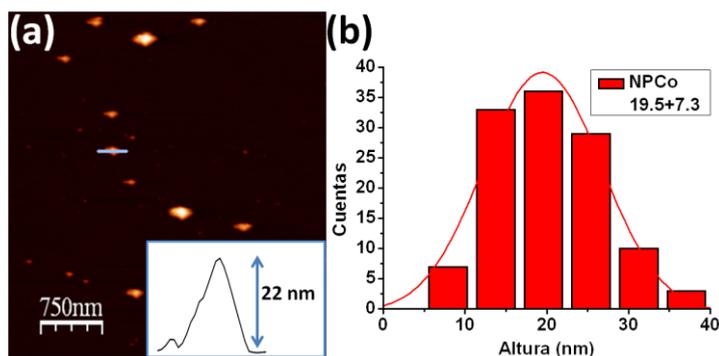


Figura B.7: (a) Imagen de AFM de las NPCo depositadas sobre mica con su perfil de altura. (b) Histograma correspondiente a la distribución alturas de las nanopartículas.

B.4 Síntesis de CNT's por CVD

El proceso de síntesis de nanotubos de carbono desarrollado por la técnica de CVD consta principalmente de dos fases: por un lado una primera etapa denominada la preparación del catalizador y por otro lado, una segunda fase que es el crecimiento de los nanotubos. Los sustratos utilizados fueron Si_3N_4 y Si_3N_4 pulida. Los sustratos de Si_3N_4 nos los proporcionó el Dr. Manuel Belmonte del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC, Madrid).

B.4.1 Preparación del catalizador

Los sustratos de Si_3N_4 se sumergen 2 veces en una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) en 2-propanol (adquirido comercialmente en Panreac) a una concentración de 0.6 mM y una velocidad constante de 0.5 mm/s cubriendo la totalidad de la superficie. Si fuera necesario, una vez finalizado el proceso de las 2 inmersiones, la superficie se seca con argón. El sistema *dip-coating* que controla la velocidad de inmersión se ha desarrollado en NanoInnova (Madrid). A continuación, los sustratos, ya preparados con precursor catalítico sobre la superficie, se introducen en el tubo de cuarzo del sistema CVD con un caudal de argón de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. Así, se previene la oxidación del catalizador, mientras se alcanza la temperatura de síntesis en el interior del sistema.

B.4.2 Crecimiento de los CNTs en superficie

En la etapa de crecimiento, inicialmente se introduce una mezcla de hidrógeno con un caudal de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ y argón con un caudal de $800 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 20 min a una temperatura de 850°C , buscando una completa reducción del precursor metálico. A continuación, las condiciones se reajustan manteniendo los caudales de hidrógeno y argón y añadiendo etileno con un caudal de $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 12 min. Por último, se cortan los caudales de hidrógeno y etileno, manteniendo un caudal de $800 \text{ cm}^3/\text{min}$ para el argón mientras el sistema se enfría.

B.4.3 Preparación de muestras de CNTs para TEM

En primer lugar se rasca con un lápiz de diamante la superficie de los substratos porosos de Si₃N₄ donde hemos crecido los MWCNTs. El sólido negro obtenido se dispersa en agua destilada y SDS (1%) y se sonica en punta (24 kHz). La suspensión resultante, se diluye 10 veces y se deposita por drop-casting sobre una rejilla de carbono, para su correspondiente caracterización por TEM.

B.5 Síntesis y caracterización de COFs laminares

B.5.1 Síntesis del COF-8

La síntesis del compuesto COF-8 se llevo a cabo de acuerdo con el método reportado pero con pequeñas variaciones.² De manera que, una mezcla de ácido 1,3,5-tris[4-fenilborónico]benceno (BTPB) (0.50 g, 1.14 mmol) y 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriphenileno (HHTP) (0.37 g, 1.14 mmol) (adquiridos comercialmente en SYNTATEC y TCI respectivamente) en 50 mL de una disolución mesitileno: dioxano (1:1) (ambos de Sigma Aldrich). La suspensión resultante se sonica en punta (24 kHz, amplitud: 42 μm) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Seguidamente se pone a reflujo durante 3 días a 85°C. El sólido gris obtenido, se filtra, se lava con acetona (adquirida comercialmente en SDS) (3X20 mL) y se seca a vacío durante 3 horas a 85°C, obteniendo 0.617 g, y un 82% de rendimiento.

Análisis elemental (%) calculado (experimental) para C₄₂H₃₃B₃O₁₂: C, 65.48 (66.19); H, 3.96 (4.37).

Las bandas IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 3387 (ancha), 608 (muy fuerte), 1443 (débil), 1359 (muy fuerte), 1245 (media), 1162 (débil), 1066 (débil), 1015 (media), 833 (media), 742 (media), 707 (débil), 650 (débil).

RMN-¹¹B en estado sólido (M.A.S.): δ 17.7 ppm.

RMN-¹³C en estado sólido (M.A.S.): δ ppm 146.9, 134.9, 124.4, 103.8.

B.5.2 Preparación de muestras de COF-8

Para estudios por AFM y TEM:

Para la exfoliación del compuesto laminar COF-8 se pesó 1 mg del polímero y se le añadieron 10 mL de diclorometano (Sigma Aldrich) seco y bidestilado. La suspensión se sonicó en punta durante 15 minutos (24 kHz, amplitud: 42 μm), posteriormente, se centrifuga a 9000 rpm durante 5 minutos. Finalmente, el sobrenadante se diluye 10¹² y

² A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12914.

se deposita por drop-casting sobre mica y SiO_2 para su caracterización morfológica por AFM.

En cada experimento se prepararon los blancos de acuerdo con el siguiente procedimiento: 10 mL de de diclorometano seco y bidestilado se sonicar en punta (24 kHz, amplitud: 42 μm) durante 15 minutos. Posteriormente, la disolución se centrifuga a 9000 rpm durante 5 minutos y se deposita por drop-casting en mica y SiO_2 . En la figura B.8 no se observan estructuras laminares en los blancos.

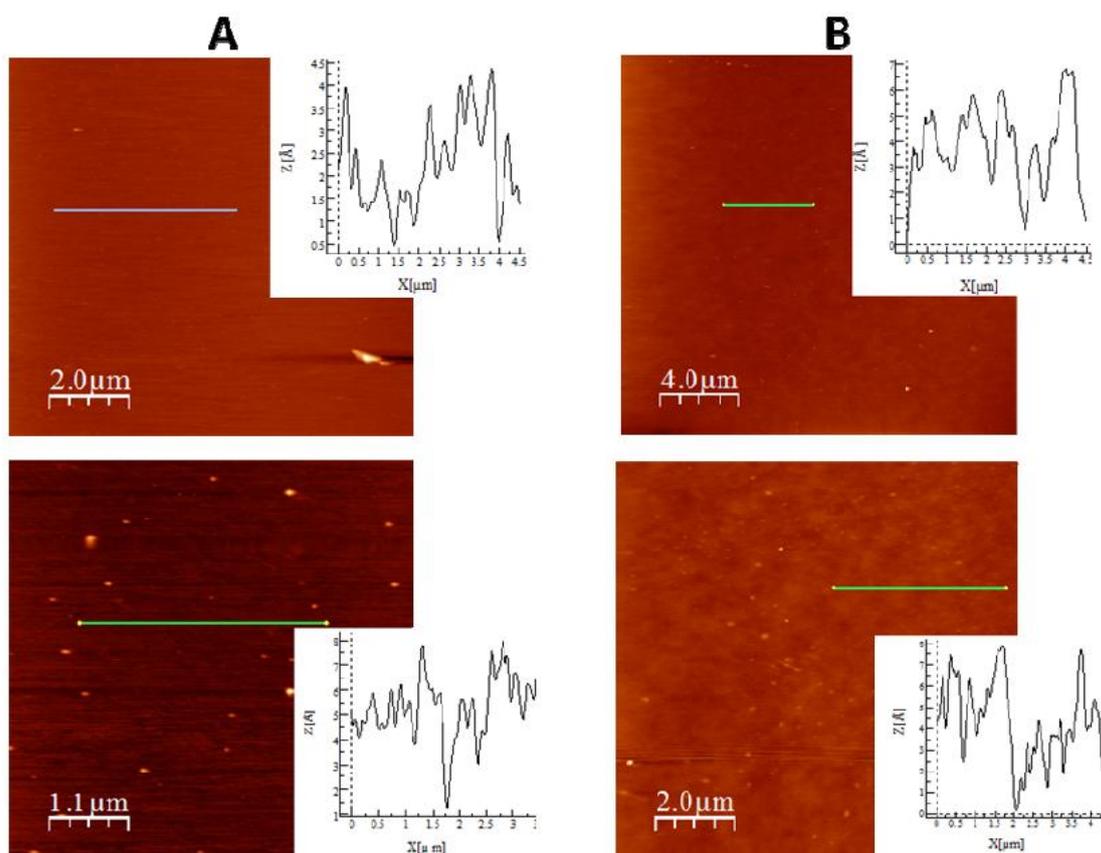


Figura B.8: Imágenes de AFM de los blancos en mica (a) y SiO_2 (b).

Para estudios por TEM, se prepara una dilución 10^{-1} y se depositan gotas sucesivamente dejándolas caer sobre la rejilla de TEM.

Experimentos adicionales para AFM:

- Se utilizaron condiciones de sonicación más fuertes (24 kHz, 105 μm , 460 W/cm^2). Se obtuvieron nanoestructuras con alturas parecidas a los experimentos anteriores pero más pequeñas en dimensiones laterales (< 1 μm). (Figura B.9).

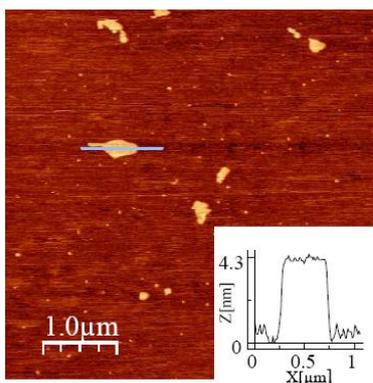


Figura B.9: Imagen de AFM de nanoestructuras de COF-8 depositadas sobre mica.

- Además, se utilizó como disolvente cloroformo para la exfoliación del COF-8. Las nanoestructuras observadas tienen alturas entre 9-10 nm con menores dimensiones laterales que las obtenidas para la exfoliación en diclorometano. (Figura B.10).

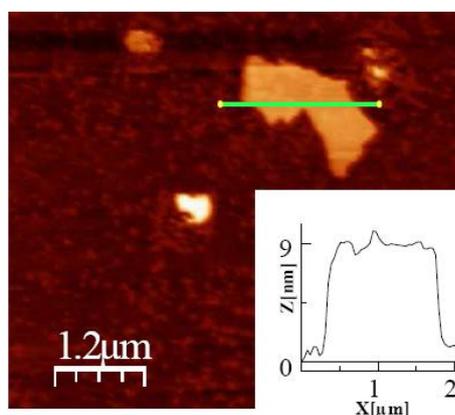


Figura B.10: Imagen de AFM una lámina de COF-8 sobre SiO₂.

Para estudios por XPS:

Se prepararon 2 muestras, por un lado el material de partida (BTPB) y por otro, el COF-8. Para ello, se tomaron 2 mg de cada sólido y se depositan sobre cinta adhesiva conductora de doble cara formando una película muy delgada sobre el soporte de aluminio. En el caso del material exfoliado, se evaporó el disolvente para concentrar 20 veces la suspensión. A continuación, se depositaron dos gotas de la suspensión concentrada sobre el soporte metálico y se deja evaporar. Así el compuesto exfoliado forma una película muy fina en el fondo del soporte. Finalmente, las muestras se introducen en una cámara de ultra alto vacío.

B.5.3 Determinación de la cantidad de sólido COF-8 que se transfiere a la disolución

Se toman 10 mg de COF-8 y se suspenden en 35 mL de diclorometano seco y bidestilado. La suspensión se sonica 15 minutos en punta (24 kHz, amplitud: 42 μm), se

centrifuga a 9000 rpm durante 5 minutos y posteriormente, se evapora el disolvente. Así, la concentración en disolución del material exfoliado fue de 0.03 mg/mL.

B.5.4 Síntesis de de la serie de polímeros CMP

La síntesis de los polímeros laminares CMP se llevo a cabo siguiendo un procedimiento descrito.³ En todos los casos la reacción se realizó en atmósfera de argón, a una temperatura y tiempo fijo 80 °C/72 horas, y una misma proporción molar de los monómeros de alquino y haluro de vinilo de 1.5:1.

Síntesis de CMP-0: En un tubo Schlenk se añadieron 1,3,5-trietinilbenceno (450 mg, 3 mmol) (adquirido comercialmente en Alfa Aesar), 1,3,5-tris-(4'-iodofenil)benceno (1368 mg, 2 mmol), tetrakis(trifenilfosfina)-paladio(0) (100mg) (ambos adquiridos comercialmente en Sigma Aldrich) y CuI (30 mg) (adquirido comercialmente en Riedel-de Haën) y se disolvieron en 5 mL de tolueno:Et₃N (1:1) (adquiridos comercialmente en Carlo Ebra y Sigma Aldrich respectivamente). La mezcla de reacción se calienta a 80 °C y se agita durante 72 horas en atmósfera de argón para evitar el acoplamiento entre los monómeros de alquino. Una vez finalizada la reacción, se obtiene un precipitado ocre que se deja enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se filtra y lava cuatro veces en cloroformo, agua, metanol, y acetona, (adquiridos comercialmente en SDS) respectivamente, para eliminar los monómeros que no han reaccionado y los restos del catalizador. El polímero se purifica mediante la extracción Soxhlet en metanol durante 48 horas. Finalmente, el producto se seca a vacío a 70 °C durante 24 horas. (Rendimiento: 74.4%).

Análisis elemental (%) calculado (experimental) para C₃₆H₁₈: C, 84.66 (95.25); H, 3,89 (4.75).

Las bandas IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 3295 (-C≡C-H), 2206 (-C≡C-).

RMN-¹³C en estado sólido (M.A.S.): 141.4, 131.7, 127.2, 124.3, 89.8.

Síntesis de CMP-1: En un tubo Schlenk se añadieron 1,3,5-trietinilbenceno (300 mg, 2 mmol), 1,4-diidobenceno (660 mg, 2 mmol) (Sigma Aldrich), tetrakis(trifenilfosfina)-paladio(0) (100mg) y CuI (30 mg). (Rendimiento: 67.5%).

Análisis elemental (%) calculado (experimental) para C₂₁H₉: C, 86.62 (96.55); H, 3,67 (3.45).

Las bandas IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 3293 (-C≡C-H), 2200 (-C≡C-).

³ J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7710.

RMN-¹³C en estado sólido (M.A.S.): δ ppm 131.0, 123.7, 90.2.

Síntesis de CMP-2: En un tubo Schlenk se añadieron 1,3,5-trietinilbenceno (300 mg, 2 mmol), 4,4'-diiododifenil (812 mg, 2 mmol) (Sigma Aldrich), tetrakis(trifenilfosfina)-paladio(0) (120mg) y CuI (35 mg). (Rendimiento: 62.4%).

Análisis elemental (%) calculado (experimental) para C₃₀H₁₅: C, 90.06 (96); H, 4.11 (4).

Las bandas IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 3286 (-C≡C-H), 2202 (-C≡C-).

RMN-¹³C en estado sólido (M.A.S.): δ ppm 140.1, 131.8, 126.3, 90.0.

Síntesis de CMP-3: En un tubo Schlenk se añadieron 1,4-dietinilbenceno (284 mg, 2.25 mmol) (Sigma Aldrich), 1,3,5-tris-(4'-iodofenil)benceno (684 mg, 1 mmol), tetrakis(trifenilfosfina)-paladio(0) (100mg) y CuI (30 mg). (Rendimiento: 96%).

Análisis elemental (%) calculado (experimental) para C₃₉H₂₁: C, 86.88 (95.71); H, 4.39 (4.29).

Las bandas IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): No se observa señal (-C≡C-H), 2206 (-C≡C-).

RMN-¹³C en estado sólido (M.A.S.): δ ppm 141.2, 131.5, 126.8, 123.4, 91.4.

B.5.5 Preparación de muestras de la serie de polímeros CMP

Para estudios por AFM y TEM:

Para la exfoliación de los polímeros CMP se pesaron 5 mg del polímero y se le añadieron 5 mL de diclorometano seco y bidestilado. La suspensión se sonicó en un baño de ultrasonidos (Elma, 37 kHz, 380 W) a distintos tiempos (45, 75, 120 y 180 minutos), posteriormente, se centrifuga a 9000 rpm durante 5 minutos. Finalmente, el sobrenadante se diluye 10 veces y se depositan 20 μ L de la disolución por drop-casting en SiO₂. La muestra se deja secar al aire hasta la completa evaporación del disolvente, y se analiza por AFM (figuras B.11-B.23)

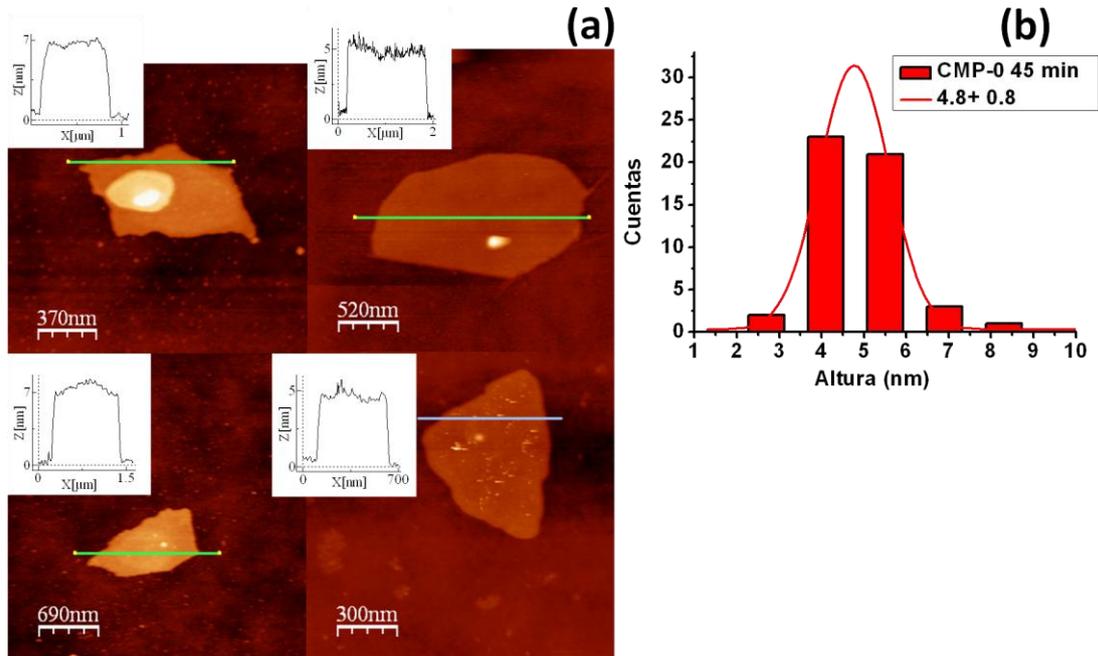


Figura B.11: (a) Imágenes de AFM de CMP-0 depositado sobre SiO₂ después de 45 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-0 a los 45 min.

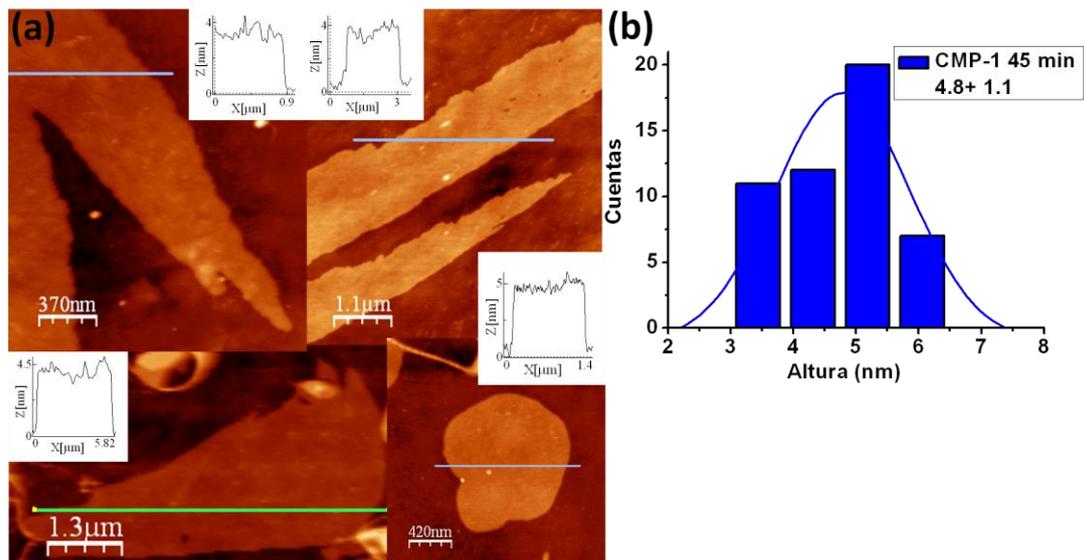


Figura B.12: (a) Imágenes de AFM de CMP-1 depositado sobre SiO₂ después de 45 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-1 a los 45 min.

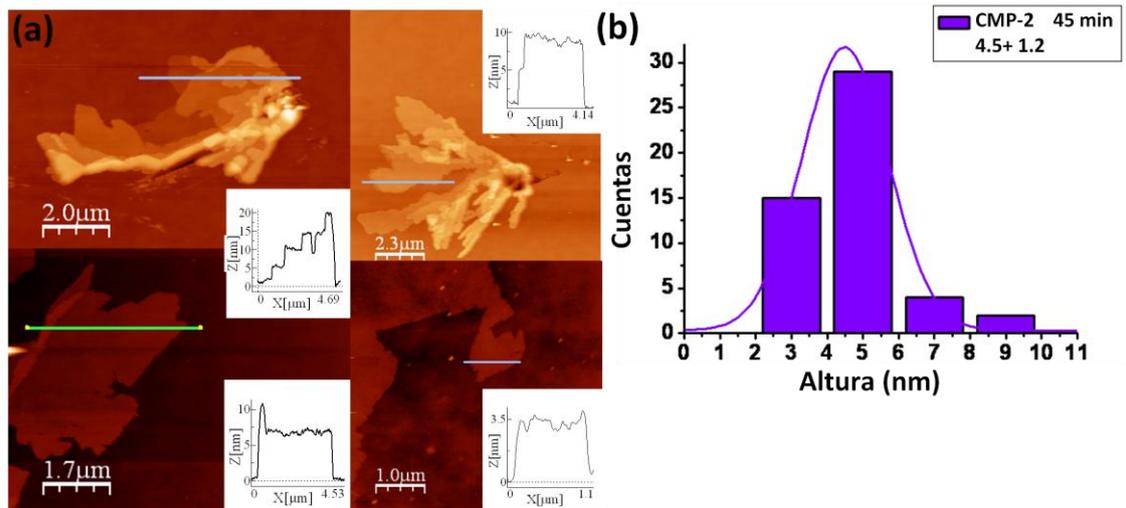


Figura B.13: (a) Imágenes de AFM de CMP-2 depositado sobre SiO₂ después de 45 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-2 a los 45 min.

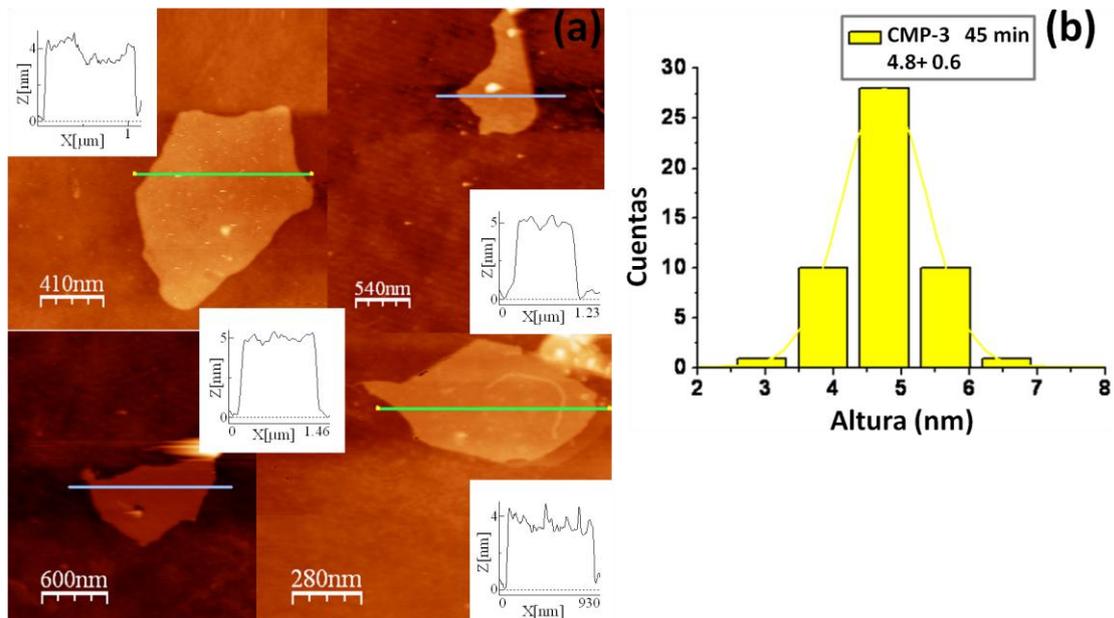


Figura B.14: (a) Imágenes de AFM de CMP-3 depositado sobre SiO₂ después de 45 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-3 a los 45 min.

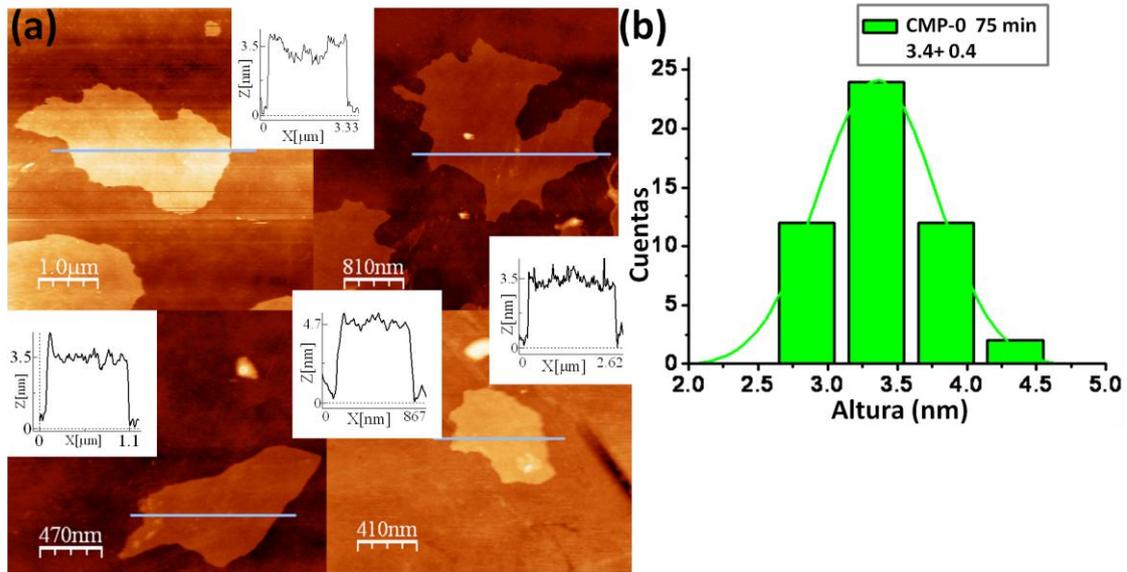


Figura B.15: (a) Imágenes de AFM de CMP-0 depositado sobre SiO₂ después de 75 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-0 a los 75 min.

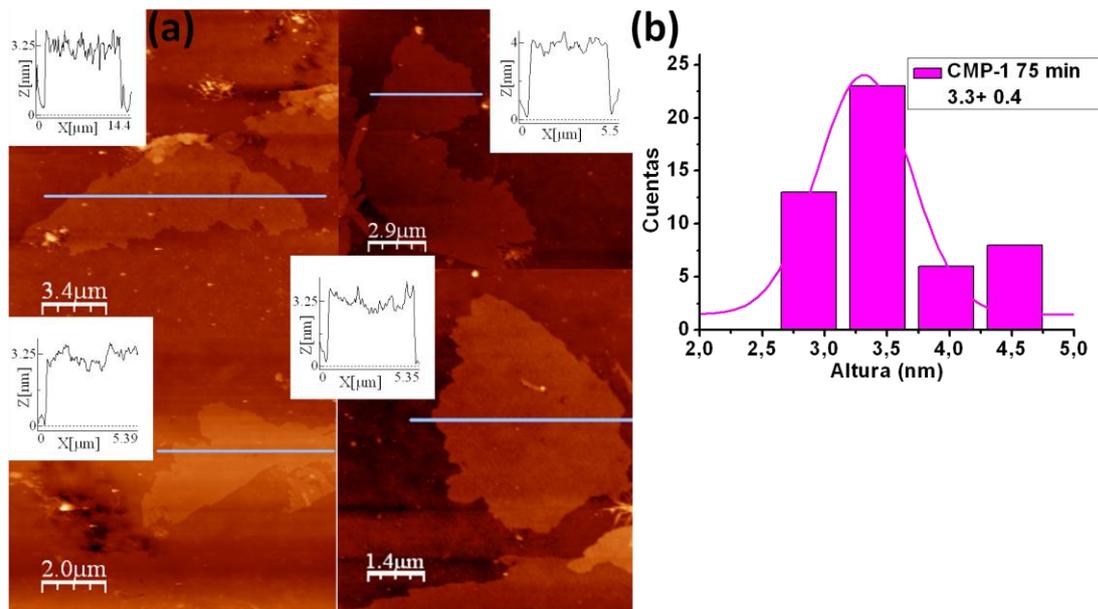


Figura B.16: (a) Imágenes de AFM de CMP-1 depositado sobre SiO₂ después de 75 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-1 a los 75 min.

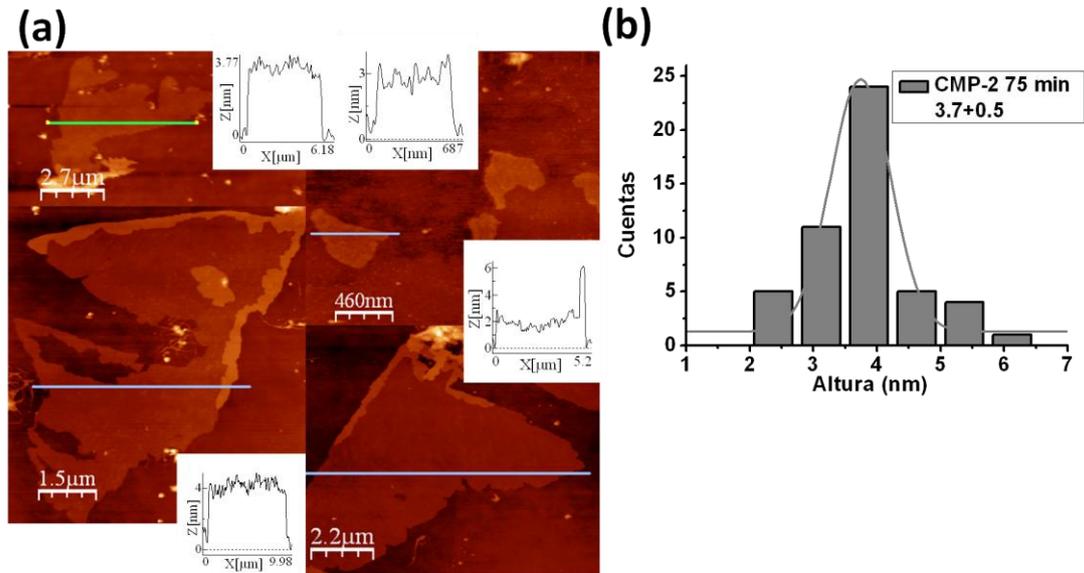


Figura B.17: (a) Imágenes de AFM de CMP-2 depositado sobre SiO₂ después de 75 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-2 a los 75 min.

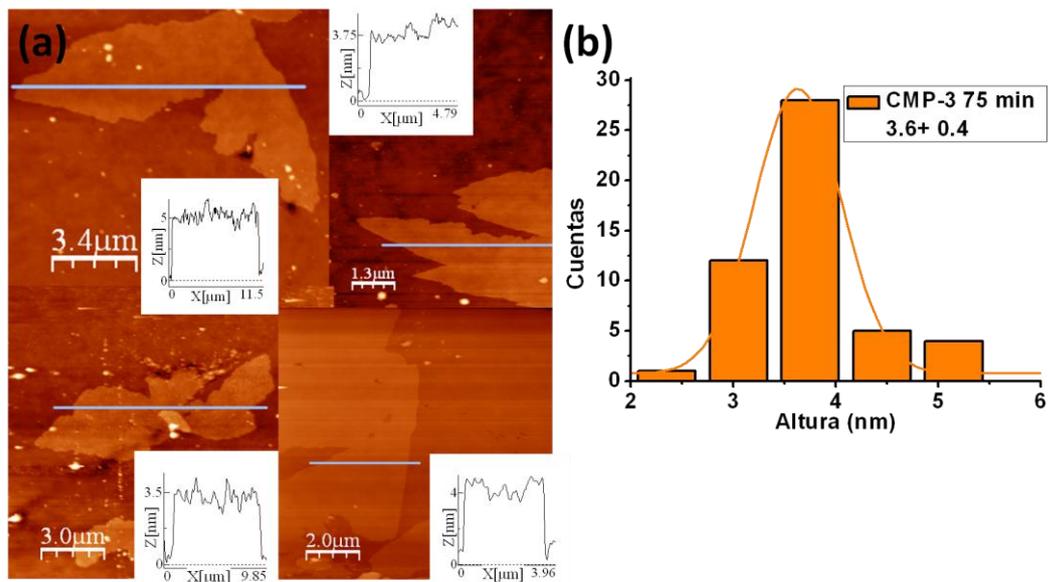


Figura B.18: (a) Imágenes de AFM de CMP-3 depositado sobre SiO₂ después de 75 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-3 a los 75 min.

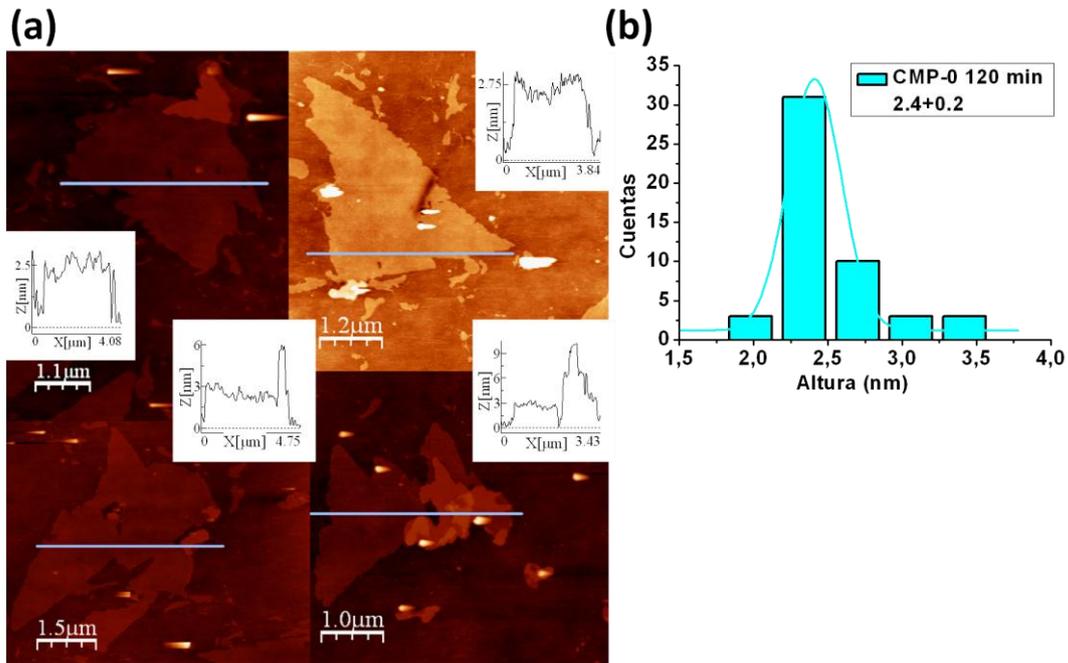


Figura B.19: (a) Imágenes de AFM de CMP-0 depositado sobre SiO₂ después de 120 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-0 a los 120 min.

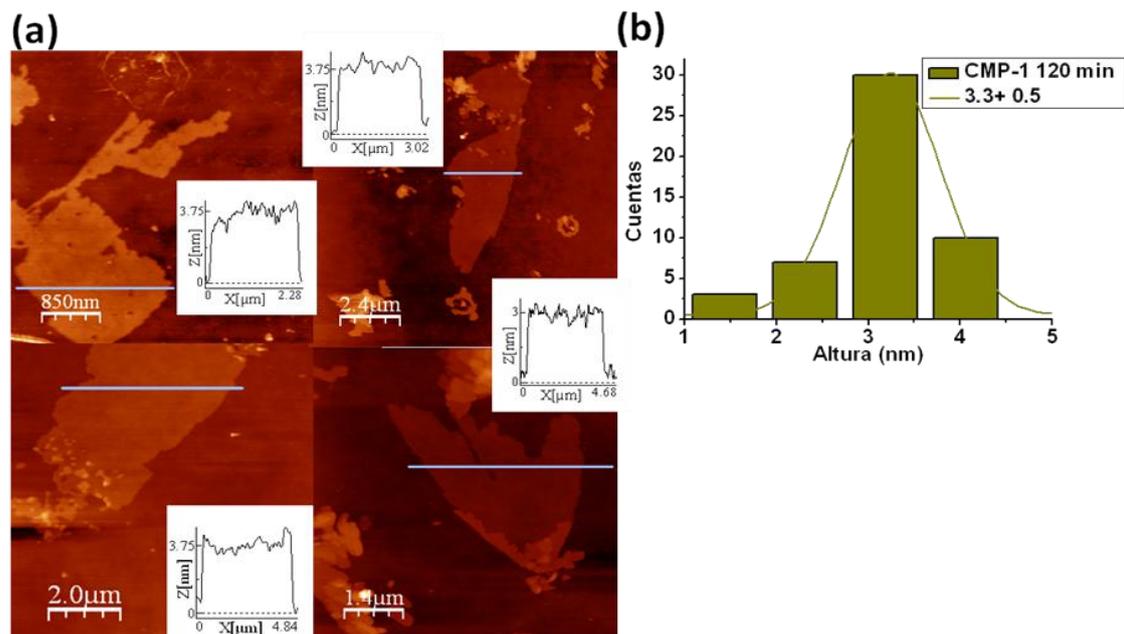


Figura B.20: (a) Imágenes de AFM de CMP-1 depositado sobre SiO₂ después de 120 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-1 a los 120 min.

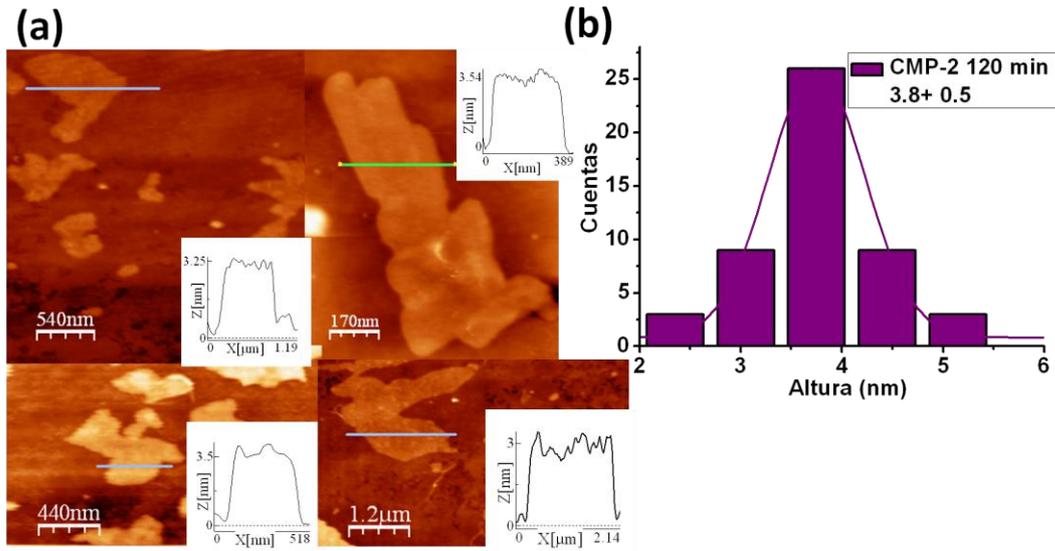


Figura B.21: (a) Imágenes de AFM de CMP-2 depositado sobre SiO₂ después de 120 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-2 a los 120 min.

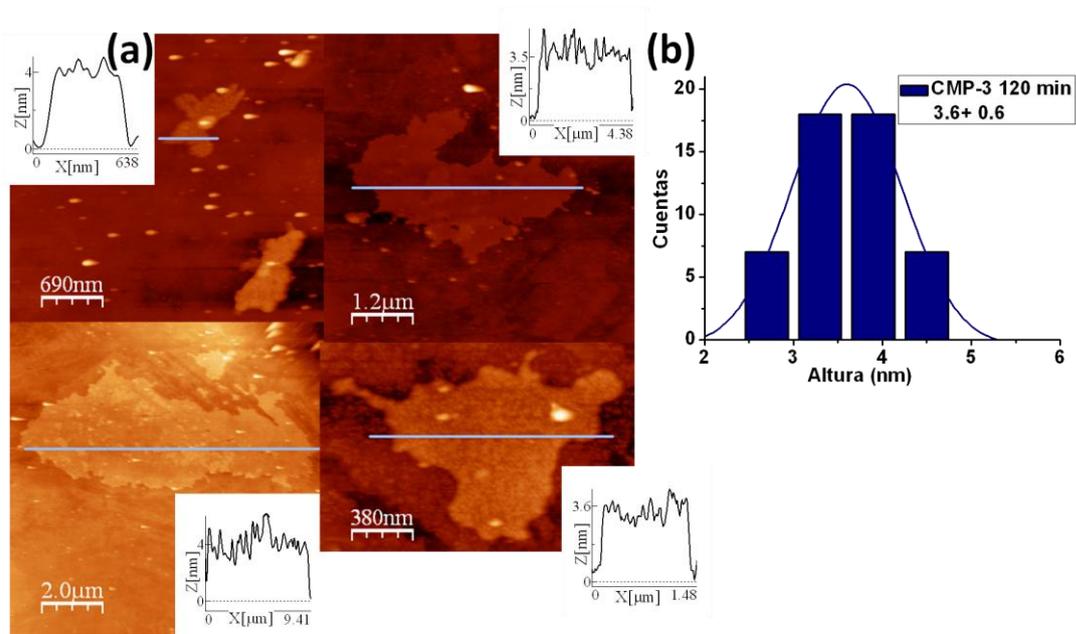


Figura B.22: (a) Imágenes de AFM de CMP-3 depositado sobre SiO₂ después de 120 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-3 a los 120 min.

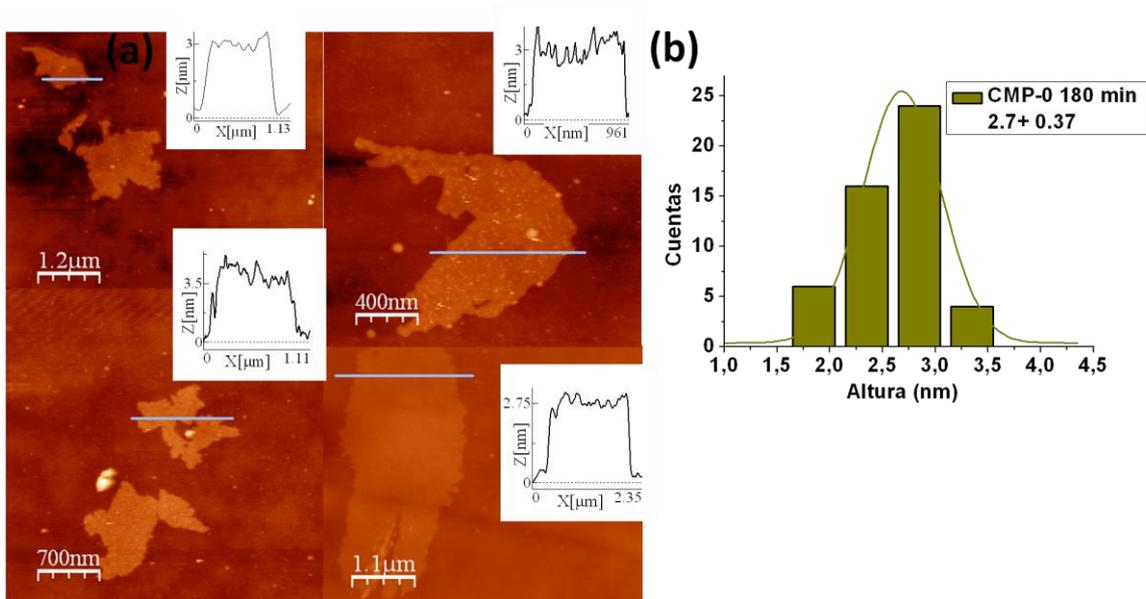


Figura B.23: (a) Imágenes de AFM de CMP-0 depositado sobre SiO₂ después de 180 min de sonicación con sus correspondientes perfiles de altura. (b) Histograma de alturas de las nanoláminas para CMP-0 a los 180 min.

En cada experimento se prepararon los blancos de acuerdo con el siguiente procedimiento: 5 mL de de diclorometano seco y bidestilado se sonicán en un baño de ultrasonidos (37 kHz, 380 W) a distintos tiempos (45, 75, 120 y 180 minutos). Posteriormente, la disolución se centrifuga a 9000 rpm durante 5 minutos, se diluye 10 veces y se depositan 20 μL de la disolución por drop-casting en SiO₂. En la figura B.24 no se observan estructuras laminares en los blancos.

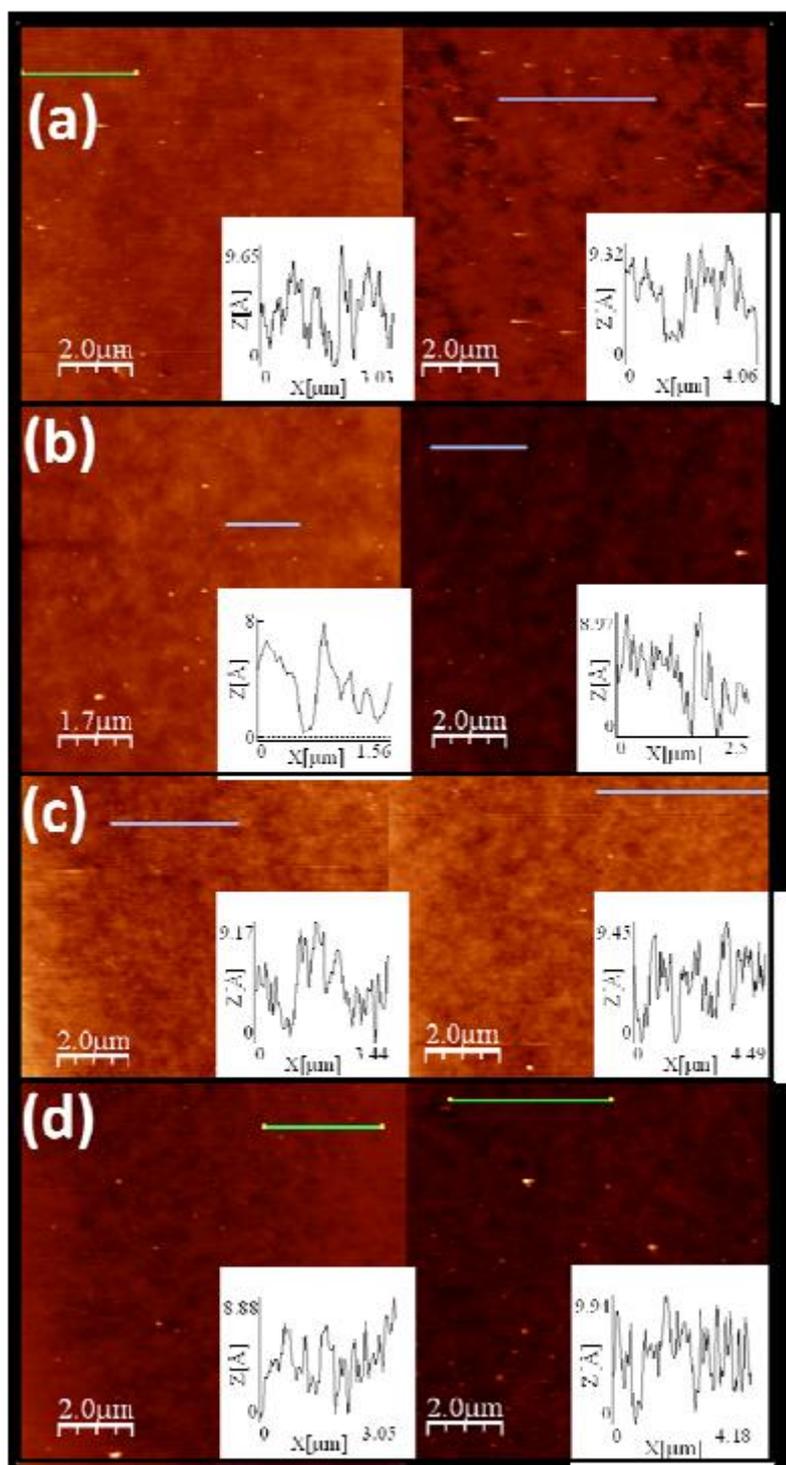


Figura B.24: Blancos en SiO_2 a distintos tiempos de sonicación (45, 75, 120 y 180 minutos).

Para estudios por TEM, las muestras se preparan en las mismas condiciones utilizadas para los experimentos realizados por AFM, y se depositan gotas sucesivamente dejándolas caer sobre la rejilla de TEM.

B.5.6 Síntesis del poliéster

En un matraz se añadieron 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno (TPB) (0.050 g, 0.14 mmol), 1,3,5 tricloruro de tricarbonilbenceno (TMC) (0.04 g, 0.14 mmol) y Et₃N (43 μL, 0.31 mmol) en 20 mL de THF seco y 4-dimetilaminipiridina DMAP en cantidad catalítica (0.034 g, 20 % mmol). La mezcla de reacción se calienta a 60°C y se agita durante 24 horas en atmósfera de argón. El precipitado blanco obtenido se filtra y se lava con agua. A continuación, el sólido se lava agitando en 5 mL de agua durante 15 minutos, se filtra y se lava de nuevo agitando en 5 mL de acetona caliente durante 15 minutos. Finalmente, se filtra, se lava tres veces en 10 mL de acetona cada una y se seca a vacío a 60 °C durante 15 horas obteniendo 0.045 g).

Análisis elemental (%) calculado (experimental) para [(C₃₃O₆H₁₈)₃₀(HCl)₆₅(H₂O)₃₀]: C, 65 (65.2); H, 3,73 (3.68).

Todos los productos químicos y disolventes que han sido empleados, se obtuvieron comercialmente de Sigma Aldrich.

B.5.7 Preparación de muestras del poliéster

Para estudios por AFM:

Para la exfoliación del poliéster se preparó una suspensión del poliéster (1mg/mL) en diclorometano seco y bidestilado. A continuación, se sonica durante 10 minutos en punta (24 kHz, amplitud: 42 μm) y se centrifuga a 9000 rpm durante 5min obteniéndose una disolución transparente sin apenas color. Por último, se diluye 10⁶ veces y se depositan 20 μL en mica por drop-casting.

Los blancos de los experimentos se prepararon de la siguiente manera: se sonica en punta (24 kHz, amplitud: 42 μm) 1 mL de diclorometano seco y bidestilado durante 10 minutos. Posteriormente, la disolución se centrifuga a 9000 rpm durante 5 minutos y se deposita por drop-casting en mica. En la figura B.25 no se observan estructuras laminares en los blancos.

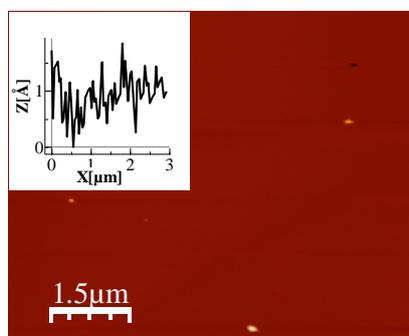


Figura B.25: Imagen de AFM del blanco depositado sobre mica.

B.5.8 Síntesis del poliéster por STM

Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema de ultra alto vacío (UHV) con una presión base por debajo de 5×10^{-11} Torr. El sistema está equipado con un STM de temperatura variable (VT-STM), difracción de electrones de baja energía (LEED, en inglés Low Energy Electron Diffraction), espectroscopia de electrones Auger (AES, en inglés Auger Electron Spectroscopy), componentes para la transferencia de puntas y muestras y calentamiento, un sistema de limpieza de la punta de STM por emisión de campo, varias celdas de evaporación intercambiables, una microbalanza de cristal de cuarzo, un cañón de iones para la limpieza de la superficie de la muestra, y un espectrómetro cuadrupolar de masas para controlar la deposición.

Inicialmente el TPB se desgasifica en la cámara de UHV y a continuación se sublima mediante un evaporador de construcción casera (que contiene un crisol de Tántalo) sobre una superficie de Au(111) a temperatura ambiente. El crisol del evaporador se calienta a una temperatura de 420K para obtener un ritmo de deposición de aproximadamente 0.02 monocapas por minuto.

Por otro lado, el TMC se mantuvo en un recipiente de vidrio que estaba conectado a la cámara de preparación mediante una válvula de fugas variable (llave de fugas) para la entrada de gases. El recipiente de almacenamiento puede ser bombeado separadamente mediante la bomba turbomolecular, para desgasificar las impurezas. Durante el proceso de evaporación, el ritmo de deposición se controló mediante el espectrómetro cuadrupolar de masas (fragmentos observados: $m/z = 75$, $m/z = 166$, HCl: $m/z = 36$). El TMC se dosificó en la cámara de preparación hasta que se alcanzó una presión parcial determinada.

Los SCOFs ordenados se obtuvieron mediante la deposición de cerca de 0.5 monocapas de TPB a temperatura ambiente, seguido de la reacción con TMC, manteniendo la superficie de la muestra a una temperatura de 575K durante 10 minutos y una presión parcial de 2×10^{-9} Torr para el TMC.

Durante el ajuste de los ritmos de deposición de ambas moléculas la superficie de Au(111) se mantuvo en la cámaras del STM separadas de la cámara de preparación mediante una válvula de tipo guillotina.

B.5.9 Estabilidad térmica del SCOF en Au(111)

La estabilidad térmica del polímero SCOF formado en una superficie de Au(111) se determinó mediante calentamientos sucesivos a elevadas temperaturas y en periodos de 5 min, seguido de su correspondiente imagen por STM a temperatura ambiente. Hasta temperaturas de 775K no se observó la degradación del polímero.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

- ADN** Ácido desoxirribonucleico.
AFM Microscopía de fuerzas atómicas.
APTS (3-aminopropil) trietoxisilano.
ARN Ácido ribonucleico.
CCMV Virus moteado clorótico del caupí.
CMCs Compuestos de matriz cerámica.
CNTs Nanotubos de carbono.
CPMV Virus del mosaico del chícharo.
CVD Deposición por vapor químico.
COFs *Covalent organic frameworks*.
Co-CPMV Virus del mosaico del chícharo relleno de cobalto.
e-CPMV Virus del mosaico del chícharo vacío.
DLS Dispersión dinámica de la luz.
DWCNTs Nanotubos de carbono de doble pared.
EDXS Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
EELS Espectroscopia de pérdida de energía de electrones.
EFM Microscopía de fuerzas electroestáticas.
ESEM Microscopía electrónica de barrido ambiental.
eVLPs *empty virus like particles*.
FESEM Microscopía electrónica de barrido de efecto campo.
GDI Inyección directa de gasolina.
HOPG Grafito pirolítico altamente orientado.
HRTEM Microscopía electrónica de transmisión en alta resolución.
IR Espectroscopia de infrarrojo.
MOFs *Metal organic frameworks*.
MFM Microscopía de fuerzas magnéticas.
MWCNTs Nanotubos de carbono de pared múltiple.
NPCo Nanopartículas de cobalto.
PBS Tampón fosfato salino.
PECVD Deposición química en fase vapor activada por plasma.
PVD Deposición física de vapor.
RMN Resonancia magnética nuclear.
SAD Difracción por selección de área.
SEM Microscopía electrónica de barrido.
SDS Dodecilsulfato de sodio.
SPS Corriente de plasma pulsado.
STM Microscopía de efecto túnel.
SWCNTs Nanotubos de carbono de pared única.
TEM Microscopía electrónico de transmisión.
TGA Análisis por termogravimetría.
TMV Virus del mosaico del tabaco.
VLPs *Virus like particles*.

WSxM Software para tratamiento de imágenes tomadas por AFM. Desarrollado por Nanotec SL.

XPS Espectroscopia de rayos X.

PUBLICACIONES

ARTÍCULOS RELACIONADOS CON ESTA TESIS

- Isadora Berlanga, Miriam Jaffaar, Rubén Mas-Ballesté, Pedro J. de Pablo. "insight on the use of empty viruses as nanoreactors to obtain size cotrolled magnetic nanoparticles". (En proceso de escritura).
- Isadora Berlanga, Rubén Mas-Ballesté, Félix Zamora. "Tuning delamination of layered covalent organic frameworks through structural design". *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7976.
- Antonela C. Marele, Rubén Mas-Ballesté, Luigi Terracciano, Isadora Berlanga, Simone S. Alexandre, Roberto Otero, José M. Gallego, Félix Zamora, José M. Gómez-Rodríguez. "Formation of a Surface Covalent Organic Framework based on Polyester Condensation". *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6779.
- Isadora Berlanga, Maria Luisa Ruiz-González, José María González-Calbet, Jose Luis G. Fierro, Rubén Mas-Ballesté, Félix Zamora. "Delamination of Layered Covalent Organic Framewoks". *Small* **2011**, 7, 1207.
- Isadora Berlanga, Rubén Mas-Ballesté, Félix Zamora, Jesús González-Julián, Manuel Belmonte. "Carbon nanotubes growth on silicon nitride substrates". *Materials Letters* **2011**, 65, 1479.

OTRAS COLABORACIONES

- Myriam Barrejón, María Vizuete, María J. Gómez-Escalonilla, José L. G. Fierro, Isadora Berlanga, Félix Zamora, Gonzalo Abellán, Pedro Atienzar, Jean-François Nierengarten, Hermenegildo García, Fernando Langa. "Joining two allotropic forms of carbon in a material. Preparation and properties of C₆₀-fullerene anchored to graphene oxide". (Enviado a *Angewadte Chemie International*).
- Almudena Gallego, Cristina Hermosa, Oscar Castillo, Isadora Berlanga, Carlos Gómez, Eva Mateo, José I. Martínez, Fernando Flores, Cristina Gómez-Navarro, Julio Gómez-Herrero, Salome Delgado, Félix Zamora. "Solvent-induced Delamination of a Multifunctional Two Dimensional Coordination Polymer". *Advanced Materials* **2013**, 25, 2141.

AGRADECIMIENTOS

Es difícil entender la importancia de los agradecimientos de una tesis doctoral hasta que no se ha terminado. En ese momento te das cuenta de cuánto tienes que agradecer a tanta gente. En estas líneas pretendo expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos años de trabajo han estado a mi lado, amigos, familia y compañeros, y que de una u otra forma han contribuido a que esta tesis haya llegado a buen fin.

Considero que todo aquel que ha tenido alguna relación conmigo durante el desarrollo de esta tesis merece mi más sincero agradecimiento, ya que estoy segura de que en algún momento ha escuchado mis quejas y lamentaciones, alegrías y satisfacciones, o entusiastas explicaciones. Si alguna de las personas que han pasado por mi vida durante estos últimos años no se encontrara en estas líneas, espero que no se sienta ofendida por ello, ya que puede estar segura de que responde a uno de mis habituales despistes.

Quisiera expresar mi gratitud y más sincero cariño al Dr.. Félix Zamora, director de esta tesis, por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo en tu grupo, por integrarme plenamente en tu proyecto científico y dejar que yo lo explore. Gracias por hacerme pensar y madurar.

Especialmente quisiera agradecer a mi otro director de tesis, el Dr. Rubén Mas, por haber trabajado conmigo todo el tiempo necesario con absoluta dedicación y entrega. Por todo el saber hacer, el esfuerzo, la paciencia y todos los conocimientos transmitidos en tantas y tan prolíficas discusiones, gracias de corazón.

Este trabajo es el resultado de una estrecha colaboración con varios grupos de investigación, que han realizado contribuciones fundamentales. Gracias al Dr. Pedro de Pablo y a la Dra. Miriam Jaafar por su aportación en el trabajo sobre los virus. Pedro, me ayudaste a que pudiera continuar con mi labor científica ofreciéndome un contrato. Eres un gran entusiasta. Miriam, tu participación y ayuda han sido fundamentales. Excelente física y gran persona, agradezco haberte conocido. Al Dr. José M. Gómez dejarme formar parte en la síntesis del COF y a Antonela C. Marele por

estar siempre dispuesta a resolver mis dudas con una sonrisa. Al Dr. Manuel Belmonte y al Dr. Jesús González, miembros del Instituto de Cerámica y Vidrio por su participación en el trabajo relacionado con los nanotubos de carbono. Al Prof. José Luis García Fierro por las medidas de XPS además de su esfuerzo, dedicación y amabilidad. Una parte importante de los resultados obtenidos mediante TEM han sido obtenidos por la Dra. M^a Luisa Ruiz y el Prof. José María González, sin olvidarme del personal del Centro de Microscopía Luis Brú (UCM). Adrián y Esteban, gracias por vuestra profesionalidad, paciencia y por enseñarme de manera efectiva a manejar los distintos instrumentos del centro. También agradecerles enormemente la ayuda recibida por Ana, Eugenio, Alfonso y Juan Luis. En definitiva, muchas gracias a todos los que me han ayudado en la realización de este trabajo.

A los miembros del laboratorio del Prof. Julio Gómez, a la Dra. Cristina Gómez y a Willy por su completa disposición a resolver cualquier duda o problema que se haya podido plantear. Al Dr. David Martínez, por su actitud positiva y darle al laboratorio ese punto desenfadado de la vida. A Aida, nos basto solo un experimento para demostrarle a Pedro que éramos unas auténticas membrillas, mucha suerte con tu tesis. A Álvaro muchas gracias ayudarme con las medidas de AFM en líquidos, por los buenos ratos compartidos en el surf, y endulzar las largas tardes de experimentos con palmeras de chocolate. Merche, mi amiga, gracias por sacarme siempre de apuros, me tienes para lo que necesites solo haz sonar el llamador jeje.

A mis queridos compañeros, Marta, Carlos, Raquel, Vicente, Gonzalo, Alejandro, Azin, Moha, Khaled, David, Javi y Romina, algunos de los cuales ya han emprendido otros caminos y con quienes he compartido mejores y peores momentos estos años, debo agradecerles que a pesar de lo difícil del camino han conseguido que siempre las risas nos acompañen en el trabajo. Debo destacar muy especialmente y espero no olvidarme a Miguel Ángel por su eficacia y su paciencia con los pedidos, por enseñarme a usar el AFM, siempre recordaré mi primera clase. A la Dr. Pilar por su apoyo incondicional. A Lorena por sus buenos consejos y su ayuda recibida. A mi amigo del alma, Rodrigo por los p&p. A Vir, mi hermana, todo un carácter, gracias por apoyarme siempre, espero que en un futuro saques lo que guardas en ese rincón de tu cerebro y podamos colaborar juntas, que la fuerza te acompañe. A Álex y Marcello por escucharme sin quedarnos dormidos, os echaremos de menos por aquí. A Almudena por los buenos momentos vividos, te deseo lo mejor por Suiza!. Cris, hija mía, cuanto te voy a echar de menos!. Tu cariño, apoyo, ánimo... mucha suerte y nos vemos en el camino.

Fuera del ámbito científico son muchas las personas que me rodean y a las que quisiera brevemente recordar. A mis amigos de Valencia Anna, Carmen, Jaume, Cris, Diego... espero siempre contar con vosotros y que sigamos compartiendo las

decisiones importantes en la vida y disfrutando juntos. Aunque este lejos siempre me acuerdo de vosotros y agradezco enormemente vuestras visitas a la gran ciudad. A Sergi, por el mejor “peor” verano de escritura. Gracias a Esther y Lys por preocuparos siempre por mi y cuidarme, no cambiéis nunca. Silvia mi compañera de aventuras y desventuras, All my loving, os quiero!.

Por último, la parte más difícil de esta tesis, que es dedicársela a mi familia. A las titas Juli, Toria y Mar por vuestro espíritu de lucha, valentía y fortaleza, por integrarme como una mas desde el primer momento, por ser personas tan especiales, generosas y divertidas, gracias infinitas, resistiré!. A mi madrina Tina por sus sabios consejos. A Miguel Ángel por su paciencia. Al tío Víctor y a Alberto. A Pepe, por tu apoyo, me parece increíble que ya no estés, siempre que voy a tu casa pienso que te voy a ver en tu despacho tocando alguna pieza de piano, ese es mi recuerdo. Agradecer a mis padres y yayos que siempre han confiado en mi capacidad para finalizar este trabajo animándome a luchar y a que el camino de mi vida se llame libertad. Por último, gracias Madrid!