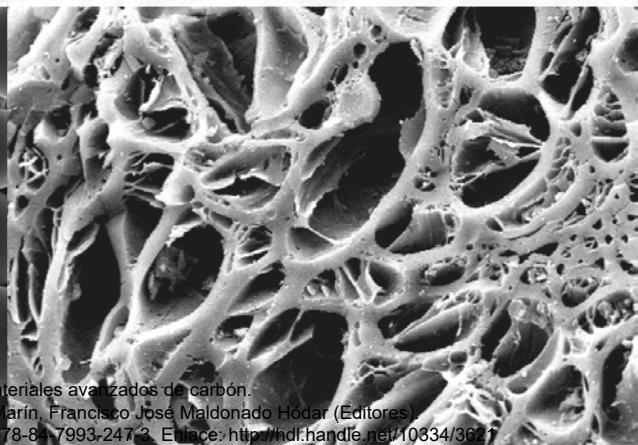




# Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino  
Francisco Carrasco Marín  
Francisco José Maldonado Hódar

un  
i Universidad  
Internacional  
de Andalucía  
A



Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín, Francisco José Maldonado Hódar (Editores)  
Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 2014. ISBN: 978-84-7993-247-3. Enlace: <http://hdl.handle.net/10834/3627>



# CAPÍTULO IV

## Nanotubos de Carbono: Estructura, Propiedades y Química

**Ana M. Benito, Wolfgang K. Maser**

Instituto de Carboquímica. CSIC

Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín, Francisco José Maldonado Hódar (Editores).

Sevilla: Univeridad Internacional de Andalucía, 2014. ISBN: 978-84-7993-247-3. Enlace: <http://hdl.handle.net/10334/3621>



## 1. Introducción.

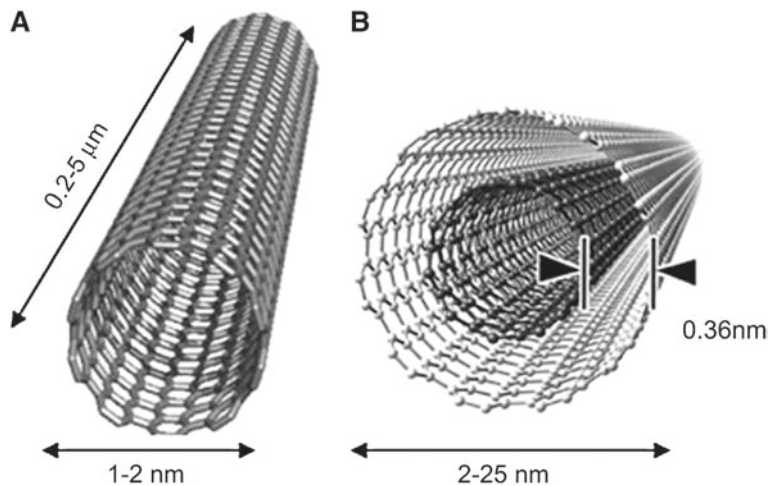
El descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 (Iijima, 1991), dio lugar a un gran número de estudios teóricos y experimentales en los que se puso de manifiesto su carácter extraordinario, tanto por su perfección estructural nanométrica como por sus excepcionales propiedades mecánicas, y electrónicas (Ajayan, 1999). Y todavía hoy en día, pasados más de 20 años de la observación de Iijima, se siguen publicando y patentando continuamente resultados sorprendentes. El gran potencial de este material ha atraído también el interés en el mundo de los negocios, dando como resultado tanto la creación de numerosas compañías spin-off, como la ampliación de líneas de negocio de grandes compañías bien establecidas. No es de extrañar que los nanotubos de carbono se consideren en la actualidad uno de los materiales de nueva generación con mayor progresión de futuro y aplicabilidad.

## 2. Estructura.

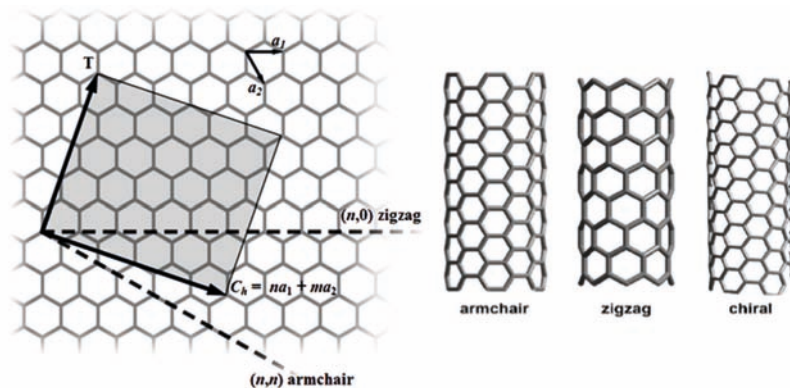
Los nanotubos de carbono se pueden visualizar como una estructura tubular hueca formada por una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma y cerrada en los extremos. En esta estructura los átomos de carbono de la pared están ordenados formando una red hexagonal, y la estructura se cierra por inclusión de defectos pentagonales en los extremos del tubo. Su diámetro está en el orden de nanómetros y su longitud en el de micrómetros, por lo que pueden considerarse estructuras cuasi-unidimensionales. Existen dos tipos de nanotubos. Los denominados de pared simple o SWCNT (del inglés single-walled carbon nanotubes) y de pared múltiple o MWCNT (del inglés multi-walled carbon nanotubes), estando éstos últimos formados por cilindros concéntricos de láminas de grafeno separados una distancia de aproximadamente 0,34 nm, ligeramente mayor que la separación de capas en el grafito, debido a la curvatura del tubo (Figura 1). Los SWCNT se auto-organizan en haces que pueden llegar a contener centenas de nanotubos individuales.

La estructura de un nanotubo se define por tres parámetros distintos: diámetro, quiralidad y número de paredes. En el caso de nanotubos de pared simple, la circunferencia del mismo se puede expresar en términos de lo que se denomina vector quiral  $C_h = na_1 + ma_2$  (Dresselhaus et al., 1992). Este vector,  $C_h$ , combinación lineal de los vectores base

$a_1$  y  $a_2$  (Figura 2), conecta dos átomos de carbono que coinciden sobre un mismo punto tras el enrollamiento de la lámina de grafeno. Según el valor de los índices  $m$  y  $n$ , los nanotubos pueden ser armchair si  $m=n$ , zigzag si  $m$  o  $n$  son igual a cero, o quirales en el resto de los casos (Mintmire et al., 1992).



**Figura 1:** estructuras modelo de un (A) SWCNT; (B) MWCNT.



**Figura 2:** representación del vector quiral por el que se define la estructura de un SWCNT (izquierda). Estructuras de los SWCNT de tipo armchair, zigzag y quirales (derecha).

### 3. Propiedades

Los nanotubos de carbono destacan por una serie de excelentes propiedades físicas, derivadas de su particular estructura. Compuestos únicamente por átomos de carbono, los nanotubos son objetos ligeros con muy baja densidad, alrededor de  $1,5 \text{ g/cm}^3$ . Tienen todos los átomos en su superficie, lo que les confiere elevadas áreas superficiales, de aproximadamente  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$  (considerando sólo la superficie exterior), o incluso  $2800 \text{ m}^2/\text{g}$  (si se considera también la superficie interior), área comparable e incluso mejor que los carbones altamente activados. Por otra parte, los nanotubos de carbono poseen excepcionales propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas, que están relacionadas con sus características estructurales, como son el diámetro, la longitud o la quiralidad. A lo largo de este apartado se describirán las propiedades más relevantes de los nanotubos de carbono.

#### 3.1. Propiedades Mecánicas.

El enlace carbono-carbono de los nanotubos de carbono es uno de los más fuertes en la naturaleza, de ahí que nanotubos de carbono posean excelentes propiedades mecánicas. Los SWCNT presentan una resistencia mecánica en su dirección axial mayor que el acero o que cualquier fibra de carbono conocida. Además resultan ser estructuras elásticas y muy flexibles, pudiéndose doblar hasta grandes ángulos sin romperse, y recuperando el estado original cuando deja de aplicarse la fuerza (Dekker, 1999). Se han publicado valores en torno a 1–2 TPa para el módulo de Young (Treacy et al., 1996; Wong et al., 1997; Hernández et al., 1998), comparable al módulo de elasticidad del grafito en su plano basal (1,06 TPa). Y su resistencia máxima a la torsión se ha determinado próxima a los 30 GPa (Yu et al., 2000a). Para nanotubos ordenados en haces, el módulo elástico es más bajo (aprox. 200 GPa), principalmente debido a efecto de deslizamiento entre los tubos. Sin embargo la medida del módulo elástico en nanotubos individuales resulta complicada y el valor depende del método experimental (normalmente se utiliza microscopía AFM o TEM) y condiciones utilizadas, además del tipo de nanotubo analizado, lo que ha llevado a una gran disparidad en los datos publicados. Algunos autores afirmaron que el módulo de Young depende del diámetro y quiralidad del tubo (Vaccarini et al., 2000), si bien otros autores atribuyeron las diferencias observadas a la cantidad de desorden en las paredes del tubo (Forró et al., 2000). En el caso de los MWCNT, al aplicar tracción,

se observa además el deslizamiento de sus capas concéntricas antes de romperse el tubo (Yu et al., 2000 b). Los valores también variaban según la técnica utilizada entre 1 y 1,8  $T_a$  (Treacy et al., 1996). En resumen, los estudios realizados demuestran que las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono dependen de la cristalinidad del material y de la presencia de defectos topológicos presentes en su estructura, y estos a su vez dependen del método de producción utilizado. Así los preparados por CVD presentarán más defectos y por tanto peores propiedades mecánicas que los preparados por arco eléctrico o láser donde las temperaturas involucradas son mucho más altas. De cualquier forma, los valores observados son excepcionales y hacen de los nanotubos materiales interesantes para la preparación de materiales compuestos.

### 3.2 Propiedades Eléctricas y Térmicas

El carácter unidimensional de la estructura de los nanotubos de carbono junto con la periodicidad de la disposición de los átomos a lo largo del eje les confiere unas propiedades electrónicas excepcionales. Estas propiedades electrónicas están íntimamente relacionadas con su estructura (diámetro y quiralidad). La quiralidad es un factor clave en las propiedades electrónicas de un nanotubo, de tal manera que los nanotubos armchair son conductores metálicos, los nanotubos quirales que tienen un valor  $|n-m|$  múltiplo de 3 son semiconductores con un band gap muy pequeño y el resto de los nanotubos son semiconductores con un valor de band gap inversamente proporcional al diámetro del nanotubo (Hamada et al., 1992; Saito et al., 1992; Mintmire et al., 1995). Asimismo, en los nanotubos de carbono pueden aparecer defectos estructurales en la red hexagonal, comúnmente de tipo pentagonal o heptagonal, que modifican la curvatura del nanotubo y alteran las propiedades electrónicas del mismo.

Para los SWCNT metálicos se ha calculado una capacidad de conducción de la corriente eléctrica mayor que la de cualquier material conocido (Collins et al., 2000), con valores de densidad de corriente en torno a  $4 \cdot 10^9$  A/cm<sup>2</sup>, siendo el valor de densidad máxima de corriente de los metales del orden de los  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>. Esa densidad de corriente haría fundir cualquier metal. Los nanotubos metálicos son conductores eléctricos casi perfectos en su dirección axial, en los que el transporte de corriente se produce idealmente de modo balístico (Bockrath et al., 1999), es decir, sin pérdidas por difusión térmica. Este transporte balístico es válido para un nanotubo individual, mientras que el

transporte de electrones de un nanotubo a otro implica la superación de una barrera energética que se traduce en calentamiento al paso de corriente. Por otra parte hay que tener en cuenta que actualmente las muestras de nanotubos disponibles no contienen solamente nanotubos metálicos, sino una mezcla de nanotubos metálicos y semiconductores. A pesar de esto los nanotubos son unos excelentes candidatos como material ligero, resistente y de alta conductividad eléctrica, siendo empleados como relleno conductor en composites (Coleman et al., 2006) (con muy bajos niveles de percolación debido a su forma casi monodimensional) o como material constitutivo de electrodos en baterías (Gao et al., 1999), condensadores (Che et al., 1998; Frackowiak et al., 2001), celdas de combustible (Thomassin et al., 2007), etc.

La alta relación longitud a diámetro de tubo y elevada conductividad de los nanotubos también favorece la emisión de electrones (emisión por efecto de campo o *field emission*) desde sus extremos en presencia de un campo eléctrico (paralelo a la dirección del nanotubo) (Rinzler et al., 1995). De este modo los nanotubos actúan como emisores de electrones a voltajes relativamente bajos. Esta propiedad se ha aprovechado en pantallas planas (Lee et al., 2001), emisores de electrones para microscopía electrónica o puntas de AFM o STM (Hafner et al., 1999). También se ha observado el fenómeno de superconductividad, aunque a muy baja temperatura, en haces de SWCNT (Tang et al., 2001) y MWCNT individuales.

El carácter semiconductor de los nanotubos también es aprovechado para la preparación de dispositivos electrónicos como son los transistores de efecto campo (FET, *field effect transistors*) con nanotubos individuales (Tans et al., 1998). En estos sistemas, el transporte eléctrico en un nanotubo semiconductor conectado a dos electrodos puede ser modulado con la aplicación de un campo eléctrico. Cambiando el voltaje del electrodo “puerta” el nanotubo puede pasar de comportarse como aislante eléctrico a conductor metálico, ofreciendo unas excelentes propiedades como transistor (bajos voltajes de operación, poca pérdida de corriente, reversibilidad). Incluso se ha demostrado la viabilidad de la fabricación de circuitos capaces de realizar operaciones lógicas basados en este tipo de FET (Bachtold et al., 2001). Por otra parte, las propiedades eléctricas del nanotubo también pueden verse alteradas por la presencia de especies que interaccionen con la pared del nanotubo. Este efecto se aprovecha para la fabricación de sensores químicos y biosensores (Byon et al., 2006; Allen et al., 2007; Maehashi et al., 2007).



Los nanotubos de carbono poseen una excelente conductividad térmica a lo largo del eje longitudinal del tubo, y éste transporte térmico ocurre prácticamente sin dispersión. Se han predicho valores de hasta 6000 W/mK a temperatura ambiente para SWCNT individuales (Berber et al., 2000) y se han medido valores superiores a 3000 W/mK para MWCNT (Kim et al., 2001) y SWCNT (Pop et al., 2006). Valores superiores al diamante, uno de los mejores conductores térmicos. Como en el caso del transporte eléctrico, la conductividad térmica se reduce por la presencia de defectos estructurales en los nanotubos.

Los nanotubos de carbono exhiben también una muy alta estabilidad térmica, normalmente resisten temperaturas de hasta 700 °C en atmósfera oxidante y de 2800 °C en vacío (Bom et al., 2002). No obstante, la presencia de impurezas tales como catalizadores metálicos rebaja esta temperatura de descomposición.

Combinando este amplio abanico de fascinantes propiedades (ligero, resistente, flexible, metal, semiconductor, conductor térmico, emisor de electrones) con esta inusual relación entre estructura-propiedad, parece claro que los nanotubos de carbono pueden contribuir a grandes avances en varios sectores de interés tecnológico como son nanoelectrónica (transistores, FETs, circuitos), electrónica plástica flexible (dispositivos fotovoltaicos, OLEDs), materiales compuestos funcionales (gestión térmica, disipación de carga electrostática y apantallamiento electromagnético, textiles inteligentes, recubrimientos funcionales), energía (supercondensadores, baterías, células de combustible), nano-bio (sensores, transporte de medicamentos, crecimiento celular, reparación de tejidos), y catálisis.

#### 4. Producción de Nanotubos

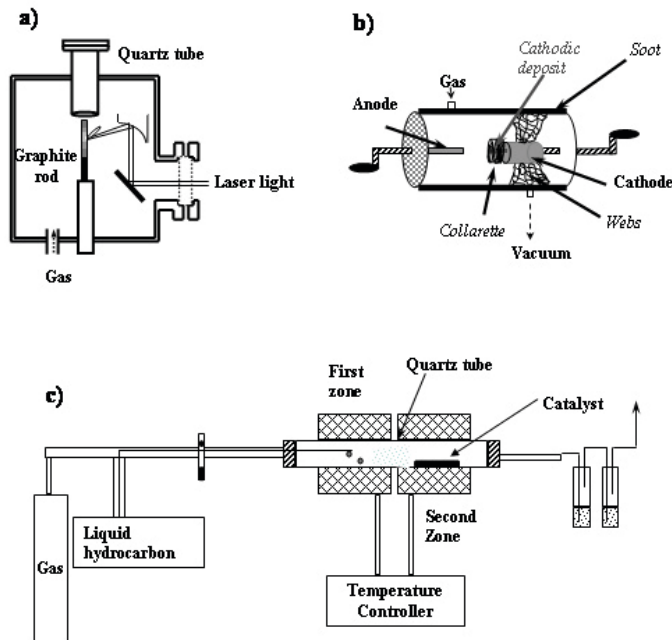
Uno de los retos más importantes hacia la explotación comercial del enorme potencial de aplicaciones de los nanotubos de carbono es el desarrollo de un método de producción eficaz que permita obtener nanotubos a medida con estructuras bien definidas y en grandes cantidades. Aunque se ha progresado significativamente en la comprensión y control del crecimiento de nanotubos, los métodos utilizados tienen todavía importantes limitaciones. Los nanotubos de carbono no se obtienen como los objetos individuales descritos anteriormente, sino que los hollines producidos contienen a menudo subproductos no deseados como son carbono amorfo y/o nanopartículas metálicas, requiriendo muchas veces grandes

esfuerzos de purificación. Además, no existe en la actualidad ningún método de producción que nos permita el control de la estructura de los nanotubos (diámetro y quiralidad), y los materiales obtenidos están compuestos de nanotubos de carbono de diferentes características. Pueden contener diferentes tipos de nanotubos (SWCNT, MWCNT, de doble capa, ...) con diferentes distribuciones de diámetro, de longitud, de quiralidad, y con diferente grado de cristalinidad. Esto supone un gran reto pues ningún hollín es igual a otro, y no existe un material estándar de nanotubos de carbono.

El principio general de síntesis de nanotubos de carbono se basa en la evaporación y descomposición de un precursor de carbono en especies de carbono inestables que posteriormente, y bajo las condiciones experimentales adecuadas (tipo de atmósfera gaseosa, presión, catalizador, temperatura) se autoensamblarán de una manera organizada dando lugar a especies estables tubulares grafiticas de dimensiones nanométricas. Las características de los materiales de nanotubos de carbono dependerán, en gran medida, del método de preparación y de las condiciones de trabajo empleados. Por ello, hay que distinguir entre procesos de alta temperatura y procesos de baja temperatura (Benito, 2005). En los de alta temperatura (arco eléctrico, ablación por láser o por radiación solar) el material de partida (generalmente grafito con o sin metales) se evapora a temperaturas por encima de los 3000 °C en atmósfera inerte. En los de baja temperatura (método de descomposición química en fase vapor, CVD), el material de partida (hidrocarburo en fase gas) se descompone a temperaturas entre 500 y 1000 °C sobre un catalizador. Los primeros dan lugar a nanotubos con estructuras bien definidas, mientras que los obtenidos por CVD, a menudo, contienen nanotubos no tan bien definidos y con un alto número de defectos estructurales. A continuación se describirán las técnicas con más detalle.

#### 4.1. Producción mediante arco de descarga eléctrica.

El sistema de arco eléctrico consta de dos electrodos, al menos uno de ellos de grafito (el ánodo), situados en una cámara que se puede rellenar con gas, y cuyas paredes están refrigeradas (Figura 3). En el proceso de producción, se someten los electrodos a una alta diferencia de potencial eléctrico en corriente continua y en atmósfera inerte, estableciéndose un arco eléctrico entre los mismos que conduce a la formación de un plasma entre los dos electrodos de descarga. En este proceso se alcanzan temperaturas locales muy altas que conducen a la sublimación del material grafitico del ánodo. En las condiciones adecuadas de temperatura, las especies de carbono se auto-ensamblan, bien en el interior del plasma o justo en los límites externos del mismo (todavía no está claro), y el material formado se deposita en el cátodo y en las paredes del reactor. Conforme el material grafitico del ánodo se va consumiendo se mueve este hacia el cátodo para lograr una distancia adecuada entre ellos y así mantener el plasma.



**Figura 3.** Esquemas de las técnicas usadas para la producción de nanotubos de carbono: a) cámara de láser; b) arco eléctrico; c) sistema de CVD set-up (Benito et al, 2005).

Esta técnica permite la obtención tanto de MWCNT como de SWCNT. La producción de nanotubos de pared múltiple requiere la evaporación de barras de grafito. El material que contiene MWCNT se encuentra en el interior del depósito del cátodo, donde los MCNT se encuentran mezclados con partículas gráficas (Figura 4). La producción de SWCNT requiere la evaporación adicional de metal catalítico junto al carbono. Para ello se emplean ánodos compuestos de grafito y metales. Después de analizar varias mezclas (Co/Ni, Co, Ni, Fe, Fe/Ni, Ni/Y), se encontró que la mezcla Ni/Y (Journet et al., 1997) era la más favorable para la producción de SWCNT con buenos rendimientos. Varios depósitos de carbono se forman en este proceso (Figura 3): un depósito en el cátodo (aproximadamente 48% del total) que contiene principalmente MWCNT junto a partículas metálicas y gráficas, y otros depósitos llamados “soot” (en las paredes de la cámara), “collarete” (alrededor del depósito en el cátodo), y “webs” (extendiéndose desde el “collarete” a las paredes de la cámara como telas de araña), conteniendo todos un material altamente fibroso que está formado por haces de nanotubos de pared simple junto a nanopartículas metálicas embebidas en una matriz de carbono amorfo (Figura 4). Aunque originariamente “collarete” y “webs” eran considerados como los depósitos que contienen la mayoría de los SWCNT producidos (Journet et al., 1997), el análisis microscópico reveló que el depósito denominado como “soot” tenía igualmente un alto contenido en SWCNT con iguales características estructurales. La diferencia entre uno y otros depósitos residía en el contenido metálico, de tal manera que el “soot” era el que presentaba contenidos más bajos (Tabla 1).

El mayor inconveniente del método de arco eléctrico es el bajo volumen de producción alcanzable. Se trata de un modo de producción discontinuo que resulta difícilmente escalable. Se han desarrollado diversas variantes del método, en general dirigidos a mejorar el rendimiento y la pureza del material, pero ninguna resulta económica a escala industrial. Es por esto que el precio comercial de este tipo de nanotubos resulta de momento poco competitivo frente a los nanotubos producidos por CVD. Los materiales producidos por arco eléctrico, sin embargo, poseen una alta calidad y son altamente grafitizados, con bajo número de defectos estructurales por lo que son los que más se aproximan a la estructura ideal de los nanotubos de carbono.

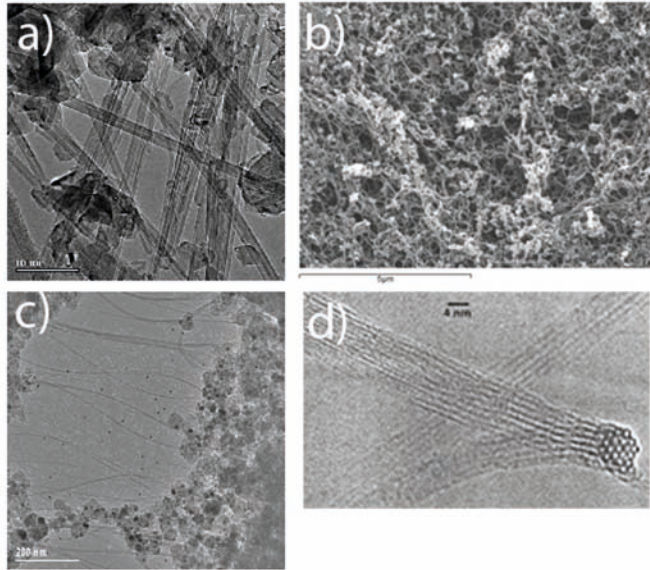
**Tabla 1** Contenido metálico de los depósitos de SWCNT obtenidos por arco eléctrico al evaporar ánodos de grafito con diferentes contenidos en Ni/Y (Benito et al, 2005).

MUESTRA		Ni (wt.%)	Y (wt.%)
Ni/Y:4/1 at. %	SOOT	17.5	2.6
	COLLARETTE	28.86	3.57
	WEBS	19.36	3.37
Ni/Y:2/0.5 at. %	SOOT	10.15	1.81
	COLLARETTE	18.98	2.19
	WEBS	10.53	2.12

#### 4.2. Producción mediante ablación láser.

Esta técnica de síntesis se basa en la evaporación de un blanco (grafito, grafito-metal) por medio de luz láser. Las especies evaporadas se autoensamblan en la fase gas para formar nanotubos de carbono que se recogen en varios sitios del reactor. Este método de producción se utiliza comúnmente para preparar SWCNT, aunque los MWCNT fueron los que primero se observaron al evaporar blancos de grafito con un laser de alta potencia (del tipo YAG) (Guo et al., 1995). La síntesis de SWCNT por este método requiere, al igual que sucedía para la técnica del arco eléctrico, partículas metálicas como catalizador. Thess y Col. (Thess et al., 1996) fueron los primeros en obtener haces de SWCNT evaporando blancos de grafito dopados con mezclas de Co y Ni con láser pulsado Nd:YAG, donde el blanco estaba situado en el interior de un tubo de cuarzo horizontal dentro de un horno a 1200 °C. Más tarde se demostró la producción de SWCNT usando un láser continuo cw-CO2 sin necesidad de un horno externo (Maser et al., 1998). En este dispositivo el blanco se sitúa en un reactor vertical (Figura 3). Las mezclas bimetálicas Ni/Co y Ni/Y son las que producen mayores rendimientos de material (Maser et al., 2001). En cuanto al gas inerte, argón y nitrógeno fueron las mejores atmósferas para la formación de SWCNT en altos rendimientos, a presiones entre 200 y 400 Torr, mientras que helio no conduce a la formación de SWCNT.

Posiblemente todo esto esté relacionado con la influencia que el gas tiene en la temperatura local alcanzada en la zona de evaporación. Las características de los nanotubos producidos son comparables con las de arco eléctrico en cuanto a longitud, diámetros y perfección estructural. Igualmente el contenido en impurezas metálicas y carbonosas es similar.



**Figura 4.** Microscopía electrónica de los materiales producidos por arco eléctrico. (a) TEM de MWCNT obtenidos del depósito catódico. Sus dimensiones son de 10 a 40 nm de diámetro externo, 3-5 nm diámetro interno y longitudes del orden de la micra. (b) SEM de SWCNT y (c) TEM de SWCNT, (d) TEM de sección transversal de un haz de nanotubos. SWCNT han sido obtenidos del depósito "soot". Estas figuras muestran un material altamente fibroso conteniendo haces de nanotubos de varias micras de longitud y diámetros de 20 a 100 nm. Cada nanotubo tiene un diámetro entre 1 y 1.5 nm.

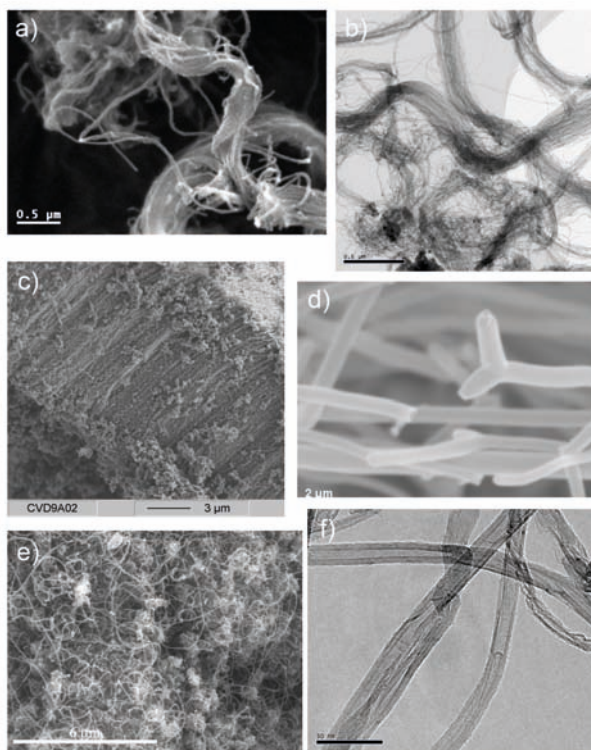
#### 4.3. Producción Mediante CVD.

El método CVD para la producción de nanotubos de carbono consiste en la descomposición de un hidrocarburo en presencia de un catalizador metálico. Este método permite la obtención tanto de MWCNT como de SWCNT en la escala de gramos a toneladas, y a bajo coste (Cassell et al., 1999; Colomer et al., 2000; Nguyen et al., 2012). Los precursores de carbono más utilizados son metano, acetileno o monóxido de carbono. El proceso se lleva a cabo a

temperaturas entre 500 y 1000 °C, necesarias tanto para transferir a las moléculas del precursor de carbono la energía necesaria para producir su descomposición en átomos de carbono reactivos como para facilitar el entorno de temperatura adecuado para el crecimiento de los nanotubos de carbono. En los últimos años se ha invertido mucho esfuerzo en conseguir el control de la producción, y en elucidar el mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono (aunque puede que no haya un único mecanismo), y aunque se ha progresado bastante, el proceso todavía no está totalmente controlado. La principal razón para ello es que existen muchos parámetros diferentes (tipo de catalizador y tamaño de partícula, soporte del catalizador, tipo de hidrocarburo, gas transportador, velocidades de flujo, temperatura, y tiempo entre otros) que pueden afectar a la síntesis de nanotubos, y una pequeña variación en alguno de estos parámetros resulta en estructuras con morfologías distintas y diferente grado de grafitización. Por ello, encontrar condiciones óptimas para sintetizar determinado tipo de nanotubos no es tarea fácil, y normalmente se obtiene una mezcla de nanotubos con diferentes dimensiones y quiralidades.

Una clave importante para el crecimiento de los nanotubos es el catalizador (generalmente metales 3d como Ni, Co o Fe) cuya habilidad para catalizar la formación de nanotubos de carbono está relacionada con su actividad catalítica para la descomposición de compuestos de carbono y con su habilidad para permitir la difusión de carbono a su través y posterior segregación en forma de nanotubos de un modo extremadamente rápido. Importante también es el tamaño de la partícula de catalizador porque este condiciona el tamaño del nanotubo resultante, de tal manera que, para obtener SWCNT se necesitarán nanopartículas metálicas de menor tamaño. El diseño del catalizador es fundamental para asegurar una producción de nanotubos con alto rendimiento. Así (Nunez et al., 2011) demostraron que diferencias en la temperatura de calcinación de un catalizador tipo sol-gel estabilizaban la fase cristalográfica del catalizador responsable para la obtención de MWCNT en altos rendimientos (mayores del 3000 % en peso con respecto al catalizador usado). También, una buena elección del catalizador y de las condiciones de reacción permiten cierto control sobre las características de los nanotubos producidos, tales como el número de paredes o la morfología de los mismos. En este sentido, se han sintetizado por ejemplo nanotubos de pared doble y triple (Valles et al., 2007), nanotubos helicoidales (Vallés et al., 2006) y nanotubos con bifurcaciones en forma de Y (Biró et al., 2004) (Figura 5). Se ha desarrollado además gran cantidad de variantes del método de CVD,

que se diferencian del CVD térmico por las condiciones especiales de reacción o las características del sustrato catalítico. Entre estas variantes se cuentan el CVD asistido por plasma (PECVD de *plasma enhanced CVD*) (Chhowalla et al., 2001; Hofmann et al., 2003; Li et al., 2004a), el CVD catalítico con alcoholes (ACCVD, *alcohol catalytic CVD*) (Maruyama et al., 2002), el CVD asistido por láser (LCVD, *laser assisted CVD*) (Kanzow et al., 1998), el CVD con soporte aero-gel (Piao et al., 2002) el proceso de desproporción de CO con catalizador Co–Mo (CoMoCat) (Kitiyanan et al., 2000) o el proceso de desproporción de CO a alta presión (HiPCO, *high pressure CO disproportionation process*) (Nikolaev et al., 1999).

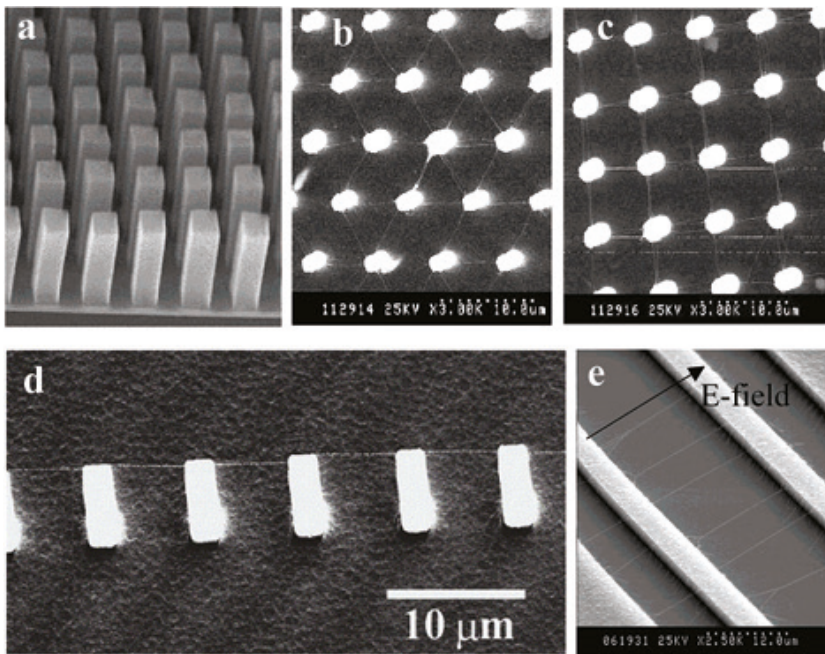


**Figura 5.** Microscopía electrónica de materiales producidos por CVD. (a) SEM y (b) TEM de haces de nanotubos obtenidos usando Co-Mo/MgO como catalizador ; (c) bosques de nanotubos; (d) Nanotubos en forma de Y; (e) SEM de MWCNT obtenidos usando Co-Mo-Si/MgO; (f) TEM de los nanotubos anteriores. Se observan claramente los defectos estructurales. Adaptación de figuras de (Pérez-Mendoza et al., 2005; Valles et al., 2006)



Mediante CVD se pueden producir también los denominados ‘bosques’ de nanotubos (Figura 6), tanto MWCNT como SWCNT, alineados en perpendicular a la superficie de diversos sustratos como níquel, acero, silicio, sílice o vidrio. La longitud de los CNT producidos es controlable, y, ajustando el tiempo de reacción, se han llegado a producir bosques de nanotubos de varios milímetros de espesor. La versatilidad del método de CVD también permite producir nanotubos ‘dopados’ con nitrógeno o boro empleando determinados gases de alimentación.

En general, los CNT producidos por CVD tienen una mayor cantidad de defectos que los CNT producidos por arco eléctrico o ablación láser, es decir, son menos rectos y tienen las paredes menos grafitizadas (Figura 5). Sin embargo se están consiguiendo producciones con bajo nivel de impurezas y en grandes cantidades, por lo que es el método preferido industrialmente.



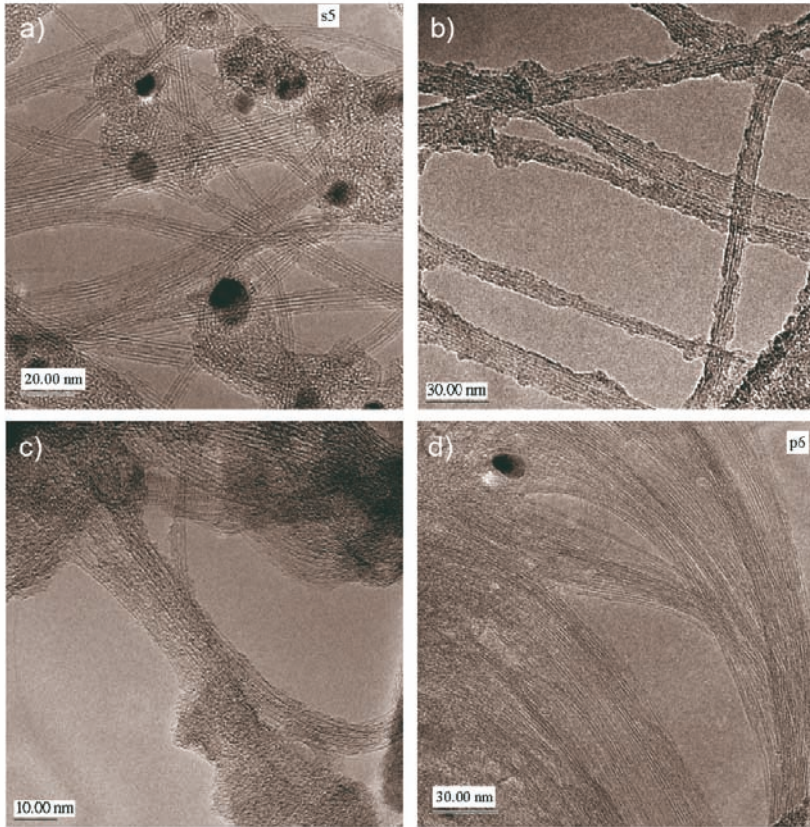
**Figura 6.** Estructuras de carbono ordenadas obtenidas por CVD (Dai, 2002).

## 5. Purificación y Tratamientos

Independientemente del método de producción utilizado, el material de nanotubos de carbono obtenido va siempre acompañado de impurezas que pueden ser de carbono (láminas grafiticas, partículas grafiticas, carbono amorfo, fullerenos) o metálicas (nanopartículas metálicas). Los catalizadores metálicos son relativamente fáciles de eliminar (aunque en general no se pueden eliminar completamente); sin embargo las impurezas de carbono son difíciles de eliminar por su inactividad y similitud con la estructura de los nanotubos de carbono. (Ajayan et al., 1993; Ebbesen et al., 1994). No existe un protocolo estándar de purificación de nanotubos y cada material requiere un proceso de purificación a medida debido principalmente a las diferentes características estructurales de los nanotubos mismos (MWCNT, SWCNT) influenciadas en gran medida por el método de producción (con menos defectos los procedentes de arco y laser comparados con CVD) y a la naturaleza de las impurezas (carbono con diferentes grados de grafitización, nanopartículas metálicas de diferentes tipos que pueden estar contenidas o no en diferentes soportes inertes) que acompañan a los nanotubos. De hecho, algunos procesos de purificación funcionan mejor con nanotubos de un tipo que de otro (Dillon et al., 1999). Los métodos de purificación de nanotubos de carbono se pueden clasificar en químicos o físicos., y generalmente, es necesario aplicar una combinación de ambos métodos. La purificación, por tanto, suele llevarse a cabo en varias etapas que consistirán en oxidaciones controladas, tratamientos químicos y otros procedimientos, cada uno con su ventajas y desventajas.

### 5.1. Métodos de purificación química

El método más usual de comenzar a purificar un material de nanotubos de carbono es el de oxidación, ya que debido a la estabilidad química de los nanotubos, los tratamientos oxidativos afectarán principalmente a las impurezas metálicas o carbonosas (en la figura 7 se muestran imágenes de microscopía de una muestra de nanotubos de arco tratada por diversos métodos de oxidación). Se puede hablar de oxidación en fase líquida o en fase gas dependiendo de si la oxidación se lleva a cabo con agentes oxidantes en medio acuoso, o si se utilizan tratamientos con oxidantes gaseosos a una temperatura determinada.



**Figura 7.** Imágenes de TEM de SWCNT de arco eléctrico. (a) nanotubos de partida; (b) tratados con ácido nítrico a reflujo (c) oxidados al aire (d) anelados a 900 °C en atmósfera de argón. (Martínez et al., 2003b)

La oxidación en fase líquida resulta efectiva en la eliminación de partículas metálicas, aunque dependiendo del tratamiento se producen defectos por introducción de grupos oxigenados en las paredes de los nanotubos o la intercalación de moléculas de oxidante entre los nanotubos (Martínez et al., 2003b). Para la disolución de los metales, se emplean medios ácidos, entre los más empleados está el ácido nítrico por su capacidad de oxidar y disolver los metales comúnmente presentes como impureza (Dujardin et al., 1998; Rinzler et al., 1998; Hu et al., 2003). En muchas ocasiones las partículas metálicas del catalizador se encuentran recubiertas por una o varias capas de carbono parcialmente grafitizado, y en muchos casos en el interior

mismo de los nanotubos, lo cual dificulta la disolución de las mismas por parte de ácidos. En estos casos se suelen emplear combinaciones de ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ) (Liu et al., 1998; Li et al., 2004b; Wiltshire et al., 2004) y ácidos con agentes oxidantes como  $\text{KMnO}_4$  (Colomer et al., 1999; Hernadi et al., 2001) o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Zhao et al., 2006; Wang et al., 2007b), aunque estos tratamientos pueden resultar no sólo en la oxidación sino también en la fragmentación y destrucción de nanotubos, sobre todo de SWCNT de pequeño diámetro (Wiltshire et al., 2004). También se ha demostrado la eficacia de la irradiación con microondas durante el proceso de oxidación, que se traduce en tiempos más cortos de tratamiento (Martínez et al., 2002). La oxidación de los nanotubos crea grupos funcionales oxigenados ( $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ) que otorgan un carácter hidrofílico y mejoran la dispersabilidad en agua de los nanotubos. Esto supone una mejora para el procesado de los nanotubos, a expensas de una pérdida de las propiedades electrónicas y mecánicas propia de las paredes grafitizadas de los CNT sin oxidar. Una variante de la oxidación en fase líquida es la oxidación electroquímica, en la que también se elimina el contenido en metales de forma efectiva y puede aplicarse a sustratos con los nanotubos inmovilizados en una disposición concreta como es el caso de los bosques de nanotubos alineados crecidos por CVD (Ye et al., 2006).

La oxidación en fase gas se realiza a temperaturas entre 300 y 700 °C dependiendo del material de nanotubos de carbono utilizado. Generalmente se utiliza aire u oxígeno puro, (Park et al., 2001; Martínez et al., 2003a),  $\text{CO}_2$  (Tsang et al., 1993), también vapor de agua (Tobias et al., 2006), cloro (Zimmerman et al., 2000) o bromo (Chen et al., 1996) entre otros. El objetivo con estos tratamientos es el de eliminar impurezas carbonosas, y/o limpiar la superficie de carbono que rodea las partículas metálicas en muchos casos. Como contrapartida, no solo las impurezas de carbono son eliminadas, sino que los nanotubos se ven afectados ya que se produce la oxidación preferencial de los defectos estructurales de las diferentes formas de carbono, que aunque se encuentran en mayor proporción en las impurezas, también están presentes en los nanotubos. Los extremos de los nanotubos suelen ser los más reactivos y quedar “abiertos” por la oxidación de defectos pentagonales en los mismos (Ajayan et al., 1993). Investigaciones recientes han revelado que la sensibilidad de la pared del nanotubo a la oxidación depende de la curvatura y de la helicidad de la misma (Yao et al., 1998), poniendo de manifiesto que no solo la densidad de defectos afecta a la velocidad de oxidación. Quizás esto podría explicar en parte la variedad de resultados diferentes que se obtienen

en literatura. El mayor inconveniente de este método es que no se eliminan las impurezas metálicas, que en ocasiones catalizan a su vez la oxidación de los propios nanotubos, reduciendo el rendimiento de la purificación (Chiang et al., 2001). En general la oxidación en fase gas es un buen método para eliminar impurezas carbonosas sin afectar en exceso a las paredes de los nanotubos.

## 5.2. Métodos de purificación física

En la purificación de nanotubos se suelen emplear, en conjunción con los tratamientos oxidativos anteriormente mencionados, tratamientos de sonicación, centrifugación y filtración. La sonicación tiene como objeto producir dispersiones de nanotubos en un líquido favoreciendo la segregación y suspensión de nanotubos individuales y la separación de los nanotubos de sus impurezas. Para facilitar la tarea se suelen emplear agentes dispersantes que interaccionen con las paredes del nanotubo manteniéndolo en suspensión estable como surfactantes (Castell et al., 2013), dispersantes poliméricos (Coleman et al., 2000; Murphy et al., 2002) dispersantes de origen biológico (Jeynes et al., 2006) etc. En el caso de que los nanotubos estén funcionalizados covalentemente, la adición de dispersantes no resulta siempre necesaria ya que los grupos funcionales los hacen dispersables.

La filtración y centrifugación de las dispersiones de nanotubos son métodos no destructivos de eliminar impurezas. Mediante la filtración los nanotubos pueden ser separados de impurezas de menor tamaño (como fullerenos o nanopartículas de carbono), que atraviesan los poros del filtro (Bandow et al., 1997). El mayor problema de las filtraciones de dispersiones de nanotubos es el normalmente largo tiempo de filtrado. El proceso de centrifugación aplicado a nanotubos en dispersión permite separarlos de especies con menor estabilidad en dispersión, como es el caso del carbono amorfo que queda depositado tras la centrifugación pudiéndose recoger los nanotubos dispersados en el sobrenadante (Yu et al., 2006). Mediante la llamada ultracentrifugación los SWCNT pueden ser no sólo purificados sino separados, por su diámetro y helicidad, en forma de suspensión en un medio en el que se establece un gradiente de densidad (Martel, 2008). En los procesos de centrifugación se obtiene generalmente un bajo rendimiento de nanotubos purificados, y la separación no es total sino que se obtienen muestras enriquecidas en nanotubos de determinadas características. Tanto filtración como centrifugación tienen la ventaja de ser procesos no destructivos, con lo cual la estructura del nanotubo no se altera.

El tratamiento térmico en vacío o atmósfera inerte (conocido como *anelado*) a alta temperatura (típicamente de 900 a 1600 °C), es efectivo en la eliminación de partículas metálicas (por evaporación del metal) y además consigue la grafitización de los nanotubos, es decir, la eliminación de defectos estructurales ya formados durante su producción o creados en los tratamientos oxidativos aplicados (Andrews et al., 2001; Huang et al., 2003). En la Figura 7 se puede observar el aspecto que presenta un material de SWCNT anelado tras dos etapas de oxidación (ácido nítrico y al aire). En algunos casos el *anelado* produce cambios estructurales de mayor entidad: aumentos del diámetro de los nanotubos (Yudasaka et al., 2001) o transformaciones en el número de capas del nanotubo (Koshio et al., 2007). Como contrapartida el *anelado* causa la grafitización de impurezas carbonosas, las cuales resultan más difíciles de eliminar tras el tratamiento. Otros métodos de eliminación de partículas metálicas en los nanotubos implican el uso de campos magnéticos intensos, separación magnetoforética (Kang et al., 2007), o de fluidos supercríticos (CO<sub>2</sub>) (Wang et al., 2007a).

Por último también se ha utilizado cromatografía como método de purificación, en el que se consiguen separar los nanotubos de sus impurezas, y obtener una separación de nanotubos por tamaños (Duesberg et al., 1998). La separación por cromatografía se ha demostrado moderadamente efectiva para la discriminación por tamaño sólo de SWCNT cortos (< 300 nm) (Yang et al., 2005b), mientras que la electroforesis capilar (Doorn et al., 2002) o el método FFF (*field-flow fractionation*) (Chun et al., 2008) se han aplicado a nanotubos de mayor longitud. Estas técnicas de separación necesitan partir de dispersiones de nanotubos individuales, lo que requiere pasos previos de funcionalización.

Como se ha comentado los nanotubos de carbono provenientes de diferentes métodos de producción tienen diferentes características e impurezas, por lo que son necesarios distintos métodos de purificación. A modo de resumen en la Tabla 2 se muestran los tratamientos más típicos para la purificación de los principales tipos de nanotubos, y los efectos que estos tratamientos producen en los mismos, que resultan de importancia en el posterior procesado y aplicación de los nanotubos. Asimismo, en la Tabla 3 se muestran datos experimentales sobre las etapas purificación de un material SWCNT de arco eléctrico. Con el tratamiento con ácido nítrico se produce una reducción significativa

del contenido en metal de hasta 95%, acompañada con pérdida de material carbonoso en todos los casos. Esta etapa de purificación lleva consigo también una reducción del área superficial (Tabla 3 muestra1). En la oxidación al aire y anelado se observa una pérdida de material de carbono. El aspecto que presentan las muestras tras las etapas de purificación se muestra en la Figura 7.

**Tabla 2.** Principales tipos de CNT y los métodos de purificación comúnmente aplicados

Método y tipo de CNT*	Características	Método de purificación	Efectos de la purificación
SWCNT Arco o Láser	Rectos, bien grafitizados. Ordenados en haces. Diámetro (~1nm), Impurezas: Partículas metálicas, carbono amorfo	Oxidación en fase líquida (medio ácido)	Eliminación de metales, oxidación en puntas y paredes, principalmente en defectos. Introducción de grupos oxigenados.
		Oxidación en fase gas	Eliminación del carbón amorfo Progresiva oxidación de zonas con defectos. Introducción grupos oxigenados
MWCNT Arco	Rectos, bien grafitizados diámetro (2-50 nm) Impurezas: partículas de carbono grafiticas,	Filtración–centrifugación	Eliminación de fullerenos, hidrocarburos aromáticos condensados solubles en disolventes orgánicos.
		Oxidación en fase gas	Eliminación impurezas de C Oxidación puntas, apertura.
SWCNT, MWCNT CVD	Curvados (defectos en paredes), Diametros SW(~1nm), MW (2-50 nm) Impurezas: carbono amorfo, metálicas, soporte del catalizador.	Oxidación en fase líquida	Eliminación de metales, oxidación puntas y paredes con introducción de grupos oxigenados, eliminación carbono amorfo.
		Anelado	Grafitización de las paredes. Puede disminuir diámetro.
		Anelado	Grafitización de las paredes,

**Tabla 3.** Datos de eliminación de metal y material carbonoso al aplicar tratamientos oxidativos a muestras de arco eléctrico obtenidas con diferentes composiciones de Ni/Y. Muestra 1 obtenida al evaporar ánodos de grafito de composición Ni/Y (2/0,5 at.%); muestra 2 Ni/Y (4/1 at.%); y muestra 3 Ni/Y (1/0,25 at.%);

Tratamiento	Contenido en metal (%)	Eliminación de metal (%)	Eliminación de C (%)	Material total eliminado (%)	Area BET (m <sup>2</sup> /g)
<b>Muestra 1</b>	<b>13,5</b>				<b>262</b>
+ HNO <sub>3</sub> 1.5M, 24h	1,9	90	15	26	2-4
+ HNO <sub>3</sub> 1,5M, 45h	1,9	91	28	37	2
+ HNO <sub>3</sub> 3M, 45h	1,7	94	48	54	--
+ HNO <sub>3</sub> 1.5M, 24h + Aire 300°C, 1h	2,3	90	30	39	4
+ HNO <sub>3</sub> 1.5M, 24h + Aire 300°C, 1h + Ar 950 °C, 10h	3,0	90	50	55	165
<b>Muestra 2,</b>	<b>50</b>				
HNO <sub>3</sub> 3M, 45h	2,8	95	44	57	
<b>Muestra 3,</b>	<b>8</b>				
HNO <sub>3</sub> 1,5M, 24h	1,5	79	22	27	
HNO <sub>3</sub> 0,75M, 24h	1,6	76	15	19	

## 6. Funcionalización

Aunque estables y bastante inertes, los nanotubos han demostrado que se pueden funcionalizar, lo cual amplía de manera significativa su espectro de aplicaciones y usos industriales en la industria de los materiales y de dispositivos. Por ejemplo, una funcionalización adecuada aumenta notablemente su solubilidad en ciertos disolventes, incluida el agua. Todo ello hace que mejore su interacción con otras

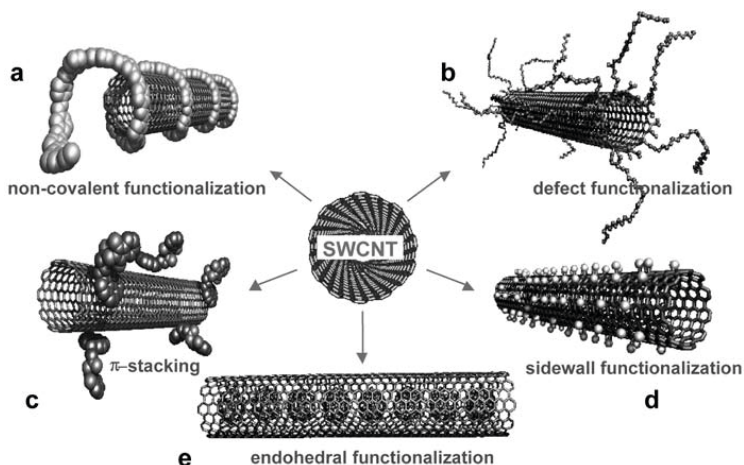


especies moleculares como polímeros, partículas metálicas, etc. En la actualidad existe un gran interés en desarrollar protocolos de funcionalización que permita la manipulación de nanotubos y con ello producir materiales a medida.

Basándose en la reactividad de los nanotubos, las reacciones de funcionalización pueden dividirse en dos grupos principales: Funcionalización covalente y no covalente (Dai, 2002; Hirsch et al., 2005). En la funcionalización covalente generalmente se realiza una oxidación de los nanotubos (ver apartado anterior) que conduce a la formación de grupos oxigenados (carboxilos, carbonilos, hidroxilos). Estas funcionalidades se utilizan para llevar a cabo reacciones adicionales en las que se les enlazan átomos, moléculas discretas, oligómeros o incluso polímeros. En la funcionalización no covalente se utilizan moléculas que se absorben sobre la superficie de los nanotubos, formando un recubrimiento alrededor de nanotubos, conocido en inglés como “*wrapping*”. En la Figura 8 se muestra un esquema de las posibilidades de funcionalización.

### 6.1. Funcionalización Covalente.

En los últimos años, la funcionalización química ha sido analizada en numerosos “*reviews*” (Bahr et al., 2002; Hirsch, 2002; Dyke et al., 2004; Banerjee et al., 2005; Tasis et al., 2006; Peng et al., 2009; Singh et al., 2009), y representa una estrategia interesante hacia aplicaciones específicas que requieren modificación química, purificación de los nanotubos o mejor procesabilidad. Por otra parte, la funcionalización covalente ayuda a disminuir las fuerzas de cohesión entre tubos, conduciendo al “*debundling*” (separación de los haces de nanotubos en sus nanotubos individuales). Este efecto puede estar causado por la intercalación de las moléculas enlazadas (Dyke et al., 2004).

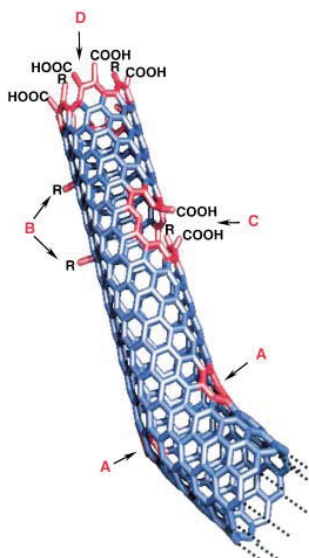


**Figura 8.** Esquema de las diferentes posibilidades de funcionalización de nanotubos. a) no covalente (exterior del tubo); b) covalente en los defectos del nanotubo; c) no covalente (exterior del tubo) con moléculas a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ ; d) funcionalización covalente; e) no covalente (interior del tubo) (Hirsch et al., 2005).

Se ha ensayado una amplia variedad de diferentes procesos químicos para funcionalizar tanto las paredes como los extremos de los nanotubos, aprovechando para ello la reactividad de la estructura gráfica  $sp^2$  de las paredes de los nanotubos, y la aún mayor reactividad los defectos estructurales existentes (Figura 9). La formación de enlaces con la superficie de los nanotubos hace que los carbonos  $sp^2$  pasen a ser  $sp^3$ , con la consiguiente interrupción de la estructura conjugada de los nanotubos. Esta introducción deliberada de defectos estructurales en los CNT causa una merma en las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas características de los nanotubos. Por esta razón el grado de funcionalización covalente de los nanotubos constituye una situación de compromiso entre la mejora del procesado o introducción de funcionalidades en los nanotubos y la pérdida de propiedades intrínsecas de los mismos.

Los procesos de oxidación química, anteriormente descritos, representan una etapa previa hacia la modificación covalente de los nanotubos, y la naturaleza química de los grupos oxigenados enlazados dependen del tratamiento aplicado. El tratamiento con ácido nítrico resulta en una variedad de grupos oxigenados con diferente estabilidad térmica (carboxilos, fenoles, carbonilos) (Ansóncasas et al., 2011). Este tratamiento, que conduce a cierto grado de daño estructural, está acompañado de la intercalación del ácido

nítrico en los haces de los tubos (Martínez et al., 2003a; Martínez et al., 2003b). La mezcla sulfúrico y nítrico parece conducir a grupos carboxílicos principalmente (Cañete-Rosales et al., 2012), y reacciona preferentemente con nanotubos metálicos de pequeño diámetro (Yang et al., 2005a). Los tratamientos de oxidación con aire inducen la formación de funcionalidades con moderada estabilidad térmica como lactonas, grupos anhídrido y quinonas (Ansón-Casaos et al., 2011). Todas estas funcionalidades oxigenadas mejoran la dispersabilidad de los materiales en agua conduciendo a dispersiones estables en disolventes polares, y son el punto de partida para una derivatización posterior (Sun et al., 2002). Por ejemplo, la halogenación de los nanotubos (Hamwi et al., 1997), se ha demostrado que mejora su dispersabilidad en alcoholes. Esta reacción resulta útil para la introducción de grupos funcionales alquilo en las paredes de los nanotubos, haciendo reaccionar los nanotubos fluorados con compuestos organolitados (Saini et al., 2003) u organomagnesianos (Boul et al., 1999). Los nanotubos alquilados presentan la ventaja de ser dispersables en disolventes orgánicos, y mediante un tratamiento de anelado se produce una reacción de desalquilación recuperándose la estructura original de los mismos. Los nanotubos fluorados también se han hecho reaccionar con diaminas (Stevens et al., 2003) o dioles (Zhang et al., 2004). Otro tipo de reacciones bastante estudiado son las cicloadiciones a los dobles enlaces de paredes del nanotubo. Entre éstas destacan las reacciones 1+2 con carbenos, reacción de Bingel, (Coleman et al., 2003), reacción con diclorocarbene (Chen et al., 1998) o nitrenos (Holzinger et al., 2003), y las reacciones [3+2] de cicloadición 1,3-dipolar (Tagmatarchis et al., 2004). Asimismo se ha demostrado que los nanotubos pueden comportarse como dienófilos en reacciones [4+2] de Diels-Alder (Delgado et al., 2004) y reaccionar con intermedios de tipo bencino en cicloadiciones [4+2] y [2+2] (Criado et al., 2010). Las paredes de los nanotubos pueden funcionalizarse con especies radicalarias, reaccionando con sales de diazonio (Bahr et al., 2001), con grupos alquilo o derivados (Liang et al., 2004), o con peróxidos de alquilo (Umek et al., 2003). También se han efectuado reacciones de adición electrófila con cloruros de acilo, reacción tipo Friedel-Crafts (Balaban et al., 2006), y de adición nucleófila (Chen et al., 2005a).



**Figura 9.** Defectos típicos encontrados en SWCNTs. A) defecto de 5 anillos de carbono conduce a un doblamiento del tubo; B) defectos de hibridación  $sp^3$  saturados con  $-H$ , u otros grupos; C) introducción de grupos funcionales tras oxidación; D) extremo abierto terminado con  $COOH$  tras oxidación. Otros grupos como  $NO_2$ ,  $OH$ ,  $H$  o  $=O$  son también posibles de encontrar (Hirsch, 2002).

## 6.2. Funcionalización no Covalente.

Al contrario que la funcionalización covalente que interrumpe la red de electrones  $\pi$  conjugados de la superficie de los nanotubos y que puede modificar las propiedades mecánicas y electrónicas de los mismos, la funcionalización no covalente preserva las propiedades de los nanotubos, a la vez que mejora su solubilidad. La funcionalización no covalente ha sido llevada a cabo con moléculas tan diversas como surfactantes, polímeros, biomoléculas y compuestos poliaromáticos (Tasis et al., 2006). Las interacciones que se establecen entre los nanotubos y estas moléculas son principalmente fuerzas de van der Waals e interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$ .

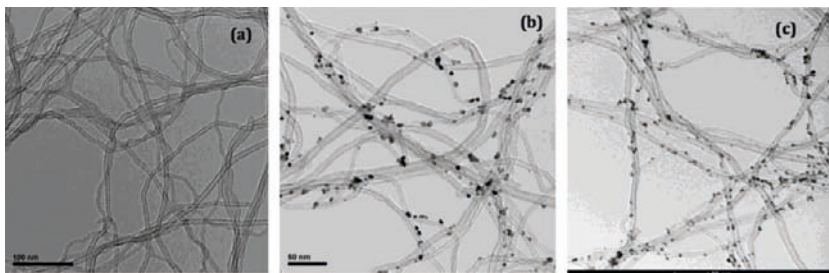
Un buen número de surfactantes se han utilizado para conseguir la dispersión de nanotubos en medios acuosos; aniónicos como SDS, SDBS, catiónicos como CTAB, y no-iónicos como Triton (Moore, 2003; Xiao et al., 2007; Tummala et al., 2009; Castell et al., 2013). Las moléculas de surfactante son anfifílicas, con una parte hidrofóbica y

otra hidrofílica. El carácter hidrofóbico de los nanotubos hace que las moléculas de surfactante se organicen recubriendo la superficie de los CNT formando estructuras micelares, con las partes hidrofílicas del surfactante en contacto con el disolvente y las partes hidrofóbicas en contacto con los nanotubos. También se han utilizado polímeros para formar complejos supramoleculares con nanotubos, incluyendo entre otros, polivinil pirrolidona, poliestiereno sulfonato, dextrano, derivados poliméricos del acrilato y metacrilato (O'Connell et al., 2001; Liu, 2005), favoreciendo la dispersión de nanotubos en medios orgánicos. Asimismo, se han empleado biomoléculas como el ADN (Zheng et al., 2003; Sánchez-Pomales et al., 2007), ARN (Jeynes et al., 2006) y polisacáridos (Yan et al., 2008) para preparar dispersiones acuosas. Se ha encontrado que estas biomoléculas se unen a la superficie de los nanotubos posiblemente a través de interacciones electrostáticas (Sun et al., 2002). En el caso específico del ADN se ha publicado que envuelven a los nanotubos probablemente debido a su conformación helicoidal (Tsang et al., 1997).

### 6.3. Funcionalización con nanopartículas metálicas.

Las nanopartículas metálicas (NP), al igual que los nanotubos son una nueva clase de compuestos de particular interés para la ciencia de materiales debido a sus propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas únicas (Cozzoli et al., 2006). Sus propiedades difieren de los materiales en bulk, y dependen del tamaño y la forma de la nanopartícula (Pérez-Juste et al., 2005). Una plétora de métodos de síntesis de diferentes nanopartículas metálicas han sido desarrollados recientemente, y este conocimiento es el que se aprovecha para la preparación de soportes funcionalizados con nanopartículas metálicas. Entre los materiales utilizados como soporte, los nanotubos de carbono destacan debido principalmente a su elevada área superficial, químicamente activa, y la estabilidad a altas temperaturas que poseen. Los materiales resultantes han demostrado elevada funcionalidad para aplicaciones en catálisis, nanoelectrónica, óptica, nanobiotecnología, etc. Existen varios métodos para funcionalizar nanotubos con nanopartículas: a) formación (y estabilización) de la partícula metálica directamente en la superficie de los nanotubos, y b) enlace de la nanopartícula químicamente modificada con los nanotubos o nanotubos modificados. En el primer método se utilizan habitualmente sales o complejos de metales nobles como precursores de las NP, que se obtienen tras un proceso de reducción. Este proceso puede llevarse a cabo en presencia de nanotubos o mezclando dos

dispersiones, de NP y de nanotubos respectivamente. Las partículas se depositan en las paredes del nanotubo, principalmente, posiblemente a través de interacciones van der Waals, que en algunos casos parecen ser suficientemente fuertes para asegurar la adhesión (Figura 10). La reducción de las partículas se lleva a cabo por calor, luz o agentes reductores, y, por este método, se han depositado metales nobles (Pt, Au, Pd, Ag, Rh, Ru) y Ni (Wang et al., 2004; Babu et al., 2005).



**Figura 10:** Imágenes de TEM de (a) MWCNT, (b) NPs de Pd depositadas en MWCNT obtenidas por calentamiento convencional (tamaño 4-6 nm), y (c) NPs de Pd depositadas en MWCNT obtenidas por calentamiento con microondas (tamaño 2-4 nm) (Cano et al., 2011).

En el segundo método, las NPs se modifican con grupos funcionales adecuados para su enlace con la superficie de los nanotubos. El grupo funcional puede ser usado para enlazar covalentemente con grupos funcionales en la superficie de los nanotubos (Azamian et al., 2002), o unirse directamente a la superficie del nanotubo a través de interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  (Yang et al., 2006), hidrofóbicas (Ellis et al., 2003) o electrostáticas (Jiang et al., 2003).

Los materiales funcionalizados con NPs se han utilizado muy frecuentemente en reacciones de catálisis heterogénea (Cano et al., 2011) y sus propiedades se han visto mejoradas cuando los nanotubos eran usados como soporte (Wildgoose et al., 2006). Estos materiales han sido aplicados también en células de combustible, supercondensadores y sensores (Kong et al., 2001; Babu et al., 2005; Sayago et al., 2007). Los resultados publicados hasta ahora, especialmente en el campo de catálisis heterogénea, son muy prometedores y hay un creciente interés en el uso eficiente de estos materiales NP-nanotubos como catalizadores.

## 7. Materiales Compuestos Poliméricos.

El desarrollo de materiales compuestos es una de las áreas más prometedoras para los nanotubos de carbono, con aplicaciones que tienen un impacto directo en un amplio rango de sectores tecnológicos. La idea básica es incorporar nanotubos en una matriz polimérica y transferir sus propiedades únicas al polímero dando como resultado un material con propiedades funcionales, estructurales y de procesamiento mejoradas (Coleman et al., 2006; Moniruzzaman et al., 2006). La mayor parte de la investigación se ha desarrollado con polímeros termoplásticos y termoestables, ambos presentes en multitud de aplicaciones de nuestra vida diaria, así como con polímeros electroactivos, de creciente importancia en la electrónica plástica. Dos factores son clave a la hora de obtener materiales compuestos funcionales, independientemente de la matriz utilizada: a) conseguir una dispersión homogénea de los nanotubos en el polímero, y b) lograr una transferencia eficiente de las propiedades a la matriz. La dispersión de los nanotubos en el polímero es considerada como una de las más serias dificultades que hay que vencer para conseguir preparar materiales compuestos. Una mejor dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica no sólo se traduce en una mayor homogeneidad del composite, sino que también maximiza la superficie de contacto entre nanotubos y polímero, y con ello se minimiza la cantidad de nanotubos que es necesario añadir al polímero para alcanzar determinadas propiedades. Otro problema que surge en esta área es el de la estructura y superficie de los nanotubos. El carácter inerte de las superficies gráficas hace que la interacción con la matriz pueda resultar complicada. En el caso de los nanotubos de pared múltiple, además, puede ocurrir el deslizamiento de la capa exterior de los mismos cuando se aplica tensión, afectando, con ello, las propiedades del material producido (Terrones, 2003). Los defectos en la superficie de los nanotubos pueden ayudar a establecer interacciones con la matriz, pero la introducción de defectos puede a su vez afectar a las propiedades de los nanotubos. Por lo tanto conseguir una buena interacción con la matriz es un punto crítico, y hasta la fecha no hay una metodología que consiga mejorar la interacción con los nanotubos sin afectar a sus propiedades.

Uno de los principales beneficios esperados de la incorporación de nanotubos en matrices poliméricas es la posibilidad de obtener materiales multifuncionales mejorando o añadiendo nuevas propiedades opto-electrónicas, mejorando o al menos sin afectar

las propiedades mecánicas del material. En este sentido muchas aplicaciones potenciales pueden ser esperadas como dispositivos opto-electrónicos o electrocrómicos con buena estabilidad térmica, recubrimientos conductores, materiales para satélites o para aeronáutica ya que a menudo se requiere que sean conductores eléctricos, resistentes, capaces de disipar calor, y que protejan frente a las interferencias electromagnéticas, además de ser ligeros y de poco volumen, ... etc.

### 7.1. Preparación de materiales compuestos

Existen tres metodologías principales para preparar composites poliméricos: mezcla en disolución, mezcla en fundido, y polimerización in-situ. Todas ellas con ventajas y desventajas en cuanto a procesado y resultado final. En la mezcla en disolución se dispersan tanto nanotubos como polímero en disolución y el material compuesto se obtiene por secado del disolvente o precipitación del polímero. Normalmente se emplea ultrasonidos para disgregar los nanotubos y formar una dispersión estable. La homogeneidad del material resultante dependerá de la calidad de la dispersión, razón por la cual muchas veces se emplean nanotubos funcionalizados o se añaden surfactantes o aditivos que faciliten la dispersión, aunque puede suceder que estos componentes añadidos empeoren las propiedades resultantes. Se han preparado de esta manera una gran variedad de materiales compuestos con policarbonato, poliestireno, poliuretano, polímero de alcohol polivinílico (PVA), copolímeros del polimetilmetacrilato (PMMA) y poliacrilonitrilo, entre otros (Shaffer et al., 1999; Qian et al., 2000; Yang et al., 2004; Chae et al., 2005; Chen et al., 2005b; Kota et al., 2007). Este método no es aplicable para polímeros insolubles y se ve limitado por la baja dispersabilidad intrínseca de los nanotubos y por la posible agregación de los mismos durante el procesado por secado o precipitación. Es por esta razón que en la mayoría de los casos este método resulta más efectivo para preparar composites con bajo contenido en nanotubos.

La mezcla en fundido es uno de los métodos más utilizados, especialmente a escala industrial. El polímero es un termoplástico o elastómero que puede ser fundido y mezclado con la carga de nanotubos. Se requieren elevadas temperaturas y grandes fuerzas de agitación mecánica debido a la alta viscosidad de los polímeros en estado fundido. La dispersión suele ser más pobre que en disolución, y la introducción de nanotubos, además, aumenta en la mayoría

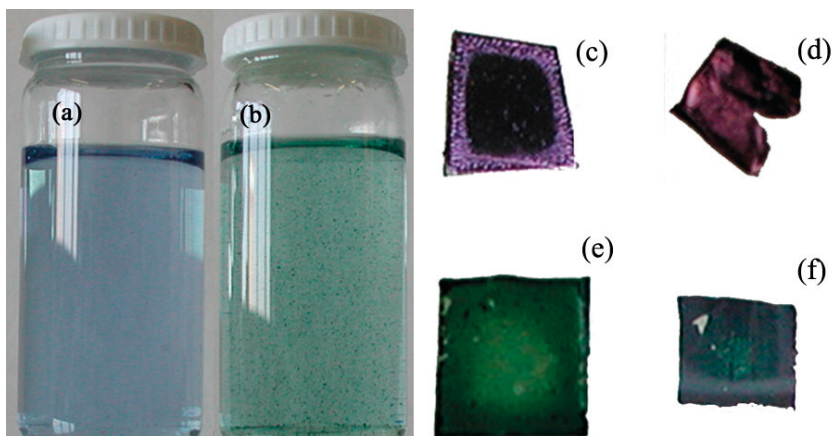


de los casos la viscosidad de la misma, lo cual limita bastante la cantidad de nanotubos que pueden incorporarse al composite. Una funcionalización adecuada de los nanotubos mejoran tanto la dispersión como la interacción con la matriz, haciendo posible la dispersión de cargas más elevadas de nanotubos con mejora de sus propiedades (González-Domínguez et al., 2012). Por el método en fundido se han producido composites de nanotubos con polietileno de baja y alta densidad (McNally et al., 2005; Martínez-Morlanes et al., 2012), polipropileno (Manchado et al., 2005), poliuretano (Menes et al., 2012), copolímeros de bloque (Meier et al., 2011), PVA (Bartholome et al., 2008), PMMA (Gorga et al., 2004), policarbonatos (Pötschke et al., 2004), poliéteres (Díez-Pascual et al., 2010) y poliamidas (Meinke et al., 2004) entre otros.

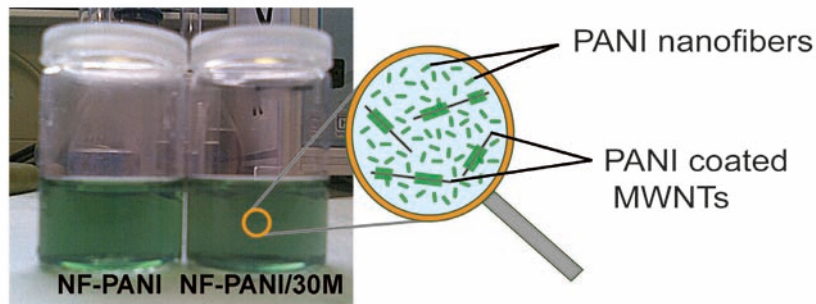
En el método de polimerización *in-situ* los nanotubos son dispersados con un monómero (o varios monómeros) para luego llevar a cabo la reacción de polimerización. El formar el polímero en presencia de los nanotubos favorece la interacción de los nanotubos con el mismo. Además es un método que puede ser aplicado para polímeros para los cuales resulta problemático o inviable la preparación por disolución o en fundido (polímeros insolubles o térmicamente inestables). Además la polimerización *in-situ* permite preparar composites con altas proporciones de nanotubos. Mediante este método se han producido materiales compuestos con diferentes polímeros como poleolefinas (Jia et al., 1999; Putz et al., 2004; Sung et al., 2004), poliimidias (Hu et al., 2007; So et al., 2007), poliamidas (Gao et al., 2005; Qu et al., 2005), poliésteres (González-Vidal et al., 2010) y poliuretanos (Xia et al., 2005; Yoo et al., 2006). En muchas ocasiones se emplean nanotubos funcionalizados, con algún grupo funcional reactivo para formar enlaces covalentes con moléculas de monómero o de iniciador, a partir de las cuales crecerán las cadenas de polímero formando una especie de copolímeros de injerto sobre los nanotubos.

La polimerización *in situ* es especialmente atractiva en la preparación de materiales compuestos con polímeros intrínsecamente conductores, también llamados polímeros electroactivos. Estos polímeros poseen las propiedades eléctricas de un metal mientras que mantienen las propiedades mecánicas (flexibilidad, tenacidad) y de procesabilidad propias de polímeros convencionales. Son de especial interés en el desarrollo de la electrónica plástica. El esqueleto del polímero es un sistema de dobles enlaces conjugados formando un sistema de electrones  $\pi$  deslocalizados altamente compatible con los nanotubos.

Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las moléculas de monómero y las paredes de los nanotubos facilitan la dispersión de los mismos en el medio de reacción y además favorecen la reacción de polimerización en las inmediaciones de la superficie de los nanotubos. El polímero recién formado también suele establecer interacciones  $\pi$ - $\pi$  con la superficie de los nanotubos y es habitual que se forme un recubrimiento de polímero envolviendo a los nanotubos. Se ha utilizado esta estrategia para la preparación de materiales compuestos con polipirrol (Fan et al., 1999), politiofeno (Guo et al., 2008), polianilina (Cochet et al., 2001), etc. En el caso de la polianilina, se consiguieron preparar materiales compuestos con hasta 50 % de contenido en nanotubos y solubles en disolventes como N-metil pirrolidona (NMP) y dimetilsulfóxido (DMSO) (Sainz et al., 2005b). En la Figura 11 se muestra el aspecto de las disoluciones en NMP del material compuesto en sus forma dopada (verde) y no dopada (azul). El material resultante, con alto contenido en nanotubos, exhibía mayor conductividad eléctrica y estabilidad térmica que el polímero sin nanotubos, y era fácilmente procesable en forma de películas a pesar del alto contenido en nanotubos. Además, la película del material no dopado se transformaba reversiblemente en material dopado por exposición a vapores ácidos o básicos respectivamente, conservando, por lo tanto, el material las propiedades redox intrínsecas de la polianilina. Más recientemente se consiguió un material altamente dispersable en agua (Figura 12) al polimerizar la anilina en forma de nanofibras en presencia de nanotubos, con un contenido en nanotubos superior a 50 % (Jimenez et al., 2009). El buen procesado de estos materiales está directamente relacionado con la polimerización in-situ que favorece la distribución homogénea de nanotubos en la matriz polimérica conforme se va sintetizando, y a su vez maximiza la interacción entre ambos componentes. Adicionalmente, la nanoestructuración del polímero hace que el material resultante sea dispersable en agua, con las ventajas que ello representa a la hora del procesado y de aplicación tecnológica.



**Figura 11:** Imágenes de disoluciones y películas del material compuesto de polianilina y MWCNT con un contenido de un 50 % de nanotubos. A) disolución azul del material compuesto EB-MWCNT (EB es polianilina en su forma base no dopada) en NMP, b) disolución de EB-MWCNT dopada con ácido, c) película azul del composite no dopado, d) película “free-standing” del composite no dopado, e) película verde del composite dopado con vapores ácidos, f) película “free-standing” del composite dopado. (Sainz et al., 2005a)



**Figura 12:** Dispersiones acuosas de nanofibras de polianilina (NF-PANI) y el material compuesto de polianilina y MWCNT (NF-PANI/30M), y representación esquemática del material compuesto en suspensión (Jimenez et al., 2009).

## 8. Conclusiones

Los nanotubos de carbono son unos objetos alucinantes que están revolucionando el panorama tecnológico de este siglo abriendo un gran abanico de posibilidades tecnológicas, en diversos sectores de la industria como son el de los materiales plásticos, electrónica, energía, textil, etc. En este artículo se ha realizado una revisión sobre la estructura, propiedades y métodos de preparación de los nanotubos de carbono que pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas y cerradas en los extremos. Estas superficies pueden modificarse químicamente, aunque ello entraña dificultad debido al carácter inerte de los nanotubos. Se han descrito las posibilidades y dificultades en la funcionalización química de los nanotubos y en la preparación de materiales compuestos funcionales con polímeros. Se ha visto que las propiedades finales de los materiales compuestos poliméricos no sólo dependen de las propiedades intrínsecas de los componentes, sino del método de preparación utilizado, y de si se consigue una buena dispersión e interacción entre ellos. Para lograr una buena transferencia de propiedades de los nanotubos a la matriz hay que intentar mantener la integridad de los nanotubos, por lo cual hay que lograr un compromiso entre funcionalización química, con el consiguiente daño estructural provocado, y mejora en la dispersión e interacción con la matriz, para conseguir nuevas o mejores propiedades del material resultante.

## 9. Bibliografía

AJAYAN, P. M. (1999). «Nanotubes from carbon», *Chemical Reviews*, 99, 7, pp. 1787-1799.

AJAYAN, P. M., EBBESEN, T. W., ICHIHASHI, T., IIJIMA, S., TANIGAKI, K. and HIURA, H. (1993). «OPENING CARBON NANOTUBES WITH OXYGEN AND IMPLICATIONS FOR FILLING», *Nature*, 362, 6420, pp. 522-525.

ALLEN, B. L., KICHAMBARE, P. D. and STAR, A. (2007). «Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors», *Advanced Materials*, 19, 11, pp. 1439-1451.

ANDREWS, R., JACQUES, D., QIAN, D. and DICKEY, E. C. (2001). «Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures», *Carbon*, 39, 11, pp. 1681-1687.

ANSÓN-CASAOS, A., GONZÁLEZ, M., GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M. and MARTÍNEZ, M. T. (2011). «Influence of Air Oxidation on the Surfactant-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes», *Langmuir*, 27, 11, pp. 7192-7198.

AZAMIAN, B. R., COLEMAN, K. S., DAVIS, J. J., HANSÓN, N. and GREEN, M. L. H. (2002). «Directly observed covalent coupling of quantum dots to single-wall carbon nanotubes», *Chemical Communications*, 4, pp. 366-367.

BABU, P. K., KIM, H. S., KUK, S. T., CHUNG, J. H., OLDFELD, E., WIECKOWSKI, A. and SMOTKIN, E. S. (2005). «Activation of nanoparticle Pt-Ru fuel cell catalysts by heat treatment: A Pt-195 NMR and electrochemical study», *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 36, pp. 17192-17196.

BACHTOLD, A., HADLEY, P., NAKANISHI, T. and DEKKER, C. (2001). «Logic circuits with carbon nanotube transistors», *Science*, 294, 5545, pp. 1317-1320.

BAHR, J. L. and TOUR, J. M. (2002). «Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes», *Journal of Materials Chemistry*, 12, 7, pp. 1952-1958.

BAHR, J. L., YANG, J., KOSYNKIN, D. V., BRONIKOWSKI, M. J., SMALLEY, R. E. and TOUR, J. M. (2001). «Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode», *Journal of the American Chemical Society*, 123, 27, pp. 6536-6542.

BALABAN, T. S., BALABAN, M. C., MALIK, S., HENNRICH, F., FISCHER, R., RÖSNER, H. and KAPPES, M. M. (2006). «Polyacylation of single-walled carbon nanotubes under friedel-crafts conditions: An efficient method for functionalizing, purifying, decorating, and linking carbon allotropes», *Advanced Materials*, 18, 20, pp. 2763-2767.

BANDOW, S., RAO, A. M., WILLIAMS, K. A., THESS, A., SMALLEY, R. E. and EKLUND, P. C. (1997). «Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration», *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 44, pp. 8839-8842.

BANERJEE, S., HEMRAJ-BENNY, T. and WONG, S. S. (2005). «Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes», *Advanced Materials*, 17, 1, pp. 17-29.

BARTHOLOME, C., MIAUDET, P., DERRE, A., MAUGEY, M., ROUBEAU, O., ZAKRI, C. and POULIN, P. (2008). «Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites», *Composites Science and Technology*, 68, 12, pp. 2568-2573.

BENITO, A. M. MASER, W. K.; MARTÍNEZ, M. T. (2005). «Carbon nanotubes: From production to functional composites», *International Journal of Nanotechnology*, 2, 1-2, pp. 71-89.

BERBER, S., KWON, Y. K. and TOMÁNEK, D. (2000). «Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes», *Physical Review Letters*, 84, 20, pp. 4613-4616.

BIRÓ, L. P., HORVÁTH, Z. E., MÁRK, G. I., OSVÁTH, Z., KOÓS, A. A., BENITO, A. M., MASER, W. and LAMBIN, P. (2004). «Carbon nanotube Y junctions: growth and properties», *Diamond and Related Materials*, 13, 2, pp. 241.

BOCKRATH, M., COBDEN, D. H., LU, J., RINZLER, A. G., SMALLEY, R. E., BALENTS, L. and MCEUEN, P. L. (1999). «Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes», *Nature*, 397, 6720, pp. 598-607.

BOM, D., ANDREWS, R., JACQUES, D., ANTHONY, J., CHEN, B., MEIER, M. S. and SELEGUE, J. P. (2002). «Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry», *Nano Letters*, 2, 6, pp. 615-619.

BOUL, P. J., LIU, J., MICKELSON, E. T., HUFFMAN, C. B., ERICSON, L. M., CHIANG, I. W., SMITH, K. A., COLBERT, D. T., HAUGE, R. H., MARGRAVE, J. L. and SMALLEY, R. E. (1999). «Reversible sidewall functionalization of buckytubes», *Chemical Physics Letters*, 310, 3-4, pp. 367-372.

BYON, H. R. and CHOI, H. C. (2006). «Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (SWNT-FETs) with increased schottky contact area for highly sensitive biosensor applications», *Journal of the American Chemical Society*, 128, 7, pp. 2188-2189.

CAÑETE-ROSALES, P., ORTEGA, V., ÁLVAREZ-LUEJE, A., BOLLO, S., GONZÁLEZ, M., ANSÓN, A. and MARTÍNEZ, M. T. (2012). «Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties», *Electrochimica Acta*, 62, pp. 163-171.

CANO, M., BENITO, A.M., MASER, W. K. and URRIO LABEITIA, E. P. (2011). «One-step microwave synthesis of palladium-carbon nanotube hybrids with improved catalytic performance», *Carbon*, 49, 2, pp. 652-658.

CASSELL, A. M., RAYMAKERS, J. A., KONG, J. and DAI, H. J. (1999). «Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes», *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 31, pp. 6484-6492.

CASTELL, P., CANO, M., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2013). «Combination of two dispersants as a valuable strategy to prepare improved poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube composites», *Composites Science and Technology*, 80, 0, pp. 101-107.

CHAE, H. G., SREEKUMAR, T. V., UCHIDA, T. and KUMAR, S. (2005). «A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber», *Polymer*, 46, 24, pp. 10925-10935.

CHE, G., LAKSHMI, B. B., FISHER, E. R. and MARTIN, C. R. (1998). «Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production», *Nature*, 393, 6683, pp. 346-349.

CHEN, S., SHEN, W., WU, G., CHEN, D. and JIANG, M. (2005a). «A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups», *Chemical Physics Letters*, 402, 4-6, pp. 312-317.

CHEN, W. and TAO, X. (2005b). «Self-organizing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane», *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 22, pp. 1763-1767.

CHEN, Y., HADDON, R. C., FANG, S., RAO, A. M., EKLUND, P. C., LEE, W. H., DICKEY, E. C., GRULKE, E. A., PENDERGRASS, J. C., CHAVAN, A., HALEY, B. E. and SMALLEY, R. E. (1998). «Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material», *Journal of Materials Research*, 13, 9, pp. 2423-2431.

CHEN, Y. K., GREEN, M. L. H., GRIFFIN, J. L., HAMMER, J., LOGO, R. M. and TSANG, S. C. (1996). «Purification and opening of carbon nanotubes via bromination», *Advanced Materials*, 8, 12, pp. 1012-1015.

CHHOWALLA, M., TEO, K. B. K., DUCATI, C., RUPESINGHE, N. L., AMARATUNGA, G. A. J., FERRARI, A. C., ROY, D., ROBERTSON, J. and MILNE, W. I. (2001). «Growth process conditions of vertically

aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition», *Journal of Applied Physics*, 90, 10, pp. 5308-5317.

CHIANG, I. W., BRINSON, B. E., HUANG, A. Y., WILLIS, P. A., BRONIKOWSKI, M. J., MARGRAVE, J. L., SMALLEY, R. E. and HAUGE, R. H. (2001). «Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process)», *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 35, pp. 8297-8301.

CHUN, J., FAGAN, J. A., HOBBIE, E. K. and BAUER, B. J. (2008). «Size separation of single-wall carbon nanotubes by flow-field flow fractionation», *Analytical Chemistry*, 80, 7, pp. 2514-2523.

COCHET, M., MASER, W. K., BENITO, A. M., CALLEJAS, M. A., MARTÍNEZ, M. T., BENOIT, J. M., SCHREIBER, J. and CHAUVET, O. (2001). «Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "In-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction», *Chemical Communications*, 16, pp. 1450-1451.

COLEMAN, J. N., DALTON, A. B., CURRAN, S., RUBIO, A., DAVEY, A. P., DRURY, A., MCCARTHY, B., LAHR, B., AJAYAN, P. M., ROTH, S., BARKLIE, R. C. and BLAU, W. J. (2000). «Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer», *Advanced Materials*, 12, 3, pp. 213-216.

COLEMAN, J. N., KHAN, U., BLAU, W. J. and GUN'KO, Y. K. (2006). «Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites», *Carbon*, 44, 9, pp. 1624-1652.

COLEMAN, K. S., BAILEY, S. R., FOGDEN, S. and GREEN, M. L. H. (2003). «Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Bingel reaction», *Journal of the American Chemical Society*, 125, 29, pp. 8722-8723.

COLLINS, P. G. and AVOURIS, P. (2000). «Nanotubes for electronics», *Scientific American*, 283, 6, pp. 62-69.

COLOMER, J. F., PIEDIGROSSO, P., FONSECA, A. and NAGY, J. B. (1999). «Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis», *Synthetic Metals*, 103, 1-3, pp. 2482-2483.

COLOMER, J. F., STEPHAN, C., LEFRANT, S., VAN TENDELOO, G., WILLEMS, I., KONYA, Z., FONSECA, A., LAURENT, C. and NAGY,



J. B. (2000). «Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method», *Chemical Physics Letters*, 317, 1-2, pp. 83-89.

COZZOLI, P. D., PELLEGRINO, T. and MANNA, L. (2006). «Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures», *Chemical Society Reviews*, 35, 11, pp. 1195-1208.

CRiado, A., GÓMEZ-ESCALONILLA, M. J., FIERRO, J. L. G., URBINA, A., PEÑA, D., GUITIÁN, E. and LANGA, F. (2010). «Cycloaddition of benzyne to SWCNT: Towards CNT-based paddle wheels», *Chemical Communications*, 46, 37, pp. 7028-7030.

DAI, H. J. (2002). «Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties», *Accounts of Chemical Research*, 35, 12, pp. 1035-1044.

DEKKER, C. (1999). «Carbon nanotubes as molecular quantum wires», *Physics Today*, 52, 5, pp. 22-28.

DELGADO, J. L., DE LA CRUZ, P., LANGA, F., URBINA, A., CASADO, J. and LÓPEZ NAVARRETE, J. T. (2004). «Microwave-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by Diels-Alder cycloaddition», *Chemical Communications*, 10, 15, pp. 1734-1735.

DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M., GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M., ANSÓN, A., MARTÍNEZ-RUBI, Y., MARTÍNEZ, M. T., SIMARD, B. and GÓMEZ, M. A. (2010). «High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties», *Carbon*, 48, 12, pp. 3500-3511.

DILLON, A. C., GENNETT, T., JONES, K. M., ALLEMAN, J. L., PARILLA, P. A. and HEBEN, M. J. (1999). «A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials», *Advanced Materials*, 11, 16, pp. 1354-1358.

DOORN, S. K., FIELDS III, R. E., HU, H., HAMON, M. A., HADDON, R. C., SELEGUE, J. P. and MAJIDI, V. (2002). «High resolution capillary electrophoresis of carbon nanotubes», *Journal of the American Chemical Society*, 124, 12, pp. 3169-3174.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G. and SAITO, R. (1992). «CARBON-FIBERS BASED ON C-60 AND THEIR SYMMETRY», *Physical Review B*, 45, 11, pp. 6234-6242.

DUESBERG, G. S., MUSTER, J., KRSTIC, V., BURGHARD, M. and ROTH, S. (1998). «Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes», *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67, 1, pp. 117-119.

DUJARDIN, E., EBBESEN, T. W., KRISHNAN, A. and TREACY, M. M. J. (1998). «Purification of single-shell nanotubes», *Advanced Materials*, 10, 8, pp. 611-613.

DYKE, C. A. and TOUR, J. M. (2004). «Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications», *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 51, pp. 11151-11159.

EBBESEN, T. W., AJAYAN, P. M., HIURA, H. and TANIGAKI, K. (1994). «PURIFICATION OF NANOTUBES», *Nature*, 367, 6463, pp. 519-519.

ELLIS, A. V., VJAYAMOHANAN, K., GOSWAIMI, R., CHAKRAPANI, N., RAMANATHAN, L. S., AJAYAN, P. M. and RAMANATH, G. (2003). «Hydrophobic anchoring of monolayer-protected gold nanoclusters to carbon nanotubes», *Nano Letters*, 3, 3, pp. 279-282.

FAN, J., WAN, M., ZHU, D., CHANG, B., PAN, Z. and XIE, S. (1999). «Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole», *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 11, pp. 2605-2610.

FORRÓ, L., SALVETAT, J.-P., BONARD, J. M., BASCA, R., THOMSON, N. H., GARAJ, S., NGA, L. T., GAÁL, R., KULIK, A., RUZICKA, B., DEGIORGI, L., BACHTOLD, A., SHÖNENBERGER, C., PEKKER, S. and HERNARDI., K. (2000). «Science and Application of Nanotubes». New York, Kluwer Academic/Plenym Publishers.

FRACKOWIAK, E., JUREWICZ, K., DELPEUX, S. and BÉGUIN, F. (2001). «Nanotubular materials for supercapacitors», *Journal of Power Sources*, 97-98, pp. 822-825.

GAO, B., KLEINHAMMES, A., TANG, X. P., BOWER, C., FLEMING, L., WU, Y. and ZHOU, O. (1999). «Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium», *Chemical Physics Letters*, 307, 3-4, pp. 153-157.

GAO, J., ITKIS, M. E., YU, A., BEKYAROVA, E., ZHAO, B. and HADDON, R. C. (2005). «Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber», *Journal of the American Chemical Society*, 127, 11, pp. 3847-3854.

GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M., CASTELL, P., BESPIN-GASCON, S., ANSÓN-CASAOS, A., DÍEZ-PASCUAL, A. M., GÓMEZ-FATOU, M. A., BENITO, A. M., MASER, W. K. and MARTÍNEZ, M. T. (2012). «Covalent functionalization of MWCNTs with poly(p-phenylene sulphide) oligomers: a route to the efficient integration through a chemical approach», *Journal of Materials Chemistry*, 22, 39, pp. 21285-21297.

GONZÁLEZ-VIDAL, N., DE ILARDUYA, A. M., MUÑOZ-GUERRA, S., CASTELL, P. and MARTÍNEZ, M. T. (2010). «Synthesis and properties of poly(hexamethylene terephthalate)/multiwall carbon nanotubes nanocomposites», *Composites Science and Technology*, 70, 5, pp. 789-796.

GORGA, R. E. and COHEN, R. E. (2004). «Toughness enhancements in poly(methyl methacrylate) by addition of oriented multiwall carbon nanotubes», *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 42, 14, pp. 2690-2702.

GUO, H., ZHU, H., LIN, H., ZHANG, J. and YU, L. (2008). «Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotube/polythiophene composites», *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, 5, pp. 706-710.

GUO, T., NIKOLAEV, P., RINZLER, A. G., TOMANEK, D., COLBERT, D. T. and SMALLEY, R. E. (1995). «SELF-ASSEMBLY OF TUBULAR FULLERENES», *Journal of Physical Chemistry*, 99, 27, pp. 10694-10697.

HAFNER, J. H., CHEUNG, C. L. and LIEBER, C. M. (1999). «Growth of nanotubes for probe microscopy tips», *Nature*, 398, 6730, pp. 761-762.

HAMADA, N., SAWADA, S. and OSHIYAMA, A. (1992). «NEW ONE-DIMENSIONAL CONDUCTORS - GRAPHITIC MICROTUBULES», *Physical Review Letters*, 68, 10, pp. 1579-1581.

HAMWI, A., ALVERGNAT, H., BONNAMY, S. and BÉGUIN, F. (1997). «Fluorination of carbon nanotubes», *Carbon*, 35, 6, pp. 723-728.

HERNADI, K., SISKA, A., THIÊN-NGA, L., FORRÓ, L. and KIRICSI, I. (2001). «Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes», *Solid State Ionics*, 141-142, pp. 203-209.

HERNÁNDEZ, E., GOZE, C., BERNIER, P. and RUBIO, A. (1998). «Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes», *Physical Review Letters*, 80, 20, pp. 4502-4505.

HIRSCH, A. (2002). «Functionalization of single-walled carbon nanotubes», *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 11, pp. 1853-1859.

HIRSCH, A. and VOSTROWSKY, O. (2005). «Functionalization of carbon nanotubes. Functional Molecular Nanostructures», A. D. Schluter. Berlin, Springer-Verlag Berlin. **245**: 193-237.

HOFMANN, S., DUCATI, C., ROBERTSON, J. and KLEINSORGE, B. (2003). «Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition», *Applied Physics Letters*, 83, 1, pp. 135-137.

HOLZINGER, M., ABRAHAM, J., WHELAN, P., GRAUPNER, R., LEY, L., HENNRICH, F., KAPPES, M. and HIRSCH, A. (2003). «Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-)oxycarbonyl nitrenes», *Journal of the American Chemical Society*, 125, 28, pp. 8566-8580.

HU, H., ZHAO, B., ITKIS, M. E. and HADDON, R. C. (2003). «Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes», *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 50, pp. 13838-13842.

HU, N., ZHOU, H., DANG, G., RAO, X., CHEN, C. and ZHANG, W. (2007). «Efficient dispersion of multi-walled carbon nanotubes by in situ polymerization», *Polymer International*, 56, 5, pp. 655-659.

HUANG, W., WANG, Y., LUO, G. and WEI, F. (2003). «99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing», *Carbon*, 41, 13, pp. 2585-2590.

IIJIMA, S. (1991). «Helical Microtubules of Graphitic Carbon», *Nature*, 354, 6348, pp. 56-58.

JEYNES, J. C. G., MENDOZA, E., CHOW, D. C. S., WATTS, P. C. P., MCFADDEN, J. and SILVA, S. R. P. (2006). «Generation of chemically unmodified pure single-walled carbon nanotubes by solubilizing with RNA and treatment with ribonuclease A», *Advanced Materials*, 18, 12, pp. 1598-1602.

JIA, Z., WANG, Z., XU, C., LIANG, J., WEI, B., WU, D. and ZHU, S. (1999). «Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites», *Materials Science and Engineering A*, 271, 1-2, pp. 395-400.

JIANG, K. Y., EITAN, A., SCHADLER, L. S., AJAYAN, P. M., SIEGEL, R. W., GROBERT, N., MAYNE, M., REYES-REYES, M., TERRONES, H. and TERRONES, M. (2003). «Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes», *Nano Letters*, 3, 3, pp. 275-277.

JIMENEZ, P., MASER, W. K., CASTELL, P., MARTÍNEZ, M. T. and BENITO, A. M. (2009). «Nanofibrillar polyaniline: Direct route to carbon nanotube water dispersions of high concentration», *Macromolecular Rapid Communications*, 30, 6, pp. 418-422.

JOURNET, C., MASER, W., BERNIER, P., LOISEAU, A., LAMY DE LA CHAPPELLE, M., LEFRANT, S., DENIARD, P., LEE, R. and FISCHER, J. (1997). « 'Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique' », *Nature*, 338, 6644, pp. 756-758.

KANG, J. H. and PARK, J. K. (2007). «Magnetophoretic continuous purification of single-walled carbon nanotubes from catalytic impurities in a microfluidic device», *Small*, 3, 10, pp. 1784-1791.

KANZOW, H., SCHMALZ, A. and DING, A. (1998). «Laser-assisted production of multi-walled carbon nanotubes from acetylene», *Chemical Physics Letters*, 295, 5-6, pp. 525-530.

KIM, P., SHI, L., MAJUMDAR, A. and MCEUEN, P. L. (2001). «Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes», *Physical Review Letters*, 87, 21, pp. 2155021-2155024.

KITIYANAN, B., ÁLVAREZ, W. E., HARWELL, J. H. and RESASCO, D. E. (2000). «Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts», *Chemical Physics Letters*, 317, 3-5, pp. 497-503.

KONG, J., CHAPLINE, M. G. and DAI, H. J. (2001). «Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors», *Advanced Materials*, 13, 18, pp. 1384-1386.

KOSHIO, A., YUDASAKA, M. and IJIMA, S. (2007). «Disappearance of inner tubes and generation of double-wall carbon nanotubes from highly dense multiwall carbon nanotubes by heat treatment», *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 1, pp. 10-12.

KOTA, A. K., CIPRIANO, B. H., DUESTERBERG, M. K., GERSHON, A. L., POWELL, D., RAGHAVAN, S. R. and BRUCK, H. A. (2007). «Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites», *Macromolecules*, 40, 20, pp. 7400-7406.

LEE, N. S., CHUNG, D. S., HAN, I. T., KANG, J. H., CHOI, Y. S., KIM, H. Y., PARK, S. H., JIN, Y. W., YI, W. K., YUN, M. J., JUNG, J. E., LEE, C. J., YOU, J. H., JO, S. H., LEE, C. G. and KIM, J. M. (2001). «Application of carbon nanotubes to field emission displays», *Diamond and Related Materials*, 10, 2, pp. 265-270.

LI, Y., MANN, D., ROLANDI, M., KIM, W., URAL, A., HUNG, S., JAVEY, A., CAO, J., WANG, D., YENILMEZ, E., WANG, Q., GIBBONS, J. F., NISHI, Y. and DAI, H. (2004a). «Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method», *Nano Letters*, 4, 2, pp. 317-321.

LI, Y., ZHANG, X., LUO, J., HUANG, W., CHENG, J., LUO, Z., LI, T., LIU, F., XU, G., KE, X., LIN, L. and GEISE, H. J. (2004b). «Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments», *Nanotechnology*, 15, 11, pp. 1645-1649.

LIANG, F., SADANA, A. K., PEERA, A., CHATTOPADHYAY, J., GU, Z., HAUGE, R. H. and BILLUPS, W. E. (2004). «A convenient route to functionalized carbon nanotubes», *Nano Letters*, 4, 7, pp. 1257-1260.

LIU, J., RINZLER, A. G., DAI, H., HAFNER, J. H., KELLEY BRADLEY, R., BOUL, P. J., LU, A., IVERSON, T., SHELIMOV, K., HUFFMAN, C. B., RODRÍGUEZ-MACIAS, F., SHON, Y. S., LEE, T. R., COLBERT, D. T. and SMALLEY, R. E. (1998). «Fullerene pipes», *Science*, 280, 5367, pp. 1253-1256.

LIU, P. (2005). «Modifications of carbon nanotubes with polymers», *European Polymer Journal*, 41, 11, pp. 2693-2703.

MAEHASHI, K., KATSURA, T., KERMAN, K., TAKAMURA, Y., MATSUMOTO, K. and TAMIYA, E. (2007). «Label-free protein biosensor based on aptamer-modified carbon nanotube field-effect transistors», *Analytical Chemistry*, 79, 2, pp. 782-787.

MANCHADO, M. A. L., VALENTINI, L., BIAGIOTTI, J. and KENNY, J. M. (2005). «Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing», *Carbon*, 43, 7, pp. 1499-1505.

MARTEL, R. (2008). «Sorting carbon nanotubes for electronics», *ACS Nano*, 2, 11, pp. 2195-2199.

MARTÍNEZ, M. T., CALLEJAS, M. A., BENITO, A. M., COCHET, M., SEEGER, T., ANSÓN, A., SCHREIBER, J., GORDON, C., MARHIC, C.,

CHAUVET, O., FIERRO, J. L. G. and MASER, W. K. (2003a). «Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: Structural modification, intercalation and functionalisation», *Carbon*, 41, 12, pp. 2247-2256.

MARTÍNEZ, M. T., CALLEJAS, M. A., BENITO, A. M., COCHET, M., SEEGER, T., ANSÓN, A., SCHREIBER, J., GORDON, C., MARHIC, C., CHAUVET, O. and MASER, W. K. (2003b). «Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments», *Nanotechnology*, 14, 7, pp. 691-695.

MARTÍNEZ, M. T., CALLEJAS, M. A., BENITO, A. M., MASER, W. K., COCHET, M., ANDRES, J. M., SCHREIBER, J., CHAUVET, O. and FIERRO, J. L. G. (2002). «Microwave single walled carbon nanotubes purification», *Chemical Communications*, 9, pp. 1000-1001.

MARTÍNEZ-MORLANES, M. J., CASTELL, P., ALONSO, P. J., MARTÍNEZ, M. T. and PUERTOLAS, J. A. (2012). «Multi-walled carbon nanotubes acting as free radical scavengers in gamma-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene composites», *Carbon*, 50, 7, pp. 2442-2452.

MARUYAMA, S., KOJIMA, R., MIYAUCHI, Y., CHIASHI, S. and KOHNO, M. (2002). «Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol», *Chemical Physics Letters*, 360, 3-4, pp. 229-234.

MASER, W. K., BENITO, A. M., MUÑOZ, E., DE VAL, M., MARTÍNEZ, M. T., LARREA, A. and DE LA FUENTE, G. F. (2001). «Production of carbon nanotubes by CO<sub>2</sub> laser evaporation of various carbonaceous feedstock materials», *Nanotechnology*, 12, 2, pp. 147-151.

MASER, W. K., MUÑOZ, E., BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T., DE LA FUENTE, G. F., MANIETTE, Y., ANGLARET, E. and SAUVAJOL, J. L. (1998). «Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method», *Chemical Physics Letters*, 292, 4-6, pp. 587-593.

MCNALLY, T., PÖTSCHKE, P., HALLEY, P., MURPHY, M., MARTIN, D., BELL, S. E. J., BRENNAN, G. P., BEIN, D., LEMOINE, P. and QUINN, J. P. (2005). «Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites», *Polymer*, 46, 19 SPEC. ISS., pp. 8222-8232.

MEIER, J. G., CRESPO, C., PELEGAY, J. L., CASTELL, P., SAINZ, R., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2011). «Processing dependency of percolation threshold of MWCNTs in a thermoplastic elastomeric block copolymer», *Polymer*, 52, 8, pp. 1788-1796.

MEINCKE, O., KAEMPFER, D., WEICKMANN, H., FRIEDRICH, C., VATHAUER, M. and WARTH, H. (2004). «Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene», *Polymer*, 45, 3, pp. 739-748.

MENES, O., CANO, M., BENEDITO, A., GIMENEZ, E., CASTELL, P., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2012). «The effect of ultra-thin graphite on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane elastomer composites», *Composites Science and Technology*, 72, 13, pp. 1595-1601.

MINTMIRE, J. W., DUNLAP, B. I. and WHITE, C. T. (1992). «ARE FULLERENE TUBULES METALLIC», *Physical Review Letters*, 68, 5, pp. 631-634.

MINTMIRE, J. W., DUNLAP, B. I. and WHITE, C. T. (1995). «ELECTRONIC AND STRUCTURAL-PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES», *Carbon*, 33, 7, pp. 893-902.

MONIRUZZAMAN, M. and WINEY, K. I. (2006). «Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes», *Macromolecules*, 39, 16, pp. 5194-5205.

MOORE, V. C. S., M. S.; HAROZ, E. H.; HAUGE, R. H.; SMALLEY, R. E.; SCHMIDT, J.; TALMON, Y. (2003). «Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants», *Nano Letters*, 3, 10, pp. 1379-1382.

MURPHY, R., COLEMAN, J. N., CADEK, M., MCCARTHY, B., BENT, M., DRURY, A., BARKLIE, R. C. and BLAU, W. J. (2002). «High-yield, nondestructive purification and quantification method for multiwalled carbon nanotubes», *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12, pp. 3087-3091.

NGUYEN, J. J., TURANO, S. and READY, W. J. (2012). «The Synthesis of Carbon Nanotubes Grown on Metal Substrates: A Review», *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 4, 12, pp. 1123-1131.



NIKOLAEV, P., BRONIKOWSKI, M. J., BRADLEY, R. K., ROHMUND, F., COLBERT, D. T., SMITH, K. A. and SMALLEY, R. E. (1999). «Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide», *Chemical Physics Letters*, 313, 1-2, pp. 91-97.

NUNEZ, J. D., MASER, W. K., MAYORAL, M. C., ANDRES, J. M. and BENITO, A. M. (2011). «Platelet-like catalyst design for high yield production of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition», *Carbon*, 49, 7, pp. 2483-2491.

O'CONNELL, M. J., BOUL, P., ERICSON, L. M., HUFFMAN, C., WANG, Y., HAROZ, E., KUPER, C., TOUR, J., AUSMAN, K. D. and SMALLEY, R. E. (2001). «Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping», *Chemical Physics Letters*, 342, 3-4, pp. 265-271.

PARK, Y. S., CHOI, Y. C., KIM, K. S., CHUNG, D. C., BAE, D. J., AN, K. H., LIM, S. C., ZHU, X. Y. and LEE, Y. H. (2001). «High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing», *Carbon*, 39, 5, pp. 655-661.

PENG, X. H. and WONG, S. S. (2009). «Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces», *Advanced Materials*, 21, 6, pp. 625-642.

PÉREZ-JUSTE, J., PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZAN, L. M. and MULVANEY, P. (2005). «Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications», *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 17-18, pp. 1870-1901.

PÉREZ-MENDOZA, M., VALLES, C., MASER, W. K., MARTÍNEZ, M. T. and BENITO, A. M. (2005). «Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes», *Nanotechnology*, 16, 5, pp.

PIAO, L., LI, Y., CHEN, J., CHANG, L. and LIN, J. Y. S. (2002). «Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst», *Catalysis Today*, 74, 1-2, pp. 145-155.

POP, E., MANN, D., WANG, Q., GOODSON, K. and DAI, H. (2006). «Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature», *Nano Letters*, 6, 1, pp. 96-100.

PÖTSCHKE, P., BHATTACHARYYA, A. R. and JANKE, A. (2004). «Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: Microscopic studies on the state of dispersion», *European Polymer Journal*, 40, 1, pp. 137-148.

PUTZ, K. W., MITCHELL, C. A., KRISHNAMOORTI, R. and GREEN, P. F. (2004). «Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites», *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 42, 12, pp. 2286-2293.

QIAN, D., DICKEY, E. C., ANDREWS, R. and RANTELL, T. (2000). «Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites», *Applied Physics Letters*, 76, 20, pp. 2868-2870.

QU, L., VECA, L. M., LIN, Y., KITAYGORODSKIY, A., CHEN, B., MCCALL, A. M., CONNELL, J. W. and SUN, Y. P. (2005). «Soluble nylon-functionalized carbon nanotubes from anionic ring-opening polymerization from nanotube surface», *Macromolecules*, 38, 24, pp. 10328-10331.

RINZLER, A. G., HAFNER, J. H., NIKOLAEV, P., LOU, L., KIM, S. G., TOMÁNEK, D., NORDLANDER, P., COLBERT, D. T. and SMALLEY, R. E. (1995). «Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire», *Science*, 269, 5230, pp. 1550-1553.

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. and SMALLEY, R. E. (1998). «Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization», *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67, 1, pp. 29-37.

SAINI, R. K., CHIANG, I. W., PENG, H., SMALLEY, R. E., BILLUPS, W. E., HAUGE, R. H. and MARGRAVE, J. L. (2003). «Covalent sidewall functionalization of single wall carbon nanotubes», *Journal of the American Chemical Society*, 125, 12, pp. 3617-3621.

SAINZ, R., BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T., GALINDO, J. F., SOTRES, J., BARÓ, A. M., CORRAZE, B., CHAUVET, O., DALTON, A. B., BAUGHMAN, R. H. and MASER, W. K. (2005a). «A soluble and highly functional polyaniline-carbon nanotube composite», *Nanotechnology*, 16, 5, pp.

SAINZ, R., BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T., GALINDO, J. F., SOTRES, J., BARÓ, A. M., CORRAZE, B., CHAUVET, O. and MASER,

W. K. (2005b). «Soluble self-aligned carbon nanotube/polyaniline composites», *Advanced Materials*, 17, 3, pp. 278-281.

SAITO, R., FUJITA, M., DRESSSELHAUS, G. and DRESSSELHAUS, M. S. (1992). «ELECTRONIC-STRUCTURE OF CHIRAL GRAPHENE TUBULES», *Applied Physics Letters*, 60, 18, pp. 2204-2206.

SÁNCHEZ-POMALES, G., SANTIAGO-RODRÍGUEZ, L., RIVERA-VÉLEZ, N. E. and CABRERA, C. R. (2007). «Characterization of the DNA-assisted purification of single-walled carbon nanotubes», *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 204, 6, pp. 1791-1796.

SAYAGO, I., TERRADO, E., ALEIXANDRE, M., HORRILLO, M. C., FERNÁNDEZ, M. J., LOZANO, J., LAFUENTE, E., MASER, W. K., BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T., GUTIÉRREZ, J. and MUÑOZ, E. (2007). «Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection», *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 122, 1, pp. 75-80.

SHAFFER, M. S. P. and WINDLE, A. H. (1999). «Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites», *Advanced Materials*, 11, 11, pp. 937-941.

SINGH, P., CAMPIDELLI, S., GIORDANI, S., BONIFAZI, D., BIANCO, A. and PRATO, M. (2009). «Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes», *Chemical Society Reviews*, 38, 8, pp. 2214-2230.

SO, H. H., CHO, J. W. and SAHOO, N. G. (2007). «Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites», *European Polymer Journal*, 43, 9, pp. 3750-3756.

STEVENS, J. L., HUANG, A. Y., PENG, H., CHIANG, I. W., KHABASHESKU, V. N. and MARGRAVE, J. L. (2003). «Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines», *Nano Letters*, 3, 3, pp. 331-336.

SUN, Y. P., FU, K. F., LIN, Y. and HUANG, W. J. (2002). «Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications», *Accounts of Chemical Research*, 35, 12, pp. 1096-1104.

SUNG, J. H., KIM, H. S., JIN, H. J., CHOI, H. J. and CHIN, I. J. (2004). «Nanofibrous membranes prepared by multiwalled carbon nanotube/

poly(methyl methacrylate) composites», *Macromolecules*, 37, 26, pp. 9899-9902.

TAGMATARCHIS, N. and PRATO, M. (2004). «Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions», *Journal of Materials Chemistry*, 14, 4, pp. 437-439.

TANG, Z. K., ZHANG, L., WANG, N., ZHANG, X. X., WEN, G. H., LI, G. D., WANG, J. N., CHAN, C. T. and SHENG, P. (2001). «Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes», *Science*, 292, 5526, pp. 2462-2465.

TANS, S. J., VERSCHUEREN, A. R. M. and DEKKER, C. (1998). «Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube», *Nature*, 393, pp. 393.

TASIS, D., TAGMATARCHIS, N., BIANCO, A. and PRATO, M. (2006). «Chemistry of carbon nanotubes», *Chemical Reviews*, 106, 3, pp. 1105-1136.

TERRONES, M. (2003). «Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes», *Annual Review of Materials Research*, 33, pp. 419-501.

THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H. J., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C. H., LEE, Y. H., KIM, S. G., RINZLER, A. G., COLBERT, D. T., SCUSERIA, G. E., TOMANEK, D., FISCHER, J. E. and SMALLEY, R. E. (1996). «Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes», *Science*, 273, 5274, pp. 483-487.

THOMASSIN, J. M., KOLLAR, J., CALDARELLA, G., GERMAIN, A., JÉRÔME, R. and DETREMBLEUR, C. (2007). «Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications», *Journal of Membrane Science*, 303, 1-2, pp. 252-257.

TOBIAS, G., SHAO, L., SALZMANN, C. G., HUH, Y. and GREEN, M. L. H. (2006). «Purification and opening of carbon nanotubes using steam», *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 45, pp. 22318-22322.

TREACY, M. M. J., EBBESEN, T. W. and GIBSON, J. M. (1996). «Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes», *Nature*, 381, 6584, pp. 678-680.

TSANG, S. C., GUO, Z. J., CHEN, Y. K., GREEN, M. L. H., HILL, H. A. O., HAMBLEY, T. W. and SADLER, P. J. (1997). «Immobilization of platinated and iodinated oligonucleotides on carbon nanotubes», *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 36, 20, pp. 2198-2200.

TSANG, S. C., HARRIS, P. J. F. and GREEN, M. L. H. (1993). «THINNING AND OPENING OF CARBON NANOTUBES BY OXIDATION USING CARBON-DIOXIDE», *Nature*, 362, 6420, pp. 520-522.

TUMMALA, N. R. and STRIOLO, A. (2009). «SDS Surfactants on carbon nanotubes: Aggregate morphology», *ACS Nano*, 3, 3, pp. 595-602.

UMEK, P., SEO, J. W., HERNADI, K., MRZEL, A., PECHY, P., MIHAILOVIC, D. D. and FORRÓ, L. (2003). «Addition of Carbon Radicals Generated from Organic Peroxides to Single Wall Carbon Nanotubes», *Chemistry of Materials*, 15, 25, pp. 4751-4755.

VACCARINI, L., GOZE, C., HENRARD, L., HERNANDEZ, E., BERNIER, P. and RUBIO, A. (2000). «Mechanical and electronic properties of carbon and boron-nitride nanotubes», *Carbon*, 38, 11-12, pp. 1681-1690.

VALLES, C., PÉREZ-MENDOZA, M., MARTÍNEZ, M. T., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2007). «CVD production of double-wall and triple-wall carbon nanotubes», *Diamond and Related Materials*, 16, 4-7 SPEC. ISS., pp. 1087-1090.

VALLES, C., PÉREZ-MENDOZA, M., CASTELL, P., MARTÍNEZ, M. T., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2006). «Towards helical and Y-shaped carbon nanotubes: The role of sulfur in CVD processes», *Nanotechnology*, 17, 17, pp. 4292-4299.

WANG, C., WAJE, M., WANG, X., TANG, J. M., HADDON, R. C. and YAN, Y. S. (2004). «Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes», *Nano Letters*, 4, 2, pp. 345-348.

WANG, J. S., WAI, C. M., SHIMIZU, K., CHENG, F., BOECKL, J. J., MARUYAMA, B. and BROWN, G. (2007a). «Purification of single-walled carbon nanotubes using a supercritical fluid extraction method», *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 35, pp. 13007-13012.

WANG, Y., SHAN, H., HAUGE, R. H., PASQUALI, M. and SMALLEY, R. E. (2007b). «A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes», *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 6, pp. 1249-1252.

WILDGOOSE, G. G., BANKS, C. E. and COMPTON, R. G. (2006). «Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: Methods and applications», *Small*, 2, 2, pp. 182-193.

WILTSHIRE, J. G., KHLOBYSTOV, A. N., LI, L. J., LYAPIN, S. G., BRIGGS, G. A. D. and NICHOLAS, R. J. (2004). «Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes», *Chemical Physics Letters*, 386, 4-6, pp. 239-243.

WONG, E. W., SHEEHAN, P. E. and LIEBER, C. M. (1997). «Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes», *Science*, 277, 5334, pp. 1971-1975.

XIA, H. and SONG, M. (2005). «Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites», *Soft Matter*, 1, 5, pp. 386-394.

XIAO, Q., WANG, P. H., JI, L. L., TAN, X. K. and OUYANG, L. L. (2007). «Dispersion of carbon nanotubes in aqueous solution with cationic surfactant CTAB», *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, 22, 6, pp. 1122-1126.

YAN, L. Y., POON, Y. F., CHAN-PARK, M. B., CHEN, Y. and ZHANG, Q. (2008). «Individually dispersing single-walled carbon nanotubes with novel neutral pH water-soluble chitosan derivatives», *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 20, pp. 7579-7587.

YANG, C. M., PARK, J. S., AN, K. H., LIM, S. C., SEO, K., KIM, B., PARK, K. A., HAN, S., PARK, C. Y. and LEE, Y. H. (2005a). «Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids», *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 41, pp. 19242-19248.

YANG, D. Q., HENNEQUIN, B. and SACHER, E. (2006). «XPS demonstration of pi-pi interaction between benzyl mercaptan and multiwalled carbon nanotubes and their use in the adhesion of Pt nanoparticles», *Chemistry of Materials*, 18, 21, pp. 5033-5038.

YANG, J., HU, J., WANG, C., QIN, Y. and GUO, Z. (2004). «Fabrication and characterization of soluble multi-walled carbon nanotubes reinforced P(MMA-co-EMA) composites», *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 9, pp. 828-832.

YANG, Y., XIE, L., CHEN, Z., LIU, M., ZHU, T. and LIU, Z. (2005b). «Purification and length separation of single-walled carbon nanotubes using chromatographic method», *Synthetic Metals*, 155, 3, pp. 455-460.

YAO, N., LORDI, V., MA, S. X. C., DUJARDIN, E., KRISHNAN, A., TREACY, M. M. J. and EBBESEN, T. W. (1998). «Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes», *Journal of Materials Research*, 13, 9, pp. 2432-2437.

YE, X. R., CHEN, L. H., WANG, C., AUBUCHON, J. F., CHEN, I. C., GAPING, A. I., TALBOT, J. B. and JIN, S. (2006). «Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotube arrays», *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 26, pp. 12938-12942.

YOO, H. J., JUNG, Y. C., SAHOO, N. G. and CHO, J. W. (2006). «Polyurethane-carbon nanotube nanocomposites prepared by in-situ polymerization with electroactive shape memory», *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 45 B, 4, pp. 441-451.

YU, A., BEKYAROVA, E., ITKIS, M. E., FAKHRUTDINOV, D., WEBSTER, R. and 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, pp. 9902-9908.

YU, M. F., FILES, B. S., AREPALLI, S. and RUOFF, R. S. (2000a). «Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties», *Physical Review Letters*, 84, 24, pp. 5552-5555.

YU, M. F., LOURIE, O., DYER, M. J., MOLONI, K., KELLY, T. F. and RUOFF, R. S. (2000b). «Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load», *Science*, 287, 5453, pp. 637-640.

YUDASAKA, M., KATAURA, H., ICHIHASHI, T., QIN, L. C., KAR, S. and IJIMA, S. (2001). «Diameter Enlargement of HiPco Single-Wall Carbon Nanotubes by Heat Treatment», *Nano Letters*, 1, 9, pp. 487-489.

ZHANG, L., KINY, V. U., PENG, H., ZHU, J., LOBO, R. F. M., MARGRAVE, J. L. and KHABASHESKU, V. N. (2004). «Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with hydroxyl group-terminated moieties», *Chemistry of Materials*, 16, 11, pp. 2055-2061.

ZHAO, X., OHKOHCHI, M., INOUE, S., SUZUKI, T., KADOYA, T. and ANDO, Y. (2006). «Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge», *Diamond and Related Materials*, 15, 4-8, pp. 1098-1102.

ZHENG, M., JAGOTA, A., SEMKE, E. D., DINER, B. A., MCLEAN, R. S., LUSTIG, S. R., RICHARDSON, R. E. and TASSI, N. G. (2003). «DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes», *Nature Materials*, 2, 5, pp. 338-342.

ZIMMERMAN, J. L., BRADLEY, R. K., HUFFMAN, C. B., HAUGE, R. H. and MARGRAVE, J. L. (2000). «Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes», *Chemistry of Materials*, 12, 5, pp. 1361-1366.