



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Preparación y Caracterización de Tintas
Conductoras y Electrodo para la Producción
de Hidrógeno con Nanotubos de Carbono

Autor

Ignacio Lafragüeta Latorre

Director

Alejandro Ansón Casaos

Ponente

Nieves Latorre Sierra



Grado en Ingeniería Química

Escuela de Arquitectura e Ingeniería (EINA)

Diciembre 2020

Índice de contenido

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. DISPERSIONES DE NANOTUBOS DE CARBONO	4
1.2. EMPLEO DE SURFACTANTES EN LA DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO	5
1.3. ULTRASONIDOS PARA DISPERSAR	6
1.4. MÉTODO DE AGITACIÓN PARA DISPERSAR NANOTUBOS	7
1.5. PELÍCULAS CONDUCTORAS CON NANOTUBOS DE CARBONO	7
1.6. ELECTRODOS PARA LA PRODUCCIÓN DE H ₂ POR DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGUA	9
2. OBJETIVOS	11
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	12
3.1. REACTIVOS	15
3.2. PREPARACIÓN DEL MEDIO ACUOSO	16
3.3. PREPARACIÓN DE LAS DISPERSIONES DE NANOTUBOS MEDIANTE ULTRASONIDOS	17
3.4. PREPARACIÓN DE LAS DISPERSIONES DE NANOTUBOS MEDIANTE AGITACIÓN	18
3.5. CENTRIFUGACIÓN DE DISPERSIONES	19
3.6. PREPARACIÓN DE LAS DILUCIONES	20
3.7. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS CONDUCTORAS CON NANOTUBOS DE CARBONO	20
3.8. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE TiO ₂	22
3.9. EXPERIMENTO FOTOELECTROQUÍMICO	23
3.10. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	25
3.10.1. <i>Tamaño de partícula</i>	25
3.10.2. <i>Potencial zeta</i>	26
3.10.3. <i>Espectroscopía de absorción óptica (ultravioleta – visible – infrarrojo cercano)</i>	27
3.10.4. <i>Conductividad electrolítica</i>	28
3.10.5. <i>Viscosidad</i>	30
3.10.6. <i>Resistividad superficial</i>	31
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1. ESTUDIO DE ESTABILIDAD	32
4.1.1. <i>Potencial zeta y radiohidrodinámico</i>	32
4.1.2. <i>Espectros UV-Vis</i>	34
4.2. CARACTERIZACIÓN DE DISPERSIONES DE NANOTUBOS DE CARBONO	37
4.2.1. <i>Potencial zeta y radio hidrodinámico</i>	38
4.2.2. <i>Conductividad electrolítica</i>	40
4.2.3. <i>Espectros de absorbancia</i>	41
4.2.4. <i>Viscosidad</i>	45
4.3. CONDUCTIVIDAD DE PELÍCULAS DE NANOTUBOS DE CARBONO	46
4.4. EXPERIMENTO FOTOELECTROQUÍMICO	48
5. CONCLUSIONES	53
6. BIBLIOGRAFÍA	55

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de la estructura de un SWCNT y un MWCNT ^[5] .	3
Figura 2. Ejemplo de mecanismos de adsorción de surfactante sobre la superficie del nanotubo ^[6] .	5
Figura 3. Mecanismo de separación de los nanotubos de los haces ^[6] .	6
Figura 4. Método de pulverización Ultrasonic Spray Coating ^[12] .	8
Figura 5. Estudio de estabilidad.	13
Figura 6. Esquema del procedimiento experimental.	14
Figura 7. Punta de ultrasonidos UP400S de HIELSCHER (ICB_CSIC)	17
Figura 8. Centrifugadora HERMLE Z323 (ICB-CSIC).	19
Figura 9. Spray coater ND-SP de NADETech (ICB-CSIC).	20
Figura 10. Películas sobre vidrio con SWCNT y MWCNT.	21
Figura 11. Óxido de titanio dispersado en etanol.	22
Figura 12. Pulverizado óxido de titanio sobre de nanotubos.	22
Figura 13. Electrodo de óxido de titanio sobre película de nanotubos de carbono.	23
Figura 14. Sistema para la medición de fotocorriente.	24
Figura 15. Zetasizer Nano ZS (ICB-CSIC)	25
Figura 16. Espectro UV-Vis-NIR de una dispersión de SWCNT ^[24] .	27
Figura 17. Espectrofotómetro SHIMADZU UV-2401 PC (ICB-CSIC)	28
Figura 18. Procedimiento de medición de conductividad.	29
Figura 19. Viscosímetro Brookfield (ICB-CSIC)	30
Figura 20. Montaje de 4 puntas alineadas para medida de resistividad superficial (ICB-CSIC)	31
Figura 21. Estudio de estabilidad: potencial zeta - Agitación vs ultrasonidos.	32
Figura 22. Estudio de estabilidad: radio hidrodinámico - Agitación vs ultrasonidos.	33
Figura 23. Espectro UV-Vis de las muestras de MWCNT antes y después de centrifugar (por agitación y US)	34
Figura 24. Espectro UV-Vis de las muestras de SWCNT antes y después de centrifugar (por agitación y US)	35
Figura 25. Pérdida de material en dispersión tras el proceso de centrifugación.	36
Figura 26. Representación de RH y PZ según el método de dispersión.	39
Figura 27. Conductividad SDSBS a distintas concentraciones.	40
Figura 28. Espectros de absorbancia de MWCNT mediante agitación y mediante ultrasonidos.	42
Figura 29. Absorbancia según el tiempo de aplicación del tratamiento para dispersar MWCNT.	43
Figura 30. Espectros de absorbancia de dispersiones de SWCNT preparadas mediante agitación y mediante ultrasonidos a distintos tiempos.	44
Figura 31. Absorbancia según el tiempo de aplicación del tratamiento para dispersar para SWCNT.	44
Figura 32. Evolución de resistividad en función el número de capas de tinta aplicadas.	47
Figura 33. Fotoactividad del electrodo de TiO ₂ preparado con una película de SWCNT por agitación durante 1 día.	50
Figura 34. Fotoactividad del electrodo de TiO ₂ preparado con una película de SWCNT por agitación durante 17 días.	50
Figura 35. Fotoactividad del electrodo de TiO ₂ preparado con una película de SWCNT por aplicación de ultrasonidos durante 1 hora.	51
Figura 36. Fotoactividad del electrodo de TiO ₂ preparado con una película de MWCNT por agitación durante 38 días.	51

Índice de Tablas

Tabla 1. Muestras de dispersiones de nanotubos de carbono preparadas en el estudio.	37
Tabla 2. Valores de potencial zeta y radio hidrodinámico según el tiempo de aplicación.....	38
Tabla 3. Dato de conductividad electrolítica de dispersiones de nanotubos de carbono.....	41
Tabla 4. Datos de viscosidad de dispersiones de MWCNT y SWCNT según método de preparación y tipo de nanotubo.....	45
Tabla 5. Valores de resistividad superficial antes y después de lavar el surfactante.	48
Tabla 6. Niveles de fotocorriente según el tipo de electrodo.	52

RESUMEN

El método más utilizado para dispersar nanotubos de carbono en medios acuosos es a través de la aplicación de ultrasonidos. Sin embargo, existen estudios que indican que este método presenta ciertos inconvenientes como el acortamiento de los nanotubos, así como daño estructural ^[10]. Resulta posible dispersar nanotubos de carbono en medios acuosos mediante agitación durante un tiempo prolongado (Lukaszczuk et al, 2010) ^[1].

En este trabajo se ha realizado un estudio en el que se han caracterizado y comparado dispersiones de nanotubos de carbono del tipo SWCNT (Single-Walled Carbon Nanotubes) y del tipo MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes) realizadas mediante el método de ultrasonidos y el método agitación.

Se ha demostrado que el método de preparación de dispersiones de nanotubos de carbono en un medio acuoso mediante agitación resulta satisfactorio para obtener dispersiones estables con un alto grado de nanotubos en dispersión.

En la comparativa entre ambos métodos, se observó que los SWCNT mostraron valores similares de dispersabilidad, mientras que los MWCNT preparados por agitación mostraron una dispersabilidad algo peor en comparación con el método de ultrasonidos. No obstante, el estudio de viscosidad indicó que el método de agitación sería menos invasivo y permitiría obtener dispersiones con nanotubos con una mayor relación de aspecto (relación entre la longitud del nanotubo y el diámetro).

Una vez estudiadas las dispersiones, fueron empleadas a modo de “tintas” para elaborar películas conductoras sobre vidrio, las cuales se usaron como soporte para la preparación de electrodos el óxido de titanio.

Finalmente, con los electrodos de óxido de titanio que se prepararon se realizó un experimento fotoelectroquímico irradiando con un simulador solar de laboratorio. En este experimento se pudo comprobar que todos los electrodos preparados mostraron un cierto grado de fotoactividad.

ABSTRACT

The most widely used method to disperse carbon nanotubes in aqueous media is through the application of ultrasounds. However, there are studies that indicate that it has certain drawbacks such as the shortening of nanotubes, as well as causing structural damage ^[10]. It is possible to disperse carbon nanotubes in aqueous media by stirring for a long time (Lukaszuk et al, 2010) ^[11].

In this research, a study has been carried out in which dispersions of SWCNT (Single-Walled Carbon Nanotubes) and MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes) have been prepared by the ultrasound and the stirring method, characterized and compared.

The method of preparing dispersions of carbon nanotubes in an aqueous media by stirring has been found to be successful in obtaining stable dispersions with a high degree of dispersed nanotubes.

In the comparison between both methods, it was observed that the SWCNTs showed similar dispersibility values, while the MWCNTs prepared by stirring showed a somewhat worse dispersibility compared to the ultrasound method. However, the viscosity study indicated that the stirring method would be less invasive and would allow dispersions with nanotubes of a higher aspect ratio (ratio between the length of the nanotube and the diameter).

Once the dispersions had been studied, they were used as "inks" to make conductive films on glass, which were subsequently used as a support for the preparation of titanium dioxide electrodes.

Finally, with the titanium oxide electrodes that were prepared, a photoelectrochemical experiment was carried out irradiating the electrode with a laboratory solar simulator. In this experiment, it was found that all the prepared electrodes showed a certain degree of photoactivity.

1. INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono son una de las variedades alotrópicas del carbono. Estas estructuras tienen forma cilíndrica y su diámetro es del tamaño de uno o varios nanómetros. Poseen unas propiedades físicas y químicas que los hacen muy valiosos para aplicaciones en campos como la electrónica, la óptica, la ciencia de materiales y otras áreas tecnológicas.

El descubrimiento oficial de los nanotubos de carbono fue hecho por el japonés Sumio Iijima en 1991 ^[2]. Observó, en un microscopio electrónico, una muestra recogida de un reactor de arco eléctrico empleado para la producción de fullerenos y detectó unas estructuras tubulares de hollín grafitico las cuales fueron denominadas como “multi-wall carbon nanotube” (MWCNT). Observó que estaban formadas por varias capas de nanotubos concéntricos y cerrados en los extremos por capsulas tipo de fullereno.

En 1993 se observaron los nanotubos de carbono de capa única, “single-wall nanotube (SWNT)” ^[3-4], estructuras de una sola capa de grafeno enrollada formando un cilindro.

En la Figura 1 se muestran las diferentes estructuras de SWCNT y MWCNT.

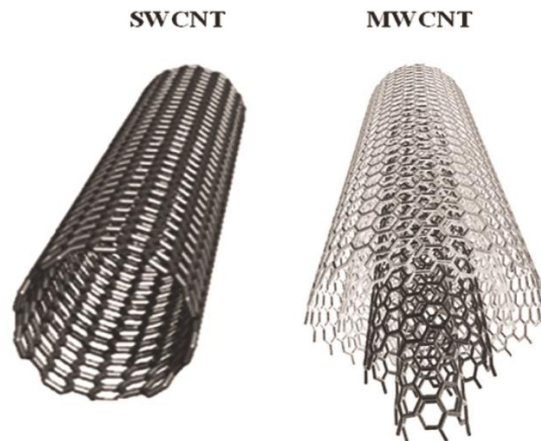


Figura 1. Esquema de la estructura de un SWCNT y un MWCNT ^[5].

En los últimos años se ha desarrollado una intensa actividad científica relacionada con la síntesis y propiedades de los nanotubos de carbono, así como con sus aplicaciones en diversas áreas de la ciencia. Sin embargo, a pesar del esfuerzo realizado en la optimización del proceso de producción a gran escala de nanotubos de carbono, continúan existiendo dificultades para utilización de estos nanomateriales.

1.1. Dispersiones de nanotubos de carbono

La baja dispersabilidad de los nanotubos de carbono deriva de su tendencia a agruparse formando haces. Estos haces contienen hasta cientos de nanotubos unidos longitudinalmente por fuerzas de Van der Waals. Por lo tanto, para obtener dispersiones de nanotubos, hay que vencer estas fuerzas de agregación y separar los nanotubos de sus haces [6].

Hay varios enfoques para dispersar nanotubos: mediante métodos mecánicos, adsorción física (funcionalización no covalente) y métodos químicos (funcionalización covalente).

Los métodos mecánicos como el tratamiento con ultrasonidos permiten separar los nanotubos de sus haces generando fuerzas de cizalla que conducen a la exfoliación [7].

Los métodos por adsorción física son de particular interés ya que la estructura y las propiedades de los nanotubos no se ven dañadas. En los últimos años, la estabilización no covalente por surfactantes o polímeros ha sido ampliamente utilizada en la preparación de dispersiones acuosas. Ambos, surfactantes y polímeros, quedan adsorbidos en las paredes del nanotubo haciéndolos más solubles en disoluciones acuosas u orgánicas [6].

Por contra, métodos químicos, como la funcionalización de la superficie del nanotubo mediante la oxidación con ácidos fuertes, introducen grupos funcionales que mejoran la solubilidad del nanotubo, pero dañan su superficie [8].

1.2. Empleo de surfactantes en la dispersión de nanotubos de carbono

Los surfactantes son compuestos orgánicos anfifílicos, es decir, son moléculas que poseen un extremo hidrofílico que es soluble en agua y otro hidrofóbico que rechaza el agua. En suspensiones acuosas migran hacia las interfases, de manera que su componente hidrosoluble permanece en la fase acuosa y el hidrófobo queda fuera. La cabeza del anfífilo es la parte hidrófila y define el tipo de surfactante, que pueden ser no iónicos, catiónicos, aniónicos o anfóteros ^[9].

El surfactante queda adherido a la superficie del nanotubo, quedando la parte hidrófoba en contacto con la superficie del nanotubo y la parte hidrófila hacia el agua, lo que permite ayudar a dispersar los nanotubos, pudiendo darse diferentes situaciones [Figura 2] ^[6].

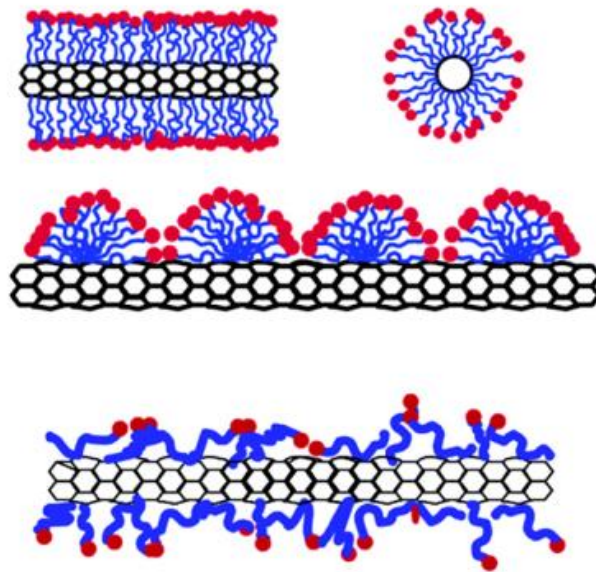


Figura 2. Ejemplo de mecanismos de adsorción de surfactante sobre la superficie del nanotubo ^[6].

1.3. Ultrasonidos para dispersar

Los nanotubos de carbono aparecen agrupados en manojos debido a las fuerzas de interacción de Van der Waals que ejercen entre ellos. Para vencer esas fuerzas y conseguir la separación individual de los nanotubos, el procedimiento más utilizado para dispersarlos es la aplicación de ultrasonidos en presencia de surfactante durante un tiempo determinado. El tratamiento de ultrasonidos produce cavitación en las dispersiones, dándose la creación y el colapso de burbujas cuyas fuerzas de corte consiguen exfoliar los manojos en los que se agrupan los nanotubos [Figura 3].

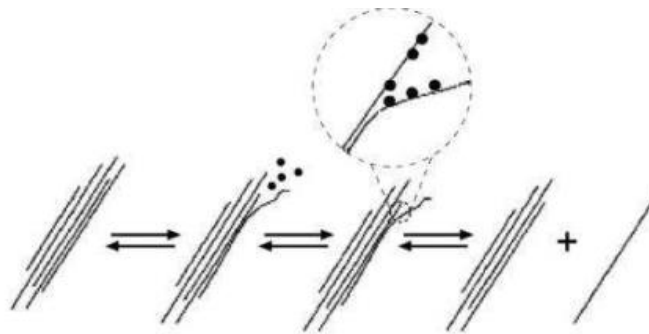


Figura 3. Mecanismo de separación de los nanotubos de los haces [6].

Se ha estudiado que el proceso de dispersar nanotubos mediante ultrasonidos causa el acortamiento del nanotubo debido a la energía liberada durante el proceso, creando nanotubos de menor longitud, aunque se cree que el manojito es el primero en romperse antes que el nanotubo. Esto se debe al rápido colapso de las burbujas, lo que provoca altas velocidades locales en el disolvente produciendo fuerzas de cizalla que exceden las fuerzas de tensión del nanotubo y causan su desfragmentación [10].

El aumento del tiempo de aplicación y la cantidad de energía aplicada en el tratamiento de ultrasonidos incrementan directamente la cantidad de nanotubos individuales en dispersión, pero también la ratio de fragmentación, dando lugar a la reducción de la media de longitud de los nanotubos. Para preparar dispersiones de nanotubos de carbono se puede emplear desde baños de ultrasonidos, que trabajan a frecuencias bajas, a la punta o sonda de ultrasonidos, que permite liberar mayor energía con los inconvenientes que esto genera [7].

1.4. Método de agitación para dispersar nanotubos

Existen varios artículos donde se describen los problemas e inconvenientes que se producen con la aplicación de ultrasonidos para dispersar nanotubos, puesto que se provocan daños en la estructura y sus propiedades se ven alteradas. Sin embargo, apenas se han estudiado otros métodos alternativos para obtener dispersiones estables.

Según Lukaszczuk *et al* (2010) es posible dispersar nanotubos de carbono en un medio acuoso mediante agitación durante un tiempo prolongado. En este estudio se dispersaron SWCNT mediante agitación en medio acuoso utilizando deoxicolato de sodio (DOC), que es un surfactante biocompatible, presente en el cuerpo humano, y que potencialmente puede ser usado para aplicaciones médicas como suministro de medicinas.

Para realizar la dispersión se empleó un agitador magnético, estando en agitación hasta un periodo de 17 días. Durante el proceso se fueron tomando muestras de la dispersión en diferentes días para estudiar su estabilidad. Finalmente, concluyeron que este protocolo permitía crear dispersiones de SWCNT estables.

1.5. Películas conductoras con nanotubos de carbono

Como se recoge en *Ho y Wei (2013)* ^[11] los nanotubos de carbono tienen una resistencia eléctrica baja y una alta capacidad de transportar corriente, lo cual hace que sean un material ideal como conductores eléctricos. Además, al tener un tamaño extremadamente pequeño, permite cierto grado de transparencia, así como muy buenas propiedades mecánicas. A pesar de estas características, el uso de un nanotubo individual no resulta práctico en el mundo real ya que requieren una mayor salida de corriente, por lo que surge el uso de películas o films de nanotubos de carbono.

Sin embargo, las películas creadas a partir de nanotubos de carbono tienen peor conductividad que los propios nanotubos individuales, ya que existen factores que limitan el rendimiento de las películas como algunos de los que se comentan a continuación.

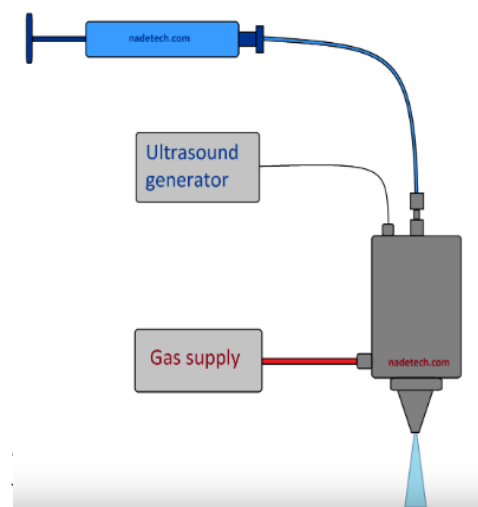
La presencia de surfactante depositado en los films de nanotubos de carbono disminuye la conductividad eléctrica, por lo que se puede realizar un lavado de la película para eliminar el surfactante depositado.

Los nanotubos de carbono se dispersan frecuentemente mediante el tratamiento de ultrasonidos. Este paso, como se ha comentado anteriormente, resulta esencial para romper los manojos de los nanotubos agregados y dispersarlos en el disolvente. Este proceso resulta severo para la estructura de los nanotubos creando defectos en ella, lo que puede conllevar una reducción de la conductividad eléctrica. Además, introducir estos defectos puede producir el acortamiento del nanotubo, lo cual también tiene consecuencias adversas para la conductividad.

Existen otras características que influyen en la conductividad, como el número de capas del nanotubo de carbono, ya que los SWCNT presentan un mejor rendimiento que los MWCNT. Además, también influyen el método a través del cual han sido sintetizados, el tipo de estructura del nanotubo (metálicos o semiconductores) o la presencia de impurezas procedentes del proceso de síntesis (restos de catalizador, carbón amorfo, partículas metálicas, etc.) ^[11].

Existen bastantes métodos para la obtención de películas de nanotubos de carbono, como filtración por vacío, chorro de tinta (inkjet), recubrimiento por inmersión y recubrimiento por spray, entre otras técnicas.

El recubrimiento por pulverización ultrasónica (ultrasonic spray coating) es un método muy usado para recubrir superficies, permitiendo obtener películas finas de varias formas y curvaturas. El dispositivo [Figura 4] emplea aire comprimido para atomizar el flujo, procedente de una jeringuilla, en pequeñas gotas que se depositan sobre el sustrato, formando el recubrimiento.



Con la aplicación de ultrasonidos a la hora de atomizar, se consigue una neblina de gotas muy pequeñas, permitiendo una distribución más homogénea de las gotas ^[12].

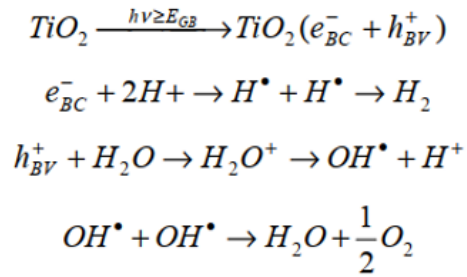
1.6. Electrodo para la producción de H₂ por descomposición fotocatalítica del agua

Fujishima y Honda (1972) realizaron un estudio pionero basado en la producción fotoelectroquímica del H₂. Para ello, usaron un cátodo de Pt en el cual se producía H₂, un fotoánodo de TiO₂ donde tenía lugar la producción de O₂ y una fuente de energía radiante que era absorbida en el fotoánodo de TiO₂ con una longitud de onda inferior a 400 nm ^[13].

El TiO₂ es uno de los fotocatalizadores más utilizados en la actualidad para la obtención de H₂ a partir de agua. Esto se debe a que resulta más económico y respetuoso con el medio ambiente que otros fotocatalizadores.

Los fotocatalizadores son semiconductores que tienen una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC). La diferencia de energía entre los dos niveles extremos es la banda prohibida (E_g). Sin excitación, los electrones y los huecos permanecen en la banda de valencia. Sin embargo, cuando son excitados por fotones cuya energía es igual o superior a la banda prohibida, estos promocionan de la BV a la BC, generando un par electrón-hueco. Los pares que no logren migrar a la superficie, sufrirán recombinaciones volviendo a la BV. En cambio, aquellos que logren alcanzarla podrán oxidar a los diferentes reactantes del medio, como pueda ser el agua. Estas reacciones de reducción y oxidación son los mecanismos de la descomposición fotocatalítica del agua ^[15].

A continuación, se muestran las reacciones que se dan para la descomposición fotocatalítica del agua.



Ecuación 1. Reacciones para la producción de H₂ [14].

Teniendo en cuenta lo expuesto, resulta necesario el desarrollo de fotoánodos que permitan que las reacciones para la producción de H₂ tengan lugar.

Con este objetivo, en este trabajo se han preparado las películas de nanotubos de carbono que actuarán como soporte de TiO₂ y como colector de electrones.

2. OBJETIVOS

El método más utilizado para dispersar nanotubos de carbono en medios acuosos es a través de la aplicación de ultrasonidos, siendo el principal inconveniente el acortamiento del nanotubo debido a la energía liberada durante el proceso, creando nanotubos de menor longitud ^[10].

Sin embargo, es posible dispersar nanotubos de carbono en medios acuosos mediante agitación durante un tiempo prolongado (Lukaszuk et al, 2010) ^[11].

- Un primer objetivo de este trabajo es caracterizar y comparar las dispersiones de nanotubos de carbono del tipo SWCNT (Single-Walled Carbon Nanotubes) y del tipo MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes) realizadas mediante el método de ultrasonidos y el método de agitación.
- En segundo lugar, con estas dispersiones de nanotubos de carbono que serán empleadas a modo de tintas, se prepararán películas conductoras que serán probadas como soporte de óxido de titanio para la preparación de electrodos.
- Por último, se prepararán electrodos de TiO₂ con las películas conductoras que podrán ser empleados para la producción de H₂. A estos electrodos se les estudiará su fotoactividad cuando son irradiados con una lámpara de simulación solar de laboratorio.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este apartado se describe brevemente la metodología empleada para preparar y caracterizar las muestras, así como los reactivos, materiales y equipos empleados.

En la primera fase se realizó un estudio de estabilidad comparativo de ambos métodos: la dispersión de nanotubos mediante ultrasonidos y la dispersión de nanotubos mediante agitación.

El objetivo inicial era comprobar la viabilidad del método mediante agitación, ya que solamente se disponía de un estudio anterior de Lukaszczuk *et al* (2010)^[1] que se había realizado en condiciones diferentes.

Para el estudio de estabilidad se usó el surfactante SDBS a 0,5% m/v (5 mg/mL) y una concentración de nanotubos en dispersión de 1 mg/mL. Por lo tanto, resultaba necesario este primer paso para poder desarrollar y profundizar más en la metodología de agitación.

Se prepararon 4 muestras con los diferentes métodos:

- Nanotubos MWCNT – mediante agitación durante 12 días.
- Nanotubos MWCNT – mediante aplicación de ultrasonidos durante 1 hora.
- Nanotubos SWCNT – mediante agitación durante 12 días.
- Nanotubos SWCNT – mediante aplicación de ultrasonidos durante 1 hora.

Se procedió a la caracterización de las muestras preparadas midiendo su potencial zeta, el radio hidrodinámico y su espectro de absorción en la región ultravioleta-visible.

Posteriormente, estas muestras se centrifugaron a 3000 rpm durante 1 hora. La centrifugación permite sedimentar el material que no se ha dispersado correctamente y eliminar las impurezas procedentes del proceso de síntesis de los nanotubos, quedando los nanotubos que se han dispersado correctamente en el medio acuoso. Finalmente, estas

muestras centrifugadas fueron caracterizadas estudiando los mismos parámetros que las anteriores para obtener una comparativa.

La Figura 5 resume el estudio de estabilidad realizado.

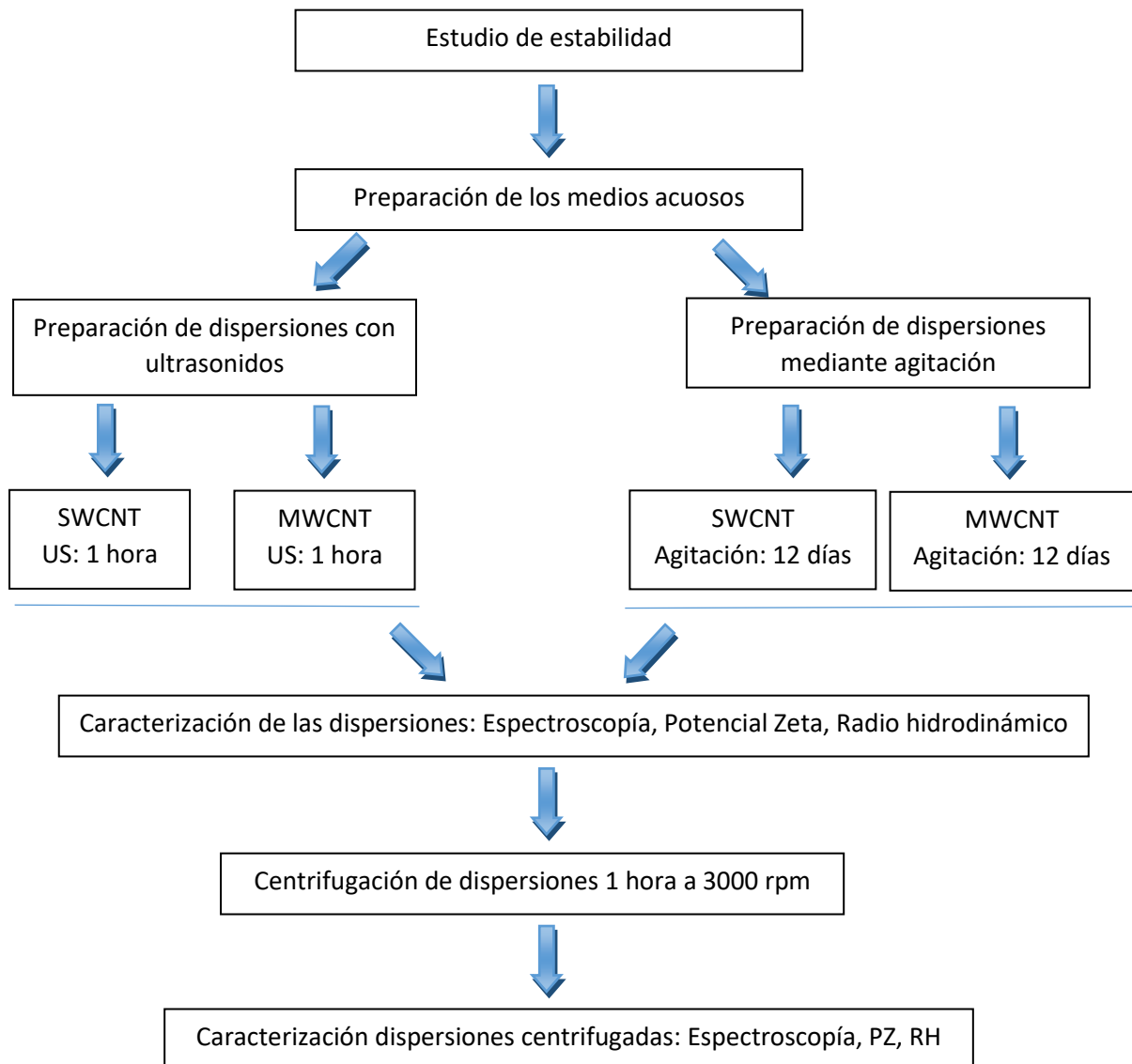


Figura 5. Estudio de estabilidad.

Una vez desarrollado el método de agitación y vistos los resultados del estudio de estabilidad, se procedió a preparar dispersiones por ambos métodos. Mediante el método de ultrasonidos se prepararon dispersiones a diferentes tiempos de aplicación (15, 30 y 60 min) tanto para los MWCNT como para los SWCNT. De igual manera, mediante agitación, se prepararon dispersiones a diferentes tiempos de agitación, en el caso de los MWCNT se prepararon muestras durante 8, 14, 38 y 69 días, mientras que para los SWCNT se prepararon muestras por agitación durante 1, 3, 7 y 17 días.

Dicho proceso se refleja en el esquema de la Figura 6.

Posteriormente, se seleccionaron las dispersiones que mejores resultados habían dado para preparar películas con las que se prepararían posteriormente los electrodos de dióxido de titanio.

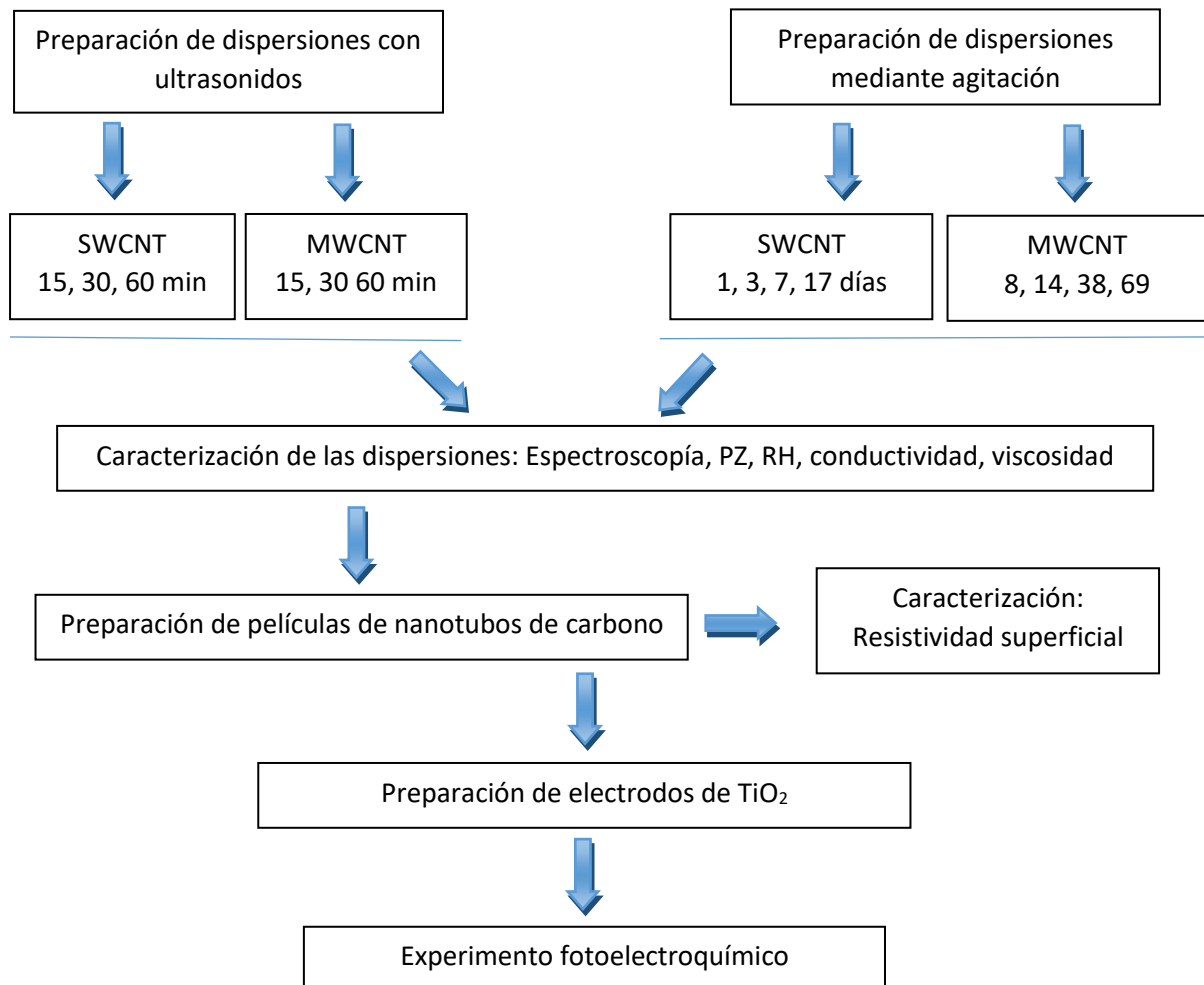


Figura 6. Esquema del procedimiento experimental.

3.1. Reactivos

A continuación, se describen los datos relevantes de los materiales y productos químicos que se han empleado para preparar las dispersiones y los electrodos.

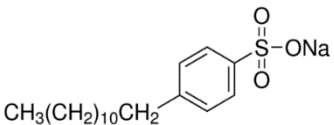
Nanotubos de capa única (SWCNT):

Tipo de nanotubo	SWCNT
Método de síntesis	Descarga de arco eléctrico.
Suministrador:	Carbon Solutions Inc. (EEUU)
Referencia producto:	AP-SWCNT ^[16]
Grado de pureza en carbono:	60-70%
Contenido metálico (% peso):	< 30%

Nanotubos de capa múltiple (MWCNT):

Tipo de nanotubo	MWCNT
Método de síntesis	Deposición de vapor químico.
Suministrador:	Nanocyl SA (Bélgica)
Referencia producto:	NC-7000 ^[17]
Grado de pureza en carbono:	90%
Contenido metálico (% peso):	< 1%

Surfactante:

Surfactante:	SDBS
Nombre:	Dodecylbenzenesulfonate de sodio
Suministrador:	Sigma Aldrich
Referencia producto:	289957
Fórmula lineal:	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
Estructura molecular	
Pureza:	Technical grade

Óxido de titanio:

Nombre:	Dióxido de titanio
Nombre comercial:	Titanium(IV) oxide, Aeroxide(R) P25
Suministrador:	ACROS Organics™
Referencia producto:	13463-67-7
Fórmula molecular:	TiO_2
Pureza:	$\geq 99.5\%$

3.2. Preparación del medio acuoso

Las dispersiones de nanotubos se realizaron en un medio acuoso en presencia de surfactante. Como se ha comentado anteriormente, los surfactantes son empleados para mejorar la solubilidad y dispersabilidad de los nanotubos de carbono, venciendo su hidrofobicidad.

La concentración de SDBS empleada se escogió en base a resultados de trabajos anteriores en los que se habían dispersado SWCNT en SDBS con buenos resultados de dispersabilidad [18].

Procedimiento: La concentración de la disolución fue de 0,5 masa/volumen. Para ello se pesó en una balanza de precisión 2,25 g de SDBS. Se depositaron en un matraz de precipitados con unos 100 mL de agua milli-Q (agua ultrapura, filtrada y purificada por osmosis inversa) sobre una placa calefactora a 60°C y con agitación magnética para ayudar a disolver el surfactante. Una vez se apreciaba la total disolución del SDBS, se dejó enfriar y se diluyó la disolución hasta 500 mL en un matraz aforado.

3.3. Preparación de las dispersiones de nanotubos mediante ultrasonidos

La metodología de preparación de las dispersiones es la misma tanto para los MWCNT como para los SWCNT. La concentración de nanotubos empleada ha sido de 1 mg de nanotubos de carbono por mL de disolución surfactante. La concentración seleccionada, así como los parámetros del tratamiento de ultrasonidos, se han escogido en base a los buenos resultados de dispersabilidad obtenidos en trabajos anteriores [18].

Procedimiento: En un vial de vidrio se pesaron 15 mg de nanotubos de carbono (ya sean MWCNT o SWCNT según la dispersión que se fuera a preparar). Posteriormente, se cogió un volumen de 15 mL de la disolución surfactante con una probeta y se añadió al vial para obtener una dispersión de 1 mg/mL.

El vial se colocó en la punta de ultrasonidos [Figura 7] acompañado de un baño de hielo para evitar que se alcancen altas temperaturas durante el proceso de aplicación de ultrasonidos y se puedan alterar las cadenas del surfactante, así como producir la evaporación de agua.



Figura 7. Punta de ultrasonidos UP400S de HIELSCHER (ICB_CSIC)

El tiempo de aplicación del ciclo de la punta de ultrasonidos se puso a 0,5 y la amplitud a 60% de la potencia máxima, equivalente a 240 W de energía ultrasónica. Respecto al tiempo de aplicación de los ultrasonidos, se prepararon dispersiones a varios tiempos (15, 30 y 60 minutos) tanto para los MWCNT como para los SWCNT.

3.4. Preparación de las dispersiones de nanotubos mediante agitación

Llegar a desarrollar el procedimiento mediante agitación no fue tarea fácil, ya que hubo que controlar factores inadvertidos inicialmente como la evaporación del agua durante el proceso de agitación a lo largo de los días. Inicialmente se planteó realizar una única dispersión e ir realizando mediciones a medida que progresaba, pero las pequeñas pérdidas en los diferentes procesos de caracterización hicieron que los errores se fueran acumulando en cada proceso, por lo que finalmente, se optó por preparar dispersiones únicas agitadas durante días determinados que serían caracterizadas una única vez.

El procedimiento de preparación de dispersiones mediante agitación es el mismo para los MWCNT como para los SWCNT. Se han realizado dispersiones con la misma concentración de nanotubos de 1 mg/mL.

Procedimiento: En un vaso de precipitados de 50 mL, se vertieron 25 mL de disolución acuosa del surfactante, medidos con una probeta. Se pesaron 25 mg de nanotubos de carbono que se vertieron en el vaso de precipitados. A ese vaso, se le añadió un agitador magnético estándar. Posteriormente, es necesario pesar el contenido total del vaso y registrar ese valor.

El vaso de precipitados se selló bien con Parafilm y se puso a agitar en una placa agitadora a una velocidad aproximadamente de 700 rpm.

El vaso debe ser sellado porque durante el proceso de agitación se produce la evaporación de agua haciendo que la disolución sea cada vez más concentrada en nanotubos y SDBS. De igual manera, es necesario pesar el contenido bruto del vaso porque en el proceso de agitación quedan gotas de condensación en el Parafilm y cuando éste se

retira para realizar la caracterización se pierden unos mL de agua. Esos mL que se han perdido son adicionados previamente a la caracterización y con unos minutos de agitación para homogenizar.

3.5. Centrifugación de dispersiones

El proceso de centrifugación permite comprobar la estabilidad de las muestras haciendo que el material que no está agregado al medio acuoso sedimente. Este proceso se suele utilizar para purificar las dispersiones, puesto que se consigue eliminar material en dispersión como restos de catalizador empleado en la síntesis, partículas gráficas y restos de carbón amorfo, nanotubos que no se han agregado correctamente al medio acuoso, etc. [19]. Este proceso resulta destructivo en el sentido que la dispersión pierde sus características iniciales.

Procedimiento: Las muestras preparadas en el estudio de estabilidad se centrifugaron a una velocidad de 3000 rpm durante 1 hora. Se empleó una centrifugadora HERMLE Z 323 [Figura 8].

Para realizar la centrifugación se emplearon tubos cónicos de tipo Falcon preparados para resistir el proceso de centrifugación.

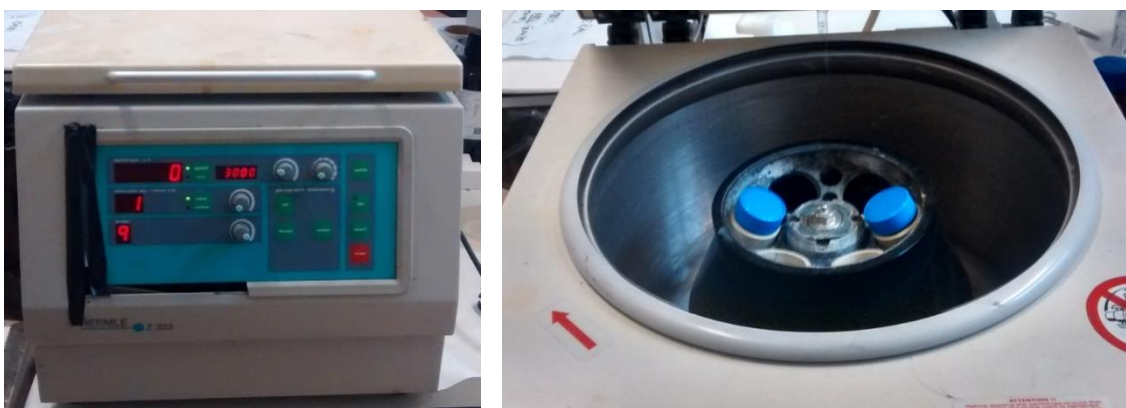


Figura 8. Centrifugadora HERMLE Z323 (ICB-CSIC).

3.6. Preparación de las diluciones

De cada dispersión, se preparó una muestra diluida para poder ser caracterizada en el espectrofotómetro y el Zetasizer (radio hidrodinámico y potencial Zeta), puesto que las dispersiones muy concentradas no están dentro del rango de medida de estos equipos.

Para preparar la dilución, se tomaron 300 μL de la dispersión inicial de nanotubos con una micropipeta y se vertieron en un vial al que se le añadieron 6 mL de surfactante. Se obtuvo una dilución de 0,05 mg de nanotubos/mL de disolución acuosa.

3.7. Preparación de películas conductoras con nanotubos de carbono

Una vez preparadas y caracterizadas las dispersiones, se emplearon como tintas para elaborar películas conductoras sobre vidrio.

Se utilizó un pulverizador automático con cabezal de ultrasonidos modelo “ND-SP Spray Coater”, de la empresa NADEtech [Figura 9], que permitió automatizar el pintado de las películas conductoras.



Figura 9. Spray coater ND-SP de NADETech (ICB-CSIC)

Para preparar las películas conductoras, se colocó un soporte plano de vidrio en el interior de la cámara de pintado, en una zona determinada y encima de una placa calefactora a 130°C para evaporar el disolvente. Los nanotubos se cargaron en una jeringa con salida a un tubo flexible conectado al cabezal pulverizador.

El equipo cuenta con un software en el cual se le indican las coordenadas del lugar donde se ha depositado el vidrio, el flujo de deposición y el número de capas a realizar, entre otros parámetros. Los parámetros finales empleados se ajustaron tras varias pruebas de tal forma que se obtuviera una película homogénea. En la Figura 10 se muestran a modo de ejemplo dos de las películas realizadas.

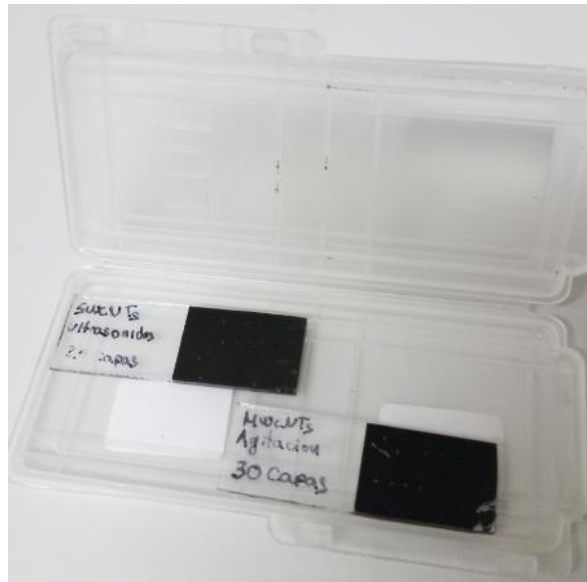


Figura 10. Películas sobre vidrio con SWCNT y MWCNT.

Para que las películas puedan actuar como colector de electrones, es necesario que tengan buena conductividad eléctrica. En este paso, todavía queda el surfactante en el nanotubo, dando lugar a resistividades demasiado altas, por lo que se precisa que el surfactante sea lavado.

El procedimiento seguido para eliminar el surfactante fue sumergir las películas en agua durante aproximadamente 24 horas y posteriormente ponerlas a secar en una placa calefactora a 60°C durante un tiempo prolongado para eliminar los restos de agua.

3.8. Preparación de electrodos de TiO₂

La preparación de los electrodos se realizó pulverizando óxido de titanio comercial (ver apartado de reactivos) dispersado en etanol, en un área de aproximadamente 1 cm² de las películas preparadas de nanotubos de carbono.

Procedimiento: Antes de comenzar la preparación de los electrodos, se registró el peso de las películas de nanotubos de carbono, para poder controlar la cantidad de óxido de titanio que se deposita (aproximadamente 0,3 mg).

En primer lugar, se pesaron 4 mg de óxido de titanio en un vial y, se le adicionaron 2 mL de etanol [Figura 11]. Posteriormente se colocaron en la punta de ultrasonidos durante aproximadamente 5 minutos para conseguir una buena dispersión del óxido de titanio. Esta dispersión, no es totalmente estable y con el tiempo el óxido de titanio sedimenta, por lo que no se debe tardar mucho tiempo en pulverizarla sobre la película de nanotubos.



Figura 11. Óxido de titanio dispersado en etanol

Posteriormente, se colocó la película de nanotubos sobre una placa calefactora a 100°C de temperatura, para que a la hora de pulverizar la dispersión de TiO₂ se evaporara el etanol quedando solamente el TiO₂. Es necesario tapar bien la parte de la película que va a quedar libre de TiO₂ y dejar libre un área aproximadamente de 1 cm² que será donde se realizará la pulverización.



Figura 12. Pulverizado óxido de titanio sobre de nanotubos.

Para realizar la pulverización, se empleó una pistola de retoque como el que se muestra en la Figura 12, en la que se vertió la dispersión de TiO₂.

El procedimiento de pintado se hace de manera manual, y consiste en ir pulverizando de manera homogénea la parte de la película de nanotubos que queda descubierta.

Este proceso se realizó hasta que en la película se hubo generado una capa de óxido de titanio de aproximadamente 0,3 mg de masa.

A continuación, en la Figura 13 se muestra el resultado final de uno de los electrodos que fueron preparados.

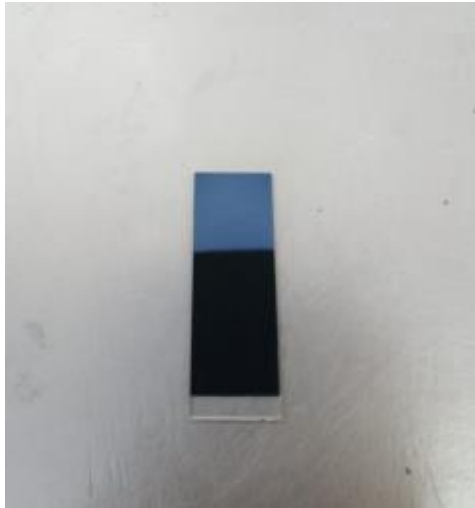


Figura 13. Electrodo de óxido de titanio sobre película de nanotubos de carbono.

3.9. Experimento fotoelectroquímico

Tras preparar los electrodos con TiO_2 se procedió a medir la fotocorriente que desprendían al ser irradiados por una lámpara de simulación solar. Para ello, se preparó el siguiente montaje.

Se empleó un sistema de 3 electrodos en una celda fotoelectroquímica. Esta celda consiste en un recipiente de vidrio que cuenta con una mirilla de cuarzo a través de la cual se irradia con el simulador solar, En ella se añadió una disolución electrolítica de Na_2SO_4 0.1M, ya preparada por el personal de ICB-CSIC, encargada de facilitar el flujo de corriente entre electrodos.

En esta celda se introducen 3 electrodos. Uno de ellos es el electrodo de referencia de AgCl/Ag , cuya función es controlar el potencial del electrodo de trabajo y, por el cual no circula corriente. El segundo electrodo o contraelectrodo fue una barra de grafito, que

facilita la transferencia de electrones y sobre el que se produce el hidrógeno. Finalmente, el tercer electrodo es el electrodo de estudio. Para preparar este electrodo de trabajo, se colocó un cable de cobre en contacto con la zona de los nanotubos sin TiO_2 , adherido con cinta adhesiva de cobre.

Estos 3 electrodos son conectados al equipo de medición Autolab PGSTAT302, del fabricante MetroOhm, que dispone de una fuente de alimentación con un software, encargado de aplicar y registrar potenciales y corrientes a través de estos electrodos.

El electrodo de estudio debe tener la zona donde se ha depositado el TiO_2 encarada hacia la mirilla para que la luz incida sobre esta zona. Como fuente de luz se empleó una lámpara ultravioleta de Xe de 150 W del fabricante LOT-Oriel.

En la Figura 14 se muestra el montaje para las medidas fotoelectroquímicas.

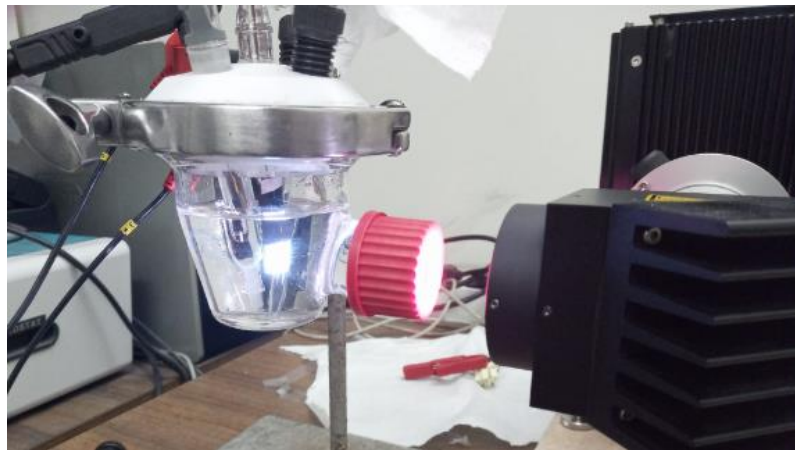


Figura 14. Sistema para la medición de fotocorriente.

Para medir la fotocorriente, el sistema aplica una tensión constante de 0,397 V y registra la intensidad recibida. El procedimiento empleado para poder discernir si hay fotoactividad o no, es tapar cada intervalo de 15 segundos la fuente de luz ultravioleta y volver a destapar durante otros 15. De esta manera, se observa si existen variaciones en la intensidad medida por el sistema debido a la fotoactividad del electrodo de TiO_2 .

3.10. Técnicas de caracterización

3.10.1. Tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula de las dispersiones se hizo a través del radio hidrodinámico. Para ello, se empleó el equipo "Zetasizer Nano ZS", de Malvern [Figura 15], que también permite obtener el potencial zeta. Este equipo emplea la técnica de "dispersión de luz dinámica" o DLS para calcular el radio hidrodinámico promedio de la dispersión.

Procedimiento: Para obtener el radio hidrodinámico se debe introducir 1 mL de dilución en una celda de plástico transparente e introducirla en el orificio correspondiente. Posteriormente, se selecciona los parámetros en el software del equipo y se comienzan las mediciones.

La técnica DLS se emplea para caracterizar emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y el tamaño de partícula, utilizando la relación de Stokes-Einstein ^[20].



Figura 15. Zetasizer Nano ZS (ICB-CSIC)

3.10.2. Potencial zeta

El potencial zeta se define como la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria del fluido adherida a la partícula. Es una técnica de caracterización que permite estimar la carga de la superficie de las partículas en suspensión. Este método permite entender la estabilidad de las dispersiones. Un valor alto, positivo o negativo de Potencial Zeta, indica una buena estabilidad de la dispersión debido a las fuerzas electrostáticas de repulsión.

Generalmente, se considera que un valor de potencial zeta menor de -30 mV o mayor de +30 mV implica suficiente fuerza de repulsión para lograr una mejor estabilidad física coloidal. Por otro lado, un valor de potencial zeta pequeño puede resultar en la agregación y floculación de partículas debido a que las fuerzas de atracción de Van der Waals actúan sobre ellas creando inestabilidad en la dispersión ^[21].

En este análisis se emplea el método de microelectroforesis de láser Doppler. Se aplica un campo a la dispersión de nanotubos, que entonces se mueven con una velocidad relacionada con su potencial zeta. Esta velocidad se mide utilizando una técnica interferométrica de láser patentada llamada M3-PALS (Dispersión de luz para análisis de fase, por sus siglas en inglés). Esto permite el cálculo de la movilidad electroforética, y a partir de esta, se obtiene el potencial zeta y la distribución de potencial zeta ^[22].

Procedimiento: Para la determinación del potencial zeta se empleó el equipo “Zetasizer Nano ZS”, en el cual se introduce 1 mL de dilución en una celda capilar y se introduce en el orificio correspondiente del equipo. Posteriormente, se seleccionan los parámetros en el software y se comienzan las mediciones.

3.10.3. Espectroscopía de absorción óptica (ultravioleta – visible – infrarrojo cercano).

La espectroscopía de absorción óptica es una técnica de caracterización que se basa en medir la cantidad de radiación electromagnética que absorbe un sistema químico a una determinada longitud de onda.

Mediante esta técnica se pueden caracterizar las dispersiones de nanotubos de carbono en las regiones espectrales del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (NIR). Tanto los MWCNT como los SWCNT presentan un fondo espectral típico de los materiales de carbono negros, que consiste en una banda continua de intensidad decreciente desde el UV al NIR.

Además, los SWCNT muestran unas bandas características en su espectro UV-VIS-NIR como se muestra en la Figura 16. En el espectro UV-vis la banda característica de interés es el E_{11}^M y E_{33}^S [23].

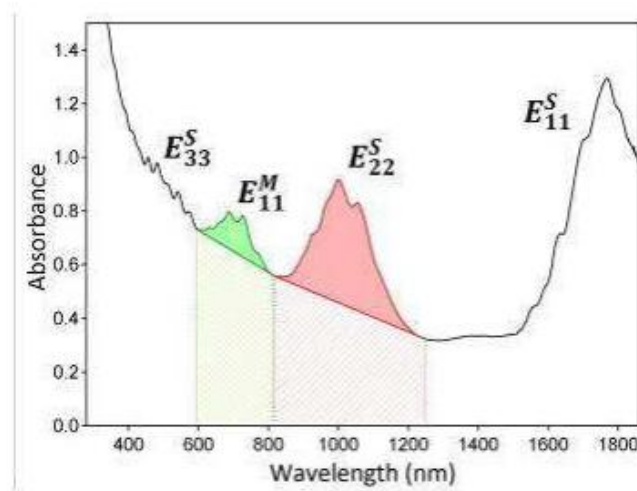


Figura 16. Espectro UV-Vis-NIR de una dispersión de SWCNT [24].

Dispersiones de SWCNT con mayor pureza mostrarán una absorbancia mayor y bandas más intensas en comparación con el fondo, siendo el fondo la curva que haría el espectro sin las bandas características. Estos picos, aparecerán más definidos a medida que aumenta la cantidad de nanotubos individuales en dispersión. Por contra, los picos se muestran más achatados en dispersiones con mayor número de nanotubos agregados [25].

Es posible hacerse una idea de la cantidad relativa de nanotubos en dispersión a través del espectro de absorción, puesto que, a mayor cantidad de nanotubos en dispersión, mayor absorbancia se obtendrá. Para realizar la comparativa entre dispersiones, se toma como referencia la longitud de onda de 800 nm, ya que es una región que no se ve influenciada por las bandas características de los SWCNT [18].

Procedimiento: Para la caracterización mediante espectroscopía UV-Vis se empleó un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2401 PC [Figura 17]. Este espectrofotómetro permite medir longitudes de onda entre 190 nm y 900 nm. Se emplearon cubetas de plástico desechables con una longitud de camino óptico de 10 mm.



Figura 17. Espectrofotómetro SHIMADZU UV-2401 PC (ICB-CSIC)

3.10.4. Conductividad electrolítica

La conductividad electrolítica es la medida de la capacidad de una solución para conducir una corriente eléctrica. Se define como la inversa de la resistencia, y su unidad de medida son los Siemens.

El conductímetro mide la conductividad eléctrica de los iones en una disolución. Para ello aplica un campo eléctrico entre dos electrodos y mide la resistencia eléctrica de la disolución. Las unidades de medida habituales que miden los electrodos comerciales son los S/cm.

La conductividad de una disolución es altamente dependiente de la temperatura. Ésta tiene un doble efecto sobre los electrolitos, influye en su disolución y en la movilidad iónica. La conductividad de una disolución aumenta con la temperatura, por lo que la temperatura es un parámetro importante a controlar a la hora de realizar mediciones de conductividad en las dispersiones de nanotubos de carbono.

Procedimiento: Se empleó un conductímetro THERMO SCIENTIFIC ORION STAR A112 con un electrodo Orion que cuenta también con sonda de temperatura, lo cual permite conocer la temperatura de la muestra que se está midiendo.

Como se ha mencionado anteriormente, controlar la temperatura del proceso de medición de conductividad, resulta muy importante, ya que influye directamente en la medida obtenida. Para ello, se empleó un baño termostático con recirculación JULABO SEC que mantiene la temperatura al punto de consigna prefijado.

Para realizar mediciones de conductividad, se empleó una plancha de Porexpan a la que se perforaron unos agujeros en los que se introdujo el vial con la muestra, quedando sujeta por la parte de arriba y libre por la parte de abajo, para poder estar en contacto con el baño térmico. La plancha se colocó en el baño termostático flotando con la muestra, de manera que la parte de la dispersión quedaba sumergida en el baño y se conseguía atemperar las muestras a la temperatura determinada, tal y como se muestra en la Figura 18.

Posteriormente, se introdujo el electrodo en el vial con la dispersión y se esperó el tiempo necesario (aproximadamente media hora) hasta que el termómetro del conductímetro indicaba que la dispersión había alcanzado la temperatura deseada. Finalmente, se realizaba la medición de la conductividad.



Figura 18. Procedimiento de medición de conductividad.

En primer lugar, antes de realizar las mediciones de conductividad, era necesario calibrar el equipo con un patrón comercial estándar de $1413 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C . El procedimiento era similar al empleado con las muestras, llevando el patrón hasta 25°C en el baño térmico y posteriormente ejecutando el proceso de calibración.

3.10.5. Viscosidad

Se ha estudiado que la aplicación de ultrasonidos en las dispersiones de nanotubos a medida, con el objetivo de deshacer los haces, reduce progresivamente la relación de aspecto, es decir, la relación entre la longitud del nanotubo y el diámetro. Además, la viscosidad de las dispersiones aumenta con el tiempo de tratamiento hasta alcanzar un máximo y luego disminuir. El aumento inicial de viscosidad se asocia al desagrupamiento de los haces de nanotubos, lo que resulta en una mejor dispersión, y posteriormente, la disminución de la viscosidad puede explicarse por una mayor tasa de rotura de los nanotubos de carbono dando como resultado nanotubos más cortos [26].

El parámetro de la viscosidad nos permite tener una comparativa de cómo han evolucionado las dispersiones de nanotubos.

Procedimiento: Para medir la viscosidad se empleó un viscosímetro BROOKFIELD modelo DV-E [Figura 19]. Para realizar las mediciones el husillo que se empleó fue el SC4-18/R.

La viscosidad de la dispersión también se ve influenciada por la temperatura, pero al no poderse emplear el baño termostático, se decidió no atemperar las muestras y realizar las mediciones a la temperatura ambiental de la sala, indicando que los valores fueron obtenidos a la temperatura de 22°C .

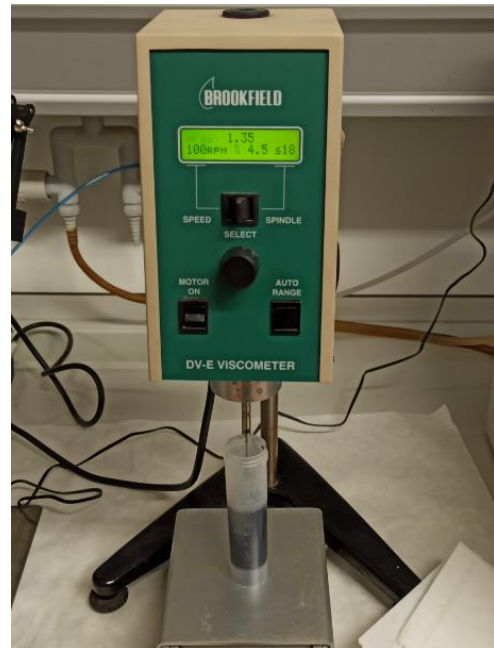


Figura 19. Viscosímetro Brookfield (ICB-CSIC)

3.10.6. Resistividad superficial

La resistividad eléctrica es una propiedad característica del material que cuantifica la oposición al flujo de corriente. La resistividad de un material depende de varios factores, relacionados con el material y con factores ambientales como temperatura y humedad.

Para obtener la resistividad se empleó un método de 4 puntas alineadas [Figura 20] y una unidad de fuente-medida KEITHLEY SMU 4200.

El montaje consta de 4 puntas que entran en contacto con la superficie a medir de la película, concretamente las dos de los extremos corresponden a la fuente de corriente y las dos del interior corresponden al voltímetro de medición. El sistema aplica varias intensidades entre una punta y otra, desde -10 mA hasta 10 mA y registra el voltaje obtenido. Con los datos obtenidos, se puede calcular la resistencia de la película de nanotubos mediante la ley de ohm y la resistividad superficial.

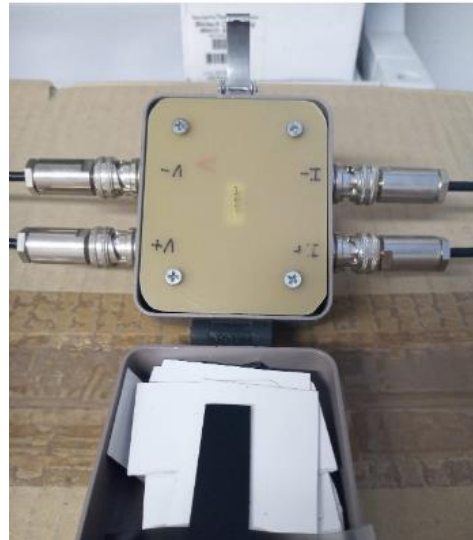


Figura 20. Montaje de 4 puntas alineadas para medida de resistividad superficial (ICB-CSIC)

Para hallar la resistividad superficial se emplea la siguiente fórmula ^[27]:

$$R_{sh} = 4,532 \frac{V}{I} \text{ (unidades en ohm/sq)}$$

Ecuación 2. Fórmula para el cálculo de la resistencia superficial para películas de espesor infinito ^[27].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Estudio de estabilidad

4.1.1. Potencial zeta y radiohidrodinámico

En la Figura 21 se muestra la comparativa de potenciales zeta que se obtuvo mediante ambos métodos de dispersión: agitación y ultrasonidos.

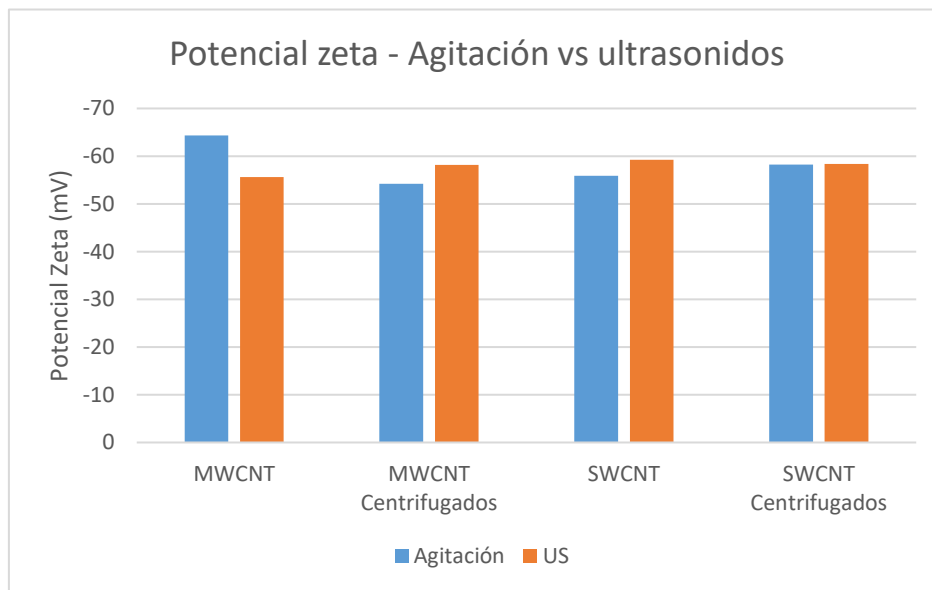


Figura 21. Estudio de estabilidad: potencial zeta - Agitación vs ultrasonidos.

Los resultados obtenidos muestran un potencial muy negativo para todas las muestras medidas. Esto indica que las partículas en suspensión tienen una carga negativa, debido principalmente a que el surfactante empleado (SDBS) es un surfactante aniónico.

Este potencial zeta negativo indica que las dispersiones que se prepararon por agitación y ultrasonidos tanto antes de centrifugar como después, se mantienen en dispersión debido a las cargas electrostáticas negativas que proporcionan las moléculas de surfactante, generando fuerzas de repulsión unas con otras.

Los valores que se obtuvieron fueron muy similares entre sí para todas sin mostrar diferencias significativas entre ambos métodos, así como antes y después de centrifugar.

En la Figura 22, se muestran los valores del radio hidrodinámico que se obtuvieron en el estudio de estabilidad. Se ha mencionado anteriormente que el tratamiento de ultrasonidos provoca la escisión del nanotubo reduciendo el tamaño de los mismos. Sin embargo, los nanotubos tienden a agruparse en manojos. Conforme el proceso de dispersión avanza, se van separando, rompiendo esos manojos y quedando mayor cantidad de nanotubos aislados y manojos más pequeños en dispersión.

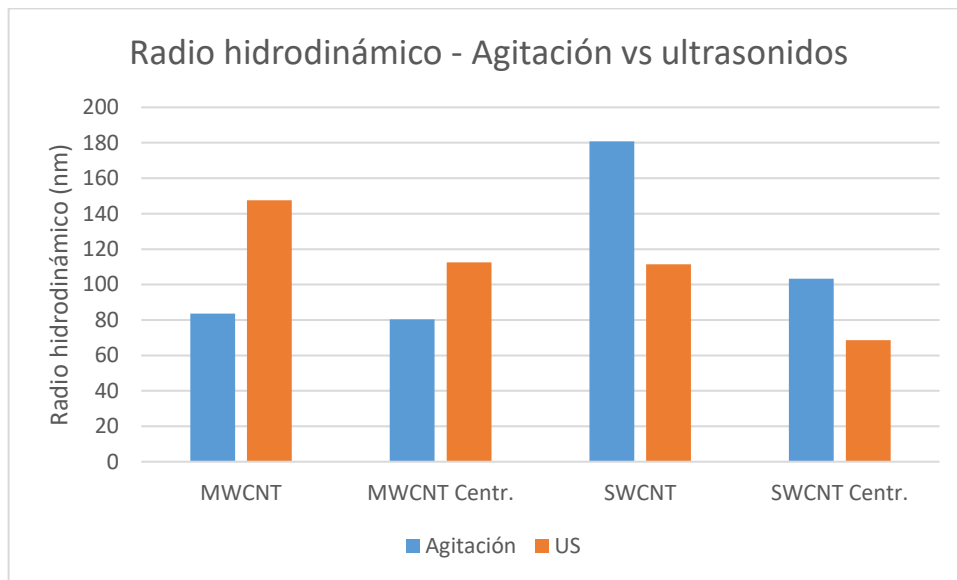


Figura 22. Estudio de estabilidad: radio hidrodinámico - Agitación vs ultrasonidos

En los valores obtenidos, para los MWCNT no se aprecia un radio hidrodinámico mayor por el método de agitación que por el método de ultrasonidos, caso que sí ocurre en los SWCNT, lo cual no nos permite obtener ninguna conclusión clara sobre la agresividad del tratamiento de ultrasonidos.

Sí que se observa que, tras centrifugar las muestras, en todos los casos el radio hidrodinámico desciende para cada tipo de nanotubos. Este hecho sería debido a que grandes manojos de nanotubos, que presentan un mayor tamaño, a la hora de centrifugar, son partículas más susceptibles de sedimentar, obteniéndose un tamaño medio del radio hidrodinámico menor en las muestras centrifugadas.

4.1.2. Espectros UV-Vis

A continuación, se muestran los espectros UV-Vis, agrupados por tipo de nanotubo que se obtuvieron en las muestras del estudio de estabilidad. El eje de ordenadas corresponde a las unidades de absorbancia.

La Figura 23 muestra el espectro de absorbancia que se obtuvo de los MWCNT. Se observan las curvas características de las 4 muestras de MWCNT que se analizaron: por agitación, antes y después de centrifugar, y por ultrasonidos, antes y después de centrifugar.

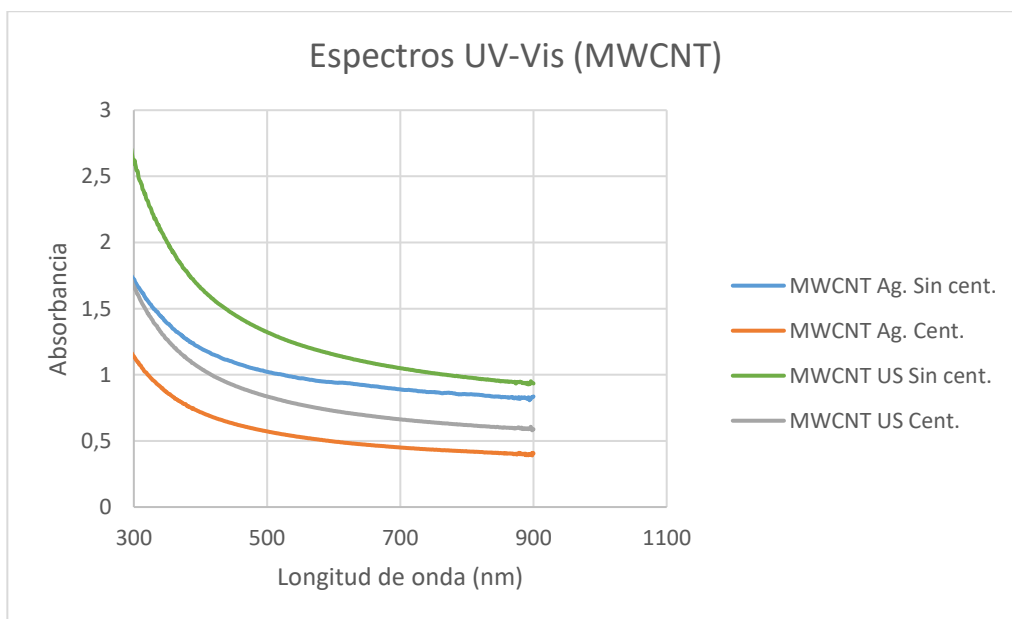


Figura 23. Espectro UV-Vis de las muestras de MWCNT antes y después de centrifugar (por agitación y US)

Como se ha comentado anteriormente, mayores niveles de absorbancia implican mayor cantidad de nanotubos en dispersión ^[18]. Se puede apreciar en la gráfica que los MWCNT preparados con ultrasonidos mostraron unos niveles de absorbancia mayores que los MWCNT preparados por agitación. Esto indicaría que las muestras de ultrasonidos tendrían mayor cantidad de nanotubos en dispersión.

En lo que a las muestras centrifugadas respecta, el proceso de centrifugación hace sedimentar aquel material que no está bien disperso. Este material contribuye a aumentar el nivel de absorbancia, por lo que era de esperar que se obtuvieran absorbancias menores ya que parte del material en dispersión ha sido eliminado con este proceso.

Por lo tanto, para los MWCNT que fueron preparados por agitación se puede observar que se obtiene una señal de absorbancia que, aun no estando al mismo nivel que el método de ultrasonidos, permite obtener una buena cantidad de nanotubos en dispersión.

La Figura 24 muestra los espectros obtenidos para las muestras de SWCNT por ambos métodos antes y después de centrifugar.

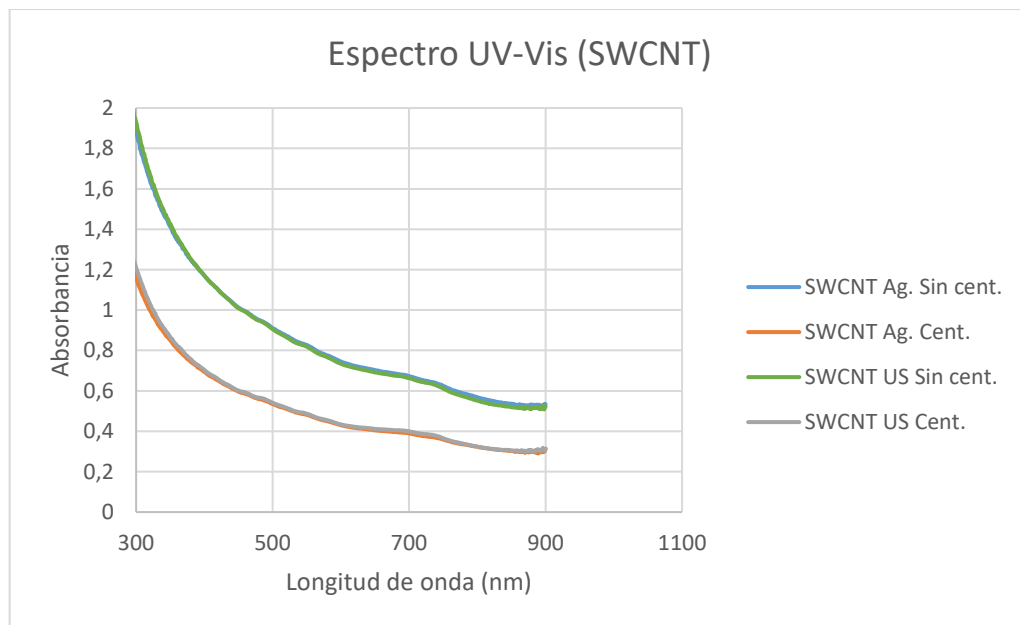


Figura 24. Espectro UV-Vis de las muestras de SWCNT antes y después de centrifugar (por agitación y US)

En el espectro de los SWCNT se puede apreciar que las gráficas para ambos métodos están prácticamente superpuestas, tanto antes de centrifugar como después. Esto indica que los niveles de absorbancia son similares, lo que implica que tendrían una cantidad de nanotubos similar en dispersión.

Se pueden vislumbrar los picos característicos que muestran los nanotubos SWCNT en los espectros de absorbancia del UV-vis concretamente la banda E_{11}^M [23].

El proceso de centrifugación, al igual que en el caso anterior, elimina el material que no se ha quedado anclado al medio acuoso. Se observa que la cantidad que ha sido eliminada es muy similar en ambos casos al mostrar los espectros prácticamente solapados.

A continuación, en la Figura 25, se ha calculado el porcentaje de material que ha sedimentado tras centrifugar. Para obtener los siguientes valores, se han tomado las unidades de absorbancia que se han obtenido a 800 nm de longitud de onda antes y después de centrifugar y se ha obtenido el porcentaje.

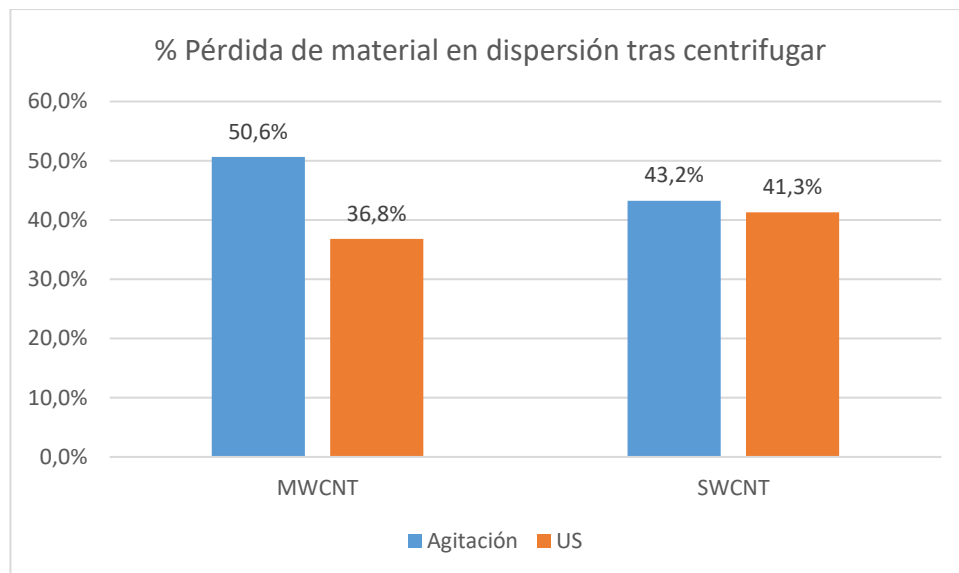


Figura 25. Pérdida de material en dispersión tras el proceso de centrifugación.

Se puede observar en la Figura 25 que la pérdida de material es mucho mayor para los MWCNT por agitación en comparación con el método de ultrasonidos, indicando que habría menor cantidad de nanotubos en dispersión, o una menor estabilidad en comparación.

En las condiciones de preparación de la muestra, 12 días, resultaría un tiempo insuficiente para optimizar la cantidad de MWCNT en dispersión y hacerla comparable al método de ultrasonidos.

En el apartado de SWCNT, la pérdida para ambos métodos es prácticamente igual, siendo ligeramente mayor para los que fueron preparados por agitación.

A modo de resumen, se podría concluir que el método de agitación para la preparación de dispersiones de nanotubos de carbono resultaría satisfactorio en las condiciones escogidas (surfactante SDBS a 0,5 m/v con una concentración de 1 mg de nanotubos/mL), especialmente para los SWCNT, que presentaron mejores valores de dispersabilidad, al mismo nivel que los SWCNT preparados con ultrasonidos. Para los MWCNT, a pesar de que se consiguió una buena dispersión tras 12 días de agitación, la comparativa ha evidenciado que no se obtuvieron mejores resultados de dispersabilidad en las dispersiones preparadas con ultrasonidos, por lo que parece necesario estudiar dispersiones preparadas por agitación durante un tiempo más prolongado.

4.2. Caracterización de dispersiones de nanotubos de carbono

Tras el estudio de estabilidad, se prepararon muestras únicas de dispersiones mediante ambos métodos con diferentes tiempos de aplicación. Todas las muestras que se prepararon fueron realizadas de manera única, es decir, una muestra para cada tiempo de aplicación. La Tabla 1 recoge las muestras que fueron preparadas.

Tabla 1. Muestras de dispersiones de nanotubos de carbono preparadas en el estudio.

	AGITACIÓN	ULTRASONIDOS
MWCNT	8, 14, 38 y 69 días	15, 30 y 60 minutos.
SWCNT	1, 3, 7 y 17 días	15, 30 y 60 minutos

Cada una de las muestras fue caracterizada analizando su potencial zeta, radio hidrodinámico, conductividad electrolítica y sus espectros de absorbancia. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.2.1. Potencial zeta y radio hidrodinámico

Las siguientes tablas muestran los valores que se obtuvieron del potencial zeta y radio hidrodinámico de las diferentes dispersiones realizadas.

Tabla 2. Valores de potencial zeta y radio hidrodinámico según el tiempo de aplicación.

MWCNT - Agitación		
Días	RH (r.nm)	ZP (mV)
8	74	-44
14	112,40	-50
38	74	-23
69	74	-45
Promedio	74	-47

*Nota: excluidos datos anómalos del promedio

MWCNT - Ultrasonidos		
Tiempo	RH (r.nm)	ZP (mV)
15 min	117	-54
30 min	105	-53
60 min	91	-47
Promedio	104	-51

SWCNT - Agitación		
Días	RH (r.nm)	ZP (mV)
1	145	-52
3	153	-45
7	215	-51
17	128	-56
Promedio	160	-51

SWCNT - Ultrasonidos		
Tiempo	RH (r.nm)	ZP (mV)
15 min	88	-47
30 min	81	-47
60 min	75	-52
Promedio	81	-49

Se observa que los valores del radio hidrodinámico son similares entre los distintos tiempos de aplicación. Sin embargo, muestran diferencias entre el método de dispersión empleado. En la Figura 26, se presenta la comparativa de los promedios del radio hidrodinámico y del potencial zeta de ambos métodos de dispersión.

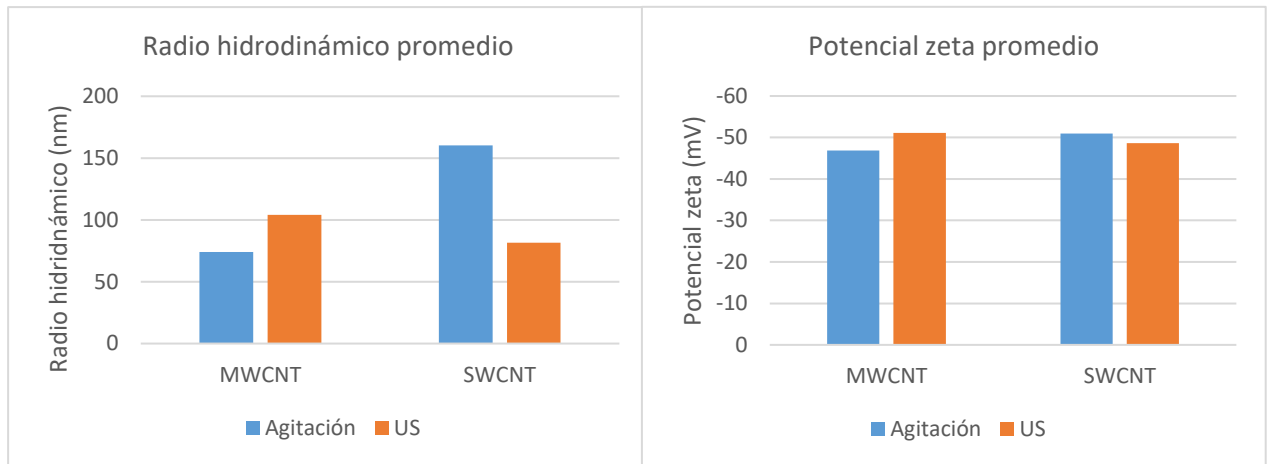


Figura 26. Representación de RH y PZ según el método de dispersión.

Según los datos presentados en la Figura 26, se puede apreciar diferencias entre el método de preparación de las dispersiones en el radio hidrodinámico, además, estos valores concuerdan con los valores que se obtuvieron en las muestras empleadas del estudio de estabilidad antes de ser centrifugadas (Figura 21 y Figura 22).

Los valores de potencial zeta mostraron dispersiones con valores muy negativos, similares entre sí, al igual que en el estudio de estabilidad. Esto indicaría una buena estabilidad en la dispersión debida a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las moléculas.

El método de preparación de las dispersiones de nanotubos sí que tendría influencia en el radio hidrodinámico. Además, se observa que el tiempo de aplicación del método de dispersión no influye de manera significativa en el radio hidrodinámico.

4.2.2. Conductividad electrolítica

En este apartado se presentan los resultados que se obtuvieron en las mediciones de conductividad electrolítica. Todas las mediciones se realizaron a la temperatura de 25°C atemperando las muestras en un baño isotérmico.

Como punto de partida se caracterizó el agua miliQ (o agua ultra pura) y el SDBS para tener una referencia inicial de la conductividad que aporta el medio acuoso. Los resultados de conductividad fueron los siguientes.

- Conductividad agua miliQ: 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Conductividad SDBS (0.5% m/v): 1595 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Puesto que el medio acuoso con el surfactante SDBS es el elemento que facilita la conductividad en la dispersión, se realizaron varias diluciones a distintas concentraciones de SDBS (0.3%, 0.4%, 0.5%, 0.6%, 0.8% y 1%) para estudiar el incremento de la conductividad con el aumento de la concentración del SDBS.

La Figura 27 muestra los valores que se obtuvieron de conductividad de las distintas disoluciones de SDBS mostrando un incremento en la conductividad electrolítica a medida que aumenta la concentración de SDBS.

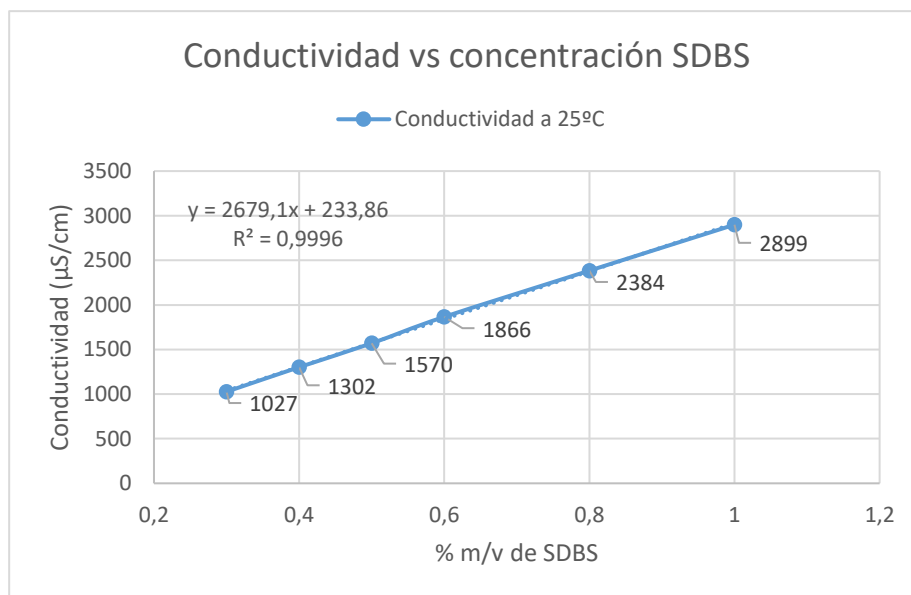


Figura 27. Conductividad SDSBS a distintas concentraciones.

La Tabla 3 muestra los datos que se obtuvieron para las distintas dispersiones de nanotubos que fueron preparadas a distintos tiempos de aplicación con ambos métodos de preparación.

Tabla 3. Dato de conductividad electrolítica de dispersiones de nanotubos de carbono.

MWCNT - Agitación		MWCNT - US		SWCNT - Agitación		SWCNT - US	
Días	$\mu\text{S}/\text{cm}$	US (min)	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Días	$\mu\text{S}/\text{cm}$	US (min)	$\mu\text{S}/\text{cm}$
8	1569	15	1574	1	1597	15	1576
14	1608	30	1580	3	1593	30	1574
38	1584	60	1605	7	1590	60	1579
69	1585	Promedio	1586	17	1592	Promedio	1576
Promedio	1587			Promedio	1593		

Según los datos obtenidos, no se puede establecer una conclusión clara entre los métodos de dispersión y el tiempo de aplicación, ya que las variaciones de conductividad son dispares, por lo que se le asigna un valor promedio de conductividad a cada método de preparación.

De los datos de la Tabla 3 se puede extraer la conclusión de que los nanotubos en dispersión reducen en cierta medida la conductividad electrolítica con respecto al punto de partida inicial (disolución acuosa de SDBS al 0.5% m/v). Esto puede ser debido a que estos elementos en dispersión dificultan la movilidad de los iones a través del medio acuoso.

4.2.3. Espectros de absorbancia

En este apartado se muestran los espectros de absorbancia de las dispersiones que fueron preparadas por el método de agitación y por el método de ultrasonidos, tanto para los MWCNT como para los SWCNT.

Como se ha mencionado anteriormente, es posible tener una idea de la cantidad de nanotubos en dispersión en función de la absorbancia obtenida. Esto nos permite hacer una comparativa de qué método ha permitido dispersar mayor cantidad de nanotubos en el medio acuoso, puesto que, a mayor cantidad de nanotubos, se obtienen mayores valores de

absorbancia ^[18]. Asimismo, con esta comparativa se puede obtener un tiempo óptimo de agitación y de aplicación de ultrasonidos para obtener la mayor cantidad de nanotubos en dispersión.

En la Figura 28, se muestran los espectros de absorbancia de las muestras de MWCNT preparadas tanto por agitación como por ultrasonidos.

Todas las muestras presentan espectros de absorbancia característicos de los MWCNT, exceptuando la realizada a 14 días de agitación que por motivos desconocidos muestra un espectro errático.

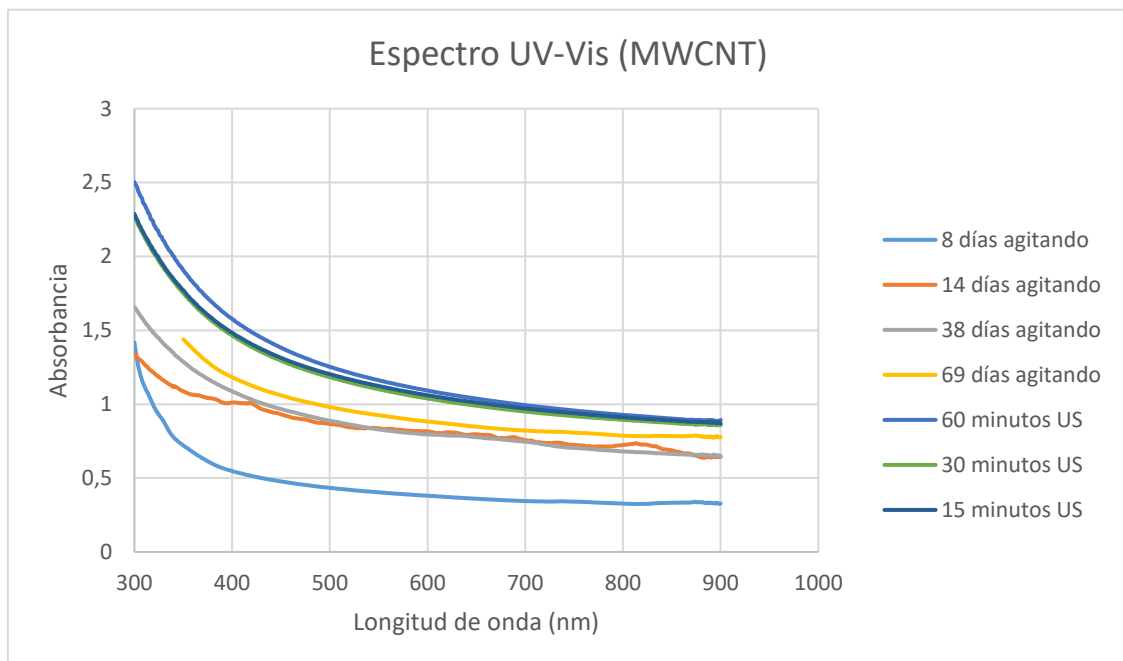


Figura 28. Espectros de absorbancia de MWCNT mediante agitación y mediante ultrasonidos.

Se puede observar que, para este tipo de nanotubo, las tres dispersiones preparadas por el método de ultrasonidos con 15, 30 y 60 minutos de aplicación permanecen entorno a unos valores similares siendo ligeramente mayor para la muestra que se realizó a 60 minutos como se puede ver en la Figura 29 donde se muestra la absorbancia a 800 nm.

En la Figura 29 se observa que los MWCNT por agitación tienen niveles de absorbancia más bajos para todas las muestras que en los espectros de las muestras preparadas por ultrasonidos, es decir, tendrían menor cantidad de nanotubos en dispersión.

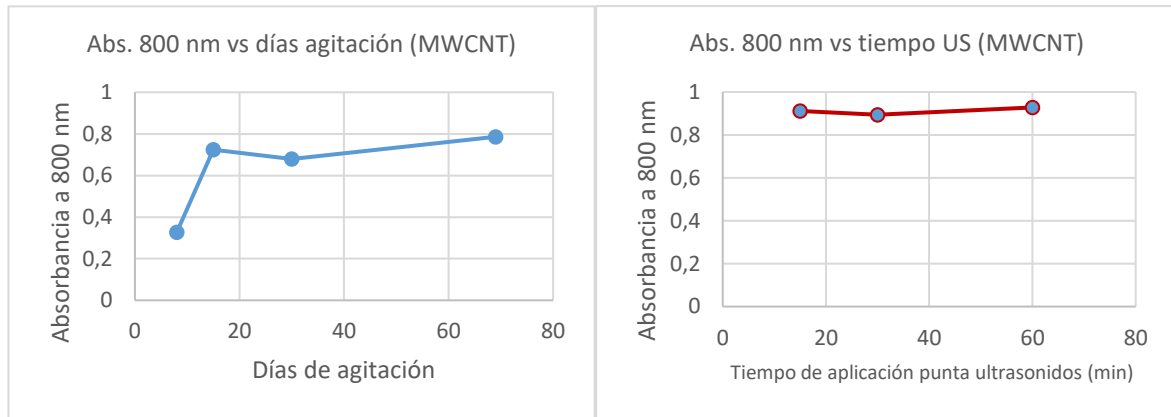


Figura 29. Absorbancia según el tiempo de aplicación del tratamiento para dispersar MWCNT.

En la Figura 29 (izq.) se puede observar que a partir de 14 días la dispersión no progresa significativamente.

En la Figura 29 (dcha.) se observa que los MWCNT preparados por ultrasonidos mostraron espectros de absorbancia similares tras los diferentes tiempos de aplicación, por lo que para la preparación de dispersiones por ultrasonidos sería recomendable emplear el tiempo de aplicación más bajo posible, teniendo en cuenta que existen estudios donde se indican los daños que causa el tratamiento de ultrasonidos a la estructura ^[7].

En la Figura 30 se muestran los espectros de absorción de los SWCNT por ambos métodos. Se pueden observar los picos característicos de los SWCNT, el E_{11}^M y el E_{33}^S ^[23].

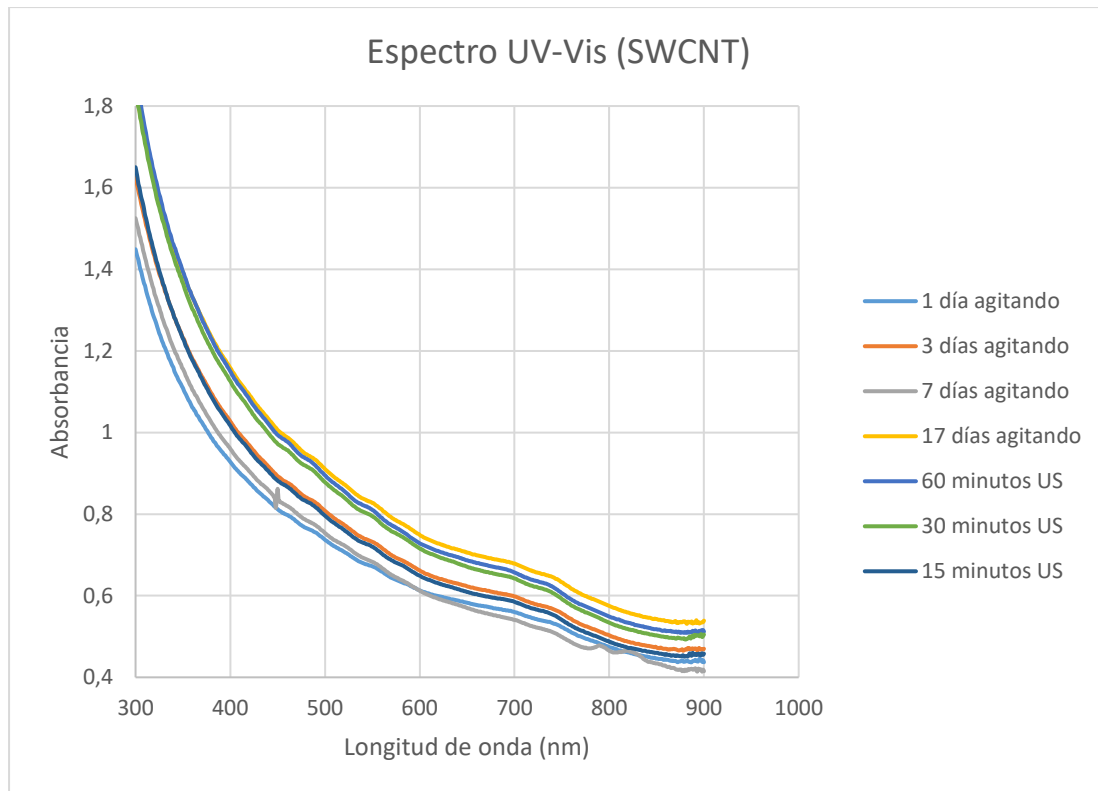


Figura 30. Espectros de absorbancia de dispersiones de SWCNT preparadas mediante agitación y mediante ultrasonidos a distintos tiempos.

Como se observa en la Figura 31, los datos de absorbancia a 800 nm de las dispersiones de SWCNT para ambos métodos mostraron valores similares con leves variaciones, siendo las que más tiempo de tratamiento tenían, las que mayores valores de absorbancia obtuvieron.

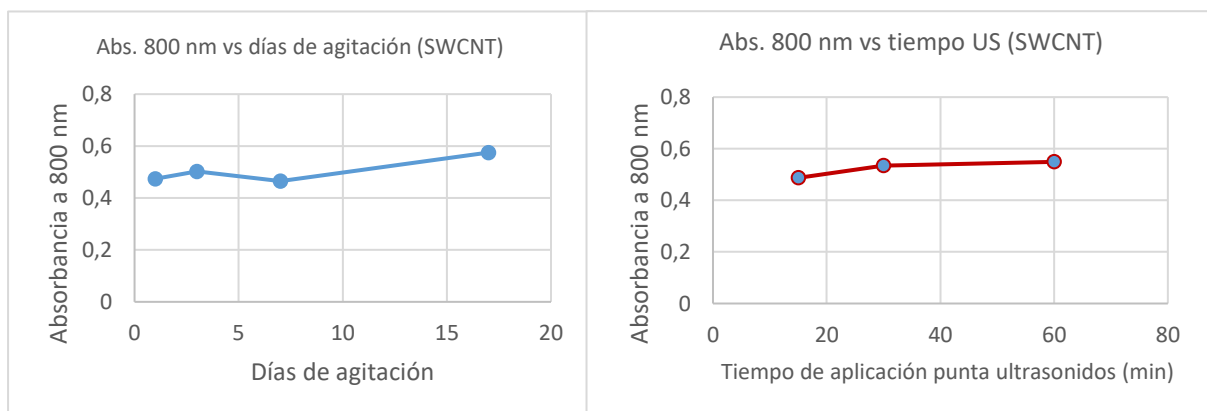


Figura 31. Absorbancia según el tiempo de aplicación del tratamiento para dispersar para SWCNT.

Según los datos que se han obtenido de los espectros UV-Vis, no se han apreciado diferencias significativas entre el método de agitación y el método de ultrasonidos para dispersar SWCNT, mostrando mejores resultados de dispersabilidad que para los MWCNT.

Por lo tanto, el tiempo de aplicación para los SWCNT, no es un factor influyente para obtener una dispersión con un alto grado de nanotubos en dispersión, puesto que hasta las dispersiones con los tiempos más bajos (1 día para agitación y 15 minutos para ultrasonidos) no mostraron grandes diferencias frente al resto de dispersiones.

4.2.4. Viscosidad

La temperatura es un factor importante a tener en cuenta a la hora de medir la viscosidad. Debido a que no fue posible atemperar las muestras, las muestras se midieron a temperatura ambiente de la sala a 22°C.

Fue necesario realizar una nueva preparación de muestras de ultrasonidos debido a que la dispersión debía cubrir completamente el husillo del viscosímetro y no se disponía de volumen suficiente. Es por eso, que sólo se disponen de datos de las dispersiones por ultrasonidos a 60 minutos de aplicación.

A continuación, en la Tabla 4, se presentan los datos que se obtuvieron. También se midió el SDBS y al agua para tener una referencia.

Tabla 4. Datos de viscosidad de dispersiones de MWCNT y SWCNT según método de preparación y tipo de nanotubo.

		mPa·s	Torque (%)
	SDBS	1,23	4,1
	Agua miliQ	1,14	3,8

	MWCNT	mPa·s	Torque (%)
Agitación	8d	1,44	4,7
	14d	1,53	5,1
	38d	1,41	4,7
US	60min	1,38	4,3

	SWCNT	mPa·s	Torque (%)
Agitación	17d	1,62	5,4
	7d	1,5	5,1
	4d	1,77	5,9
US	60min	1,14	3,8

Se puede apreciar una viscosidad mayor en las muestras que se hicieron mediante agitación frente a las que se hicieron por ultrasonidos. Garg *et al* en 2009 ^[26] estudiaron los parámetros de viscosidad en dispersiones de nanotubos de carbono, como se ha comentado anteriormente. En el tratamiento de ultrasonidos reduce la relación de aspecto (relación entre longitud del nanotubo y el diámetro) puesto que paulatinamente produce la rotura de los nanotubos. Estudiaron que la viscosidad aumentaba con el tiempo a medida que se separaban los nanotubos de los manojos, posteriormente, se producía un descenso en la viscosidad que podría estar relacionado con el acortamiento de los nanotubos.

Estos valores de viscosidad obtenidos podrían reflejar que el tratamiento de agitación es menos agresivo a la hora de dispersar y permitiría obtener dispersiones con nanotubos de carbono que tuvieran una relación de aspecto mayor y una estructura con menos daño que con el procedimiento convencional de ultrasonidos.

4.3. Conductividad de películas de nanotubos de carbono

De todas las dispersiones preparadas se escogieron las 4 que mejores datos de dispersabilidad dieron y fueron usadas como tintas para preparar películas conductoras. También se escogió una adicional para emplearse como película de pruebas.

Las 4 tintas y la tinta de prueba elegidas para preparar las películas fueron:

- SWCNT preparados por agitación durante 17 días
- SWCNT preparados por ultrasonidos durante 1 hora.
- MWCNT preparados por agitación durante 38 días.
- MWCNT preparados por ultrasonidos durante 1 hora.
- Tinta para realizar pruebas: SWCNT preparados por agitación durante 1 día (dispersión de pruebas).

La preparación de las películas como se comenta en el apartado experimental, se realiza mediante un pulverizador automático con cabezal de ultrasonidos. El equipo deposita automáticamente el número de capas que se le haya programado y, mediante diversas pasadas del cabezal, el equipo va pulverizando la tinta sobre el vidrio soporte.

El número de capas de tinta que se depositan en el vidrio soporte es un parámetro importante, puesto que influye directamente en la resistividad superficial hasta un determinado número de capas, a partir del cual la resistividad superficial no varía significativamente por más capas que se le adicione.

En el siguiente gráfico se muestran los valores de la resistividad que se obtuvieron en función del número de capas de tinta que se iban aplicando.

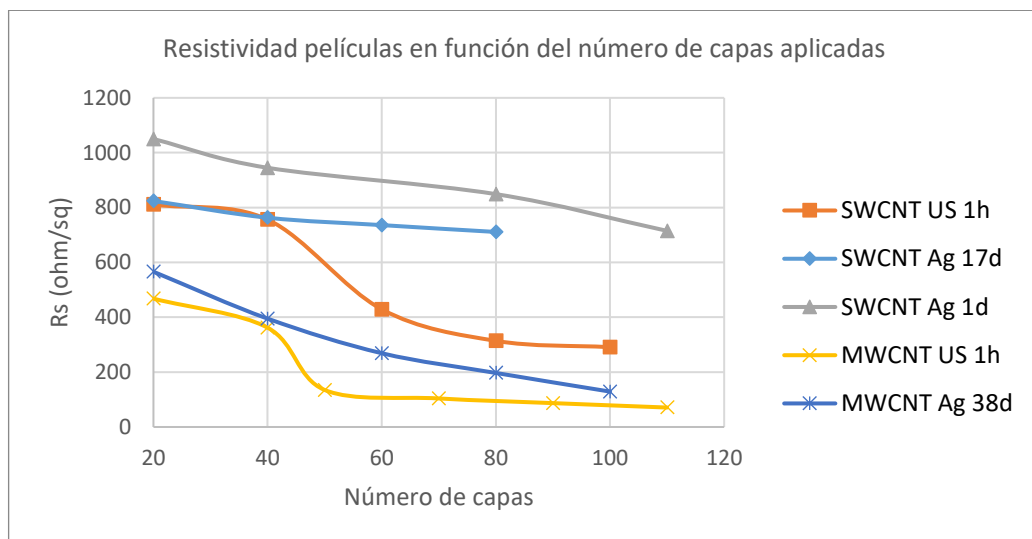


Figura 32. Evolución de resistividad en función el número de capas de tinta aplicadas.

Como dato destacable, se observa que las dos tintas que fueron preparadas por ultrasonidos (MWCNT y SWCNT) muestran un descenso más acusado en torno a 50 capas aproximadamente. Para el método de agitación se observa una bajada menos abrupta para las 3 películas que se prepararon. Este hecho resulta significativo, ya que indica que existe una diferencia en las propiedades de la tinta entre ambos métodos.

El objetivo era obtener películas con una resistividad inferior o cercana a 100 ohm/sq para que pudieran permitir el paso de corriente proporcionada por el TiO₂ al ser irradiado. Por lo tanto, para mejorar la resistividad superficial, se procedió al lavado de las películas y así eliminar los restos de surfactante adheridos a los nanotubos.

La Tabla 5 recoge el número de capas aplicadas, los valores finales de resistividad que se obtuvieron antes de lavar el surfactante y después de lavar.

Tabla 5. Valores de resistividad superficial antes y después de lavar el surfactante.

Tipo de tinta	Nº de capas finales	Resistividad antes de lavar (ohm/sq)	Resistividad después de lavar (ohm/sq)
SWCNT US 1h	100	291	31,6
SWCNT Ag 17d	80	711	69
SWCNT Ag 1d	110	715	105
MWCNT US 1h	110	71	51
MWCNT Ag 38d	100	129	61,2

* Nota: el número de capas se adicionaron hasta que se acabó la tinta preparada.

Finalmente, tras el proceso de lavado y limpieza del surfactante, los valores de resistividad superficial que se obtuvieron fueron bastante aceptables, quedando por debajo de 100 ohm/sq lo cual permitió realizar el experimento fotoelectroquímico.

4.4. Experimento fotoelectroquímico

El experimento fotoelectroquímico consistió en medir la intensidad de corriente cuando el electrodo de TiO₂ preparado sobre las películas de nanotubos de carbono era irradiado con la lámpara de simulación solar. El equipo aplicaba una tensión continua de 0,397 V (vs Ag/AgCl) entre los electrodos y registraba la intensidad de corriente en el electrodo de trabajo (experimento potencioestático)

En este caso, resulta de interés comprobar si había o no fotoactividad por parte del electrodo de TiO_2 . Para ello, en el momento que el sistema comienza a registrar la intensidad, a intervalos de 15 segundos se permitía que la luz de la lámpara incidiera sobre la zona del electrodo donde se había pulverizado el TiO_2 y se volvía a tapar durante otros 15 segundos y así sucesivamente durante un tiempo determinado.

En caso de haber fotoactividad, era de esperar que, en el gráfico que registraba la intensidad frente al tiempo, se observaran variaciones en el momento en el que se irradiaba el electrodo de TiO_2 . En caso contrario, se observaría una curva sin alteraciones. Los electrodos de TiO_2 se prepararon con las siguientes películas de nanotubos:

- SWCNT agitados 1 día.
- SWCNT agitados 17 días.
- SWCNT ultrasonidos 1 hora.
- MWCNT agitados 38 días.
- MWCNT ultrasonidos 1 hora: * Nota: esta película no se pudo procesar al despegarse la tira de cobre, quedando inservible por lo que no se disponen de datos.

Las Figuras 33, 34, 35 y 36 muestran las gráficas de fotoactividad que se obtuvieron para los electrodos preparados. Las unidades del eje de ordenadas se muestran en $\mu\text{Amperios}$.

Se puede apreciar en las gráficas de todos los electrodos que se midieron las variaciones de intensidad cuando la luz incide sobre el electrodo. En todos los casos se obtuvo fotoactividad en mayor o menor grado, siendo para el electrodo preparado con SWCNT agitados durante 17 días las variaciones más evidentes.

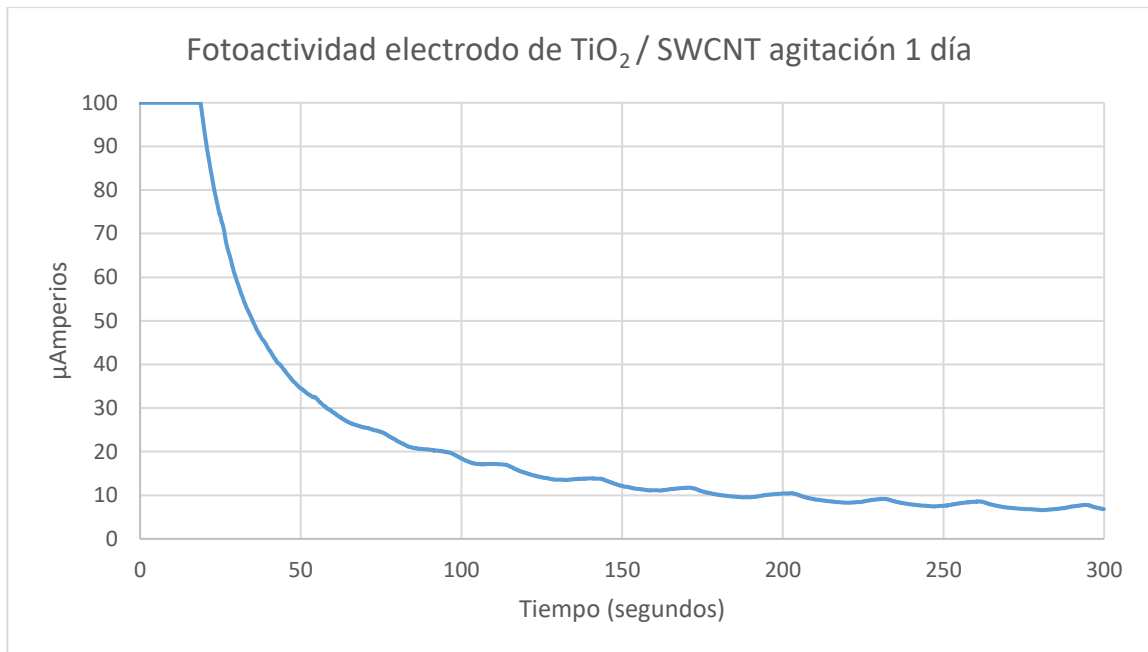


Figura 33. Fotoactividad del electrodo de TiO_2 preparado con una película de SWCNT por agitación durante 1 día.

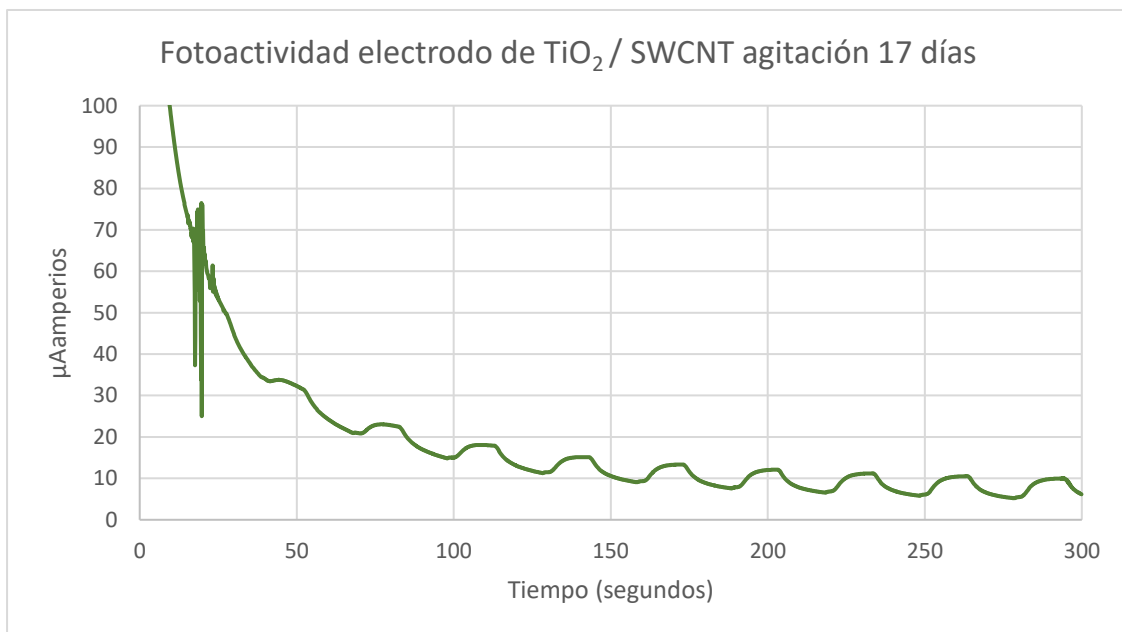


Figura 34. Fotoactividad del electrodo de TiO_2 preparado con una película de SWCNT por agitación durante 17 días.

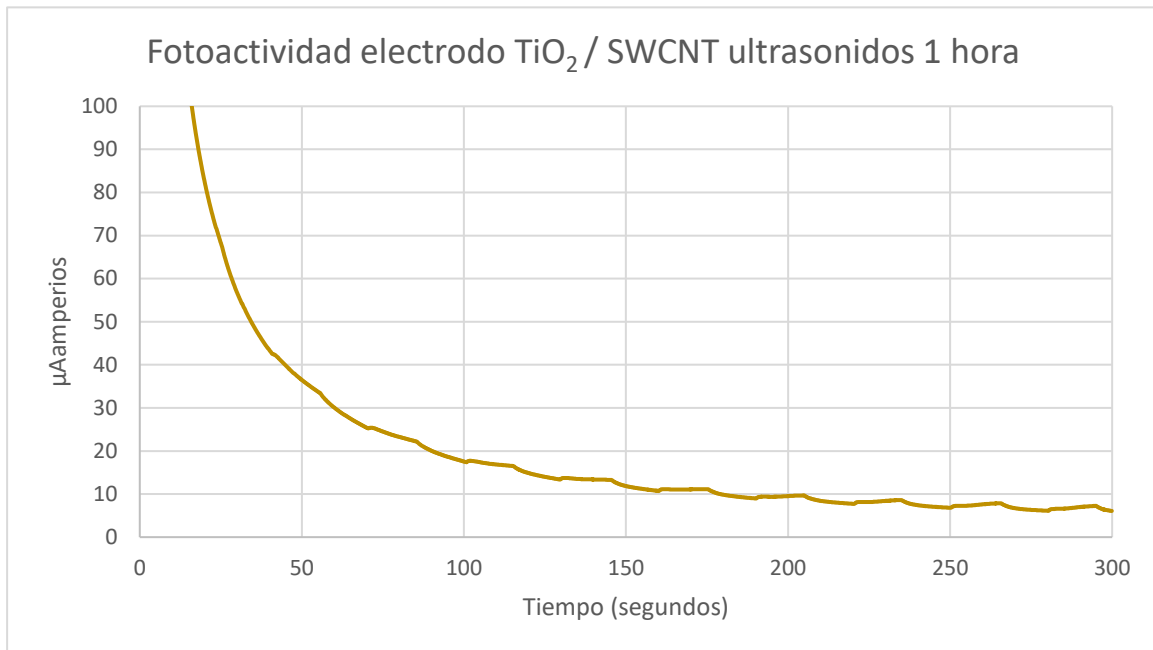


Figura 35. Fotoactividad del electrodo de TiO_2 preparado con una película de SWCNT por aplicación de ultrasonidos durante 1 hora.

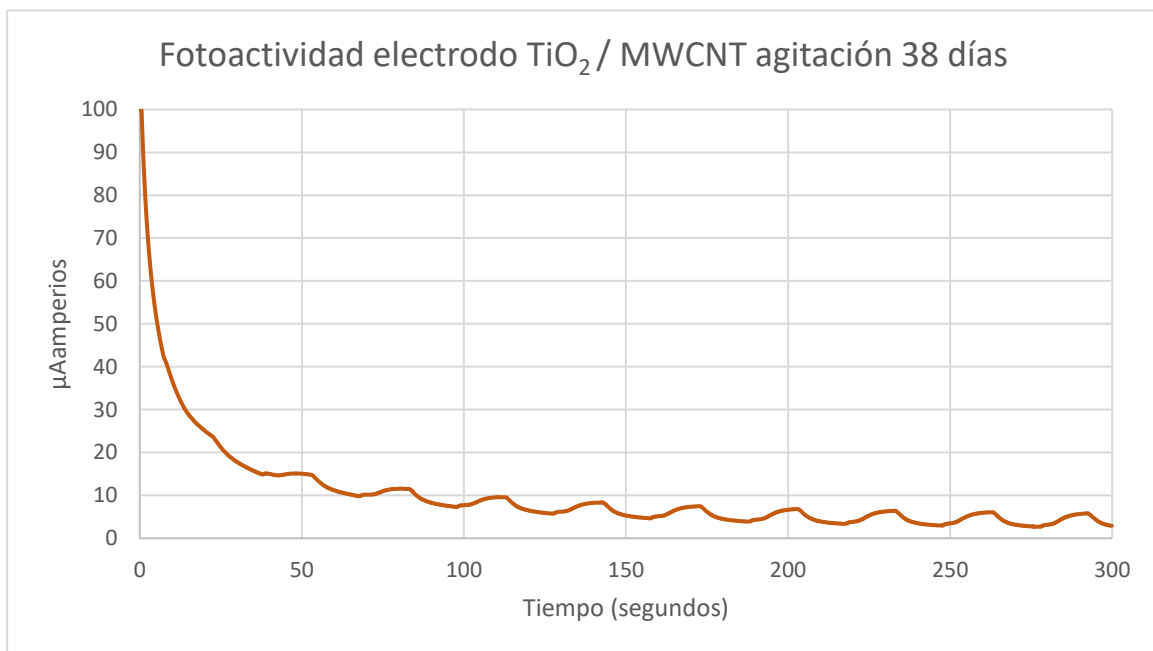


Figura 36. Fotoactividad del electrodo de TiO_2 preparado con una película de MWCNT por agitación durante 38 días.

Hay que tener en cuenta diversos factores antes de sacar conclusiones sobre la actividad del resto de electrodos. El método de pulverización del TiO_2 , así como la resistividad de cada película podrían tener influencia entre otros factores.

La Tabla 6, muestra los valores de fotocorriente que se obtuvieron en cada uno de los electrodos. Los valores se han calculado desde el máximo de la cresta de la gráfica hasta la intersección con la curva hipotética que tendría si no hubiera fotoactividad.

Tabla 6. Niveles de fotocorriente según el tipo de electrodo.

Tipo de electrodo	Fotocorriente (μA)
SWCNT Ag. 1d	1,2
SWCNT Ag. 17d	4,8
SWCNT US 1h	1,2
MWCNT Ag. 38d	3

Por lo tanto, sí que es posible realizar electrodos de TiO_2 que permitan obtener fotoactividad cuando son irradiados por una fuente de simulación solar. empleando como soporte películas de nanotubos de carbono sobre vidrio. Estos resultados abrirían la puerta a nuevos trabajos de mejora y desarrollo de este tipo de electrodos, puesto que se podría mejorar la fotoactividad, ya sea mediante el empleo de un TiO_2 que tenga una mejor eficacia, tratamientos de sinterización para que las partículas de TiO_2 se anclen a la película, el incremento de la concentración de nanotubos de carbono en las dispersiones o, por ejemplo, el empleo de otro tipo de nanotubos con diferentes características optoelectrónicas y de química superficial.

5. CONCLUSIONES

El método de agitación para la preparación de dispersiones de nanotubos de carbono resulta satisfactorio en las condiciones escogidas (surfactante SDBS a 0,5% m/v = 5 mg/mL con una concentración de nanotubos de 1 mg/mL), dando lugar a dispersiones estables. Esto es así especialmente para los SWCNT, que presentaron valores de dispersabilidad al mismo nivel que los SWCNT preparados con ultrasonidos.

El estudio de estabilidad mostró que no existían apenas diferencias entre las dispersiones de SWCNT preparadas por agitación y por ultrasonidos. Los MWCNT preparados por agitación mostraron una menor estabilidad, con una pérdida mayor de material tras la centrifugación. Asimismo, se obtuvieron niveles de absorbancia menores que en la muestra de MWCNT preparada por ultrasonidos.

El incremento del tiempo de agitación mejora ligeramente la dispersión de los nanotubos de carbono, dando lugar a una mayor cantidad de nanotubos en suspensión. Según los datos de absorbancia, aun cuando los niveles de SWCNT en dispersión fueron similares en todas las muestras que se prepararon, sí fueron ligeramente superiores cuanto mayor era el tiempo de agitación o de aplicación de ultrasonidos. En el caso de los MWCNT preparados por agitación, no llegaron a alcanzar los mismos niveles de absorbancia que los preparados por ultrasonidos. Así, habría menor cantidad de nanotubos en dispersión aun con la muestra que estuvo agitando durante 69 días.

La conductividad electrolítica depende en gran parte de la concentración de surfactante que se haya empleado. Los nanotubos tienen a reducir ligeramente la conductividad, es decir, dificultan un poco la movilidad de los iones a través del medio acuoso.

Se ha encontrado que, en función del método de dispersión empleado, existe una diferencia en los parámetros del radio hidrodinámico y de la viscosidad. Esto indicaría que el tratamiento para dispersar influye en las propiedades del nanotubo de carbono en la dispersión.

Los valores de viscosidad obtenidos indicaron que el tratamiento de agitación es algo menos agresivo a la hora de dispersar y permitiría obtener dispersiones con nanotubos de carbono que tuvieran una relación de aspecto mayor y una estructura con menos daño que con el procedimiento convencional de ultrasonidos.

Fue posible preparar películas con las dispersiones de nanotubos de carbono con las que se consiguieron valores de resistividad inferiores a 100 ohm/sq. Estas películas fueron probadas como soporte de TiO₂ satisfactoriamente.

El experimento fotoelectroquímico resultó satisfactorio puesto que todos los electrodos de TiO₂ que se prepararon con las películas de nanotubos de carbono mostraron fotoactividad, abriendo la puerta a la mejora de este tipo de electrodos en trabajos futuros.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lukaszczuk, P., Borowiak-Palen, E., Rummeli, M. H., & Kalenczuk, R. J. (2010). On the efficiency of bile salt for stable suspension and isolation of single-walled carbon nanotubes—Spectroscopic and microscopic investigations. *Applied Physics A*, 100(2), 505-510. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5841-7>
- [2] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [3] Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430), 605-607. <https://doi.org/10.1038/363605a0>
- [4] Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603-605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- [5] Schematic diagrams of single-wall carbon nanotube (SWCNT) and... | Download Scientific Diagram. (s. f.). Recuperado 14 de octubre de 2020, de https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagrams-of-single-wall-carbon-nanotube-SWCNT-and-multi-wall-carbon-nanotube_fig4_221914525
- [6] Vaisman, L., Wagner, H. D., & Marom, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130, 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.007>
- [7] Strano, M. S., Moore, V. C., Miller, M. K., Allen, M. J., Haroz, E. H., Kittrell, C., Hauge, R. H., & Smalley, R. E. (2003). The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(1-2), 81-86. <https://doi.org/10.1166/jnn.2003.194>

-
- [8] Rinzler, A. G., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C. B., Rodríguez-Macías, F. J., Boul, P. J., Lu, A. H., Heymann, D., Colbert, D. T., Lee, R. S., Fischer, J. E., Rao, A. M., Eklund, P. C., & Smalley, R. E. (1998). Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization. *Applied Physics A*, 67(1), 29-37. <https://doi.org/10.1007/s003390050734>
- [9] Surfactantes. (s. f.). Recuperado 16 de octubre de 2020, de <http://biomodel.uah.es/model2/lip/surfactantes.htm>
- [10] Lu K.L., Lago R.M., Chen Y.K., Green M.L.H., Harris P.J.F., Tsang S.C. (1996) Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*, 34(6), 814-816. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)89470-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)89470-X)
- [11] Ho, X., & Wei, J. (2013). Films of Carbon Nanomaterials for Transparent Conductors. *Materials*, 6(6), 2155-2181. <https://doi.org/10.3390/ma6062155>
- [12] Ultrasonic spray coating || Nadetech Innovations. (2017). Recuperado 17 de octubre de 2020, de <https://nadetech.com/2017/05/25/ultrasonic-spray-coating/>
- [13] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [14] Diaz. J.L. (2009) Trabajo fin de carrera, producción de H₂ mediante descomposición catalítica del agua, estudio de catalizadores Pt-TiO₂. Universidad Rey Juan Carlos.
- [15] Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>

-
- [16] AP-SWNT | Carbon Solutions, Inc. (s. f.). Recuperado 17 de octubre de 2020, de <https://carbonsolution.com/products/ap-swnt>
- [17] NC7000™—Nanocyl. (s. f.). Recuperado 17 de octubre de 2020, de <https://www.nanocyl.com/product/nc7000/>
- [18] Ansón-Casaos, A., González-Domínguez, J. M., Lafragüeta, I., Carrodegua, J. A., & Martínez, M. T. (2014). Optical absorption response of chemically modified single-walled carbon nanotubes upon ultracentrifugation in various dispersants. *Carbon*, 66, 105-118. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.048>
- [19] Yu, A., Bekyarova, E., Itkis, M. E., Fakhruddinov, D., Webster, R., & Haddon, R. C. (2006). Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 128(30), 9902-9908. <https://doi.org/10.1021/ja062041m>
- [20] Dispersión de luz dinámica DLS | Malvern Panalytical. (s. f.). Recuperado 17 de octubre de 2020, de <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>
- [21] Zeta Potential—An overview | ScienceDirect Topics. (s. f.). Recuperado 17 de octubre de 2020, de <https://www.sciencedirect.com/topics/pharmacology-toxicology-and-pharmaceutical-science/zeta-potential>
- [22] Zetasizer Nano ZS | Tamaño de proteínas, potencial zeta, movilidad de proteínas | Malvern Panalytical. (s. f.). Recuperado 17 de octubre de 2020, de <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>

[23] Tabakman, S. M., Welsher, K., Hong, G., & Dai, H. (2010). Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Separated in a Density Gradient; Length, Bundling, and Aromatic Stacking Effects. *The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces*, 114(46), 19569-19575. <https://doi.org/10.1021/jp106453v>

[24] Blanch, A. J., Lenehan, C. E., & Quinton, J. S. (2011). Parametric analysis of sonication and centrifugation variables for dispersion of single walled carbon nanotubes in aqueous solutions of sodium dodecylbenzene sulfonate. *Carbon*, 49(15), 5213-5228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.039>

[25] O'Connell, M. J., Bachilo, S. M., Huffman, C. B., Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Rialon, K. L., Boul, P. J., Noon, W. H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R. H., Weisman, R. B., & Smalley, R. E. (2002). Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297(5581), 593-596. <https://doi.org/10.1126/science.1072631>

[26] Garg, P., Alvarado, J. L., Marsh, C., Carlson, T. A., Kessler, D. A., & Annamalai, K. (2009). An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(21), 5090-5101. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.04.029>

[27] Sheet Resistance Equations and Theory | Complete Guide | Ossila. (s. f.). Recuperado 18 de octubre de 2020, de <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory>