Vol. 18, No. 1 (2019) 143-150 *Revista Mexicana de Ingeniería Química*

INFLUENCIA DE LA DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LA DETECCIÓN DE OZONO

DISPERSION OF CARBON NANOTUBES AND THEIR INFLUENCE FOR OZONE MONITORING

S. Capula-Colindres^{1,2*}, G. Terán², E. Torres-Santillan², L. Villa-Vargas¹, J.C. Velázquez²,

¹Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Computo, CIC-IPN, Av. Juan de Dios Batiz s/n, Col. Industrial Vallejo, CP. 07738, CDMX, México.

²Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESIQIE-IPN, UPALM EDIF. 7, Zacatenco, CP. 07738, CDMX, México.

Recibido: 5 de abril de 2018; Aceptado: 7 de mayo de 2018

Resumen

Los nanotubos de carbono (NTC) son materiales ideales para ser utilizados como materiales sensibles en la detección de gases. Uno de los inconvenientes que presentan éstos materiales es su insolubilidad en diferentes medios lo que limita su desempeño y procesamiento. Al emplear técnicas no covalentes con surfactantes es posible incrementar la dispersión de los NTC. Este artículo reporta los resultados encontrados en la detección de ozono empleando nanotubos de carbono multipared directos de síntesis dispersados en tres diferentes medios: agua desionizada, metanol y glicerol. Los materiales fueron evaluados mediante la técnica de microscopia electrónica de transmisión (MET) y microscopia óptica. Los materiales dispersados en agua desionizada exhibieron una nula detección del gas de ozono a diferentes concentraciones estudiadas. En comparación, los dispositivos donde el material sensible fue dispersado con metanol y glicerol presentaron un cambio de resistencia dependiendo de la concentración inyectada y temperatura de operación evaluada. Los sensores analizados reportaron mayor eficiencia de sensibilidad a altas temperaturas (120 y 200 °C).

Palabras clave: dispersión, surfactante, nanotubos de carbono multipared, ozono, sensor.

Abstract

Carbon nanotubes (CNT) are promising material to be used as sensitive materials in the gas detection. One disadvantage is their insolubility in different media which limits their performance and processing. By employing techniques not covalent with surfactants is possible increase dispersion of CNT. This article reports the results found in the detection of ozone using pristine multi-walled carbon nanotubes dispersed in three different media: deionized water, methanol and glycerol. Materials dispersed in deionized water exhibited a zero detection of ozone at different concentrations studied. In comparison, electronic devices where sensitive materials were dispersed with methanol and glycerol showed a change in resistance depending on concentration and operating temperature evaluated. The best response was found to be at high temperatures (120 -200 °C). The materials have been characterized by high resolution transmission electron microscopy and optical microscopy technique.

Keywords: dispersion, surfactant, multi-walled carbon nanotubes, ozone, sensor.

1 Introducción

Debido a sus excepcionales propiedades térmicas, mecánicas, ópticas y electrónicas (Yu y col., 2007; Kwon y col., 2016) los nanotubos de carbono han sido investigados para su aplicación en diferentes campos tales como: almacenadores de hidrógeno, baterías, matrices poliméricas, soportes catalíticos, celdas solares, sensores, biosensores y componentes electrónicos (Aqel *y col.*, 2012; Gyun *y col.*, 2012; Seo *y col.* 2014; Zaporotskova *y col.*, 2016; Zhu *y col.*, 2017). Se han realizado grandes esfuerzos en la búsqueda de una nueva clase de sensores químicos que presenten las características más importantes que se desean en la detección de gases: sensibilidad, selectividad y estabilidad.

^{*} Corresponding author. E-mail: selenecapula@gmail.com Tel. 57-29-60-00

doi: https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18n1/Capula
issn-e: 2395-8472

Los NTC son candidatos ideales para ser usados como material sensible por su excelente capacidad de adsorción debido a su alta área superficial con relación al volumen, habilidad de ajustar las propiedades electrónicas de las nanoestructuras por ajuste de la composición y tamaño, reducción del tamaño del dispositivo y presentan una fácil configuración como quimiresistores o transistores de efecto de campo (Contés y col., 2013; Meyyappan y col., 2016; Zaporotskova y col., 2016; Tang y col., 2017). Sin embargo, su implementación ha sido limitada debido a que los nanotubos presentan fuertes interacciones entre sus orbitales π , lo que genera aglomeraciones micrométricas difíciles de separar (Rastogi y col., 2008; Won y col., 2012; Fujigaya y col., 2015; Nie y col., 2017, Ortíz y col., 2017). La solubilidad de los NTC es necesaria para (i) facilitar su manipulación y alcanzar un producto con específicas características, (ii) examinación química y física de los materiales permitiendo una fácil caracterización y (iii) no afectar el resultado de desempeño eléctrico y mecánico del material (Vaisman y col., 2006; Nie y col., 2017). Existen dos métodos para la dispersión de nanotubos de carbono: mecánico y de funcionalización, empleando tratamientos no covalentes o covalentes (Cheng y col., 2010; Kim y col., 2012). Los procesos mecánicos de dispersión involucran ultrasonido. El tratamiento de funcionalización se realiza mediante tratamientos covalentes, donde se involucran ácidos concentrados a elevadas temperaturas. Este método aumenta considerablemente la dispersión de los materiales, sin embargo, dañan severamente su estructura intrínseca disminuyendo sus propiedades (Kharisov y col., 2014; Al-Hamadani y col., 2015; Cui y col., 2017; Hirano y col., 2017). Por el contrario, los tratamientos no-covalentes empleando surfactantes y polímeros es una alternativa viable debido a que es un procedimiento relativamente fácil de realizar y no se alteran o dañan las paredes de los nanotubos. Algunos de los solventes empleados para este fin son: dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona dodecilsulfato sodico (SDS), acetona, tolueno, diclorometano, etanol, polivinilipirrolidona, Triton X (Vaisman y col., 2005; Cao y col., 2011; Song y col., 2014; Fujigaya y col., 2015; Ortíz y col., 2016; Ramos y col., 2017). En general, se obtuvo una eficiente dispersión a excepción del reactivo DMF, en el cual se observó que la estructura de los nanotubos fue dañada. En el presente trabajo, se muestra la influencia de la dispersión de los nanotubos de carbono directos de síntesis empleando un método no covalente en la respuesta de sensibilidad de gas de ozono. Los surfactantes evaluados fueron agua desionizada, glicerol y metanol. Los sensores fueron evaluados a diferentes concentraciones de gas a partir de temperatura ambiente hasta 200 °C. La dispersión de los materiales en el sustrato fueron observados mediante microscopia óptica y las características morfológicas de los nanotubos de carbono multipared directos de síntesis fueron evaluadas mediante MET.

2 Materiales y métodos

Los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) fueron sintetizados mediante el método reportado por Andrews *y col.*, (1999). El procedimiento consistió en la producción de microgotas de una solución de ferroceno/tolueno (3.5/96.5 % peso), la cual fue suministrada empleando un dispositivo atomizador ultrasónico (RBI) conectado al reactor del tubo de cuarzo. El gas de argón se usó como gas portador con una velocidad de flujo de 2.5 L/min. Después de 40 minutos de reacción dentro del reactor CVD a 850 °C, el sistema se dejó enfriar hasta temperatura ambiente alrededor de 120 minutos.

La dispersión de los nanotubos directos de síntesis se realizó empleando tres diferentes medios: glicerol, agua desionizada y metanol. Las concentraciones de nanotubos y del medio dispersante se muestran en la Tabla 1. Todas las mezclas fueron sometidas a sonicación por una hora a temperatura ambiente. Se tomó una alícuota de los nanotubos dispersados y se depositó en el sustrato tipo resistor mediante la técnica drop-coating. Las evaluaciones de sensibilidad del gas de ozono de los tres sensores fueron investigadas mediante una celda de prueba de acero inoxidable. Los sensores fueron expuestos a concentraciones de ozono a partir de 50 ppb hasta 300 ppb durante 1 minuto y finalmente a flujo de aire para su recuperación. La mezcla de gases fue producido mediante un generador comercial calibrado de ozono InDevR 2B Technologies.

 Tabla 1. Parámetros de dispersión de los nanotubos de carbono para los diferentes medios.

	1	
MWCNT (mg)	Solvente	Dispersión
8	1 mL de glicerol	1 hora en sonicación a
	5 mL de metanol y agua desionizada	temperatura ambiente

Las mediciones eléctricas fueron monitoreadas por un multímetro digital KEITHLEY 6430. Los materiales sensibles fueron caracterizados mediante técnicas de microscopia óptica y TEM.

3 Resultados y discusión

Las micrografías de TEM de los MWCNT directos de síntesis se muestran en la Fig. 1. Como se puede apreciar los nanotubos se encuentran en forma de manojos (Fig. 1a). Este comportamiento es atribuido a la energía de enlace de Van der Waals, la cual genera una estabilización molecular al formar un enlace químico no covalente, en el cual participan principalmente los dos tipos de fuerzas o interacciones entre las capas electrónicas: las fuerzas de dispersión y las de repulsión.

Esta estabilización molecular se presenta entre las paredes de los nanotubos actuando como un pegamento tendiendo a aglomerarlos (Rastogi y col., 2008; Cui y col., 2017; Liebscher y col., 2017). Adicionalmente, se observa una cantidad mínima de impurezas (partículas catalizadoras y carbón amorfo), lo cual es ideal para las evaluaciones eléctricas de sensado. Al contener una gran cantidad de impurezas puede significativamente afectar las características y comportamiento de los materiales (Clancy y col., 2016). En la Fig. 1b se presenta la naturaleza multipared de un nanotubo individual así como las irregularidades de sus paredes debido a los defectos generados por el método de síntesis empleado (Rao y col., 2015). El diámetro promedio de los nanotubos es de 57.2 nm.



Fig. 1. Imágenes de TEM de MWCNT directos de síntesis; (a) aglomeración de los materiales; (c) nanotubo individual presentando la naturaleza multipared.



Fig. 2. Fotografías de los MWCNT dispersados en metanol (A), agua desionizada (B) y glicerol (C); después de haber sido sometidos por 1 h en sonicación (a) y dejadas en reposo (b).

Los nanotubos de carbono con los diferentes surfactantes después de ser sometidos a sonicación por una hora se presentan en la Fig. 2a. La muestra B (MWCNT/agua desionizada) reportó una deficiente dispersión. Este comportamiento es atribuido a la naturaleza no polar de los nanotubos y la alta polaridad del agua desionizada, no logrando compensar las interacciones soluto-disolvente (Shieh y col., 2012). La dispersión de la muestra A (MWCNT/metanol) fue inestable. A partir de los 8 minutos de reposo el material presentó sedimentación (Fig. 2b). En el caso de las muestras A y B, el estado de dispersión de los nanotubos es sedimentado de acuerdo a la clasificación que publicó Ham y col. (2015). El estado sedimentado, se refiere a que los nanotubos de carbono (partículas grandes) solo se dispersan en el solvente durante el proceso de sonicación y después de 10 minutos el material se precipita. Adicionalmente, los resultados se pueden relacionar con los parámetros de dispersión de Hansen de los solventes. El valor del componente dispersivo (δd) es el que determina el estado de dispersión (Tabla 2): dispersados 15.8-17 o 18-19 MPa^{1/2}, swollen 17-18 MPa^{1/2} y sedimentados valores menores a 15.8 MPa^{1/2} (Ham y col., 2005; Bergin y col., 2009). En contraste, la muestra C (MWCNT/glicerol) fue la que presentó una mayor dispersión aún después de 15 días de haber sido sometida a sonicación. Linlin y col. (2015) simularon mediante GROMACS 4.5, la aglomeración del glicerol en nanotubos de carbono.

Tabla 2. Parámetros de solubilidad de Hansen en	ı la
dispersión de nanotubos de carbono.	

Solvente	δ dMPa ^{1/2}	Dispersión de NTC
Agua	15.6	Sedimentación
Metanol	15.1	Sedimentación
glicerol	17.4	Swollen-
		dispersados



Fig. 3. Imágenes de los dispositivos con el depósito de las soluciones; a) sensor sin solución, b) agua desionizada, c) metanol y d) glicerol.

Ellos reportan que los átomos de oxígeno y carbono de las moléculas de glicerol son más cercanos a los átomos de carbono de los nanotubos comparadas con los átomos de oxígeno del agua. Por lo tanto, las moléculas de glicerol son propensas a aglomerarse alrededor de los nanotubos de carbono.

Por otro lado, el mecanismo de separación que se presenta en los NTC empleando un método no covalente y un tratamiento ultrasónico provoca un pequeño corte local particularmente en las terminaciones de los nanotubos aglomerados. Una vez generados los huecos en los extremos se prosigue a la adsorción del surfactante en las paredes del material y finalmente los nanotubos se separan individualmente del manojo por repulsiones electrostáticas o estéricas (Strano y col., 2003; Vaisman y col., 2006). La eficiencia de dispersión de las tres muestras fue: MWCNT/glicerol(A) > MWCNT/metanol(C) > MWCNT/agua desionizada (B).

La incorporación de las soluciones A, B y C en el sustrato tipo resistor se realizó mediante la técnica drop coating. La cual consiste en tomar una alícuota de la solución y depositarla en la superficie del sustrato. Aunque la muestra C tuvo una dispersión temporal, se tomó la alícuota en los primeros tres minutos. Los sustratos cuyo medio dispersante fue agua y metanol se dejó secar a temperatura ambiente mientras el sustrato con la solución de glicerol se sometió a un recocido por 2 horas a 200°C, con el objetivo de eliminar el glicerol. El sustrato tipo resistor sin material sensible es mostrado en la Fig. 3a.

Un acercamiento de los electrodos interdigitados del sustrato con el depósito de las soluciones A, B y C se presentan en la Fig. 3 (b)-(c). Se observa claramente la presencia de material sensible sobre el sustrato en las muestras con glicerol y metanol (Fig. 3c y 3d respectivamente). En el caso de la solución con agua desionizada, como es de esperarse la presencia de nanotubos es escasa o nula como resultado de una deficiente dispersión (Fig. 3b). El metanol también es una opción viable, sin embargo, se tiene que realizar el proceso de depósito en los primeros minutos.

La Fig. 4 presenta el cambio de resistencia eléctrica de los sensores a una temperatura de operación de 50 °C. El sensor MWCNT/agua desionizada (Fig. 4b) no exhibió sensibilidad alguna con el gas de ozono. Esto puede ser atribuido a la deficiente dispersión de los nanotubos en el medio surfactante lo que limita la distribución eficiente de los nanotubos en la superficie del dispositivo.



Fig. 4. Respuesta de resistencia eléctrica de los sensores a 50 °C; a) MWCNT/glicerol, b) MWCNT/agua desionizada y c) MWCNT/metanol.

Para que exista conductividad eléctrica en los sensores, es necesario que los nanotubos de carbono estén en contacto con los electrodos, es decir, que estos sirvan como puentes o cables conductores (Artukovic *y col.*, 2005; Bondavalli *y col.*, 2009). Por el contrario, los sensores MWCNT/glicerol (Fig. 4a) y MWCNT/metanol (Fig. 4c) presentan un cambio de resistencia cuando son expuestos a diferentes concentraciones de ozono. Este resultado se puede relacionar con la eficiencia de dispersión de los nanotubos.

La Fig. 5 muestra la respuesta de sensibilidad hacia el ozono de los sensores a diferentes temperaturas de operación. La mayor sensibilidad reportada en ambas muestras es a 120 y 200 °C. No obstante, a temperatura ambiente también reportan respuesta a partir de 50 ppb (MWCNT/metanol) y 100 ppb (MWCNT/glicerol). La importancia de un sensor basado en nanotubos de carbono radica en que es posible reportar respuesta de un gas a temperatura ambiente y por lo tanto emplearlos en ambientes donde existe la presencia de gases combustibles/explosivos (Chen y col., 2007).



Fig. 5. Respuesta de sensibilidad de los sensores MWCNT/metanol y MWCNT/glicerol a diferentes concentraciones de ozono y temperaturas de operación.

www.rmiq.org

Los sensores convencionales basados en óxidos metálicos están limitados a ser utilizados en este tipo de ambientes debido a que operan a temperaturas elevadas (200-500 °C) (Faizah *y col.*, 2009). La sensibilidad es directamente proporcional a la concentración evaluada. Comparando ambos resultados el sensor MWCNT/glicerol reporta las más altas sensibilidades hacia el gas de ozono.

Conclusiones

Comparando la dispersión de los nanotubos de carbono empleando los tres solventes, el que presentó mayor eficiencia fue el glicerol (alrededor de 15 días). Los sensores de gas con sistemas MWCNT/glicerol y MWCNT/metanol reportaron respuesta de sensibilidad a partir de temperatura ambiente hasta 200 °C. Las mejores sensibilidades en ambos sistemas se reportaron a altas temperaturas. En el caso de los CNT dispersados en agua desionizada. Estos muestran una nula sensibilidad consecuencia de la aglomeración de los nanotubos. Al utilizar glicerol como surfactante se tiene un control total del área de contacto. Aunque los nanotubos dispersados en metanol se precipitan alrededor de 8 minutos, se puede tomar la alícuota en los primeros minutos antes de que el material se aglomere y depositarlo sobre el sustrato.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Dr. Kalifa Aguir de la Universidad Aix-Marsella por las evaluaciones de sensado, al Dr. F. Cervantes Sodi de la Universidad Iberoamericana por la síntesis de los nanotubos de carbono, al Dr. Jacobo Munguía Cervantes del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías por su contribución en la obtención de imágenes de microscopia óptica. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y el proyecto SIP-IPN 20171187 por financiar este trabajo.

Referencias

Al-Hamadani, Y.A.J., Chu, K.H., Son, A., Heo, J., Her, N., Jang, M., Park, C.M., Yoon, Y. (2015). Stabilization and dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solutions: A review. Separation and Purification Technology 156, 861-874. DOI: 0.1016/j.seppur.2015.11.002.

- Aqel, A., El-Nour, K.M.M., Annarm R.A.A., Al-Warthan, A. (2012). Carbon nanotubes science and technology part (1) structure, synthesis and characterization. *Arabian Journal of Chemistry* 5, 1-23. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.08.022.
- Artukovic, E., Kaempgen, M., Hecht, D., Roth, S., Gruner, G. (2005). Transparent and flexible carbon nanotube transistor. *Nano Letters* 5, 757-760. DOI: 10.1021/nl0502540
- Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Derbyshire, F., Qian, D., Fan, X., Dickey, E.C., Chen, J. (1999). Continuous production of aligned carbon nanotubes. A step closer to commercial realization. *Chemical Physics Letters* 303, 467-474. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00282-1
- Bergin, S.D., Sun, Z., Rickard, D., Streich, P.V., Hamilton, P., Coleman, J.N. (2009). Multicomponent solubility parameters for single walled carbon nanotube solvent mixtures. ACSNano 3, 2340-2350. DOI: 10.1021/nn900493u.
- Bondavalli, P., Legagneux, P., Pribat, D. (2009). Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: state of the art and critical review. *Sensors and Actuators B 140*, 304-318. DOI: 10.1016/j.snb.2009.04.025
- Cao, C.I., Hu, C.G., Fang, L., Wang, S.X., Tian Y.S., Pan, C.Y. (2011). Humidity sensor based on multi-walled carbon nanotube thin films. *Journal of Nanomaterials*, 1-5. DOI: 10.1155/2011/707303
- Chen, Y., Li, Y., Wang, H.C., Yang, M. (2007). Gas sensitivity of a composite of multiwalled carbon nanotubes and polypyrrole prepared by vapor phase polymerization. *Carbon* 45, 357-353. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.09.011
- Cheng, P., Siddiqui, N., Marom, G., Kyo, J. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymers-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A 41*, 1345-1367. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003
- Clancy, A.J., Edward, R.W., Tay, H.H., Yau, H.C., Shaffer, M.S.P. (2016). Systematic comparison of conventional and reductive single walled

carbon nanotube purifications. *Carbon 108*, 423-432. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.034.

- Contés, J., Li, E., Cabrera, R.C. (2013). Latest advances inmodified/funcionalized carbon nanotubes based gas sensors. Nanomater. *Nanotechnol 15*, 338-366. DOI: 10.5772/52173
- Cui, H., Yan, X., Nonasterio, M., Xing, F. (2017). Effects of various surfactants on the dispersión of MWCNTs-OH in aqueous solution. *Nanomaterials* 7, 262, 2-14.DOI: 10.3390/nano7090262.
- Daenen, M., Fouw, R.D., Hamers, V., Janssen, P.G.A., Schouteden, K., Veld, M.A.J. (2003). The wondrous world of carbon nanotubes: a review of current carbon nanotube technologies. *Technical report, Eindhoven University of Technology* 1-93.
- Faizah, M. (2009). Room temperature multi gas detection using carbon nanotubes. *European Journal of Scientific Research 35*, 142-149.
- Fujigaya, T., Nakashima, N. (2015). Non-covalent polymer wrapping of carbon nanoutbes and the role of wrapped polymer as functional dispersants. *Science and Technology of Advanced Materials 16*, 024802, 1-16. DOI: 10.1088/1468-6996-16/2/024802
- Gyun, T.C, Hong, D.K., Myoung, H.L., Kim, T., Ho, J.C., Kyun, D.S., Beom, J.Y., Hyeon, S.H., Hyup, Y.K. (2012). Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene. *Sensors and Actuators B: Chemical 166*, 172-176. DOI: 10.1016/j.snb.2012.02.036
- Ham, H.T., Choi, Y.S., Chung, I.J. (2005). An explanation of dispersion states of single walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. *J. Colloid and Interface Science 286*, 216-223. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.002
- Hirano, A., Gao, W., Kono, J. (2017). Destabilization of surfactant dispersed carbon nanotubes by anions. *Nano Research Letters* 12, 1-10. DOI: 10.1186/s11671-017-1850-1.
- Kharisov, B., Kharissova, O.V., Ortíz, U. M. (2014). Methods for dispersion of carbon nanotubes in water and common solvents. *Materials Research Society Symposium Proceedings 1700*, 109-114. DOI: 10.1557/opl.2014.605.

- Kim, S.W., Kim, T., Kim, Y.J., Yang, S.J., Park, C.R. (2012). Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymer. *Carbon* 50, 3-33. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.08.011
- Kown, N.Y., Shim, W., Jeon, S.Y., Youk, J.H., Yu, W.R. (2016). Improving dispersion of multiwalled carbon nanotubes and graphene using a common non covalent modifier. *Carbon Letters* 22, 53-61. DOI: 10.5714/CL.2016.20.053
- Kuzmany, H., Kukoveckz, A., Simon, F., Holzweber, M., Kramberger, C., Pichler, T. (2004). Functionalization of carbon nanotubes. *Synthetic Metals* 141, 113-122. DOI: 10.1016/j.synthmet.2003.08.018
- Liebscher, M., Fuge, R., Schrofl, C., Lange,A., Caspari, A., Belldmann C., Mechtcherine, V., Plank, J., Leonhardt, A. (2017). Temperature and pH dependent dispersion of highly purified multiwalled carbon nanotubes using polycarboxylate based surfactants in aqueous suspension. *The Journal of Physical Chemistry C121*, 6903-16910. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05534
- Linlin, L, Dongxia, Z., Zhongzhi, Y. (2015). Aggregation of glycerol induced by carbon nanotubes in aqueous solution and its influencing factors. *Chemical Research in Chinese Universities 31*, 878-884. DOI: 10.1007/s40242-015-5138-7.
- Meyyappan, M. (2016). Carbon nanotube based chemical sensors. *Small 12*, 2118-2129. DOI: 10.1002/smll.201502555
- Niel, H.; Shen, G.; Sun, J.; Zhang, T. (2017). pH sensitive dispersion of carbon nanotubes by myoglobin. *American Institute of Physics 1820*, 030008-1-030008-4. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4977265.
- Ortíz, Z.M.A., Camacho, D.B.H., Jimenez, A.A.R., Solorza F.J. (2017). Effect of sodiumdodecyl sulfate on the physical properties of gelatin/multiwalled carbon nanotubes solutions and films. *Revista Mexicana de Ingeniería Quimica 16*, 305-317. DOI: http//www.redalyc.org/pdf/620/62049878029.p df

- Penza, M., Cassano, G., Rossi, R., Alvisi, M., Rizzo, A., Signore, M.A. (2007). Enhancement of sensitivity in gas chemiresistors based on carbon nanotube surface functionalized with noble metal (Au, Pt) clusters. *Applied Physics Letters 90*, 173123-1 - 173123-3. DOI: 10.1063/1.2722207.
- Ramos, E., Pardo, W., Mir, M., Samitier, J. (2017). Dependence of carbon nanotubes dispersion kinetic on surfactant. *Nanothechnology* 28, 1-9. DOI: 10.1088/1361-6528/aa5dd4.
- Rao, R., Islam, A., Pierce, N., Nikolaev, P., Maruyama, B. (2015). Chiral angle-dependent defect evolution in CVD-grown single-walled carbon nanotubes. *Carbon* 95, 287-291. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.049
- Seo, S.M., Park, Y.J. (2014). Facile and scalable fabrication of chemiresistive sensor array for hydrogen detection based on gold-nanoparticle decorated SWCNT netwok. *Sensors and Actuators B: Chemical 1*, 716-722. DOI: 10.1016/j.snb.2014.07.119
- Shieh, Y.T., Wen, C.M., Lin, R.H., Wang, T.L., Yang, C.H., Twu, Y.K.(2012) Effect of pH on electrocatalytic activity of carbon nanotubes in poly(acrylic acid) composites used for electrochemical selective detection of uric acid and dopamine in the presence of ascorbic acid. *International Journal of Electrochemical Science* 7, 8761-8778. DOI: http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/709 8761.pdf
- Strano, M.S., Moore, V.C., Miller, M.K., Allen, M.J., Haroz, E.H., Kittrell, C., Hauge, R.H., Smalley, R.E. (2003). The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion single walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and n Nanotechnology* 3, 81-86. DOI: 10.1166/jnn.2003.194
- Tang, R., Shi, Y., Hou, Z., Wei, L. (2017). Carbon nanotubes based chemiresistive sensors. *Sensors 17*, 1-17. DOI: 10.3390/s17040882

- Vaisman, L., Marom, G., Wagner, H.D. (2005). Dispersions of surface modified carbon nanotubes in water-soluble and water-insoluble polymers. Advanced Functional Materials 16, 357-363. DOI: 10.1002/adfm.200500142
- Vaisman, L., Wagner, H.D., Marom, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Advances in Colloid and Interface Science 128, 37-46.
- Valentini, L., Mercuri, F., Armentano, I., Cantalini, C., Picozzi, S., Lozzi, L., Santacci, S., Sgamellotti, A. y Kenny, J.M. (2004). Role of defects on the gas sensing properties of carbon nanotubes thin films: experiment and theory. *Chemical Physics Letters* 387, 356-361. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.02.038.
- Won, S.K., Ki, T., Seung, Y.K., Soo, H.C., Jun, H.L., Jae, S.Y., Rae, C.P. (2012). Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon* 50, 3-33. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.08.011
- Yu, J., Grossiord, N., Koning, C., Loos, J. (2007). Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon 45*, 618-623. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.10.010
- Zaporotskova, I., Boroznina, N.P., Parkhomenko, Y.N., Kozhitov, L.V. (2016). Carbon nanotubes: sensor properties. A review. *Modern Electronic Materials* 2, 95-105. DOI: 10.1016/j.moem.2017.02.002
- Zhang, T., Mubeen, S., Myung, N.V., Deshusses, M.A. (2008). Recent progress in carbon nanotubes based gas sensors. *Nanotechnology* 19. DOI: 10.1088/0957-4484/19/33/332001
- Zhu, Z. (2017). An overview of carbon nanotubes and graphene for biosensing applications. *Nanomicro Letters* 9, 1-24. DOI: 10.1007/s40820-017-0128-6