

Dispersión de Rayos X aplicado al análisis estructural de  
Nanotubos de Carbono  
Polímeros y sus  
Nanocomposites

T. A. Ezquerro



Instituto de Estructura de la Materia, CSIC  
Serrano 119, Madrid 28006,  
Spain

Escuela de Verano Jaca, 19-23 Junio 2006.

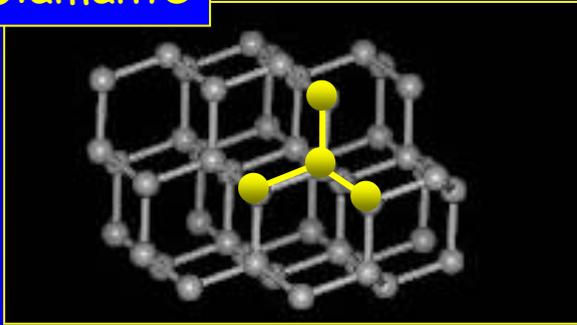
## Dispersión de Rayos X aplicado al análisis estructural de Nanotubos de Carbono Polímeros y sus Nanocomposites

1. Introducción
2. Dispersión de Rayos X a ángulos altos, bajos
3. Morfología de nanotubos de carbono:
  - a) Nanotubos de pared simple (SWCNT)
  - b) Nanotubos de pared múltiple (MWCNT)
  - c) Agregados de nanotubos
  - d) Aglomerados de nanotubos
4. Morfología de materiales compuestos de polímero y nanotubos de carbono:
  - a) Dispersión de los nanotubos
  - b) Morfología inducida por el procesado
5. Conclusiones

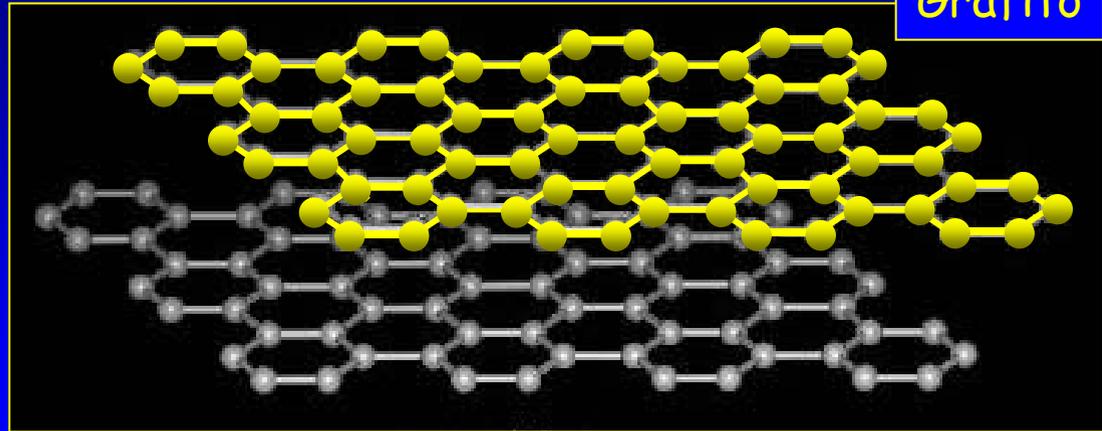
<http://www.iem.cfmac.csic.es/fmacro/tutorials.htm>

# Introducción : Formas alotrópicas del carbono

Diamante



Grafito

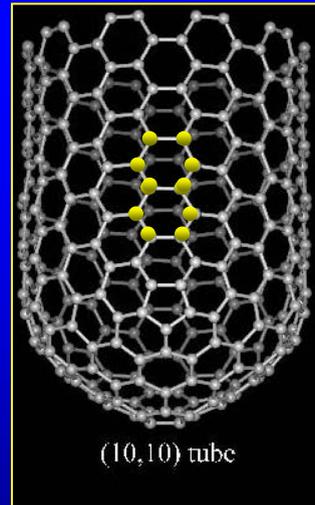


Fulereo  $C_{60}$



1996-Premio Nóbel  
(Curl, Kroto y Smalley)

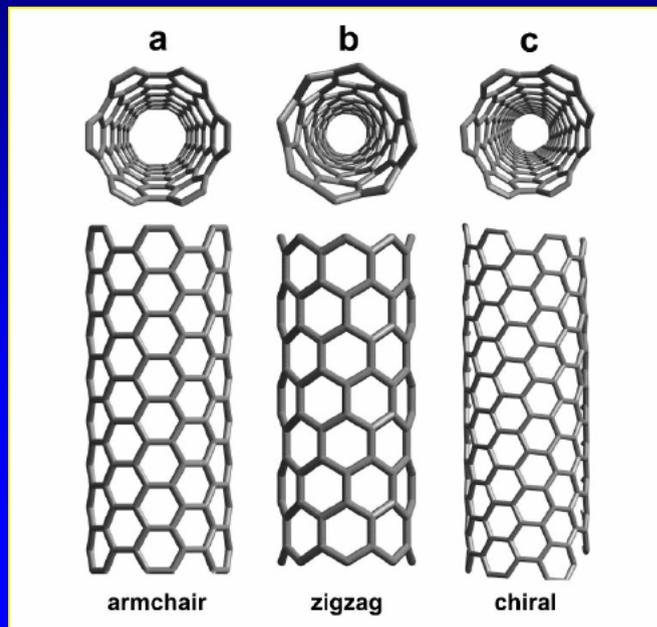
Nanotubo



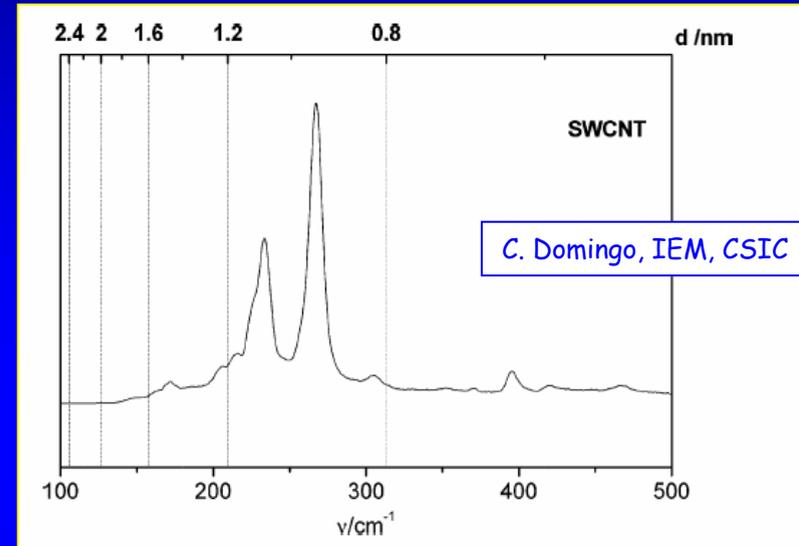
Módulo elástico  $\approx 1$  TPa  
Tensión de ruptura: 200 GPa

1991- Iijima

# Introducción :Propiedades electrónicas



- Las propiedades electrónicas dependen de la quiralidad
- La espectroscopía Raman permite caracterizarlas
- Diámetro del nanotubo:



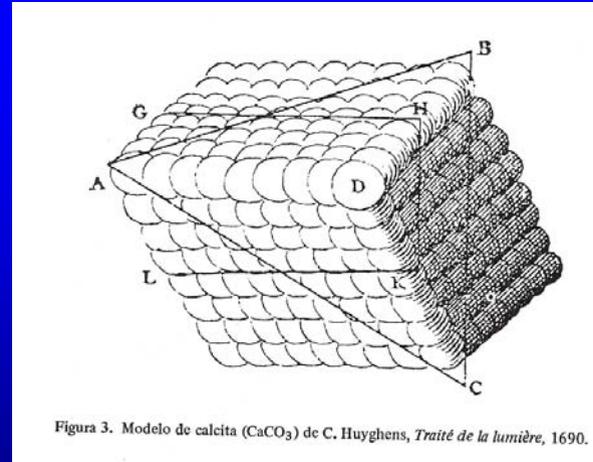
- M. Terrones, Annu. Rev. Mater. Res. 2003, 33:419-501
- A. Jorio et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 1118, 2001
- M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund, Advances in Physics, 2000, 49, 705

$$d \text{ (nm)} = 248 / \nu_{\text{RBM}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$d \text{ (nm)} = 223.5 / \nu_{\text{RBM}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} - 12.5$$

¿ Qué nos ofrece la dispersión de Rayos X ?

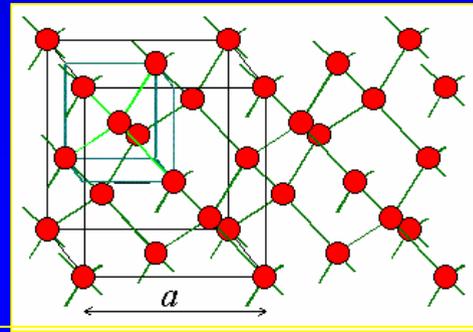
- Los cristales se conocen desde la antigüedad
- La palabra cristal se aplicaba al cuarzo y al hielo.
- **Siglo XI** d.c. Farmacopea China: primeras referencias científicas a los cristales.
- **Edad media.** El término adquiere un significado más general para describir sustancias naturales con apariencia de gran regularidad en su forma externa.
- **Siglo XVII** se observa el crecimiento cristalino en laboratorio.
- **1824 Seiber** propone que los bloques elementales de los cristales están formados por esferas.



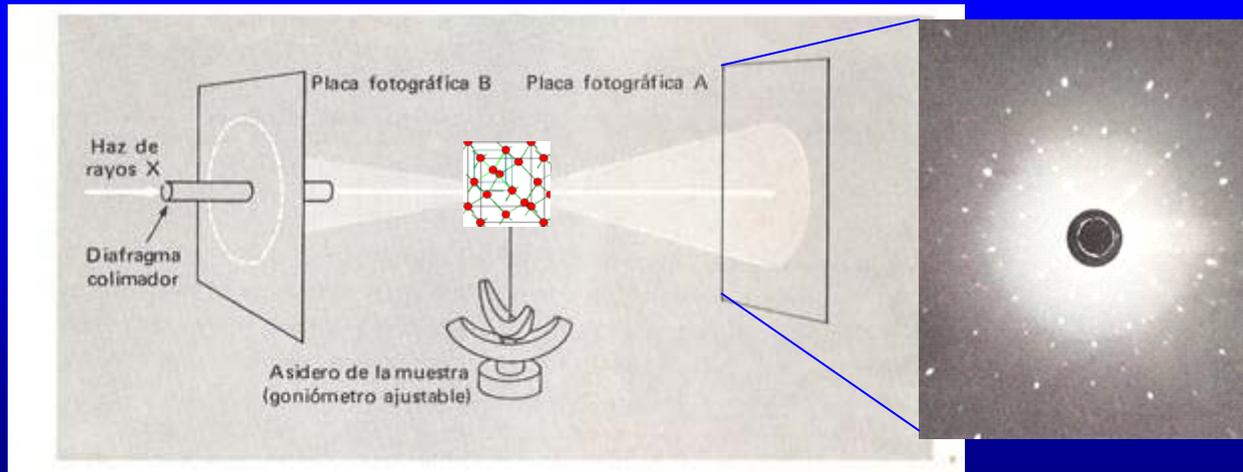
- 1912 Laue desarrolla una teoría elemental de la difracción de rayos X por una disposición periódica de elementos. Primeras observaciones experimentales:

## Método de Laue

### Difracción por monocristales: Silicio

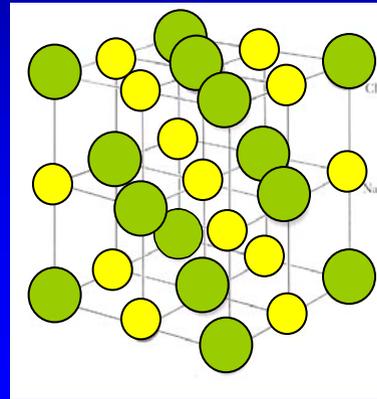


Monocristal



## •1913 Bragg. Primeras estructuras cristalinas:

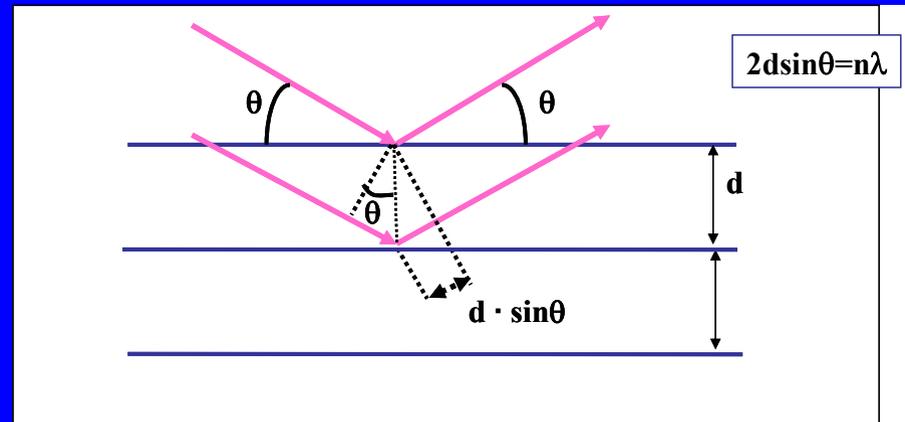
- Los rayos X son de naturaleza ondulatoria, puesto que son difractados
- Los cristales están formados por una distribución periódica de átomos



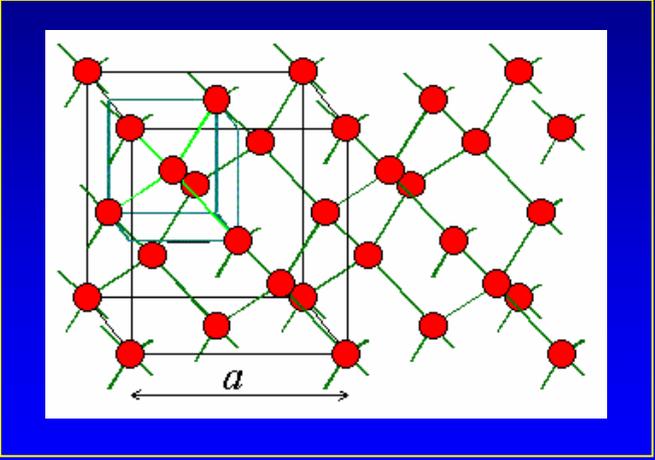
ClNa



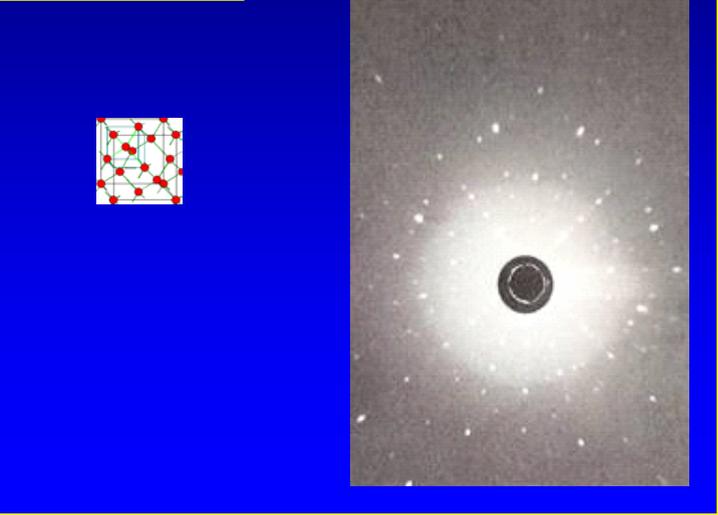
## Ley de Bragg



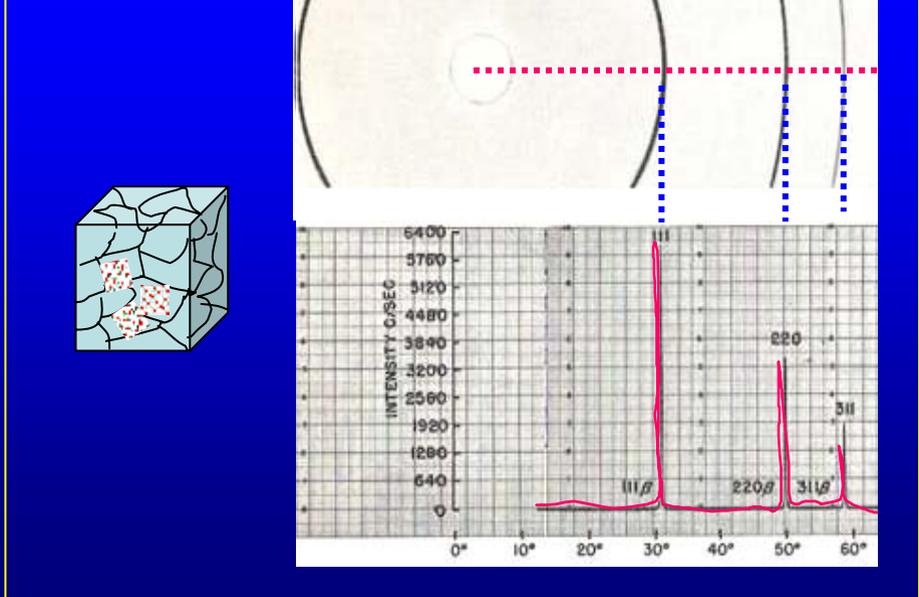
# Difracción por policristales: Silicio



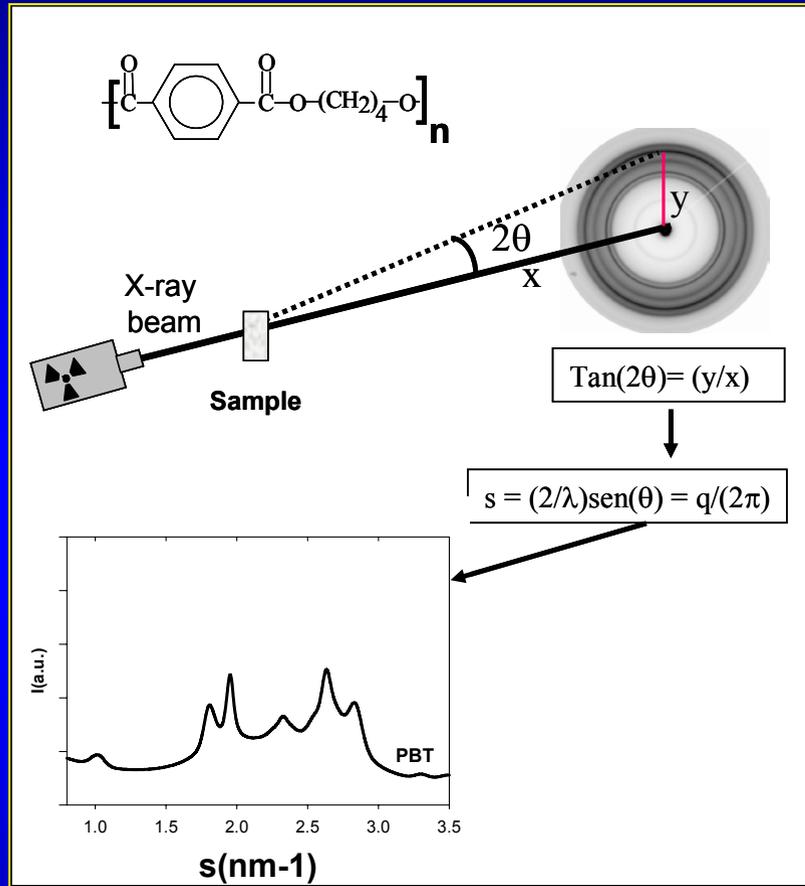
## Monocrystal



## Policristal

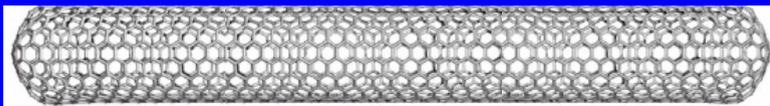


# Difracción por policristales

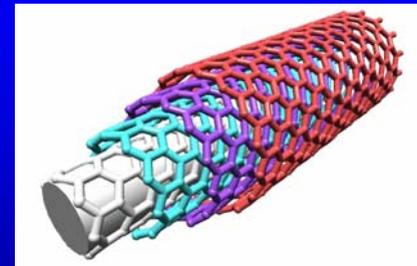
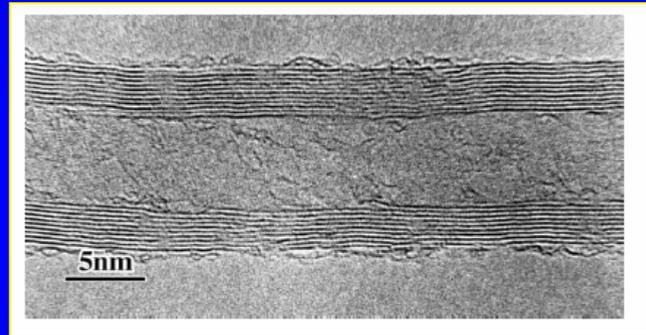


## Carbon nanotubos

De pared simple  
(Single Wall Carbon nanotubes)  
(SWCNT)



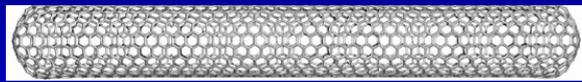
De pared compuesta  
(Multi-Wall Carbon nanotubes)  
(MWCNT)



- M. Terrones, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003, 33:419-501
- E.T. Thostenson et al. *Composites Science and Technology* 61, 1899 (2001).
- Steffen Weber's Crystallography Picture Book  
[www.jcrystal.com/steffenweber/pb/swpb1.pdf](http://www.jcrystal.com/steffenweber/pb/swpb1.pdf)

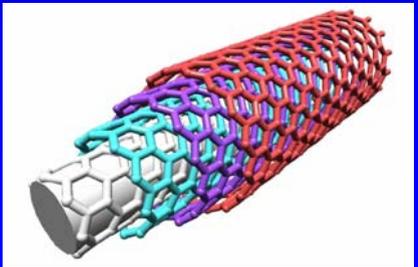
# Difracción de nanotubos individuales

## SWCNT

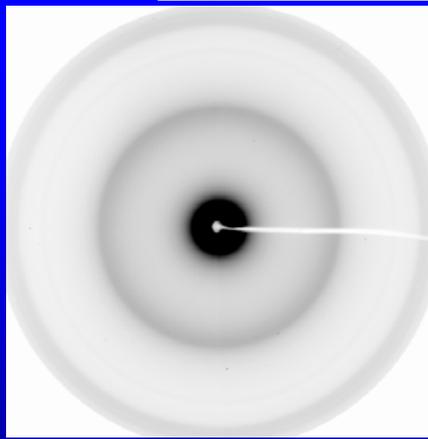


No presenta periodicidad de planos cristalinos → No hay difracción

## MWCNT

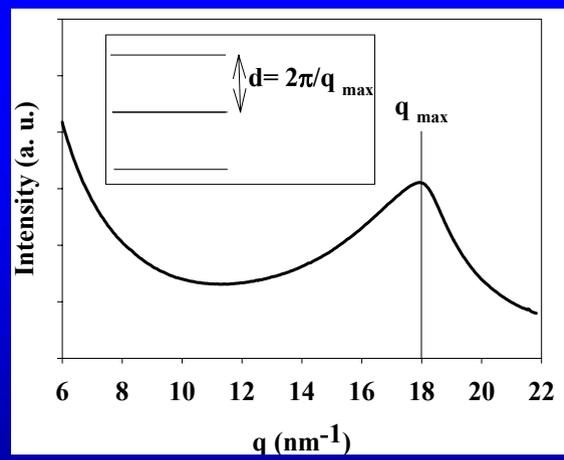


$$d = 2\pi/q_{\max}$$



(a)

Espectro de difracción de rayos X de un MWCNT (Nanocyl S.A.)

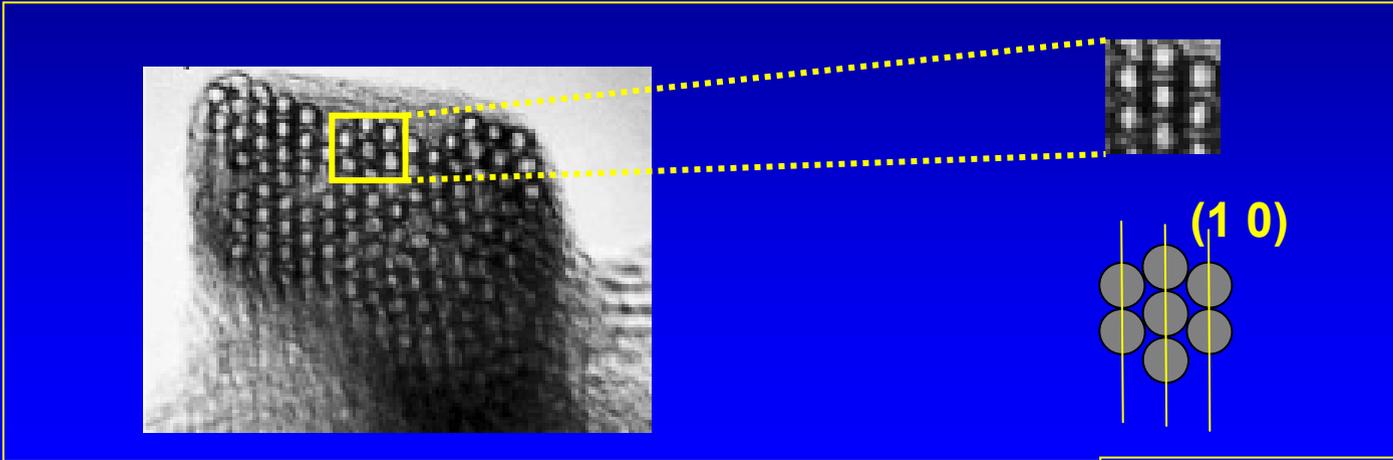


(b)

Perfil radial de intensidad

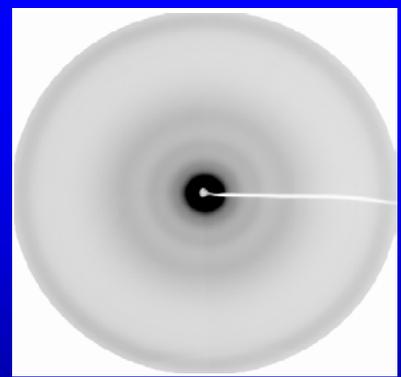
# Morfología de nanotubos de carbono: agregados de nanotubos

•Debido a los métodos de preparación los nanotubos de carbono presentan agregación



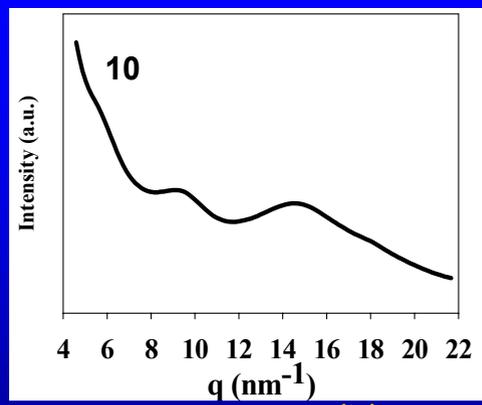
A. Thess et al., Science 273, 483 (1996).  
S. Rols et al. Eur. Phys. J. B 18, 201 (2000).

## Difracción de agregados de nanotubos



(a)

Espectro de difracción de rayos X de un agregado de SWCNT (HiPco, CNI)

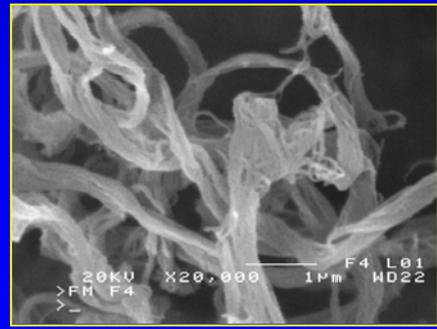
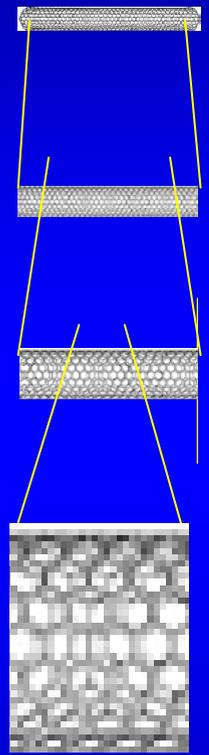


(b)

Perfil radial de intensidad

# Aglomerados de nanotubos: objetos fractales

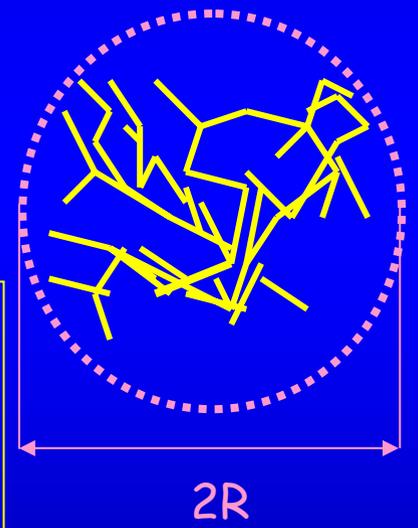
- Un objeto fractal posee autosimilitud en un determinada rango espacial
- Un tubo posee autosimilitud en el rango espacial entre su longitud y su diámetro



- Un aglomerado de nanotubos puede ser una estructura fractal

Masa  $\propto R^d$  ,  $d = \text{dimensión fractal}$

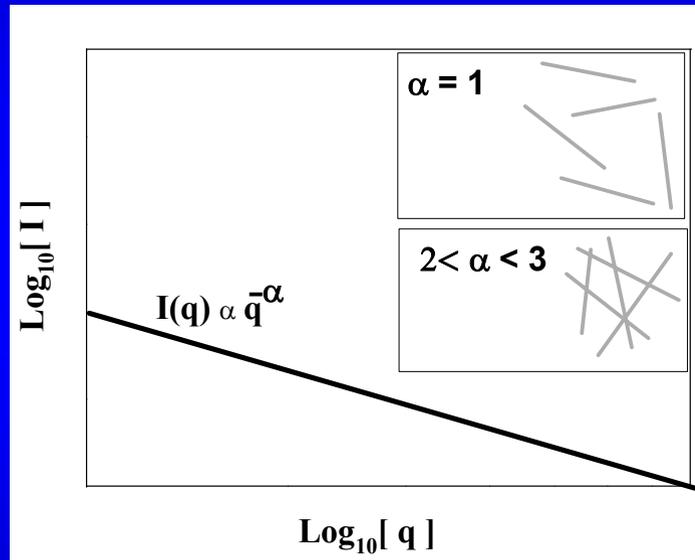
$d = 1$  varillas  
 $d = 2$  discos       $1 < d < 3$  fractales  
 $d = 3$  esferas



J.E. Martin, A.J. Hurd, *Appl. Cryst.* 20, 61 (1987).  
B.J. Bauer, E.K. Hobbie, M.L. Becker, *Macromolecules* 39, 2637 (2006).

- Dispersión de rayos X por fractales:

$$I(q) \propto q^{-\alpha}, \quad q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta), \quad 2\theta \text{ ángulo de dispersión}$$

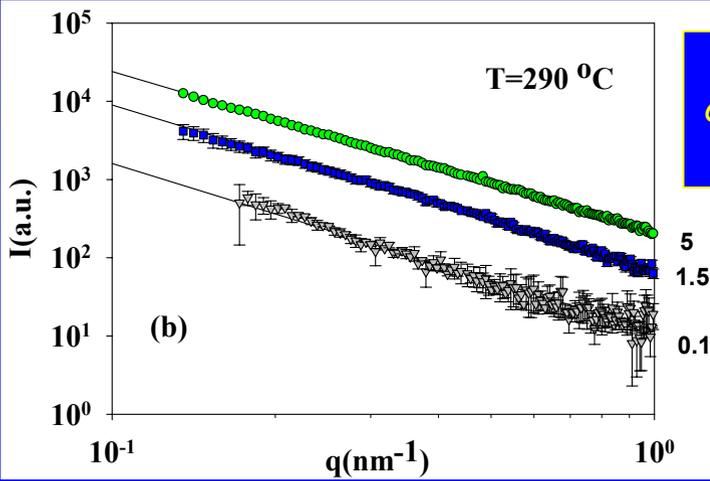


Dispersión óptima  $\alpha = 1$



# Aglomerados de nanotubos: Dispersión de rayos X por fractales

- Intensidad de rayos X dispersadas por muestras de SWCNT dispersadas en un fundido polimérico (PET)



SWCNT concentración (en peso %)

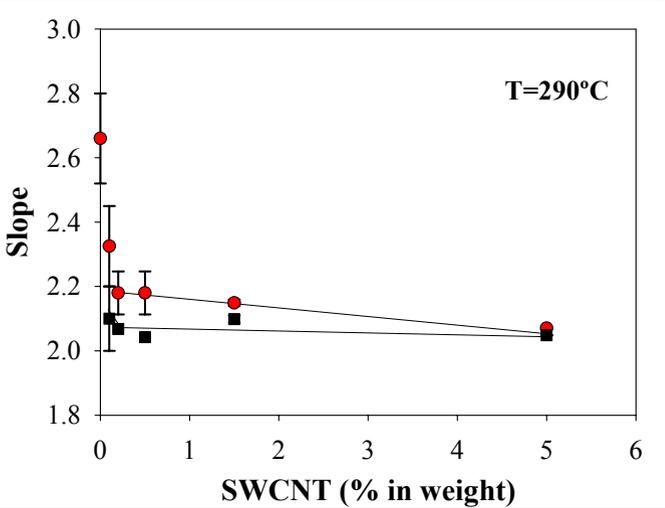
5  
1.5  
0.1

- Valores de las pendientes ( $\alpha$ )

$$\alpha > 2$$



Aglomeración de Nanotubos



# Morfología de materiales compuestos de polímero y nanotubos de carbono

Nanocomposite

Un material compuesto de una matriz y un aditivo de tamaño nanoscópico en el cual la interfase matriz-aditivo es el parámetro crucial en lugar de serlo la fracción de volumen del aditivo (composites tradicionales)

Polímero  
+  
CNT

Termoplásticos: PE, PET, Nylon....

Duroplásticos: Resinas epoxy, poliuretanos....

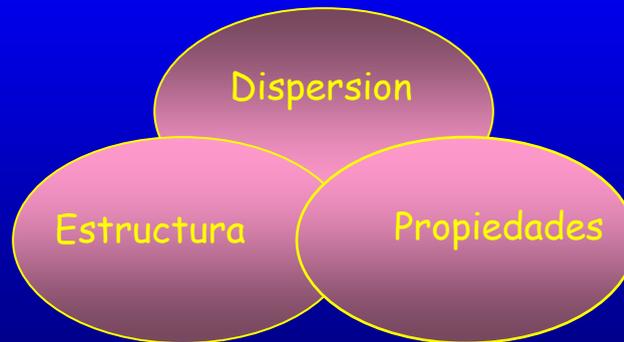
SWCNT, MWCNT...

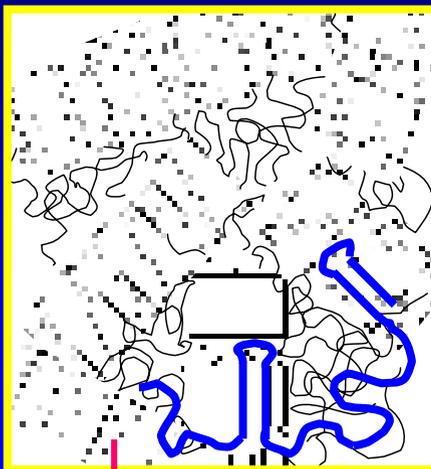
Procesado

Mezcla en fundido: mezcladoras de doble husillo, rodillos  
inyección en molde...

Polimerización in situ: CNT + monómero  
y posterior polimerización

Mezcla en disolución

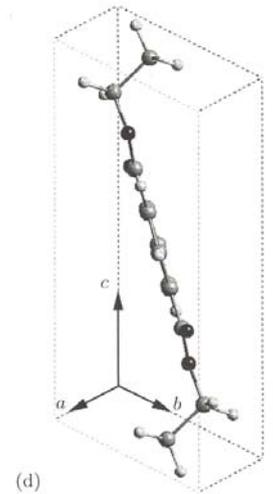
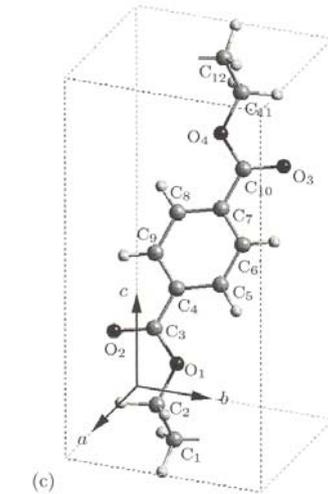
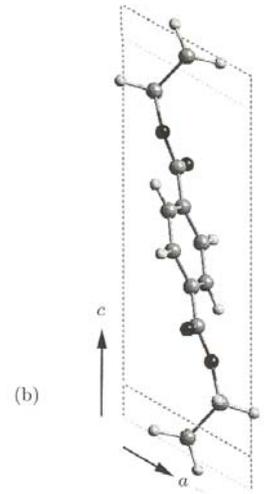
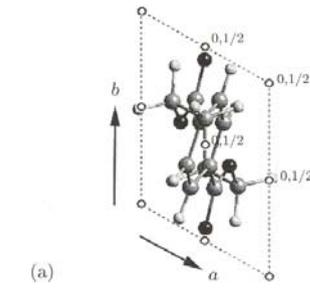
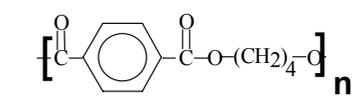




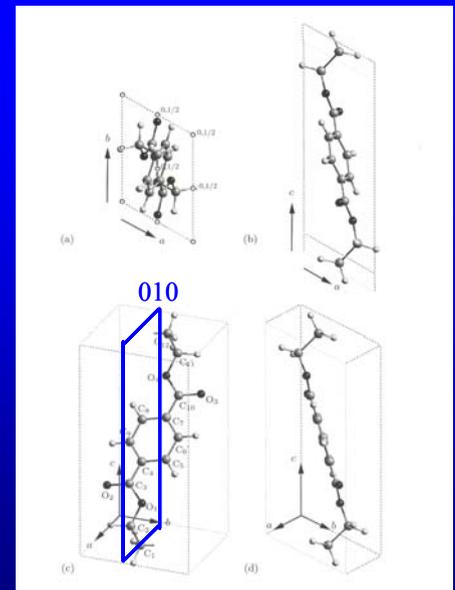
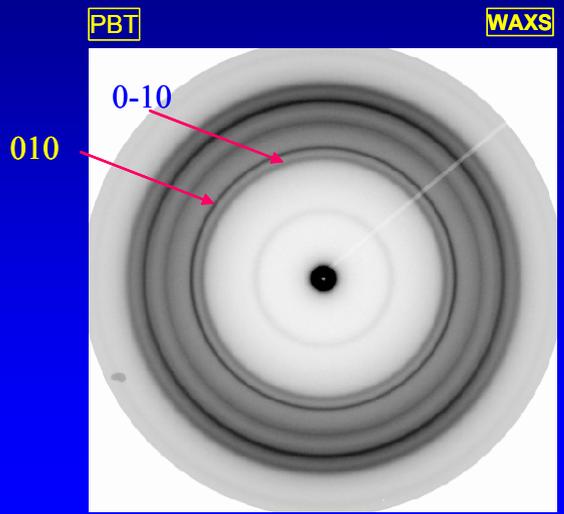
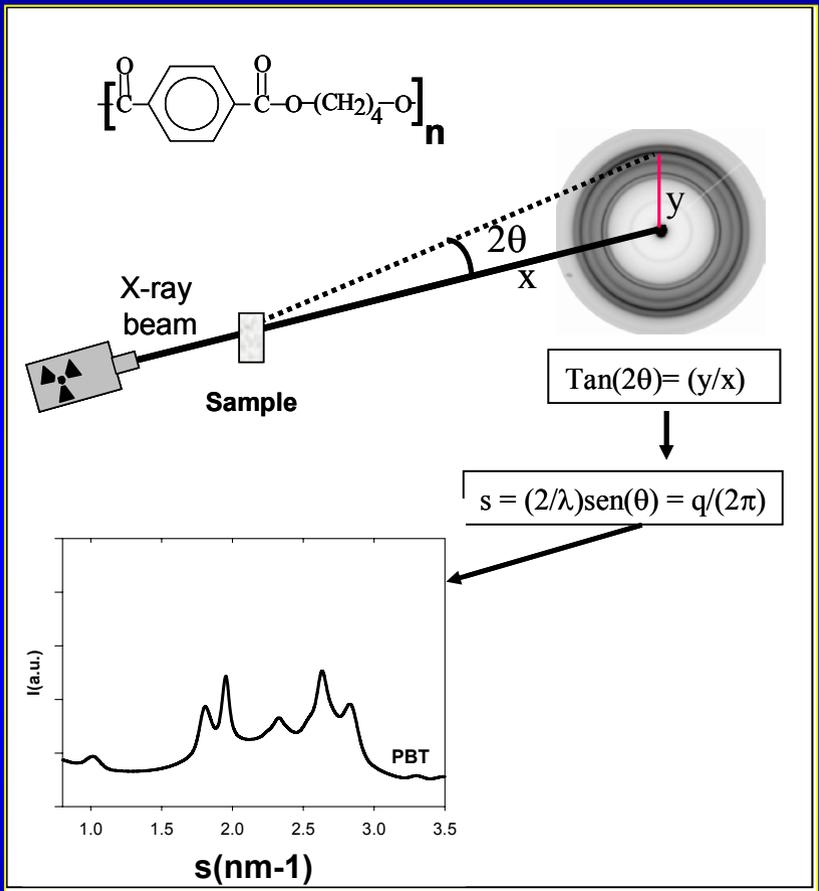
Fase amorfa

Fase cristalina

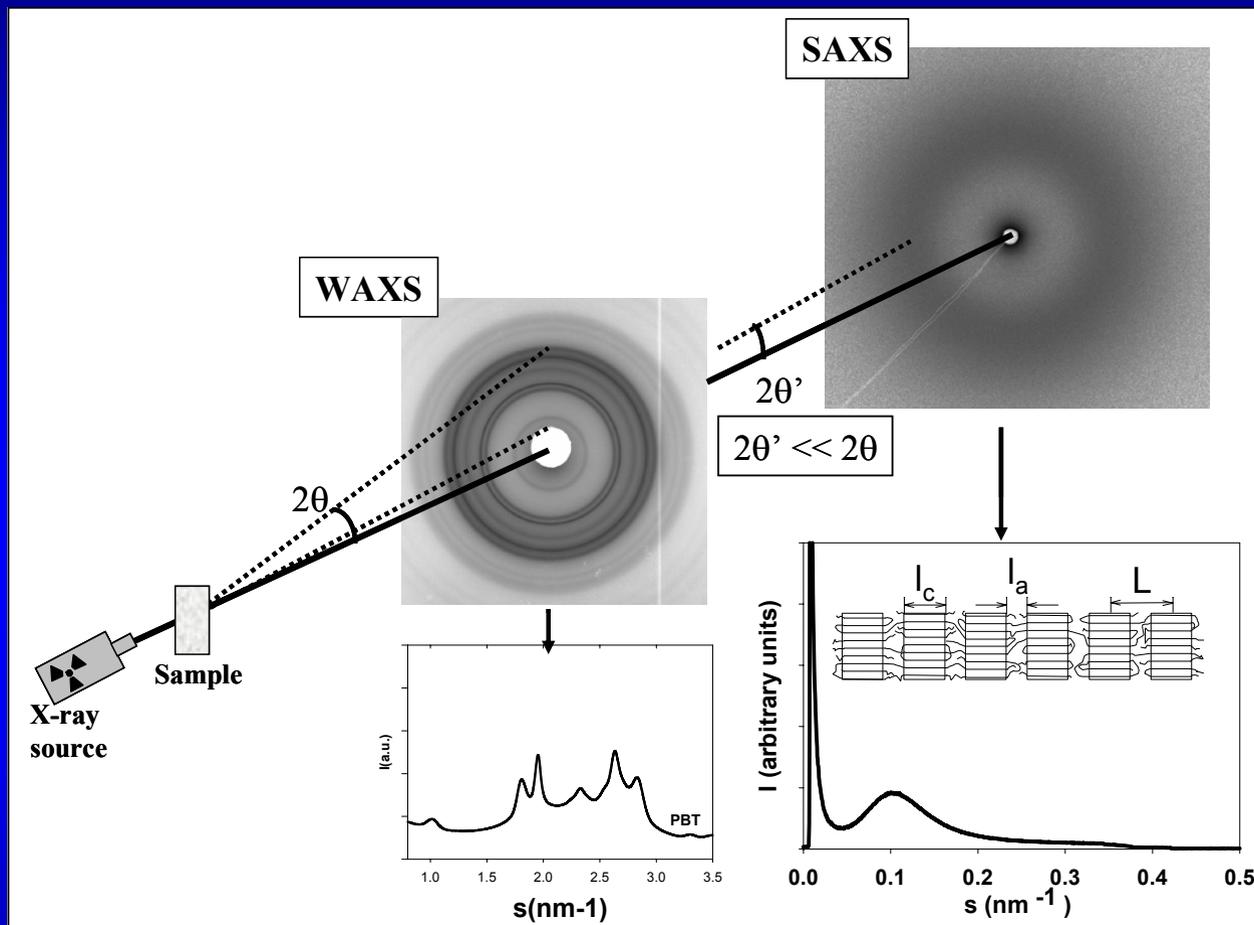
Sustancias policristalinas



# Difracción por Polímeros Semicristalinos

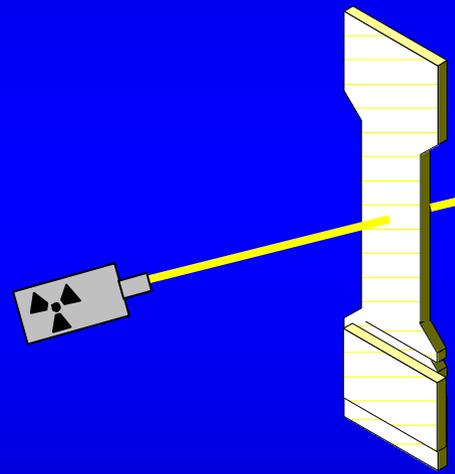


# Difracción por Polímeros Semicristalinos: ángulos altos (WAXS) y bajos (SAXS)

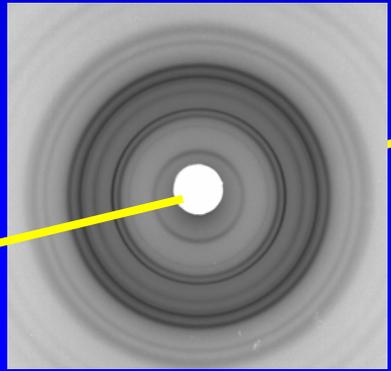


# Difracción por Nanocomposites

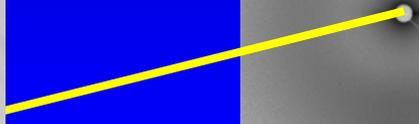
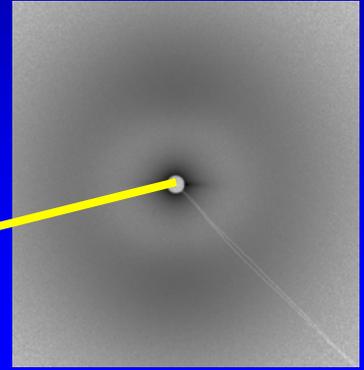
Composite: PBT-SWCNT  
(0.2% en peso de SWCNT)



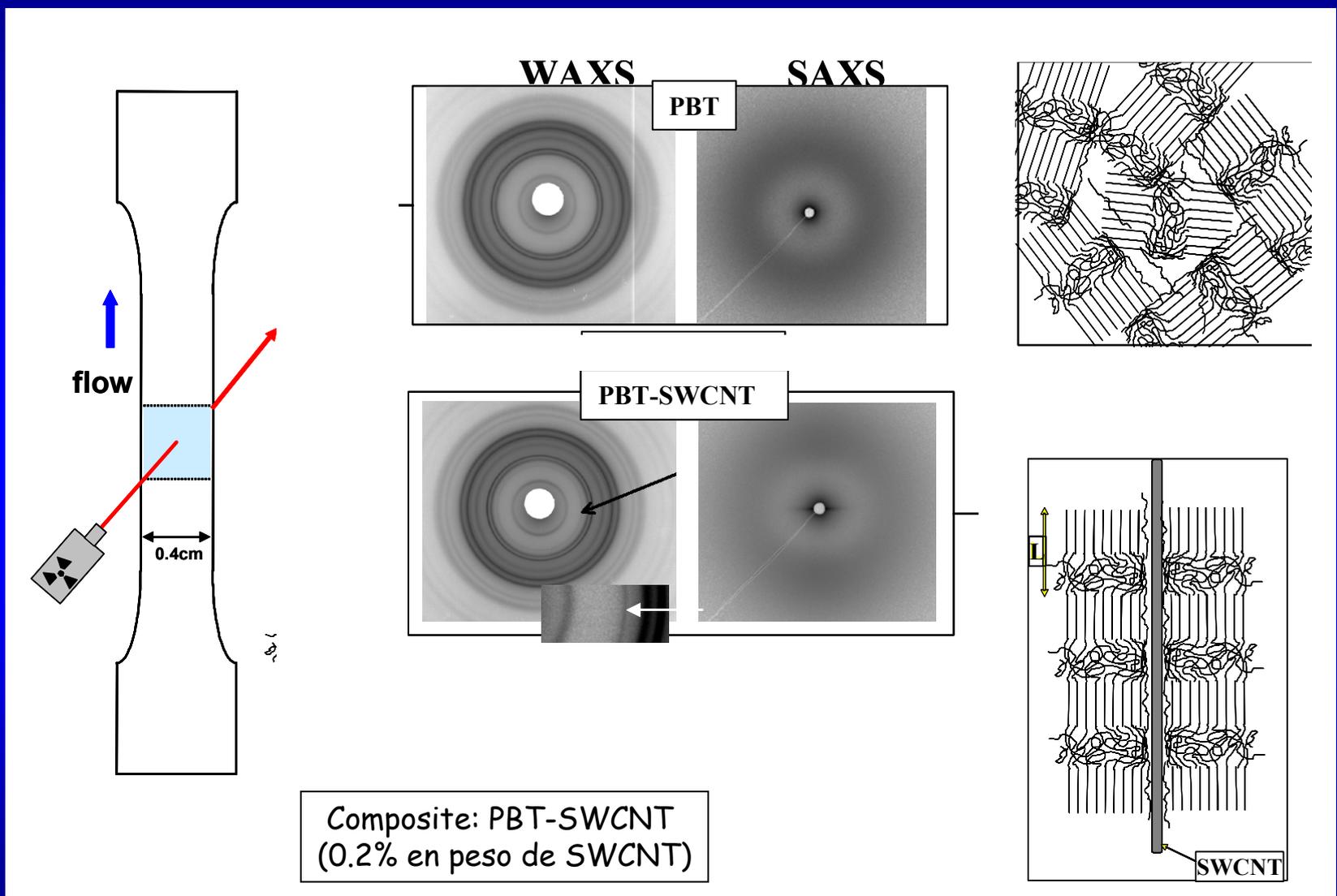
WAXS



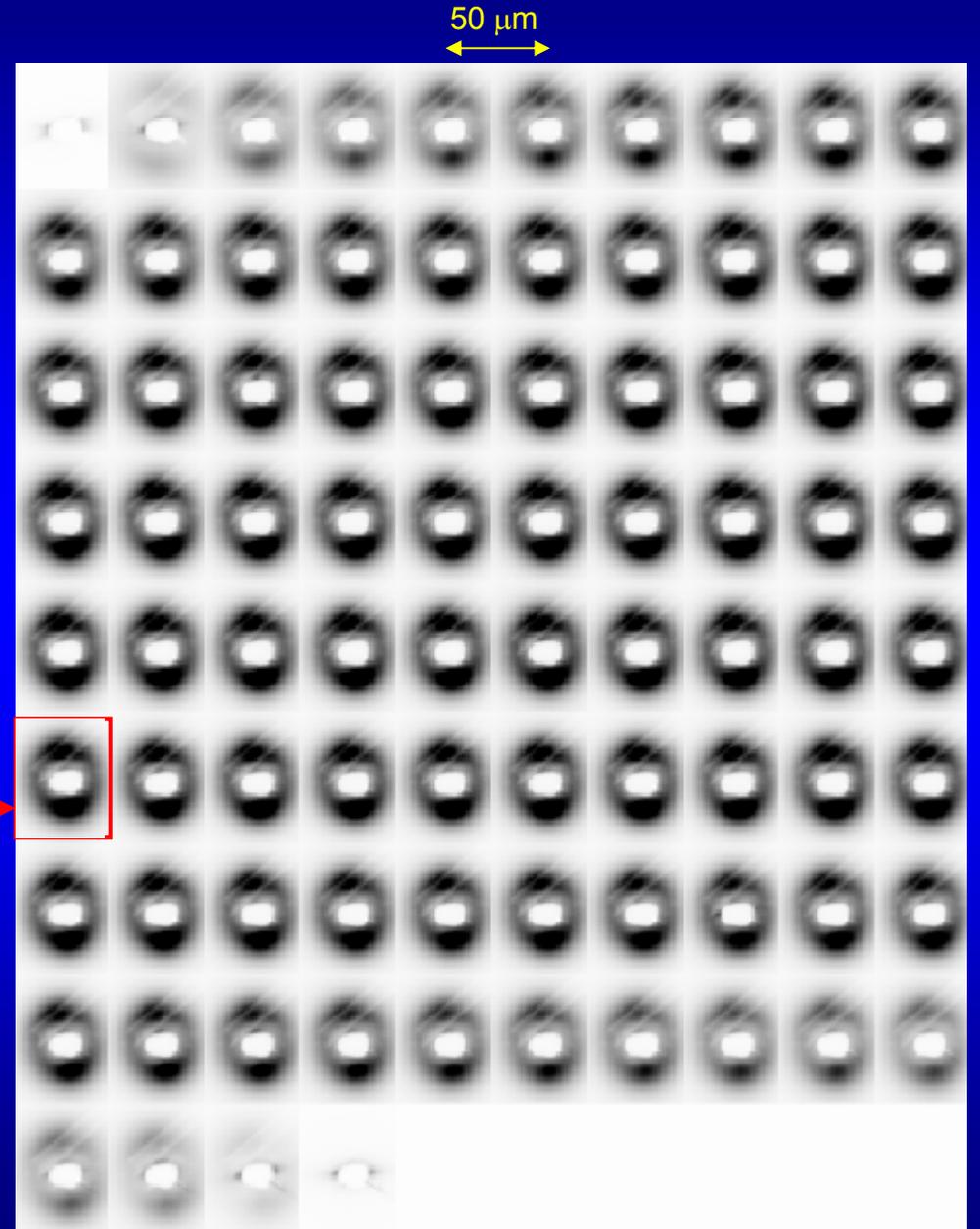
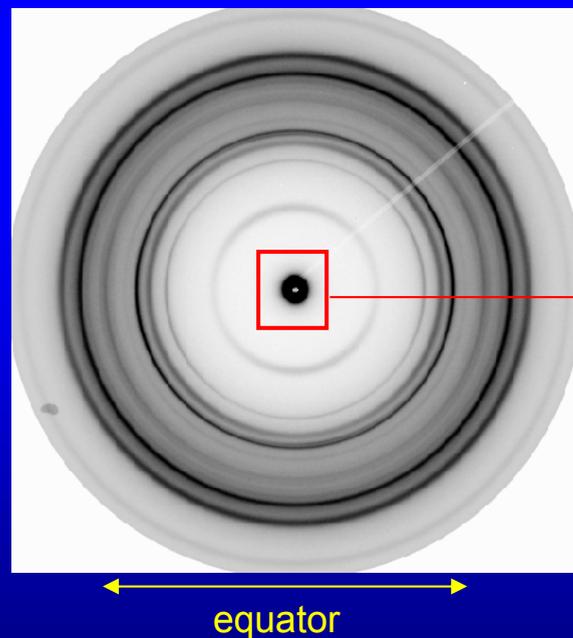
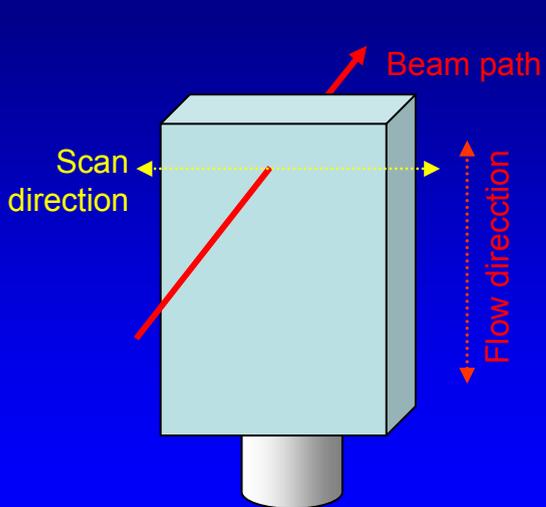
SAXS



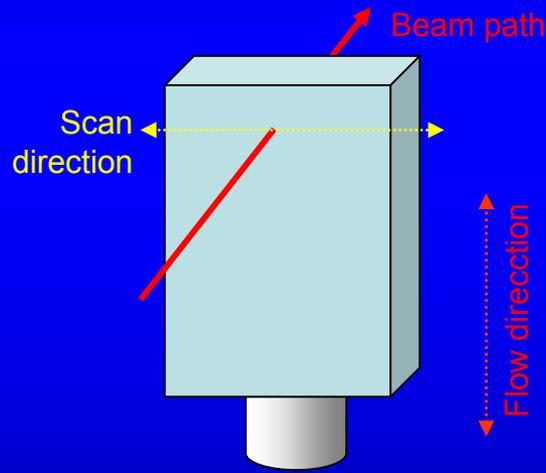
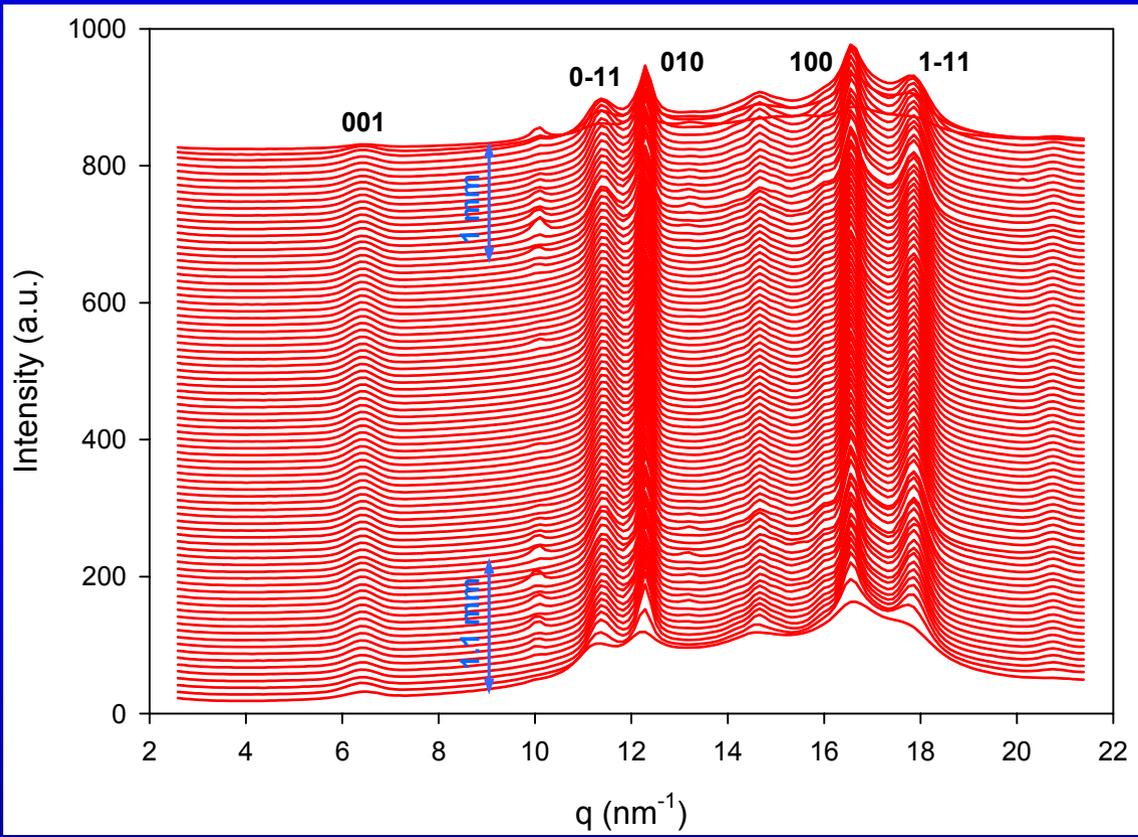
# Difracción por Nanocomposites



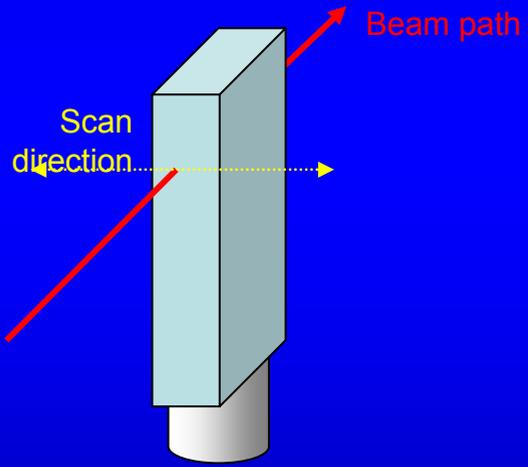
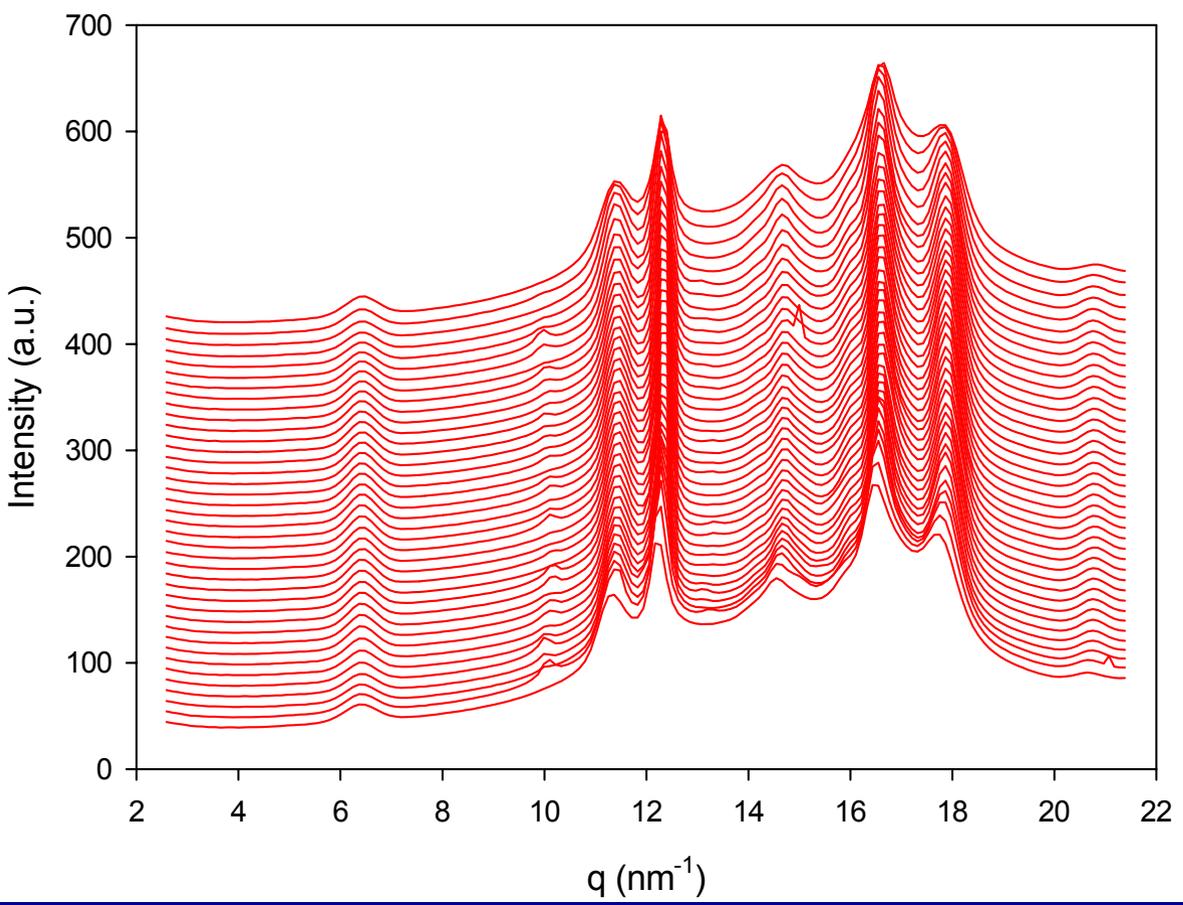
Composite: PBT-SWCNT  
(0.2% en peso de SWCNT)



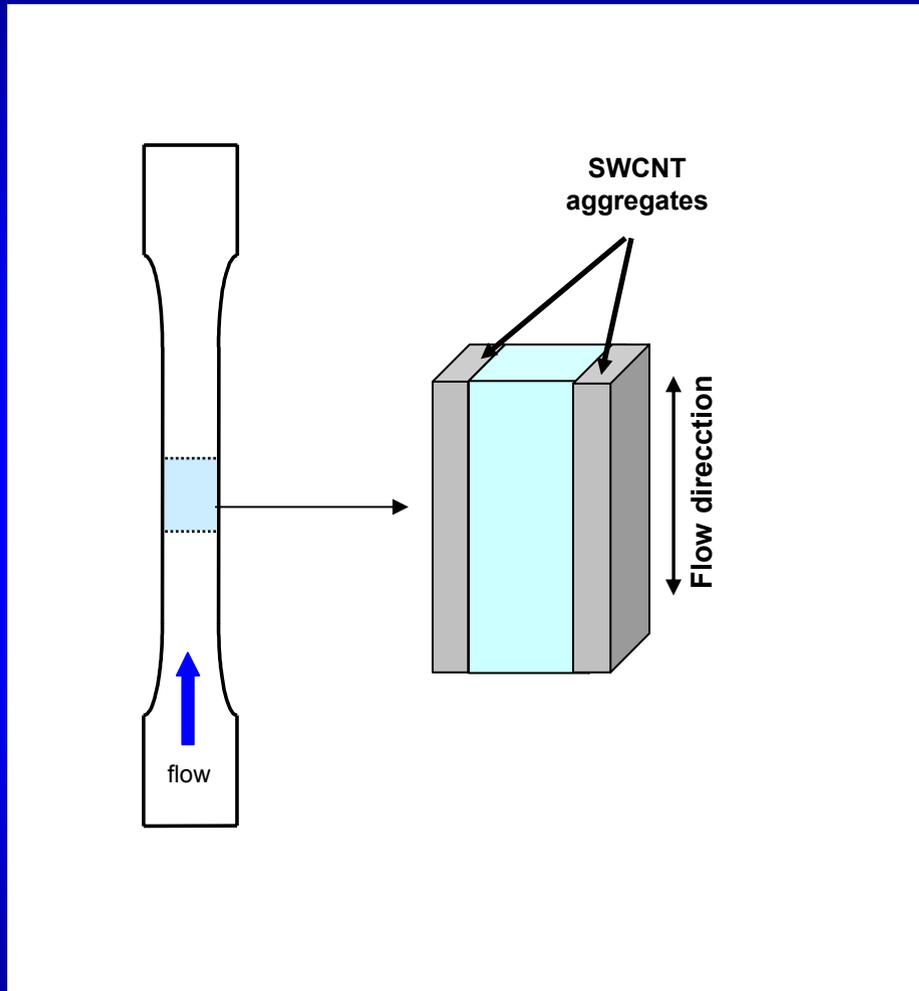
WAXS



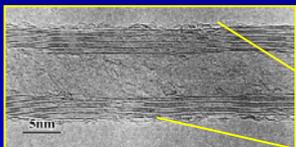
WAXS



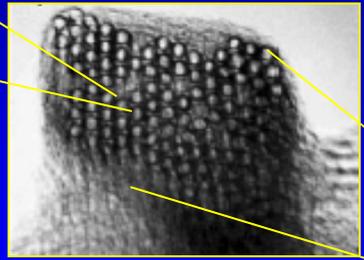
# Difracción por Nanocomposites. Microfoco : 5 $\mu\text{m}$



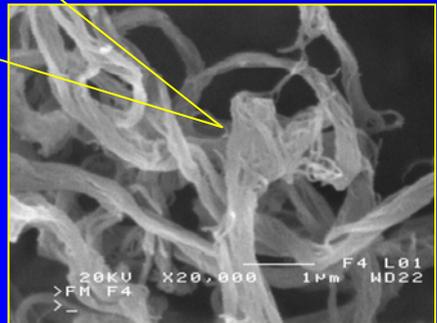
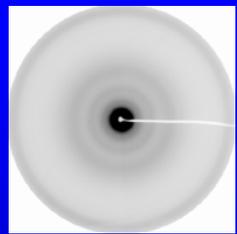
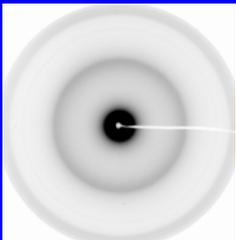
# Jerarquía estructural de los nanotubos de carbono



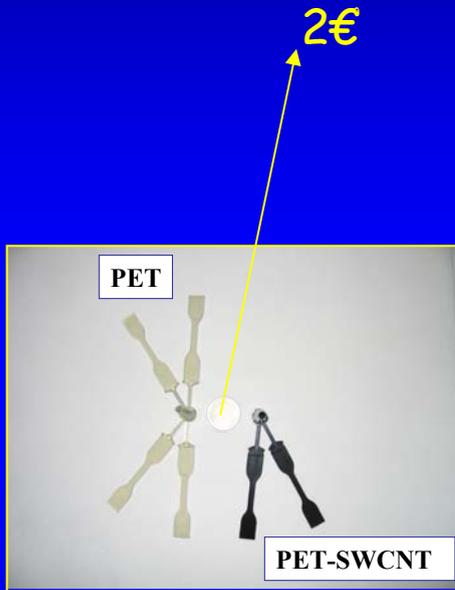
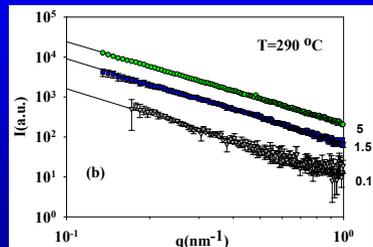
Nanotubo  
 $\approx 1-10 \text{ nm}$



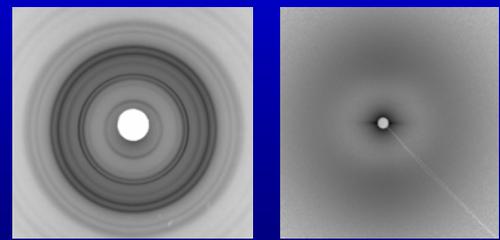
Agregado  
 $\approx 10-10^2 \text{ nm}$



Aglomerado  
 $\approx 10^3-10^4 \text{ nm}$



Producto  
 $> 10^4 \text{ nm}$



## Conclusiones

- Las técnicas de dispersión de rayos X a ángulos bajos y altos pueden ser herramientas muy útiles para la caracterización de nanotubos de carbono y sus nanocomposites a distintas longitudes de escala.

## Agradecimientos

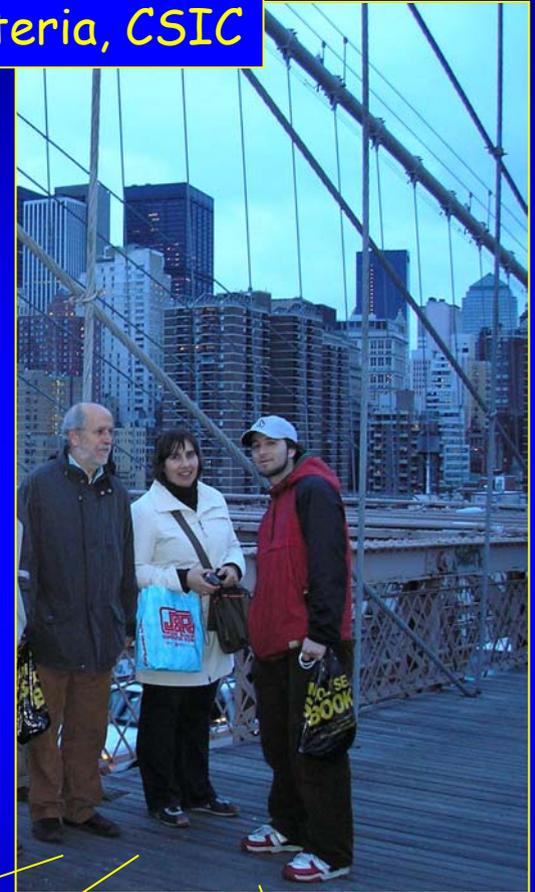
- CNT-NET( GTC1-2000-28052) from the UE.
- MCYT (grant MAT2005-01768) , Spain.

# Equipo investigador

Instituto de Estructura de la Materia, CSIC



+



Mari Cruz García, Jaime Hernández, Daniel Rueda, Aurora Nogales, Alejandro Sanz, Tiberio Ezquerro.

## Breve Bibliografía

1. Introducción a la Física del Estado Sólido, C. Kittel, Ed. Reverté
2. Introduction to Solid State Physics, C. Kittel, John Wiley & Sons
3. X-Ray Scattering of Synthetic Polymers, F.J. Baltá-Calleja, C.G. Vonk, Elsevier
4. The Physics of Polymers, G. Strobl, Springer
5. Scattering from Polymers, P. Cebe, B.S. Hsiao, D.J. Lohse Ed.,  
ACS Symposium Series 739.
6. Introduction to Synchrotron Radiation, G. Margaritondo, Oxford University Press
7. Synchrotron Radiation, H. Wiedemann, Springer.
8. X-ray Data Booklet ( <http://xdb.lbl.gov/> )
9. Synchrotron Light to explore matter,  
ISBN 3-540-14888-4 © Copyright IMediaSoft® (Bucharest and Meylan)  
ESRF (Grenoble) and Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg) 2001.
10. A. Nogales G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, I. Šics, B. S. Hsiao, A. Sanz,  
M.C. García-Gutiérrez, D.R. Rueda, C. Domingo, T. A. Ezquerra.  
Macromolecules 37, 7669 (2004)
11. M.C. García-Gutiérrez, A. Nogales, D.R. Rueda, C. Domingo, J.V. García-Ramos,  
G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, T.A. Ezquerra.  
Polymer, 47, 341, (2006).