



**IPICYT**

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**“Síntesis de nanotubos de carbono  
nitrogenados producidos mediante nuevos  
catalizadores”**

Tesis que presenta

**Lic. Verónica Libertad Medina Llamas**

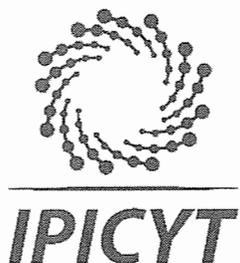
Para obtener el grado de

**Maestra en Nanociencias y Materiales**

Director de la Tesis:

**Dr. Emilio Muñoz Sandoval**

San Luis Potosí, S.L.P., Julio del 2019



## Constancia de aprobación de la tesis

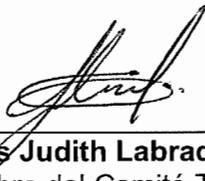
La tesis "***Síntesis de nanotubos de carbono nitrogenados producidos mediante nuevos catalizadores***" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Verónica Libertad Medina Llamas** y aprobada el **veintinueve de julio de dos mil diecinueve** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



**Dr. Emilio Muñoz Sandoval**  
Director de la tesis



**Dr. Florentino López Urías**  
Miembro del Comité Tutorial



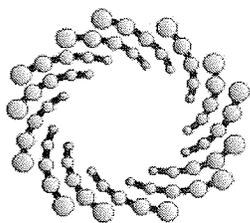
**Dra. Gladis Judith Labrada Delgado**  
Miembro del Comité Tutorial



## Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nanoestructuras de carbono y sistemas laminares de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Emilio Muñoz Sandoval.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**636011**) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 050 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 29 días del mes de julio del año 2019, se reunió a las 09:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Florentino López Urías</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. Gladis Judith Labrada Delgado</b>	<b>Secretaria</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Emilio Muñoz Sandoval</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Verónica Libertad Medina Llamas**

sobre la Tesis intitulada:

*Síntesis de nanotubos de carbono nitrogenados producidos mediante nuevos catalizadores*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Emilio Muñoz Sandoval**

El Jurado, después de deliberar, determinó

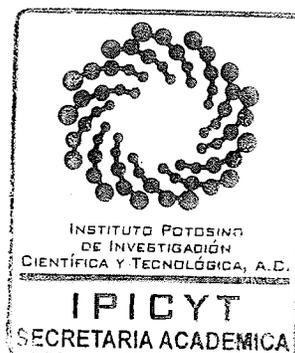
**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 10:50 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 29 días del mes de julio de 2019.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



# Dedicatorias

*“A mis padres Juan Medina Guerrero y María de la Luz Llamas Zamora, a mis hermanos María de la Luz Medina Llamas, Juan Carlos Medina Llamas, a mi novio Felipe de Jesús Barraza García.”*

# Agradecimientos

A mis padres y hermanos que han estado a lo largo de toda mi vida apoyándome, alentándome y amándome. Gracias por cada palabra de motivación y ayuda que me han brindado para que hoy este en este lugar. Gracias por comprender cada fin de semana o fecha importante en la que he estado ausente, siempre están en mi corazón y en mis pensamientos.

A mi novio Felipe por siempre estar para mí, amarme, apoyarme y motivarme para siempre ser mejor. Gracias por todos los años que hemos compartido llenos de amor y alegría. Gracias por siempre ayudarme a realizar todos mis sueños.

A mi asesor Dr. Emilio Muñoz Sandoval por toda su paciencia y ayuda que me ha brindado a lo largo de este trabajo, gracias por compartir conmigo sus ideas y conocimiento. Cabe mencionar que estoy muy feliz de haber tomado la decisión de trabajar con usted y el grupo de investigación al que pertenece, ha sido un año magnifico lleno de experimentos, caracterizaciones, conocimiento, retroalimentación y amistad.

Al Dr. Florentino López Urías por toda su ayuda y paciencia para la realización de todos los trabajos y actividades llevadas dentro del grupo de investigación, gracias por compartir sus trabajos, conocimientos e ideas conmigo, gracias por tratarme como su asesorada.

A la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado gracias por sus valiosos comentarios y orientación, agradezco cada retroalimentación que me ha brindado a lo largo de mi trabajo de tesis.

Al Dr. Sergio Miguel Durón Torres por las facilidades brindadas para la caracterización electroquímica.

Al grupo de investigación de Nanoestructuras de carbono y sistemas laminares, principalmente quiero agradecer de todo corazón a Alejandro Javier Cortés López y Juan Luis Fajardo Díaz por la inmensa ayuda que me han brindado desde el primer día que llegue a laboratorio, gracias por siempre ayudarme y guiarme, también quiero agradecer a Cristina Rodríguez Corvera y Luis Jiménez Ramírez por toda la ayuda que me han brindado, gracias por sus observaciones y apoyo que me han brindado, gracias a Brenda Irais Orea Calderón por su amistad, las risas y las desveladas compartidas al realizar nuestro trabajo de tesis, a Francisco Javier Sánchez Blanco por su amistad y ayuda, a Roque Sánchez Salas por su amistad y apoyo. Gracias a los doctores por aceptarme en el grupo de investigación y a cada uno que conforman este grupo, siempre que llego al laboratorio me siento muy alegre porque estoy realizando lo que me gusta, rodeada de cada uno de ustedes a los cuales les tengo un cariño y amistad especial, gracias por su amistad y todas las risas y juegos compartidos.

A todos los técnicos que me han brindado de su tiempo y apoyo para llevar acabo mis caracterizaciones: Dra. Gladis J. Labrada Delgado, M.C. Beatriz A. Rivera Escoto, M.C. Ana Iris Peña Maldonado, Dr. Héctor G. Silva Pereyra. Gracias a cada uno por las pláticas durante las sesiones que hacen más llevaderas cada una de ellas, gracias por la confianza para facilitarme los equipos.

A Alicia Chávez gracias por ser una gran cuñada que siempre estar pendiente de mí, gracias por toda la ayuda, apoyo y amistad que me has brindado desde que te conocí, gracias por todos los momentos compartidos. Te quiero mucho.

A Valeria gracias por llegar a nuestras vidas y cambiarnos completamente, nos haces muy felices. Te quiero Vale.

A Cassie por siempre quererme, alegrarme en todo momento y siempre estar conmigo. A Siri por llegar a nuestras vidas le das a mi vida mucha alegría.

A mis amigos que han estado conmigo en este trayecto de mi vida, a mis amigos de secundaria, preparatoria, licenciatura, maestría, scouts y laboratorio, especialmente a ustedes: Mariana, Antonio, Dianita, Palomita, Bere, Miriam, Lulú, Mau, Josué y Ale de la Rosa. Gracias a todos y cada uno de mis amigos de maestría con los cuales he podido aprender y crecer. Gracias a todos mis amigos con los cuales hemos compartidos muchos años de aventuras, gracias Ale por todo el apoyo, las pláticas y alegrías compartidas, Gracias Palomita y Bere por todo el cariño y amistad a lo largo de todos estos años. Dianita simplemente gracias por tu gran amistad. Mariana gracias por todos estos años llenos de alegría y amistad. Gracias a todos por ser grandes amigos.

Al Dr. Armando Encinas Oropesa gracias por todo su apoyo para mi ingreso en la maestría, siempre le estaré muy agradecida.

A la Dra. Leticia Pérez Arrieta, Dr. Felipe Román Puch Ceballos, M.C. Alicia Ramos Mendoza, Dr. Hugo Tototzintle Huitle, M. C. José Luis Saucedo Cardeña, Dr. Alejandro Gutiérrez, M. C. Juan Ortíz Saavedra y Dr. Alejandro Puga Candelas les agradezco por compartirme sus conocimientos y apoyarme en todo momento.

A José Araiza, Alejandro Gutiérrez, Sinhué Hinojosa, José Ortega, Juan Ortíz, Leticia Pérez, Samuel Pérez, Felipe Puch, Alejandro Puga, José Saucedo y Hugo Tototzintle, les agradezco por compartirme sus conocimientos y su amistad.

A todos mis profesores que a lo largo de toda mi vida escolar me han enseñado y han sido de gran ayuda en mi formación profesional y personal.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos Institucionales .....	iii
Dedicatorias .....	v
Agradecimientos.....	vi
Lista de tablas .....	xi
Lista de figuras .....	xiv
Resumen .....	xviii
Abstract .....	xxii
Capítulo 1. Antecedentes .....	1
1.1 Introducción.....	1
Dopaje .....	7
Nitrógeno .....	8
Justificación .....	15
Objetivos.....	16
Objetivo general.....	16
Objetivos específicos .....	16

Hipótesis.....	16
Capítulo 2. Metodología .....	17
2.1. Introducción.....	17
2.2. Síntesis por depósito químico de vapor asistida por aerosol .....	18
2.3. Microscopia electrónica de barrido.....	21
2.4. Microscopia electrónica de transmisión.....	81
2.5. Difracción de rayos X .....	83
2.6. Espectroscopia Raman .....	86
2.7. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	88
2.8. Voltamperometría cíclica.....	90
3. Resultados .....	24
3.1. Introducción.....	24
3.2. Microscopia electrónica de barrido.....	26
3.3. Microscopía electrónica de transmisión .....	32
3.4. Difracción de rayos X .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.5. Espectroscopia Raman .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.6. Análisis termogravimétrico .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.7. Voltamperometría cíclica.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Capítulo 4. Conclusiones .....	76

Referencias ..... 79

# Lista de tablas

<b>Tabla.2.2.1.</b> Condiciones de síntesis. ....	20
<b>Tabla.2.2.2.</b> Condiciones de síntesis agregando ferroceno como catalizador. ....	20
<b>Tabla 3.1.1.</b> Peso obtenido de las síntesis.....	25
<b>Tabla 3.2.1.</b> Peso obtenido de las síntesis.....	26
<b>Tabla 3.2.2.</b> Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras a) NTC-50:50-850-40 y b) NTC-50:50-750-40. ....	37
<b>Tabla 3.2.3.</b> Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40. ....	40
<b>Tabla 3.2.4.</b> Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40. ....	42
<b>Tabla 3.2.5.</b> Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40. ....	45
<b>Tabla 3.3.1.</b> Peso obtenido de la síntesis variando el tiempo de síntesis. ....	46
<b>Tabla 3.3.2.</b> Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240. ....	56
<b>Tabla 3.3.3.</b> Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240. ....	58

<b>Tabla 3.3.4.</b> Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240.....	59
<b>Tabla 3.3.5.</b> Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240. ...	60
<b>Tabla 3.4.1.</b> Peso obtenido de las síntesis NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.....	61
<b>Tabla 3.4.2.</b> Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL. ....	70
<b>Tabla 3.4.3.</b> Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.....	71
<b>Tabla 3.4.4.</b> Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL. ....	73
<b>Tabla 3.4.5.</b> Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL. ....	75
<b>Tabla B.1.1.</b> Peso obtenido de síntesis agregando ferroceno como catalizador. .	92
<b>Tabla B.1.2.</b> Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120*.....	102
<b>Tabla B.1.3.</b> Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120*.....	103

<b>Tabla B.1.4.</b> Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120*.....	105
<b>Tabla B.1.5.</b> Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120*. .....	107
<b>Tabla B.2.1.</b> Peso obtenido de las síntesis NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.....	108
<b>Tabla B.2.2.</b> Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL. ....	114
<b>Tabla B.2.3.</b> Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.....	116
<b>Tabla B.2.4.</b> Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL. ....	117
<b>Tabla B.2.5.</b> Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.....	118

# Lista de figuras

<b>Figura.1.1.1.</b> Apilamiento hexagonal tipo Bernal (ABAB) y romboédrica con apilamiento (ABCABC) [4].	2
<b>Figura.1.1.2.</b> Esquema ilustrativo de las posibles estructuras atómicas de NTC CNT a) armchair y b) Zig-zag [12].	4
Figura.1.1.3. Algunas configuraciones posibles de dopaje de nitrógeno en la red gráfica [50].	9
<b>Figura.1.1.4.</b> a) y c) Imágenes obtenidas mediante HRTEM se observa morfología tipo bambú, b) bambú comparativo para ilustrar la formación [52].	10
<b>Figura.1.1.5.</b> Representación de la estructura helicoidal, imagen TEM obtenida de un CNT con morfología helicoidal [54].	10
<b>Figura.1.1.6.</b> Imagen TEM de CNT con tubo interior relleno de nanoalambres de Fe [55].	11
<b>Figura.1.1.7.</b> Ejemplos de ensamblajes de nanocarbonos para construir materiales macroscópicos [13].	12
<b>Figura. 2.2.1.</b> Esquema del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD). En los primeros minutos, en el tiempo que los hornos llegan a la temperatura de síntesis el gas de arrastre se lleva vapor al reactor con lo cual inicia una interacción con el catalizador. Esta interacción puede ser benéfica para la síntesis o perjudicarla, por lo que se hace una síntesis con el montaje de la figura 2.2.2.	19
<b>Figura. 2.2.2.</b> Esquema del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD) utilizando una llave de paso. Esta llave impide que el gas de arrastre de argón-hidrógeno (95%-5%) lleve vapor de la solución precursora de tal manera que el producto se sintetiza sin este efecto.	19

<b>Figura.3.2.1.</b> Micrografías de SEM para la muestra NTC-50:50-850-40, tomadas con un aumento de 5000 X y 100 000 X, respectivamente, en modo de electrones secundarios (SE).....	27
<b>Figura.3.2.2.</b> Micrografías SEM de (MWNTs) de diámetro uniforme sintetizados a partir de una solución de bencilamina (2 mL) y ferroceno (0.2 g), a una temperatura de 850 °C [2]. .....	28
<b>Figura.3.2.3.</b> Micrografías de SEM para la muestra NTC-50:50-850-40 tomadas con un aumento de 10 000 X y 25 000 X respectivamente, en modo de SE. ....	29
<b>Figura.3.2.4.</b> Micrografías de SEM para la muestra NTC-50:50-850-40, tomadas con un aumento de 50 000 X, en modo de SE.....	30
<b>Figura.3.2.5.</b> Micrografías SEM para la muestra NTC-50:50-750-40, en modo de SE. ....	31
<b>Figura.3.2.6.</b> Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40. ....	32
<b>Figura.3.2.7.</b> a) Imagen TEM pertenecientes a la muestra NTC-50:50-850-40, se observa que posee una partícula interna en el nanotubo, b) y c) son ampliaciones de las regiones delimitadas por los cuadros blancos. ....	33
<b>Figura.3.2.8.</b> Imágenes de TEM de la muestra NTC-50:50-850-40, todas presentan morfología tipo bambú y b) y c) presentan partículas catalíticas.....	34
<b>Figura.3.2.9.</b> <i>Difractograma de rayos-X obtenidos para la muestra NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40.....</i>	35

<b>Figura.3.2.13.</b> TGA y derivada para la muestra NTC-50:50-850-40 (a) y muestra NTC-50:50-750-40 (b).	42
<b>Figura.3.2.14.</b> Voltamperometría cíclica correspondiente a las muestras a) NTC-50:50-850-40 y b) NTC-50:50-750-40.	45
<b>Figura. 3.3.1.</b> Micrografías SEM para la muestra NTC-50:50-850-120 (a-b), NTC-50:50-850-180-LL (c-d) y NTC-50:50-850-240 (e-f).	48
<b>Figura. 3.3.2.</b> Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240, respectivamente.	49
<b>Figura. 3.3.3.</b> Imágenes TEM de la muestra NTC-50:50-850-180 a), b), c) y d) se observan nanotubos con la superficie rugosa, algunos de ellos con partículas catalizadoras en su interior.	51
<b>Figura.3.3.4.</b> Imágenes TEM de la muestra NTC-50:50-850-240, a) morfología tipo Bambú y tubo con punta, b) morfología tipo Bambú, c) nanotubo con material carbonoso y partícula catalizadora en la punta del tubo y d) Partícula catalizadora de Fe <sub>3</sub> C con una distancia interplanar $d_{211}=2.10\text{Å}$ .	53
<b>Figura. 3.3.5.</b> Difractograma de rayos-X obtenidos para la muestra NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240.	55
<b>Figura. 3.3.6.</b> Deconvolución del pico característico del carbono del plano (002) para las muestras para las muestras a) NTC-50:50-850-120, b) NTC-50:50-850-180-LL y c) NTC-50:50-850-240.	55

<b>Figura. 3.3.7.</b> Espectros Raman de las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240. ....	57
<b>Figura. 3.3.8.</b> TGA y derivada para la muestra NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240. las temperaturas de oxidación son mostradas en la Tabla 3.3.4.....	59
<b>Figura. 3.3.9.</b> Voltamperometría cíclica correspondiente a) NTC-50:50-850-120, b) NTC-50:50-850-180-LL, y c) NTC-50:50-850-240. ....	60
<b>Figura 3.4.1.</b> Micrografías SEM para la muestra NTC-90:10-950-40 (a y b) y NTC-90:10-950-40-LL (c y d). ....	63
<b>Figura 3.4.2.</b> Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para la muestra NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.....	64
<b>Figura 3.4.3.</b> Imágenes TEM de la muestra NTC-90:10-950-40, a), b) y c) cuentan con partículas catalizadoras con aparente forma de barra. d) capas gráficas del nanotubo con $d_{002}=3.4 \text{ \AA}$ . ....	65
<b>Figura 3.4.4.</b> Imágenes TEM de la muestra NTC-90:10-950-40-LL, a) y b) presentan morfología tipo bambú, c) y d) presentan partículas catalizadoras de $\text{Fe}_3\text{C}$ con $d_{201}=2.21 \text{ \AA}$ . ....	67
<b>Figura 3.4.5.</b> Difractograma de rayos-X obtenidos para los NTC obtenidos en la síntesis NTC-90:10-950-40 (superior) y NTC-90:10-950-40-LL (inferior). Las líneas horizontales representan a las cartas cristalográficas de las fases obtenidas de las cartas cristalográficas de las fases obtenidas de las cartas cristalográficas y que mejor empataban con los resultados experimentales. ....	69

<b>Figura 3.4.6.</b> Deconvolución del pico característico del carbono del plano (002) para las muestras para las muestras a) NTC-90:10-950-40 y b) NTC-90:10-950-40-LL. ....	69
<b>Figura 3.4.7.</b> Espectros Raman de las muestras CNT-90:10-950-40 y CNT-90:10-950-40-LL. ....	71
<b>Figura 3.4.8.</b> TGA y derivada para las muestras (a) NTC-90:10-950-40 y (b) NTC-90:10-950-40-LL. ....	73
<b>Figura 3.4.9.</b> Voltamperometría cíclica correspondiente a las muestras a) NTC-90:10-950-40, y b) NTC-90:10-950-40-LL. ....	75
<b>Figura.A.3.1.</b> FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. ....	80
<b>Figura.A.4.1.</b> TEM TECNAI F30 (300 kV) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. ....	82
<b>Figura.A.5.1.</b> Diagrama de reflexión de rayos X [5]. ....	84
<b>Figura.A.5.2.</b> Difractómetro de Rayos X SmartLab RIGAKU. del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. ....	85
<b>Figura.A.6.1.</b> Espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. ....	87
<b>Figura.A.7.1.</b> TGA-(STA) 4000 Perkin-Elmer del laboratorio de películas delgadas (SPUTTERING) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. ....	89
<b>Figura.A.8.1.</b> Potenciostato/Galvanostat VersaSTAT 3 del laboratorio de Electroquímica, perteneciente a la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas. ....	91
<b>Figura. B.1.1.</b> Micrográficas SEM para la muestra NTC-8:46:46-850-40 (a-b), NTC-8:46:46-850-120 (c-d) y NTC-8:46:46-850-120* (e-f). ....	94

<b>Figura. B.1.2.</b> Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120*, respectivamente. ....	95
<b>Figura. B.1.3.</b> Imágenes TEM para la muestra NTC-8:46:46-850-40, a), b) y c) presentan morfología tipo Bambú, d) patrón de difracción de electrones del Fe <sub>3</sub> C con una distancia interplanar $d_{102}=2.06\text{Å}$ . ....	97
<b>Figura. B.1.4.</b> Imágenes TEM de la muestra NTC-8:46:46-850-120*, a) y b) nanotubos accidentados con partículas catalizadoras, c) y d) partícula catalizadora de Fe <sub>3</sub> C con una distancia interplanar $d_{211}=2.10\text{Å}$ . ....	99
<b>Figura. B.1.5.</b> Difractograma de rayos-X obtenidos para la muestra NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120*. ....	101
<b>Figura. B.1.6.</b> Deconvolución del pico (002) correspondiente a las muestras (a) NTC-8:46:46-850-40, (b) NTC-8:46:46-850-120 y (c) NTC-8:46:46-850-120*. ...	101
<b>Figura. B.1.7.</b> Espectros Raman de las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120, las gráficas se encuentran en orden descendente.....	103
<b>Figura. B.1.8.</b> TGA y derivada para la muestra NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120.....	104
<b>Figura. B.1.9.</b> Voltamperometría cíclica correspondiente a las muestras (a) NTC-8:46:46-850-40, (b) NTC-8:46:46-850-120 y (c) NTC-8:46:46-850-120. ....	106
<b>Figura. B.2.1.</b> Micrográficas SEM para la muestra NTC-90:10-850-40-LL (a-b) y NTC-90:10-750-40-LL (c-d).....	109

<b>Figura. B.2.2.</b> Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para la muestra NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.....	110
<b>Figura. B.2.3.</b> Imágenes TEM para la síntesis NTC-90:10-750-40-LL, a), b), c) y d) presentan morfología tipo Bambú, c) se tiene un tubo helicoidal y d) se presenta la distancia interplanar entre las capas gráficas del carbono $d_{002}=3.6 \text{ \AA}$ .....	112
<b>Figura. B.2.4.</b> Difractograma de rayos-X obtenidos para la muestra NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL. ....	113
<b>Figura. B.2.5.</b> Deconvolución del pico (002) correspondiente a las muestras (a) NTC-90:10-850-40-LL y (b) NTC-90:10-750-40-LL. ....	114
<b>Figura. B.2.6.</b> Espectros Raman de las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.....	115
<b>Figura. B.2.7.</b> TGA y derivada para la muestra NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.....	117
<b>Figura. B.2.8.</b> Voltamperometría cíclica correspondiente a las muestras a) NTC-90:10-850-40-LL, y b) NTC-90:10-750-40-LL.....	118

# Resumen

## **“Síntesis de nanotubos de carbono nitrogenados producidos mediante nuevos catalizadores”**

Los nanotubos de carbono exhiben excelentes propiedades mecánicas y electrónicas, esto es debido a su estructura y su tamaño, gracias a estas propiedades pueden tener diversas aplicaciones como: catalizadores, adsorbentes de: gases y fármacos, dispositivos de almacenamiento de energía, sensores químicos, entre otras. Dentro de este trabajo se realizó la síntesis de nanoestructuras de carbono mediante el método de deposición química de vapor asistida por aerosol (CVD), utilizando una solución de bencilamina y diclorobenceno como precursores de carbono, nitrógeno y cloro. El propósito de este trabajo es estudiar nuevos precursores para la fabricación de nanoestructuras de carbono dopados para aplicaciones electroquímicas. Se caracterizaron las muestras y se analizaron los resultados para buscar el efecto de la solución precursora en la síntesis y las propiedades de los nanotubos sintetizados. Todas las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico (TGA) y voltamperometría cíclica.

Palabras clave: nanoestructuras, nanotubos de carbono, bencilamina, diclorobenceno.

# Abstract

## **“Synthesis of nitrogenous carbon nanotubes produced by new catalysts”**

The purpose of this work is to study new precursors for the manufacture of doped carbon nanostructures for electrochemical applications.

In this work, carbon nanotubes were synthesized through chemical vapor deposition assisted by aerosol (CVD). In the sprayer was placed a solution of benzylamine and 1,2-dichlorobenzene in relation (V / V) as a source of carbon and nitrogen, the nebulized substance was transported by a flow of gas Ar-H<sub>2</sub> (95-5%) (2.5 L/min) through the quartz tube. The quartz tube was placed inside of two tubular furnaces at different temperatures 750, 850 and 950. As a catalyst, FeQz\* was used. \*Material in patent process.

The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and cyclic voltammetry.

# Capítulo 1. Antecedentes

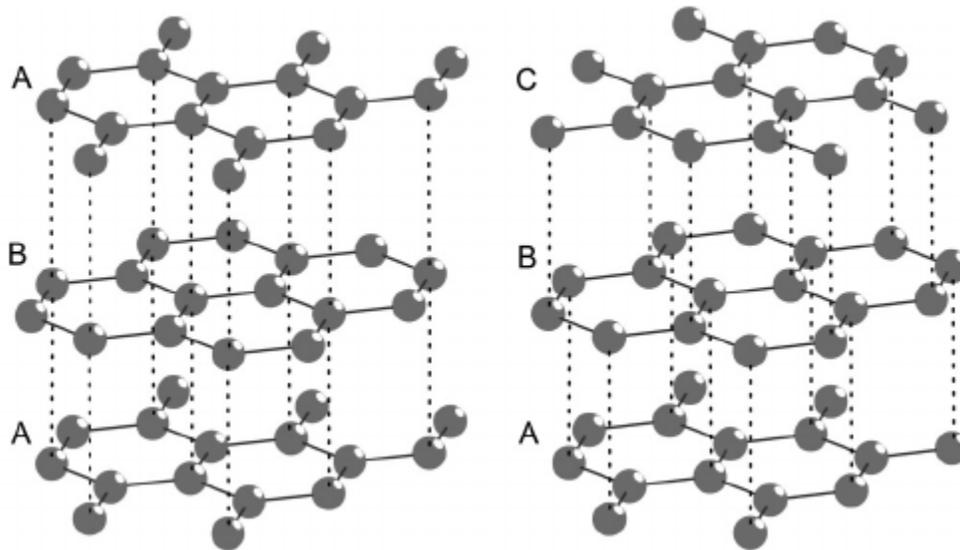
## 1.1 Introducción

En la actualidad nos encontramos en una época donde la investigación de las diversas áreas de la ciencia y tecnología están apuntando hacia la nanotecnología. Esto significa que se busca desarrollar, estudiar y caracterizar sistemas que se encuentren en la escala nanométrica. En particular en ciencia de materiales se desarrollan nuevas estructuras tan pequeñas como  $10^{-9}$  m. Para que un material se considere dentro de la escala nanométrica tiene que cumplir que al menos una de sus dimensiones oscile de 1 a 100 nm [1]. Se ha encontrado que los materiales en esta escala exhiben propiedades físicas y químicas muy diferentes a sus homólogos denominados en bulto [1].

Este trabajo de tesis se enfoca en un nanomaterial de carbono. Por lo tanto, hablaremos brevemente sobre este elemento. El carbono tiene seis electrones y cuatro de estos son electrones de valencia. Con estos electrones se pueden formar enlaces con 1 hasta 4 átomos. Dependiendo del número de enlaces que se formen es el grado de hibridación, entendiéndose por hibridación a la interacción de los orbitales atómicos dentro de un átomo determinado para formar nuevos orbitales donde participen otros orbitales. El carbono tiene hibridaciones  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , las cuales forman cadenas lineales, estructuras planas y estructuras tetraédricas tridimensionales, respectivamente [2]. Dentro de las estructuras de carbono se ha establecido como referencia el grado de perfección estructural y cristalina, este valor de referencia corresponde a la estructura de grafito [2], este material cristaliza en un sistema hexagonal ( $a=b=0.246$  nm y  $c=0.670$  nm [3]) donde los átomos de carbono presentan hibridación  $sp^2$ . Está compuesto por tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de  $120^\circ$ . Estos enlaces covalentes entre los átomos de una capa son extremadamente fuertes, sin embargo, el grafito está constituido por

láminas de grafeno superpuestas. Las interacciones entre las capas se realizan por fuerzas de Van der Waals, estas fuerzas son débiles. Para el grafito existen dos posibles formas de apilamiento para las láminas de grafeno, la hexagonal tipo Bernal (ABAB) y la romboédrica con apilamiento (ABCABC). Se sabe que esta última estructura se transforma irreversiblemente en la hexagonal a una temperatura  $T > 1600 \text{ K}$  ( $\sim 1326 \text{ °C}$ ) [2]. Por esta razón esta estructura no aparece muy frecuentemente en la síntesis de estructuras de carbono, denomina comúnmente al apilamiento hexagonal (ABAB) [2].

En la [figura 1.1.1](#) podemos observar la disposición de los diferentes tipos de apilamientos en las estructuras gráficas.

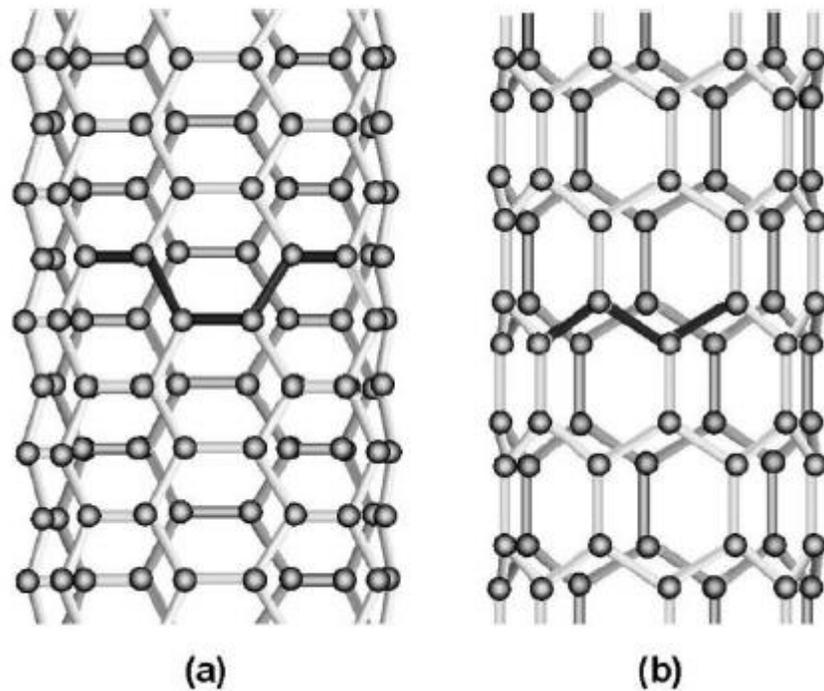


**Figura.1.1.1.** Apilamiento hexagonal tipo Bernal (ABAB) y romboédrica con apilamiento (ABCABC) [4].

Las nanoestructuras de carbono han sido de gran interés debido a sus diversas propiedades tanto físicas, químicas y físico-químicas. Desde el descubrimiento del fullereno por Robert F. Curl, Harold W. Kroto & E. Smalley en 1985 [4]. El fullereno es una molécula que es la tercera más estable después del grafito y el diamante. Los nanotubos de carbono (NTC) descubiertos por Iijima en 1991, fueron los

nanomateriales que compitieron con el fullereno quitándole el impacto inicial que había tenido. Aún hay investigaciones relevantes sobre el fullereno [5], [6]. Pero el número de publicaciones actualmente ya son pocas si las comparamos al número que estudian los NTC y grafeno. No solo propusieron miles de aplicaciones para los NTC sino también los instrumentos como el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, fueron tecnológicamente mejorados [7]. Los NTC pueden construirse mediante un plegamiento de una lámina de grafito la cual consiste en átomos de carbono unidos covalentemente en una disposición de tipo hexagonal con una hibridación  $sp^2$  [8], [9]. Esta lámina forma un cilindro que puede estar abierto o cerrado en los extremos. Los NTC pueden ser de una sola capa o de varias multicapas [10], [11].

Las propiedades de los NTC se pueden optimizar si los arreglamos en microestructuras o en macroestructuras (3D) [12]. Estos arreglos o configuraciones son posibles si se seleccionan las condiciones de síntesis. Se ha encontrado que las propiedades de los NTC pueden variar de acuerdo a como se enrolla las hojas de grafito, el diámetro que presenten y la longitud de los NTC. Se conoce que la manera en como se pueden enrollar las hojas de grafito son: armchair y ziz-zag [11], en la figura 1.1.2 se encuentra un esquema representativo de ambos arreglos. Recientemente, se ha descubierto que no solo las propiedades electrónicas son las propiedades más interesantes de los NTC. Por ejemplo, la disipación de calor para el reforzamiento de materiales [13]. Se ha estudiado que sus propiedades eléctricas pueden explotarse para fabricar baterías de nueva generación [14], [15], pilas de combustibles [15], [16], transistores de efecto de campo [17], [18], diodos rectificadores [19], [20] e incluso se plantea utilizarlos como medio de almacenamiento de hidrógeno de alta capacidad [8]. También las propiedades mecánicas han sido sujeto de estudio, por ejemplo, la rigidez, resistencia (módulo de Young  $\sim 1$  TPa) [21] y tenacidad [9].



**Figura.1.1.2.** Esquema ilustrativo de las posibles estructuras atómicas de NTC a) *armchair* y b) *Zig-zag* [12].

Un punto importantísimo en el área de nanomateriales de carbono es el proceso de síntesis. Si se tiene controlada la síntesis es posible diseñar nanoestructuras o microestructuras de acuerdo con las necesidades particulares para una aplicación específica. Se han reportado diversos métodos de síntesis para los NTC, tales como: descarga de arco eléctrico [22], [23], depósito químico de vapor mejorada por plasma [24], [25], depósito químico de vapor [26], [27], entre otros. Dentro de los diversos métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono el método más aceptado debido a sus diversas ventajas que serán mencionas más adelante, es el método de depósito químico de vapor (“Chemical Vapor Deposition” CVD por sus siglas en inglés). Éste es un método químico que consiste en la descomposición térmica de un substancia en forma de vapor o nube, la cual interactúa con un catalizador regularmente que es metálico [28]. Con este método es posible la obtención de materiales con alto grado de pureza, así como es posible controlar el

tamaño y orientación esto es posible utilizando sustratos con nanopartículas depositadas en una orientación cristalográfica específica y con un tamaño de partícula adecuado, es un sistema que es fácilmente escalable, la temperatura de síntesis es relativamente baja, este método de síntesis es simple y de bajo costo [9], [29]. Recientemente se ha implementado en esta técnica el uso de alcoholes, compuestos aromáticos o provenientes de recursos naturales [30]. Dentro de las fuentes de carbono que se han utilizado se encuentran: acetileno, etileno, propileno, metano, benceno, tolueno, etanol, bencilamina, diclorobenceno, entre otros [10]. Sin embargo, las fuentes de carbono no solo están compuestas por carbono estas pueden contener otros elementos tales como: hidrógeno, oxígeno u otro elemento químico. Estos elementos o moléculas pueden afectar la formación de los NTC [30]. Por estas razones, es muy importante cuando se realiza una síntesis de nanoestructuras de carbono, tener en cuenta las fuentes de carbono que se van a emplear. Elegidas estas, es necesario conocer la temperatura de descomposición de tal fuente de carbono, para así definir la temperatura mínima a la cual es posible realizar la síntesis con dicho precursor. Otro de los puntos fundamentales durante la síntesis de NTC es la elección del catalizador: estos pueden ser sólidos, líquidos o en forma de gas y pueden estar dentro del horno como un sustrato o pueden estar en la solución precursora y ser arrastrados por el gas cuando está en forma de nube [9]. Dentro de los catalizadores más comunes se encuentran el níquel (Ni), cobalto (Co) y hierro (Fe) [31]. Sin embargo, se han empleado muchos otros elementos en forma de nanopartículas como: Mn, W, Ti, entre otras. También se han utilizado nanopartículas de metales de transición como: Pd [31], [32], Pt [31], [32], Ru [33]. Metales como: Cu [32], Ag [32], Au [34]. Compuestos mixtos tales como: SiC [35], SiO<sub>2</sub> [34], [35], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34], TiO<sub>2</sub> [36], entre otros. Es decir, para la síntesis de NTC, se puede utilizar un solo catalizador o una mezcla de estos. Sin embargo, existen otros parámetros que influyen durante la síntesis de NTC, como el estado físico del catalizador (sólido o líquido), esto influye en la solubilidad del carbono y la velocidad de difusión, punto de fusión, tamaño de partícula o concentración de catalizador en la solución [30]. Por ejemplo, en caso que se use Fe, primero se forma un carburo

metaestable ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), la solubilidad se encuentra alrededor de 4% atómico a temperatura de 800 °C. La solubilidad del carbono en metales generalmente aumenta con la temperatura [30].

Otro de los puntos clave en las propiedades de los NTC, son la cantidad y tipo de defectos estructurales o químicos que contengan estos NTC [37]. Por ejemplo, sus propiedades dependen fuertemente del número de pentágonos, heptágonos, vacancias o dopantes, que posean en su estructura. La presencia de estos defectos puede modificar drásticamente las propiedades electrónicas de los materiales nanoestructurados a base de carbono [38]. Por tanto, la búsqueda de introducir defectos en la red de carbono es un tema interesante dentro del campo de nanocarbons ya que permite diseñar nuevos dispositivos con usos potenciales y con innumerables aplicaciones en diversas ramas tales como en la de medicina para la administración de medicamentos [39], biosensores [40], [41], sensores químicos [42]. En la rama tecnológica se busca implementarlos para celdas de combustibles [15], [16], celdas solares [14], baterías [14], [15], remoción de metales pesados [42] y fármacos de aguas contaminadas [43], por mencionar los más importantes en esta época.

Aunque no es parte de esta tesis si es conveniente que se mencione que hay toda un área de investigación que se dedica a estudiar la toxicidad de los nanomateriales de carbono [44]. Por ejemplo, se ha encontrado que los NTC pueden ingresar al organismo ya sea por (inhalación, aspiración, ingestión e incluso por absorción, entre otras) [45]. Dentro de los estudios de toxicidad de los NTC se han reportado que las características fisicoquímicas son determinantes para la posible interacción con los organismos, también la toxicidad de estos depende si son NTC de pared simple o pared múltiple [45]. La toxicidad también puede provenir de la presencia del catalizador o remanentes de este [44], [45]. Para aminorar el daño y aprovechar sus propiedades relevantes, se ha buscado disminuir la toxicidad de estos. En la literatura se ha reportado que al funcionalizarlos con grupos carboxilo, disminuye

apreciablemente la toxicidad de los NTC de pared múltiple (MWNTC) [46] a ciertas concentraciones. Por tanto, los NTC pueden ser empleados en diversas áreas siempre y cuando se tomen las precauciones prudentes al trabajar con estos nanomateriales.

## Dopaje

Los materiales cristalinos son aquellos materiales que tienen una disposición repetitiva o periódica de átomos, esto da lugar a la formación de estructuras tridimensionales, las cuales son llamadas redes cristalinas, estas pueden contener impurezas que también se le denominan dopantes. Los dopantes pueden modificar las propiedades de los materiales, entonces la incorporación controlada de impurezas se le llama dopaje [47], [48]. La incorporación de un dopante a una estructura puede ser de diferentes maneras, tales como ocupando huecos intersticiales, ocupando vacancias presentes en la estructura o sustituyendo algún átomo de la red previamente conformada [47]. Estos átomos incorporados a la red pueden promover la formación de huecos dentro de la estructura y por ende se modifica el ancho de banda prohibida facilitando la movilidad electrónica dentro del material [49].

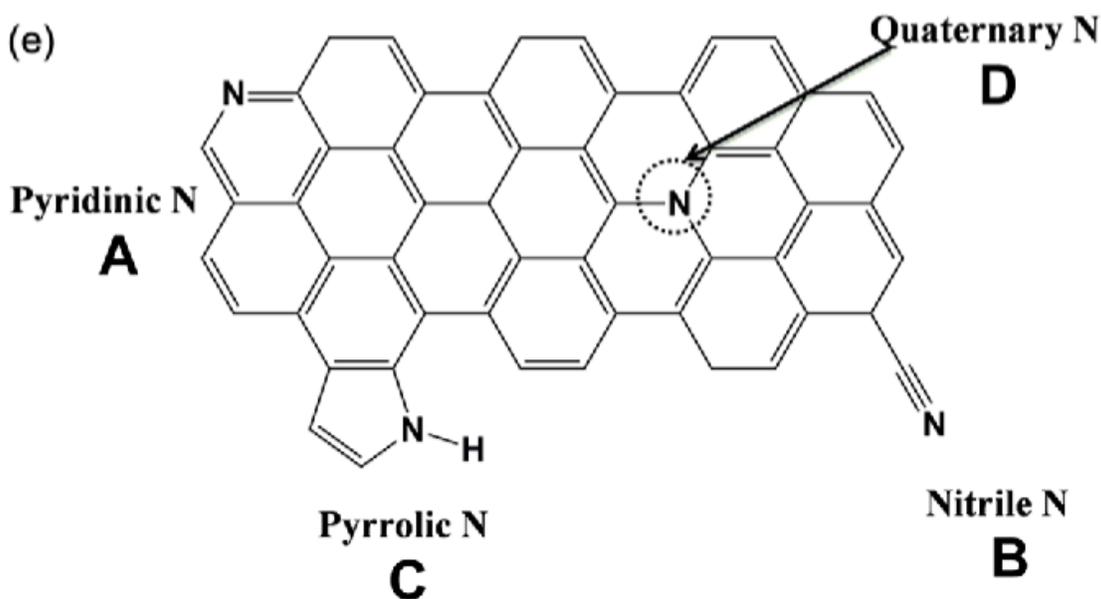
En los nanotubos de carbono los átomos de dopante se incorporan regularmente a la red por sustitución [49]. En este caso los átomos del dopante reemplazan o sustituyen a los átomos de la red. Para que esto ocurra la diferencia entre los radios atómicos de ambos elementos deben de ser  $\pm 15\%$  [47]. Otra condición es el factor electroquímico, a saber, si un elemento es electropositivo y el otro electronegativo, hay mayor probabilidad de que se forme un compuesto intermetálico o un dopaje sustitucional [47].

## Nitrógeno

Como se dijo líneas arriba, el dopaje se define como la introducción intencional de impurezas y en los NTC implica la sustitución de un átomo de carbono por un átomo de un dopante. Dentro de los dopajes más comunes para los NTC es el dopaje con nitrógeno, este puede incorporarse a la red de diferentes maneras: de forma piridínica donde el átomo de nitrógeno esta dos veces coordinado. De forma pirrólica, en este caso el nitrógeno sustituye al carbono en una configuración pentagonal. De manera llamada grafitica, donde el carbono nitrógeno sustituye al carbono en la red hexagonal de los NTC y se encuentra tres veces coordinado [50], [49].

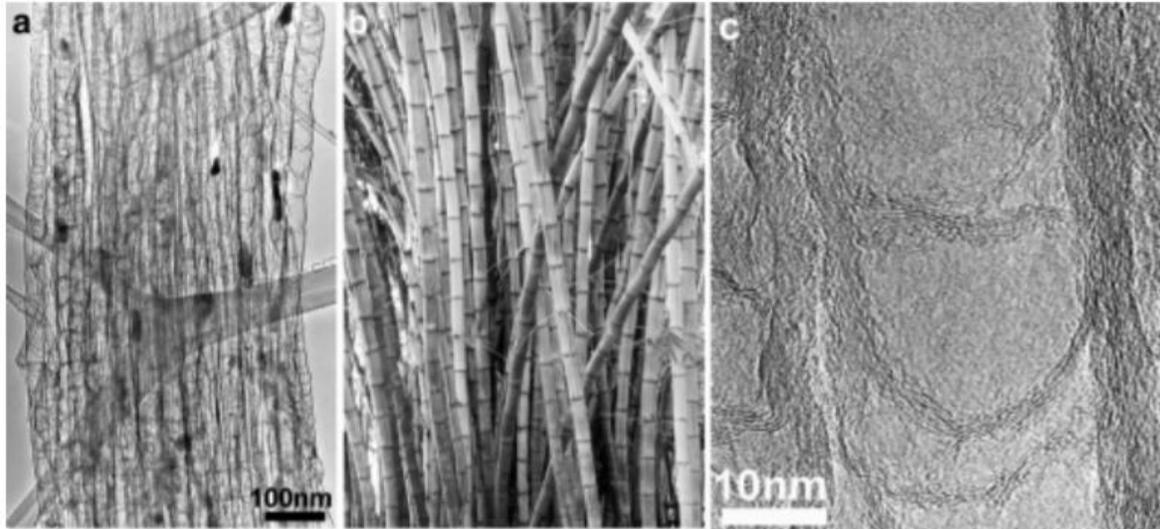
- Piridina. El átomo de N esta dos veces coordinado[50], [49].
- Pirrol: El N sustituye un átomo de carbono en un pentágono [50], [49].
- Grafítico: El N sustituye un átomo de carbón en la red hexagonal de los CNT [50], [49].

Estos dopajes están representados en la [figura 1.1.3](#) mostrada a continuación.



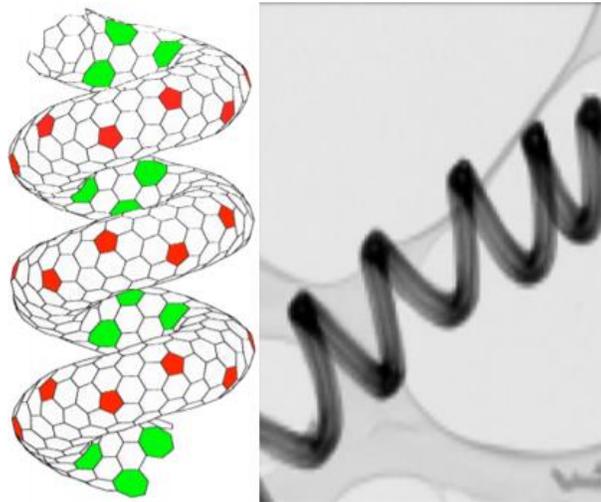
**Figura.1.1.3.** Algunas configuraciones posibles de dopaje de nitrógeno en la red gráfica [50].

El dopaje con nitrógeno ha sido de gran interés debido a las propiedades físicas, químicas, electrónicas y ópticas que se crean cuando los átomos de nitrógeno están unidos a los NTC, dentro de los cambios que el dopaje de nitrógeno provoca se encuentran los siguientes: **i)** promueve la reactividad química superficial y se modifica la conductividad y las propiedades mecánicas [50]; **ii)** se ha reportado que los CNT dopados presentan fuertes modificaciones en la banda de conducción cerca del nivel de Fermi (0.18 eV) [51]; **iii)** mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se ha encontrado que al dopar con nitrógeno los NTC de pared múltiple favorece una morfología corrugadas llamada tipo bambú [51], esta morfología contiene una matriz regularmente espaciada de paredes internas de carbono o estructuras de “nanocampanas” donde el NTC tiene un apilamiento lineal de cavidades con forma de campana [52]; **iv)** los NTC dopados con nitrógeno (N-NTC) son menos estables que los NTC sin dopar; **v)** los átomos de nitrógeno son defectos localizados y estos son energéticamente menos estables que los átomos de carbono en la red. Estos átomos de nitrógeno provocan que las superficies de los NTC sean químicamente activas y esto facilita la funcionalización química [52]; **vi)** también se facilita la adsorción de moléculas de oxígeno en los sitios de dopaje o átomos de carbono vecinos a estos sitios; **vii)** otra de las características comunes en las muestras de NTC dopadas con nitrógeno es la presencia de morfologías tipo helicoidal o (“telephone cord”), estas estructuras indican que el nitrógeno facilita la inclusión regular de pentágonos en la red gráfica [52]. En la figura 1.1.4 se muestran imágenes de HRTEM donde se observa la morfología tipo bambú característica de los N-NTC.



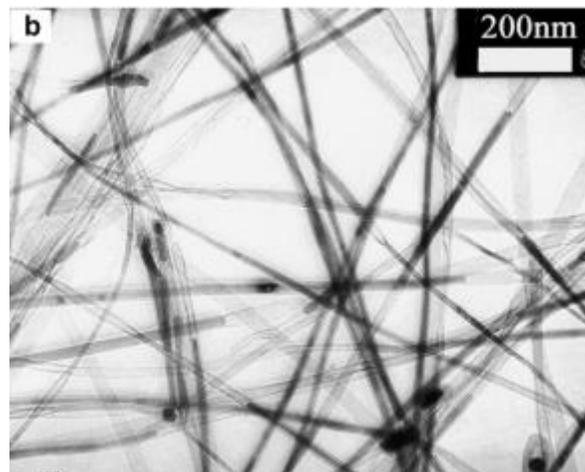
**Figura.1.1.4.** a) y c) Imágenes obtenidas mediante HRTEM se observa morfología tipo bambú, b) bambú comparativo para ilustrar la formación [52].

En la figura 1.1.5 del lado derecho se observa una imagen de un nanotubo de carbono con morfología helicoidal, del lado izquierdo se encuentra una representación de la disposición atómica para la generación de esta morfología, es posible observar que se favorecen los pentágonos en la red gratifica y por consecuencia también de heptágonos.



**Figura.1.1.5.** Representación de la estructura helicoidal, imagen TEM obtenida de un NTC con morfología helicoidal [54].

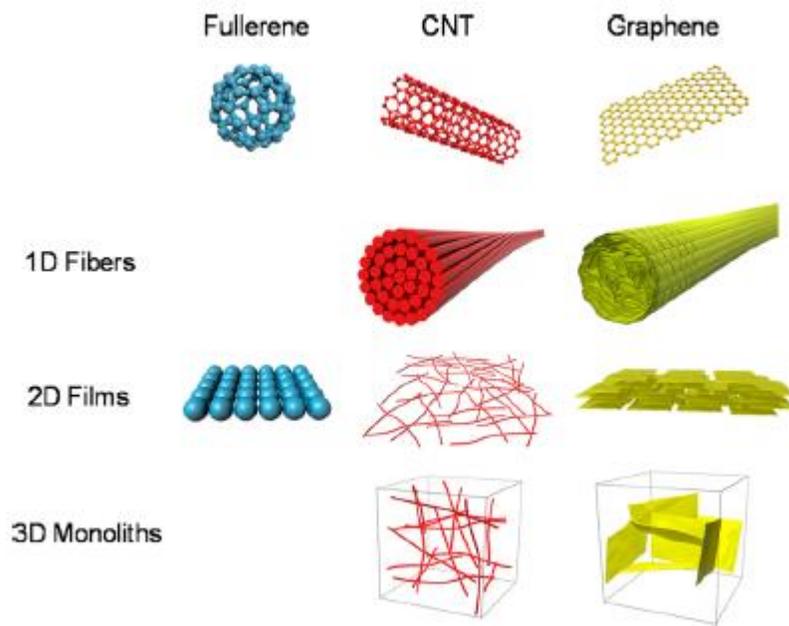
Por otro lado, se ha buscado la modificación superficial y estructural de los NTC mediante el uso de diferentes fuentes precursoras, una que llamo nuestro interés es el 1,2-diclorobenceno, el cual ha sido reportado en diversos artículos obteniendo características interesantes y prometedoras, por ejemplo, en la síntesis de NTC descrita en un artículo se utilizó ferroceno disuelto en diclorobenceno en una concentración de (0.06g/ml), la síntesis se llevó acabo por CVD a una temperatura de 860 °C, utilizando un flujo de Ar/H<sub>2</sub>, dentro de los resultados se reportó la presencia de Fe- $\alpha$  y Fe- $\gamma$  [53]. En la [figura 1.1.6](#). se observa una imagen TEM de NTC los cuales están rellenos de nanoalambres de Fe- $\alpha$  y Fe- $\gamma$  [53]



**Figura.1.1.6.** Imagen TEM de NTC con tubo interior relleno de nanoalambres de Fe [55].

También se ha reportado que para nanotubos de carbono de pared simple (SWNTC) el diclorobenceno (DCB) actúa débilmente cuando la superficie de los tubos es perfecta, sin embargo, cuando esta tiene vacantes los iones de cloro actúan ligeramente más fuerte en los defectos de los NTC, promoviendo la formación de NTC de pocas capas y promueve el relleno de catalizador dentro de los NTC [54].

Es importante señalar aquí que el carbono se presenta en diversas formas alotrópicas y cada una de éstas exhibe diferentes propiedades físicas y químicas. Dentro de los alótropos de carbono se encuentra el grafito, el diamante, fulerenos nanotubos de carbono, grafeno, entre otros. Dada la multiplicidad de sus propiedades, actualmente es muy recurrido por los grupos de investigación fabricar materiales contruidos con base a combinar dos o tres estructuras carbonosas. Este tipo de nanomateriales se llaman materiales híbridos. Siguiendo esta idea, se obtendrían estructuras específicas, las cuales estarían organizadas con un control preciso a nivel molecular, estas estructuras tendrían propiedades y funcionalidades inesperadas que están ausentes en las nanoestructuras de carbono originales [12]. En la [figura 1.1.7](#) podemos observar diferentes estructuras de nanocarbonos.

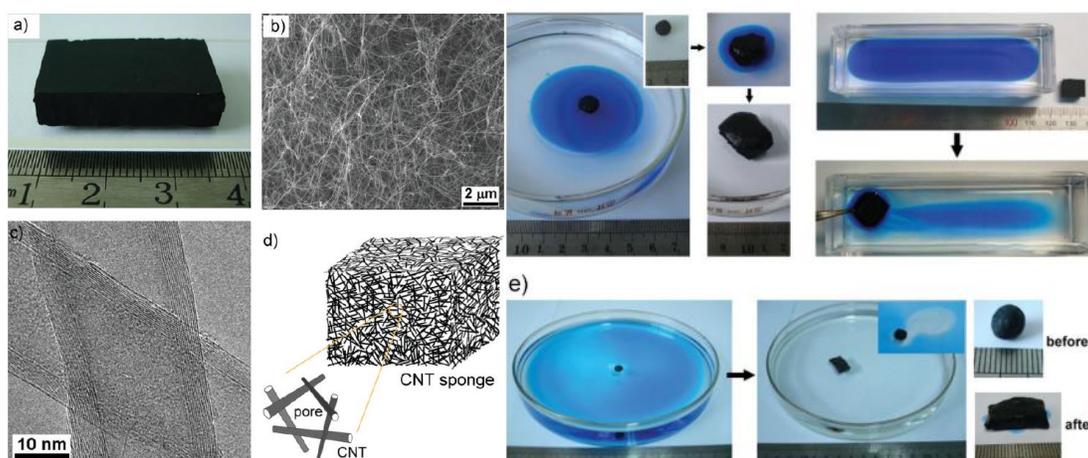


**Figura.1.1.7.** Ejemplos de ensamblajes de nanocarbonos para construir materiales macroscópicos [13].

El grupo de nanoestructuras de carbono y sistemas laminares al que pertenezco ha creado una línea de investigación que se desarrolla para fabricar estructuras tridimensionales contruidas con base a NTC u otra estructura relacionada [55],[56].

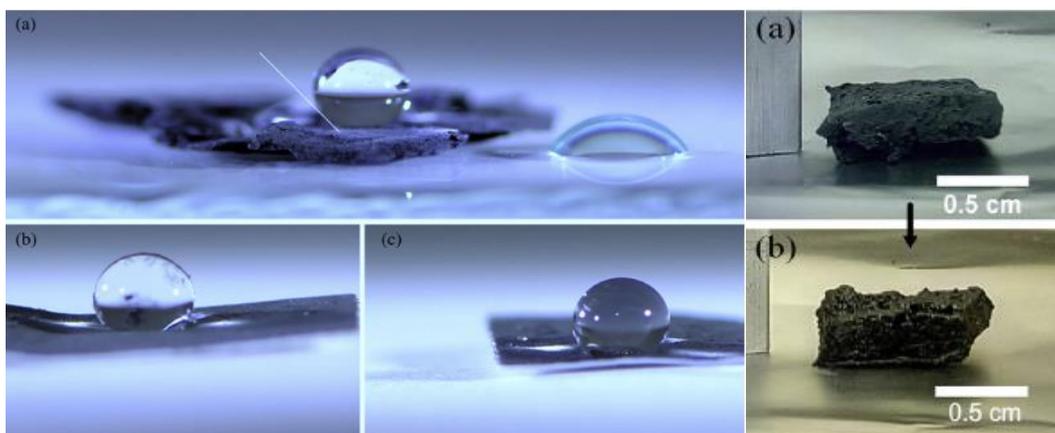
Se han logrado fabricar esponjas y estructuras helicoidales [55], [56], [57], [58]. Se está trabajando en fabricar nanoestructuras que contengan diversas estructuras de diferente morfología. Las esponjas de nanotubos de carbono son estructuras tridimensionales que se construyen con NTC dopados con nitrógeno, algunas veces aparecen nanolistones [58]. Otros investigadores han fabricado estas morfologías usando precursores no usuales como diclorobenceno [59] o pirazina [60]. Tomando como bases estos estudios, en este trabajo desarrollamos protocolos de síntesis para fabricar primeramente NTC que contengan nitrógeno, pero incluyendo diclorobenceno en la solución precursora, el diclorobenceno se añade para ver el efecto del cloro en la síntesis de NTC. Adicionalmente, incluimos un material catalítico\* que está en proceso de patentar y que al usarlo se obtienen grandes cantidades de NTC.

Gui y colaboradores fabricaron esponjas de NTC usando diclorobenceno y ferroceno (20-200 mg/mL), mediante CVD. Ellos obtuvieron esponjas compuestas de nanotubos de carbono con propiedades de absorción y mecánicas sobresalientes [59] estas se observan en la figura 1.1.8. A la fecha solo pocos han fabricado NTC con diclorobenceno como precursor [55], [59], [61] por lo que es interesante conocer el mecanismo de crecimiento de sus morfologías. Al parecer el átomo cloro en la solución disminuye el número de capas de los NTC [61].



**Figura.1.1.8.** Esponja de nanotubos de carbono sintetizada por Gui y colaboradores [59].

En este trabajo se utiliza una combinación de precursores como lo son la bencilamina y el 1,2-diclorobenceno, la bencilamina se emplea debido a que dentro del grupo de investigación se ha reportado la síntesis de esponjas de nanotubos de carbono nitrogenados estos se observan en la [figura 1.1.9](#), utilizando la bencilamina como precursor de carbono y nitrógeno [62], sin embargo, se agrega 1,2-diclorobenceno para estudiar el efecto de este en la síntesis de NTC y las propiedades de los mismos. Dentro de la revisión bibliográfica no se ha encontrado el uso de estos precursores en conjunto. Además por esta razón realizaremos pruebas electroquímicas porque es un tema extremadamente importante actualmente, ya que es la base para caracterizar materiales adecuados ya sea para aplicaciones de almacenamiento de energía o de sensores electroquímicos importantes para detección de metales tóxico en el agua [42].



*Figura 1.1.9. Esponja de nanotubos de carbono sintetizada por Muñoz-Sandoval y colaboradores [62].*

En este trabajo de maestría se investiga qué modificaciones morfológicas, físicas y químicas se producen al incluir el 1,2-diclorobenceno en la solución precursora. Para tal efecto se realizaron varias síntesis que nos permitieran conocer de manera

definitiva la acción de este compuesto si usamos un catalizador en el reactor (tubo de cuarzo en el horno tubular). Consideramos que los resultados obtenidos en este trabajo aportan tres líneas de investigación con miras a fabricar nuevas morfologías que impacten en aplicaciones electroquímicas como muestran los resultados de voltametría cíclica presentados.

\* Este material está en proceso de ser patentado y debido a eso no mencionaremos la manera de fabricarlo.

## **Justificación**

Las estructuras de carbono han sido de gran interés debido a sus excelentes propiedades, físicas y químicas. Por este motivo, las estructuras de carbono tienen un gran número de aplicaciones en diversas áreas, como lo son la medicina, la electrónica, la rama ambiental, entre otras. Todas estas ramas son muy importantes para el futuro de la humanidad, sin embargo; para el desarrollo de las tecnologías se requiere constante investigación, por eso en este trabajo se busca fabricar estructuras de carbono a base de diferentes precursores, los cuales por sí solos se ha reportado la obtención de estructuras prometedoras, las cuales presentan excelentes propiedades para potenciales aplicaciones como en celdas de combustibles y remoción de metales pesados.

En este trabajo se planteó realizar la síntesis de las estructuras de carbono a través del Método de Deposición química de vapor (CVD) debido a que es un método eficiente para la obtención de materiales sólidos de alta pureza y buen rendimiento.

# Objetivos

## Objetivo general

Sintetizar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante la técnica de depósito químico de vapor mediante el uso de bencilamina y 1,2-diclorobenceno en diferentes proporciones, temperaturas de síntesis y tiempo de reducción.

## Objetivos específicos

Sintetizar nanotubos de carbono utilizando bencilamina y 1,2-diclorobenceno como precursores con las siguientes condiciones:

- I) Variando la temperatura (750 °C y 850 °C).
- II) Variando el tiempo de síntesis (40- 120-180 y 240 min).
- III) Variando el tiempo de reducción (10 y 20 min).

Caracterizar los nanotubos de carbono mediante las técnicas: Microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico y voltamperometría cíclica.

## Hipótesis

Al utilizar una mezcla de bencilamina y 1,2-diclorobenceno como precursores durante la síntesis, se producirán nanotubos de carbono de pocas capas dopados con nitrógeno y con partículas muy posiblemente alargadas en el interior de los nanotubos de carbono.

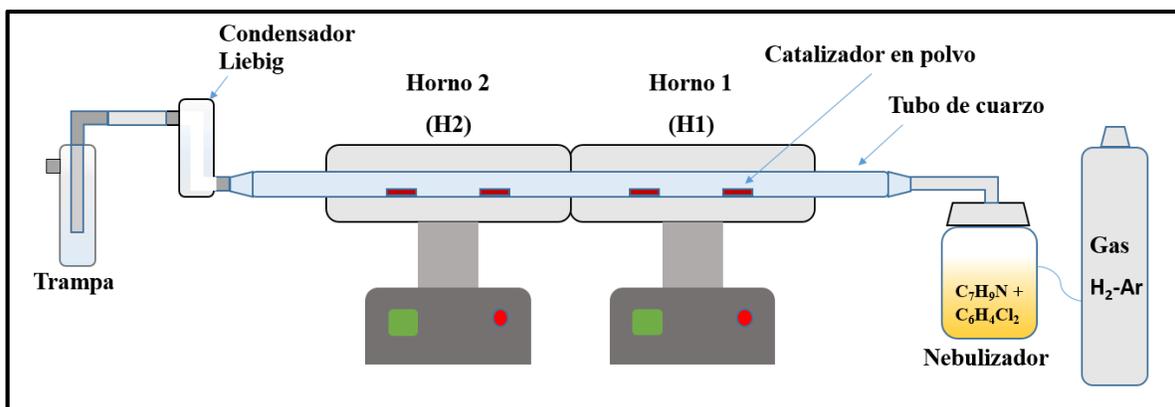
# Capítulo 2. Metodología

## 2.1. Introducción

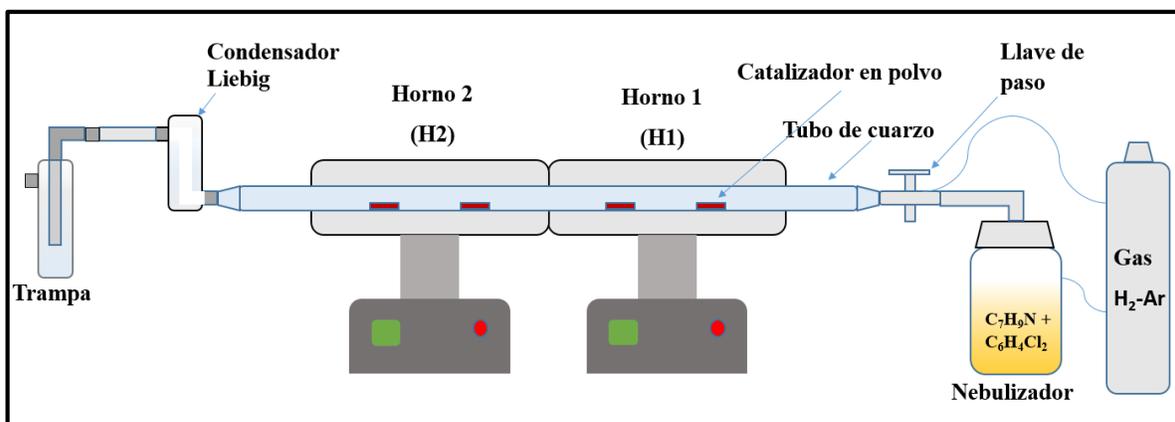
La nanociencia se ocupa del estudio de materiales cuyo tamaño en alguna de sus dimensiones es del orden de nanómetros. Podríamos decir que nanotecnología es la que se ocupa de aplicar los conocimientos que se adquieren en el desarrollo de la nanociencia. Sin embargo, la situación no es tan sencilla. El desarrollo de materiales de tamaño nanométrico ha abierto la posibilidad de no distinguir entre estas dos disciplinas. No obstante, seguiremos el esquema clásico para la descripción de todo lo hecho en este trabajo de tesis. Uno de los puntos cruciales para el desarrollo de la nanociencia es el equipo que se usa en la investigación científica. En este sentido en el anexo A describiremos cada uno de los instrumentos de investigación utilizados en el desarrollo de este trabajo de investigación, también se describirán el principio físico de las técnicas de caracterización que fueron utilizadas como: microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico y voltamperometría cíclica, estas técnicas se implementaron para estudiar las diferentes características y propiedades de las muestras sintetizadas. Las muestras fueron sintetizadas en el Laboratorio de Polímeros y Compositos Nanoestructurados, las caracterizaciones fueron realizadas en: El Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), El Laboratorio de Películas Delgadas (SPUTTERING), estos pertenecientes al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), en el Laboratorio de Electroquímica, perteneciente a la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas, en este capítulo se describirá cada una de las técnicas utilizadas.

## 2.2. Síntesis por depósito químico de vapor asistida por aerosol

En este trabajo se sintetizaron nanoestructuras de carbono mediante el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés). Para la fabricación de las estructuras de carbono, se montó el sistema de AACVD de acuerdo al esquema representado en la [figura 2.2.1](#). Este sistema consta de dos hornos tipo tubular marca *Thermolyne 21100 Tube Furnace*, cada uno con una longitud de 40 cm, en estos se introdujo un tubo de cuarzo con una longitud de 90 cm y un diámetro exterior de 2.5 cm y un espesor de 1.1 mm; el tubo de cuarzo se conectó a un nebulizador enfriado con agua mediante un serpentín. A su vez este nebulizador se conecta a un generador de frecuencias. Este generador es alimentado por piezoeléctrico. Al final del tubo de cuarzo se conectó un condensador que enfría el gas que sale del segundo horno. Este condensador a su vez se conecta a una trampa la cual se llena con acetona, esta ayuda a acumular los residuos transportado por el gas. La solución precursora es una mezcla de bencilamina (Sigma-Aldrich, 99.00%) y 1-2 diclorobenceno (Sigma-Aldrich, 99.00%), las soluciones precursoras fueron preparadas en base a una relación (v/v) y se utilizaron las siguientes relaciones en volumen para las diversas síntesis: (50-50), (90-10), (10-90). Como catalizador se utilizó un polvo fino de FeQz [la elaboración de este catalizador está en proceso de patente], el cuál fue colocado en diferentes zonas del tubo del cuarzo en: 25, 35, 65 y 75 cm, estas zonas son las de mayor producción para los hornos empleados. Se utilizó un flujo de gas argón-hidrógeno (Infra 95-5%) como gas de arrastre. En la [tabla 2.2.1](#) se describen las condiciones de síntesis para cada muestra. Para algunas muestras sintetizadas se utilizó en el sistema una llave de paso, la cual evitó que el gas de arrastre transportara vapor de la solución precursora antes del tiempo de síntesis este esquema se encuentra representado en la [figura 2.2.2](#).



**Figura. 2.2.1.** Esquema del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD). En los primeros minutos, en el tiempo que los hornos llegan a la temperatura de síntesis el gas de arrastre se lleva vapor al reactor con lo cual inicia una interacción con el catalizador. Esta interacción puede ser benéfica para la síntesis o perjudicarla, por lo que se hace una síntesis con el montaje de la [figura 2.2.2](#).



**Figura. 2.2.2.** Esquema del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD) utilizando una llave de paso. Esta llave impide que el gas de arrastre de argón-hidrógeno (95%-5%) lleve vapor de la solución precursora de tal manera que el producto se sintetiza sin este efecto.

**Tabla 2.2.1.** Listado de las síntesis que se efectuaron en este trabajo. En total son 9 síntesis que nos permitieron averiguar los efectos de varios parámetros y descubrir condiciones posiblemente óptimas para fabricar nanoestructuras de carbono novedosas.

**Tabla.2.2.1.** *Condiciones de síntesis.*

Solución Bencilamina – Diclorobenceno (v/v)	Temperatura ( °C)	Tiempo de síntesis (min)	Tiempo de reducción (min)	Catalizador H1- H2 (mg)	Llave de paso
(50:50)	750	40	20	154.0-153.1	No
(50:50)	850	40	20	154.6-152.6	No
(50:50)	850	120	20	75.9-74.5	No
(50:50)	850	180	20	76.6-75.0	Si
(50:50)	850	240	20	78.8-75.0	No
(90:10)	750	40	20	150.4-153.0	Si
(90:10)	850	40	10	152.3-152.6	Si
(90:10)	950	40	20	151.3-151.1	Si
(90:10)	950	40	20	155.4-151.2	No

También se realizó una pequeña modificación agregando Ferroceno (Sigma-Aldrich, 98.00%), como catalizador en la solución, también se utilizó el catalizador FeQz, las condiciones para estas síntesis están enlistadas en la [tabla 2.2.2](#). Esta modificación se realizó ya que en lo reportado por Gui y colaboradores [63] utilizaron una cantidad de 0.06 g/mL de ferroceno.

**Tabla.2.2.2.** *Condiciones de síntesis agregando ferroceno como catalizador.*

Solución Ferroceno – Bencilamina Diclorobenceno (%)	Temperatura de síntesis ( °C)	Tiempo de síntesis (min)	Tiempo de reducción (min)	Catalizador H1-H2 (mg)	Llave de paso
(8:46:46)	850	40	20	75.49-75.21	No
(8:46:46)	850	120	20	75.32-75.31	No
(8:46:46)	850	120	20	150.45-75.40	No

Al término de la síntesis se disminuyó la temperatura de los hornos, se enfrió con ayuda de un ventilador hasta llegar a temperatura ambiente, llegada a temperatura ambiente se desarmo el sistema y se recolecto la muestra mediante el raspado del tubo, la muestra se separó según el horno en el cual se sintetizo horno 1 (H1) ó horno 2 (H2).

### **2.3. Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido SEM por sus siglas en inglés: Scannig Electron Microscopy, es una técnica de caracterización morfológica superficial y de química elemental, este microscopio utiliza un haz de electrones acelerados que impactan sobre la muestra, esto provoca que los electrones sean desprendidos de la superficie de la muestra, estos electrones son recolectados por detectores y estos datos son procesados con lo cual se generan imágenes de la superficie de la muestra, lo que nos da a conocer la morfología de la muestra, también nos puede dar información sobre los números atómicos que están presentes en la muestra, mediante el análisis EDS nos proporciona información de química elemental la cual nos puede indicar en qué proporción se encuentra presente cada elemento en la muestra analizada.

### **2.4. Microscopía electrónica de transmisión**

La microscopía electrónica de transmisión TEM por sus siglas en inglés: Transmission Electron Microscopy, este microscopio utiliza un haz de electrones acelerados a alta energía (300 keV), los electrones son direccionados hacia la muestra, los electrones pueden atravesar la muestra sí esta es lo suficientemente delgada, una vez que los electrones atraviesan la muestra estos son colectados por detectores, estos datos son procesados y nos proporcionan imágenes de la muestra caracterizada, es posible analizar la muestra con alta resolución esto nos proporciona información sobre la estructura cristalina, otro de los modos de

caracterización en el microscopio TEM es el análisis elemental a través de EDS lo cual genera rayos X lo cual nos brinda información de la composición elemental de la muestra. Las imágenes se procesaron con los softwares Gatan Microscopy Suite e ImageJ.

## **2.5. Difracción de rayos X**

Difracción de rayos X DRX por sus siglas en inglés: X-Ray Diffraction, en esta técnica de caracterización se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, cuando los rayos X interactúan con los electrones de la muestra se genera dispersión de estos electrones con los cuales se genera un diagrama de difracción único para cada elemento o compuesto, es una técnica de caracterización no destructiva la cual proporciona diversa información como lo es la estructura cristalina, es posible determinar los parámetros estructurales, las fases presentes en la muestra, grado de cristalinidad, etc.

## **2.6. Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución, en esta técnica se enfoca la muestra en un microscopio óptico, posteriormente la muestra es irradiada por un haz monocromático, la luz incidente sobre la muestra interactúa con los átomos y moléculas de la muestra, los átomos de la muestra son excitados y posteriormente emiten energía, esta energía nos proporciona información sobre los modos de vibración, respiración, etc. de los átomos de la muestra, esta energía genera un gráfico de señales donde cada elemento o compuesto posee un patrón característico por lo cual es posible conocer la composición de nuestra muestra.

## **2.7. Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico TGA por sus siglas en inglés: Thermogravimetric Analysis, en esta técnica de caracterización estudia la estabilidad térmica de una masa de muestra la cual es expuesta a una atmosfera oxidante, en esta técnica de caracterización se controla la atmósfera, la temperatura a la cual se llevará a cabo el análisis y la velocidad de calentamiento de la muestra.

## **2.8. Voltamperometría cíclica**

La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica con la cual es posible observar los comportamientos Redox de compuestos organometalicos, se puede determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción y el mecanismo de reacción, en esta técnica de caracterización se utiliza una celda de trabajo la cual contiene tres electrodos: De trabajo donde se coloca la muestra a analizar, electrodo de referencia el cual posee un potencial conocido y un contraelectrodo el cual usualmente es de platino o de algún material inerte.

# 3. Resultados

## 3.1. Introducción

En este capítulo presentamos los resultados de la investigación realizada sobre el uso de diclorobenceno en la fabricación de nanotubos de carbono y sus estudios voltamperométricos. En primer lugar, se exponen las caracterizaciones mediante microscopía electrónica de barrido (sección 3.2) que nos proporcionan información sobre la morfología superficial (penetra ~10 nm [64]) y sobre los elementos químicos que contienen. Cabe decir que, aunque no es una caracterización que nos permita conocer la estructura interna de nuestras muestras, si nos permite ir construyendo los efectos que los diversos precursores tienen en la fabricación de estos materiales. Luego presentamos la caracterización por microscopía electrónica de transmisión (sección 3.3) que nos permite observar al interior de nuestras muestras que tengan un espesor menor a 100 nm. Esta técnica aún cuando es un estudio muy particular también nos ayuda a ver las posibles morfologías que se presentan en nuestras síntesis y a conocer más localmente la composición química de ellas. Posteriormente se presentamos los resultados de difracción de rayos X (sección 3.4) donde obtenemos datos sobre la estructura cristalina de los componentes de nuestras muestras. Esta técnica además nos da información de las fases cristalinas que componen el nanomaterial fabricado. Con la técnica de espectroscopía Raman (sección 3.5) logramos determinar la calidad de las muestras y comprobar si existe un efecto del dopaje sobre la estructura de los nanotubos de carbono obtenidos. Con la técnica de análisis termogravimétrico (sección 3.6) se logró determinar la temperatura a la cual las muestras presentaban pérdida de peso, lo cual se relacionó con lo encontrado en la literatura. Se determinó el peso remanente después del análisis lo cual nos proporciona información respecto al Fe presente en la muestra debido al material catalizador. Mediante voltamperometría cíclica (sección 3.7) se analizaron los comportamientos Redox y se logró determinar si la muestra es reversible.

En primer lugar, se muestra la [tabla 3.1.1](#) donde se reporta el peso para las muestras sintetizadas. En la tabla se nombran las muestras según sus parámetros de síntesis, todas comienzan con las letras NTC refiriéndonos a los “nanotubos de carbono” sintetizados, seguido de la concentración de la solución de (bencilamina y 1,2-diclorobenceno) en relación a (v/v), después se menciona la temperatura de síntesis y el tiempo de duración de la síntesis, para algunas muestras se colocó al final las letras “LL” estas pertenecen a las síntesis en las cuales se empleó la llave de paso o el sistema ilustrado anteriormente en el capítulo 2 en la [figura 2.2.2](#) Para las últimas tres síntesis la solución utilizada fue de (8% de ferroceno, 46% bencilamina y 46 % 1,2-diclorobenceno). La última síntesis tiene un \* debido a que es una repetición de la muestra anterior a ella, sin embargo, la única variación es la cantidad de catalizador FeQz.

**Tabla 3.1.1.** *Peso obtenido de las síntesis.*

Muestra	Catalizador H1 (mg)	Peso muestra sintetizada H1 (mg)	Catalizador H2 (mg)	Peso muestra sintetizada H2 (mg)
NTC-50:50-750-40	154.0	183.7	153.1	170.9
NTC-50:50-850-40	154.6	493.9	152.6	170.1
NTC-50:50-850-120	75.9	295.9	74.5	181.9
NTC-50:50-850-180-LL	76.6	329.61	75.0	504.0
NTC-50:50-850-240	78.8	373.5	75.0	871.5
NTC-90:10-750-40-LL	150.4	191.0	153.0	207.4
NTC-90:10-850-40-LL	152.3	501.5	152.6	305.4
NTC-90:10-950-40-LL	151.3	573.2	151.1	490.0
NTC-90:10-950-40	155.4	688.8	151.2	758.1
NTC-8:46:46-850-40	75.5	340.3	75.2	256.3
NTC-8:46:46-850-120	75.3	663.9	75.3	1130.5
NTC-8:46:46-850-120*	150.4	3044.1	75.4	1100.2

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización de las diversas muestras, nos centraremos en esta parte en tres grupos principales en los cuales es posible analizar el efecto en el cambio de diversos parámetros como lo es: cambio de temperatura, cambio en el tiempo de síntesis, cambio en el tiempo

de reducción, en el Anexo B se reportan los resultados obtenidos para las demás muestras que no fueron incluidas en estos tres grupos principales.

### 3.2. Efecto en el cambio de la temperatura

En la [tabla 3.2.1](#) se reporta las condiciones de síntesis de ambas muestras y el peso obtenido de la síntesis. En esta podemos observar que se obtuvo mayor peso en la muestra sintetizada a mayor temperatura.

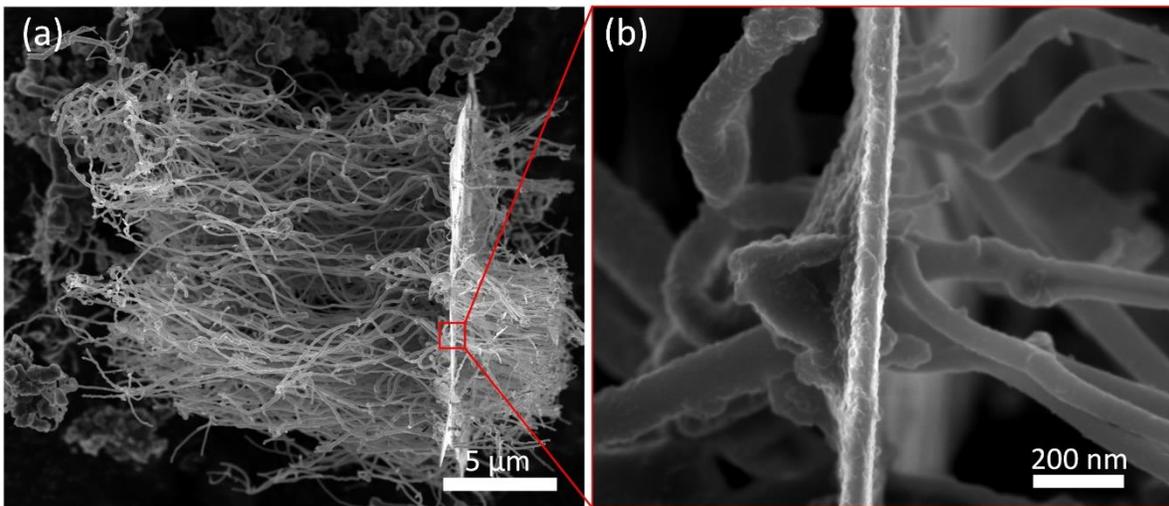
**Tabla 3.2.1.** *Peso obtenido de las síntesis.*

Solución Bencilamina – Diclorobenceno (v/v)	Temperatura ( °C)	Tiempo de síntesis (min)	Catalizador H1- H2 (mg)	Peso obtenido de la síntesis (mg)
(50:50)	750	40	154.0-153.1	345.6
(50:50)	850	40	154.6-152.6	664.0

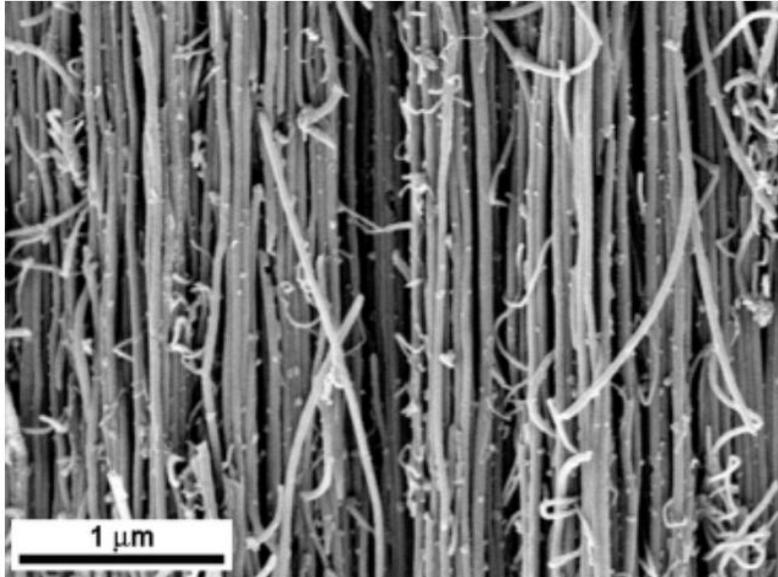
#### Microscopía electrónica de barrido

En la [figura 3.2.1](#) se muestran las imágenes SEM de los nanotubos de carbono, representativos sintetizados con bencilamina y diclorobenceno en una relación (50:50) correspondiente a la muestra de la síntesis NTC-50:50-850-40. En esta figura se observan dos micrografías tomadas con una magnificación de 5 000 X ([figura 3.2.1.a](#)) y otra con magnificación de 100 000 X ([figura 3.2.1.b](#)). En la primera imagen SEM se observa un manajo relativamente largo de nanotubos de carbono (NTC) de aproximadamente 18  $\mu\text{m}$  de largo, los cuales se encuentran unidos a una especie de lámina de donde salen otro manajo de NTC más pequeño de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de largo. Aparentemente, los NTC largos son distintos a los NTC cortos ya que los primeros son como curvados y los cortos son relativamente rectos como se puede ver en la [figura 3.2.1.a](#). La lámina posiblemente es un compuesto de carbono o de material catalítico. No se tuvo oportunidad de

averiguar esto. En la [figura 3.2.1.b](#) se muestra una amplificación de la [figura 3.2.1.a](#) donde se observa la estructura de los dos tipos de NTC mencionados líneas arriba. Se ve claramente que ambos tipos de NTC están unidos a la lámina. En esta misma figura se nota que en la superficie de los NTC largos hay un tipo de pequeñas protuberancias que hacen que la superficie se vea rugosa. El efecto de incluir diclorobenceno en la solución de bencilamina en una proporción 1:1 genera el crecimiento de NTC. Si comparamos esta síntesis con los NTC que están fabricados con bencilamina solamente vemos unas diferencias enormes ([figura 3.2.2](#)). En este caso no encontramos nanotubos adheridos al sustrato y los diámetros no son tan gruesos.

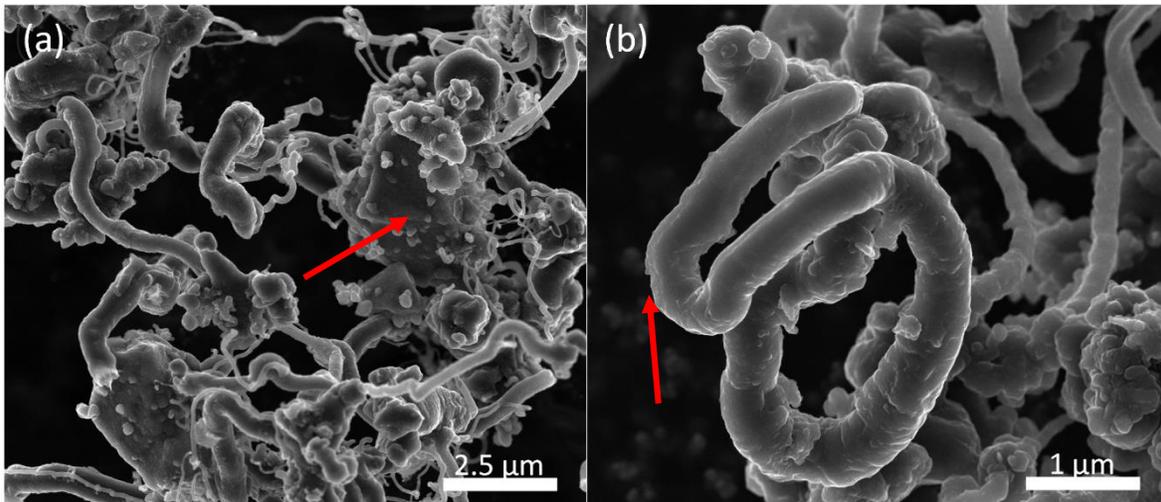


**Figura.3.2.1.** Micrografías de SEM para la muestra NTC-50:50-850-40, tomadas con un aumento de 5000 X y 100 000 X, respectivamente, en modo de electrones secundarios (SE).



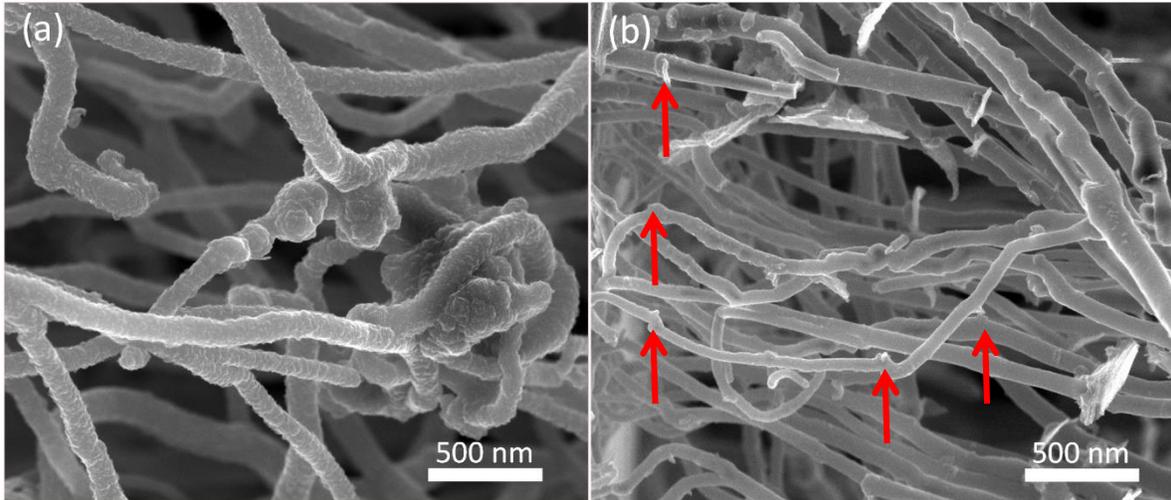
**Figura.3.2.2.** Micrografías SEM de (MWNTs) de diámetro uniforme sintetizados a partir de una solución de bencilamina (2 mL) y ferroceno (0.2 g), a una temperatura de 850 °C [2].

Para esta muestra NTC-50:50-850-40 en el que tenemos 50:50 de bencilamina:diclorobenceno en la solución precursora, notamos que se obtuvieron diversas morfologías, por una parte, tenemos que aunque se notan sustratos en las imágenes, en otras zonas no se forman manojos (ver [figura 3.2.3.a](#)); por otra parte, aparecen NTC en forma espiral (ver [figura 3.2.3.b](#)). También, es posible encontrar NTC con diámetros muy variados que emergen de los sustratos. En estos sustratos se notan pequeñas protuberancias que posiblemente sean nanopartículas catalizadoras que se forman en el sustrato señaladas con una flecha roja. En la [figura 3.2.3.b](#), se observan que los NTC en forma de espiral presentan diámetros de 450 nm. Además, la superficie de estos NTC tiene varios defectos y parece que hay zonas con desprendimientos del NTC (ver [flecha roja](#)) y de un diámetro de 450 nm, la superficie del tubo central se observa un poco rugosa en algunas regiones, y se aprecia una gran longitud para los tubos. En la parte inferior derecha se observan cúmulos de material al cual están unidos diversos tubos.



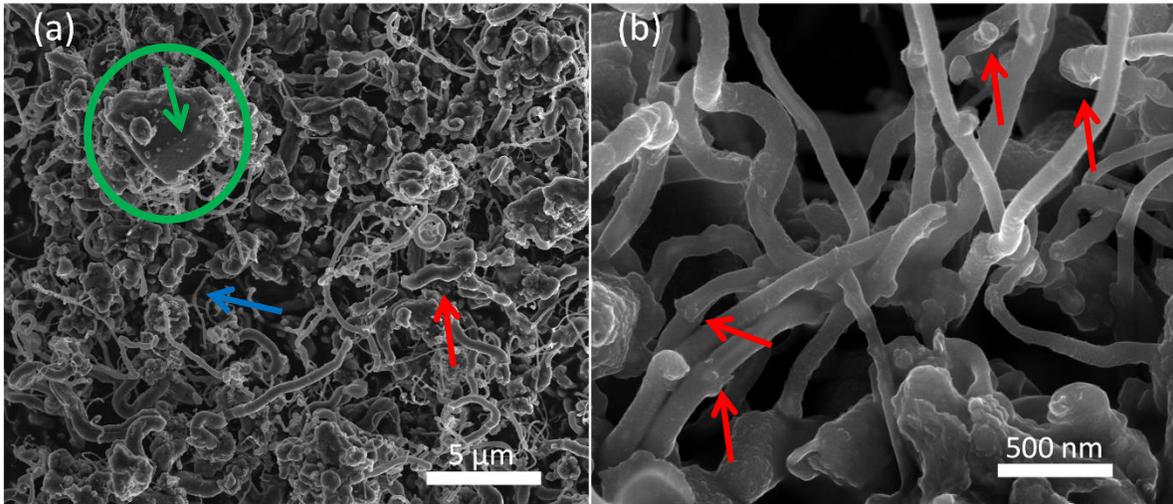
**Figura.3.2.3.** Micrografías de SEM para la muestra NTC-50:50-850-40 tomadas con un aumento de 10 000 X y 25 000 X respectivamente, en modo de SE.

En las micrografías de la [figura 3.2.4](#) se pueden observar dos morfologías diferentes, algunos NTC con superficie rugosas, pero diámetros muy similares alrededor de 111 nm. También es posible observar que en algunos casos los NTC se enredan entre sí. Además, se nota que hay ramificaciones en algunos de ellos (ver [figura 3.2.4.a](#)). El otro tipo de NTC que se pudo observar es el que se presenta en la [figura 3.2.1.b](#) se tiene en promedio diámetros de 69 nm esta figura es una ampliación de la [figura 3.2.1.a](#). Se observan NTC muy seccionados y con protuberancias tipo tronco de árbol (ver **flechas rojas** en [figura 3.2.4.b](#)). Aparentemente, los diámetros son más pequeños que los casos anteriores.



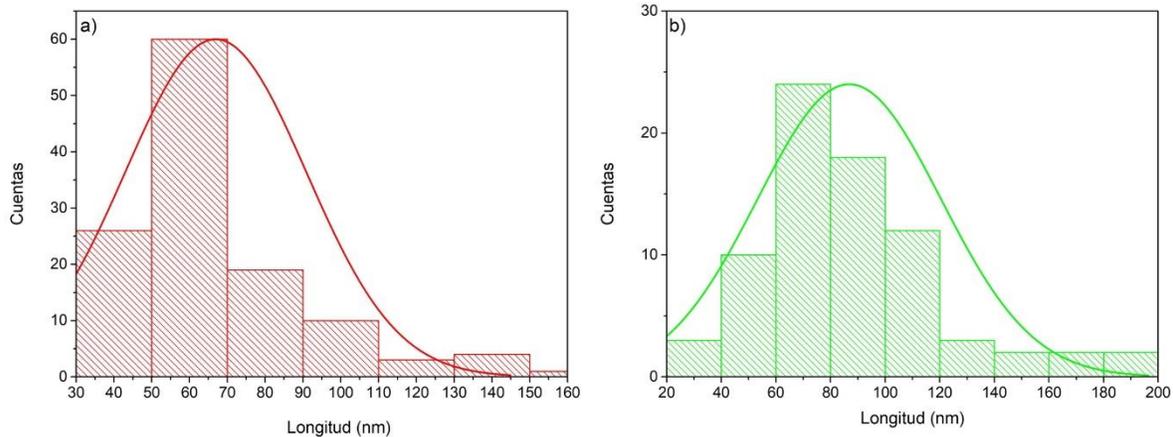
**Figura.3.2.4.** Micrográficas de SEM para la muestra NTC-50:50-850-40, tomadas con un aumento de 50 000 X, en modo de SE.

En la [figura 3.2.5](#) se exhiben 2 micrográficas tomadas a una magnificación de 5 000 X ([figura 3.2.5.a](#)) y 50 000 X ([figura 3.2.5.b](#)). En la primera se observa un panorama general de la muestra NTC-50:50-750-40 donde se puede observar parte del sustrato ([círculo verde](#)) y nanopartículas sobre su superficie ([flecha verde](#)). Además, es claro que existen NTC muy delgados ([flecha azul](#)) y muy gruesos ([flecha roja](#)). Nótese que muchos de los nanotubos de carbono son parcialmente curvados y otros con curvaturas muy pronunciadas. En la [figura 3.2.5.b](#) se observan nanotubos de carbono curvados, con una superficie rugosa. Es notable la presencia de protuberancias en las superficies de estos NTC ([flechas rojas](#)). En la parte inferior de esta imagen se observa un cumulo de material del cual salen NTC y es donde muy probable se inicie el proceso de síntesis.



**Figura.3.2.5.** Micrografías SEM para la muestra NTC-50:50-750-40, en modo de SE.

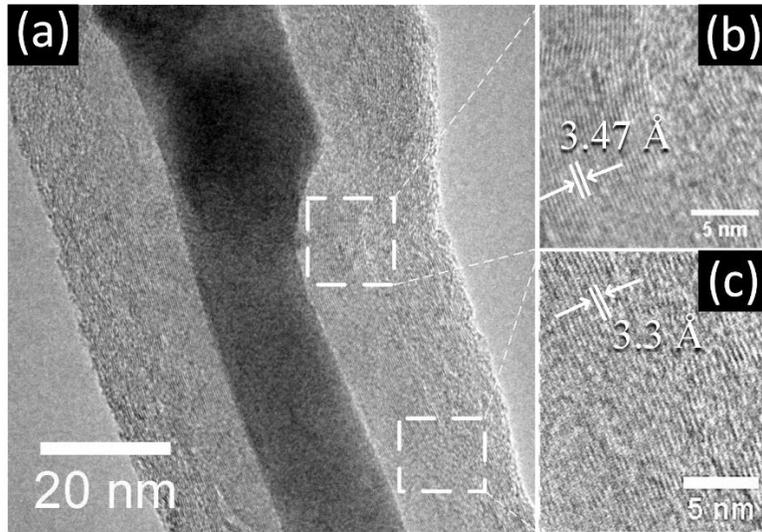
En la [figura 3.2.6.a](#) se observa el histograma de la distribución de tamaño de diámetro de los NTC para la muestra NTC-50:50-850-40 mostrando una distribución normal con una media de 60 nm. En la [figura 3.2.6.b](#) se presenta el histograma de la distribución de NTC para la muestra NTC-50:50-750-40. En este caso se observa que la media se encuentra en 80 nm. Los diámetros de los NTC aumentaron un poco con la disminución de temperatura. Aquí el efecto de mezclar bencilamina y el diclorobenceno en la síntesis a partes iguales no afecta el tamaño del diámetro considerablemente.



**Figura.3.2.6.** Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40.

## Microscopía electrónica de transmisión

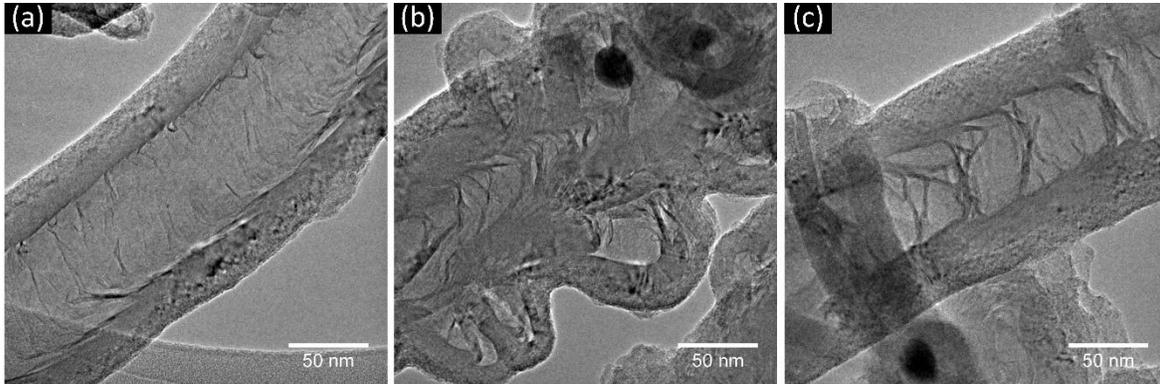
En la [figura 3.2.7.a](#) se observa un NTC correspondiente a la muestra NTC-50:50-850-40. Este NTC presenta un diámetro de 60 nm en la parte inferior y de 66 nm en la parte superior. En su interior se encuentra una nanopartícula muy posiblemente del material catalítico FeQz. La [figura 3.2.7.b](#) es una ampliación del recuadro superior presentado en la [figura 3.2.7.a](#) esta parte corresponde a la parte del NTC que curva siguiendo la forma de la nanopartícula metálica. Como puede verse se calculó una distancia interplanar de 3.47 Å, lo cual es un poco mayor que 3.35 Å que es la distancia interplanar que se presenta en el grafito. El aumento de distancia es posible que sea consecuencia de la morfología curva. La [figura 3.2.7.c](#) es la ampliación del recuadro inferior presente en la [figura 3.2.7.a](#), en esta figura se pudo resolver una distancia interplanar de 3.3 Å lo cual está 0.05 Å a la del grafito. En estas zonas se aplicó la transformada de Fourier y se observó el patrón de difracción de electrones “SAED”, con lo que se pudo calcular la distancia interplanar.



**Figura.3.2.7.** a) Imagen TEM pertenecientes a la muestra NTC-50:50-850-40, se observa que posee una partícula interna en el nanotubo, b) y c) son ampliaciones de las regiones delimitadas por los cuadros blancos.

En la [figura 3.2.8](#) se exhiben tres imágenes HRTEM de NTC obtenidos de NTC-50:50-850-40. La [figura 3.2.8.a](#) corresponde a un NTC típico con un diámetro interior de 75.5 nm y un diámetro exterior de 133.74 nm. Por tanto, tenemos un NTC con 87 capas aproximadamente considerando que la distancia entre las capas es de 0.347 nm. Hay formaciones tipo cavidades, pero las divisiones que las definen son muy débiles. En la [figura 3.2.8.b](#) el NTC presenta una estructura muy peculiar. Por una parte, su estructura morfológica es tipo bambú con compartimentos irregulares, pero bien definidos. Esta morfología es posiblemente debido a la participación del diclorobenceno en interacción con el catalizador. Es difícil formarse una idea precisa de la morfología ondulada adherida a la superficie del NTC que se observa en esta [figura 3.2.8.b](#) la imagen TEM es una vista transversal que no da cuenta de toda la estructura, por lo tanto, puede ser que la estructura curva estuviera superpuesta y no formara parte del NTC. Note también la existencia de lo que podría ser la nanopartícula catalizadora. Desafortunadamente, no se encontraba alineada de acuerdo con su eje de zona y no se pudo caracterizar más esta nanopartícula. En la [figura 3.2.8.c](#), se presenta otra estructura detectada en NTC-50:50-850-40. En

este caso la morfología es un típico NTC con forma de bambú, pero también con cavidades irregulares pero mejor definidas que el caso de la [figura 3.2.8.a](#).

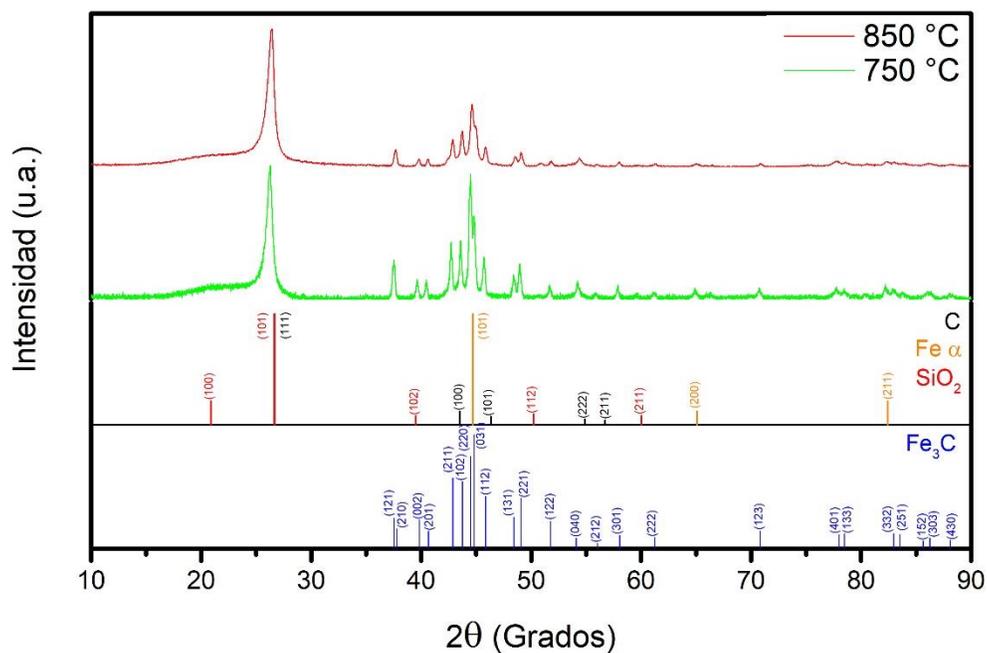


**Figura.3.2.8.** Imágenes de TEM de la muestra NTC-50:50-850-40, todas presentan morfología tipo bambú y b) y c) presentan partículas catalíticas.

## Difracción de rayos X

En la [figura 3.2.9](#) se muestran los difractogramas obtenidos a partir del polvo de la muestra perteneciente a las NTC-50:50-850-40 (**curva roja**) y la NTC-50:50-750-40 (**curva verde**). Se incluyen, además, los difractogramas correspondientes a las cartas cristalográficas (96-110-0004), (96-230-0092), (96-900-8537) y (96-900-8093), correspondientes a C (color negro),  $\text{Fe}_3\text{C}$  (color azul),  $\alpha\text{-Fe}$  (color naranja) y  $\text{SiO}_2$  (color rojo), respectivamente. La coincidencia con estas fases es muy buena. Cabe resaltar que regularmente la fase de hierro alfa es muy difícil de definir en NTC típicos. Sin embargo, en estas muestras es claro que esta fase se encuentra inmersa en los materiales. Los picos que definen a  $\alpha\text{-Fe}$  son tres principalmente, el más intenso colocado en 44.71 grados y dos más pequeños colocados en 65.08 grados y 82.41 grados. Estos picos claramente están presentes en ambos difractogramas de las muestras mencionadas. Es notable la definición de los picos de la fase de carburo de hierro. Esto significa que las nanopartículas no son tan pequeñas y tienen la suficiente dimensión para que sus picos se definan bastante bien. El caso del carbono, es muy difícil distinguir el pico colocado en 43.49 grados

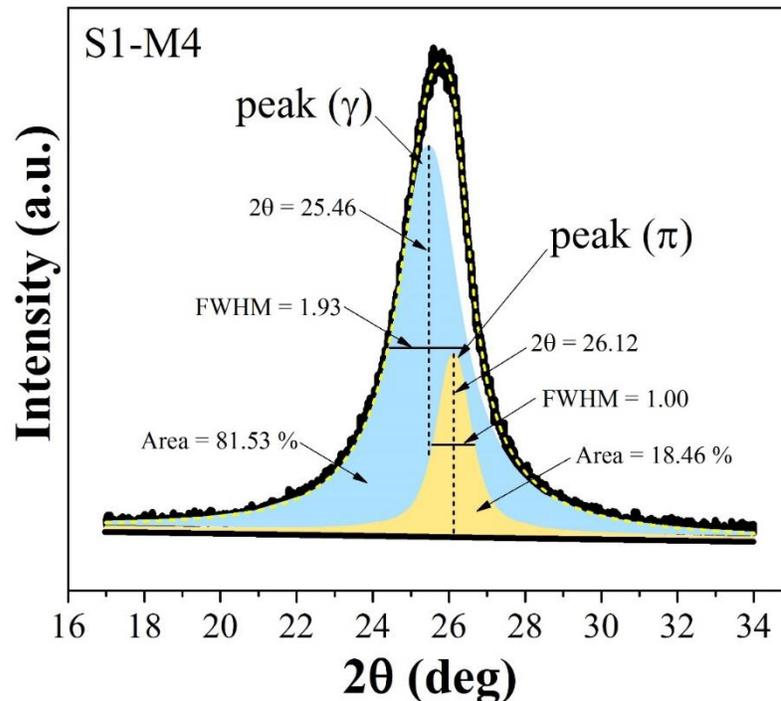
el cual está en la zona del carburo de hierro y el hierro alfa y su intensidad es muy pequeña con respecto al pico de mayor intensidad colocado en 26.63 grados, el cual está muy bien definido. En el caso de  $\text{SiO}_2$ , podríamos decir que el pico correspondiente al plano (211) es el que se puede medio distinguir. El pico principal de este material se confunde con el pico principal del grafito. Sin embargo, se sospecha de su presencia por una parte por la pequeña elevación que se observa en los grados alrededor de 20.9 grados y ese pico en 20.87 grados. Además,  $\text{SiO}_2$  está involucrado en la preparación del material catalítico.



**Figura.3.2.9.** Difractograma de rayos-X obtenidos para la muestra NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40.

Es importante que las muestras obtenidas sean de muy buena calidad. En este sentido uno de los parámetros para medir eso es la cantidad de carbono gráfico que presentan los materiales carbonosos fabricados. Para tal efecto se realizan deconvoluciones de los patrones de difracción de rayos-X en la zona del difractograma de 23-28 grados en todas las muestras hasta ahora discutidas. El pico característico del carbono es el que está ubicado alrededor de 26 grados y

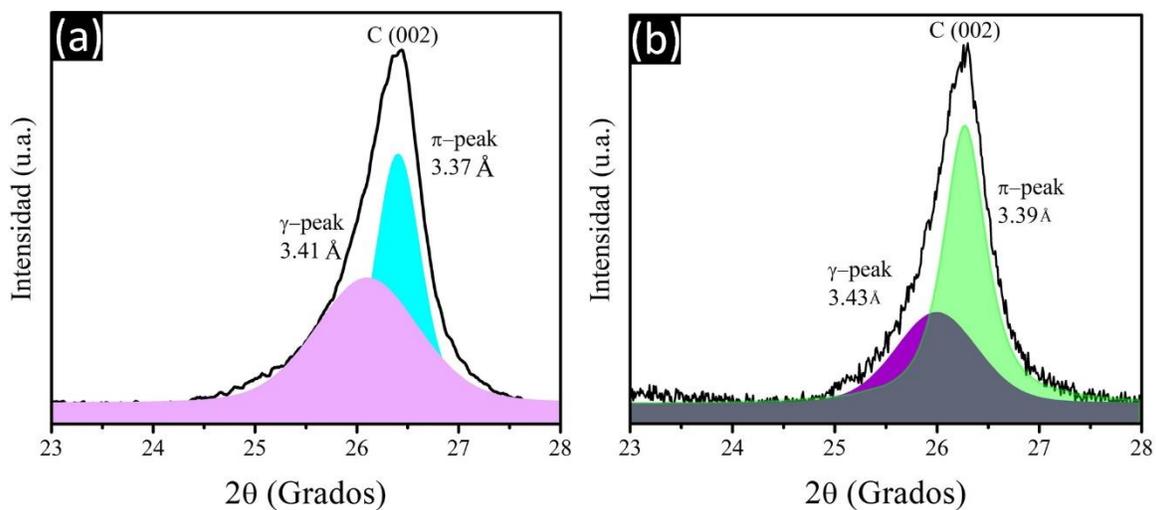
corresponde al plano (002). La [figura 3.2.10](#) es un ejemplo de cómo se deconvoluciona este pico. Como puede verse hay dos curvas que se ajustan a la curva experimental. La curva a la izquierda corresponde al carbono turbostrático y más general al carbono tipo  $sp^3$ . La curva de la derecha corresponde al carbono gráfico o al carbono tipo  $sp^2$ .



**Figura.3.2.10.** Deconvolución del pico (002) correspondiente a los materiales de grafito. Para la deconvolución se utilizan dos curvas pseudo-Voigt [8].

En la [figura 3.2.11](#) se muestra el resultado de las deconvoluciones aplicadas al pico de carbono ubicado alrededor de 26 grados de los NTC obtenidos en NTC-50:50-850-40 ([figura 3.2.11.a](#)) y NTC-50:50-750-40 ([figura 3.2.11.b](#)). Como puede observarse en el caso izquierdo el pico que corresponde al carbono turbostrático está ubicado en 26.10 grados lo que corresponde a una distancia entre las capas gráficas de 3.41 Å. Para el pico gráfico tenemos que el pico está centrado en 26.40 grados y este dato corresponde a una distancia interplanar de 3.37 Å. El valor teórico aceptado para un grafito es de 3.35 Å. Para los NTC de S5050-750-40 la

posición del carbono turbostrático está en 25.99 grados y la del grafitico en 26.27 grados, lo cual corresponde a 3.43 Å y 3.40 Å, respectivamente. La diferencia es mínima con respecto a la posición, pero con respecto al porcentaje tenemos que para NTC de NTC-50:50-850-40 el turbostrático es 52.72 y el grafitico es 47.28. En cambio, para NTC de NTC-50:50-750-40 el turbostrático es 33.95 y el grafitico es 66.05. Esto implica que los NTC de NTC-50:50-850-40 son menos grafiticos que los de NTC-50:50-750-40. Cabe recordar que los rayos X son una técnica que mide propiedades de bulo lo cual significa que es característica de todo el material.



**Figura.3.2.11.** Deconvolución del pico característico del carbono del plano (002) para las muestras a) NTC-50:50-850-40 y b) NTC-50:50-750-40.

**Tabla 3.2.2.** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras a) NTC-50:50-850-40 y b) NTC-50:50-750-40.

Muestra	Centro de gravedad	$d_{002(\gamma)}$ $d_{002(\pi)}$ (Å)	FWHM	Área bajo la curva (%)	
NTC-50:50-850-40	002( $\gamma$ )	26.10	3.41	1.19	52.72

	002( $\pi$ )	26.40	3.37	0.51	47.28
NTC-50:50-750-40	002( $\gamma$ )	25.99	3.43	0.93	33.95
	002( $\pi$ )	26.27	3.40	0.50	66.05

---

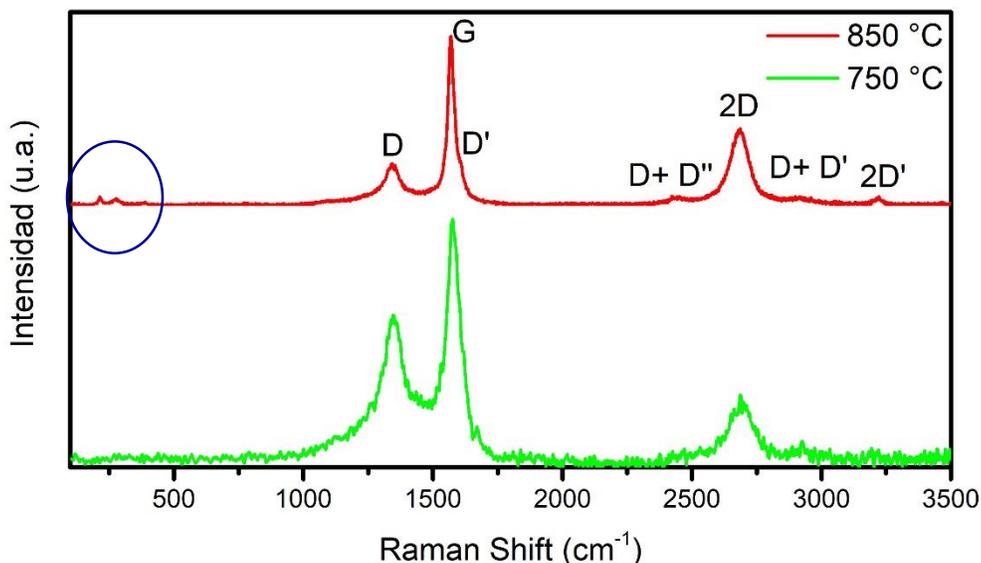
## Espectroscopía Raman

En los espectros Raman de los materiales a base de carbono se han reportado diversas bandas las cuales corresponde a diferentes procesos que se activan cuando radiación electromagnética monocromática incide en el material en estudio. Estos procesos están íntimamente relacionados con las características del material investigado y responden de una manera característica dependiendo de la longitud de onda de la radiación incidente. En este trabajo se usó el láser de longitud de onda xxx. La incidencia de los fotones de la radiación electromagnética interacciona con la red cristalográfica, excitando diferentes modos vibracionales característicos del material y dado que la interacción es inelástica la energía de los fotones ya no es la misma después de interactuar con el material estudiado. En el caso de los NTC de múltiples capas se presentan típicamente dos respuestas a la radiación electromagnética incidente. Una que está relacionada con los defectos del material carbonoso y otra que está relacionada con el grado de grafitización. La relación numérica entre estas dos respuestas (medidas por su intensidad) dan cuenta de la calidad de la muestra. Entendiéndose esto como el grado en que un material se acerca a un grafito perfecto donde esa relación debería ser cero. Un espectro Raman de un NTC presenta dos bandas cada una de ellas correspondiente a los aspectos mencionados anteriormente. La banda ubicada alrededor de  $1360\text{ cm}^{-1}$  es llamada banda D. En  $\sim 1560\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  se encuentra otra banda que se llama banda G, la que da cuenta del estiramiento de enlace de todos los pares de átomos  $\text{sp}^2$  en anillos y cadenas. Existen otras bandas menos intensas que no aparecen en todos los casos. Por ejemplo, la banda D puede estar compuesta por dos componentes D1 y D2, que pueden deberse a defectos en los bordes y a los llamados modos de

respiración  $sp^2$  en los anillos. En  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra otra banda llamada banda D' que en la literatura la reportan que es debido a una doble resonancia motivada por un proceso intravalley [65]. También se ha reportado la existencia de una banda en  $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$  que tiene como nombre banda D+D'' [65]. Esta banda está relacionada con un sobretono del fonón óptico longitudinal de la banda G. En  $\sim 2700$  se encuentra la banda 2D, en los materiales grafíticos esta banda se compone por dos bandas llamadas 2D1 y 2D2 las cuales tienen diferentes intensidades ( $\frac{1}{4} G$  y  $\frac{1}{2} G$ ) respectivamente, cuando esta banda tiene estas intensidades esta banda es debida al grafeno bicapa, mientras que para grafeno monocapa la intensidad de la banda 2D es cuatro veces la intensidad de la banda G. En  $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$  esta otra banda reportada en la literatura como D+D' o como D+G, esta banda es debida a procesos asistidos por defectos de dos fonones [65]. La banda que aparece en  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$  se debe a un sobretono de la banda D.

En la [figura 3.2.12](#) se muestran los espectros Raman de las muestras de NTC correspondientes a S5050-850-40 y S5050-750-40. Para el caso de S5050-850-40, vemos que la banda D es pequeña comparada con la intensidad de la banda G. Además, vemos que la banda 2D es relativamente intensa si la comparamos con otros NTC fabricados por nuestro grupo [56]. El aumento de la 2D puede deberse a varios factores. Se le asocia a que el número de capas de los materiales carbonosos son muy pocas. Note también que estos NTC muestran dos pequeñas bandas a bajas frecuencias alrededor de  $250 \text{ cm}^{-1}$  (**círculo rojo** en la [figura 3.2.12.a](#)). Esto podría deberse a la existencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o NTC de pocas capas. No se distinguió la fase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por lo que es posible que tengamos NTC de muy pocas capas. Note que existen también las bandas D+D'', la D+D' y la 2D'. En el caso de los NTC que se encontraron en la NTC-50:50-750-40, vemos que la intensidad de la banda D aumentó de intensidad relativo a la intensidad de la banda G. Aunque también aparece la banda 2D un poco pronunciada su intensidad es menos intensa relativa a la intensidad de la banda G. Es posible distinguir también Note que existen también las bandas D+D'', la D+D' y la 2D'. La disminución de temperatura disminuyó la calidad de los NTC fabricados con la solución de

bencilamina:diclorobenceno (50:50). A bajas temperaturas la bencilamina no se descompone muy bien y esto posiblemente perjudica la formación de hexágonos al estar la nanopartícula catalítica en contacto con cloro.



**Figura.3.2.12.** Espectros Raman de las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40.

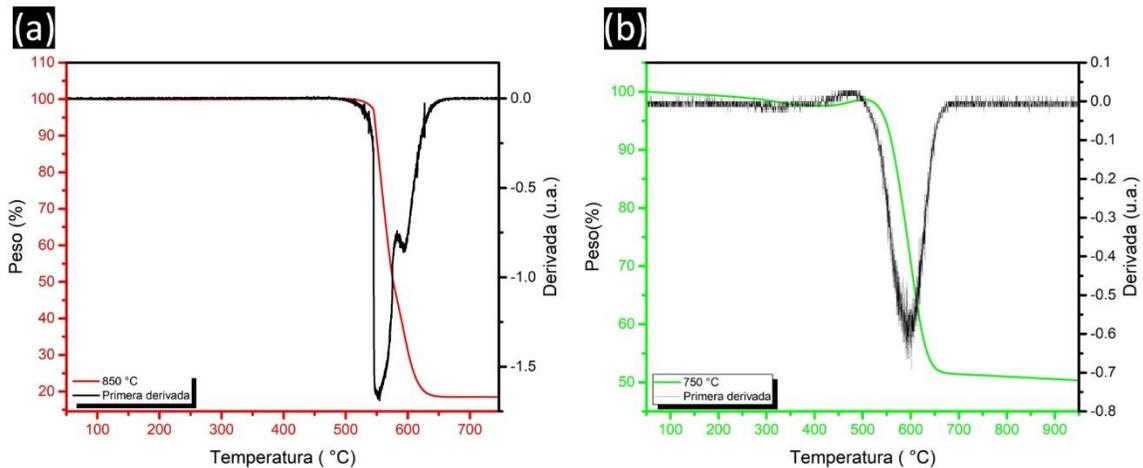
En la [Tabla 3.2.3](#) se muestran dos relaciones entre las intensidades de las bandas la relación  $\frac{ID}{IG}$  para esta relación se conoce que entre menor sea el valor de esta relación, el grado de cristalinidad es mayor, mientras que para la relación  $\frac{2D}{IG}$  puede ayudar a establecer cuando se tienen nanotubos de dos o una capa.

**Tabla 3.2.3.** Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40.

Muestra	$\frac{ID}{IG}$	$\frac{2D}{IG}$
NTC-50:50-850-40	0.25	0.46
NTC-50:50-750-40	0.61	0.28

## Análisis termogravimétrico

Un dato para tomarse en cuenta es la estabilidad térmica de los NTC en un ambiente oxidante. Esta información es necesaria ya que nos permite modificar adecuadamente las superficies de los NTC de acuerdo con las necesidades que requiera cierta aplicación. Mediante el análisis termogravimétrico se estudia la estabilidad térmica de los NTC y la cantidad aproximada de material catalítico que intervino en la fabricación de estos materiales de carbono. La [figura 3.2.13](#) se muestran las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura obtenida mediante el análisis termogravimétrico. También se incluye la curva derivada de esta curva para definir la temperatura de oxidación máxima (TOM) que es donde se encuentra el pico de la derivada. Para los NTC correspondientes a la NTC-50:50-850-40 ([figura 3.2.13.a](#)), el análisis TGA nos muestra que los NTC son muy estables hasta 515°C donde se inicia una gran pérdida de masa de 81.75%. Esto implica que el material catalítico es de aproximadamente 18.25 % de la muestra, lo cual es considerablemente grande si se compara con un 6% que se obtiene de los NTC fabricados de manera típica. El intervalo de oxidación es de 75 grados terminando en 620 °C. La principal TOM es 554 °C la cual no es muy buena, pero si razonablemente intermedia. Se presenta otro pico en 594 °C, el cual puede estar asociado a las dos distintas morfologías y como es una temperatura más alta esta temperatura estaría asociada a las morfologías presentadas en las [figuras 3.2.8.a y b](#). En el caso de los NTC obtenidos según la NTC-50:50-750-40, el material residual es 50.65 %, lo cual es muy alto. Este dato es el resultado de usar una temperatura muy baja. Aun cuando los NTC son más estables que los NTC correspondientes a NTC-50:50-850-40. El rendimiento es muy pobre. Sin embargo, habría que evaluar los beneficios contra costos de estos nanomateriales con mucho cuidado. Note que hay un comportamiento atípico (un aumento de peso ~500 °C) en el termograma que no se presenta en este tipo de materiales de carbono y es debido al material catalítico. En este caso la oxidación inició en ~500 °C y terminó ~650 °C es decir un intervalo de 150 °C. La muestra es menos homogénea que la anterior.



**Figura.3.2.10.** TGA y derivada para la muestra NTC-50:50-850-40 (a) y muestra NTC-50:50-750-40 (b).

En la [tabla 3.2.4](#) se muestran las temperaturas de oxidación y los pesos residuales para ambas síntesis.

**Tabla 3.2.4.** Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40.

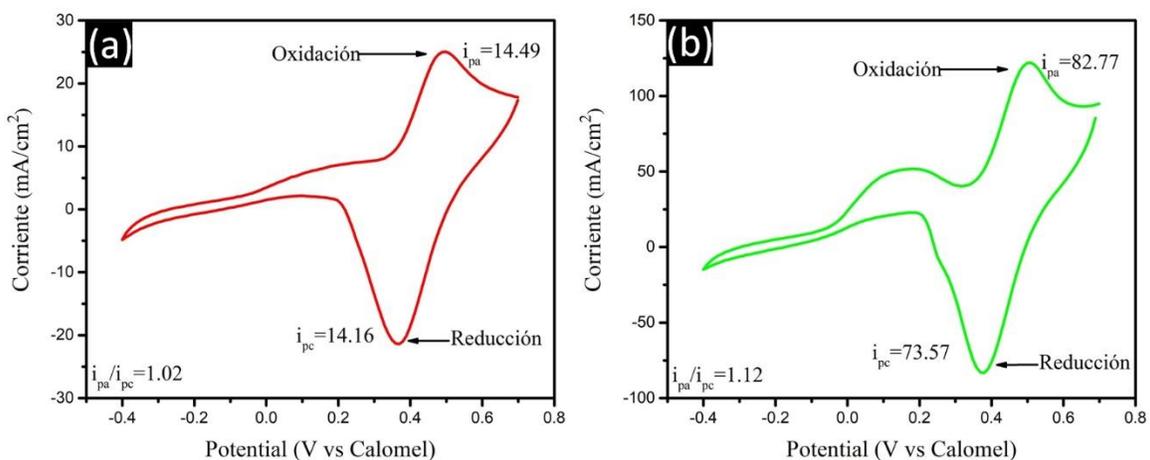
Muestra	Temperatura de oxidación ( °C)	Peso residual final (%)
NTC-50:50-850-40	554	18.25
	594	
NTC-50:50-750-40	596	50.65

## Voltamperometría cíclica

Los materiales carbonosos de todo tipo han incursionado en diferentes áreas de aplicación que van desde electrónicas [66], ambientales [67], químicas [40] [4], biológicas [68], médicas [39], almacenamiento de energía [14], [15], etc. Una de las áreas en donde los materiales carbonosos han tenido impacto es la electroquímica [42] debido a su casi inmediata aplicación en sensores electroquímicos de metales [42] o moleculares [42]. También su impacto ha sido muy importante en baterías [7]. Por esta razón en el grupo de nanoestructuras de carbono y sistemas laminares, al que pertenezco, estamos interesados en desarrollar una línea de investigación hacia ese campo. Este sería el primer trabajo de investigación que se enfoca a estudiar las propiedades electroquímicas de los materiales que producimos. Nuestros materiales son nanotubos de carbono que tienen nitrógenos en su red grafitica lo cual los hace más atractivos para aplicaciones electroquímicas [69]. Este primer intento se enfocará a estudiar los NTC fabricados mediante ciclos voltamperométricos que consisten en ver la respuesta eléctrica del nanomaterial en cuestión ante un barrido de potencial. Para tal efecto el nanomaterial de carbono se encuentra en contacto con un electrolito llevándose a cabo una transferencia de carga del electrolito al nanomaterial a través del fenómeno llamado de doble capa [70]. Una de las técnicas más usadas para la caracterización electroquímica es la voltametría cíclica donde se obtienen procesos de oxidación reducción mejor conocidos como procesos REDOX. En este proceso, la transferencia de carga aumenta a un determinado potencial llegando a un máximo donde inicia su descenso al aplicarse más potencial. El barrido de potencial no puede extenderse a valores muy grandes ya que se entra en un proceso denominado de sobre-oxidación donde la muestra comienza a ser modificada. El máximo y mínimo del potencial aplicado más adecuados para la caracterización electroquímica, nos definen una ventana en la cual el estudio es más apropiado. Cuando el potencial inicia su barrido de regreso para completar el ciclo, puede aparecer un proceso de reducción asociado al proceso de oxidación, que se detectó cuando aumentó el potencial. El barrido del potencial continua hasta que se inicia el llamado proceso de evolución

de hidrógeno. Este proceso de reducción depende de la capacidad de las especies químicas presentes en la superficie de la muestra en estudio, de aceptar protones. Puede que el material solo muestre proceso de oxidación, proceso de reducción o procesos REDOX.

En la [figura 3.2.14](#) se presentan dos voltamperogramas correspondientes a las muestras NTC-50:50-850-40 (*curva roja*) y NTC-50:50-750-40 (*curva verde*). En el caso de los NTC fabricados mediante la NTC-50:50-850-40 el ciclo voltamperométrico (CV) exhibe claramente un proceso de oxidación y un proceso de reducción. La intensidad del pico fue de  $i_{pa}=14.19$  (mA/cm<sup>2</sup>). En la parte inferior se desarrolla el proceso de reducción donde los iones hidroxilo recuperan el hidrógeno faltante para formar agua. En este caso la corriente es catódica y la intensidad (intensidad de pico catódico) fue de  $i_{pc}=14.16$  (mA/cm<sup>2</sup>) a un potencial de 0.37 V, la relación  $i_{pa}/i_{pc}$  nos proporciona información sobre qué tanto es reversible el proceso REDOX. En este caso obtuvimos una relación  $i_{pa}/i_{pc}=1$  [71] esto nos indica que el proceso es reversible. En la [figura 3.2.14.b](#) observamos el voltamperograma para la muestra NTC-50:50-750-40 en este es posible ver un comportamiento similar al de la muestra anterior, sin embargo, aparentemente hay un proceso de oxidación en un potencial de 0.14 V. El segundo pico oxidativo se obtuvo en un potencial de 0.50 V, con una intensidad de corriente de  $i_{pa}=88.77$  (mA/cm<sup>2</sup>), el proceso de reducción se presentó en un potencial de 0.38 V con una intensidad de corriente  $i_{pc}=73.57$  (mA/cm<sup>2</sup>). Para esta muestra se obtuvo una relación  $i_{pa}/i_{pc}=1.12$  lo cual de igual manera nos indica que el proceso es reversible. La intensidad de corriente en este último caso es 5 veces la encontrada en los NTC fabricados a partir de NTC-50:50-850-40. Si observamos los resultados de los residuos de estas muestras vemos que en el caso de los NTC fabricados vía NTC-50:50-850-40 el material residual es 3 veces menor que en el caso de los NTC crecidos mediante la NTC-50:50-750-40. Podría ser que estos procesos estén ligados a la composición química de ese material presente en los NTC en su forma prístina.



**Figura.3.2.11.** Voltamperometría cíclica correspondiente a las muestras a) NTC-50:50-850-40 y b) NTC-50:50-750-40.

**Tabla 3.2.5.** Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-50:50-850-40 y NTC-50:50-750-40.

Muestra	$I_{pa}$	$E_{pa}$	$I_{pc}$	$E_{pc}$	$I_{pa}/I_{pc}$
NTC-50:50-850-40	14.49	0.49	14.16	0.37	1.02
NTC-50:50-750-40	82.77	0.50	73.57	0.38	1.12

### 3.3. Efecto en el cambio en el tiempo de síntesis

En la [tabla 3.3.1](#) se reporta las condiciones de síntesis de ambas muestras y el peso obtenido de la síntesis. En esta podemos observar que se obtuvo mayor peso en la muestra sintetizada con mayor tiempo de síntesis.

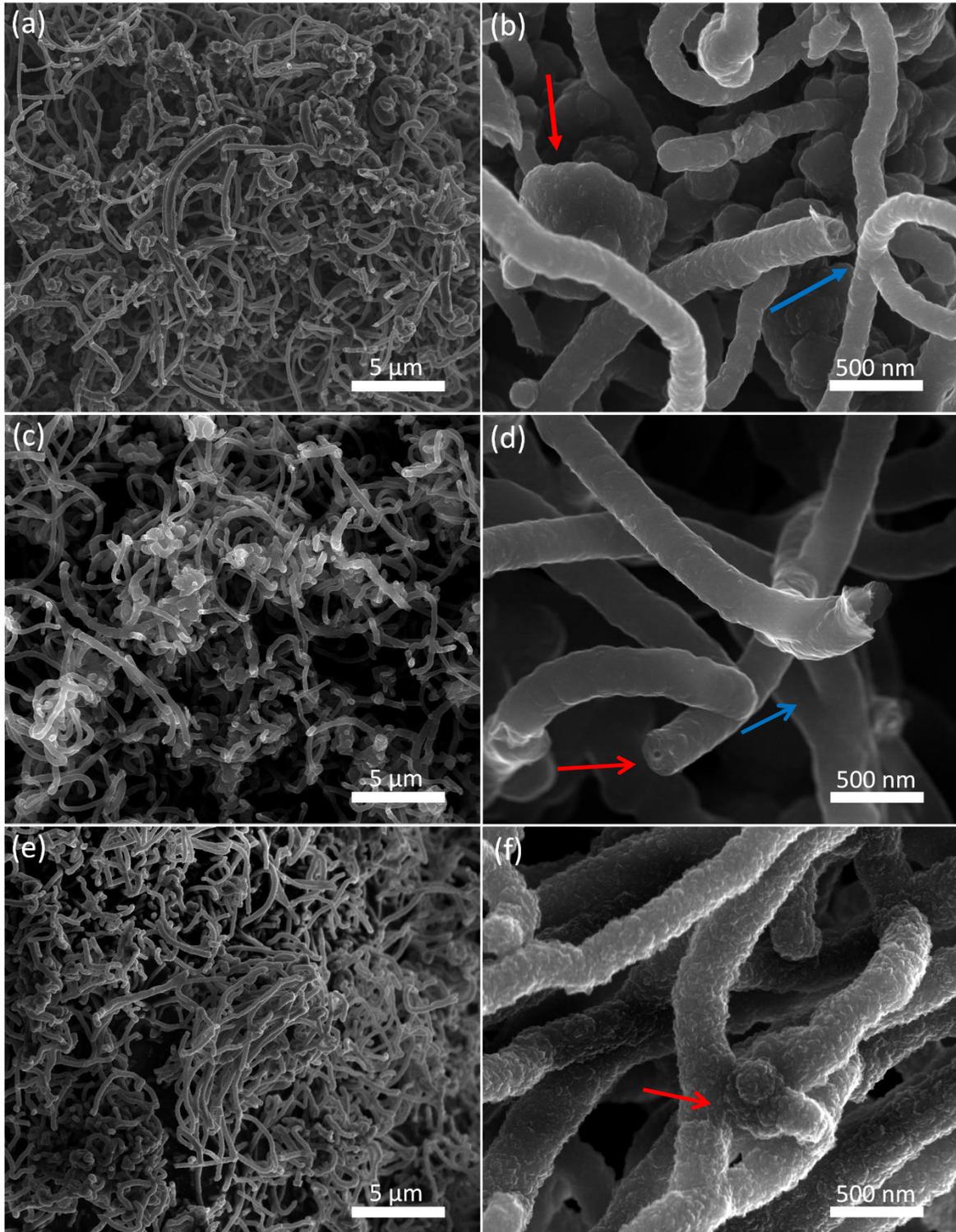
**Tabla 3.3.1.** *Peso obtenido de la síntesis variando el tiempo de síntesis.*

Solución Bencilamina – Diclorobenceno (v/v)	Temperatura ( °C)	Tiempo de síntesis (min)	Tiempo de reducción (min)	Catalizador H1- H2 (mg)	Peso obtenido de la síntesis (mg)
(50:50)	850	120	20	75.9-74.5	477.8
(50:50)	850	180	20	76.6-75.0	833.61
(50:50)	850	240	20	78.8-75.0	1245.0

#### Microscopía electrónica de barrido

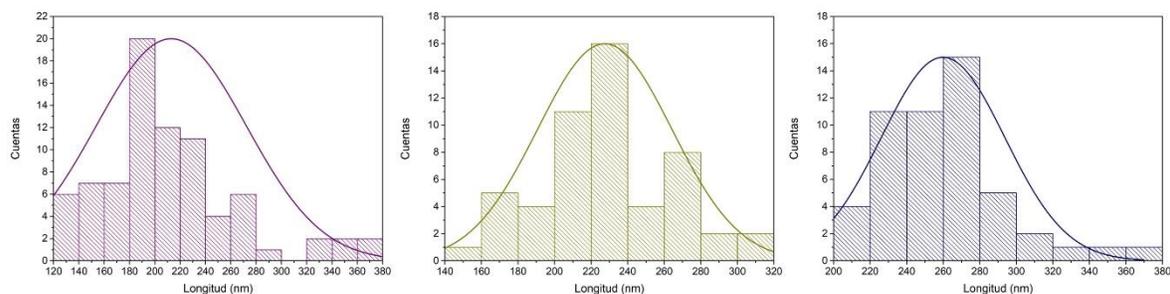
Regularmente la producción de nanotubos de carbono se realiza en un tiempo de 30 minutos a una hora. Cuando se trata de fabricar estructuras que contengan hibridaciones  $sp^3$  las síntesis regularmente se prolongan 3 horas o más. Dado que uno de los precursores que se usó en nuestro estudio es el diclorobenceno y el grupo de Gui et al [63] fabricó materiales tridimensionales de carbón construido con NTC usando diclorobenceno y ferroceno. En nuestro caso estamos dopando con nitrógeno y se quiere construir materiales 3D con diclorobenceno. Por lo tanto, es importante conocer las morfologías que se producen al alargar el tiempo de síntesis.

En la [figura 3.3.1](#) se presentan las imágenes de las muestras correspondientes NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240. La única variación en estas muestras es el tiempo de síntesis para S5050-850-120 fue de 2 horas, para S5050-850-180-LL fue de 3 horas y por último para NTC-50:50-850-240 fue por 4 horas. Las imágenes fueron tomadas con un aumento de 5 000 X (a, c y e) y 50 000 X (b, d y f). En la [figura 3.3.1.a](#) se muestran a los NTC de NTC-50:50-850-120. De acuerdo con esta figura al reducir el tiempo vemos que los NTC también presentan estructura curvada y no alineada. Sus diámetros no son muy irregulares y presentan cierta uniformidad. Esto es lo que a esta magnificación se puede observar, sin embargo, a altas magnificaciones ([figura 3.2.7.b](#)) vemos que todavía hay formaciones muy posiblemente de carbono que están rodeando probablemente al sustrato catalítico (ver [flecha roja](#)). En la [figura 3.3.1.c](#) se observa una vista panorámica de NTC-50:50-850-180-LL donde es posible apreciar que los diámetros no son tan dispares. No se notan NTC delgados. Esto puede indicar que a 3 horas el catalizador ha dejado de sintetizar NTC. Una vista más cercana es mostrada en la [figura 3.3.1.d](#), donde observan NTC tipo fibras con un diámetro interno relativamente pequeño (ver [flecha roja](#)). Note que la superficie es no tan rugosa, no es suave pero los accidentes superficiales que se observa no son muy pronunciados. Se ven uniones de estos NTC (ver [flecha azul](#)). Al aumentar una hora más la síntesis la morfología superficial de los NTC es aparatosa. En la [figura 3.3.1.e](#) se muestran a los NTC de NTC-50:50-850-240 en la vista panorámica se observa que los NTC están más ligados entre sí ([figura 3.3.1.f](#)). El aumento de tiempo genera que haya interacción entre los NTC, al grado que parece que inician uniones entre ellos con más frecuencia. La [figura 3.3.1.f](#) es una micrografía con más amplificación donde es posible apreciar con mayor claridad la estructura superficial. La superficie de estos NTC es completamente corrugada con una morfología tipo garapiñado (*sugar coated* en inglés) claramente provocado por el tiempo de síntesis. La densidad de uniones ha crecido muy probablemente porque el carbono formado en la superficie inunda a los otros NTC y se forman las uniones entre ellos ([flecha roja](#)).



**Figura. 3.3.1.** Micrografías SEM para la muestra NTC-50:50-850-120 (a-b), NTC-50:50-850-180-LL (c-d) y NTC-50:50-850-240 (e-f).

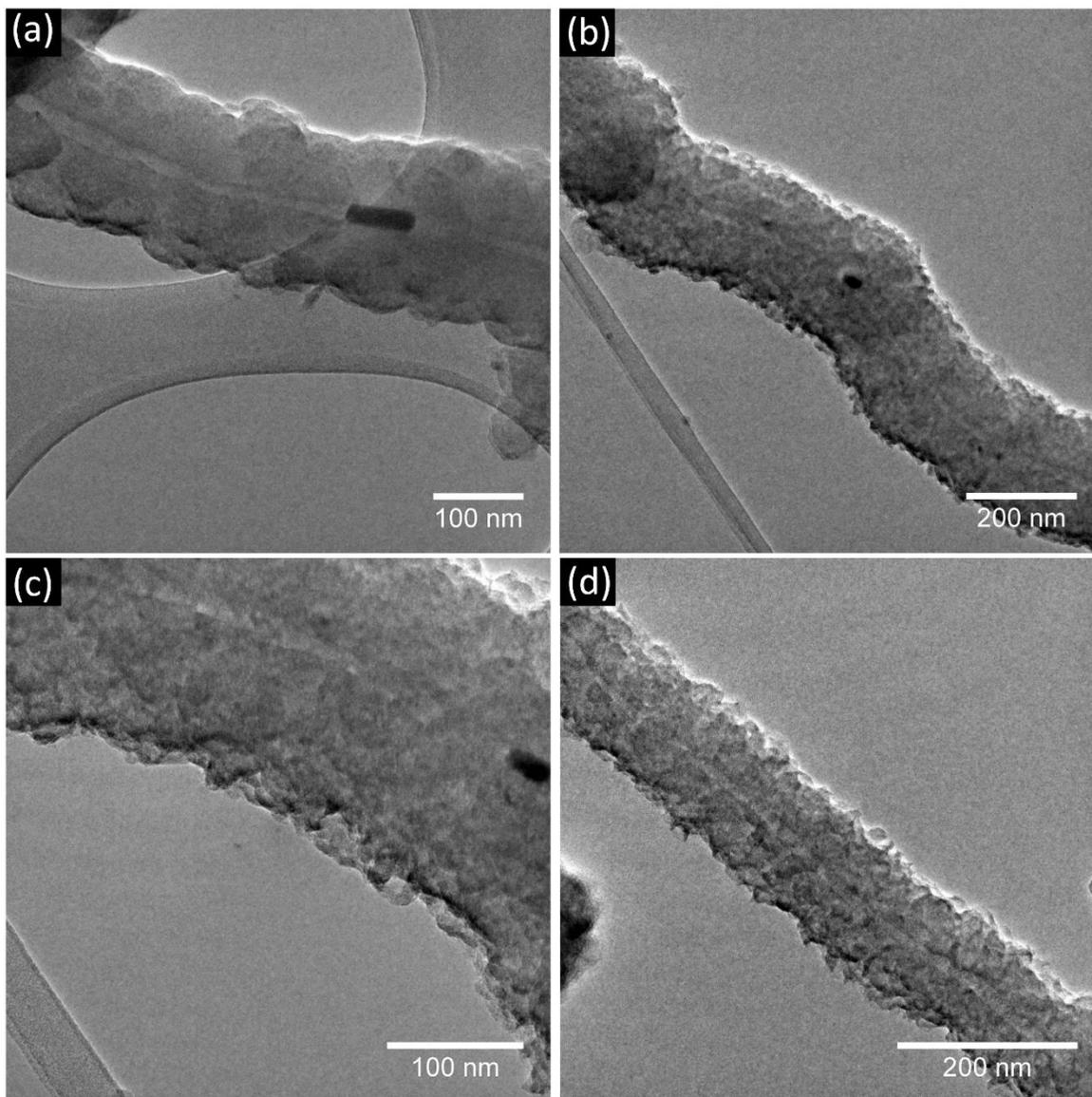
En la [figura 3.3.2](#) se tienen los histogramas de frecuencia para los diámetros de NTC-50:50-850-120 (a), NTC-50:50-850-180-LL (b) y NTC-50:50-850-240 (c). En el caso de los NTC de NTC-50:50-850-120, aun cuando se encuentran NTC con diámetros muy grandes es claro que la mayoría tiene diámetros menores de 300 nm. Los diámetros de los NTC de NTC-50:50-850-180-LL están entre 140 y 320 nm, con un diámetro promedio de 227 nm. Aunque pareciera que presenta una distribución bimodal esto no fue apreciado en las imágenes SEM, por lo que probablemente se necesite más estadística, lo cual significa más caracterización con SEM. Los diámetros de los NTC de NTC-50:50-850-240 van desde los 200 nm hasta los 380 nm, con un diámetro promedio de 260 nm, el cual es más grande que el caso anterior lo cual era de esperarse por el tiempo que duró la síntesis.



**Figura. 3.3.2.** Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240, respectivamente.

## Microscopía electrónica de transmisión

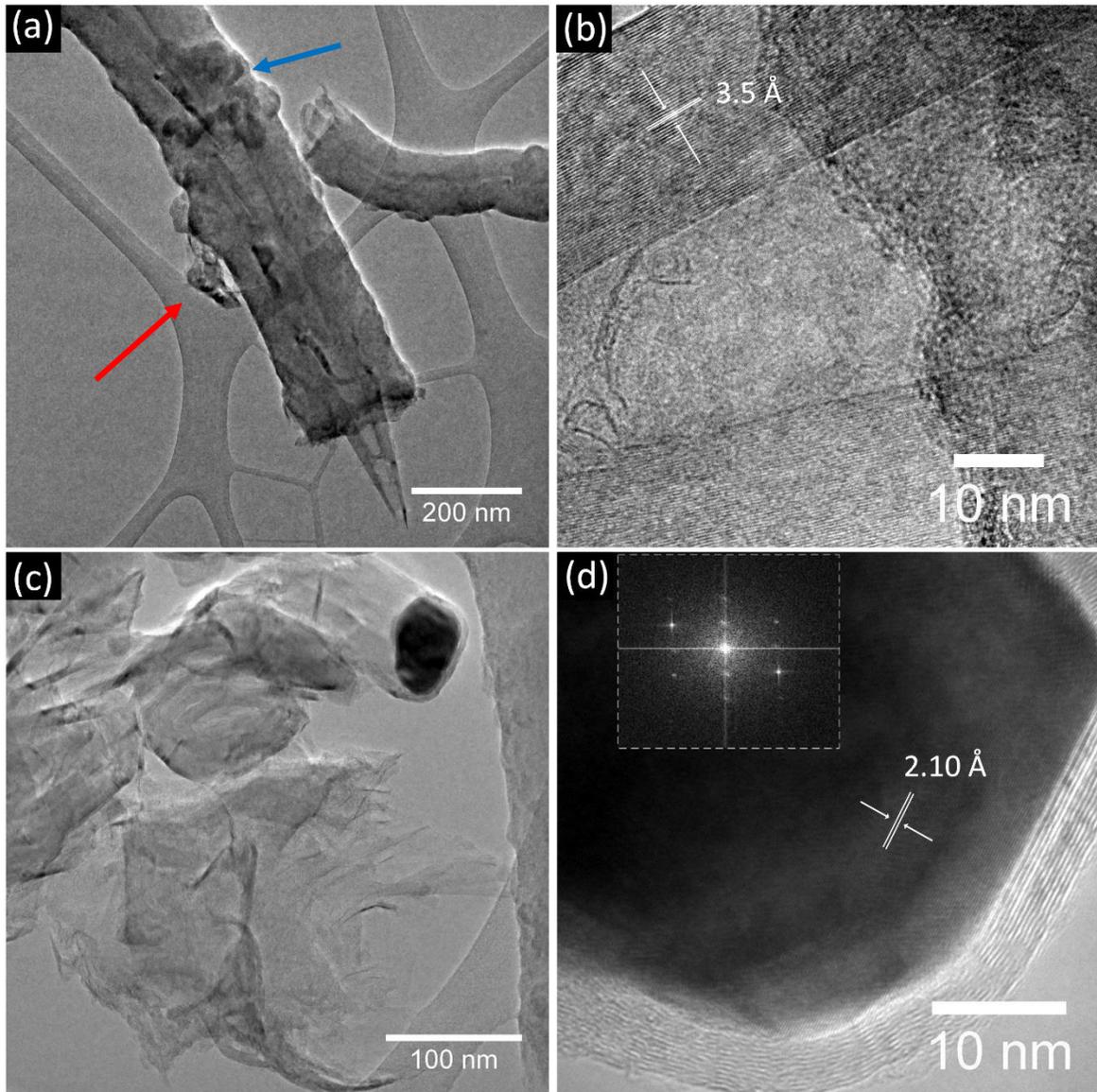
La [figura 3.3.3](#) corresponde a las imágenes TEM de NTC pertenecientes a NTC-50:50-850-180. Se pudieron encontrar dos tipos de morfologías. Una es la que se exhibe en la [figura 3.3.3.a](#), que corresponde a NTC muy gruesos (180 nm) con una superficie suave pero no uniforme. El interior con diámetro de 10 nm apenas es perceptible por lo grueso de la muestra y no fue posible ver si es tipo bambú. Si se logró definir una nanopartícula pequeña cilíndrica. La [figura 3.3.3.b](#) exhibe un muy interesante NTC encontrado en esta muestra. Este NTC presenta una superficie extremadamente accidentada muy posiblemente con muchos sitios activos que permitirían una buena acción catalítica o de adsorción de materiales. Inclusive de intercambio iónico [72]. Nótese el tamaño tan pequeño que presentan las nanopartículas catalizadoras dentro de este NTC. La [figura 3.3.3.c](#), es un acercamiento de esta misma partícula, donde se ve claramente que esta morfología consiste en muy pequeñas protuberancias de carbono que posiblemente se van aglomerando a medida que pasa el tiempo de síntesis. La [figura 3.3.3.d](#), es otra parte de este NTC donde se ve claramente esta estructura muy accidentada de su superficie.



**Figura. 3.3.3.** *Imágenes TEM de la muestra NTC-50:50-850-180 a), b), c) y d) se observan nanotubos con la superficie rugosa, algunos de ellos con partículas catalizadoras en su interior.*

En la [figura 3.3.4](#) se muestran varios aspectos de los NTC encontrados en la muestra del caso la NTC-50:50-850-240. Esta muestra difiere de la anterior porque el tiempo de síntesis fue menor. Dos diferentes NTC se exhiben en la [figura 3.3.4.a](#), uno de diámetro de ~190 nm y otro de diámetro ~130 nm. Como se puede ver el diámetro grande aparentemente es tipo coaxial [62], pero al parecer las capas

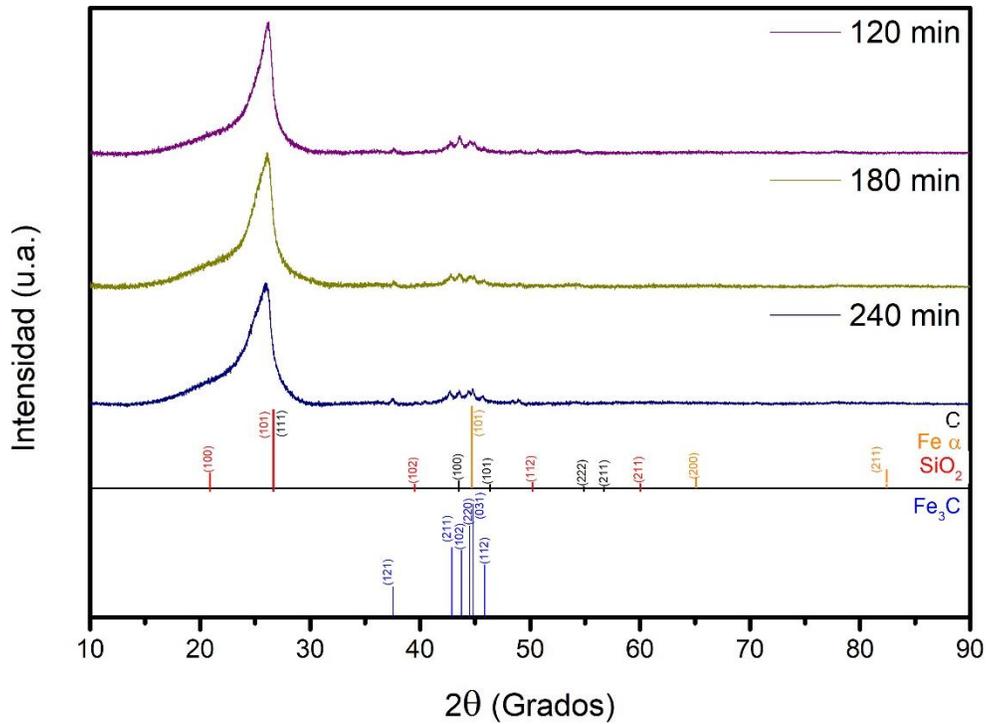
superficiales no están muy adheridas al NTC y se comienzan a desprender (**flecha roja**). Además, se nota que se inicia la reestructuración de la superficie del NTC (**ver flecha azul**). La **figura 3.3.4.b**, es una ampliación de la punta del NTC visto en la **figura 3.3.4.a** en este caso se definió una distancia entre capas de 3.5 Å, lo cual es grande comparado con la distancia interplanar del grafito. En la **figura 3.3.4.c** se muestra otra clase de NTC encontrado en esta síntesis. Este NTC es un NTC con diámetros menores (~76 nm) y al parecer se han desbaratado quedando solamente la nanopartícula catalizadora y las hojas de grafeno dispersadas. La nanopartícula catalizadora se presenta facetada en algunos de sus lados y es de Fe<sub>3</sub>C, de acuerdo al análisis realizado en la **figura 3.3.4.d**. La distancia entre los planos (211) es de 2.1 Å.



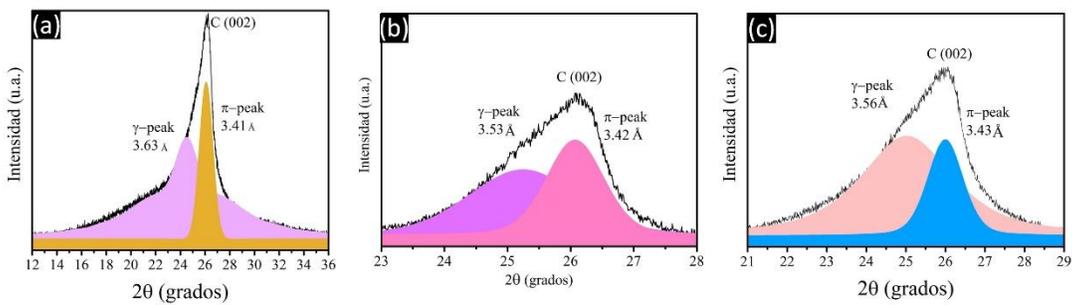
**Figura.3.3.4.** Imágenes TEM de la muestra NTC-50:50-850-240, a) morfología tipo Bambú y tubo con punta, b) morfología tipo Bambú, c) nanotubo con material carbonoso y partícula catalizadora en la punta del tubo y d) Partícula catalizadora de Fe<sub>3</sub>C con una distancia interplanar  $d_{211}=2.10\text{Å}$ .

## Difracción de rayos X

La [figura 3.3.5](#) corresponde a los difractogramas de los polvos de NTC que se fabricaron de acuerdo a las condiciones de NTC-50:50-850-120 ([curva morada](#)), NTC-50:50-850-180-LL ([curva verde](#)) y NTC-50:50-850-240 ([curva azul](#)). En estos difractogramas se lograron indizar las fases de C, Fe<sub>3</sub>C, Fe- $\alpha$  y SiO<sub>2</sub>. Aparentemente, la fase de  $\alpha$ -Fe solo presenta el pico en 44.7 grados, ya que los picos correspondientes a los planos (200) en 65 grados y (211) en 82.5 grados no se manifiestan. Esto puede ser debido a que las nanopartículas de esta fase están orientadas preferencialmente sobre el plano (101) cuyo pico está ubicado en 44.7 grados. Dado que los difractogramas de estas muestras son muy similares podemos suponer que a esta temperatura el tiempo de síntesis no afecta la estructura cristalina de las nanopartículas catalíticas. Este resultado significa que las nanopartículas que participan en la fabricación de NTC no son modificadas con el tiempo de síntesis. Muy posiblemente hay un tiempo óptimo en el que las nanopartículas tienen una actividad catalítica óptima. Después de eso es probable que las nanoestructuras se modifiquen por la acción misma de las estructuras formadas.



**Figura. 3.3.5.** Difractograma de rayos-X obtenidos para la muestra NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240.



**Figura. 3.3.6.** Deconvolución del pico característico del carbono del plano (002) para las muestras para las muestras a) NTC-50:50-850-120, b) NTC-50:50-850-180-LL y c) NTC-50:50-850-240.

**Tabla 3.3.2.** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240.

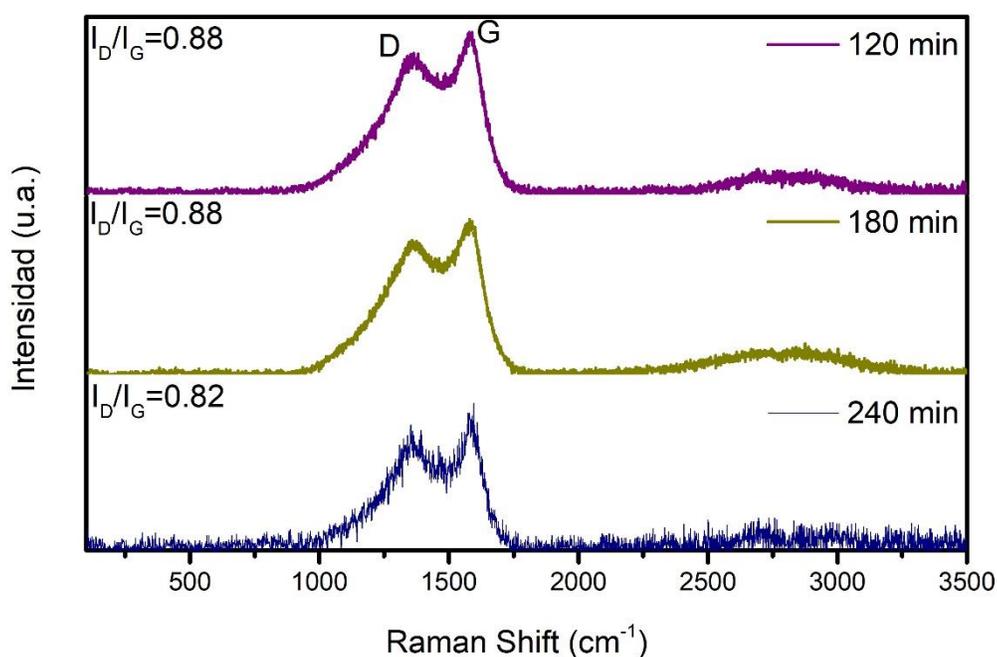
Muestra		Centro de gravedad	$d_{002(\gamma)}$ $d_{002(\pi)}$ (Å)	FWHM	Área bajo la curva (%)
NTC-50:50-850-120	002( $\gamma$ )	24.50	3.63	3.65	76.84
	002( $\pi$ )	26.08	3.41	1.27	23.16
NTC-50:50-850-180-LL	002( $\gamma$ )	25.24	3.53	2.05	56.41
	002( $\pi$ )	26.07	3.42	1.07	43.59
NTC-50:50-850-240	002( $\gamma$ )	25.02	3.56	2.77	73.90
	002( $\pi$ )	25.99	3.43	1.05	26.09

## Espectroscopía Raman

De acuerdo a los resultados de DRX las muestras no sufren cambios en su estructura cristalina, es decir, aparecen las mismas fases aun cuando se deje un mayor tiempo la síntesis de NTC. Sin embargo, la calidad puede variar y los defectos estructurales de los NTC, que no son detectados por los rayos X, pueden tener una mayor concentración. Esta información la podemos obtener mediante la espectroscopia Raman.

En la [figura 3.3.7](#) se muestran los espectros Raman para los NTC fabricados bajo los criterios señalados en NTC-50:50-850-120 (curva **purpura**), NTC-50:50-850-180-LL (curva **verde caqui**) y S5050-850-240 (curva **azul marino**). Note como las bandas que se ubican a frecuencias mayores a  $3200\text{ cm}^{-1}$  han sido afectadas

considerablemente. Siendo menor su intensidad a medida que aumentamos el tiempo de síntesis. Esto podría ser debido a un crecimiento considerable de capas gráficas. También la intensidad de la banda D relativamente se incrementó lo cual da como resultado que la relación entre  $I_D$  y  $I_G$  sea mayor. Esto es consecuencia del incremento de la densidad de defectos que perjudica la calidad de los NTC. Sin embargo, esto no significa una situación negativa y podría ser aprovecharse para aplicaciones donde los sitios activos sean útiles.



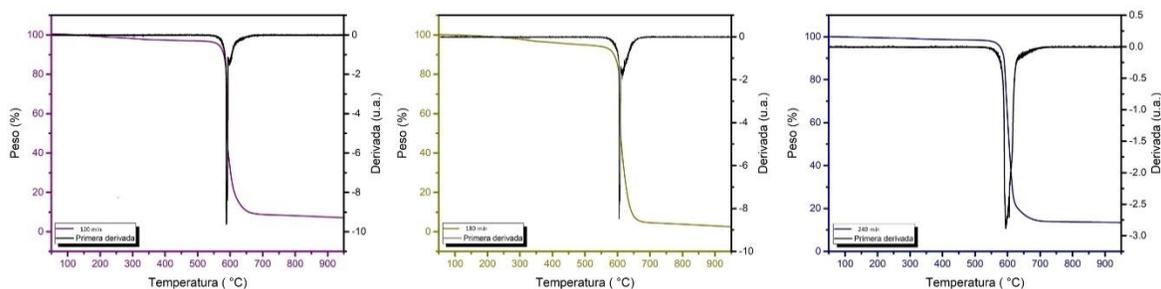
**Figura. 3.3.7.** Espectros Raman de las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240.

**Tabla 3.3.3.** Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240.

Muestra	$\frac{ID}{IG}$
NTC-50:50-850-120	0.88
NTC-50:50-850-180-LL	0.88
NTC-50:50-850-240	0.82

### **Análisis termogravimétrico**

El efecto de incrementar el tiempo de síntesis cuando tenemos 50:50 de bencilamina y diclorobenceno en la solución en la estabilidad térmica de los NTC está mostrado en la [figura 3.3.8](#), donde se presentan tres termogramas de NTC obtenidos usando las condiciones de síntesis de NTC-50:50-850-120 ([figura 3.3.8.a](#)), NTC-50:50-850-180-LL ([figura 3.3.8.b](#)) y NTC-50:50-850-240 ([figura 3.3.8.c](#)). Para tres horas de síntesis (caso NTC-50:50-850-180-LL) los nanotubos básicamente presentan una pérdida de peso alrededor de 600 °C debidas a la oxidación de los NTC con un peso residual resultante de 2.41%, siendo este el menor peso residual obtenido de todas las síntesis estudiadas aquí. Podríamos decir que en el caso de usar 50:50 de bencilamina:diclorobenceno, estas son las mejores condiciones de síntesis. Si aumentamos una hora de tiempo de síntesis (4 en total) el termograma es el que se presenta en la [figura 3.6.2.c](#), donde 595 °C con un peso residual de 13.46%. Al contrario, si disminuimos el tiempo de síntesis (caso NTC-50:50-850-120) los NTC de esta síntesis tienen el termograma de la [figura 3.6.2.a](#). En este caso la TOM fue de 588 °C y un peso residual cercano al 7%, Como puede verse el caso de 3 horas sería el óptimo en estas circunstancias de síntesis.



**Figura 3.3.8.** TGA y derivada para la muestra NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240. las temperaturas de oxidación son mostradas en la [Tabla 3.3.4](#).

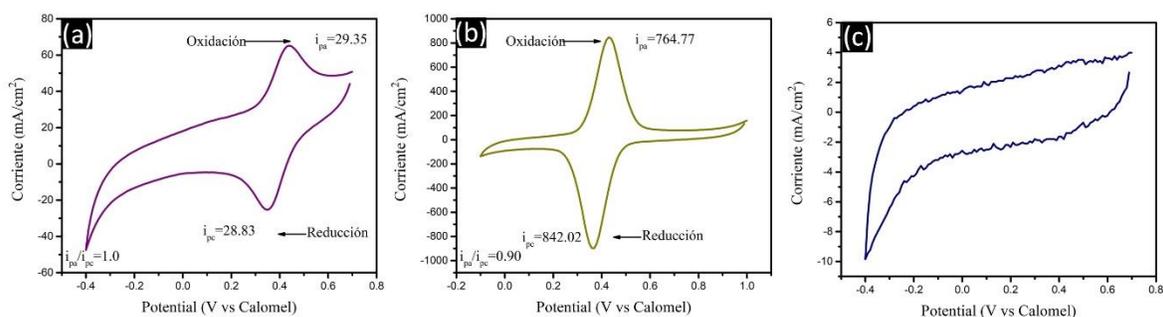
**Tabla 3.3.4.** Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240.

Muestra	Temperatura de oxidación ( °C)	Peso residual final (%)
NTC-50:50-850-120	588	7.12
	591	
NTC-50:50-850-180-LL	605	2.41
	615	
NTC-50:50-850-240	595	13.46
	605	

## Voltamperometría cíclica

La [figura 3.3.9](#) da cuenta de los voltamperogramas para los NTC correspondientes a las síntesis NTC-50:50-850-120 ([figura 3.3.9.a](#)), NTC-50:50-850-180-LL ([figura 3.3.9.b](#)) y NTC-50:50-850-240 ([figura 3.3.9.c](#)). El voltamperograma de la [figura 3.3.9.a](#) presenta el pico de oxidación centrado en 0.43 V y para la reducción el voltaje es 0.34 V. Con respecto a la relación  $i_{pa}/i_{pc}=1$ , por lo que es una reacción totalmente reversible. En la [figura 3.3.9.b](#) el voltaje para el pico de oxidación está centrado en 0.42 V, mientras que para el pico de reducción está en 0.36 V, lo cual dio como resultado se obtuvo una relación  $i_{pa}/i_{pc}=0.90$ , indicando que existe una

reacción reversible. En la [figura 3.3.9.c](#) el ciclo voltamétrico de los NTC fabricados vía NTC-50:50-850-240 notablemente extraño que aquí no se observa ningún proceso redox. La intensidad de corriente para los NTC representados por el voltograma de la [figura 3.3.9.b](#) es extremadamente grande. Esta muestra tiene un material residual de solo el 2.4%. Por lo que la suposición de la relación estrecha entre el material residual y el proceso redox es válida aquí, ya que a menor cantidad de material residual mayor corriente. Sin embargo, los NTC de la síntesis NTC-50:50-850-240 ([figura 3.3.9.c](#)) no presenta procesos redox y su material residual es de 13.46 que es relativamente bajo pero mayor que el caso anterior. Para los NTC que se sintetizaron bajo las condiciones marcadas por NTC-50:50-850-120 la intensidad de corriente es  $\sim 30 \text{ mA/cm}^2$  y presentó un material residual de 7.12 %.



**Figura. 3.3.9.** Voltamperometría cíclica correspondiente a) NTC-50:50-850-120, b) NTC-50:50-850-180-LL, y c) NTC-50:50-850-240.

**Tabla 3.3.5.** Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-50:50-850-120, NTC-50:50-850-180-LL y NTC-50:50-850-240.

Muestra	$I_{pa}$	$E_{pa}$	$I_{pc}$	$E_{pc}$	$I_{pa}/I_{pc}$
NTC-50:50-850-120	29.35	0.43	28.83	0.34	1
NTC-50:50-850-180-LL	764.77	0.42	842.02	0.36	0.90
NTC-50:50-850-240	-	-	-	-	-

### 3.4. Efecto en el cambio en el tiempo de reducción

En la [tabla 3.4.1](#) se reporta las condiciones de síntesis de ambas muestras y el peso obtenido de la síntesis. En esta podemos observar que se obtuvo mayor peso en la muestra sintetizada con mayor tiempo de síntesis.

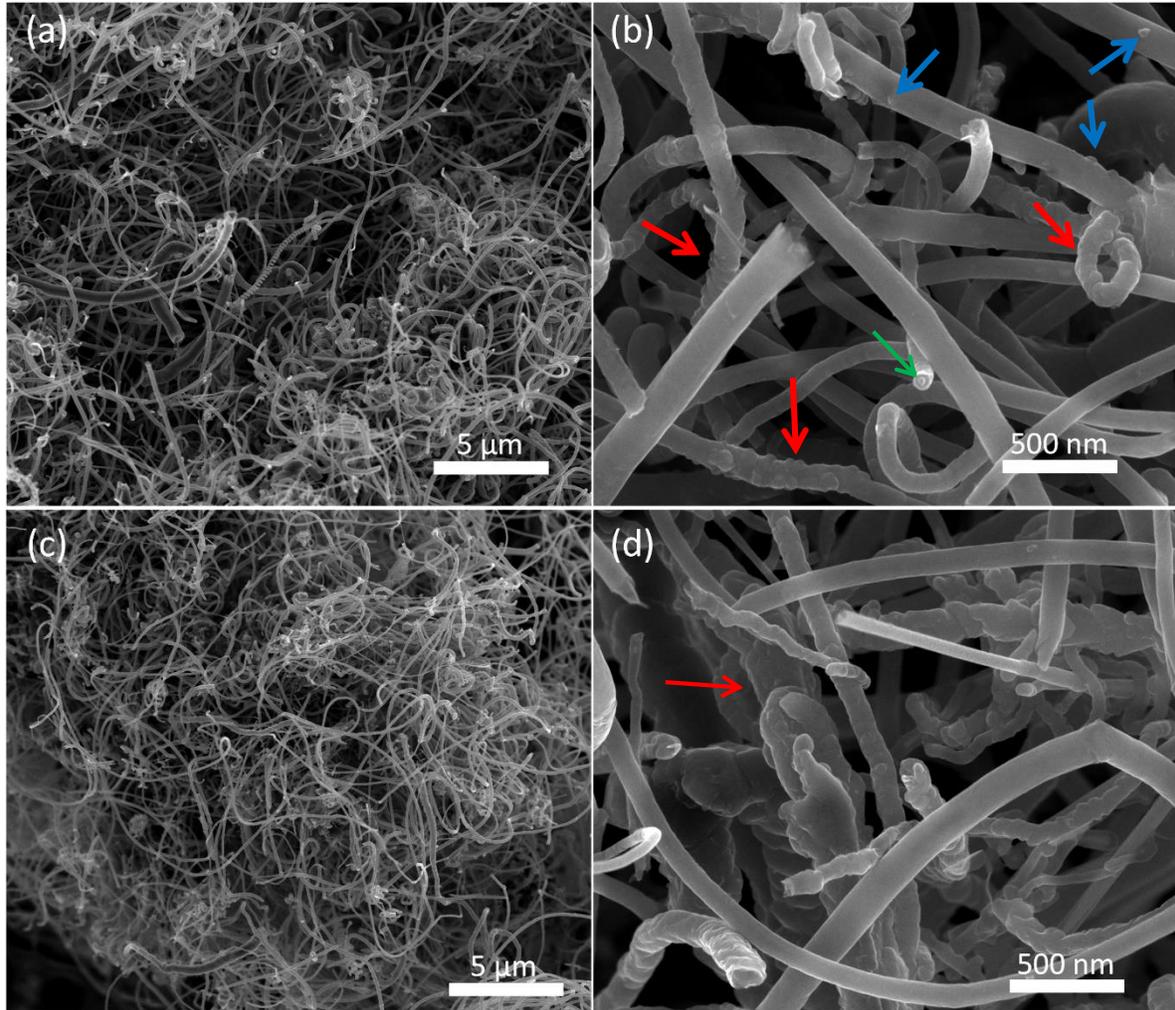
**Tabla 3.4.1.** *Peso obtenido de las síntesis NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.*

Solución Bencilamina – Diclorobenceno (v/v)	Temperatura ( °C)	Tiempo de síntesis (min)	Tiempo de reducción (min)	Catalizador H1- H2 (mg)	Peso obtenido de la síntesis (mg)
(90:10)	950	40	20	155.4-151.2	1446.9
(90:10)-LL	950	40	20	151.3-151.1	1063.2

#### Microscopía electrónica de barrido

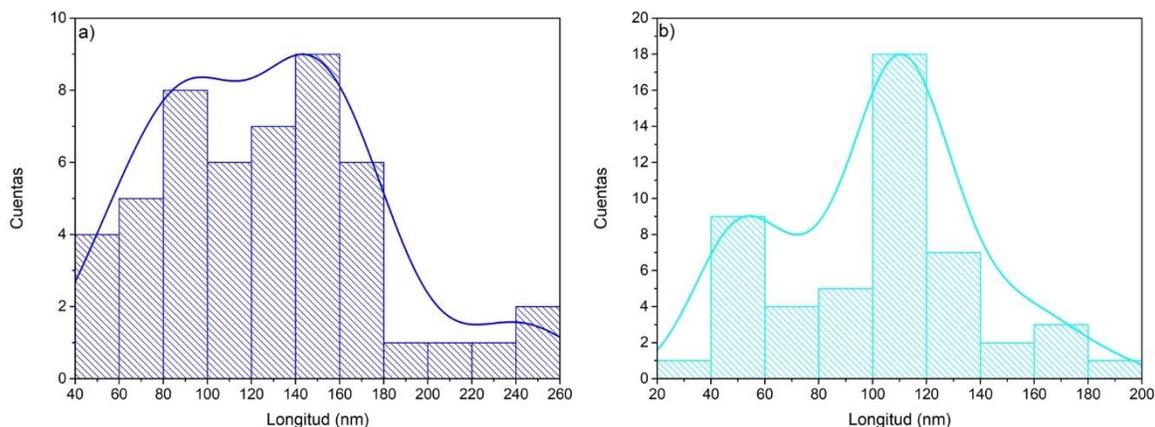
Una de las preguntas que se hicieron al fabricar NTC con mezclas de bencilamina y diclorobenceno es el efecto que tendría si aumentamos o disminuimos el tiempo del efecto del hidrógeno y argón en la muestra antes de iniciar la síntesis propiamente dicha. Primeramente, veremos el caso en el que la bencilamina es mayoritaria en la solución. La muestra NTC-90:10-950-40 estuvo sometida al gas Ar-H<sub>2</sub> durante 10 minutos y la muestra NTC-90:10-950-40-LL estuvo 20 minutos. En la [figura 3.4.1](#) se presentan las micrográficas para NTC-90:10-950-40 ([figuras 3.4.1.a y b](#)) y NTC-90:10-950-40-LL ([figuras 3.4.1.c y d](#)), con una magnificación de 5 000 X para las imágenes (a y c) y 50 000 X para (b y d). En la [figura 3.4.1.a](#) se observa una vista panorámica de NTC-90:10-950-40. A esta magnificación no es posible distinguir si hay diferencias apreciables entre los diámetros de los NTC. En [figura 3.4.1.b](#) es claro que existe una distribución de diámetros, no muy extenso, pero si

se pueden detectar diámetros de 45 nm y de 250 nm. Algunos de los NTC presentan corrugación debido a pequeñas protuberancias en la superficie (flechas rojas). Otros NTC aparentemente su superficie es suave, pero con pequeños brotes en su superficie (flechas azules). Aparentemente, el interior no es muy grande como se puede ver en el NTC señalado con la flecha verde. La muestra de la figura 3.4.1.c correspondiente a NTC-90:10-950-40-LL no presenta grandes diferencias con respecto a la NTC-90:10-950-40 a estas magnificaciones. Sin embargo, cuando la estudiamos a magnificaciones más grandes notamos que las rugosidades son más pronunciadas en el caso de NTC-90:10-950-40-LL. Además, los NTC que presentan rugosidades son muy inhomogéneos y de diámetros muy grandes (ver flecha roja). Contrariamente los NTC que tiene superficies suaves exhiben muy pocas pequeñas protuberancias. El paso del gas Ar-H<sub>2</sub> regularmente tiene el efecto de formar nanopartículas en los sustratos que se introducen en el tubo de cuarzo para la síntesis de nanoestructuras de carbono [73]. A altas temperaturas este efecto es más pronunciado. En este caso al parecer las nanopartículas catalizadoras que producen NTC con rugosidades aumentan su tamaño y su efecto con el aumento del tiempo de exposición al gas Ar-H<sub>2</sub>. Las nanopartículas que sintetizan los NTC sin rugosidades aparentemente tienen menos material que perjudique el crecimiento de los NTC.



**Figura 3.4.1.** Micrografías SEM para la muestra NTC-90:10-950-40 (a y b) y NTC-90:10-950-40-LL (c y d).

En la [figura 3.4.2](#) se presentan los histogramas de frecuencia para los diámetros de ambas síntesis. Ambos histogramas presentan un comportamiento bimodal presentando dos diámetros más abundantes. Para NTC-90:10-950-40 encontramos que hay NTC de 85 nm y 144 nm de diámetro. En el caso NTC-90:10-950-40-LL se obtienen dos diámetros promedio de 54 nm y 110 nm. De estos resultados vemos que los NTC de menor diámetro están en la muestra NTC-90:10-950-40-LL y los de mayor diámetro en NTC-90:10-950-40. Es muy probable que los NTC que tiene sus superficies suaves sean los de menor diámetro en general.

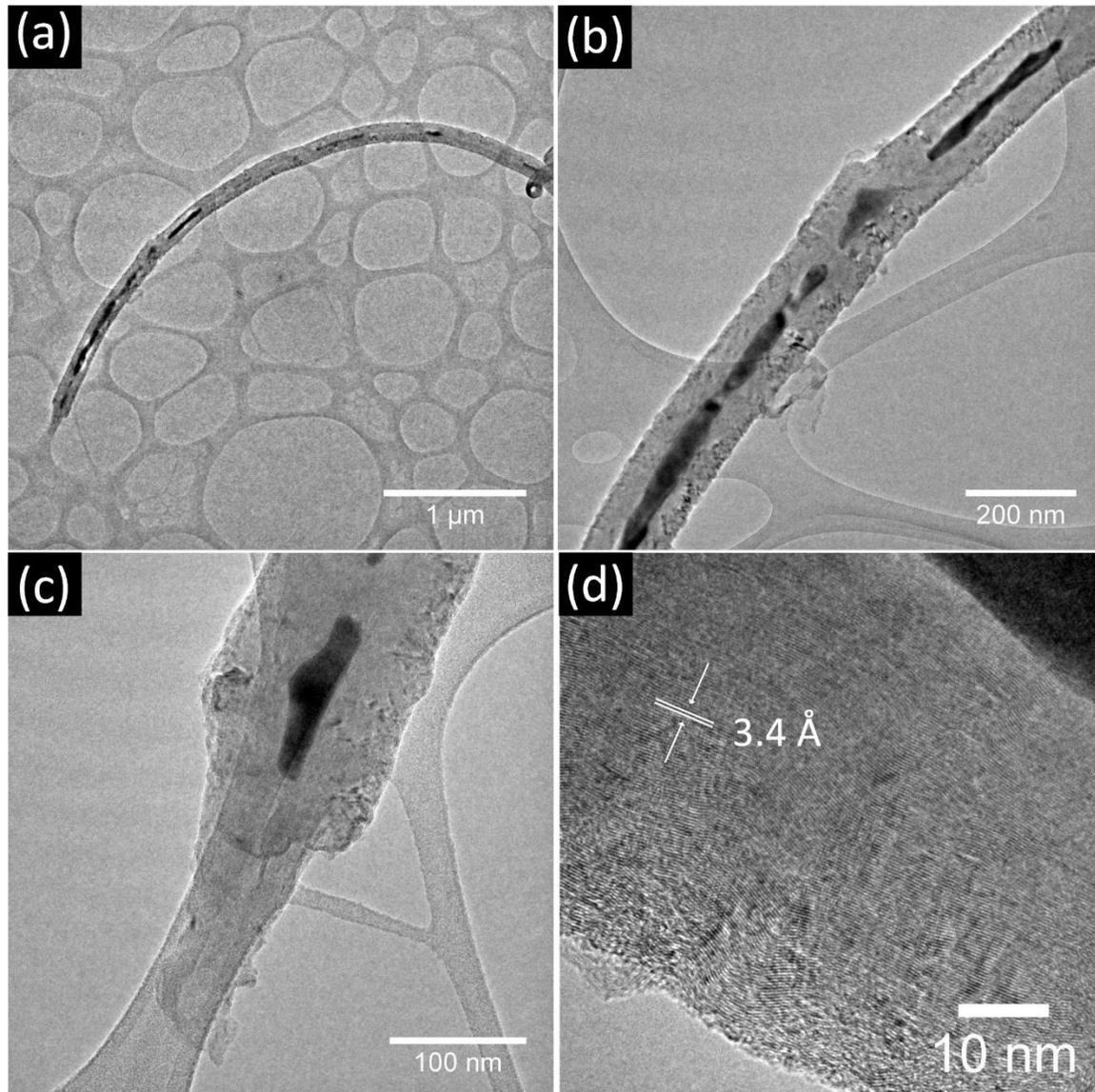


**Figura 3.4.2.** Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para la muestra NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.

## Microscopía electrónica de transmisión

En la [figura 3.4.3](#) se tienen 4 imágenes TEM correspondientes a muestras de NTC-90:10-950-40. En la [figura 3.4.3.a](#) se observa un nanotubo de carbono relativamente delgado (140 nm) cuya altura es de varios micrómetros de largo y se encuentra parcialmente curvado y en unos de sus extremos termina en una especie de punta. Es notable que en su interior se encuentre distribuido material catalítico. Regularmente, el material catalítico se concentra en uno de sus extremos o en ambos. También es posible encontrarlo a lo largo del nanotubo de carbono, pero localmente distribuido, inclusive se encuentran como un alambre, pero no tan largo. En este caso, aun cuando el alambre no es continuo si está distribuido al o largo de todo el NTC. Esto le podría dar propiedades magnéticas interesantes a este material en particular. En la [figura 3.4.3.b](#), se presenta una magnificación de una parte de este NTC donde se puede apreciar mejor la discontinuidad de este alambre. En la [figura 3.4.3.c](#), se exhibe una magnificación de la punta del NTC, donde es fácil apreciar que aparentemente hubo una ruptura dejando al descubierto las capas interiores del NTC. También se aprecia en esta figura una nanopartícula catalizadora con una morfología no uniforme. En la [figura 3.4.3.d](#), es una imagen de

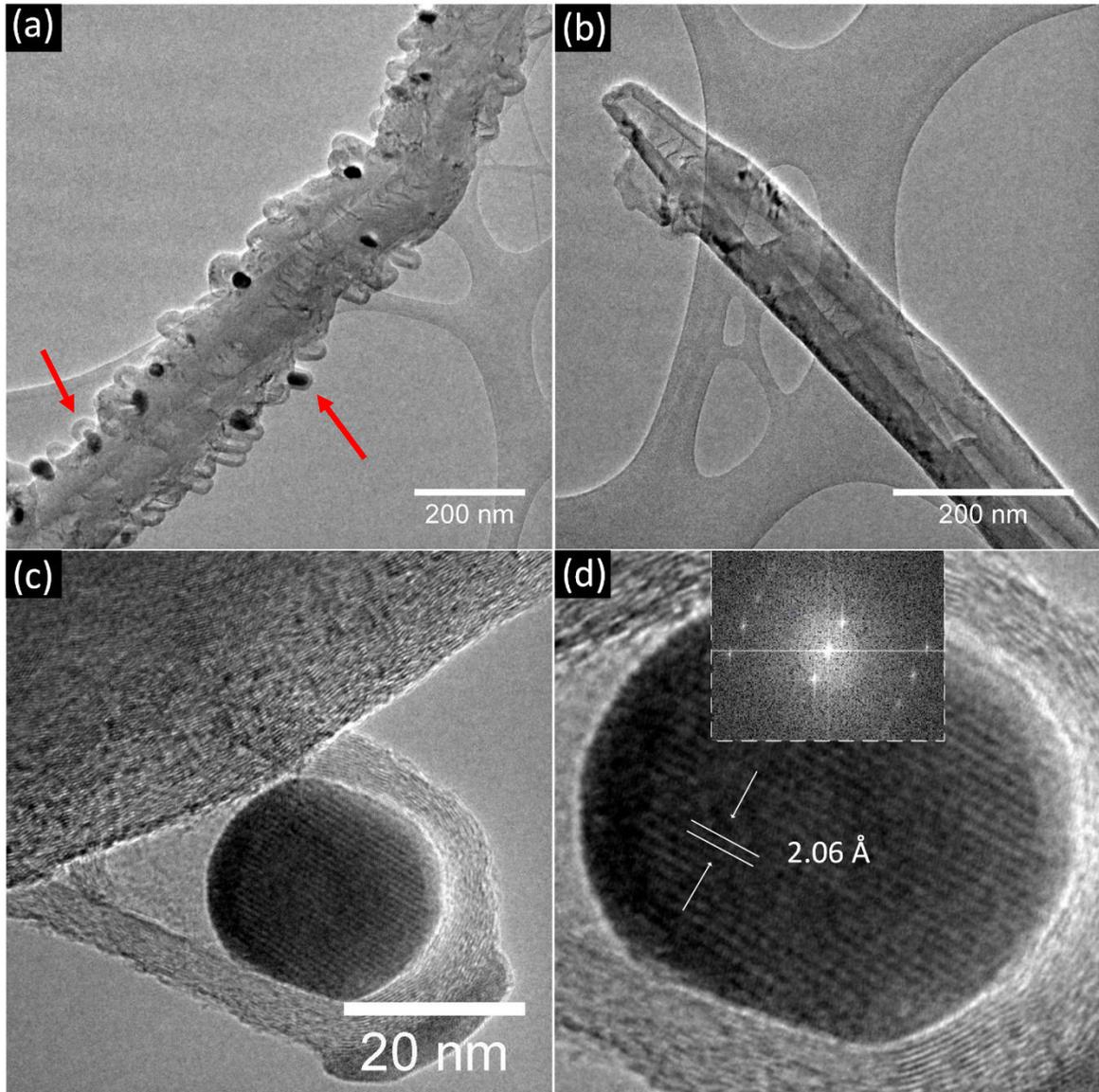
alta resolución donde es posible definir las capas gráficas y medir la distancia entre ellas, la cual fue de  $d_{002}=3.4 \text{ \AA}$ . Con este dato podemos decir que tenemos un NTC de 159 capas.



**Figura 3.4.3.** Imágenes TEM de la muestra NTC-90:10-950-40, a), b) y c) cuentan con partículas catalizadoras con aparente forma de barra. d) capas gráficas del nanotubo con  $d_{002}=3.4 \text{ \AA}$ .

La figura 3.4.4 presenta aspectos de las muestras encontradas en NTC-90:10-950-40-LL. La diferencia entre esta muestra y la anterior es el tiempo que el sustrato

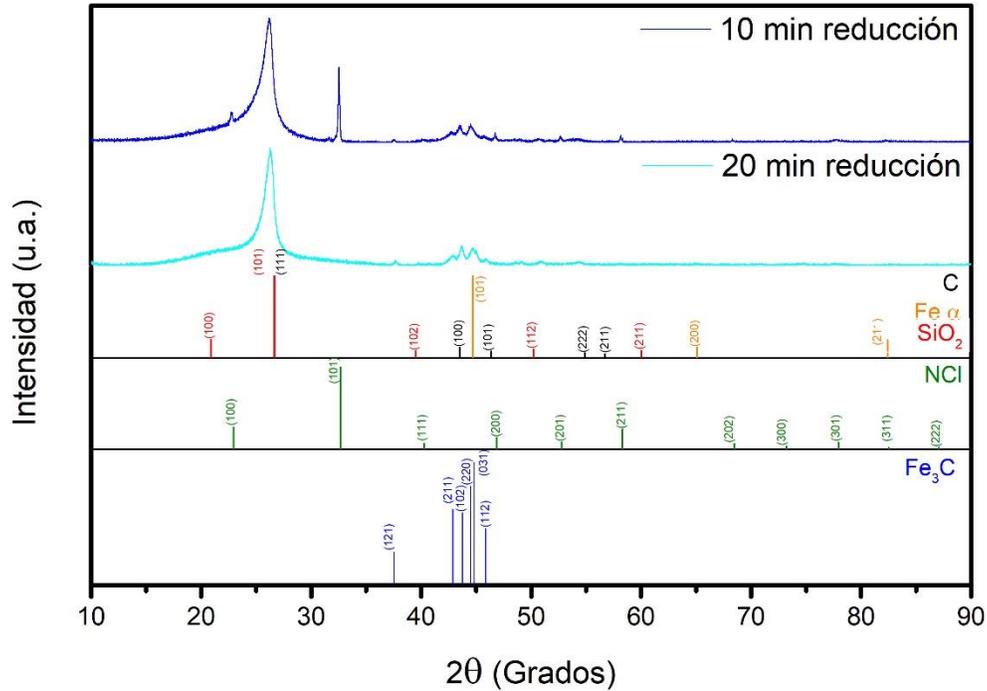
catalítico se expuso al flujo de Ar-H<sub>2</sub>. La [figura 3.4.4.a](#) es una de las figuras más importantes obtenidas en este trabajo de tesis. Es posible plantear la hipótesis que a altas temperaturas (950 °C) usando una mezcla de bencilamina y diclorobenceno con el primero como mayoritario es posible formar nanoestructuras como la que se presenta en esta [figura 3.4.4.a](#). Además, se aclara que las ondulaciones observadas en la muestra anterior, es muy posible que se formaran por la acción catalítica de nanopartículas depositadas en la superficie del NTC (ver [flecha roja](#)). La distribución de nanopartículas esféricas a lo largo del NTC también es una oportunidad para estudiar las propiedades magnéticas de estas estructuras. La [figura 3.4.4.b](#) nos muestra otro tipo de NTC encontrados en NTC-90:10-950-40-LL. En este caso los NTC son uniformemente tubulares con cavidades casi uniformemente distribuidas. El diámetro de estos NTC está alrededor de 105 nm. Aquí podemos sospechar que la bencilamina actuó sobre la nanopartícula catalizadora casi sin participación del diclorobenceno. La [figura 3.4.4.c](#) es un acercamiento de alta resolución de la nanopartícula catalizadora. Esta nanopartícula afortunadamente estaba orientada a su eje de zona y se pudo sacar conclusiones acerca de su naturaleza química de acuerdo a la distancia entre sus planos (ver [figura 3.4.4.d](#)). Esta distancia fue de 2.06 Å que corresponde a la distancia entre los planos cristalográficos 102) de Fe<sub>3</sub>C ortorrómbico.



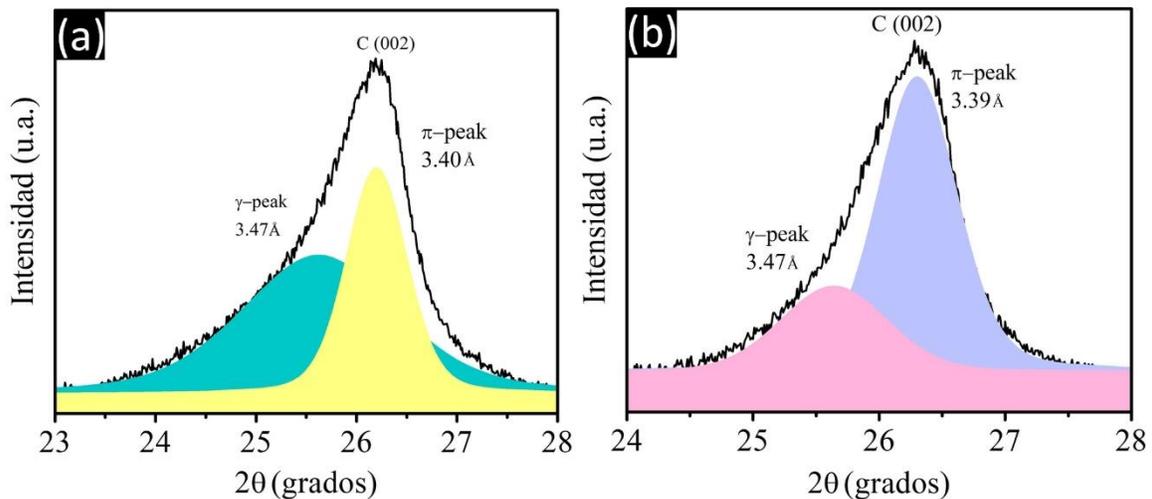
**Figura 3.4.4.** Imágenes TEM de la muestra NTC-90:10-950-40-LL, a) y b) presentan morfología tipo bambú, c) y d) presentan partículas catalizadoras de  $\text{Fe}_3\text{C}$  con  $d_{102}=2.06 \text{ \AA}$ .

## Difracción de rayos X

En la [figura 3.4.5](#) se muestra el difractograma del polvo de las muestras pertenecientes a NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL. Notable el cambio en los difractogramas si los comparamos con los dos casos anteriores. En este caso vemos que el efecto de la bencilamina es disminuir el tamaño de las nanopartículas catalizadoras. Al aumentar de 50 a 90 la participación de la bencilamina, la síntesis genera nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  más pequeñas ya que sus patrones de difracción son relativamente menos definidos. No obstante, los picos principales del  $\text{Fe}_3\text{C}$  están presentes. Otra de las cosas que se observa es que la fase de  $\alpha\text{-Fe}$  es básicamente imperceptible. Un pequeñísimo pico del orden del ruido posiblemente puede ser distinguido en el caso de NTC-90:10-950-40-LL. Es imposible asociar un pico a esta fase cerca de 45 grados ya que el pico de más intensidad del  $\text{Fe}_3\text{C}$  se encuentra muy cercano a esa zona. Podemos proponer que el hecho de haber aumentado la cantidad de bencilamina en la solución provocó que la fase  $\alpha\text{-Fe}$  no se manifestara en los patrones de difracción, lo cual es indicativo que esa fase no se encuentre dentro de los límites del equipo de rayos X. Notable es la aparición de una fase que contiene cloro y que de acuerdo con el software match3! corresponde a NCl. El hecho de haber impedido la introducción de carbono en el sustrato catalítico antes del inicio de la síntesis, pudo ser la causa de la formación de esta fase, ya que el diclorobenceno ingresó abruptamente sobre el sustrato catalítico. Adicionalmente, el tiempo de interacción del gas  $\text{Ar-H}_2$  fue menor y las nanopartículas catalizadoras es muy posible hayan estado muy pequeñas al inicio de la reacción. Se necesita más investigación al respecto. Las otras fases de C y  $\text{Fe}_3\text{C}$  no tienen problemas en indizarse. El caso de  $\text{SiO}_2$  también es también un poco problemático. En NTC-90:10-950-40-LL tenemos la elevación alrededor de 20 grados, pero en el caso de NTC-90:10-950-40 no es tan evidente y los otros picos se esconden en los picos de  $\text{Fe}_3\text{C}$  o simplemente no son distinguibles. Sin embargo, el pico correspondiente al plano (211) de esta fase ubicada cerca de 60 grados nos permite afirmar su existencia en estos materiales.



**Figura 3.4.5.** Difractograma de rayos-X obtenidos para los NTC obtenidos en la síntesis NTC-90:10-950-40 (superior) y NTC-90:10-950-40-LL (inferior). Las líneas horizontales representan a las cartas cristalográficas de las fases obtenidas de las cartas cristalográficas de las fases obtenidas de las cartas cristalográficas y que mejor empataban con los resultados experimentales.



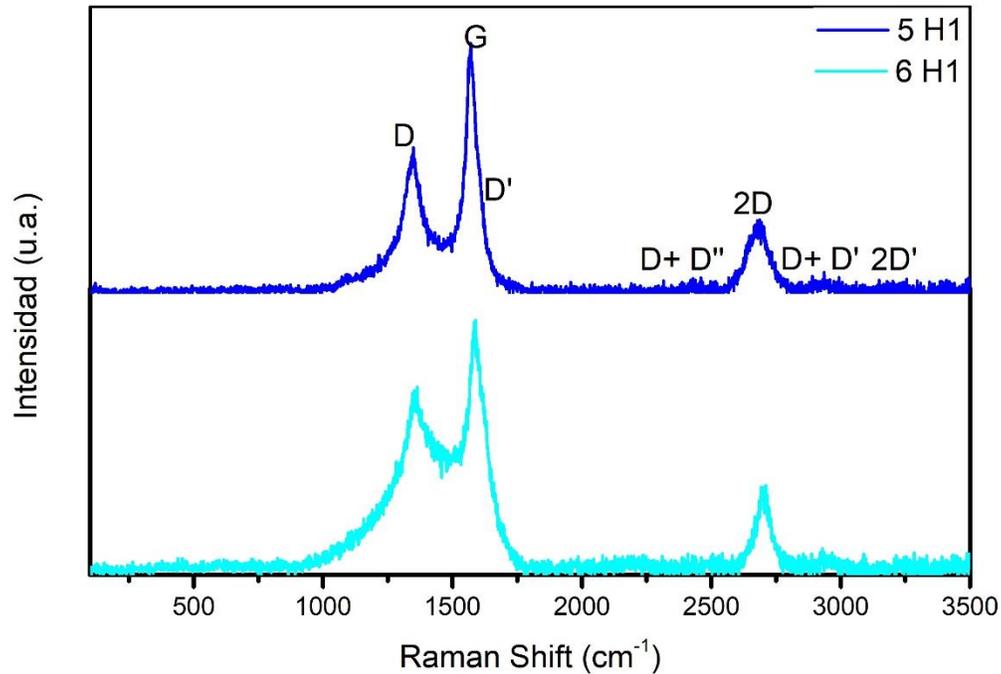
**Figura 3.4.6.** Deconvolución del pico característico del carbono del plano (002) para las muestras para las muestras a) NTC-90:10-950-40 y b) NTC-90:10-950-40-LL.

**Tabla 3.4.2.** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.

Muestra		Centro de gravedad	$d_{002(\gamma)}$ $d_{002(\pi)}$ (Å)	FWHM	Área bajo la curva (%)
NTC-90:10-950-40	002( $\gamma$ )	25.62	3.47	1.82	60.58
	002( $\pi$ )	26.19	3.40	0.70	39.42
NTC-90:10-950-40-LL	002( $\gamma$ )	25.64	3.47	0.99	26.89
	002( $\pi$ )	26.30	3.39	0.74	73.11

## Espectroscopía Raman

En la [figura 3.4.7](#) se muestran los espectros Raman para los NTC obtenidos de acuerdo a las condiciones de NTC-90:10-950-40 ([curva azul](#)) y las condiciones de NTC-90:10-950-40-LL ([curva color cian](#)). A altas temperaturas la bencilamina (mayoritaria en este caso) se descompone de una mejor manera y esto posiblemente genere una disminución de la calidad de las muestras. Estos espectros parecen muy similares salvo que en la [curva cian](#) la parte intermedia entre las bandas D y G es mayor que en el caso de la [curva azul](#). En ambos casos la banda 2D está bien definida pero las otras bandas (D+D", la D+D' y la 2D') no se resuelven bien. Al aumentar la temperatura de síntesis se disminuye la condición que genera esas bandas. Es decir, se disminuyen los sobretonos y los defectos de los fonones [\[65\]](#).



**Figura 3.4.7.** Espectros Raman de las muestras CNT-90:10-950-40 y CNT-90:10-950-40-LL.

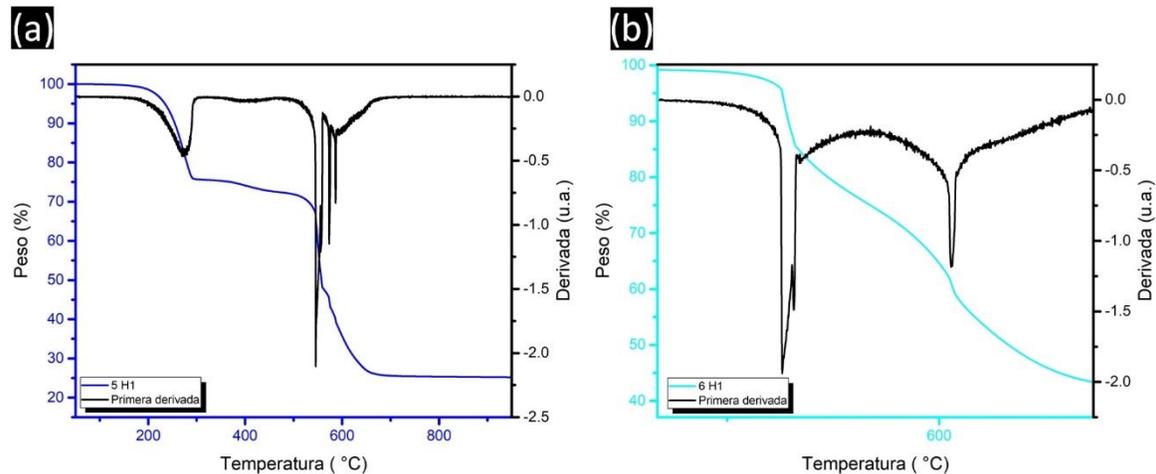
**Tabla 3.4.3.** Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.

Muestra	$\frac{ID}{IG}$	$\frac{2D}{IG}$
NTC-90:10-950-40	0.58	0.29
NTC-90:10-950-40-LL	0.73	0.34

### Análisis termogravimétrico

En la [figura 3.4.8](#) se presentan los termogramas de los NTC para los casos de NTC-90:10-950-40 ([figura 3.4.8.a](#)) y NTC-90:10-950-40-LL ([figura 3.4.8.b](#)). Aumentar la proporción de bencilamina en la solución en una síntesis a temperaturas altas

provocó que los NTC fueran muy reactivos a la atmósfera de oxígeno como puede verse en ambos termogramas (a y b). Bajo estas condiciones y en el caso de que el gas acarreador interactuó 10 minutos con el sustrato-catalítico antes de la síntesis, el termograma nos indica que hay una pérdida de peso de 24.22% a 271 °C. Esta caída podría estar ligada al material carbonoso adherido a las nanopartículas catalizadoras la parte corrugada exterior que presentan estos NTC (ver figura 3.4.4.c flecha roja). La caída que inicia aproximadamente en 545 °C y termina en 643°C, correspondería a los NTC pero las diferentes caídas podría estar relacionada a las morfologías corrugadas o no de estos NTC (ver figura 3.4.4.a). En este caso el material residual es aproximadamente 25.35 %. Cuando el tiempo de pre-síntesis es 20 minutos (caso NTC-90:10-950-40-LL), sin cambiar ninguna otra condición, la situación es más complicada (figura 3.4.8.b). El termograma presenta una estructura muy compleja con una pérdida de peso aproximadamente a 270 °C de ~15.14% que corresponde al material carbonoso adherido al sustrato-catalizador. Hay una pérdida de peso continua de ~25% de 300 °C a 605 °C. Esta pérdida es probable que corresponda a las diferentes morfologías observadas en esta muestra (figura 3.4.4.d). Después hay otra pérdida abrupta (pico en la derivada) del 4% y después otra vez continua y suave de ~15.9 %. Estas pérdidas están relacionadas indudablemente a los NTC. Es notable que haya oxidación hasta más allá de los 700 °C. Sería interesante averiguar a qué tipo de estructura corresponde esta oxidación. El material residual en este caso fue de 43.6%.



**Figura 3.4.8.** TGA y derivada para las muestras (a) NTC-90:10-950-40 y (b) NTC-90:10-950-40-LL.

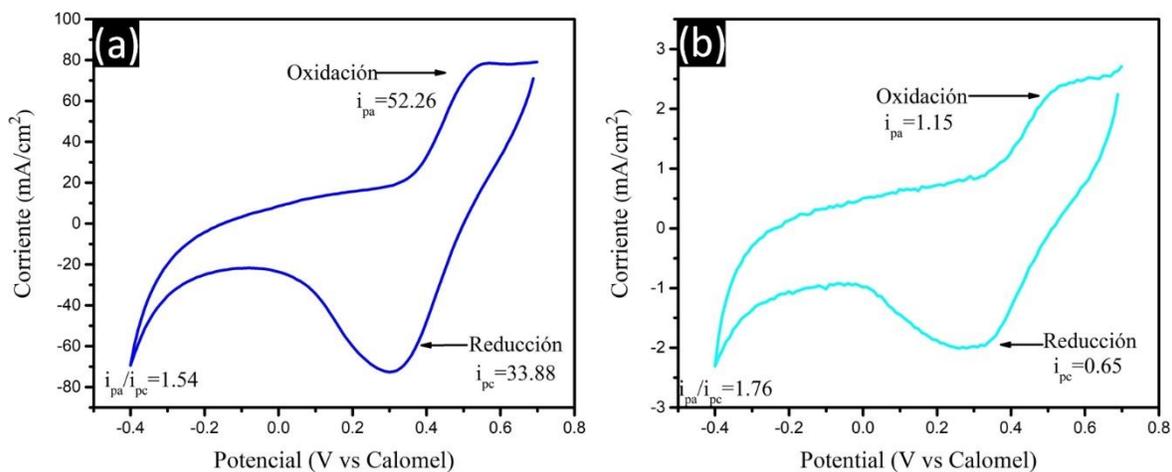
**Tabla 3.4.4.** Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.

Muestra	Temperatura de oxidación ( °C)	Peso residual final (%)
NTC-90:10-950-40	271	25.35
	545	
	556	
	573	
	586	
NTC-90:10-950-40-LL	526	43.60
	531	
	606	

### Voltamperometría cíclica

En la [figura 3.4.9](#) podemos observar los voltamperogramas correspondientes a las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL. Para ambos voltamperogramas podemos observar aproximadamente la misma tendencia en el

proceso electroquímico de los NTC. La [figura 3.4.9.a](#) corresponde a los NTC sintetizados usando los parámetros de NTC-90:10-950-40 donde se determina que el potencial del pico de oxidación está en 0.54 V y presenta una intensidad de  $i_{pa}=52.26 \text{ mA/cm}^2$ . En el caso del proceso de reducción se tiene que el pico se encuentra en un potencial de 0.30 V con una intensidad de  $i_{pc}=33.88 \text{ mA/cm}^2$ . Con estos datos se obtuvo una relación  $i_{pa}/i_{pc}=1.54$ , lo que indica que es proceso reversible. Para los NTC de NTC-90:10-950-40-LL se obtuvo el voltamperograma mostrado en la [figura 3.4.9.b](#) donde el proceso de oxidación se llevó a cabo en un voltaje de 0.53 V con una intensidad de corriente de  $i_{pa}=1.15 \text{ mA/cm}^2$ . Para el proceso de reducción, el pico se encuentra centrado en un voltaje de 0.29 V con una intensidad de corriente  $i_{pc}=1.76 \text{ (mA/cm}^2)$ . La relación  $i_{pa}/i_{pc}=1.76$ , indica que es también es una reacción reversible. En este caso la intensidad de corriente para la curva azul es casi 50 veces la intensidad de corriente encontrada en el caso de la curva color cian. Sin embargo, el material residual para NTC de NTC-90:10-950-40 es casi la mitad de los NTC de NTC-90:10-950-40-LL. No hay manera de correlacionar esto con lo encontrado en TGA. Aquí es muy importante el área activa que se considera en los experimentos y es un dato que se calculó de la siguiente manera: se midió el diámetro del electrodo con el cual se realizaron las mediciones, se calculó el área de este, durante la preparación de la muestra se tuvo mucho cuidado para colocar una capa delgada de capa de muestra únicamente en el área limitada por el electrodo.



**Figura 3.4.9.** Voltamperometría cíclica correspondiente a las muestras a) NTC-90:10-950-40, y b) NTC-90:10-950-40-LL.

**Tabla 3.4.5.** Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-90:10-950-40 y NTC-90:10-950-40-LL.

Muestra	$I_{pa}$	$E_{pa}$	$I_{pc}$	$E_{pc}$	$I_{pa}/I_{pc}$
NTC-90:10-950-40	52.26	0.54	33.88	0.30	1.54
NTC-90:10-950-40-LL	1.15	0.53	0.65	0.29	1.76

# Capítulo 4. Conclusiones

La búsqueda de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas sobresalientes, es un tema que está en actividad constante en los grupos de investigación que tienen su línea de estudio enfocada a ciencia de materiales. Aún más si los grupos de investigación se dedican al desarrollo de las nanociencias y nanotecnologías. Son tres grandes materiales que han dado vuelco a la ciencia de materiales y las ciencias en general, a saber, el fullereno, los nanotubos de carbono y el grafeno. Es impresionante el número de artículos que hoy existen de esos temas. Motivados por esos descubrimientos muchos grupos de investigación dedican mucho tiempo en diseñar protocolos de síntesis para crear o fabricar nuevos materiales con impensables morfologías.

En este trabajo de tesis se fabricaron 20 tipos de nanoestructuras de carbono con morfologías unas semejantes y otras muy interesantes. De estas 20 nanoestructuras de carbono se seleccionaron 12 que aquí se presentaron y analizaron cuidadosamente. De estas doce se está trabajando en tres que lograron presentar muy relevantes morfologías que es muy probable se conviertan en artículos de investigación pues ya está en curso su escritura. Esta muestra es la que más carbono  $sp^2$  contiene y de una calidad media ( $ID/IG = 0.61$ ). Su estabilidad térmica ante el calentamiento en una atmósfera de oxígeno no estuvo mal ( $596\text{ °C}$ ). Las intensidades de corriente son relativamente altas ( $82.77\text{ mA/cm}^2$ ).

En general se cumplió el objetivo general de la tesis, así como sus objetivos específicos. Las doce muestras seleccionadas fueron fabricadas usando diclorobenceno y bencilamina. Cinco de ellas con una solución de 50:50 en volumen de bencilamina y diclorobenceno y otras cuatro con una proporción de 9:1. Se

encontraron cambios interesantes de acuerdo al cambio de la temperatura de síntesis, así como de a cantidad de diclorobenceno usado.

Uno de los mejores logros es que la muestra que se hizo a 750 °C (50:50 bencilamina:diclorobenceno) presentó morfologías posiblemente con superficies conteniendo muchos sitios activos (ver [figura 3.3.2.b](#)). No obstante que su producción no fue alta, es de esperarse que pueda usarse en diferentes aplicaciones como la de baterías de iones o supercapacitores.

Al aumentar la temperatura de síntesis 100 °C y el tiempo de síntesis obtenemos unos de los NTC más interesantes que no habíamos obtenido antes bajo ninguna circunstancia. La acción del diclorobenceno a temperatura media (850 °C) produce con el tiempo (4 h) la morfología vista en la [figura 3.3.6](#) donde nos encontramos con una superficie muy posiblemente altamente activa. Además, fueron de las muestras más abundantes, pero con alto contenido de carbono  $sp^3$  y por tanto con una calidad media (ID/IG) 0.82. Estas muestras tienen muchas capas ya que la banda 2D no pudo ser definida. La temperatura de oxidación no estuvo baja y su residuo es moderado.

Extremadamente interesantes resultaron los NTC fabricados con 90% de bencilamina y 10% de ferroceno. Los NTC de esta síntesis a 950 °C presentaron una superficie muy peculiar llena de lazos pequeños que contienen nanopartículas catalizadoras. Interesante ya que la acción de la bencilamina a estas temperaturas se descompone fácilmente.

Estas tres morfologías darán pie a tres publicaciones referentes a fabricación de NTC con diclorobenceno dopados con nitrógeno. Es muy probable su publicación ya que las esponjas de Gui et al [\[61\]](#) han tenido bastante impacto en el campo de nanoestructuras de carbono.

Con el presente trabajo se logró por tanto ver que la combinación de bencilamina y diclorobenceno es posible controlar la morfología de los NTC resultantes. Variando la cantidad de bencilamina se producen deformaciones en las superficies ya sea a bajas temperaturas o altas temperaturas. Para modificaciones extremas a temperaturas medias es necesario que se aumente el tiempo de síntesis.

Los ciclos voltamétricos nos indicaron que la mayoría de los NTC muestran procesos REDOX reversibles con  $I_{pa}/I_{pc}$  alrededor de 1. Este proceso redox está directamente asociado a la presencia de SiOx en los NTC [paper de Luis], por lo que en electrolitos ácidos puede ser que los NTC aquí producidos sirvan para dispositivos con gran transferencia de carga como son los supercapacitores o baterías de iones.

No sabemos exactamente si el diclorobenceno está incorporado y de qué manera está incorporado. Esto lo podríamos saber si pudiéramos hacer la caracterización mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, pero en este momento esto sale del alcance de este trabajo de investigación.

Los trabajos futuros para la continuación de la presente investigación son los siguientes: 1) hacer las síntesis correspondientes a 10:90 y 0:100 bencilamina:diclorobenceno; 2) realizar caracterizaciones XPS de las muestras de interés publicables; 3) Realizar las voltametrías cíclicas de las demás muestras para comparación.

# Anexo A

## Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy), surgió por la necesidad de observar fenómenos a escalas muy pequeñas, fue en 1951, cuando Charles Oatley reportó unas de las primeras imágenes a escalas diminutas [75]. A partir de ese momento compañías muy grandes como la Associated Electrical Industries (AEI) y la Cambridge Instrument Company se esforzaron por mejorar la técnica descubierta y se inició la época de los microscopios electrónicos [74]. En el caso del microscopio electrónico de barrido, se debe su nombre a que “escanea” la muestra con un haz de electrones que interaccionan con la materia a estudiar.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización superficial no destructiva. Esta técnica puede proporcionar información morfológica y de composición química. En esta técnica se usa un haz de electrones que emerge de un filamento ó cristal de tungsteno, el haz tiene una energía máxima de 30 kV. Este haz es direccionado hacia la muestra a través de lentes electromagnéticas condensadoras. El haz es enfocado y barre la superficie de la muestra, mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie y genera una imagen en función de los datos recibidos [74], [75]. Dependiendo de las necesidades de caracterización existen varias modalidades de escaneo. Por ejemplo, en el modo de electrones retrodispersados (BSE) los electrones llegan a la muestra se dispersan y son detectados por un fotodetector que cuantifica y procesa información de los electrones retrodispersados, cada electrón retrodispersado genera una intensidad la cual es debida al número atómico de la muestra con la que interactúa, las zonas de mayor número atómico serán más brillantes, mientras que las de menor número atómico serán más opacas [75], [76]. En el modo de electrones secundarios (SE por sus siglas en inglés: secondary electrons) los electrones llegan a la muestra e interaccionan con los

electrones que forman sus átomos. De esta interacción surgen electrones que son detectados por otro foto-detector especial que recibe información del número atómico de los elementos que componen la muestra y los clasifica de acuerdo a un código de colores blanco-negro. Los que se presentan más blanquicos son los electrones de un átomo con un número atómico mayor [74], [75]. Existen otras modalidades en este microscopio electrónico que se usan para caracterizar nanomateriales, pero básicamente usamos estos dos. También se puede usar la modalidad de EDS (por sus siglas en inglés: Electron Diffraction Scattering) la cual permite determinar elementos químicos presentes en la muestra [74].

Para este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 (figura A.3.1), este es un equipo de emisión de campo, este genera el haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno (W) el cual es sometido a una diferencia de potencial con lo cual se extraen los electrones. El equipo trabaja en alto vacío, ( $4.5 \times 10^{-4}$  Torr) por lo que es necesario que las muestras no contengan humedad y que sean conductoras.



**Figura.A.3.1.** FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

## Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (MET por sus siglas en español y TEM por sus siglas en inglés, Transmission Electron Microscopy), comenzó su desarrollo debido a que con los microscopios ópticos en los cuales se utilizan fotones para la observación de la muestra es posible ver objetos de orden de  $0.3 \mu\text{m}$  [74]. Aprovechando que la longitud de onda de electrón puede llegar a valores cercanos de las dimensiones atómicas se pensó en la posibilidad de usar esta partícula para “ver” las muestras a nivel más allá del microscópico [74], [77]. En 1932 Knoll y Ruska utilizaron por primera vez el término de microscopio electrónico, desarrollaron un equipo con una secuencia de lentes colocadas horizontalmente [74]. Unos años después salió a la venta el primer equipo TEM el *Metropolitan Vickers EMI* este fue construido en 1936 en el Reino Unido, sin embargo, la producción regular de estos equipos empezó hasta 1939 y fue iniciada por las compañías Siemens y Halske en Alemania. Y posteriormente fueron fabricados por más empresas como (Hitachi, JEOL, Philips y RCA, entre otros) [77].

En esta técnica de caracterización se emplea un haz de electrones emitido desde un cristal ó filamento de tungsteno. La diferencia de potencial entre este cristal y la base donde se encuentra la muestra es de muy alta energía (300 keV). Con esta energía es muy posible que el haz de electrones atraviese la muestra si es lo suficientemente delgada ( $< 50 \text{ nm}$  es lo óptimo) [74]. Al interaccionar los electrones con la muestra se generan diversas señales que son recopiladas por diversos detectores. Existen dos tipos principales de dispersiones, a saber, la elástica (sin cambio de energía) y la inelástica (con cambio de energía). Los electrones dispersados llevan la información que se genera en una cámara. También es posible obtener información química si el equipo tiene opciones de EDS [75].

Para este trabajo de tesis se utilizó un microscopio electrónico de transmisión TEM TECNAI F30 (300 kV) Tipo FEG marca FEI (figura A.4.1), este equipo cuenta con una resolución de  $1.8 \text{ \AA}$  en HRTEM. Para el análisis de las muestras es necesario

que las muestras no contengan humedad ni material orgánico. Es importante considerar que la muestra puede ser dañada durante la caracterización por este equipo. Es decir, la caracterización por TEM puede ser invasiva. No hay restricción acerca de sus propiedades electrónicas ya que pueden ser metálicas o aislantes ya que los electrones no se almacenan en la muestra, la atraviesan.



**Figura.A.4.1.** TEM TECNAI F30 (300 kV) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

## Difracción de rayos X

Difracción de rayos X DRX por sus siglas en español y XRD por sus siglas en inglés: X-Ray Diffraction. Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Conrad Röntgen en 1895, los rayos X fueron generados dentro de un tubo a vacío al cual se le aplicó una diferencia de potencial entre dos electrodos lo que provocó que los electrones viajaran desde el electrodo negativo, llamado cátodo, hacia el electrodo cargado positivamente, llamado ánodo. Posteriormente Röntgen realizó experimentos colocando diferentes objetos entre el tubo y papel fotográfico con esto se llegó a registrar imágenes con las cuales dió a conocer sus hallazgos a la comunidad científica [75].

Esta técnica de caracterización es muy utilizada debido a la diversa información que es capaz de proporcionar tales como estructura cristalina, determinación de parámetros estructurales, fases, grado de cristalinidad, etc. [75]. A demás, entre sus diversas ventajas se encuentra que es una técnica no destructiva. Con la preparación adecuada se pueden analizar muestras sólidas y en polvos.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética la cual es capaz de atravesar cuerpos opacos para obtener películas fotográficas. Los materiales están compuestos de átomos y estos se organizan formando microestructuras en formas periódicas. Al interaccionar los rayos X con la muestra a analizar, se puede generar dispersión constructiva y destructiva, la interferencia constructiva es cuando las ondas dispersadas se encuentran en fase y se refuerzan, dando paso al fenómeno de difracción, mientras que la interferencia destructiva es cuando las ondas dispersadas se encuentran desfasadas lo que conlleva a que se cancelen entre sí. El patrón de difracción de rayos X es la colección de interferencias constructivas. Es importante conocer que los rayos X usados para caracterizar materiales o nanomateriales deben ser de una energía (o longitud de onda) capaz de difractar

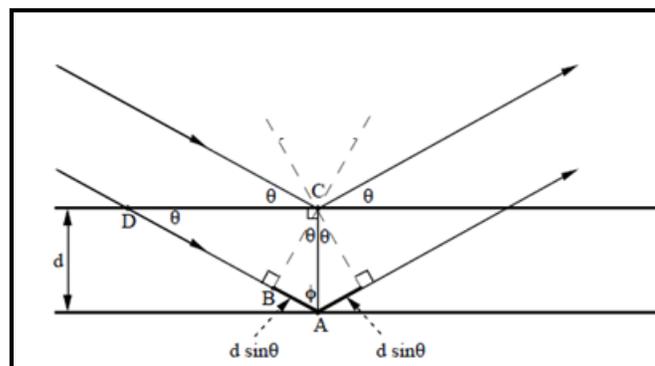
en separaciones que hay entre los planos cristalográficos que componen el material que se esté caracterizando [78].

La ecuación (A.1) es conocida como la Ley de Bragg y es una condición para que exista la difracción:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{A.1})$$

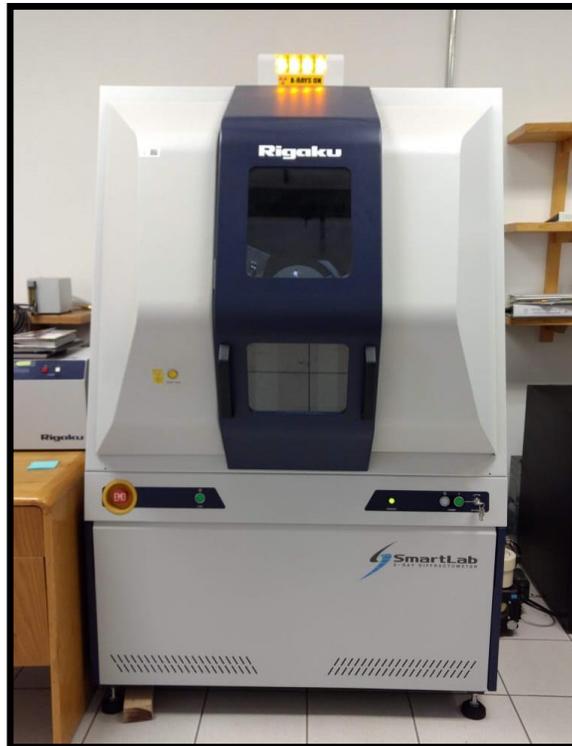
Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller,  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X,  $n$  es el orden de difracción y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X.

En la figura A.5.1 se muestra un diagrama de la geometría para la interferencia de una onda dispersada desde dos planos separados por una distancia  $d$ , las líneas discontinuas son paralelas.



**Figura.A.5.1.** Diagrama de reflexión de rayos X [5].

Para este trabajo se utilizó un Difractómetro de Rayos-X SmartLab RIGAKU (figura A.5.2), este equipo cuenta con un tubo de Cobre como generador de rayos X y un detector de centelleo de NaI.



*Figura.A.5.2. Difractómetro de Rayos X SmartLab RIGAKU. del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.*

## Espectroscopía Raman

La dispersión Raman es un proceso inelástico de la luz durante la interacción entre los fotones con las moléculas, en el año de 1923 en la India, Sir Chandrasehra Venkata Raman y K. S. Krishnan, descubrieron este fenómeno, esto fue publicado en la revista Nature y con este trabajo se le fue concedido el premio Nobel en física en 1930 a Sir Chandrasehra Venkata Raman [75].

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que nos brinda información química y estructural de las muestras a caracterizar. En esta técnica se utiliza un haz de luz monocromática la cual se hace incidir en la muestra, se genera un campo eléctrico que proviene del haz incidente, este campo eléctrico provoca la distorsión de las nubes de electrones que forman los enlaces químicos del material, las moléculas del material son excitadas es decir que absorben energía, la cual posteriormente será dispersada de diferentes maneras cuando las moléculas se relajan, esto lo pueden hacer ya sea volviendo al estado energético en el que se encontraban o terminan en otro estado energético diferente [75], [79].

La dispersión Rayleigh está compuesta por la mayoría de la energía almacenada se dirige a la misma frecuencia que la luz de excitación de haz incidente. Dispersión Raman-Stokes: La molécula al relajarse termina en un nivel energético más elevado del que se encontraba inicialmente, esto quiere decir que libera menor energía a la energía absorbida. Dispersión Raman Anti-Stokes: Esta ocurre cuando la molécula termina en un estado energético inferior, con esto la molécula libera más energía que la absorbida, por lo tanto, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación [75], [79].

La diferencia de energía entre la energía incidente y la dispersada se analiza con el espectrómetro óptico lo cual nos proporciona el espectro Raman, este espectro es único para cada tipo de muestra y este espectro sirve como una huella digital para la identificación de los materiales, con ayuda del espectro es posible determinar vibraciones moleculares, caracterizar fases puras y mezclas. Entre las diversas

ventajas que presenta esta técnica es que es una técnica considerada no destructiva y no es necesario ningún tratamiento previo al análisis.

Para este trabajo se empleó un Espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW (figura A.6.1) el cual cuenta con dos láseres de diferente longitud de onda de 514 nm y 633 nm, también cuenta con filtros holográficos Notch y un fotodetector para medir la luz dispersada.



**Figura.A.6.1.** Espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

## Análisis termogravimétrico (TGA)

A través del tiempo ha sido de gran interés observar los efectos del calor en los materiales por esto desde la primera parte del siglo XX se establecieron los principios de las medidas térmicas como la medición de los coeficientes de expansión de óxido de silicio por Henning, posteriormente se llevó el desarrollo de dilatómetros interferométricos y de la termobalanza, en el desarrollo de estos equipos tuvo gran importancia la empresa Honda todo esto dio paso a los nuevos equipos donde posteriormente se siguieron desarrollando mejores instrumentos hasta llegar a los equipos actuales [80].

El análisis termogravimétrico, por sus siglas en inglés (Thermogravimetric analysis TGA), se basa en medir la ganancia o la pérdida de masa de la muestra en función de la temperatura y con esta caracterización se pueden definir diversos cambios en la muestra analizada como: la descomposición, deshidratación y la oxidación [80].

El análisis térmico (TA) se ha definido como un conjunto de técnicas con las cuales se monitorea una propiedad de la muestra durante un lapso de tiempo definido en el cual se controla la atmósfera y temperatura a la cual se encuentra la muestra, esto puede ser ya sea un calentamiento o enfriamiento a una velocidad dada, o se puede mantener la temperatura constante [80]. Los análisis que se pueden realizar son: Análisis termogravimétrico isoterma, este cambio en la masa se registra a una temperatura constante. Análisis termogravimétrico cuasi-isoterma, en este la muestra se calienta cuando la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se producen cambios de masa. Análisis termogravimétrico dinámico, en este la muestra se calienta a una atmósfera determinada con una rampa de temperatura controlada [75].

Mientras que el Análisis termogravimétrico diferencial (Differential thermal analysis DTG), determina la velocidad del cambio en la masa en función de la temperatura, con los picos presentes en estas gráficas se puede definir: el cambio de fase y las reacciones que se generan en la muestra.

Para este trabajo se utilizó un TGA analizador térmico simultáneo (STA) 4000 Perkin-Elmer (figura A.7.1), los condiciones para analizar las muestras fueron las siguientes: se programó una rampa de temperatura de 30 a 950 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, se utilizó una atmósfera de oxígeno con un flujo 20 mL/min.



**Figura.A.7.1.** TGA-(STA) 4000 Perkin-Elmer del laboratorio de películas delgadas (SPUTTERING) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

## Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica CV por sus siglas en inglés es una técnica electroanalítica muy versátil, con la ayuda de esta técnica es posible observar: los comportamientos Redox de compuestos organometálicos, reversible o irreversible, determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción y el mecanismo de reacción, entre otros [81], [82].

En esta técnica es necesario una celda de trabajo la cual cuenta con tres electrodos los cuales se mencionarán a continuación: Electrodo de trabajo: Este electrodo generalmente es de platino, oro o carbón vitrificado (glassy carbon), en este se coloca la muestra que se desea analizar y este se llevaran a cabo las reacciones. Electrodo de referencia: Este posee un potencial conocido, dentro de los más empleados se encuentran de calomel o de Ag/AgCl. Contraelectrodo: Este usualmente es de platino o de algún material inerte [81]. Los tres electrodos son conectados a un potenciostato, en donde se controlará el potencial del electrodo de trabajo y ayuda a medir la corriente. El potencial del electrodo de trabajo es medido contra el electrodo de referencia, mientras que la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La celda cuenta con entrada para cada electrodo, una entrada de gas y otra entrada para la muestra.

Los datos recolectados se muestran en un voltamperograma donde se muestra la variación de corriente versus el voltaje aplicado, en este se muestra una parte inicial de la curva de corriente se muestra una onda catódica a medida que crece la corriente llega hasta un punto máximo que se llama Potencial de pico catódico ( $E_{pc}$  ó  $E_{p}^{RED}$ ), la corriente disminuye mientras el potencial sigue creciendo. Después de cierto tiempo el potencial de barrido se invierte, pero sigue circulando una corriente catódica debido a que el material se sigue reduciendo, después la superficie del electrodo empieza a oxidarse hasta llegar hasta un punto mínimo conocido como potencial de pico anódico ( $E_{pa}$  ó  $E_{p}^{OX}$ ) [81].

Dentro de la información importante que nos brinda la voltamperometría cíclica es si se tiene una reacción reversible o no, para esto se miden los valores de corriente

de pico catódico ( $i_p^{\text{RED}}$ ) y la corriente del pico anódico ( $i_p^{\text{OX}}$ ) si estos valores son iguales entonces la reacción es reversible. Es necesario mantener la muestra durante el análisis con una atmósfera inerte [81].

En este trabajo se utilizó un electrodo de glassy carbon (GC) de 3mm en acabado espejo, se realizó una tinta catalítica de cada material, la tinta fue depositada en el electrodo. El análisis se llevó a cabo en una celda de 3 electrodos, se utilizó un electrodo de trabajo con un electrodo de carbón vitrificado de 3mm, un electrodo de referencia de Calomel y como contraelectrodo un alambre de platino, y una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con una concentración 0.5 M.



**Figura.A.8.1.** Potenciostato/Galvanostat VersaSTAT 3 del laboratorio de Electroquímica, perteneciente a la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas.

## ANEXO B

### 1. Efecto de agregar Ferroceno como catalizador en la solución

En la [tabla B.1.1](#) se reporta las condiciones de síntesis de ambas muestras y el peso obtenido de la síntesis. En esta podemos observar que se obtuvo mayor peso en la muestra sintetizada con mayor tiempo de síntesis. La muestra (8:46:46)\* tiene las mismas condiciones que la síntesis anterior a ella, la única diferencia es que se utilizó más catalizador FeQz durante la síntesis.

**Tabla B.1.1.** *Peso obtenido de síntesis agregando ferroceno como catalizador.*

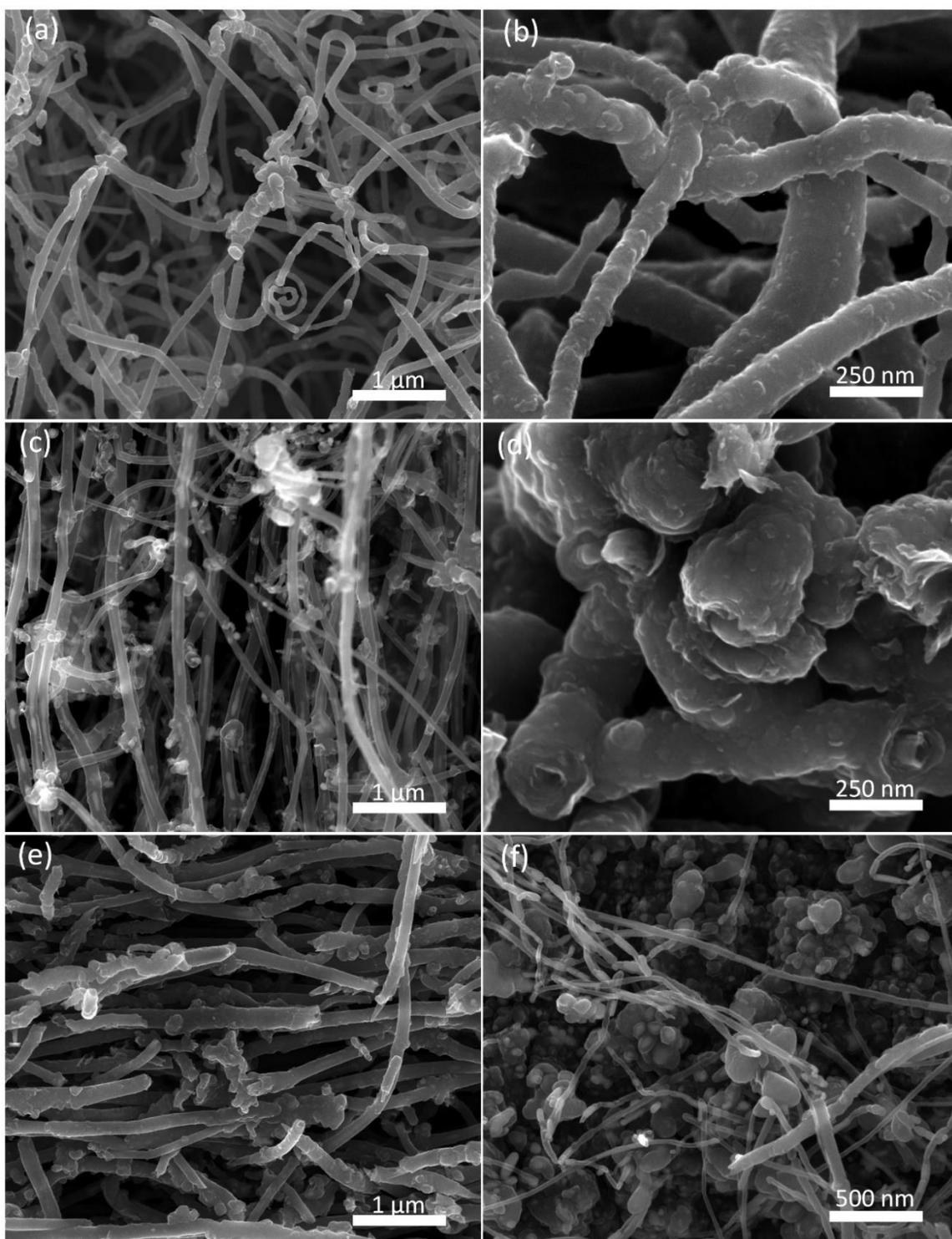
Solución Ferroceno – Bencilamina Diclorobenceno (%)	Temperatura de síntesis ( °C)	Tiempo de síntesis (min)	Tiempo de reducción (min)	Catalizador H1-H2 (mg)	Peso obtenido de la síntesis (mg)
(8:46:46)	850	40	20	75.49-75.21	596.6
(8:46:46)	850	120	20	75.32-75.31	1794.4
(8:46:46)*	850	120	20	150.45-75.40	4144.3

### Microscopía electrónica de barrido

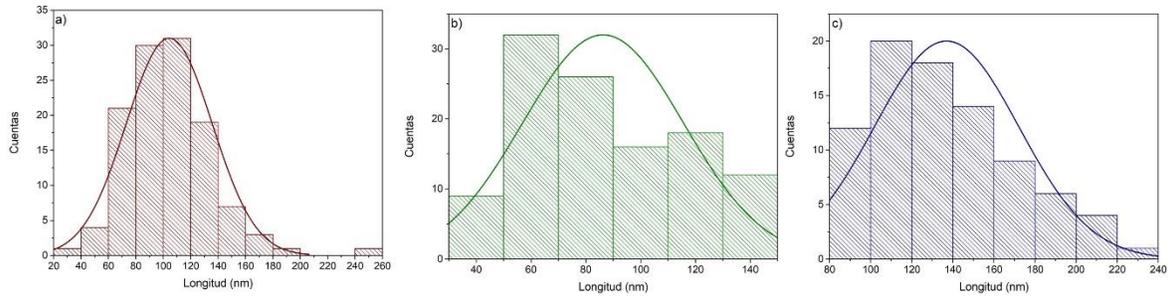
En la [figura B.1.1](#) se tiene la comparación para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\*, para estas muestras la única variación fue el tiempo de síntesis, para la muestra NTC-8:46:46-850-40 tuvo una duración de 40 min, mientras que para las muestras NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\* la síntesis se llevó a cabo durante 120 min. Las imágenes fueron tomadas con un aumento de 25 000 X (a, c y e), 100 000 X (b y d) y 50 000 X (f). En la [figura a](#) se observan tubos con la superficie levemente irregular, se pueden observar tubos con puntas, también es posible observar tubos con curvaturas muy

pronunciadas. En la [figura b](#) se tiene menor densidad de tubos, es posible observar la variación entre los diámetros de los tubos, es claramente visible la irregularidad en la superficie para los tubos, algunos tubos se entrelazan o nacen de un mismo material. En la [figura c](#) se tiene una alta densidad de nanotubos los cuales se observan con una dirección preferencial, es posible notar pequeñas bolitas pegadas en la superficie de los tubos, también se notan partículas en el interior de los tubos. En la [figura d](#) se observa una morfología totalmente diferente a la imagen anterior, en esta imagen se observa que los tubos son muy gruesos y tienen la superficie irregular, se observa el tubo interior. En la [figura e](#) se observan nanotubos parcialmente rectos en su mayoría con una orientación preferente, algunos tubos presentan punta. Mientras que en la [figura f](#) se tienen material amorfo y nanotubos delgados y largos, en el material amorfo es posible observar que se tienen pequeñas partículas recubiertas con carbón amorfo.

En la [figura B.1.2](#) se tienen los histogramas de frecuencia para los diámetros de las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\*. Para la muestra NTC-8:46:46-850-40 ([figura a](#)) encontraron diámetros desde los 20 nm hasta los 260 nm, para esta muestra se obtuvo un diámetro promedio de 100-120 nm lo que concuerda con la distribución gaussiana. Para la muestra NTC-8:46:46-850-120 ([figura b](#)) en esta muestra se tiene un rango de diámetros menor que va desde los 30 nm hasta los 150 nm el diámetro promedio esta entre 50-70 nm este valor está a la izquierda de la distribución. Finalmente, para la muestra NTC-8:46:46-850-120\* ([figura c](#)) se obtuvo una distribución de 80 nm a 240 nm, con una ocurrencia mayor para 100- 120 nm.



**Figura. B.1.1.** Micrografías SEM para la muestra NTC-8:46:46-850-40 (a-b), NTC-8:46:46-850-120 (c-d) y NTC-8:46:46-850-120\* (e-f).



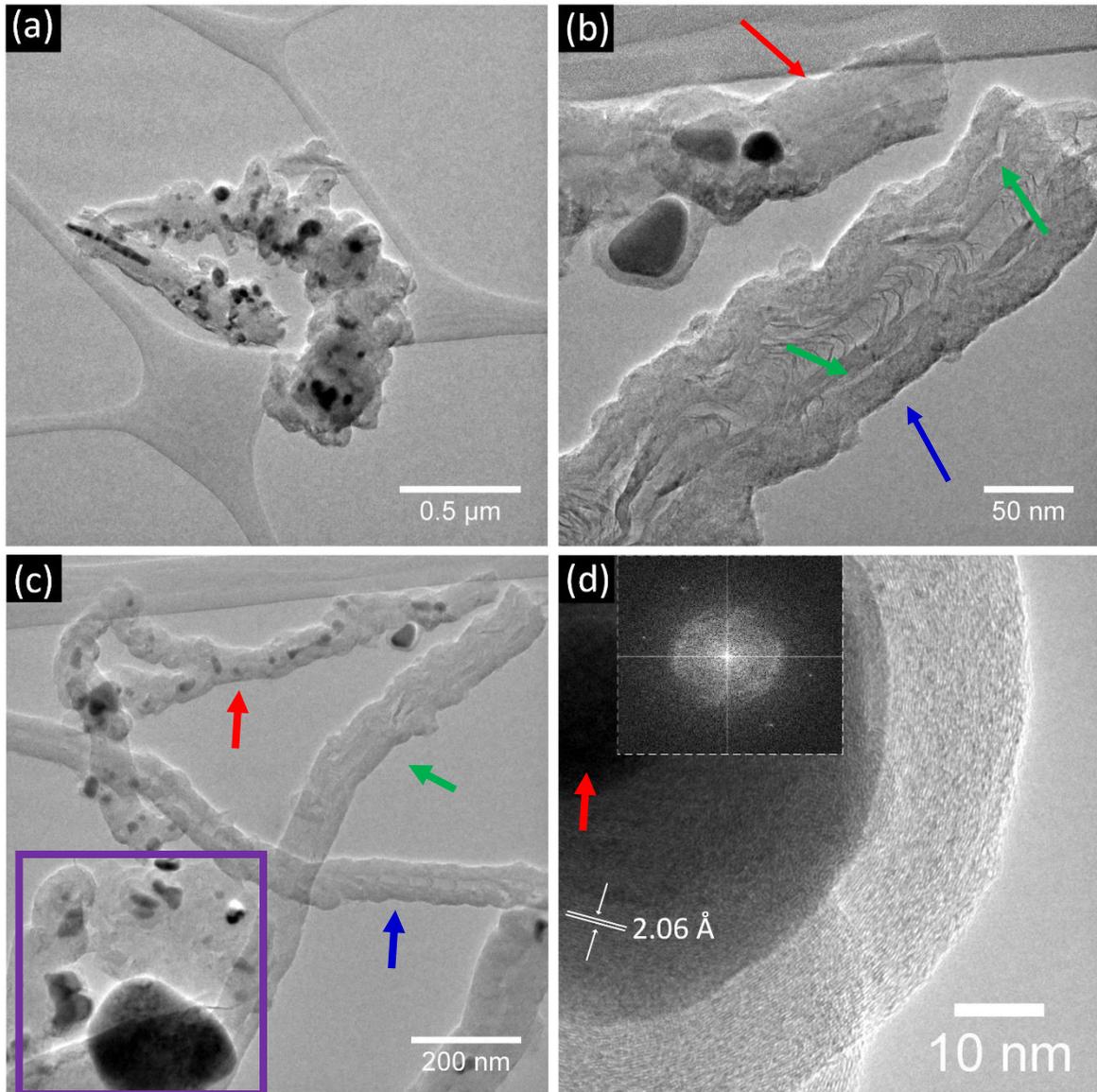
**Figura. B.1.2.** Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\*, respectivamente.

## Microscopía electrónica de transmisión

Los catalizadores colocados en el reactor para que la nube de la solución precursora se descomponga y comience la producción de NTC es un método muy adecuado cuando se quiere tener control de la cantidad de material fabricado o se estudian procesos de crecimiento. Si combinamos este tipo con la síntesis donde el catalizado es introducido en la solución precursora, nos puede dar como resultado un nanomaterial híbrido interesante. Dentro de lo que hemos visto, la temperatura, el tiempo de síntesis, el proceso de interacción del sustrato con el gas acarreador que contiene hidrógeno, nos ha permitido fabricar diferentes estructuras carbonosas con posibles aplicaciones en diferentes campos que se están desarrollando ahora.

En la [figura B.1.3](#) se presentan 4 imágenes TEM obtenidas de la muestra correspondientes a NTC que se encontraron en NTC-8:46:46-850-40. La inclusión de ferroceno en la solución provoca el crecimiento de nanoestructuras de carbono con múltiples defectos como la mostrada en la [figura B.1.3.a](#). Esta estructura carece de uniformidad, contiene múltiples nanopartículas en su interior y es difícil llamarla NTC. Sin embargo, no obstante, su exótica morfología es necesario caracterizarla ya que puede presentar múltiples sitios activos que la hagan apropiada para ciertas aplicaciones. Lo interesante es que dada la inhomogeneidad de sus nanopartículas

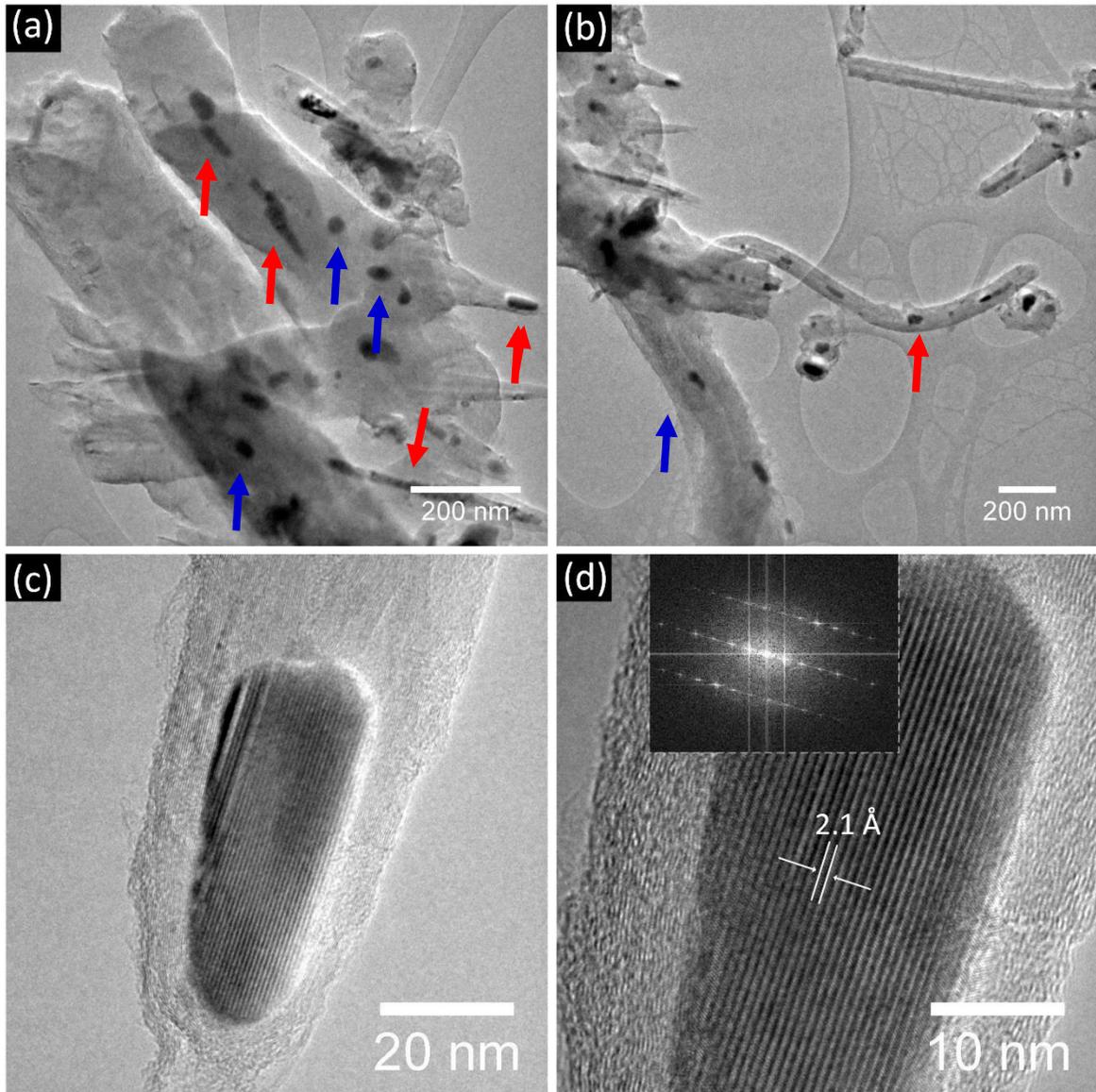
metálicas puede presentar también importantes propiedades magnéticas [83]. En la [figura B.1.3.b](#) se muestran otros dos ejemplos de estructuras encontradas en esta síntesis. Por una parte, está una parte de un NTC (**ver flecha roja**) con un diámetro interior de 10 nm y uno exterior de 53 nm. Aparentemente, este NTC está unido a otra estructura con tres nanopartículas, una de tipo esferoide y otras tipo cónicas. Es difícil desde esta perspectiva dilucidar qué tipo de interacción tienen con el NTC o si no la tienen. Por otra parte, hay otra estructura tubular irregular (**flecha azul**) de diámetro ~100 nm. Note como parece que está formado de varios NTC separados (**ver flechas verdes**). Este también lo podríamos llamar NTC pero con cierta reserva. En la [figura B.1.3.c](#), encontramos estructuras tubulares con múltiples nanopartículas inmersas en el que parecen muy interesantes desde el punto de vista magnético y catalítico (**flecha roja**), estructuras tipo NTC que aparentemente no contienen nanopartículas catalíticas en su interior, al menos en esta escala (**flecha azul**). Este NTC tiene muy accidentada su superficie por lo que sería interesante conocer su actividad electroquímica. Por otra parte, hay estructuras tubulares que tampoco presentan nanopartículas en su interior, pero tampoco se aprecia un hueco definido a lo largo de ella (**flecha verde**). El recuadro morado encierra una estructura que no tiene una figura definida, pero presenta una gran nanopartícula con un diámetro (~220 nm) con formas indefinidas de material posiblemente carbonáceo. La gran nanopartícula encontrada en la zona anterior es de Fe<sub>3</sub>C de acuerdo al análisis realizado en la [figura B.1.3.d](#). La distancia interplanar encontrada corresponde a la distancia entre los planos (102) ( $d_{102}=2.06\text{\AA}$ ). No ha sido posible estudiar más profundamente este tipo de partículas, pero al parecer son tipo core-shell como se puede apreciar en la zona oscura que posiblemente corresponda a otro material (**flecha roja**).



**Figura. B.1.3.** Imágenes TEM para la muestra NTC-8:46:46-850-40, a), b) y c) presentan morfología tipo Bambú, d) patrón de difracción de electrones del  $\text{Fe}_3\text{C}$  con una distancia interplanar  $d_{102}=2.06\text{\AA}$ .

Una de las dudas que intentamos resolver es sobre el efecto del tiempo de síntesis en la formación de las estructuras mostradas anteriormente. Al usar el ferroceno como precursor dentro de la solución y a la vez en el sustrato, dio como resultado nanoestructuras muy variadas sin uniformidad ni estructura bien definida. Si se

aumenta el tiempo de síntesis es posible que a temperaturas de 850 °C logremos un tratamiento de las muestras de tal manera que la inhomogeneidad se disminuya y podamos controlar la morfología de las estructuras de carbono. La [figura B.1.4](#) corresponde a la muestra NTC-8:46:46-850-120\* esta figura da cuenta de este proceso realizado. Uno de los efectos que se observa es que debido al tiempo de síntesis muy posiblemente las nanopartículas toman formas cilíndricas (ver [flechas rojas](#) en la [figura B.1.4.a](#)). Aunque alguna permaneces esferoides ([flechas azules](#)). Se nota también que existen NTC con diámetros uniformes, pero con múltiples nanopartículas a lo largo de su interior ([flecha roja](#) en la [figura B.1.4.b](#)). Un aspecto importante es que al parecer con el tiempo de síntesis se inicia una separación de las capas externas de las estructuras de gran diámetro como se puede apreciar en la estructura señalada con la [flecha azul](#) en la [figura B.1.4.b](#). Es muy probable que las nanopartículas sean de Fe<sub>3</sub>C como se puede ver en la [figura B.1.4.c](#). En este caso se logró ver el plano 211 como se puede observar en la [figura B.1.4.d](#), donde la distancia entre estos planos en Fe<sub>3</sub>C es de 2.1 Å.

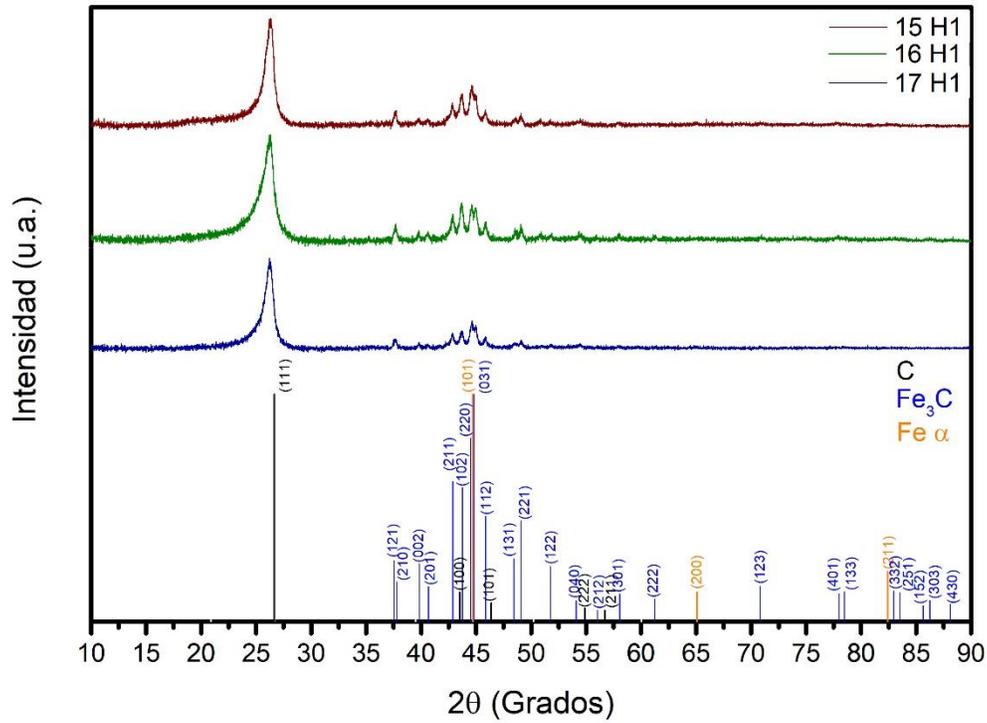


**Figura. B.1.4.** Imágenes TEM de la muestra NTC-8:46:46-850-120\*, a) y b) nanotubos accidentados con partículas catalizadoras, c) y d) partícula catalizadora de  $\text{Fe}_3\text{C}$  con una distancia interplanar  $d_{211}=2.10\text{\AA}$ .

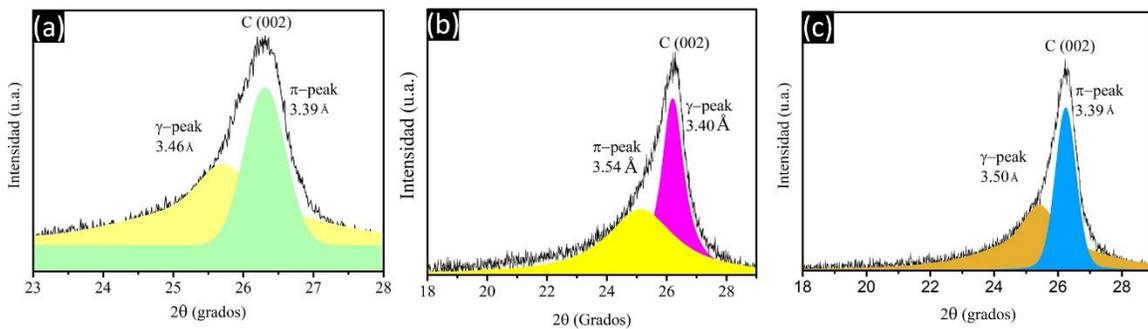
## Difracción de rayos X

En todos los casos anteriores el único agente catalizador presente en las síntesis fue el sustrato-catalizador el cual interaccionó con la nube conformada por diminutas gotas de solución de bencilamina-diclorobenceno a diferentes proporciones. En los difractogramas un elemento adicional es añadido. La solución precursora además de ser una solución de bencilamina-diclorobenceno contiene moléculas de ferroceno.

En la [figura B.1.5](#) se muestran los difractogramas de los polvos de NTC obtenidos de acuerdo a las condiciones descritas de NTC-8:46:46-850-40 (*curva café*), NTC-8:46:46-850-120 (*curva verde*) y NTC-8:46:46-850-120\* (*curva azul*). En estos tres casos el efecto de introducir ferroceno en la solución precursora dio como resultado que el material de SiO<sub>2</sub> no se incluyera en los NTC resultantes. Es claro también que la fase de Fe<sub>3</sub>C se define mejor lo cual indica un tamaño adecuado de las nanopartículas para esta caracterización de rayos X. Esto sucedió en los tres casos expuestos. Aparentemente, tampoco hay un efecto perceptible sobre el tiempo de síntesis en el caso de los materiales que componen los NTC, ya que entre el difractograma de los NTC de la NTC-8:46:46-850-40 y el difractograma de los NTC de la NTC-8:46:46-850-120, no hay diferencias apreciables. El aumento de material sustrato-catalítico tampoco produce grandes cambios. Observe que la curva verde (NTC-8:46:46-850-120) es muy similar a la curva azul (NTC-8:46:46-850-120\*). La fase de  $\alpha$ -Fe está presente en los tres casos, lo cual indica que la inclusión de ferroceno en la solución de bencilamina-diclorobenceno resulto benéfica para formar esta fase.



**Figura. B.1.5.** Difractograma de rayos-X obtenidos para la muestra NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\*.



**Figura. B.1.6.** Deconvolución del pico (002) correspondiente a las muestras (a) NTC-8:46:46-850-40, (b) NTC-8:46:46-850-120 y (c) NTC-8:46:46-850-120\*.

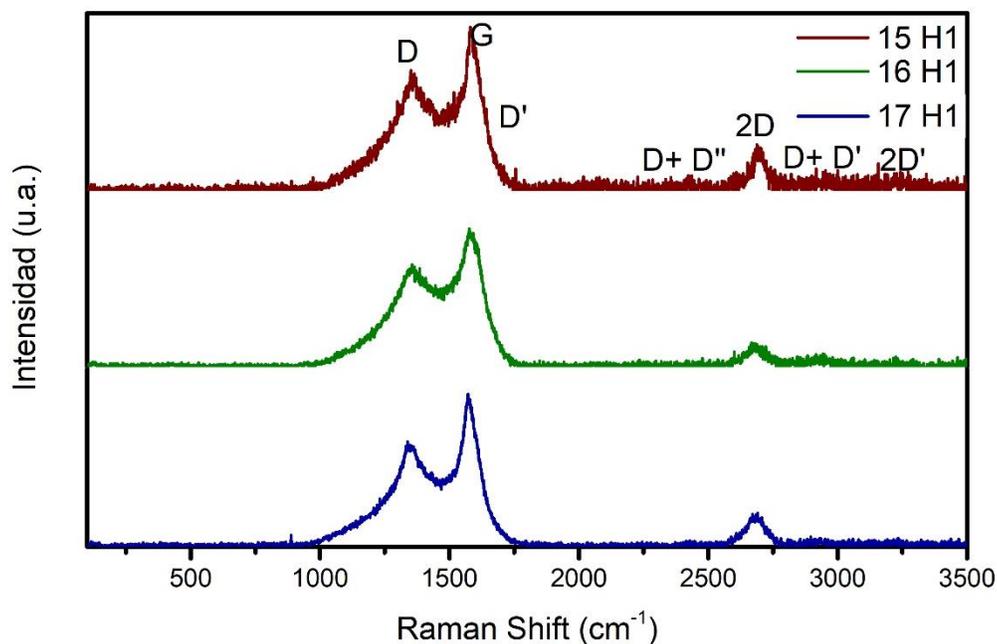
**Tabla B.1.2.** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\*.

Muestra		Centro de gravedad	$d_{002(\gamma)}$ $d_{002(\pi)}$ (Å)	FWHM	Área bajo la curva (%)
NTC-8:46:46-850-40	002( $\gamma$ )	25.70	3.46	1.38	60.68
	002( $\pi$ )	26.30	3.39	0.68	39.31
NTC-8:46:46-850-120	002( $\gamma$ )	25.13	3.54	2.74	51.22
	002( $\pi$ )	26.20	3.40	0.87	48.77
NTC-8:46:46-850-120*	002( $\gamma$ )	25.41	3.50	1.80	57.01
	002( $\pi$ )	26.24	3.39	0.76	42.98

## Espectroscopía Raman

El efecto de hacer síntesis híbridas donde el catalizador está incluido en la solución precursora y también en el reactor pareció no ser importante en los resultados de DRX. Sin embargo, esto podría no ser igual cuando se analiza la calidad de la muestra desde el punto de vista estructural. En la [figura B.1.7](#) se muestran los espectros Raman para los NTC obtenidos mediante las condiciones de síntesis NTC-8:46:46-850-40 (*curva color vino*), NTC-8:46:46-850-120 (*curva verde olivo*) y NTC-8:46:46-850-120 (*curva azul rey*). Al incluir ferroceno en la solución precursora induce una gran cantidad de defectos en los NTC. Si comparamos esta síntesis con la síntesis NTC-50:50-850-40, que sería la homóloga a esta, vemos que de tener una relación ID/IG de 0.25 pasamos a una ID/IG de 0.73. Casi tres veces mayor es el incremento del desorden. Para estos tres casos analizados en esta parte, vemos que ni el tiempo de síntesis ni la cantidad de sustrato catalítico altera apreciablemente la estructura de los NTC resultantes. Hay una disminución en la relación de I<sub>2D</sub>/IG en el caso de aumentar el tiempo de síntesis sin cambiar la

cantidad de sustrato en el reactor (NTC-8:46:46-850-120). Esto podría deberse al aumento del diámetro de los NTC.



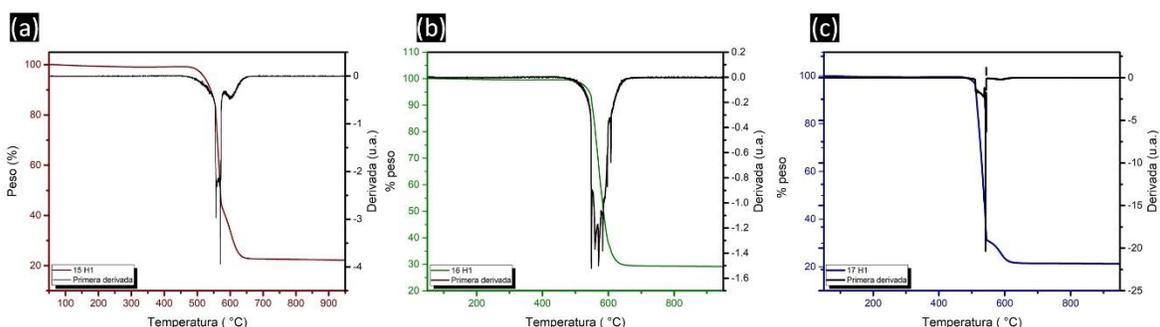
**Figura. B.1.7.** Espectros Raman de las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120, las gráficas se encuentran en orden descendente.

**Tabla B.1.3.** Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\*.

Muestra	$\frac{ID}{IG}$	$\frac{2D}{IG}$
NTC-8:46:46-850-40	0.73	0.28
NTC-8:46:46-850-120	0.74	0.17
NTC-8:46:46-850-120	0.69	0.22

## Análisis termogravimétrico

No obstante que las muestras en donde se incluye ferroceno en la solución de bencilamina:diclorobenceno, tienen estructuras muy peculiares y posiblemente sus temperaturas de oxidación sean bajas, es importante averiguar la estabilidad térmica de dichas muestras. En la [figura B.1.8](#) se exhiben los termogramas de: tres casos diferentes donde la diferencia radica en el tiempo de síntesis (casos NTC-8:46:46-850-40 y NTC-8:46:46-850-120) cantidad de material catalítico usado (caso NTC-8:46:46-850-120). Las tres muestras de NTC exhiben estabilidad hasta temperaturas de 550 °C (caso NTC-8:46:46-850-40 [figura B.1.8.a](#)), 550 °C (caso NTC-8:46:46-850-120 [figura B.1.8.b](#)) y 550 °C (caso NTC-8:46:46-850-120-2 [figura B.1.8.c](#)). Los porcentajes de los materiales residuales fueron 22.18%, 29.15% y 21.28%, respectivamente. Podemos decir que al agregar ferroceno mejora un poco la estabilidad térmica pero no se logra reducir el material residual. Esto no quiere decir que sean estructuras que no puedan tener aplicación. Hay que investigar más sobre sus propiedades electroquímicas y de adsorción de materiales tóxicos. Cabe señalar que un porcentaje de aproximadamente de 20% en el caso de la [figura B.1.8.a](#) se oxida a una temperatura de 560 °C. El porcentaje de NTC que tiene una oxidación mayor en el caso de la [figura B.1.8.c](#), es menor siendo de ~ 10%.



**Figura. B.1.8.** TGA y derivada para la muestra NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120.

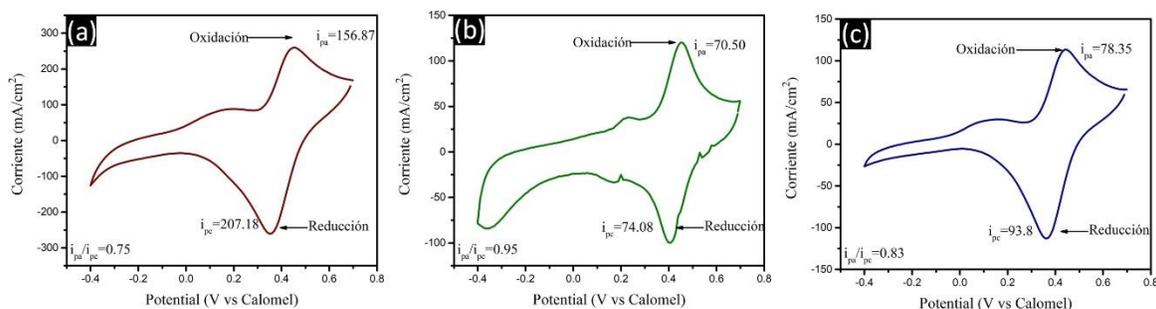
**Tabla B.1.4.** Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\*.

Muestra	Temperatura de oxidación ( °C)	Peso residual final (%)
NTC-8:46:46-850-40	557	22.18
	559	
	572	
	601	
NTC-8:46:46-850-120	548	29.15
	559	
	570	
	583	
	597	
	607	
NTC-8:46:46-850-120	511	21.28
	540	
	541	
	543	

## Voltamperometría cíclica

Los NTC crecidos usando ferroceno en la solución a diferentes temperaturas y cantidad de sustrato presentan voltagramas como los mostrados en la [figura B.1.9](#). En la [figura B.1.9.a](#), se muestra el voltagrama para los NTC fabricados de acuerdo con S84646-850-40. Los potenciales de oxidación (0.45) y reducción (0.35) tenemos una  $i_{pa} = 156.87 \text{ mA/cm}^2$  y una  $i_{pc} = 207.18$  por tanto  $i_{pa}/i_{pc}$  es igual a 0.75 lo cual significa que el proceso es cuasi-reversible. En la [figura B.1.9.b](#), se exhibe el voltagrama de los NTC obtenidos mediante NTC-8:46:46-850-120, que difiere del anterior por el tiempo de síntesis que aumento de 40 a 120 minutos. Interesante es que en este voltagrama se distingue un nuevo proceso redox con el potencial de oxidación y reducción en 0.45 y 0.40 V, respectivamente. Las respectivas corrientes

son  $i_{pa} = 70.50 \text{ mA/cm}^2$  y una  $i_{pc} = 74.08$  con  $i_{pa}/i_{pc} = 0.95$ . Note que en la parte negativa del ciclo aumentó su ancho. Este proceso redox podría estar asociado a la morfología de los NTC. Para el proceso REDOX más pronunciado tenemos que Los potenciales de oxidación y reducción son 0.45 V y 0.40 V, respectivamente. Las corrientes asociadas a este proceso en este caso son  $70.5 \text{ mA/cm}^2$  y  $74.08 \text{ mA/cm}^2$  para  $i_{pa}$  y  $i_{pc}$ , respectivamente, lo cual nos indica un proceso reversible. En la [figura B.1.9.c](#), se presenta el voltagrama de los NTC crecidos bajo las condiciones de NTC-8:46:46-850-120-2. En este caso solo se aumentó la cantidad de material sustrato-catalítico usando en la síntesis de los NTC. Note sin embargo que la electroquímica es relativamente diferente. No se presenta el proceso REDOX a bajos potenciales y los potenciales del proceso REDOX que se observa son 0.44 V y 0.36 V para oxidación y reducción respectivamente. Las corrientes en estos potenciales fueron  $i_{pa} = 78.35 \text{ mA/cm}^2$  y  $i_{pc} = 93.8 \text{ mA/cm}^2$ , por lo que el proceso es cuasireversible ( $i_{pa}/i_{pc} \sim 0.8$ ). En estos tres casos los materiales residuales estuvieron entre 21% y 29 %. La corriente en el caso donde se empleó solo 40 minutos de síntesis resultó el doble que las otras dos. Sería importante investigar las razones de estas diferencias tan marcadas.



**Figura. B.1.9.** Voltamperometría cíclica correspondiente a las muestras (a) NTC-8:46:46-850-40, (b) NTC-8:46:46-850-120 y (c) NTC-8:46:46-850-120.

**Tabla B.1.5.** Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-8:46:46-850-40, NTC-8:46:46-850-120 y NTC-8:46:46-850-120\*.

Muestra	$I_{pa}$	$E_{pa}$	$I_{pc}$	$E_{pc}$	$I_{pa}/I_{pc}$
NTC-8:46:46-850-40	156.87	0.45	207.18	0.35	0.75
NTC-8:46:46-850-120	70.50	0.45	74.08	0.40	0.95
NTC-8:46:46-850-120	78.35	0.44	93.8	0.36	0.83

## 2. Efecto de cambio en la temperatura de síntesis, utilizando una concentración mayoritaria de bencilamina.

En la [tabla B.2.1](#) se reporta las condiciones de síntesis de ambas muestras y el peso obtenido de la síntesis. En esta podemos observar que se obtuvo mayor peso en la muestra sintetizada con mayor temperatura durante la síntesis.

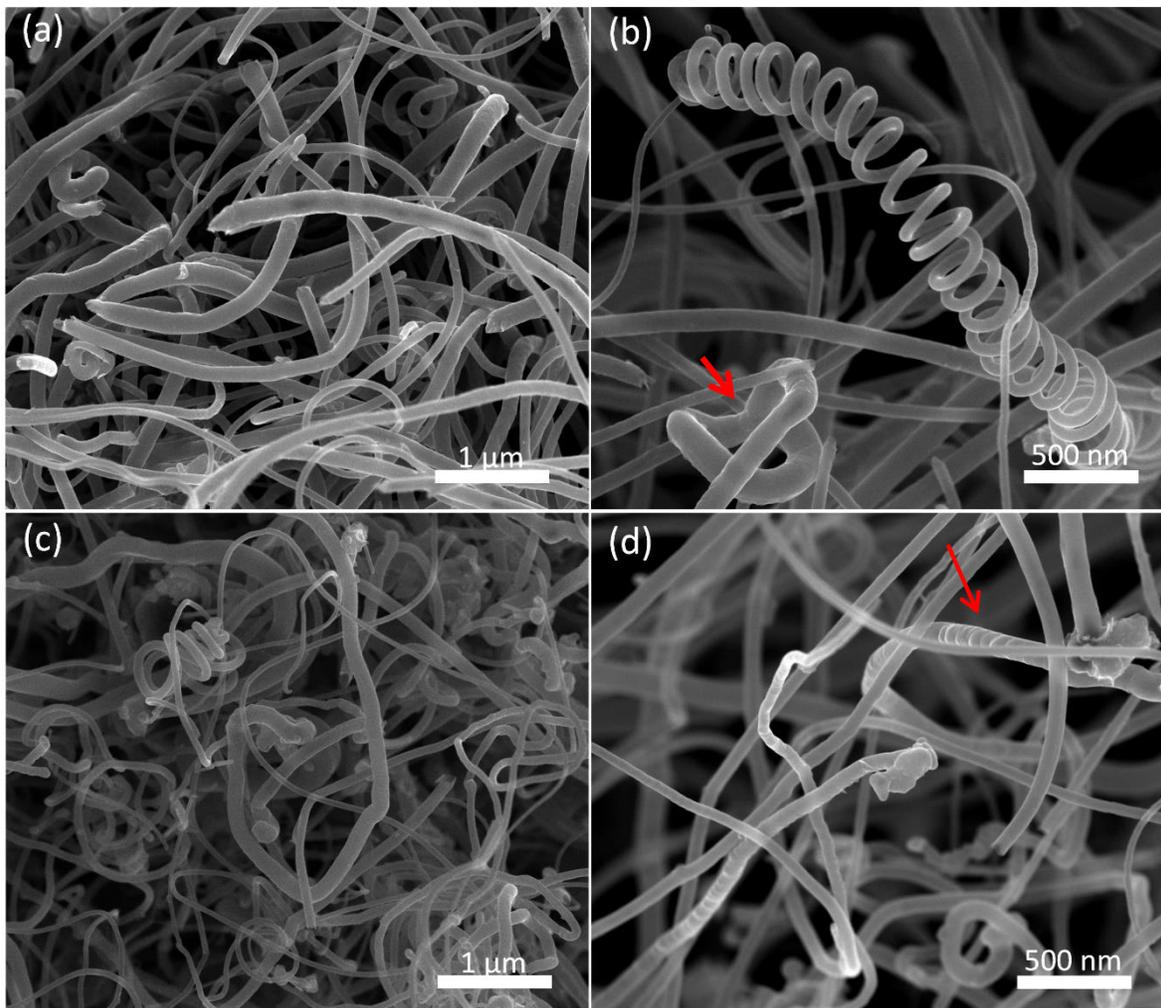
**Tabla B.2.1.** *Peso obtenido de las síntesis NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.*

Solución Bencilamina – Diclorobenceno (v/v)	Temperatura ( °C)	Tiempo de síntesis (min)	Tiempo de reducción (min)	Catalizador H1- H2 (mg)	Peso obtenido de la síntesis (mg)
(90:10)	850	40	10	152.3-152.6	806.9
(90:10)	750	40	20	150.4-153.0	398.4

### Microscopía electrónica de barrido

Es interesante ver ahora si la temperatura tiene un efecto en esta síntesis donde la bencilamina es mayoritaria en la solución precursora. La [figura B.2.1](#) muestra las imágenes SEM para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL. Nótese como se cambia la morfología de las muestras obtenidas. Para NTC-90:10-850-40-LL ([figura B.2.1.a](#)) los NTC presentan menos rugosidades en la superficie. No obstante, al parecer sigue habiendo un crecimiento bimodal con respecto a los diámetros. Además, en esta síntesis existe la posibilidad de la existencia de NTC en forma de resortes como se puede ver en [figura B.2.1.b](#) también uniones de NTC curvos es posible encontrar en esta muestra (ver [flecha roja](#)). Al reducir la temperatura a 750 °C el diámetro se ve reducido considerablemente (ver [figura B.2.1.c](#)). Aun cuando sigue existiendo el crecimiento bimodal de los NTC con

respecto a su diámetro al parecer los delgados son mayoritarios. Aparentemente, los NTC presentan su superficie muy corrugada (flecha roja en la figura B.2.1.d) pero en menos frecuencia.

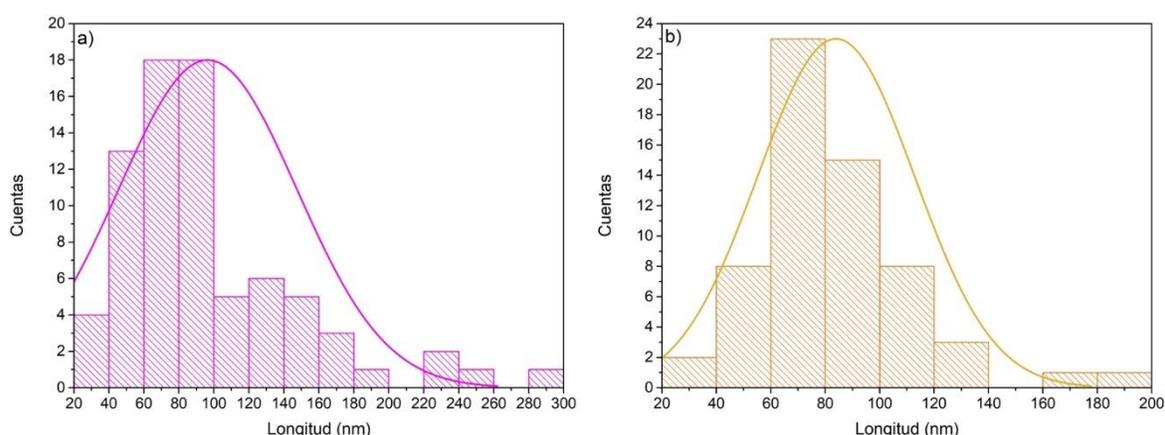


**Figura. B.2.1.** Micrografías SEM para la muestra NTC-90:10-850-40-LL (a-b) y NTC-90:10-750-40-LL (c-d).

En la figura B.2.2 se exhibe el histograma de frecuencia para los diámetros de ambas síntesis, para NTC-90:10-850-40-LL (figura B.2.2.a) se observa que los NTC con diámetros menores (media de 94 nm) son más abundantes de los con diámetros mayores como vimos en las imágenes SEM. Para el caso de NTC-90:10-750-40-LL (figura B.2.2.b) se obtuvo un comportamiento aparentemente de un solo diámetro

promedio de 84 nm. Sin embargo, la curva tiene un ancho muy grande de 70 nm lo cual puede indicar que la diferencia entre el diámetro de los NTC delgados y gruesos es muy pequeña. Esto puede apreciarse en la [figura B.2.1.b](#) donde no se distingue alguna diferencia.

De acuerdo a estos resultados vemos que con un contenido de bencilamina mayor en la solución puede provocar que los NTC fabricados presenten diámetros más pequeños, pero con la superficie accidentada posiblemente por la estructura bambú que se genera por la participación del nitrógeno. Al aumentar la temperatura la acción del diclorobenceno es mayor y genera grandes defectos en la superficie de los NTC y aumenta el diámetro.

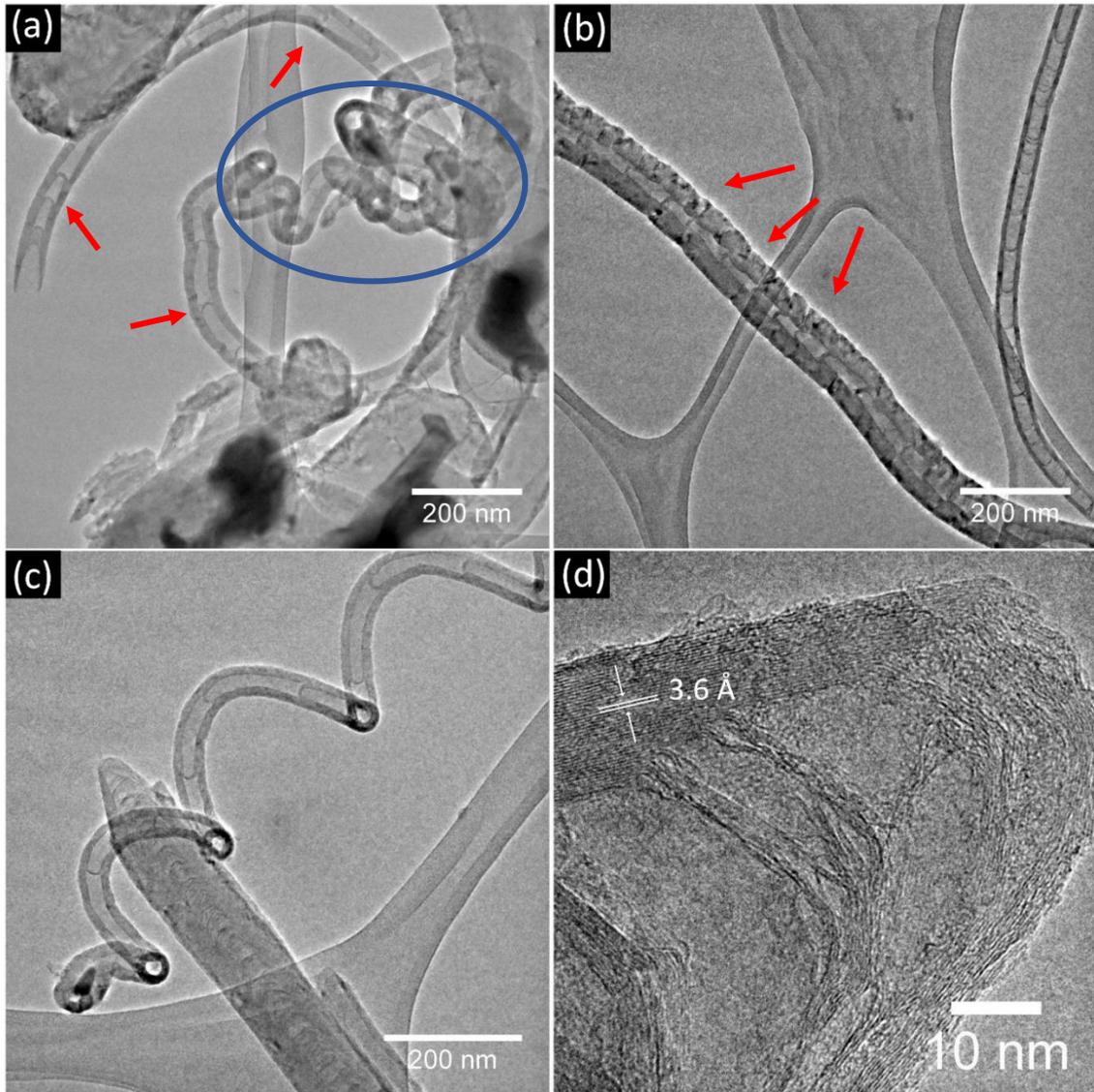


**Figura. B.2.2.** Histograma de frecuencia de diámetros de los nanotubos para la muestra NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.

## Microscopía electrónica de transmisión

La [figura B.2.3](#) corresponde a diferentes aspectos de NTC encontrados en NTC-90:10-750-40-LL. En este caso la temperatura de síntesis fue 200 °C menos que el caso anterior. Como puede apreciarse en la [figura B.2.3.a](#), esta muestra contiene NTC con morfología tipo bambú (ver **flechas rojas**). A pesar de que las cavidades no son uniformes si se presentan muy bien definidas con separaciones de varias capas entre ellas. Note que gran parte del NTC está enredado en sí mismo

presentando curvaturas muy complicadas (óvalo azul). En la figura B.2.3.b, se presenta otra clase de NTC encontrado en esta muestra. En esta ocasión el NTC tiene una morfología tipo bambú con cavidades posiblemente más uniformes que el caso de la figura B.2.3.a. Además, se notan muchos esfuerzos a lo largo de todo el NTC (ver flechas rojas). En la figura B.2.3.c, hay dos tipos de NTC presentes uno relativamente delgado (43 nm) en forma de espiral con morfología tipo bambú bien definida, con uniformes y grandes cavidades. El otro es un NTC grueso con morfología tipo bambú, pero con cavidades muy pequeñas y muy inhomogéneas. En la figura B.2.3.c, se muestra la punta de este NTC grueso. Como puede verse, las divisiones están muy desordenadas y las capas no están alineadas como comúnmente se encuentran. La distancia calculada entre las capas fue de 3.6 Å, lo cual es un poco más grande de lo que usualmente se encuentra.

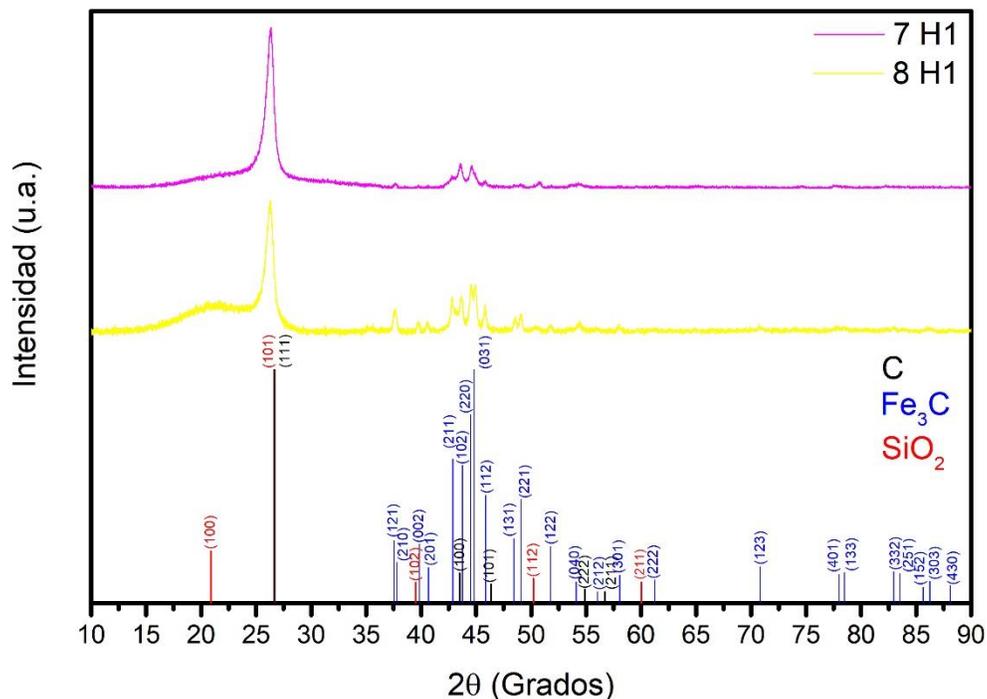


**Figura. B.2.3.** Imágenes TEM para la síntesis NTC-90:10-750-40-LL, a), b), c) y d) presentan morfología tipo Bambú, c) se tiene un tubo helicoidal y d) se presenta la distancia interplanar entre las capas gráficas del carbono  $d_{002}=3.6 \text{ \AA}$ .

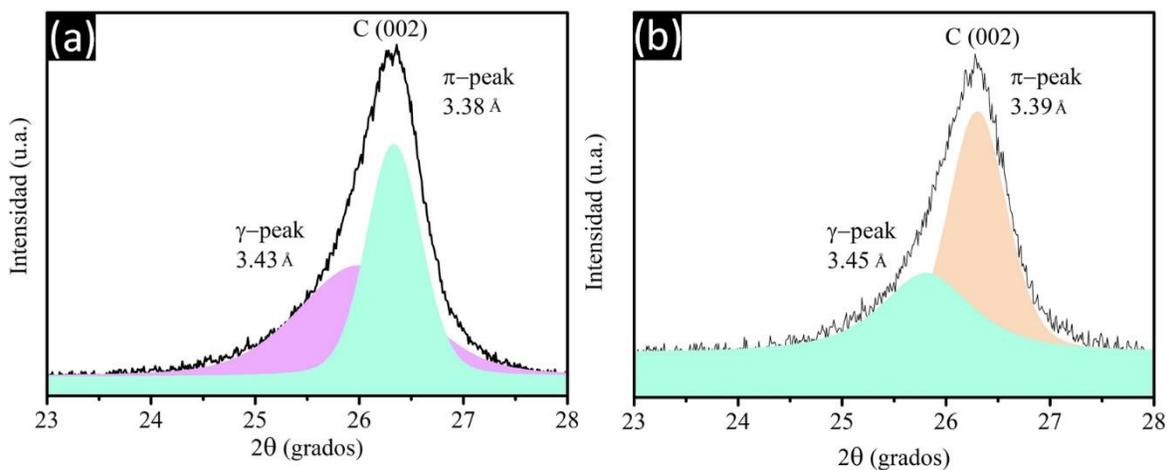
## Difracción de rayos X

En la [figura B.2.4](#) se muestran los difractogramas de los polvos de los NTC obtenidos de acuerdo a NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL. El patrón de difracción de los NTC de NTC-90:10-850-40-LL, es muy similar al obtenido en los

NTC de NTC-90:10-950-40-LL. Por tanto, no fue difícil distinguir las fases de C, Fe<sub>3</sub>C y SiO<sub>2</sub>. La fase de  $\alpha$ -Fe no se pudo indizar. El hecho de bajar 100 °C la síntesis no tuvo una repercusión apreciable desde el punto de vista de las fases presentes en la muestra. Esto es indicativo que el efecto de la bencilamina a temperaturas entre 850-950 °C en este tipo de síntesis es muy similar. Sin embargo, al reducir otros 100 °C la temperatura de síntesis el efecto es apreciable. En primer lugar, la fase de Fe<sub>3</sub>C es mejor definida lo cual puede ser indicativo de que las nanopartículas catalizadoras tienen un tamaño más adecuado para la caracterización por rayos X. No obstante, fue muy difícil encontrar evidencia de la presencia de  $\alpha$ -Fe en esta muestra. En el caso SiO<sub>2</sub> su presencia fue determinada por el pequeño pico que se distingue en 60 grados y la elevación cerca de 20 grados. Esta elevación es más importante en esta muestra que en las tres anteriores. Es posible que esta fase esté presente en mayor cantidad relativamente a las otras fases. Es posible esto lo veamos en los resultados de termogravimetría.



**Figura. B.2.4.** Difractograma de rayos-X obtenidos para la muestra NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.



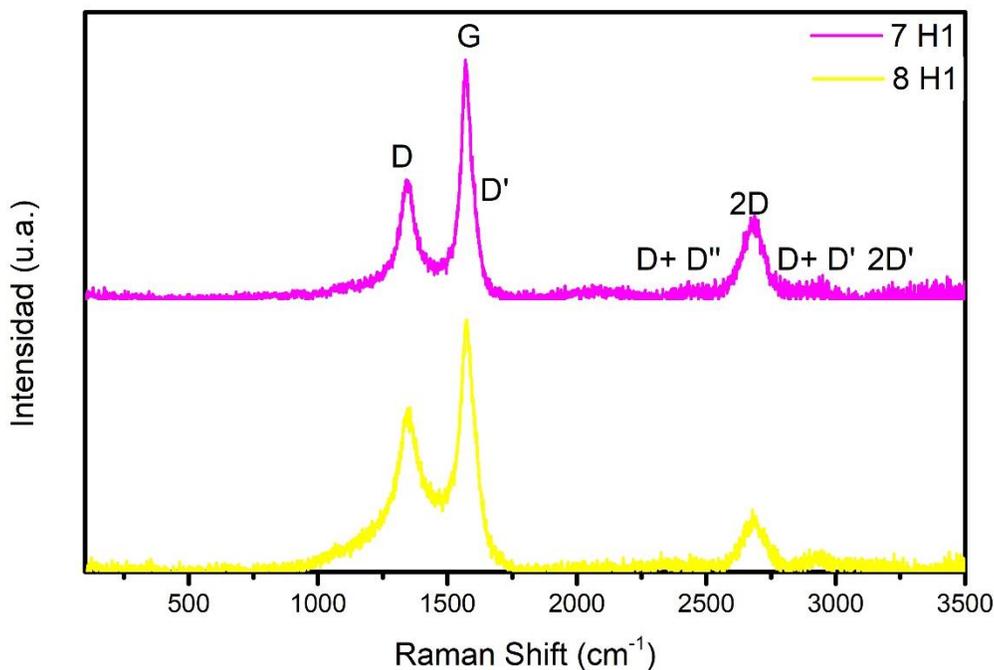
**Figura. B.2.5.** Deconvolución del pico (002) correspondiente a las muestras (a) NTC-90:10-850-40-LL y (b) NTC-90:10-750-40-LL.

**Tabla B.2.2.** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.

Muestra		Centro de gravedad	$d_{002(\gamma)}$ $d_{002(\pi)}$ (Å)	FWHM	Área bajo la curva (%)
NTC-90:10-850-40-LL	002( $\gamma$ )	25.99	3.43	1.37	52.84
	002( $\pi$ )	26.33	3.38	0.60	47.16
NTC-90:10-750-40-LL	002( $\gamma$ )	25.80	3.45	1.05	37.81
	002( $\pi$ )	26.30	3.39	0.65	62.19

## Espectroscopía Raman

Con una solución de poco contenido de diclorobenceno (solo el 10%) y mayoritariamente conteniendo bencilamina (90%) disminuir la temperatura de síntesis provoca que aumente la calidad de los NTC. (figura B.2.6) Note que posiblemente la temperatura de 850 °C (curva morada) sea una temperatura óptima para esta solución de 90:10, ya que al disminuir la temperatura a 750 °C (curva amarilla), los NTC pierden su grado de cristalinidad que habían logrado a los 850 °C. La relación entre la intensidad de la banda 2D y la intensidad de la banda G es menor que los casos anteriores, lo cual significa que el número de capas aumenta [84]. Note sin embargo que a 750 °C los NTC tienen un valor menor de esta relación con lo que puede ser que aumentan sus capas gráficas y eso sería la razón de la pérdida de su cristalinidad.



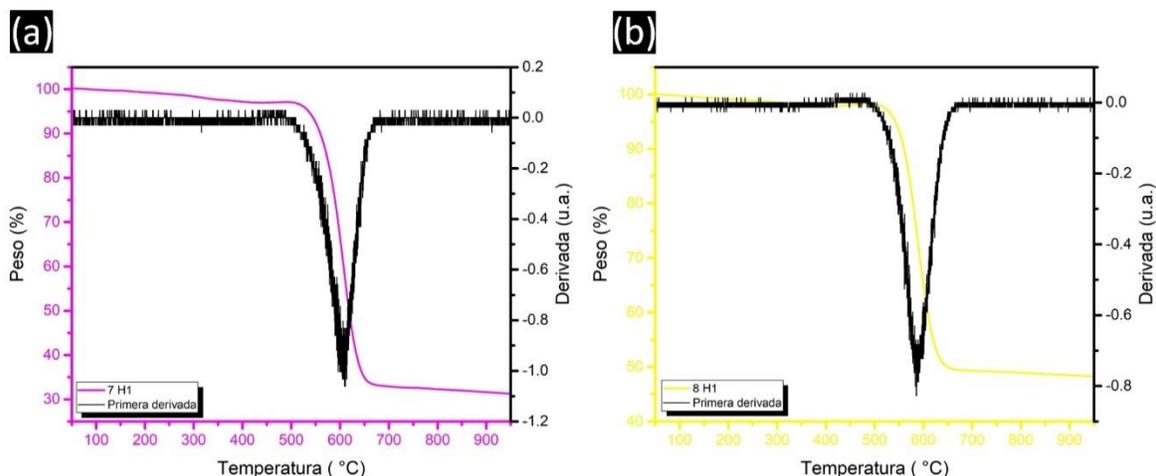
**Figura. B.2.6.** Espectros Raman de las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.

**Tabla B.2.3.** Relaciones de intensidades de las bandas Raman para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.

Muestra	$\frac{ID}{IG}$	$\frac{2D}{IG}$
NTC-90:10-850-40-LL	0.49	0.34
NTC-90:10-750-40-LL	0.65	0.24

### **Análisis termogravimétrico**

Al parecer las mejores condiciones de síntesis para muestras que presenten una estabilidad térmica para cuando estén expuestas a un ambiente oxidante y la temperatura de interacción aumente con el tiempo son las condiciones de NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL. [Figura B.2.7.](#) En estos casos los termogramas muestran TOM aceptables de 606 °C y 586 °C, respectivamente. En el primer caso la oxidación total del material carbonoso se lleva a cabo en un intervalo de 178 °C y en el segundo en un intervalo de 149 °C. Es bajar la temperatura conservando las condiciones de síntesis reduce la TOM. Además, aumenta el material residual, siendo 31 % para los NTC de NTC-90:10-850-40-LL y 48.40% para los NTC de NTC-90:10-850-40-LL.



**Figura. B.2.7.** TGA y derivada para la muestra NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.

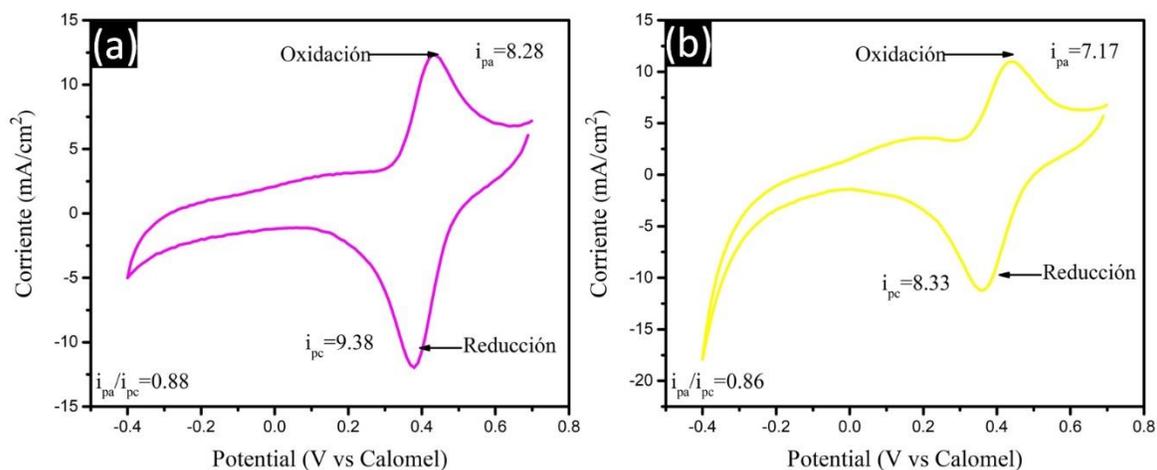
**Tabla B.2.4.** Temperaturas de oxidación obtenidas mediante el análisis termogravimétrico para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.

Muestra	Temperatura de oxidación ( °C)	Peso residual final (%)
NTC-90:10-850-40-LL	606	31.0
NTC-90:10-750-40-LL	586	48.40

## Voltamperometría cíclica

En la [figura B.2.8](#) se muestran los resultados obtenidos para los NTC correspondientes a las síntesis NTC-90:10-850-40-LL ([figura B.2.8.a](#)) y NTC-90:10-750-40-LL ([figura B.2.8.b](#)). En la [figura B.2.8.a](#) se observan los picos para la oxidación y la reducción que se presentan a voltajes muy próximos de 0.42 V y 0.38 V, respectivamente. La relación  $i_{pa}/i_{pc}=0.88$  nos indica que el proceso electroquímico es cuasi-reversible. En la [figura B.2.8.b](#) se tienen dos señales de oxidación en 0.16 V y 0.43 V, mientras que para la reducción se tiene una en 0.36 V. La relación  $i_{pa}/i_{pc}=0.86$  nos indica la presencia de una reacción cuasi-reversible en este material.

En estas muestras podemos observar un comportamiento muy similar en las mediciones y las intensidades de corriente también son muy similares ( $8.28 \text{ mA/cm}^2$  y  $7.17 \text{ mA/cm}^2$ ). Los materiales residuales de estos dos NTC también son semejantes. Existe aquí también, por tanto, una posible relación entre los observado en electroquímica con los materiales prístinos en los NTC.



**Figura. B.2.8.** Voltamperometría cíclica correspondiente a las muestras a) NTC-90:10-850-40-LL, y b) NTC-90:10-750-40-LL.

**Tabla B.2.5.** Datos obtenidos mediante la voltamperometría cíclica para las muestras NTC-90:10-850-40-LL y NTC-90:10-750-40-LL.

Muestra	$I_{pa}$	$E_{pa}$	$I_{pc}$	$E_{pc}$	$I_{pa}/I_{pc}$
NTC-90:10-850-40-LL	8.28	0.42	9.38	0.38	0.88
NTC-90:10-750-40-LL	7.17	0.43	8.33	0.36	0.86

# Referencias

- [1] W. H. De Jong and P. J. A. Borm, "Drug delivery and nanoparticles: applications and hazards.," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 3, no. 2, pp. 133–49, 2008.
- [2] J. M. D. Tascón, R. Y. Enlaces, J. E. Fitzer, K.-H. Köchling, and H. P. Boehm, "Materiales de carbono: estructuras y formas Carbon materials: their structures and types," 2007.
- [3] A. I. Hawari, I. I. Al-Qasir, and A. M. Ougouag, "Investigation of the Impact of Simple Carbon Interstitial Formations on Thermal Neutron Scattering in Graphite," *Nucl. Sci. Eng.*, vol. 155, no. 3, pp. 449–462, Mar. 2007.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, Nov. 1985.
- [5] H. Meng, Y. Li, B. Pang, Y. Li, C. Zhan, and J. Huang, "Fullerene-Free Polymer Solar Cells Enabled with A PhI-Based Wide Bandgap Donor Polymer: Promoting Efficiencies via Acceptor Screening and Device Engineering," *J. Mater. Chem. C*, 2019.
- [6] S. Yang, I. N. Ioffe, and S. I. Troyanov, "Chlorination-Promoted Skeletal Transformations of Fullerenes," *Acc. Chem. Res.*, p. acs.accounts.9b00175, Jun. 2019.
- [7] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [8] V. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application," *Mater. Sci. Eng.*

*R Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61–102, Jan. 2004.

- [9] N. Yahya, *Carbon and oxide nanostructures : synthesis, characterisation and applications*. Springer, 2010.
- [10] T. Belin and F. Epron, “Characterization methods of carbon nanotubes: A review,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 119, no. 2, pp. 105–118, 2005.
- [11] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review.”
- [12] Z. Li, Z. Liu, H. Sun, and C. Gao, “Superstructured Assembly of Nanocarbons: Fullerenes, Nanotubes, and Graphene,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 15, pp. 7046–7117, 2015.
- [13] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, and L. Sun, “Mechanical and physical properties on carbon nanotube,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 7, pp. 1153–1158, Jul. 2000.
- [14] M. Elrouby, “Electrochemical applications of carbon nanotube,” 2013.
- [15] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W. van Schalkwijk, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 366–377, May 2005.
- [16] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, and L. Dai, “Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1321–1326, Mar. 2010.
- [17] T. Murugathas, H. Y. Zheng, D. Colbert, A. V. Kralicek, C. Carraher, and N. O. V. Plank, “Biosensing with Insect Odorant Receptor Nanodiscs and

- Carbon Nanotube Field-Effect Transistors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 9, pp. 9530–9538, Mar. 2019.
- [18] Z. Chai, H. Jeong, S. A. Abbasi, and A. A. Busnaina, “Fabrication of organic field effect transistors using directed assembled and transfer printed carbon nanotube source/drain electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, no. 10, p. 103301, Mar. 2019.
- [19] H. Ghaziasadi, S. Jamasb, P. Nayebi, and M. fouladian, “Effect of side gates doping on graphene self-switching nano-diode rectification,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 7, p. 075012, Apr. 2019.
- [20] C.-Y. Huang *et al.*, “Rectified Schottky diodes that use low-cost carbon paste/InGaZnO junctions,” *Org. Electron.*, vol. 68, pp. 212–217, May 2019.
- [21] S. K. Srivastava, V. D. Vankar, V. Kumar, and V. N. Singh, “Effect of Substrate Morphology on Growth and Field Emission Properties of Carbon Nanotube Films,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 205–212, Jun. 2008.
- [22] D. Zhang *et al.*, “Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber,” *Carbon N. Y.*, vol. 142, pp. 278–284, Feb. 2019.
- [23] C. Corbella *et al.*, “Pulsed anodic arc discharge for the synthesis of carbon nanomaterials,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, no. 4, p. 045016, Apr. 2019.
- [24] S. Mishra, H. Nguyen, P. K. Adusei, Y.-Y. Hsieh, and V. Shanov, “Plasma enhanced synthesis of N doped vertically aligned carbon nanofibers on 3D

- graphene,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 51, no. 2, pp. 290–297, Feb. 2019.
- [25] I. Tanaka, K. Yarita, and Y. Sakamoto, “Field emission properties of carbon nitride synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 671, pp. 53–58, Feb. 2019.
- [26] A. Soni *et al.*, “Facile graphitization of silicon nano-particles with ethanol based chemical vapor deposition,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 16, pp. 38–44, Oct. 2018.
- [27] L. M. Esteves, H. A. Oliveira, and F. B. Passos, “Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 65, pp. 1–12, Sep. 2018.
- [28] M. Kumar and Y. Ando, “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, 2010.
- [29] K.L. Choy\*, “Chemical vapour deposition of coating,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, pp. 57–170, 2003.
- [30] V. Jourdain and C. Bichara, “Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition,” *Carbon N. Y.*, vol. 58, pp. 2–39, 2013.
- [31] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, and K. Maex, “The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 3, pp. 659–669, Mar. 2009.
- [32] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Kobayashi, “Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Highly Activated Metal

- Nanoparticles,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2642–2645, Dec. 2006.
- [33] Y. Qian, C. Wang, G. Ren, and B. Huang, “Surface growth of single-walled carbon nanotubes from ruthenium nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 12, pp. 4038–4041, Apr. 2010.
- [34] M. Yamada, M. Kawana, and M. Miyake, “Synthesis and diameter control of multi-walled carbon nanotubes over gold nanoparticle catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 302, no. 2, pp. 201–207, Apr. 2006.
- [35] A. Bachmatiuk *et al.*, “Investigating the Graphitization Mechanism of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Chemical Vapor Deposition,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 12, pp. 4098–4104, Dec. 2009.
- [36] S. Huang, Q. Cai, J. Chen, Y. Qian, and L. Zhang, “Metal-Catalyst-Free Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 6, pp. 2094–2095, Feb. 2009.
- [37] H. He and B. Pan, “Studies on structural defects in carbon nanotubes,” *Front. Phys. China*, vol. 4, no. 3, pp. 297–306, Sep. 2009.
- [38] J. C. Charlier, “Defects in carbon nanotubes,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1063–1069, 2002.
- [39] A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato, “Applications of carbon nanotubes in drug delivery,” *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 9, no. 6, pp. 674–679, Dec. 2005.
- [40] I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Y. N. Parkhomenko, and L. V. Kozhitov, “Carbon nanotubes: Sensor properties. A review,” *Mod. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 95–105, Dec. 2016.

- [41] J. Wang, "Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review," *Electroanalysis*, vol. 17, no. 1, pp. 7–14, Jan. 2005.
- [42] Y. Wang and S. Hu, "Applications of Carbon Nanotubes and Graphene for Electrochemical Sensing of Environmental Pollutants," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 8, pp. 7852–7872, Aug. 2016.
- [43] J.-G. Yu *et al.*, "Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes," *Sci. Total Environ.*, vol. 482–483, pp. 241–251, Jun. 2014.
- [44] H. Narei, R. Ghasempour, and O. Akhavan, "Toxicity and Safety Issues of Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotube-Reinforced Polymers*, Elsevier, 2018, pp. 145–171.
- [45] J. Kayat, V. Gajbhiye, R. K. Tekade, and N. K. Jain, "Pulmonary toxicity of carbon nanotubes: a systematic report," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 7, no. 1, pp. 40–49, Feb. 2011.
- [46] M. Allegri *et al.*, "Toxicity determinants of multi-walled carbon nanotubes: The relationship between functionalization and agglomeration," *Toxicol. Reports*, vol. 3, pp. 230–243, Jan. 2016.
- [47] D. William and J. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales," *Reverté*, p. 804, 1995.
- [48] P. Askeland, Donald & Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 2004.
- [49] K. H. Lee, J. Oh, J. G. Son, H. Kim, and S.-S. Lee, "Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets from Bulk Graphite using Microwave Irradiation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6361–6368, May 2014.

- [50] E. N. Nxumalo and N. J. Coville, "Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 3, pp. 2141–2171, Mar. 2010.
- [51] M. Terrones *et al.*, "N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 74, no. 3, pp. 355–361, Mar. 2002.
- [52] C. P. Ewels and M. Glerup, "A Review of Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes," *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 9, pp. 1345–1363, 2005.
- [53] W. Wang *et al.*, "Synthesis of Fe-filled thin-walled carbon nanotubes with high filling ratio by using dichlorobenzene as precursor," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 5, pp. 1127–1129, Apr. 2007.
- [54] †,\* Solange B. Fagan *et al.*, "1,2-Dichlorobenzene Interacting with Carbon Nanotubes," 2004.
- [55] E. Muñoz-Sandoval, A. J. Cortes-López, B. Flores-Gómez, J. L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, and F. López-Urías, "Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor," *Carbon N. Y.*, vol. 115, pp. 409–421, May 2017.
- [56] A. J. Cortés-López, E. Muñoz-Sandoval, and F. López-Urías, "Efficient carbon nanotube sponges production boosted by acetone in CVD-Synthesis," *Carbon N. Y.*, vol. 135, pp. 145–156, Aug. 2018.
- [57] E. Muñoz-Sandoval, J. L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, A. J. Cortés-López, and F. López-Urías, "Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped

- Carbon Sponge-type Nanomaterials,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 2983, Dec. 2018.
- [58] J. L. Fajardo-Díaz, F. López-Urías, and E. Muñoz-Sandoval, “Wrinkled Nitrogen-doped Carbon Belts,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 3546, Dec. 2018.
- [59] X. Gui, Z. Lin, Z. Zeng, K. Wang, D. Wu, and Z. Tang, “Controllable synthesis of spongy carbon nanotube blocks with tunable macro- and microstructures,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 8, p. 085705, Mar. 2013.
- [60] J. Campos-Delgado *et al.*, “Chemical Vapor Deposition Synthesis of N-, P-, and Si-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1696–1702, Mar. 2010.
- [61] † Ruitao Lv *et al.*, “Single-Crystalline Permalloy Nanowires in Carbon Nanotubes: Enhanced Encapsulation and Magnetization,” 2007.
- [62] E. Muñoz-Sandoval, A. J. Cortes-López, B. Flores-Gómez, J. L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, and F. López-Urías, “Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor,” *Carbon N. Y.*, vol. 115, pp. 409–421, May 2017.
- [63] X. Gui *et al.*, “Carbon Nanotube Sponges,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 617–621, Feb. 2010.
- [64] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology : techniques and applications*. Springer, 2007.
- [65] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp.

235–46, 2013.

- [66] R. Ramasubramaniam, J. Chen, and H. Liu, “Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, pp. 2928–2930, Oct. 2003.
- [67] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, and X. Wang, “Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 395–410, Jun. 2011.
- [68] W. Yang, P. Thordarson, J. J. Gooding, S. P. Ringer, and F. Braet, “Carbon nanotubes for biological and biomedical applications,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 41, p. 412001, Oct. 2007.
- [69] J. P. Paraknowitsch and A. Thomas, “Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, p. 2839, Sep. 2013.
- [70] G. W. Castellan, *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamérica, 1987.
- [71] R. Cornelis, *Handbook of elemental speciation : techniques and methodology*. Wiley, 2003.
- [72] J. J. Wang, G. P. Yin, J. Zhang, Z. B. Wang, and Y. Z. Gao, “High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 7042–7050, Aug. 2007.
- [73] E. Munoz-Sandoval *et al.*, “Synthesis, characterization and magnetic properties of Co@Au core-shell nanoparticles encapsulated by nitrogen-

- doped multiwall carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 77, pp. 722–737, Oct. 2014.
- [74] R. F. EGERTON, *PHYSICAL PRINCIPLES OF ELECTRON MICROSCOPY: an introduction to tem, sem, and aem*. SPRINGER, 2018.
- [75] M. Faraldos and C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. .
- [76] J. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. .
- [77] D. B. Williams and C. B. Carter, “The Transmission Electron Microscope,” in *Transmission Electron Microscopy*, Boston, MA: Springer US, 1996, pp. 3–17.
- [78] “Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer,” in *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 1–59.
- [79] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [80] P. J. Haines, “Introduction to thermal methods,” in *Thermal Methods of Analysis*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1995, pp. 1–21.
- [81] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, “Cyclic Voltammetry.”
- [82] G. A. Mabbott, “An introduction to cyclic voltammetry,” *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, p. 697, Sep. 1983.
- [83] M. L. García-Betancourt *et al.*, “Synthesis, Characterization and Magnetic

Properties of Defective Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotubes Encapsulating Ferromagnetic Nanoparticles,” *J. Nano Res.*, vol. 28, pp. 39–49, Jun. 2014.

- [84] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.