

Els nanotubs de carboni com a plantilles per al creixement dels cristalls més petits del món

Gerard Tobías Rossell

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC). Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona.

A. e. gerard.tobias@icmab.es

En aquest article es presenten els nanotubs de carboni, descoberts al final del segle passat i que estan esdevenint un dels materials més prometedors en l'àmbit tecnològic. Es dona una visió general sobre els diferents mètodes de síntesi i de purificació i es destaquen les extraordinàries propietats d'aquests nous materials. Dins de la gran varietat d'aplicacions dels nanotubs de carboni, ens centrarem en la seva utilització com a plantilles per al creixement de nanocristalls.

This article reports on carbon nanotubes, discovered at the end of the last century. Carbon nanotubes are becoming one of the most promising materials at the technological level. An overview of the different methods for their synthesis and purification is given, and the remarkable properties of these new materials are highlighted. Among the wide range of applications of carbon nanotubes, we will focus on their use as templates for growing nanocrystals.

A

l final del segle passat, es van descobrir dues noves estructures de carboni que van atreure l'atenció de molts científics. El 1985, Richard E. Smalley, Harold W. Kroto i Robert F. Curl (premis Nobel de Química 1996) van observar la formació d'unes petites esferes de carboni en irradiar una superfície de grafit amb un làser. Canviant lleugerament les condicions experimentals van ser capaços de produir clústers amb 60 àtoms i d'altres amb 70. Els clústers de 60 àtoms, coneguts com a C_{60} , eren els més estables i abundants, la qual cosa suggeria una estructura molecular d'alta simetria. Es va proposar que el C_{60} podria tenir una estructura d'icosàedre truncat format per pentàgons (12) i hexàgons (20), el mateix patró que presenta una pilota de futbol i la cúpula dissenyada per l'arquitecte americà R. Buckminster Fuller amb motiu de l'Exhibició Mundial de Montreal del 1967. Va ser per aquesta raó que els tres investigadors van anomenar els nous clústers *buckminsterfullerenes*, més popularment coneguts com a ful·lerens. El descobriment del C_{60} va ser rebut amb crítica i entusiasme a la vegada, ja que no s'esperava que el carboni pogués presentar una nova estructura d'alta simetria a part de les ja conegudes. La producció de ful·lerens en grans quantitats es va assolir per primer cop el 1990, cinc anys després del seu descobriment, mitjançant una descàrrega elèctrica entre dos elèctrodes de grafit en presència d'un gas inert. Les portes estaven, doncs, obertes per explorar les propietats i les aplicacions dels ful·lerens.

Però una de les estructures més interessants encara estava per descobrir. El 1991, als laboratoris NEC, al Japó, el microscopista Sumio Iijima intentava preparar ful·lerens mitjançant el mètode de descàrrega elèctrica. Després de la decepció inicial en analitzar el sutge de les parets de la cambra de reac-

ció, que no contenia ful·lerens, un examen més detingut el portà a l'observació d'uns tubs microscòpics molt més llargs i estrets dels que s'havien observat fins al moment. Una anàlisi detallada d'imatges de microscòpia electrònica d'alta resolució (HRTEM) combinades amb difracció d'electrons confirmà el descobriment dels nanotubs de carboni [1].

Què és un nanotub de carboni?

El carboni es troba present a la naturalesa en diferents fases cristal·lines i amorfes. Les dues formes al·lotròpiques més conegudes del carboni són el grafit i el diamant. El grafit presenta una estructura laminar en la qual cada àtom de carboni, amb hibridació sp^2 , està enllaçat covalentment a tres àtoms veïns formant anells hexagonals. L'enllaç entre les diferents làmines és feble, de tipus Van der Waals, tot permetent una fàcil exfoliació de les mateixes. Cada una d'aquestes làmines s'anomena *grafè*. D'altra banda, en l'estructura del diamant cada àtom de carboni es troba en un entorn tetraèdric, amb hibridació sp^3 , enllaçat a quatre àtoms veïns. Aquesta diferència estructural confereix un aspecte i unes propietats molt diferents a aquests dos al·lotrops del carboni.

Els nanotubs de carboni es poden entendre com a capes de grafè enrotllades sobre si mateixes. Així, doncs, parlem de *nanotubs monocapa* (SWCNT, de l'anglès *single-walled carbon nanotubes*) quan tenim una sola capa de grafè enrotllada sobre si mateixa, i de *nanotubs multicapa* (MWCNT, *multi-walled carbon nanotubes*) quan es presenten diverses capes concèntriques de grafè l'una dins de l'altra, com les nines russes. Els nanotubs acabats de preparar solen estar tancats per mitja esfera de ful·lerè a cada una de les puntes.

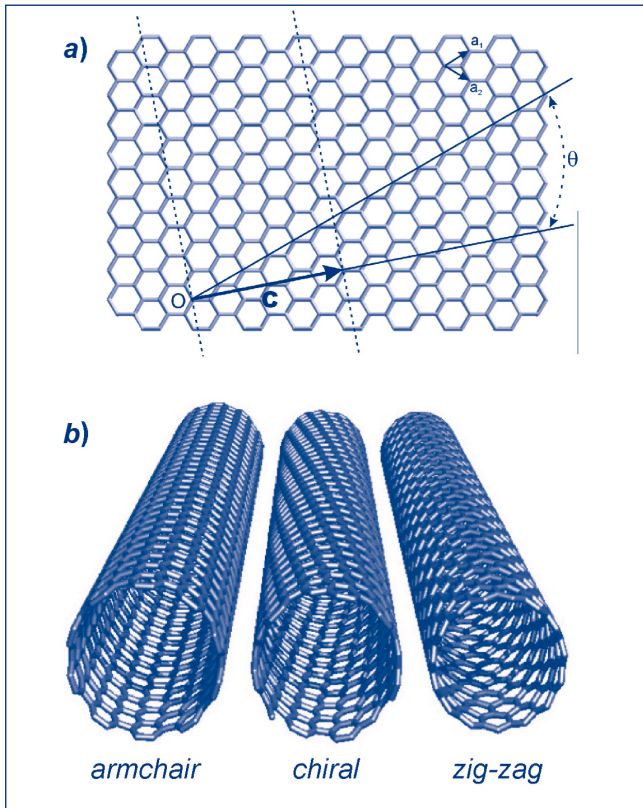


FIGURA 1. a) Representació esquemàtica de la definició del vector C en una capa de grafè per la formació d'un nanotub de carboni. b) Els tres diferents tipus estructurals de nanotubs: *armchair*, *chiral* i *zig-zag*.

Els nanotubs de carboni presenten diferents conformacions depenent de la direcció que s'utilitza per cargolar la capa de grafè. La manera més senzilla de classificar els nanotubs de carboni és mitjançant la definició d'un vector, que anomenarem C i que uneix dos punts de la làmina de grafè (figura 1a).

El cilindre (nanotub) es crea en cargolar aquesta làmina de grafè de manera que l'origen i la punta del vector se superposen. A causa de la simetria de la capa de grafè, alguns dels cilindres produïts seran equivalents. Així, doncs, una dotzena part de la làmina de grafè (àrea irreductible) és suficient per definir totes les estructures úniques dels nanotubs. A cada una d'aquestes estructures se li pot assignar un parell de nombres enters (n, m) corresponents al vector utilitzat:

$$C = na_1 + ma_2$$

on a_1 i a_2 són els vectors base de la cel·la unitat de la capa de grafè, i $n \geq m$. Depenent dels valors de n i m utilitzats, podem classificar els nanotubs formats amb tres tipus (figura 1b): *armchair*, *chiral* (quiral) i *zig-zag*. Tal com es pot veure en la figura 1a, $m = 0$ per a tots els nanotubs *zig-zag* i $n = m$ per als *armchair*. La resta dels tubs són quirals i, per tant, presenten dues estructures, l'una mirall de l'altra. Mitjançant càlculs d'estructura electrònica, s'ha observat que els valors de n i m també ens determinen les propietats electròniques dels nanotubs; quan $n-m = 3q$, sent q un nombre enter, el nanotub serà metàl·lic, i en cas contrari, serà semiconductor. Consegüentment, tots els tubs *armchair* tindran caràcter metàl·lic, mentre que els *zigzag* i els *chiral* podran ser tant metàl·lics com semiconductors [2].

Mitjançant relacions trigonomètriques senzilles, és possible el fet de determinar el diàmetre del nanotub (d_t) a partir dels valors (n, m) .

$$d_t = L/p \text{ on } L = |C| = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}; a = \sqrt{3} a_{c-c}$$



FIGURA 2. Comparació entre els diàmetres d'un SWCNT, una pilota d'handbol i la Terra. La pilota d'handbol és 10^8 vegades més petita que la Terra, i el nanotub de carboni és 10^9 vegades més petit que la pilota d'handbol.

a_{C-C} és la distància de l'enllaç C-C dins la capa de grafè (1,421 Å). Així, doncs, l'expressió es redueix a:

$$d_t = \left(\frac{0}{A} \right) = 2,461 \sqrt{(n^2 + m^2 + nm)}$$

Però com són de grans els nanotubs de carboni? Els nanotubs solen tenir diàmetres que varien entre els 0,8 i els 2 nm en el cas dels monocapa, i entre els 2 i els 100 nm en el cas dels multicapa. La seva llargada sol ser de l'ordre de la micra, tot i que actualment ja es poden preparar nanotubs d'uns quants centímetres de llarg. Per fer-nos una idea ràpida, la relació que hi ha entre el diàmetre de la Terra i el d'una pilota d'handbol és la mateixa que hi ha entre aquesta pilota d'handbol i el diàmetre d'un nanotub de carboni (figura 2). Una altra manera de veure-ho és pensar que un nanotub és unes cent mil vegades més petit que un cabell humà.

Una nova estructura de carboni que no s'havia observat fins al 1991?

La majoria dels articles científics sobre nanotubs de carboni comencen amb la frase «després del descobriment dels nanotubs de carboni per lijima el 1991...», però és cert que els nanotubs són una estructura «nova» del carboni? És clar que l'article a *Nature* d'Iijima va ser el primer a apreciar i ressaltar la importància d'aquestes estructures, però mirant articles anteriors podem trobar imatges que podrien correspondre a nanotubs de carboni. La fascinació d'Iijima per les estructures de carboni el portaren a publicar una imatge el 1980 del que ara anomenem *nanotubs de carboni*. Però ell no va ser l'únic a observar aquestes estructures, ja que una imatge del 1976 publicada per Moribundo Endo, un altre microscopista japonès, podria ser la primera d'un nanotub monocapa. En el cas dels nanotubs multicapa, potser ens hem de remuntar al segle XIX. El 1889 ja trobem la primera menció sobre la possibilitat de formar filaments de carboni mitjançant deposició química de vapor (CVD), una de les tècniques més utilitzades actualment per a la preparació de nanotubs de carboni. En aquells moments només disposaven de microscòpics òptics i no era possible el fet d'assolir la resolució necessària per determinar l'estructura dels «filaments» formats. Va ser gràcies a l'evolució de les tècniques de microscòpia que el 1952, a Rússia, es va tenir la primera evidència de la formació d'estructu-

res tubulars mitjançant un microscopi de transmissió d'electrons (TEM). El 1958, Hillert i Lange ja plantejaven la possibilitat de tenir estructures concèntriques de grafít. Un estudi recent de microscòpia electrònica d'alta resolució ha demostrat que els sabres de Damascus del segle XVII ja contenien nanotubs de carboni [3]. Així, doncs, els nanotubs de carboni han estat presents durant més temps del que ens pensàvem.

Síntesi de nanotubs de carboni

La formació de nanotubs de carboni té lloc en una gran varietat de condicions. Les primeres síntesis es basaven en lleugeres modificacions del mètode de descàrrega elèctrica utilitzat per preparar ful·lerens. Mitjançant un baix voltatge (12–25 V) i un corrent elevat (50–120 A), es genera un arc entre dos elèctrodes de grafít, d'uns 5–20 mm de diàmetre, que es troben a 1 mm de separació. La descàrrega té lloc en presència d'un gas inert com ara l'heli o l'argó. Els primers nanotubs multicapa (1991) i monocapa (1993) es van preparar mitjançant aquest mètode, però la primera síntesi a gran escala (grams) de SWCNT va ser realitzada en el grup d'Smalley mitjançant la tècnica d'ablació làser el 1996. En aquest cas, el grafít s'escalfa a 500–1200° C i es vaporitza mitjançant un làser. Els nanotubs i altres productes secundaris es recullen per condensació sobre un dit fred al final del tub de reacció. Tant en la descàrrega d'arc elèctric com en l'ablació làser s'obtenen MWCNT quan es parteix de grafít pur i SWCNT en presència d'un catalitzador (amb diàmetres d'entre 1 nm i 1,6 nm). En les dues tècniques, el sutge dipositat a les parets sol contenir un 50 % en pes de nanotubs de carboni i el 50 % restant està format per carboni amorf, nanopartícules de grafít, ful·lerens i nanopartícules de catalitzador, sovint envoltades de capes grafitiques.

La tècnica més utilitzada actualment per a la síntesi de nanotubs de carboni és, però, la deposició química per vapor. A causa de la senzillesa i la versatilitat d'aquest mètode, molts grups de recerca s'han abocat a la seva optimització per a la producció de nanotubs de carboni per a diferents aplicacions. La tècnica consisteix a fer passar un gas, que serà la font de carboni (CO, metà, età, etc.), per sobre de nanopartícules d'un metall de transició. Entre uns 550° C i uns 1200° C, el gas reacciona amb les nanopartícules metàl·liques que catalitzen la formació dels nanotubs de carboni. Variant les condicions de síntesi, es poden preparar SWCNT amb diàmetres d'entre 0,4 nm i 5 nm, i

la formació de productes secundaris es pot arribar a reduir per sota de l'1 % en pes. Entre els mètodes de CVD, val la pena d'esmentar el HiPco i el CoMoCAT. El procés HiPco (*high-pressure carbon monoxide synthesis*) ha esdevingut un dels mètodes estàndard per a la producció de nanotubs de bona qualitat i amb una distribució de diàmetre petita. Les nanopartícules metàl·liques de catalitzador es formen *in situ* quan en un reactor s'injecta $\text{Fe}(\text{CO})_5$ o $\text{Ni}(\text{CO})_4$ juntament amb CO a una pressió de 30-50 atm entre 900-1100° C. Els diàmetres dels SWCNT obtinguts, que solen ser d'entre 0,7 nm i 1,1 nm, es poden modular controlant la pressió en el reactor i la composició del catalitzador. En el procés CoMoCAT també s'utilitza monòxid de carboni, però en aquest cas el catalitzador (cobalt i molibdè) es disposa en una superfície porosa de sílice. El 60 % de la mostra de SWCNT obtinguda per aquest procés està composta per nanotubs de quiralitat (6,5) i (7,5), fet que s'ha determinat a partir de mesures de fluorescència i Raman.

Per la dècada dels anys noranta, la majoria dels laboratoris de recerca es preparaven els seus propis nanotubs o establien col·laboracions amb grups que es dedicaven a la síntesi. Avui dia, tot i que molts grups de recerca encara es preparen els seus propis nanotubs, ja és possible adquirir-los en l'àmbit comercial. De totes maneres, el preu al qual es comercialitzen els nanotubs segueix sent massa elevat per a la majoria de les aplicacions en l'àmbit industrial, ja que ronda entre els 100 i els 400 euros per gram depenent de la seva qualitat i puresa. És per això que cada vegada hi ha més grups enfocats a l'optimització de la síntesi i la purificació a gran escala per tal de reduir-ne el cost de producció.

Purificació dels nanotubs de carboni

Tal com acabem de veure, durant la síntesi dels nanotubs de carboni s'obtenen impureses carbonoses (partícules de grafit, carboni amorf) com a productes secundaris i restes de nanopartícules de catalitzador (figura 3). Encara no s'ha establert un criteri estàndard sobre què s'entén per *nanotubs de bona qualitat* i quin és el nivell d'impureses que es considera acceptable. El que està clar és que, per tal de treure partit de les propietats i de les possibles aplicacions dels nanotubs de carboni, cal tenir control sobre la quantitat de defectes estructurals, el diàmetre, la llargada i la puresa.

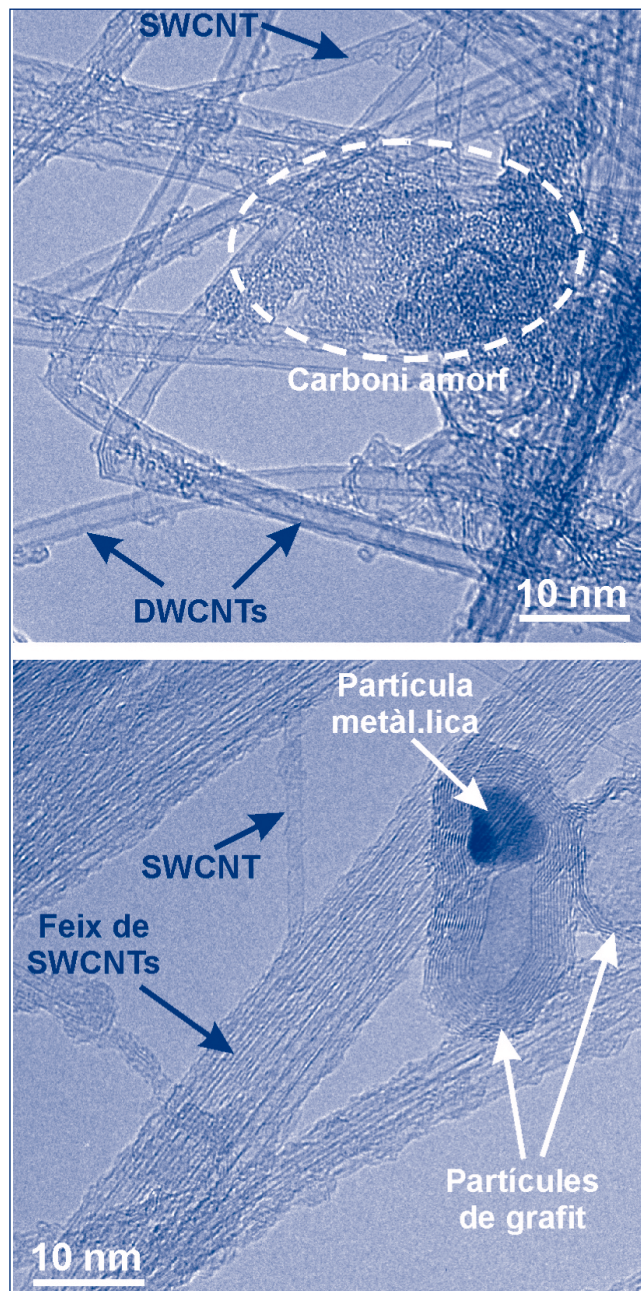


FIGURA 3. Imatges de microscòpia electrònica de dues mostres de nanotubs de carboni en les quals es poden veure nanotubs de carboni monocapa (SWCNT) i de doble capa (DWCNT), així com les impureses més habituals: carboni amorf, nanopartícules de grafit i restes de catalitzador (partícules metàl·liques).

Un dels primers tractaments per purificar els MWCNT va ser l'oxidació del carboni amorf amb aire a elevades temperatures. Tanmateix, aquest mètode és problemàtic en el cas dels SWCNT, ja que les partícules metàl·liques utilitzades per a la seva síntesi promouen l'oxidació dels nanotubs a més baixes temperatures. Per tant, per tal de purificar els SWCNT, el pri-

mer que cal fer és eliminar les partícules metàl·liques mitjançant un tractament en medi àcid. Inicialment es va utilitzar àcid clorhídric, però posteriorment es va demostrar que l'àcid nítric podia oxidar les partícules metàl·liques i el carboni amorf a la vegada. Actualment disposem d'una gran varietat de mètodes per purificar els nanotubs de carboni (microfiltració, centrifugació, reaccions amb diferents gasos, etc.), però el tractament amb àcid nítric segueix sent un dels més utilitzats. Un dels principals problemes que presenta aquest àcid és que no és selectiu i altera l'estructura tubular dels nanotubs creant defectes i grups funcionals. Tot i que aquests grups funcionals, principalment d'àcid carboxílic, es poden eliminar per descomposició durant un tractament tèrmic, la quantitat de defectes dels nanotubs resultants segueix sent molt més gran que en els de partida. Així, doncs, farem servir un tractament amb àcid nítric si ens interessa el fet d'introduir grups funcionals a la mostra, però és un mètode a evitar si volem conservar l'estructura tubular dels nanotubs amb la mínima quantitat de defectes.

Una molt bona alternativa per eliminar el carboni amorf és la utilització de vapor d'aigua a elevada temperatura, sigui durant la síntesi per CVD o en un tractament posterior sobre el sutge obtingut. En un estudi combinat de microscòpia electrònica i espectroscòpies Raman i d'infraroig, s'ha observat que el vapor d'aigua permet l'oxidació selectiva del carboni amorf i evita la formació de defectes i grups funcionals.

Propietats i aplicacions dels nanotubs de carboni

Els nanotubs de carboni s'han convertit en una àrea de recerca multidisciplinària en la qual químics, físics, enginyers i biòlegs treballen junts per explotar les seves propietats i possibles aplicacions. La quantitat d'articles que es publiquen sota el terme *nanotubs de carboni* augmenta any rere any d'una manera pràcticament exponencial. La pregunta és obvia: què fa aquests nanotubs tan interessants? Les propietats mecàniques, tèrmiques i elèctriques dels nanotubs de carboni són extraordinàries: són dues-centes vegades més forts que l'acer, són els millors conductors tèrmics coneguts i poden transportar corrents elèctrics cent vegades més grans que el coure. És per això que, juntament amb el grafè, estan considerats com un dels materials més prometedors, dins dels coneguts, per a

l'avanç tecnològic amb implicacions en diverses àrees de gran impacte. Algunes possibles aplicacions dels nanotubs de carboni són les següents: interconnectors moleculars per als xips d'ordinadors de nova generació, pantalles planes, catàlisis, sensors biològics i químics, vehicles per al lliurament específic de fàrmacs i materials compostos ultraresistents per a la indústria aeronàutica. Fins i tot hi ha qui se'ls ha arribat a imaginar com a components del cable d'un ascensor espacial [4]. La majoria d'aquestes aplicacions es basa en les excepcionals propietats físiques dels nanotubs o en la funcionalització de les seves parets externes, però els nanotubs encara tenen una altra característica: estan buits per dintre. Així, doncs, els podem utilitzar com a nanotubs d'assaig en els quals dur a terme reaccions químiques, i també com a plantilles per al creixement de nanocristalls unidimensionals.

De les diverses àrees de recerca i aplicacions dels nanotubs de carboni, ens centrarem en l'encapsulació de compostos en el seu interior. Abans de mostrar uns quants exemples de l'estructura i de les propietats dels cristalls més petits del món, vegem breument quin interès presenta l'estudi de sistemes a escala atòmica.

Control a escala atòmica

El 1959, en la trobada anual de la Societat Americana de Física, Richard Feynman va presentar la xerrada «There's Plenty of Room at the Bottom», en la qual deia el següent:

What could we do with layered structures with just the right layers? What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? They would be very interesting to investigate theoretically. I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do.

Tot i que gràcies als avanços en la tecnologia de fabricació de materials ha estat possible el fet de manipular la formació de la matèria a escala atòmica, encara hi ha pocs mètodes que ens permeten la producció d'estructures «tipus Feynman» a gran escala. Les estratègies més utilitzades actualment impliquen la deposició controlada de materials a escala atòmica sobre una superfície sòlida o alternativament la manipulació

atòmica i molecular mitjançant puntes de microscopis de força atòmica (AFM) o d'efecte túnel (STM). També ha estat possible estudiar la formació de materials en les cavitats de compostos mesoporosos i nanoporosos, com per exemple en zeolites. En aquest marc, els nanotubs de carboni són unes plantilles molt atractives per controlar i estudiar el creixement de cristalls a escala atòmica.

Encapsulació de compostos dins dels nanotubs de carboni

Poc després del «descobriment» dels nanotubs de carboni, Pederson i Broughton van predir, a través de simulacions computacionals, que aquests podrien actuar com a nanocapil·lars atraient molècules en fase líquida o gasosa cap al seu interior [5]. Aquesta predicció fou confirmada escalfant a l'aire els MWCNT acabats de preparar (amb puntes tancades) juntament amb plom. En aquest primer experiment no va ser possible determinar quin compost de plom s'havia introduït dins dels nanotubs, possiblement un òxid, i a més a més, la quantitat era molt petita. El que sí que es va observar és que les puntes dels nanotubs estaven erosionades a causa de la seva oxidació amb l'oxigen atmosfèric, la qual cosa indicava que era necessari el fet d'obrir les puntes dels nanotubs per tal de poder accedir al seu interior. Els primers MWCNT amb els extrems oberts es van preparar mitjançant la seva oxidació en àcid nítric, diòxid de carboni i oxigen. Un cop oberts, va ser possible omplir-los amb una gran varietat de materials a partir de dissolucions dels mateixos o en fase fosa. Actualment disposem d'altres mètodes per obrir nanotubs de carboni, com per exemple els tractaments amb ozó, hidròxids fosos i vapor d'aigua.

Tot i la gran varietat de compostos que s'havien encapsulat a l'interior dels MWCNT, incloent nitrats, òxids i partícules metàl·liques, va ser necessari esperar cinc anys per trobar el primer exemple de SWCNT plens (1998) [6]. El principal problema era que els tractaments que s'utilitzaven per obrir els MWCNT eren massa agressius per als SWCNT i provocaven la seva completa oxidació. Els primers cristalls que van créixer a l'interior de SWCNT van ser clústers i nanofil·ls de ruteni. Aquests es van obtenir agitant nanotubs de carboni en una solució saturada de RuCl_3 . Mitjançant un tractament reductor amb hidrogen, va ser possible obtenir un 2-5 % de tubs

plens amb ruteni metàl·lic. Tot i que es va realitzar un tractament amb àcid clorhídric per obrir els nanotubs, posteriorment s'ha observat que aquest àcid no reacciona amb les puntes dels nanotubs i que cal utilitzar un medi oxidant. El percentatge de tubs plens observats és consistent amb la quantitat de nanotubs amb puntes obertes que sol tenir una mostra acabada de preparar per descàrrega d'arc elèctric. D'altra banda, es va veure que es podien omplir els SWCNT directament en presència de sals fosos, com per exemple AgBr , KI , BaI_2 i CoI_2 , entre moltes d'altres, a temperatures entre els 600° C i els 900° C. Altres compostos que s'han encapsulat inclouen alguns òxids, com per exemple el PbO i el Sb_2O_3 , i algunes molècules.

Els ful·lerens van ser el primer exemple de molècules a l'interior de SWCNT. Com molts descobriments al llarg de la història, es van observar per mera casualitat durant la purificació d'una mostra de SWCNT preparada per ablació làser. Nanotubs plens amb ful·lerens, més coneguts com a *peapods* (tavel·la de pèsols), s'han obtingut posteriorment agitant una mescla de ful·lerens i nanotubs oberts en un dissolvent, com per exemple en hexà, o escalfant la mescla a 400-450° C al buit. Durant estudis de microscòpia electrònica, s'ha observat la difusió, la dimerització i la coalescència dels ful·lerens a causa de la irradiació d'electrons del microscopi. La coalescència dels ful·lerens encapsulats també té lloc escalfant la mostra a elevades temperatures (1200° C), tot proporcionant un mètode per obtenir nanotubs de doble capa en els quals el tub intern està lliure de defectes. A part de ful·lerens, també s'han introduït altres molècules a l'interior dels SWCNT, com per exemple metal·locens, carborans i fins i tot molècules orgàniques. Mesures d'espectroscòpia òptica d'absorció han mostrat que els SWCNT plens amb TTF (tetratiafulvalè) mostren un comportament semiconductor de tipus *n*, mentre que és de tipus *p* quan estan dopats amb TCNQ (tetraciano-*p*-quinodimetà) [7].

Mètodes per omplir els nanotubs de carboni

Hi ha diversos mètodes per omplir els nanotubs de carboni [8] que presenten diferents avantatges i inconvenients. Vegem-ne breument les principals característiques.

Durant la síntesi dels nanotubs

Gairebé la meitat dels elements de la taula periòdica, o els respectius carburs, han estat introduïts *in situ* durant la formació dels nanotubs de carboni. La tècnica, principalment utilitzada en la síntesi de descàrrega d'arc, consisteix a empaquetar l'ànode de grafit amb l'element que es vol encapsular. D'aquesta manera, els nanotubs que es recullen en el sutge estan omplerts amb el material desitjat i tenen les puntes tancades. Tot i que es disposa de molts exemples amb MWCNT (majoria de lantànids, metalls de transició i alguns dels elements dels grups principals), es poden comptar amb els dits de la mà els elements encapsulats dins dels SWCNT, ja que els rendiments són molt baixos (1 % en el cas del bismut). De la mateixa manera que aquest mètode ens permet omplir els nanotubs amb l'element escollit durant la seva síntesi, sovint es troben partícules de catalitzador, no desitjades, a l'interior dels nanotubs de carboni. Aquestes impureses s'hauran d'eliminar en un tractament posterior.

Aquest mètode presenta moltes limitacions i només s'utilitza per omplir MWCNT amb elements purs i carburs.

Per sublimació

Consisteix a col·locar els nanotubs, prèviament oberts, juntament amb el compost que volem encapsular en un tub de vidre. A continuació se segella el tub sota el buit i s'escalfa per sobre del punt de sublimació del material. Exemples de molècules encapsulades seguint aquest procediment són el ferro i els ful·lerens, amb rendiments de fins al 100 % en el segon cas.

Tot i que el mètode es pot utilitzar tant per a SWCNT com per a MWCNT, la quantitat de compostos que es poden encapsular és molt limitada, ja que cal que aquests sublimin.

En solució

Aquest és el mètode més versàtil i consisteix a agitar els nanotubs en una solució, generalment saturada, del compost que volem encapsular. El tractament es realitza a temperatura ambient o escalfant lleugerament. Posteriorment, la mostra es filtra i es deixa assecar. La mostra resultant consta de nano-

tubs plens i d'una gran quantitat de solut per fora de les parets dels nanotubs.

En general cal realitzar un tractament químic previ per tal d'obrir les puntes dels nanotubs, però una variant de la tècnica consisteix a utilitzar una solució d'àcid nítric que obre els nanotubs i que actua com a solvent a la vegada. Diversos nitrats s'han encapsulat seguint aquest procediment. Els nanotubs, siguin SWCNT o MWCNT, romanen oberts durant tot el procés, la qual cosa representa un avantatge i un inconvenient a la vegada. Mentre que el fet de tenir tubs oberts ens facilita la realització de reaccions químiques amb el compost encapsulat (per exemple, podem passar de clorur de ruteni a ruteni metàl·lic amb un medi reductor com l'hidrogen), d'altra banda ens dificulta el rentat posterior de l'excés de solut dipositat per fora de les parets dels nanotubs. Així, per exemple, si volem rentar una mostra de SWCNT plena amb iodur de potassi (KI@SWCNT) amb aigua per tal d'eliminar l'excés de KI que es troba a fora dels nanotubs, també buidarem el KI de dintre, ja que el procés d'omplir els nanotubs és reversible. Aquest problema ha despertat un gran interès en la cerca de mètodes per tancar o bloquejar les puntes dels nanotubs un cop han estat omplerts amb els materials desitjats. Recentment s'ha observat que els ful·lerens poden ser utilitzats com a «taps» per als nanotubs de carboni [9] a causa de la forta afinat que tenen aquestes molècules de C_{60} amb les parets interiors dels SWCNT. Així, doncs, podem per exemple segellar el KI a l'interior dels SWCNT amb ful·lerens i rentar l'excés de KI de la mostra.

Una altra característica que presenta el mètode d'emplenat en solució és que els compostos encapsulats es presenten en forma de clústers i no de nanofils, ja que en el procés d'evaporació del solvent aquest deixa espais buits a l'interior dels nanotubs.

Cal destacar que el fet d'omplir els nanotubs en solució és especialment pràctic per a compostos inestables tèrmicament, ja que evita l'ús d'elevades temperatures.

En fase fosa

De la mateixa manera que en el mètode de sublimació, els nanotubs se segellen al buit en un tub de vidre juntament amb el compost que es vol omplir. La mescla s'escalfa per sobre de

la temperatura de fusió del compost en qüestió i el compost fos entra per efecte de capil·laritat formant cristalls amb llargades de fins a la micra (nanofilis). De la mateixa manera que en els casos anteriors, aquest mètode també presenta certes limitacions: el compost ha de ser estable a elevades temperatures i ha de tenir un punt de fusió inferior als 1500° C (per evitar la coalescència dels SWCNT), no ha de reaccionar amb els nanotubs i la seva tensió superficial ha de ser relativament baixa. Un estudi detallat sobre la capacitat que tenen diferents materials, en estat líquid, per mullar les parets interiors dels nanotubs mostra que no és possible el fet d'omplir nanotubs amb compostos que presentin tensions superficials superiors als 170 mN/m [10]. Aquest resultat implica que no es poden omplir els nanotubs amb metalls purs directament, però, en canvi, els dissolvents orgànics i l'aigua sí que poden entrar, tal com acabem de veure.

Estudis recents semblen indicar que, quan escalfem nanotubs, aquests s'obren de manera espontània i es tornen a tancar en refredar-se. La temperatura a la qual aquest procés té lloc depèn del diàmetre del nanotub, però sol ser entre els 600° C i els 900° C per als SWCNT i no s'ha observat en MWCNT. De manera que, tot i que en la majoria dels mètodes per omplir nanotubs, aquests han d'estar oberts, és possible el fet d'omplir directament SWCNT tancats sempre i quan l'experiment es realitzi a temperatures suficientment elevades. Com que els nanotubs es tanquen de manera espontània en refredar-se, els nanocristalls encapsulats queden protegits del medi exterior. Seguint amb l'exemple anterior, si omplim SWCNT amb KI en fase fosa a uns 800° C, és possible rentar l'excés de KI de fora dels nanotubs amb aigua deixant intactes els cristalls del seu interior, la qual cosa suposa un gran avantatge de cara a la seva posterior caracterització.

Caracterització de nanotubs plens

Les tècniques microscòpiques són les més utilitzades per caracteritzar nanotubs plens, especialment la microscòpia electrònica d'alta resolució, ja que permet tenir una idea sobre la quantitat de tubs que s'han omplert i estudiar canvis estructurals dels compostos encapsulats. De totes maneres, un estudi de microscòpia no ens dóna informació quantitativa del conjunt de la mostra, ja que és impossible escanejar una mostra sencera. En el millor dels casos, es poden observar

fraccions de micra. Això vol dir que característiques importants de la mostra, com ara inhomogeneïtats o impureses, poden passar desapercebudes. A més a més, és difícil observar lleugers canvis que pot patir la mostra al cap del temps. Per això és necessari complementar les tècniques de microscòpia amb mètodes analítics que ens permetin obtenir informació del conjunt de la mostra.

Els nanotubs de carboni tenen tendència a ajuntar-se formant feixos que es poden observar per difracció de raigs X. Mitjançant mesures de raigs X de sincrotró, ha estat possible el fet de veure que els C₇₀ es deformen ovoidement, com una pilota de rugbi, quan es troben a l'interior dels SWCNT. D'altra banda, tot comparant les dades de difracció experimentals amb les simulades amb programes especialitzats d'ordinador, és possible tenir una idea de la quantitat de tubs que estan plens. La difracció de raigs X també pot ser útil a l'hora de determinar la quantitat de partícules de grafit o altres impureses presents a la mostra.

Les tècniques espectroscòpiques, especialment Raman i IR, són les més utilitzades per a la caracterització de mostres de nanotubs, ja que ens permeten determinar la quantitat de defectes estructurals i grups funcionals presents. De totes maneres, són encara molt pocs els estudis realitzats amb nanotubs plens. Mitjançant espectroscòpia Raman, ha estat possible el fet de seguir la formació de nanotubs de doble capa partint de *peapods* i s'ha observat la transferència de càrrega entre el material encapsulat i els SWCNT, per exemple, en halurs.

Els cristalls més petits del món

Els halurs metàl·lics han estat els compostos més estudiats dins dels SWCNT [6]. Disposem a la literatura de diversos exemples de diferents famílies estructurals conegudes. En general, la disposició atòmica que adopten aquests cristalls dins dels nanotubs és producte de l'estructura que presenten habitualment i l'efecte del confinament que proporcionen les parets dels nanotubs. En alguns casos, però, aquesta regla no s'aplica i els cristalls encapsulats ens sorprenen amb estructures totalment noves.

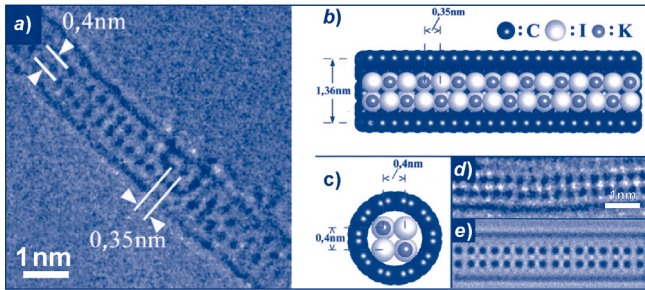


FIGURA 4. Estudi de l'estructura d'un cristall de KI a l'interior d'un SWCNT: a) imatge de microscòpia, b) i c) representació esquemàtica del cristall encapsulat, d) fragment de la imatge original, e) simulació de la imatge per ordinador.

KI@SWCNT

Es va escollir el iodur de potassi com a primer compost per estudiar la seva cristallització dins dels SWCNT, ja que presenta una estructura molt senzilla, tipus clorur sòdic, i els àtoms de iode són fàcilment observables per HRTEM. La majoria dels compostos que s'han estudiat per HRTEM conté àtoms d'un elevat nombre atòmic, ja que ofereixen una major dispersió del feix d'electrons, fet que els fa fàcilment visibles.

La mostra es va preparar escalfant una mescla de nanotubs i KI per sobre del punt de fusió d'aquesta sal. Mitjançant EDX (microanàlisi de dispersió de raigs X), es va confirmar que el material que s'observava a l'interior dels nanotubs en les imatges d'alta resolució contenia iodur i potassi.

La imatge de microscòpia electrònica (figura 4a) mostra un cristall format per dues capes de KI dins d'un SWCNT

d'1,36 nm. Els punts negres que s'observen al llarg i a través del nanotub corresponen a columnes de dos àtoms d'alçada K-I i I-K de manera alternada, tot seguint l'orientació preferencial $\langle 001 \rangle$ de l'estructura del KI. La simulació d'un fragment d'aquest cristall 2×2 (figura 4e) presenta el mateix contrast que s'observa en la imatge experimental (figura 4d). Aquests cristalls 2×2 mostren distorsions significatives respecte de l'estructura cúbica del KI. Mentre que la distància mitjana entre àtoms és aproximadament de 0,35 nm al llarg de l'eix principal del nanotub, és de 0,4 nm a les seccions perpendiculars, la qual cosa representa una distorsió tetragonal del 14 % respecte de l'estructura habitual del KI. Aquesta distorsió dels cristalls 2×2 és el reflex d'una reducció del seu entorn de coordinació (de 6:6 a 4:4), ja que tots els àtoms es troben a la superfície del cristall, tal com es pot veure en la representació esquemàtica (figures 4b i 4c).

També s'han observat cristalls 3×3 en nanotubs amb un diàmetre més gran (1,6 nm). En aquest cas, va ser necessari el fet de reconstruir la imatge per poder treure la informació estructural. La reconstrucció d'una imatge de microscòpia es realitza a partir de diverses micrografies (en aquest cas, vint) obtingudes en diferents condicions de focus del microscopi (sèries focals). A la figura 5 podem veure un cristall de KI 3×3 orientat al llarg de la diagonal de la cel·la del KI. En aquesta projecció, cada punt blanc correspon a una columna de I pur o de K pur. Tal com es pot veure en l'ampliació de la imatge, en el requadre a la part superior de la figura, aquestes columnes consten d'1, 2 i 3 àtoms d'alçada. Així, doncs, el model estructural del cristall 3×3 es pot entendre com la re-

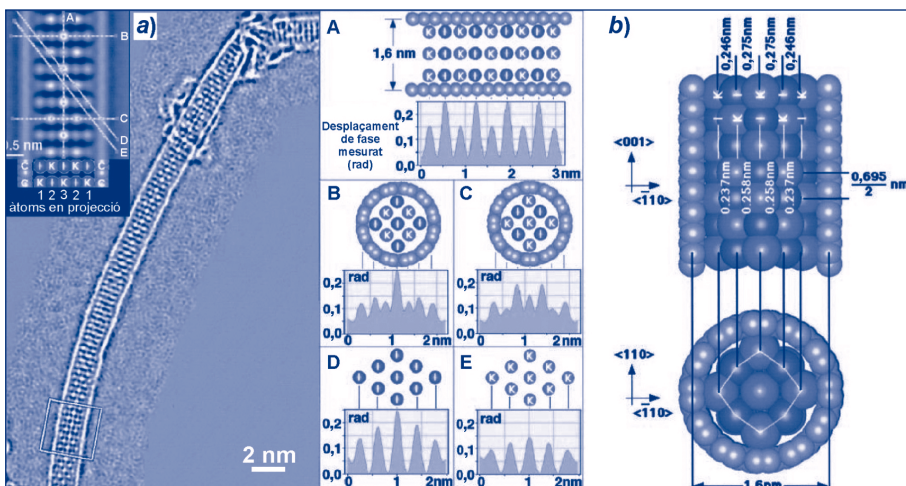


FIGURA 5. Anàlisi detallada de l'estructura d'un cristall 3×3 de KI a l'interior d'un SWCNT: a) imatge de microscòpia electrònica (A-E estudi de diferents talls de la imatge amplificada), b) representació esquemàtica del cristall encapsulat.

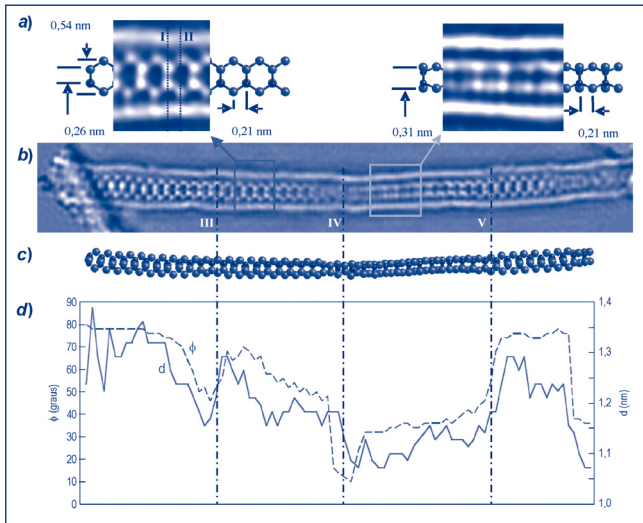


FIGURA 6. Estudi de l'estructura d'un cristall de CoI_2 a l'interior d'un SWCNT: a) anàlisi detallada de dues àrees del cristall, b) imatge reconstruïda, c) model estructural, d) variació del diàmetre (d) del nanotub i de l'angle de gir del cristall de CoI_2 (ϕ) al llarg del nanotub.

petició de capes d'1I-2K-3I-2K-1I i 1K-2I-3K-2I-1K al llarg de l'eix principal del nanotub, tal com s'il·lustra en la representació esquemàtica dels talls B i C, respectivament. D'altra banda, si talleu el cristall de manera diagonal (D i E), observem les projeccions de capes d'1I-2I-3I-2I-1I i d'1K-2K-3K-2K-1K. De la mateixa manera que els cristalls 2×2 , també s'han observat distorsions dels paràmetres de cel·la per als cristalls 3×3 . En aquest cas, les columnes de I es troben més comprimides que les columnes de K.

Els càlculs teòrics sobre aquests nous sistemes presenten controvèrsia. Mentre que Yam i els seus col·laboradors suggereixen que un de cada quatre potassis transfereix el seu electró de valència a les parets del nanotub, estudis més recents proposen una petita transferència de càrrega de les parets del nanotub als cristalls de iodur de potassi.

CoI_2 @SWCNT

Quan els nanocristalls adopten una estructura d'elevada simetria, com en el cas del iodur de potassi que acabem de presentar, és relativament fàcil el fet de poder-ne treure informació estructural a partir de la geometria del nanotub i de les distàncies atòmiques. La situació es complica quan aquest

cristall gira sobre si mateix al llarg del nanotub, com és el cas del iodur de cobalt [11].

A la figura 6b es presenta la imatge reconstruïda, a partir d'una sèrie focal de dotze micrografies, d'un cristall de iodur de cobalt a l'interior d'un SWCNT. L'estructura que adopta el CoI_2 en estar confinat per les parets del nanotub és diferent de la que presenta habitualment: un empaquetament hexagonal compacte de iodur amb els cobalts omplint la meitat de les posicions octaèdriques entre capes adjacents de iodur.

Analitzant la imatge en detall, podem veure que la cadena de iodur de cobalt està formada per parelles de columnes d'àtoms separades, de manera alternada, per distàncies de 0,54 nm i 0,26 nm (figura 6a). Examinant diferents zones de la micrografia, marcades com a III, IV i V, s'observa que aquest patró es manté al llarg de tot el cristall i que aquest gira sobre si mateix (figura 6c). Les columnes d'àtoms (punts blancs) al llarg de la línia I (figura 6a) corresponen a parelles I-Co i Co-I, mentre que al llarg de la línia II trobem dues columnes formades per un sol àtom de iodur. Així, doncs, aquest cristall de CoI_2 està format per unitats de repetició Co_2I_4 en les quals els cobalts es troben en una coordinació tetraèdrica.

És interessant el fet de ressaltar que s'ha observat una forta correlació entre la variació del diàmetre al llarg del nanotub en aquesta projecció i l'angle de gir del cristall (figura 6d), la qual cosa indica que el gir helicoidal de les unitats asimètriques de Co_2I_4 provoca a la vegada la distorsió el·líptica de les parets del nanotub i la rotació del mateix nanotub de carboni, tot implicant una forta interacció entre el cristall de CoI_2 i les parets del nanotub.

HgTe @SWCNT

L'últim exemple que mostrarem és el HgTe , ja que el confinament d'aquest material a l'interior dels SWCNT provoca un canvi estructural que es reflecteix en les propietats d'aquest compost [12].

De la mateixa manera que en el CoI_2 , la disposició atòmica que adopta el HgTe a l'interior dels SWCNT és diferent de les que presenta habitualment. A la figura 7 podem veure les micrografies electròniques de cristalls formats en dos nanotubs de carboni, amb diàmetres d'1,36 nm i d'1,49 nm, res-

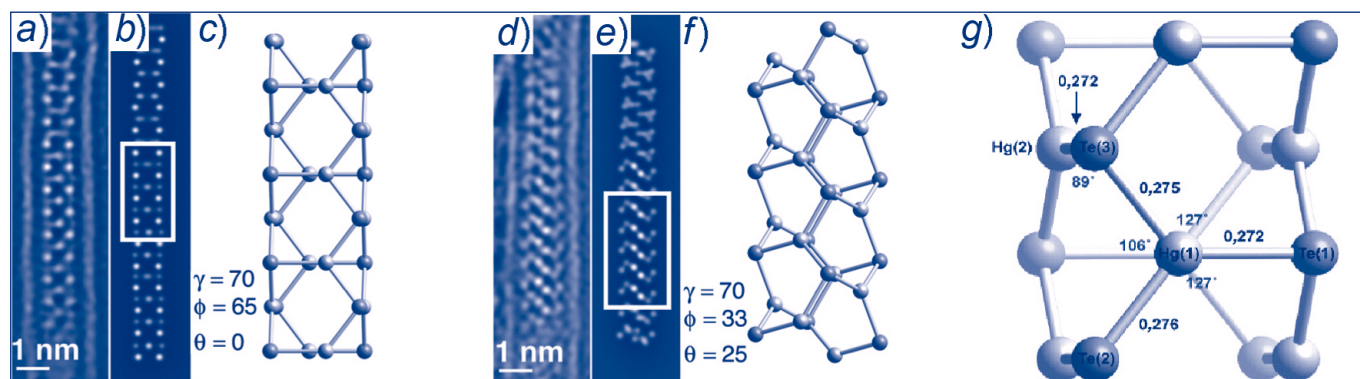


FIGURA 7. Anàlisi de dos cristalls independents de HgTe encapsulats a l'interior de SWCNT: a) imatge de microscòpia, b) simulació de la imatge, c) model estructural del cristall de HgTe, d-f) la mateixa seqüència de figures per a un altre cristall de HgTe, g) distàncies d'enllaç i angles del nanocristall de HgTe, consistents en les dues imatges observades (a i d).

pectivament. Tot i que *a priori* no sembla que hi hagi cap relació entre les estructures del HgTe en aquests dos nanotubs, seguint el mateix tipus d'anàlisi que hem detallat en els exemples anteriors és possible de veure que, de fet, es pot passar de l'una a l'altra amb una simple rotació. L'esfera de coordinació que presenten els àtoms de Hg i Te es veu alterada, tal com és habitual en aquests cristalls unidimensionals. En aquest cas, però, el contrast de les parets dels nanotubs i els seus diàmetres es mantenen constants, la qual cosa indica l'absència d'una forta interacció entre els cristalls i els SWCNT.

Tot i que no es disposa de mesures experimentals de les propietats físiques d'aquests nanocristalls, càlculs de la seva estructura electrònica indiquen un canvi dràstic en el seu comportament conductor, tot passant d'un semimetall (gap d'energia = -0,3 eV) a un semiconductor (gap d'energia = 1,2 eV) per a aquests cristalls unidimensionals. Els mateixos càlculs han permès el fet de determinar que l'estructura formada és estable sense la presència del nanotub, la qual cosa indica que la interacció entre el nanotub i el HgTe encapsulat és menyspreable, tal com s'havia deduït a partir de les imatges de microscòpia electrònica.

Conclusions

Els nanotubs de carboni són una àrea emergent de recerca en la qual químics, físics, biòlegs i enginyers treballen junts per treure partit de les seves extraordinàries propietats i per explorar-ne les aplicacions. Pel fet que són uns compostos relativament «nous», encara cal estudiar-ne molts aspectes bà-

sics, com per exemple la seva síntesi i purificació, per tal de poder determinar de manera unívoca les seves propietats i per reduir-ne el cost de producció.

Actualment hi ha un interès creixent en la nanotecnologia, en la qual els nanotubs de carboni desenvolupen un paper molt important. Una de les aplicacions dels nanotubs de carboni és la seva utilització com a plantilles per al creixement de nanocristalls. En general, l'efecte del confinament provoca la formació de cristalls en què el nombre de capes atòmiques està directament regulat pel diàmetre del nanotub. De manera que, si partíssim d'una mostra de nanotubs amb una certa quiralitat (n, m), que tal com hem vist determina el diàmetre del nanotub, podríem obtenir mostres de nanocristalls amb un nombre precís de capes, tot assolint, per tant, el control a escala atòmica en aquest tipus de sistemes.

Agraïments

Algunes de les figures utilitzades pertanyen a l'arxiu gràfic del professor Malcolm L. H. Green, al qual li estic agraït per facilitar-me'n l'accés. Aquest article ha estat escrit durant un contracte Marie Curie Intra-European Fellowship (MEIF-CT-2006-024542) de la Comunitat Europea.

Textos generals

HARRIS, P. J. F. *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

RAO, C. N. R.; GOVINDARAJ, A. *Nanotubes and nanowires*. Cambridge: RSC Publishing, 2005.

REICH, S.; THOMSEN, C.; MAULTZSCH, J. *Carbon nanotubes: An introduction to the basic concepts and physical properties*.

Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

Referències bibliogràfiques

- [1] IJIMA, S. «Helical microtubules of graphitic carbon». *Nature*, 254 (1991): 56.
- [2] SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. «Electronic structure of chiral graphene tubules». *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992): 2204.
- [3] REIBOLD, M.; PAUFLER, P.; LEVIN, A. A.; KOCHMANN, W.; PATZKE, N.; MEYER, D. C. «Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre». *Nature*, 444 (2006): 286.
- [4] YAKOBSON, B. I.; SMALLEY, R. E. «Fullerene nanotubes: C1.000.000 and beyond». *American Scientist*, 85 (1997): 324.
- [5] PEDERSON, M. R.; BROUGHTON, J. Q. «Nanocapillarity in fullerene tubules». *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992): 2689.
- [6] SLOAN, J.; KIRKLAND, A. I.; HUTCHISON, J. L.; GREEN, M. L. H. «Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes». *Chem. Commun.*, (2002): 1319.
- [7] TAKENOBU, T.; TAKANO, T.; SHIRAISHI, M.; MURAKAMI, Y.; ATA, M.; KATAURA, H.; ACHIBA, Y.; IWASA, Y. «Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes». *Nat. Mater.*, 2 (2003): 683.
- [8] MONTHIOUX, M. «Filling single-walled carbon nanotubes». *Carbon*, 40 (2002): 1809.
- [9] SHAO, L.; TSUNG-WU, L.; TOBIAS, G.; GREEN, M. L. H. «A simple method for the containment and purification of filled open-ended single wall carbon nanotubes using C₆₀ molecules». *Chem. Commun.*, (2008): 2164.
- [10] DUJARDIN, E.; EBBESEN, T. W.; KRISHNAN, A.; TREACY, M. M. J. «Wetting of single shell carbon nanotubes». *Adv. Mater.*, 10 (1998): 1472.
- [11] PHILP, E.; SLOAN, J.; KIRKLAND, A. I.; MEYER, R. R.; FRIEDRICH, S.; HUTCHISON, J. L.; GREEN, M. L. H. «An encapsulated helical one-dimensional cobalt iodide nanostructure». *Nat. Mater.*, 2 (2003): 788.
- [12] CARTER, R.; SLOAN, J.; KIRKLAND, A. I.; MEYER, R. R.; LINDAN, P. J. D.; LIN, G.; GREEN, M. L. H.; VLANDAS, A.; HUTCHISON, J. L.; HARDING, J. «Correlation of structural and electronic properties in a new low-dimensional form of mercury telluride». *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006): 215501.