



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**CRECIMIENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO
MEDIANTE UN NUEVO PRECURSOR DE
CATALIZADOR**

Tesis que presenta
Brenda Irais Orea Calderón

Para obtener el grado de
Maestro(a) en Nanociencias y Materiales

Director de tesis:
Dr. Emilio Muñoz Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P., 16 de Julio de 2021



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Crecimiento de nanotubos de carbono mediante un catalizador híbrido**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Brenda Irais Orea Calderón** y aprobada el **16 de Julio de 2021** 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/Codirectores de la tesis

Dr. Aarón Morales Gómez
Miembro del Comité Tutorial

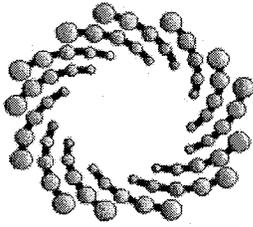
Dr. Florentino López Urías
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de (Nombre del Laboratorio) 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 (No. de registro) 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 070 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 5 días del mes de agosto del año 2021, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urias
Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Presidente
Secretario

IPICYT
IPICYT

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

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Brenda Irais Orea Calderón

sobre la Tesis intitulada:

Crecimiento de Nanotubos de carbono mediante un nuevo precursor de catalizador

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

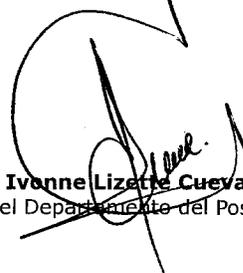
El Jurado, después de deliberar, determinó

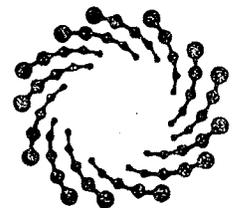
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:53 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 5 días del mes de agosto de 2021.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Dedicatorias

“A mis padres María Eugenia Calderón
Berruecos y Salvador Orea Zarate
y a mi hermano Salvador Oseas
Orea Calderón para ustedes
con todo mi amor”

Agradecimientos

A mis padres y a mi hermano por todo su apoyo y su esfuerzo para poder realizar esta maestría en el IPICYT, agradezco que siempre me han apoyado en todo momento, motivándome y alentándome cada día y por brindarme su confianza para continuar mis estudios y lograr mis metas.

Al Dr. Emilio Muñoz Sandoval por aceptarme en su grupo de investigación y permitirme usar su laboratorio de síntesis, con el cual se incrementaron mis conocimientos y experiencia en nanomateriales de carbono, principalmente en nanotubos de carbono. También agradezco su apoyo en las correcciones y asesoramiento en la creación de este proyecto de tesis.

A mis sinodales el Dr. Florentino López Urías y el Dr. Aarón Morelos Gómez por toda su ayuda y paciencia para la revisión de la tesis, gracias por compartir sus conocimientos y motivarnos a investigar cada vez más y ver más allá de las cosas y no conformarnos con lo poco que sabemos.

A Verónica Libertad Medina Llamas y a Felipe de Jesús Barraza, por aceptarme en su casa y brindarme su amistad y su confianza, también por su apoyo en resolver todas mis dudas. Principalmente les agradezco por su amabilidad, me ayudó mucho a adaptarme a un lugar en el que no conocía a nadie. Muchas gracias.

Al grupo de investigación de Nanoestructuras de carbono y sistemas laminares, principalmente a Juan L. Fajardo Díaz, Alejandro J. Cortés López y Roque Sánchez Salas por la inmensa ayuda en todas mis dudas y su disponibilidad en apoyarme y guiarme en el laboratorio en todo momento, también quiero agradecer a Cristina Rodríguez Corvera y Luis E. Jiménez Ramírez, Francisco J. Sánchez Blanco y Claudia Puga por su amistad y ayuda, por último a los nuevos integrantes Armando D. Martínez Iniesta, Luz A. Valtierra Nieto, Gabriela Azuara Tuexi y Francisco López Chávez. A todos mis amigos y compañeros de la maestría, fuimos muy buen grupo.

A todos los técnicos y encargados de los instrumentos de caracterización Dra. Gladis J. Labrada Delgado, M.C. Beatriz A. Rivera Escoto, M.C. Ana Iris Peña Maldonado, Dr. Héctor G. Silva Pereyra. Al Dr. Vicente Rodríguez por proporcionarme el equipo de FTIR. Gracias por todo su apoyo y paciencia en la realización del análisis de mis muestras, además agradezco las explicaciones del equipo, las pláticas que hacían las sesiones más agradables y sobre todo su confianza para facilitarme el equipo.

Por último, agradezco al IPICYT y al Dr. Braulio Gutiérrez Medina, por permitirme y brindarme la confianza de entrar a la Maestría en Nanociencias y Materiales.



Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examenDedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Abreviaturas (opcional)	xiv
Resumen	xv
Abstract	xvi
CAPÍTULO 1: Antecedentes.....	17
1.1 Introducción	17
1.2 Hipótesis	21
1.3 Objetivo general.....	21
1.4 Objetivos particulares	21
CAPÍTULO 2: Metodología.....	22
2.1 Introducción	22
2.2 Preparación del catalizador	24
2.3 Síntesis de NTC.....	25
2.4 Recolección de la muestra.....	27
2.5 Técnicas de caracterización	28
2.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	29
2.5.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	33
2.5.3 Difracción de rayos X (DRX).	36
2.5.4 Espectroscopia Raman.	38
2.5.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	41
CAPÍTULO 3: Resultados.....	44

3.1 Introducción	44
3.2 Caracterización del catalizador	47
3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	47
3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	53
3.2.3 Espectroscopia Raman	55
3.2.4 Termogravimetría (TGA)	56
3.3 Caracterización de los NTC	58
3.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	58
3.3.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	74
3.3.3 Difracción de rayos X	78
3.3.4 Espectroscopia Raman.	83
3.3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	90
3.3.6 Termogravimetría	92
CONCLUSIONES.....	98
REFERENCIAS	100

Lista de tablas

Tabla 2 .1 Condiciones de molienda para cada muestra	24
Tabla 2 .2 Nomenclaturas de las muestras realizadas a diferentes tiempos de molienda, cantidad de cobre y temperatura.	28
Tabla 3.1 Eficiencia de NTC obtenidos en todas las síntesis.....	46
Tabla 3.2 Posición de los espectros raman de los NTC a diferentes tiempos de molienda.....	85
Tabla 3.3 Posición de los espectros raman de los NTC con diferentes cantidades de cobre a diferentes temperaturas.	87

Lista de figuras

Figura 2.1 Representación esquemática del proceso de molienda mecánica para la obtención de los polvos de catalizador.....	25
Figura 2.2 Montaje del sistema AACVD.	27
Figura 2.3 Tipos de fuentes de excitación comúnmente utilizadas en técnicas de microscopía [67].	29
Figura 2.4 Esquema del microscopio electrónico de barrido SEM [66].	30
Figura 2.5 Señales generadas por la interacción de haz de electrones y espécimen en el microscopio electrónico de barrido y las regiones desde donde se pueden detectar las señales [72].	31
Figura 2.6 Microscopio electrónico de barrido (FEI-Helios NanoLab Dual. Beam 600.	32
Figura 2.7 TEM TECNAI F30 (300 kV) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.	35
Figura 2.8 Equipo utilizado para el análisis DRX SmartLab RIGAKU.	37
Figura 2.9 Equipo utilizado para el análisis termogravimétrico en un STA 4000 Perkin-Elmer.	43
Figura 3.1 Eficiencia de NTC a) diferentes tiempos de molienda, b) cantidad de cobre a diferentes temperaturas.....	47
Figura 3.2 Micrografías comparativas de SEM del catalizador con diferentes tiempos de molienda con ERD (a) Cu1-0 a una magnificación de 1000x, (b) Cu1-0 a 25000x, (c) EDS general a 1000x de la muestra Cu1-0 (d) Cu1-30 a 1000x, (e) Cu1-30 a 25000x, (f) EDS general a 1000x de la muestra Cu1-30 (g) Cu1-60 a 1000x, (h) Cu1-60 a 25000x y (i) EDS general a 1000x de la muestra Cu1-60	49
Figura 3.3 Histogramas de distribución del catalizador con diferentes tiempos de molienda.....	50
Figura 3.4 Micrografías comparativas de SEM del catalizador con diferentes cantidades de cobre con ERD (a) Cu0-60 a una magnificación de 1000x, (b) Cu0-60 a 25000x, (c) EDS general a 1000x de la muestra Cu0-60 (d) Cu1-	

60 a 1000x, (e) Cu1-60 a 25000x, (f) EDS gen a 1000x de la muestra **Cu1-60** (g) **Cu5-60** a 1000x, (h) **C5-60** a 25000x y (i) EDS general a 1000x de la muestra **Cu5-60**.52

Figura 3.5 Histogramas de distribución del catalizador con diferentes cantidades de cobre.53

Figura 3.6 Figura X. Difractograma de rayos-X obtenidos para los catalizadores con (a) diferentes tiempos de molienda y (b) cantidades de cobre.54

Figura 3.7 Espectro raman obtenido para los catalizadores con diferentes tiempos de molienda y cantidades de cobre.56

Figura 3.8 Gráfica de pérdida de peso con respecto a la temperatura de los catalizadores a diferentes tiempos de molienda en el catalizador.57

Figura 3.9 Micrografías comparativas de SEM del los NTC con diferentes cantidades de cobre (a) Cu0-850 1000x en ES, (b) Cu0-850 25000x en ES, (c) Cu0-850 25000x en ERD, (d) Cu1-850 1000x en ES, (e) Cu1-850 25000x en ES, (f) Cu1-850 25000x en ERD, (g) Cu5-850 1001000x en ES, (h) **Cu5-850** 25000x en ES y (i) **Cu5-850** 25000x en ERD.....60

Figura 3.10 Histogramas comparativos de los NTC con diferentes cantidades de cobre.61

Figura 3.11 Muestra de los NTC-N de la muestra Cu1-850 (a) imagen SEM a una magnificación de 10000x que muestra agregados de nanopartículas (b) EDS del área incluida en la figura (a). El recuadro (c) indica la cuantificación de los diferentes elementos químicos involucrados en la muestra y mapeo elemental de C, O, Fe, Si y Cu (C: 59.1%, Fe: 5.55 %, O: 7.85 %, Si: 1.06 %, Cu: 26.46%).62

Figura 3.12 Muestra de los NTC-N de la muestra Cu5-850 (a) imagen SEM a una magnificación de 10000x que muestra agregados de nanopartículas (b) EDS del área incluida en la figura (a). El recuadro (c) indica la cuantificación de los diferentes elementos químicos involucrados en la muestra y el mapeo elemental de C, O, Fe, Si y Cu (C: 36.08%, Fe: 8.43 %, O: 8.61 %, Si: 2.05, %, Cu: 44.84%).63

Figura 3.13 Micrografías comparativas de SEM los NTC con diferentes tiempos de molienda (a) Cu1-0-850 1000x en ES, (b) Cu1-0-850 25000x en ES, (c) Cu1-0-850 25000x en ERD, (d) Cu1-30-850 1000x en ES, (e) Cu1-30-850

25000x en ES, (f) Cu1-30-850 25000x en ERD, (g) **Cu1-60-850** 1000x en ES, (h) **Cu1-60-850** 25000x en ES y (i) **Cu1-60-850** 25000x en ERD.65

Figura 3.14 Histogramas comparativos de los NTC con diferentes tiempos de molienda.....66

Figura 3.15 Micrografías comparativas de SEM de la muestra sin cobre con diferentes temperaturas (a) Cu0-750 1000x en ES, (b) Cu0-750 25000x en ES, (c) Cu0-750 25000x en ERD, (d) Cu0-850 1000x en ES (e) Cu0-850 25000x en ES, (f) Cu0-850 25000x en ERD, (g) Cu0-950 1000x en ES, (h) **Cu0-950** 25000x en ES y (i) **Cu0-950** 25000x en ERD.....68

Figura 3.16 Histogramas comparativos de los diámetros de NTC de la muestra sin cobre a diferentes temperaturas.....69

Figura 3.17 Micrografías comparativas de SEM de los NTC con 1 gramo de cobre a diferentes temperaturas (a) Cu1-750 1000x en ES, (b) Cu1-750 25000x en ES, (c) Cu1-750 25000x en ERD, (d) Cu1-850 1000x en ES, (e) Cu1-850 25000x en ES, (f) Cu1-850 25000x en ERD, (g) **Cu1-950** 1000x en ES, (h) **Cu1-950** 25000x en ES y (i) **Cu1-950** 25000x en ERD.....70

Figura 3.18 Histogramas comparativos de los NTC con 1 gramo de cobre a diferentes temperaturas.71

Figura 3.19 Micrografías comparativas de SEM de los NTC con 1 gramo de cobre a diferentes temperaturas (a) Cu5-750 1000x en ES, (b) Cu5-750 25000x en ES, (c) Cu5-750 25000x en ERD, (d) Cu5-850 1000x en ES, (e) Cu5-850 25000x en ES, (f) Cu5-850 25000x en ERD, (g) **Cu5-950** 1000x en ES, (h) **Cu5-950** 25000x en ES y (i) **Cu5-950** 25000x en ERD.....72

Figura 3.20 Histogramas comparativos de los NTC con 5 gramos de cobre a diferentes temperaturas.73

Figura 3.21 Micrografías de TEM de la muestra Cu0-850 a diferentes magnificaciones.75

Figura 3.22 Micrografías comparativas de TEM de la muestra (a) Cu1-950 y (d) Cu1-850 a diferentes magnificaciones.76

Figura 3.23 Micrografías comparativas de TEM de la muestra (a) Cu5-950 y (d) Cu5-850 a diferentes magnificaciones.77

Figura 3.24 Micrografías con alta resolución de la muestra Cu5-950.....78

Figura 3.25 Difractograma de rayos X de los NTC a diferentes tiempos de molienda.....	79
Figura 3.26 Distancia del plano (002) del grafito a diferentes tiempos de molienda.....	80
Figura 3.27 Difractograma de rayos X de los NTC con diferentes cantidades de cobre a diferentes temperaturas.	82
Figura 3.28 Distancia del plano (002) del grafito con diferentes cantidades de cobre a diferentes temperaturas.	82
Figura 3.29 Espectro Raman de los NTC con diferentes tiempos de molienda.	84
Figura 3.30 Relación ID/IG de los NTC con diferentes tiempos de molienda. .85	
Figura 3.31 Espectro Raman de los NTC con diferentes cantidades de Cu en el catalizador a diferentes temperaturas.	86
Figura 3.32 Relación ID/IG de los NTC con diferentes cantidades de Cu en el catalizador.....	87
Figura 3.33 Espectros Raman deconvolucionados.	89
Figura 3.34 Espectro FTIR de los NTC a diferentes tiempos de molienda.....	91
Figura 3.35 Espectro FTIR de los NTC a diferentes tiempos de molienda.....	92
Figura 3.36 Gráfica de pérdida de peso con respecto a la temperatura con diferentes tiempos de molienda en el catalizador.	94
Figura 3.37 Temperatura de oxidación máxima con diferentes tiempos de molienda en el catalizador.....	94
Figura 3.38 Gráfica de pérdida de peso con respecto a la temperatura de las muestras con diferentes cantidades de cobre a diferentes temperaturas. 97	
Figura 3.39 Temperatura de oxidación máxima con diferentes tiempos de molienda en el catalizador.....	97

Abreviaturas (opcional)

NTC	Nanotubos de carbono
NTCMP	Nanotubos de carbono multipared
NTCPS	Nanotubos de carbono de pared simple
NTCMP-N	Nanotubos de carbono multipared de dopados con nitrógeno
NTC-N	Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno
DQVAA	Deposito químico de vapor asistido por aerosol

Resumen

“Crecimiento de nanotubos de carbono mediante un nuevo precursor de catalizador”

Regularmente, los nanotubos de carbono se producen utilizando catalizadores por deposición química de vapor asistido por aerosol (DQV-AA). En este estudio usamos un catalizador híbrido formado por hematita (Fe_2O_3), cuarzo (SiO_2) y cobre (Cu) como fuente de catalizador para el crecimiento de nanotubos de carbono. El precursor de carbono utilizado fue una solución de tolueno/NN-Dimetilformamida. El proceso de DQV-AA se realizó a tres temperaturas (750°C , 850°C y 950°C) bajo un flujo de Ar/H_2 . Las muestras se caracterizan para conocer el efecto del nuevo catalizador en las propiedades y eficiencia de los NTC. Para tal efecto se han optimizado los parámetros y realizando un estudio de sus propiedades estructurales, cristalográficas y térmicas que presenta este nanomaterial. La morfología, diámetro, grado de grafitización, modos de vibración de enlaces de carbono y nitrógeno, cristalinidad y fases presentes en los NTC se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), Espectroscopia Raman, Espectroscopia por Transformada de Fourier y Difracción de Rayos X (XRD), respectivamente. La estabilidad térmica de NTC se estudió mediante el análisis termogravimétrico (TGA). El propósito de este trabajo es estudiar un nuevo precursor de catalizador para la fabricación de nanoestructuras de carbono dopados.

Palabras clave: carbono, nanoestructuras, nanotubos, cobre, NN-dimetilformamida.

Abstract

"Growth of carbon nanotubes by means of a new catalyst precursor."

Carbon nanotubes are typically produced using aerosol-assisted chemical vapor deposition (DQV-AA) catalysts. In this study, we use a hybrid catalyst made up of hematite (Fe_2O_3), quartz (SiO_2), and copper (Cu) as a source of catalyst for the growth of carbon nanotubes. The carbon precursor used was a toluene / NN-Dimethylformamide solution. The DQV-AA process was carried out at three temperatures (750°C , 850°C , and 950°C) under a flow of Ar / H_2 . The samples are characterized to know the effect of the new catalyst on the properties and efficiency of the NTCs. For this purpose, the parameters have been optimized and a study of the structural, crystallographic, and thermal properties of this nanomaterial has been carried out. The morphology, diameter, degree of graphitization, modes of vibration of carbon and nitrogen bonds, crystallinity, and phases present in the NTCs were analyzed employing scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, Spectroscopy. by Fourier Transform and X-Ray Diffraction (XRD), respectively. The thermal stability of NTC was studied by thermogravimetric analysis (TGA). The purpose of this work is to study a new catalyst precursor for the manufacture of doped carbon nanostructures.

Keywords: carbon, nanostructures, nanotubes, copper, NN-dimethylformami

CAPÍTULO 1: Antecedentes

1.1 Introducción

Los nanomateriales basados en estructuras de carbono han llamado la atención desde su descubrimiento en 1991 [1] debido a sus excelentes propiedades [2-3]. En especial los nanotubos de carbono (NTC) y grafeno han despertado un gran interés al presentar excelentes propiedades electroquímicas, que lo hace factible para aplicaciones como sensores [4-7] biosensores [8-11], baterías [12-14], supercapacitores [15-18] y reducción de oxígeno [19-20]. Hay dos tipos principales de NTC; los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) y los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCMP). Entre los métodos de síntesis más utilizados para la obtención de los NTC se encuentra el depósito químico de vapor (DQV), al ser una técnica simple y económica, además, mejora el rendimiento y pureza de los NTC [21]. Asimismo, con esta técnica se tiene un mejor control sobre los parámetros de crecimiento. Los parámetros principales para el crecimiento de NTC en DQV son el precursor de carbono, el catalizador y la temperatura de crecimiento [22]. Los precursores de carbono más utilizados son el acetileno, etileno, propileno, metano, benceno, tolueno, etanol, bencilamina, diclorobenceno, entre otros. [23]. Como se mencionó anteriormente, otro factor importante para el crecimiento de los NTC es el catalizador, estos pueden ser en polvo 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 [23]. Los más utilizados han sido hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) [24-27], Sin embargo, se han empleado muchos otros elementos en forma de nanopartículas como: Pd, Pt, Ru, entre otras [28-29]. También se han empleado metales nobles como: Cu [28], Ag [28], Au [30]. Compuestos mixtos tales como: SiC [31], SiO₂ [30], [31], Al₂O₃ [30], TiO₂ [32], entre otros. Es decir, para la síntesis de NTC, se puede utilizar un solo catalizador o una mezcla de estos. Se han utilizado catalizadores bimetalicos de Fe-Mo [33], Fe-Al [34], Fe-

Cu [35], entre otros. Recientemente, se ha reportado un catalizador ternario de Fe-Co-Ni [27]. Dentro de los catalizadores utilizados para el crecimiento de NTC, los metales nobles se comportan de manera diferente ya que poseen una solubilidad excepcionalmente baja para el carbono. A pesar de eso, el Cu se ha usado ampliamente como material de soporte para la síntesis de grafeno [36-38]. Además, investigaciones anteriores han reportado el crecimiento de NTC en sustratos de cobre [39-52], asimismo, se ha descubierto que su pequeño tamaño de partícula (menos de 5 nm) es útil para la solubilidad del carbono durante el crecimiento de los NTC [41,43]. El Cu como catalizador ha generado pocos defectos y una alta eficiencia catalítica para el crecimiento de matrices de nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) [40], ya que, los átomos de carbono pueden disolverse en las nanopartículas de Cu y precipitarse para formar estructuras gráficas. Li et al [44] obtuvieron NTC sobre un sustrato de lámina de cobre, utilizando titanio o níquel-cromo como capa de barrera de difusión entre el sustrato metálico y la bicapa de alúmina/hierro. Debido a su alta conductividad térmica y eléctrica, el cobre (Cu) se destaca como un sustrato metálico para sintetizar NTC para aplicaciones de baterías e interfaces térmicas mejoradas. Li, Yan, et al. [45] observaron que el Cu es un catalizador muy adecuado para el cultivo de matrices NTCPS sobre sustratos de silicio y cuarzo y a su vez son apropiados para la fabricación de nanodispositivos de alto rendimiento. Indranil, Lahiri., et al [46] obtuvieron NTCMP alineados utilizando láminas de Cu depositadas en capas de Ti y Ni usando el método de DQV a 973 K con una mezcla de gas H₂ + C₂H₄. Se midieron sus propiedades utilizando un equipo de emisión de campo. Encontraron que el material presenta una alta emisión y una buena resistencia a la degradación con el tiempo. Atthipalli, Gowtam., et al. [47] encontró que sustratos de lámina de cobre ayudaba al crecimiento de nanotubos de carbono densos alineados verticalmente cuando se usaba un método de CVD con catalizador de Fe adicional suministrado durante el crecimiento. He, Maoshuai, et al. [48] desarrollaron un catalizador de Fe-Cu con soporte de MgO que favoreció el crecimiento de NTCPS de diámetro pequeño utilizando monóxido de carbono (CO) como fuente de carbono. En su estudio encontraron que la adición de Cu al catalizador de Fe aumenta el rendimiento de los NTCPS. Posteriormente, encontraron que el crecimiento

produce casi un 90% de tubos semiconductores que pueden favorecer a aplicaciones relacionadas con la asociación / disociación de CO. [Zhu, Jiangtao., et al \[49\]](#) fabricaron nanotubos de carbono multipared (NTCMP) con una estructura tipo bambú en una lámina de Cu sin catalizador adicional a partir de etanol mediante DQV a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis. Confirmaron que las nanopartículas de cobre migraron desde la lámina de cobre a través de la película de carbono. [Teblum, Eti., et al \[50\]](#) obtuvieron NTC alineados verticalmente con gran conductividad eléctrica usando sustratos de Cu con una capa de Al_2O_3 y Fe como catalizador utilizando DQV. Los NTC tenían hasta un milímetro de longitud. Se encontró que la difusión del cobre en la capa de alúmina durante el proceso térmico fue la clave para explicar la conductividad eléctrica. [Lettiere, B., et al \[52\]](#) informan la obtención de NTC altos (270 μm de altura máxima) de alta densidad crecidas sobre láminas de Cu utilizando un catalizador soportado por Fe / Al_2O_3 con una capa de tungsteno (W) subyacente como barrera de difusión. La incorporación de tungsteno en el soporte del catalizador evita la difusión del catalizador de hierro en el cobre subyacente y promueve la formación de una población de partículas de catalizador de alta densidad. Otro aspecto estudiado ha sido el dopaje de los NTC, principalmente su estudio con nitrógeno y boro han sido intensamente investigados [\[53-56\]](#). Se sabe que cuando uno a más átomos de carbono es reemplazados o sustituidos por otros átomos, esta situación mejora la conductividad de los electrones en los NTC [\[56\]](#). En general, la presencia de nitrógeno en los NTC modifica su estructura, lo que conduce a áreas superficiales más grandes, una alta densidad de defectos, modifica las características de transferencia de carga con electrones excesivos, reduce la energía superficial para mejorar la dispersabilidad en solventes y otros medios, modifica las estructuras de nivel atómico para entrelazar a los huéspedes, como los átomos de metales de transición y ofrece dipolos permanentes que pueden activar la actividad catalítica y la reactividad superficial [\[57,58\]](#).

[Jiménez, Ramírez., et al \[59\]](#) han encontrado un buen rendimiento de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTC-N) con una eficiencia del 340% donde la eficiencia se mide de la siguiente manera $Eficiencia = (masa\ final - masa$

inicial/masa inicial) *100. Los autores utilizaron el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol (DQVAA). Como material inicial usaron un material natural denominado BIF por sus siglas en inglés (banded iron formation), el cual está compuesto de 50 % de hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) y 50 % de dióxido de silicio (SiO_2). La fuente de carbono y nitrógeno fue bencilamina y el catalizador fue el hierro o carburo de hierro. Para incrementar la reactividad de los materiales usados como sustratos y catalizadores se usó el método de molienda mecánica. Los tiempos de molienda variaron de 0 horas hasta 3 horas con espacios de una hora entre ellos. Los autores encontraron que los NTC-N presentaron diferente calidad en la grafitización dependiendo del sustrato-catalizador usado, en particular se encontró que el de mejor calidad desde este punto de vista ($\text{ID/IG} = 0.55$) fueron aquellos en los que se utilizó la muestra con 1 hora de molienda. Además, se encontró que los residuos entendiéndose estos como aquellos que se obtienen después de un estudio de análisis termogravimétrico disminuye al aumentar el tiempo de molienda. El BIF resultó interesante para utilizarlo en una producción de NTC-N a gran escala. Asimismo, se encontró que sus propiedades electroquímicas son muy interesantes dado que existe una combinación entre un comportamiento de doble capa y un comportamiento pseudocapacitivo. Dependiendo del material molido a distintos tiempos de molienda, se puede encontrar diferentes comportamientos electroquímicos y se puede utilizar en diferentes aplicaciones como sensores electroquímicos, baterías de iones metálicos o para otros usos donde las propiedades electroquímicas sean importantes. Por otra parte, [Fajardo, Díaz., et al \[60\]](#) demostraron que, utilizando láminas de Cu muy delgadas, se pudo obtener nanoestructuras tubulares en donde capas gráficas forman nanotubos de ciertos diámetros. También se encontraron morfologías helicoidales, espigas y nanotubos de carbono de pared múltiple con estructura tipo bambú. Estos resultados, nos permiten entender que dependiendo del tratamiento que se les dé a las láminas de cobre, es posible lograr estructuras con características especiales y propiedades electroquímicas también interesantes. Se hizo un estudio electroquímico de los materiales y se puede utilizar para la promoción de reacciones redox (RR).

Siguiendo las investigaciones anteriores, en el presente estudio se utilizó un catalizador compuesto de hematita (Fe_2O_3), cuarzo (SiO_2) y cobre (Cu). Se pretende adicionalmente estudiar algunas propiedades electroquímicas de estos materiales, debido a que recientemente se ha reportado excelentes propiedades electroquímicas de los NTC. En este trabajo de maestría se investiga qué modificaciones morfológicas, físicas y químicas se producen al incluir el Cu en el catalizador y obtener un material híbrido en un solo paso y aprovechar las propiedades del Cu en procesos electroquímicos que pueden ser mejorados con la intervención de un nanomaterial de carbono con nitrógeno en su red gráfica. Para el desarrollo del trabajo se procedió a variar las condiciones de temperatura que nos permitió determinar su efecto en la morfología y propiedades.

1.2 Hipótesis

Es favorable la eficiencia de NTCMP-N al utilizar un nuevo precursor de catalizador compuesto de hematite/cuarzo/cobre para aplicaciones electroquímicas.

1.3 Objetivo general

Estudiar sistemáticamente los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTC-N) obtenidos mediante un nuevo precursor de catalizador mediante el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol.

1.4 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar nanotubos de carbono multicapa nitrogenados (NTCMP-N).
- Preparar el precursor de catalizador utilizando hematita, cuarzo y cobre a diferentes tiempos de molienda.
- Estudiar el efecto de los parámetros de temperatura y concentración del catalizador en la morfología y propiedades de los NTCMP-N.
- Analizar el efecto del tiempo de molienda en la producción de los NTCMP-N.

- Estudiar la importancia de los precursores de catalizadores en el crecimiento de los nanotubos de carbono.

~~CAPÍTULO 2: Metodología~~

2.1 Introducción

Para la obtención de NTC se han realizado diversos métodos de síntesis. Entre los métodos más utilizados destacan tres; (i) descarga de arco eléctrico, (ii) vaporización con láser y (iii) depósito químico de vapor (DQV). El primer método consiste en la evaporación de átomos de carbono ocasionado por un plasma de gas de helio generalmente por una descarga carbono-carbono con dos electrodos de grafito a altas temperaturas (por encima de 1700 ° C). Mediante esta técnica es posible generar tanto NTCMP como NTCPS. Sin embargo, una limitante de esta técnica es el volumen de muestra que se puede producir en relación con el tamaño de la fuente de carbono, además, es necesario realizar tratamiento de purificación posteriores debido a la presencia de impurezas durante la síntesis [61-62]. El método de vaporización con láser de un objetivo se lleva a cabo en una atmósfera de argón en un tubo de silicio dentro de un horno para obtener NTCMP [63]. Las propiedades de los NTC por este método dependen de las propiedades del láser, la composición estructural y química del material objetivo, la presión de la cámara y la composición química, el flujo y la presión del gas, el sustrato y la temperatura ambiente y la distancia entre el objetivo y los sustratos [62]. Por último, el método de DQV consiste en la descomposición térmica de un vapor de hidrocarburo en presencia de un catalizador [62]. En esta técnica el catalizador puede colocarse dentro de un tubo por lo general de cuarzo que se encuentra dentro de un horno tubular. Posteriormente, al llegar a la temperatura de síntesis deseada se hace pasar el vapor de precursor de carbono durante un periodo de tiempo y el material de NTC se recoge al enfriar el sistema a temperatura ambiente. Este método es el más utilizado en la fabricación de NTC, ya que, es una técnica simple y económicamente viable para la producción de CNT a gran escala y bastante pura del material obtenido en comparación con la ablación con láser, además, tener un mejor control de los parámetros de crecimiento [64,62]. Por lo tanto, en este estudio se realizó la técnica de DQV utilizando por hematita (Fe_2O_3), cuarzo (SiO_2) y cobre (Cu) como catalizador y NN-Dimetilformamida / Tolueno como precursor de carbono. A continuación, se indica la preparación del catalizador, así como, la descripción del método de síntesis.

2.2 Preparación del catalizador

El catalizador híbrido utilizado para la síntesis de NTC-N consistió en una mezcla de hematita (Fe_2O_3), cuarzo (SiO_2) y polvo de cobre (Cu), este último en diferentes cantidades. Para lograr una mejor homogeneización y reducción del tamaño de partículas de la mezcla se realizó la técnica de molienda mecánica mediante un molino de bolas de alta energía 8000D Mixer/Mill (SPEX SamplePrep 115V, 1060 rpm). Este procedimiento mejoró la cantidad de muestra usando el catalizador de hematita y cuarzo [59]. Los polvos se introdujeron en un vial de ágata con 3 balines de ágata (uno pequeño y uno mediano de 8 mm y 6.2 mm de diámetro, respectivamente), seguido de esto el vial se colocó en el molino de bolas variando los tiempos de molienda. Los tiempos de molienda variaron de 0 h, 30 min y 60 min. En la [figura 2.1](#), se muestra el esquema de este procedimiento. Los polvos obtenidos de la molienda presentan una coloración marrón clara. En la [tabla 2.1](#), se describe el nombre y las condiciones de molienda para cada muestra.

Tabla 2.1 Condiciones de molienda para cada muestra

Muestra	Hematita Fe_2O_3 (g)	Cuarzo SiO_2 (g)	Cobre Cu (g)	Tiempo de molienda (min)
Cu1-0	5	5	1	0
Cu1-30	5	5	1	30
Cu1-60	5	5	1	60
Cu0-60	5	5	0	60
Cu5-60	5	5	5	60

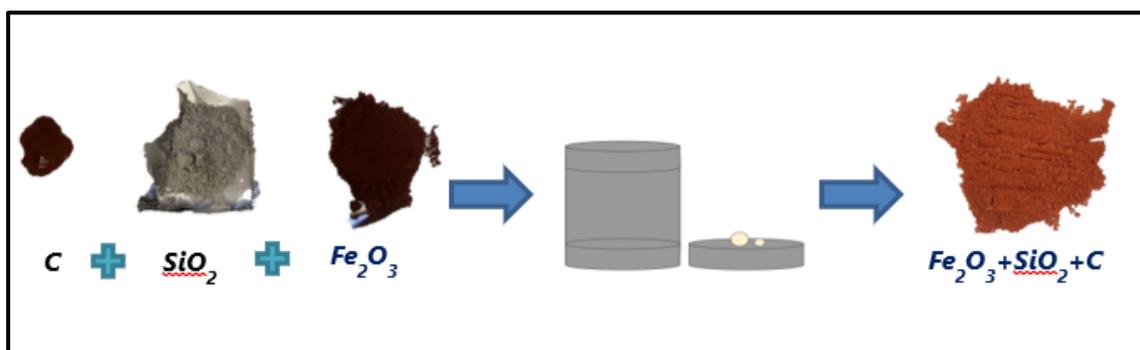


Figura 2.1 Representación esquemática del proceso de molienda mecánica para la obtención de los polvos de catalizador.

2.3 Síntesis de NTC

Los polvos obtenidos se colocaron en el interior de un reactor para un experimento DQV-AA (figura 2.2). La solución precursora de carbono y nitrógeno consistió en una mezcla de tolueno 95.1 % en peso (Sigma-Aldrich) y NN-dimetilformamida 4.9% en peso. El polvo de catalizador fue expuesto a una reducción de 30 min usando un flujo de una mezcla de gases H₂ y Ar a 1.5 l / min. El tiempo de síntesis fue de 60 min en todos los casos con tres temperaturas diferentes (750°C, 850°C y 950°C). En particular nuestro método consiste en un tubo de cuarzo con conectores macho y hembra estándar en los extremos, colocado en el interior de un horno tubular (Termo scientific Tube Furnace 21100) de 40 cm de longitud. En una de las entradas del tubo de cuarzo se usa un conector de vidrio lineal para controlar la entrada de la nube de solución precursora que proviene del nebulizador. Este dispositivo es enfriado con agua y alimentado con señales ondulatorias generadas por un piezoeléctrico que a su vez es activado mediante un generador de frecuencias. El nebulizador contiene 320 ml de solución tolueno (Sigma Aldrich 99.9%) / NN-dimetilformamida (Sigma Aldrich 99%). De este nebulizador sale un vapor de solución que es arrastrada por el gas de Ar (5%) /H₂ (95%) hacia la zona caliente del tubo de cuarzo. La salida de este tubo de cuarzo se conecta a un condensador enfriado por agua, con el fin de enfriar el gas que sale del sistema. Este condensador a su vez está conectado a una trampa la cual contiene

aproximadamente 250 ml de acetona. Esta trampa se usa para controlar la presión en el tubo de cuarzo y recolectar los residuos del proceso. Se realizaron varias síntesis variando la temperatura (750 °C, 850°C y 950°C) con la finalidad de estudiar el efecto en el crecimiento de los NTC. En este caso el catalizador se colocó en el interior del tubo de cuarzo en una longitud de 20 cm, con una distancia de 19 cm desde la boquilla de entrada del tubo. Una vez montado el sistema de DQV-AA, se inicia la síntesis. Este tubo de cuarzo se colocó de manera horizontal y centrado en el interior del horno. De la salida de la nube a la entrada del horno hay una distancia de aproximadamente 15 cm para evitar que el calor que se emite del horno llegue al nebulizador. También se verificó que no existieran fugas y de esta manera evitar variaciones en el flujo de gas. Durante el calentamiento se purga el sistema con el flujo de gas de arrastre para eliminar posibles materiales que pudieran contaminar nuestra muestra final. Cuando se alcanza la temperatura deseada se ajusta el flujo de gas Ar/H₂ a 1.5 l/min e inicia la reducción (30 min) este procedimiento se realizó en todas las síntesis. El tiempo de síntesis fue de 60 minutos en todos los casos. Una vez transcurrido 15 minutos de reacción se empieza a observar en la mayoría de las síntesis una coloración ligeramente oscura a la salida del horno. El color de la solución en la trampa cambió de tonalidad aumentó al aumentar la temperatura de síntesis. La temperatura de síntesis se mantuvo aproximadamente constante durante toda la reacción. Al finalizar el tiempo de reacción, se procedió a apagar el nebulizador, se apagó el horno y se esperó hasta que alcanzara la temperatura ambiente. Por último, se retira el tubo de cuarzo para la recolección de la muestra.

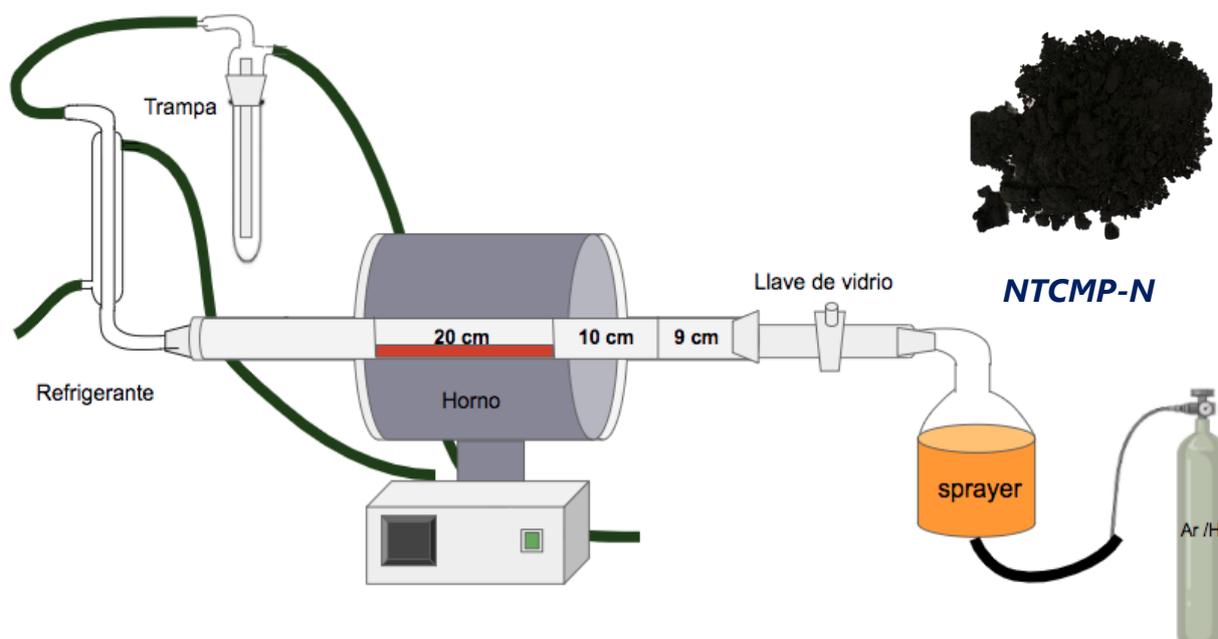


Figura 2.2 Montaje del sistema AACVD.

2.4 Recolección de la muestra

La recolección de muestra se realizó con ayuda de una varilla de acero. Cabe resaltar que este procedimiento fue rápido, ya que, se obtenía una gran cantidad de material que podía retirar fácilmente. Las muestras obtenidas en cada zona se pesaron con ayuda de una balanza analítica (Mettler Toledo XS105 Dual Range). Este procedimiento se aplicó para todas las síntesis. Una vez recolectadas las muestras, se almacenaron en viales de vidrio de 100 ml previamente etiquetados. Las etiquetas de las muestras siguieron la siguiente nomenclatura: **Cu1-60-850 (CuX-M-T)**, donde **X** significa la cantidad de Cu en la muestra, **M** indica el tiempo de molienda y **T** hace mención a la temperatura de síntesis, como se muestra en la [tabla 2.2](#). Posteriormente, los polvos serán analizados por los diferentes métodos de caracterización disponibles en este instituto.

Tabla 2.2 Nomenclaturas de las muestras realizadas a diferentes tiempos de molienda, cantidad de cobre y temperatura.

Nombre de la muestra			
Cu5-60-950	Cu1-60-950	Cu0-60-950	Cu1-60-850
Cu5-60-850	Cu1-60-850	Cu0-60-850	Cu1-30-850
Cu5-60-750	Cu1-60-750	Cu0-60-750	Cu1-0-850

2.5 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas en este estudio nos permiten conocer las propiedades de nuestros NTC. Para conocer la morfología, diámetro promedio, longitud y composición elemental se usó microscopía electrónica de barrido SEM, por siglas en inglés (Scanning Electron Microscope). Para conocer el número de capas y morfología interna de los NTC, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión TEM, por sus siglas en inglés (Transmission Electron Microscope). La estabilidad térmica de los NTC se midió mediante un análisis termogravimétrico (TGA). La espectroscopia raman permite conocer el grado de grafitización. Por último, se analizó la cristalinidad, fases presentes y tamaño de cristal por difracción de rayos X (DRX). A continuación, se presentará el fundamento teórico de cada técnica.

2.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El SEM es una técnica de caracterización que permite el análisis de morfología y composición química elemental del material, además, proporcionar información estructural significativa sobre las superficies de muchos especímenes [65]. SEM nos permite obtener una vista de la superficie con resoluciones de 1-20 nm [66], de este modo, se genera una imagen del área que se pretende observar. Esta técnica a diferencia de las otras microscopias utiliza electrones como fuente de excitación, como se muestra en la [figura 2.3](#). Las imágenes SEM se generan al escanear la muestra con el haz de electrones que interactúa con los átomos del material a analizar. Además, se pueden llevar a cabo varios tipos de interacciones entre los electrones y la muestra que dan lugar a diferentes señales.

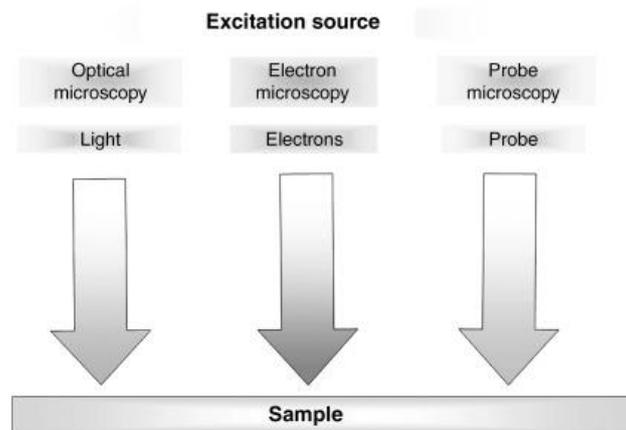


Figura 2.3 Tipos de fuentes de excitación comúnmente utilizadas en técnicas de microscopía [67].

El SEM consta de dos componentes principales: una columna y un condensador electrónicos. A través de la columna los electrones atraviesan desde su punto de emisión hasta que alcanzan la muestra ([figura 2.4](#)). El haz de electrones se emite desde un filamento y estos electrones son acelerados por un potencial eléctrico (1-400 kV). El rayo es enfocado por una lente de objetivo y escaneado por un barrido sobre la muestra. Es necesario que el tamaño del punto del haz sea mínimo para obtener una mejor resolución [66,67].

Los electrones son recolectados por un detector y su intensidad de muestra frente a la posición del haz primario en la muestra. Estos detectores, captan la dispersión de señales que resultas de la interacción de los electrones con la muestra. Los detectores son transductores de energía que transforman un tipo de señal en una señal eléctrica. Para evitar la carga eléctrica de la muestra por el haz de electrones, los materiales deben ser conductores o deben cubrirse con una capa conductora delgada [66]. El condensador electrónico proporciona botones de control e interruptores que permiten ajustes del instrumento como la corriente del filamento, el voltaje de aceleración, el enfoque, la ampliación, el brillo y el contraste [68].

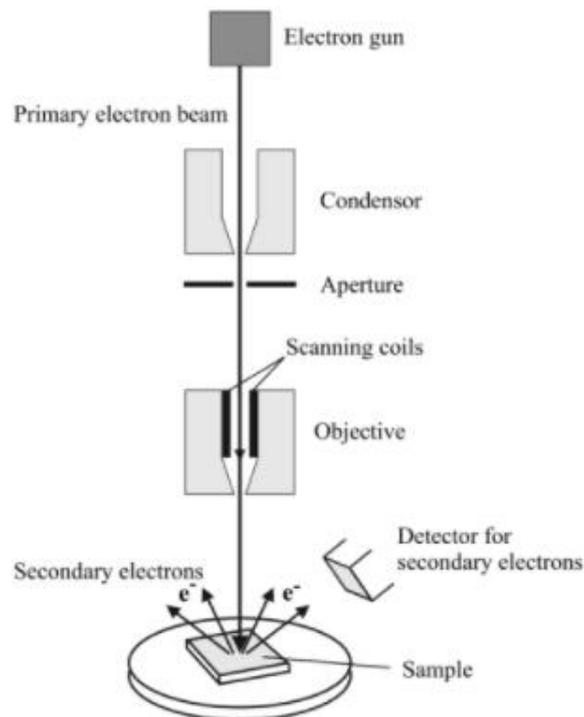


Figura 2.4 Esquema del microscopio electrónico de barrido SEM [66].

Como se mencionó anteriormente el SEM se encarga de capturar e interpretar algunas señales emitidas durante la interacción del haz de electrones con la muestra [67]. Cuando los electrones se aceleran hasta niveles de alta energía y se enfocan en un material, pueden dispersarse o retro dispersarse elástica o inelásticamente, o producir muchas interacciones, fuente de diferentes señales como rayos X o electrones Auger (figura 2.5). La dispersión elástica resulta de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico de la imagen. La

dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y átomos de la muestra, que resulta en que el haz de electrones primario transfiera energía sustancial a dichos átomos. Cuando los electrones primarios golpean la superficie de la muestra parte de su energía se transfiere a los electrones en la muestra, generando la emisión de electrones secundarios (energías bajas ≈ 20 eV). Al tener poca energía, solo pueden escapar de una región dentro de unos pocos nanómetros de la superficie del material [69,66]. Los electrones secundarios reflejan principalmente la topología superficial. Además, de los electrones secundarios también hay electrones retrodispersados. Estos electrones pueden obtener una imagen de contraste del material, debido a las variaciones en la composición química de un espécimen. Este modo es menos sensible a la superficie, ya que la profundidad de penetración está en rango de varios cientos de nanómetros. Un electrón retrodispersado es un electrón primario que se ha expulsado de un sólido mediante la dispersión a través de un ángulo superior a 90° como resultado de varias colisiones [66,69-71].

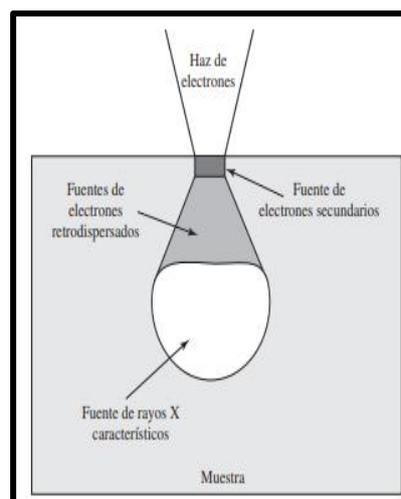


Figura 2.5 Señales generadas por la interacción de haz de electrones y espécimen en el microscopio electrónico de barrido y las regiones desde donde se pueden detectar las señales [72].

En el caso de los NTC, esta técnica permite capturar una imagen estructural y así obtener la forma, la longitud, el diámetro y la morfología [66]. Además, se puede cuantificar el porcentaje de materiales por unidad de área que se encuentran dentro de las imágenes de la muestra SEM. También es posible

estimar un grado de pureza encontrando morfologías tubulares, partículas esféricas y objetos irregulares [73]. Lo recomendable en esta técnica es realizar imágenes con la misma escala y magnificación para todas las muestras, para que se establezca un estándar en la caracterización. Lehman et al [73] menciona que, a 20 X y 500 X, se puede determinar si la muestra de polvo consiste de tubos, objetos tubulares enredados o aglomerados de partículas. A 2500X y 5000X, es posible cuantificar la superficie total ocupada por objetos tubulares y objetos no tubulares, para determinar un grado de pureza dentro de las muestras de polvo. Los diámetros de los NTC se pueden estimar con aumentos >20,000X. La longitud de los nanotubos se puede estimar solo si se encuentran alineados.

En este estudio las muestras se caracterizaron utilizando un equipo de emisión de campo (figura 2.6) FEI-Helios NanoLab Dual Beam (600) que genera el haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno (W) sometido a una diferencia de potencial para extraer el haz de electrones por emisión de campo. Ofrece una resolución de 0.9 nm y opera en alto vacío. En el modo de electrones secundarios y retrodispersados.



Figura 2.6 Microscopio electrónico de barrido (FEI-Helios NanoLab Dual. Beam 600).

Preparación de muestras para SEM

Es importante realizar una adecuada preparación de la muestra para poder obtener una mejor calidad en las imágenes. La técnica de preparación fue para

muestras en polvo. En primer lugar, se limpiaron los pines y la caja que los contiene con etanol para evitar contaminación de las muestras y del equipo. Los pines se colocaron en la caja previamente etiquetada con ayuda de unas pinzas. Posteriormente, se colocó cinta de carbono doble sobre el pin, con la finalidad de evitar que algunas partículas sólidas se dispersen contaminando el equipo. Por último, las muestras se sopletearon con ayuda de un compresor para asegurar que el polvo no se dispersara en el equipo. Como todas las muestras se encontraban en polvo, este procedimiento se repitió para cada muestra.

2.5.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de TEM nos permite conocer la morfología al igual que SEM, sin embargo, en este caso los electrones penetran en la muestra siempre y cuando sea delgada (máximo 100 nm) y luego se toman imágenes con las lentes apropiadas. El TEM está constituido principalmente por: (1) dos o tres lentes condensadoras, (2) una lente objetiva (3) algunas lentes intermedias. Con esto es posible una visualización inmediata o para grabación por un sistema de cámara electrónica. La forma en que se operan las lentes de imagen determina el aumento de la imagen MET. Su diseño y funcionamiento determinan el diámetro del haz de electrones (a menudo llamado iluminación) en el espécimen y el nivel de intensidad en la imagen MET final [71, 74]. La señal en MET se obtiene a partir de electrones tanto desviados como no desviados que penetran en el espesor de la muestra [70]. La resolución puntual de los TEM modernos se encuentra en el rango de 0.1 nm. Además, de la buena resolución espacial, la fuerte interacción de los electrones con la materia permite que el volumen de interacción sea extremadamente pequeño [72]. El haz de electrones altamente energético utilizado en TEM interactúa con la materia de la muestra para producir radiación y partículas características; estas señales a menudo se miden para proporcionar la caracterización química de materiales utilizando EDS, EELS [68]. Mediante EELS un haz de electrones de baja energía (1 a 10 eV) se enfoca en la superficie de una muestra y los electrones dispersados se analizan de acuerdo

con la energía del haz y el ángulo de este haz. Algunos de los electrones dispersados sufren pérdidas de energía debido a la excitación vibracional de las moléculas de la superficie [72].

Con el TEM a diferencia del SEM, se obtienen imágenes donde es posible ver el interior de los NTC a escala atómica. Además, es posible analizar las muestras de dos formas: (1) modo de difracción y (2) modo de imagen. En la primera se obtiene un patrón de difracción de electrones que se origina en el área de muestra iluminada por el haz de electrones siempre y cuando la muestra se encuentre en un eje de zona. Este patrón es equivalente a un patrón de DRX. Para una muestra cristalina se obtendrá un patrón de puntos en la pantalla y para una muestra policristalina se observará un patrón de polvo o un anillo [72]. El material vítreo o amorfo producirá una serie de halos difusos [71].

El TEM se utiliza principalmente para conocer la morfología interna de los nanotubos de manera complementaria a SEM. Para casos específicos se puede utilizar TEM de alta resolución (MET-AR) para determinar la forma en que se organizan las estructuras tubulares y determinar la distribución de diámetros externos e internos [73]. El diámetro de los NTC se puede determinar midiendo directamente la distancia entre dos líneas oscuras asociadas con los NTC en una imagen MET [76]. El grado de cristalinidad se puede establecer calculando la transformada de Fourier (TF) al realizar alta resolución.

El equipo utilizado para este estudio fue un microscopio electrónico de transmisión TEM TECNAI F30 (300 kV) Tipo FEG marca FEI (figura 2.7). Con una resolución de 1.8 Å punto a punto en MET-AR. La resolución del análisis de EDS es de 20 nm en campo claro.



Figura 2.7 TEM TECNAI F30 (300 kV) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

Preparación de muestras para TEM

Al ser una técnica muy costosa solo se analizaron 5 muestras de NTC, que requiere de una mínima cantidad de muestra para ser analizado, por lo tanto, la preparación es un factor muy importante para obtener imágenes de mejor calidad, principalmente si se necesita alta resolución. Inicialmente, como las muestras se encontraban en polvo, fue necesario dispersarlas con etanol, para este paso se diluyó una mínima cantidad de polvo en un vial de vidrio de vidrio con 5 ml con un disolvente orgánico que no afecte a la muestra, en este caso utilizamos etanol. Luego, se sónico durante 10 minutos en un baño ultrasónico. Es importante que la solución se torne ligeramente oscuro. Posteriormente, se depositó una pequeña gota de esta solución en una rejilla de cobre. La rejilla de coloco en papel aluminio y se dejó en el horno durante un día como mínimo, esto para eliminar cualquier residuo de etanol. Las rejillas son colocadas en los portamuestras del MET para su estudio.

2.5.3 Difracción de rayos X (DRX).

La dispersión de rayos X por átomos que están en posiciones ordenadas se llama difracción [75]. Cuando un haz de rayos X de longitud de onda λ , incide sobre dos planos, es difractado en un ángulo θ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector, si estas llegan en fase. El pico que aparece cuando se representa la intensidad de radiación que llega al detector frente al ángulo θ , cumple la condición de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

En la ecuación anterior, d es la distancia entre dos planos consecutivos y n es un número entero que llamaremos orden de la reflexión [74]. DRX puede revelar fases cristalinas y propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, epitaxia, composición de fase, orientación preferida y estructura del defecto) de estas fases, así como, impurezas presentes en los materiales [71,77]. Además, ofrece una precisión en la medición de espaciamentos atómicos. Las intensidades medidas con DRX pueden proporcionar información cuantitativa y precisa sobre los arreglos atómicos en las interferencias (por ejemplo, en multicapas) [71]. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son la posición, intensidad y perfil de los picos. Las direcciones en las que un haz de longitud de onda λ es difractado dependen del sistema cristalino al que pertenece el cristal y de sus parámetros de red. Es decir, las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y el tamaño de la celda unidad. Lo que hace del patrón de difracción una huella dactilar de la estructura cristalina. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de cristal y tensiones [75]

En el caso de los NTC, la difracción de rayos X, nos indica la presencia de una fase de grafito, en el cual, el plano más significativo está en la posición (002). Cuando el haz de rayos X choca contra una pared de NTC, produce (002) [78]. Este pico se genera posiblemente por los reflejos de las redes atómicas de carbono

hexagonales y las capas de apilamiento de nanotubos paralelas [79]. La posición del pico prevaeciente da lugar a la información sobre el espaciado entre las capas de nanotubos [78]. El pico tiene una forma simétrica, pero podrían producirse ligeros cambios asimétricos debido al aumento del diámetro del NTC produciendo una menor distancia entre las capas gráficas [80]. Algunas razones que podrían afectar la intensidad y el ancho de los picos son el número de capas, las distancias entre las capas y las orientaciones de los NTC [81-83]. Cuando se utiliza Fe como catalizador metálico se ha observada lo presencia de picos relacionados al carburo de hierro.

Mediante esta técnica también es posible determinar el tamaño del cristal con la ecuación de Scherrer [84].

$$\varepsilon = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (2)$$

Donde ε es el tamaño aparente del cristalito, λ es la longitud de onda de la radiación, b es el ensanchamiento adicional (en radianes) y θ es el ángulo de Bragg, K es un número adimensional del orden de unidad, K conocido como la constante de Scherrer (0.9).

Para esta caracterización se utilizó un difractómetro de polvos Bruker AXS D8 Advance (Figura 2.8) con un intervalo de 10° - 90° a una velocidad de 4.0 con un paso de 0.01° por segundo. El filamento de este equipo es de Cobre (Cu) el cual emite radiación $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$, $k\beta = 1.54439 \text{ \AA}$ y $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$.



Figura 2.8 Equipo utilizado para el análisis DRX SmartLab RIGAKU.

Preparación de muestras para DRX

La preparación se realizó para muestras en polvo. Esta técnica requiere como mínimo 1 gramo de muestra para poder cubrir de forma homogénea el volumen del portamuestra y de este modo realizar un buen análisis. Inicialmente, se colocó cuidadosamente la muestra en el portamuestra, distribuyendo uniformemente la muestra con ayuda de una espátula, es necesario colocar la muestra al centro y tratar de formar una película delgada. En caso de que el volumen de la muestra no sea suficiente, existe la posibilidad de utilizar el portamuestra especial denominado “de ruido cero”, el cual cuenta con una oblea metálica de silicio monocristalino, que permite colocar volúmenes de polvo pequeño. El portamuestra se colocó sobre el sujetador circular que se encuentra dentro del difractor, a una distancia de ~ 1 mm.

2.5.4 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es principalmente una herramienta de caracterización estructural. Se utiliza ampliamente para proporcionar información sobre estructuras químicas y formas físicas, para identificar sustancias de los patrones espectrales característicos ("huella digital") y para determinar cuantitativa o semi cuantitativamente la cantidad de una sustancia en una muestra. Cuando la radiación atraviesa un medio transparente, las especies presentes dispersan una fracción del haz en todas direcciones. La difusión Raman es resultado del mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se asocian con la absorción infrarroja. De este modo los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja [85]. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90°, con ayuda de un espectrómetro apropiado. En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar un estado de corta duración llamado “estado virtual.”. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas, pero no todas, están presentes en el nivel vibratorio de energía más baja. Dado que los estados virtuales no son estados reales de

la molécula, sino que se crean cuando el láser interactúa con los electrones y causa polarización, la energía de estos estados está determinada por la frecuencia de la fuente de luz utilizada. Después de la interacción la molécula puede relajarse de dos maneras: (1) volviendo al estado energético inicial o (2) regresar a un estado energético diferente. En la primera, se libera una energía igual a la absorbida. Lo cual constituye a la dispersión elástica o de Rayleigh y proporciona una línea central fuerte en el espectro de dispersión. Sin embargo, una pequeña porción de la energía almacenada se transfiere a la muestra en sí, lo que estimula los modos de vibración. El proceso de Rayleigh será el más intenso, ya que la mayoría de los fotones se dispersan de esta manera. No implica ningún cambio de energía y, en consecuencia, la luz vuelve al mismo estado de energía. Por otra parte, al no regresar al estado inicial, habrá un intercambio de energía, denominada dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Cuando la energía que se libera es menor que la que se absorbe, la longitud de onda aumenta y disminuye la frecuencia de la radiación esta dispersión recibe el nombre de Stokes. Si la molécula libera más energía que la que se absorbe, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes. Las intensidades anti-Stokes son fuertemente dependientes de la temperatura, mientras que las intensidades de Stokes son solo débilmente dependientes de la temperatura. Por esta razón, la dispersión anti-Stokes rara vez se mide. Los instrumentos para la espectroscopía Raman moderna constan de una fuente láser, un sistema para iluminar la muestra que recolecte la luz dispersada, una rejilla de difracción para dividir la luz dispersada en longitudes de onda y un fotodetector para medir la luz dispersada conectado a una computadora para la obtención, registro y manipulación de los espectros Raman [71,73,86,87].

La espectroscopia Raman ha demostrado ser una herramienta excelente para investigar la naturaleza gráfica de los NTC. La espectroscopia Raman brinda información acerca de la pureza, defectos, alineación del tubo y propiedades vibratorias y electrónicas de los NTCPS [73,86]. La espectroscopia Raman proporciona una sonda sensible para estudiar estructuras de carbono donde los electrones o fonones son importantes. Inclusive es posible observar cambios

debido al dopaje [74]. Existen dos bandas características en los NTC. La primera denominada "banda G" que se le atribuye principalmente a de modos vibración de carbono en el plano en la red de grafitica localizada entre $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ [88], así como, un pico único presente 1582 cm^{-1} [89] corresponde a las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono. Este pico es una buena medida de la grafitización de la muestra, esta banda G se compone de dos características (G + y G-). La banda G + corresponde a desplazamientos atómicos a lo largo del eje del nanotubo, es independiente del diámetro, en oposición a la banda G, que corresponde a los desplazamientos atómicos circunferenciales. La banda G- tiene una forma de línea diferente para los sistemas semiconductores y metálicos [73]. Otra banda característica de los NTC es la "banda D" se genera a través de la presencia de defectos e impurezas, incluidos los heteroátomos de sustitución, los límites de grano y las vacantes, así como los efectos de tamaño finito, disminuyen la simetría de la red de grafito infinito y dan como resultado la activación de la intensidad de la banda D en el espectro Raman y se atribuye a un modo de simetría A, el cual solo se activa por una pérdida de simetría de traslación ($1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$). Las formas de las líneas y los anchos de estos modos varían significativamente, dependiendo de qué tan cerca esté el láser del nanotubo y si el nanotubo es semiconductor o metálico [73,88]. El espectro típico de un NTCPS tiene pico de baja frecuencia ($<200\text{ cm}^{-1}$), asignado al modo de respiración radial de simetría A_{1g} (RBM). Este pico está ausente en el grafito y es la firma principal de un NTCPS. La frecuencia de este modo depende solo del diámetro del tubo. Otra banda característica se encuentra alrededor de 2600 cm^{-1} , es un armónico de segundo orden del modo D. Está etiquetado como G' o, a veces, D* o 2D. La banda G' es indicativa de un orden de largo alcance en una muestra y surge de un proceso de dispersión de segundo orden de dos fonones que resulta en la creación de un fonón inelástico [73]. A menudo, este modo G se puede usar para distinguir entre NTCMP y NTCPS: mientras que la banda G se divide claramente en dos bandas en NTCPS, la banda G generalmente está formada por una característica asimétrica amplia en NTCMP [73].

Para NTC dopados con nitrógeno la relación de intensidad ID/IG puede estimar la concentración de defectos generados por la inclusión de N en los NTC, demostrando que a medida que la relación ID/IG disminuye, los NTC tendrán una estructura más ordenada [90].

La espectroscopía Raman se considera una técnica de análisis no destructiva debido a que se realiza directamente sobre el material sin necesidad de ningún tratamiento previo además de que el uso de luz normalmente no causa daños en la muestra a menos que ésta sea fotosensible o se irradie con demasiada intensidad por periodos prolongados de tiempo. Las muestras sintetizadas se analizaron con un espectrómetro micro Raman de Renishaw. Con un láser de excitación de 633 nm de longitud de onda.

Preparación de muestras para Raman.

Para esta técnica se utiliza una mínima cantidad de muestra. En primer lugar, se colocó un cuadro pequeño de cinta de doble cara sobre un portaobjetos de vidrio, que permitió fijar el material para evitar que se mueva del portaobjetos durante su análisis. Posteriormente, se depositó una pequeña cantidad de muestra sobre la cinta doble cara. Debido a que la cantidad de material que se requiere para medir los espectros Raman es muy pequeña, se pueden montar varias muestras en un mismo porta objetos.

2.5.5 Análisis termogravimétrico (TGA).

Los métodos térmicos han sido estudiados para conocer la estabilidad térmica de ciertos materiales y determinar su temperatura de oxidación o descomposición de estos. El análisis termo gravimétrico (TGA) estudia el análisis térmico cuantitativo de una muestra cuando esta es sometida a un calentamiento. Mediante esta técnica se puede determinar la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura, pero no es posible conocer exactamente las especies que lo causan. La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura denominado termograma, nos brinda información

sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo [75]. El programa puede involucrar calentamiento o enfriamiento a una tasa fija de cambio de temperatura, o mantener la temperatura constante, o cualquier secuencia de estos [88].

La temperatura inicial se define como la temperatura a la cual se comienza a registrar la pérdida de peso y el material empieza a descomponerse, mientras que la temperatura final viene definida como el punto en el que alcanza la máxima pérdida de peso y refiere a la temperatura de oxidación. Cuando la velocidad de calentamiento es lineal y el proceso endotérmico siempre es > 0 , esto quiere decir que el material mantiene sus propiedades sin cambio durante un proceso de calentamiento. Los factores que pueden afectar la información del análisis son; la velocidad de calentamiento de la muestra, la atmosfera en la que se realiza el análisis, la sensibilidad del equipo, la geometría del horno y del porta muestras [73,75].

En esta técnica se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. La diferencia de temperatura entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia se controla y se grafica contra la temperatura de la muestra para dar una termo grama diferencial [86]. La curva ATD es generalmente una gráfica de la diferencia de temperatura (ΔT) como la ordenada contra la temperatura T (u ocasionalmente, el tiempo) como la abscisa. Un evento endotérmico da un 'pico' hacia abajo y el máximo pico coincide con el punto de inflexión de la curva TG [91].

Análisis termogravimétrico en NTC.

La estabilidad térmica y la pureza de muchos carbonos han sido evaluadas mediante TGA en aire [23]. Los parámetros importantes medidos en la curva de

pérdida de peso son la temperatura de inicio, la temperatura de oxidación y la masa residual. La temperatura de oxidación se define a menudo como la estabilidad térmica del material. La masa residual obtenida después del calentamiento se suele atribuir al catalizador metálico utilizado para fabricar los nanotubos. La estabilidad térmica se suele atribuir a la unión aromáticas dentro de la estructura de NTCMP, pero puede verse influida por el número de paredes, la presencia y composición del catalizador, los defectos dentro de los NTC y la presencia de otros materiales dentro de la muestra como carbono amorfo. Las temperaturas de oxidación para los NTCMP varían de un material a otro, pero típicamente están en el rango de 400–650 ° C. Los contaminantes de carbono amorfo y los NTCPS tienen temperaturas de oxidación más bajas (200–300 ° C y 350–500 ° C, respectivamente) [73].

El análisis termogravimétrico se realizó con un STA 6000 Perkin-Elmer (figura 2.9) en las siguientes condiciones: Las muestras se calentaron en un analizador térmico simultáneo en un rango de temperatura de 100–700 ° C con una velocidad de calentamiento de 20° C / min bajo flujo dinámico de oxígeno (20 ml / min).



Figura 2.9 Equipo utilizado para el análisis termogravimétrico en un STA 4000 Perkin-Elmer.

Preparación de muestras para TGA.

Para ese análisis no se requiere de una preparación previa, solo es necesario tener la muestra en polvo. El primer paso fue pesar cada espécimen en una balanza analítica (Modelo Mettler Toledo XS105 Dual Range). En este análisis

se utilizaron ~1.6 mg por muestra. Posteriormente cada muestra se depositó en un crisol, el cual se situó en el equipo, para su análisis.

CAPÍTULO 3: Resultados

3.1 Introducción

A continuación, se presentan los resultados de investigación de los catalizadores utilizados y los NTC obtenidos con estos nuevos catalizadores. Se analizará un

total de 5 catalizadores y 11 muestras de NTC. Las muestras se clasificaron en un modo comparativo, a fin de conocer los cambios al variar la cantidad de cobre en el catalizador, el tiempo de molienda y la temperatura de síntesis. En primer lugar, se muestran las caracterizaciones por microscopía electrónica de barrido SEM, por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscope) que nos brinda información sobre la morfología superficial de nuestros NTC, asimismo, nos permite realizar un análisis químico elemental para determinar los posibles elementos que se encuentran en la muestra. Además, esta técnica nos ayuda a estimar el diámetro promedio de nuestros NTC. Todas las muestras se caracterizaron utilizando un Helios Nanolab 600 Dual Beam y un FEI - ESEM QUANTA FEG-250 con un detector de electrones retrodispersados (BSE-SEM) y un detector de electrones secundarios para microscopía electrónica de barrido (SEM). Las mediciones de los diámetros de los NTCMP-N se obtuvieron utilizando el software ImageJ de al menos 5 imágenes SEM de cada muestra. Después presentamos la caracterización por microscopía electrónica de transmisión TEM, por sus siglas en inglés (Transmission Electron Microscope) para observar el interior de nuestros NTC, verificar la presencia de morfologías tipo bambú y partículas en su interior. Esta técnica nos brinda información muy relevante para esta investigación. Posteriormente, para conocer las fases presentes se utiliza difracción de rayos x (DRX) usando un difractómetro de polvos Bruker AXS D8 Advance con un intervalo de 10° - 90° a una velocidad de 4.0 con un paso de 0.01° por segundo. El filamento de este equipo es de Cobre (Cu) el cual emite radiación $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$, $k\beta = 1.54439 \text{ \AA}$ y $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$. Con espectroscopia Raman podemos estimar la calidad de nuestros NTC mediante la relación I_D/I_G y conocer si hay algún efecto de dopaje en la estructura de los NTC. Podemos complementar esta técnica con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), ya que, de este modo podemos identificar los modos de vibración de C-N o N-CH₃, en caso de estar presentes en nuestras muestras. Por último, se muestran las caracterizaciones termogravimétricas (TGA) para conocer la estabilidad térmica del material a altas temperaturas, como pérdidas de peso y cantidad de residuos después de la oxidación de los NTC. El análisis termogravimétrico se realizó con un STA 6000 Perkin-Elmer en las siguientes condiciones: Las muestras se calentaron en un analizador térmico

simultáneo en un rango de temperatura de 50°C–900°C con una velocidad de calentamiento de 20° C / min bajo flujo dinámico de oxígeno (20 ml / min).

Inicialmente se reportan los pesos obtenidos al final de la síntesis, asimismo, de este modo se obtuvo la eficiencia de los NTC obtenidos. Los datos obtenidos para cada síntesis se muestran en la [tabla 3.1](#). Como se puede observar la eficiencia varió de acuerdo con el tiempo de molienda en la preparación del catalizador, con la cantidad de cobre, al agregar más cantidad de Fe, más cantidad de SiO₂ y al aumentar o disminuir la temperatura. De acuerdo con los resultados de peso y eficiencia, podemos ver que el aumento del tiempo de molienda tuvo un impacto favorable en el crecimiento de los NTC-N. La mayor eficiencia se encontró a 60 min, por lo tanto, los experimentos posteriores se realizaron bajo estas condiciones, pero con un aumento y disminución de temperatura. Otro aspecto que se puede distinguir es el contenido de Cu en la muestra, cuando no se incorpora Cu en la muestra en la producción de NTC es mayor, sin embargo, el Cu podría aportar mejores propiedades que se demostrará más adelante mediante las técnicas de caracterización correspondientes. Con un exceso de Cu (5 gramos) la eficiencia disminuye notablemente e indica una pérdida de material, por lo cual, se optó por tomar como referencia para sus estudios con diferentes temperaturas la muestra que contiene 1 y 5 gramos de Cu. Si bien, con una temperatura de 850°C la eficiencia fue buena, cuando aumentamos la temperatura a 950°C se observa un aumento. De modo contrario al disminuir la temperatura esta eficiencia disminuyó de manera significativa (3 gramos), esto se puede observar en la [figura 3.1](#).

Tabla 3.1 Eficiencia de NTC obtenidos en todas las síntesis.

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Eficiencia (%)
Cu1-0-850	2.0118	4.087	103.15
Cu1-30-850	2.068	4.883	136.12
Cu1-60-850	2.012	5.00	148.50
Cu0-60-850	2.0149	4.46	121.35
Cu5-60-850	2.0151	3.990	98

Cu0-60-750	2.0185	2.0285	0.49
Cu0-60-950	2.0157	5.715	183.52
Cu1-60-750	2.0176	2.0311	175.62
Cu1-60-950	2.0165	5.558	63.72
Cu5-60-750	2.015	2.090	3.72
Cu5-60-950	2.017	4.655	130.78

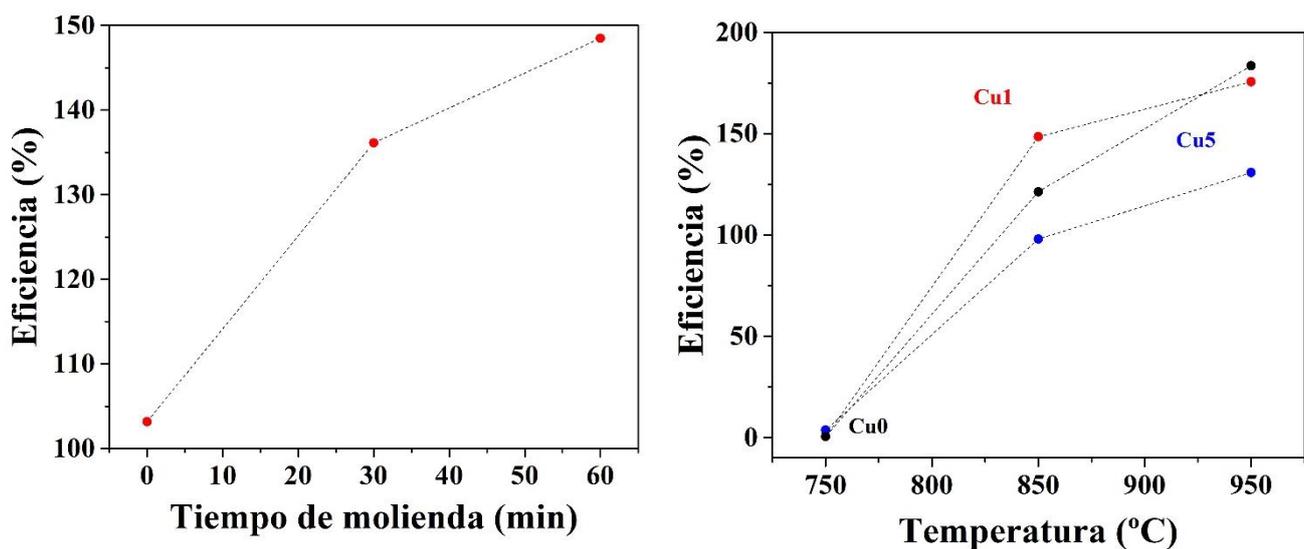


Figura 3.1 Eficiencia de NTC a) diferentes tiempos de molienda, b) cantidad de cobre a diferentes temperaturas.

3.2 Caracterización del catalizador

En primer lugar, analizaremos los diferentes catalizadores **Cu0-60**, **Cu1-30**, **Cu1-30**, **Cu1-60** y **Cu5-60** por todas las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente, a excepción de la técnica de TEM, ya que, como se mencionó anteriormente es una técnica muy costosa., por lo tanto, solo se seleccionaron las muestras más representativas.

3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La [figura 3.2](#) muestra las imágenes del catalizador a diferentes tiempos de molienda a una magnificación de 1000x y 25000x en modo de electrones retro dispersados. La primera imagen corresponde al catalizador sin ningún tratamiento de molienda (**Cu1-0**), en este caso se puede observar que el catalizador está compuesto principalmente de polvo fino poli disperso con algunas partículas irregulares grandes de hasta 17 995 nm y 16 570 nm, como se muestra en la [figura 3.2 a](#). Al realizar un acercamiento a una mayor magnificación podemos notar algunas esferas y partículas irregulares con tamaños principalmente entre 100 nm y 300 nm. La calidad de la imagen no es muy buena debido a la presencia del cuarzo que al ser un aislante este se carga con el equipo y podemos suponer que al no tener ningún tratamiento de molienda este material no se encuentra bien distribuido en la mezcla ([figura 3.2 b](#)). La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) a 1000x ([figura 3.2 c](#)) muestra la composición elemental de una posición específica en la muestra, que el espectro reveló que las tres muestras contenían principalmente elementos como carbono (C), oxígeno (O), hierro (Fe), silicio (Si) y cobre (Cu). Cuando realizamos 30 minutos de molienda (**Cu1-30**) también observamos polvo fino con partículas grandes de hasta 21 836 nm ([figura 3.2 d](#)). Al igual que el catalizador sin molienda al realizar una mayor magnificación encontramos partículas irregulares ([figura 3.2 e](#)), los tamaños varían principalmente entre 100 nm y 200 nm, aunque la calidad de la imagen continua sin ser la mejor, con un tamaño de partícula promedio de 239.35 nm. El EDS en esta posición revela un mayor porcentaje de oxígeno en comparación del catalizador sin tiempo de molienda ([figura 3.2 f](#)). Por último, al realizar una hora de molienda (**Cu1-60**) el polvo se ve más disperso con menos partículas grandes, esto debido al mayor tratamiento con molienda ([figura 3.2 g](#)). La imagen con una mayor magnificación mejoró con respecto a las muestras **Cu1-0** y **Cu1-30**, podemos suponer que debido al mayor tiempo de molienda el cuarzo quedo mejor dispersado en la mezcla generando una mejor calidad de imagen mostrando partículas esféricas e irregulares de entre 100 nm y 300 nm, como se observa en la [figura 3.2 h](#). El tamaño promedio de partícula es de 244.98 nm. Al igual que la muestra **Cu1-30**, el EDS muestra un mayor porcentaje en peso de oxígeno ([figura 3.2 i](#)). En la [figura 3.3](#), se

muestran los histogramas de distribución de partícula, que muestran una curva lognormal en los tres casos.

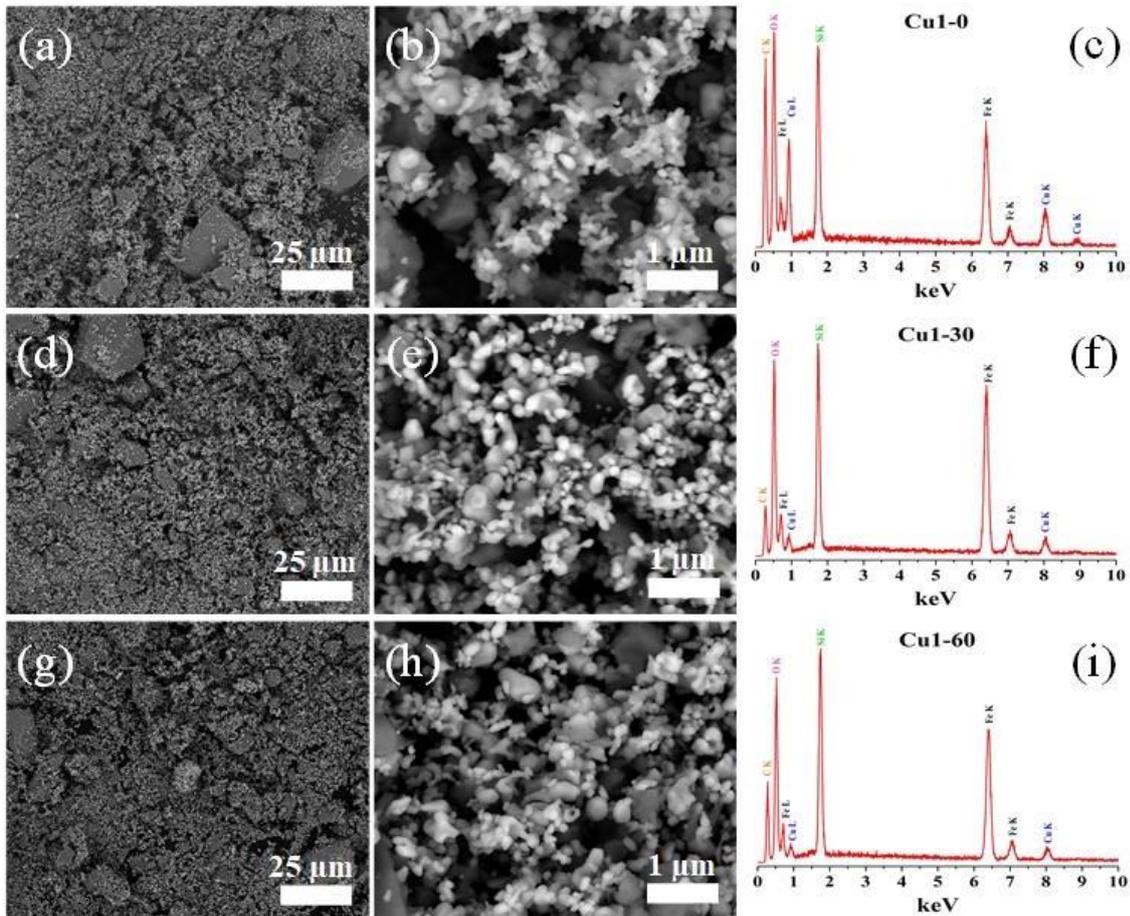


Figura 3.2 Micrografías comparativas de SEM del catalizador con diferentes tiempos de molienda con ERD (a) Cu1-0 a una magnificación de 1000x, (b) Cu1-0 a 25000x, (c) EDS general a 1000x de la muestra Cu1-0 (d) Cu1-30 a 1000x, (e) Cu1-30 a 25000x, (f) EDS general a 1000x de la muestra **Cu1-30** (g) **Cu1-60** a 1000x, (h) **Cu1-60** a 25000x y (i) EDS general a 1000x de la muestra **Cu1-60**.

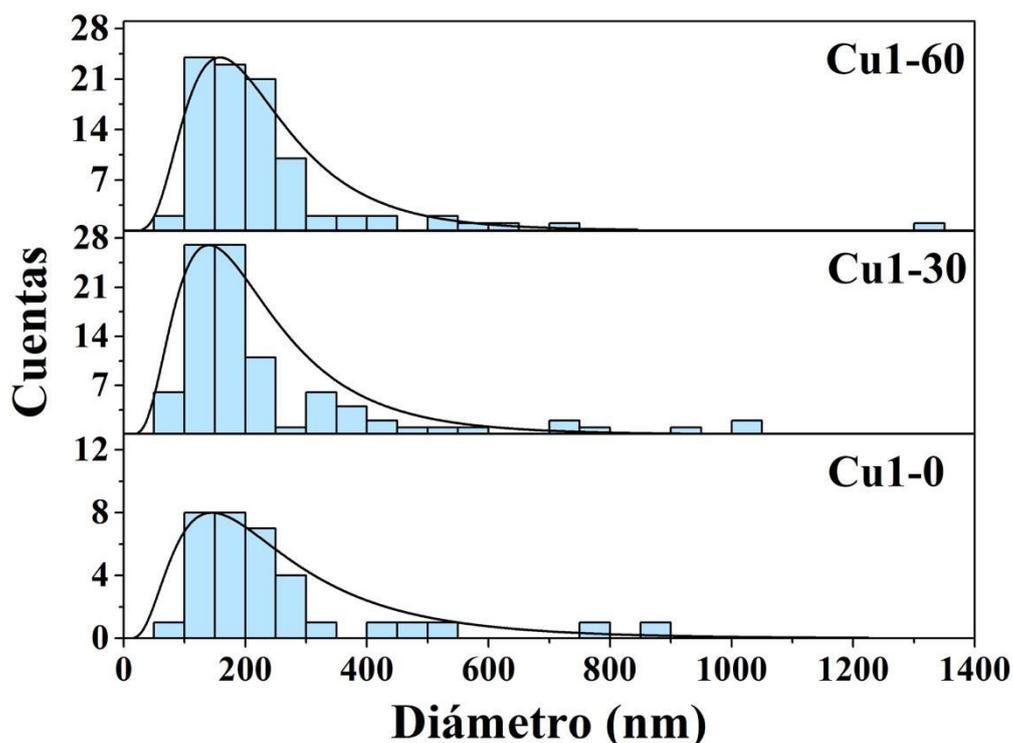


Figura 3.3 Histogramas de distribución del catalizador con diferentes tiempos de molienda.

Ahora se presentan las imágenes SEM con diferentes cantidades de cobre (0 g, 1 g y 5 g de cobre) con 60 minutos de molienda, ya que, en estudios anteriores se encontró que el tiempo de molienda óptimo para una mayor obtención de NTC es de 60 minutos. Las imágenes de las muestras que se presentan a continuación se realizaron en un equipo FEI-ESEM QUANTA FEG-250. Por lo tanto, la [figura 3.4](#) muestra las imágenes del catalizador a una magnificación de 1000x y 25000x en modo retro dispersados. La [figura 3.4 a](#) correspondiente a la muestra sin cobre (**Cu0-60**) muestra polvo disperso con partículas de gran tamaño (17 834 nm). Con un acercamiento se observan partículas brillantes de morfologías esféricas e irregulares con tamaños que se encuentran mayoritariamente entre 150 nm y 350 nm ([figura 3.4 b](#)). El EDS general a 1000x reveló la presencia de elementos como carbono (C), (O), (Fe) y (Si), con un mayor porcentaje en peso de O, como se muestra en la [figura 3.4 c](#). Cuando añadimos 1 gramos de cobre (**Cu1-60**) también encontramos polvo disperso con partículas irregulares de hasta 24 672 nm y 18 086 nm, como se muestra en la

figura 3.4 d. Al realizar un aumento se observan pequeñas partículas esféricas e irregulares con de 100 nm hasta 300 nm (figura 3.4 e). En esta muestra al contener 1 g de cobre, el EDS muestra pequeños picos de este elemento (figura 3.4 f). Por último, al añadir una mayor cantidad de Cu (5 gramos), el polvo disperso presenta partículas brillantes de gran tamaño (figura 3.4 g), que al hacer un acercamiento de 25000x a una de esas partículas se puede encontrar partículas pequeñas esféricas e irregulares en su interior con tamaños entre 100 nm y 300 nm, como se puede ver en la figura 3.4 h. Además, el EDS mostró picos más intensos de Cu en una imagen general a 1000x, por lo tanto, se puede considerar que esas partículas están compuestas principalmente de cobre. La muestra exhibió tamaños de grano promedio de 298.52 nm, 255.98 nm y 228 nm, con 0 g, 1 g y 5 g de cobre, respectivamente. En la figura 3.5, se muestran los histogramas de distribución de partícula, que muestran una curva log normal en los tres casos.

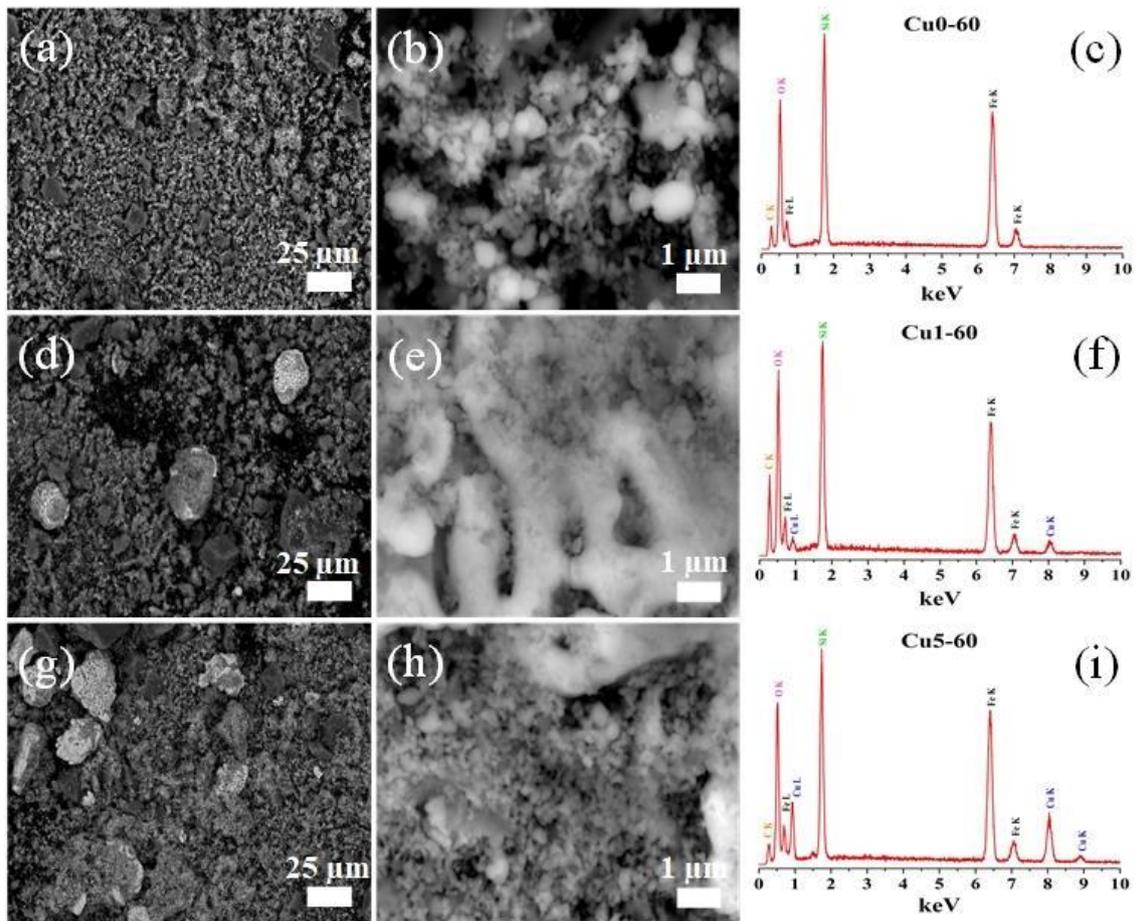


Figura 3.4 Micrografías comparativas de SEM del catalizador con diferentes cantidades de cobre con ERD (a) Cu0-60 a una magnificación de 1000x, (b) Cu0-60 a 25000x, (c) EDS general a 1000x de la muestra Cu0-60 (d) Cu1-60 a 1000x, (e) Cu1-60 a 25000x, (f) EDS gen a 1000x de la muestra **Cu1-60** (g) **Cu5-60** a 1000x, (h) **C5-60** a 25000x y (i) EDS general a 1000x de la muestra **Cu5-60**.

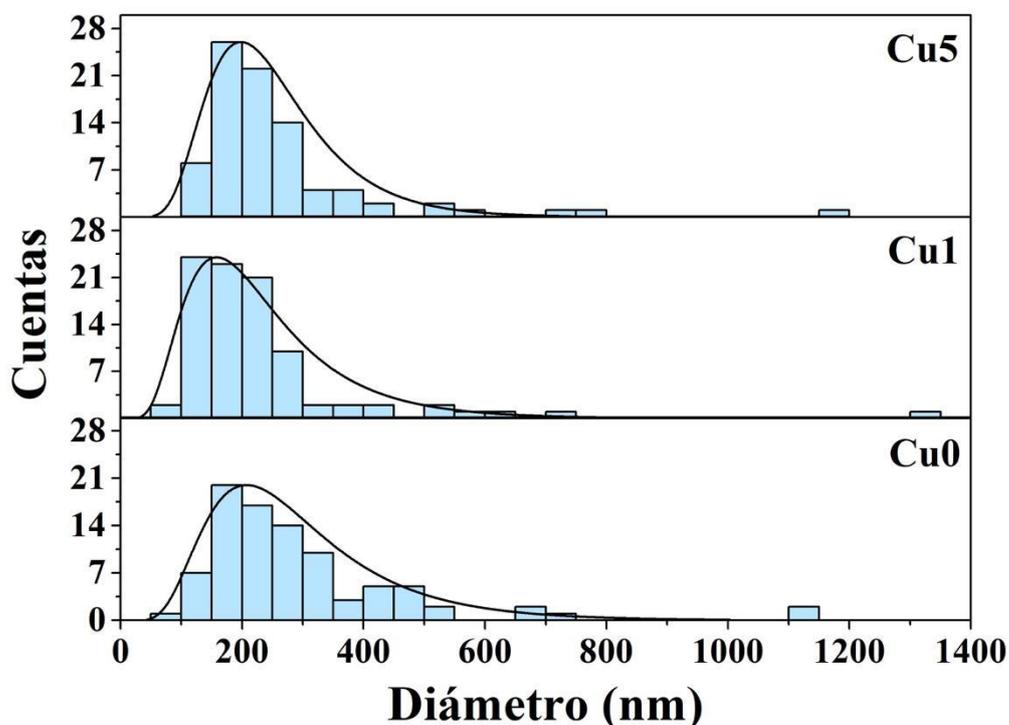


Figura 3.5 Histogramas de distribución del catalizador con diferentes cantidades de cobre.

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X nos permite conocer las fases que se encuentran presentes en nuestra muestra. La [figura 3.6](#), demuestra que los polvos de catalizador utilizados durante este estudio están compuestos por dos fases: hematita y cobre. Todos los catalizadores revelaron grandes picos correspondientes a los planos (012), (014), (110), (006), (113), (024), (116), (018), (214) y (300) correspondiente a la Fe_2O_3 (hematita) (96-901-5066) y picos correspondientes al plano (111) y (200) de la fase Cu (96-901-3115). Este comportamiento se dio a diferentes tiempos de molienda ([figura 3.6 a](#)) y con diferentes cantidades de Cu ([figura 3.6 b](#)). En el caso de diferentes tiempos de molienda, las muestras son muy similares, aunque destaca que a 60 minutos de molienda los picos de Cu se muestran ligeramente con mayor intensidad. Ahora cuando se varía la cantidad de cobre, podemos ver cambios más significativos

al aumentar a 5 gramos de Cu, observando una disminución en la intensidad de los planos que corresponden a la fase de hematita y un aumento considerable de la fase de Cu.

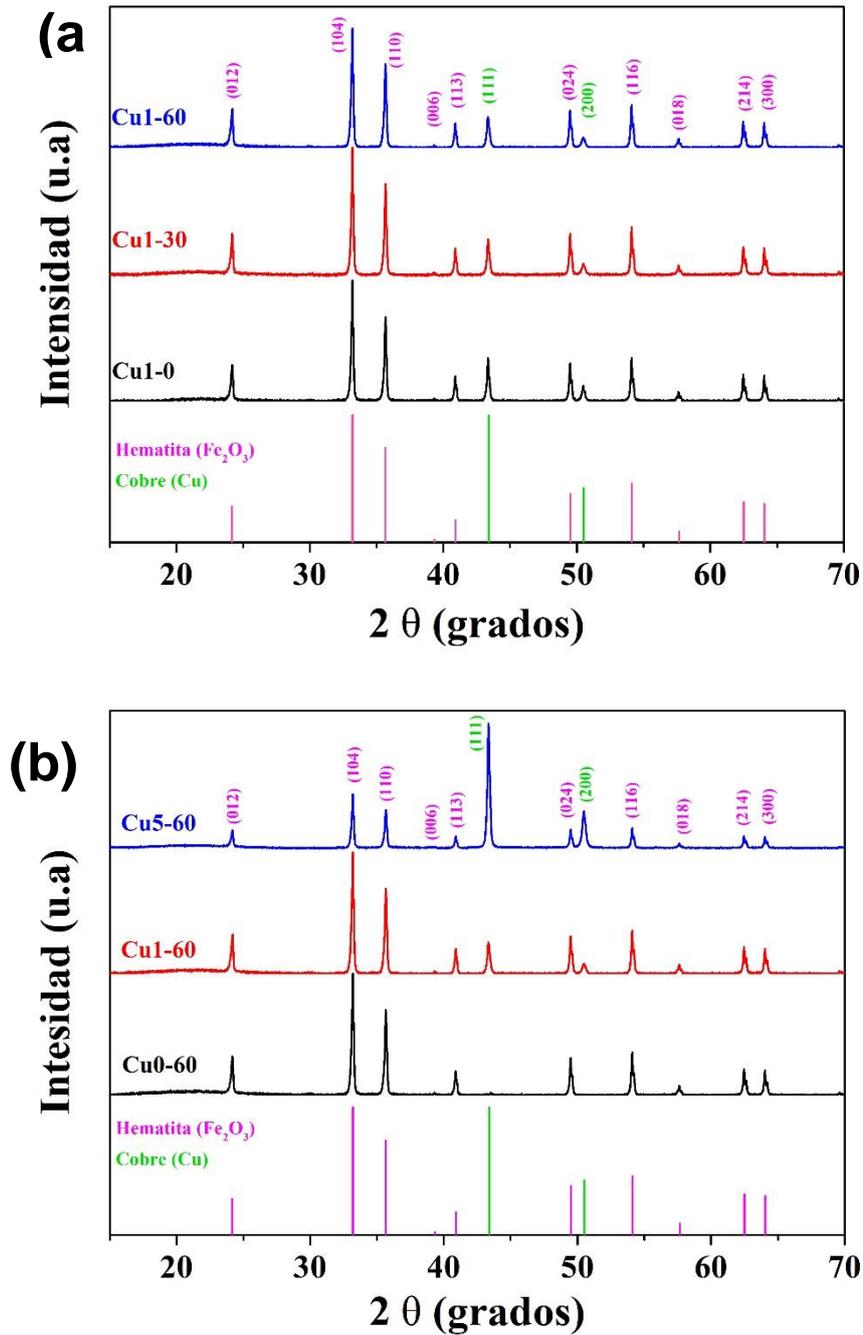
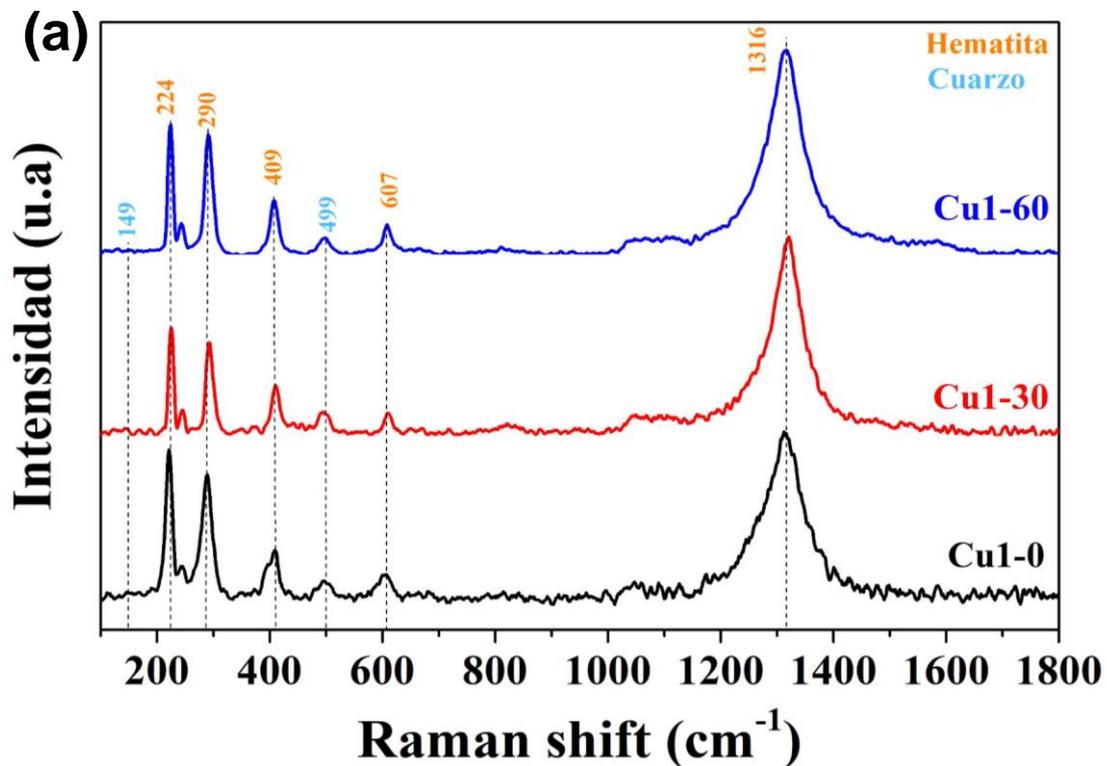


Figura 3.6 Figura X. Difractograma de rayos-X obtenidos para los catalizadores con (a) diferentes tiempos de molienda y (b) cantidades de cobre.

3.2.3 Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es principalmente una herramienta de caracterización estructural. Cuando la radiación atraviesa un medio transparente, las especies presentes dispersan una fracción del haz en todas direcciones. En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula. Los espectros Raman obtenidos de todos los polvos de catalizadores confirmaron la presencia de la estructura de hematita [92] como se identificaron en los picos a 224 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 409 cm^{-1} , 609 cm^{-1} y 1319 cm^{-1} . Los picos Raman observados a 153 cm^{-1} y 496 cm^{-1} corresponden al cuarzo [93]. Este comportamiento se dio en ambas figuras con diferentes tiempos de molienda (figura 3.7 a) y diferentes cantidades de cobre (figura 3.7 b).



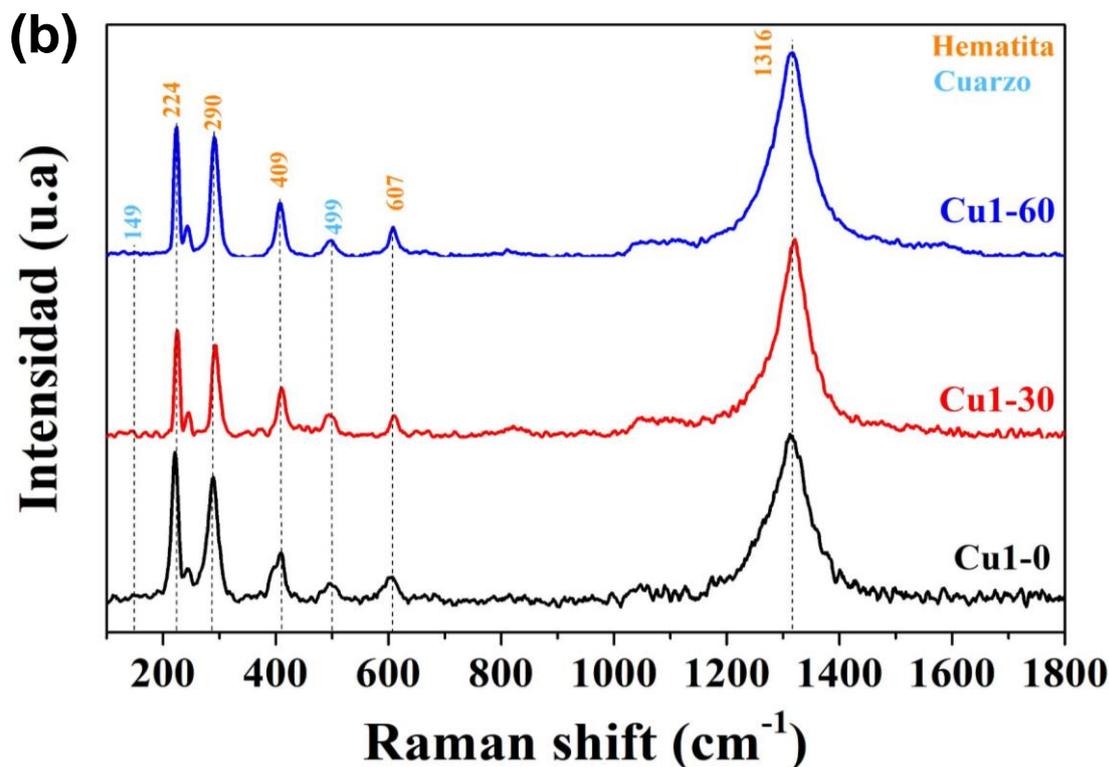


Figura 3.7 Espectro Raman obtenido para los catalizadores con (a) diferentes tiempos de molienda y (b) cantidades de cobre.

3.2.4 Termogravimetría (TGA)

La [figura 3.8](#) muestra los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) de los cinco catalizadores utilizados para la síntesis de NTC. Inicialmente, las muestras sufrieron una pérdida de peso durante los primeros 25°C, esta pérdida está relacionada a la humedad en la muestra o evaporación del agua. Partir de los 300°C hubo un aumento en el peso. Este aumento de peso se asocia con la oxidación de los residuos del vial o a la oxidación del hierro. Para la muestra **Cu1-0** tuvo un aumento a 289°C, al aumentar el tiempo de molienda este aumento se presentó a 307 ° C en la muestra **Cu1-30**. Por último, a 60 minutos (**Cu1-60**) este aumento se dio a 305°C ([figura 3.8 a](#)). Ahora con diferentes cantidades de cobre estos aumentos se dieron a 199°C, 305°C y 305°C, para 0,

1 y 5 gramos de cobre, respectivamente (figura 3.8 b). El comportamiento de la temperatura de oxidación vario conforme aumentaba la cantidad de cobre.

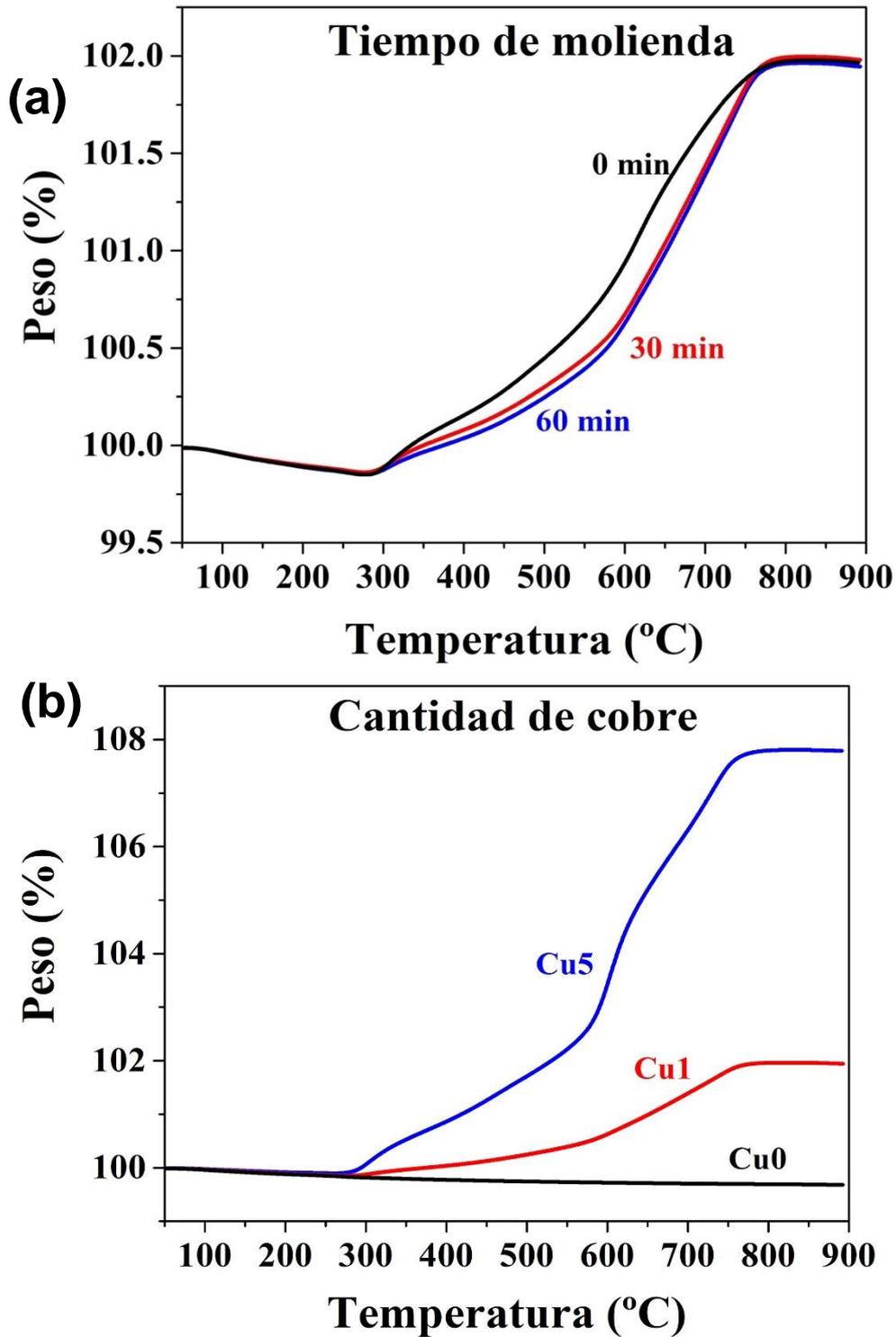


Figura 3.8 Gráfica de pérdida de peso con respecto a la temperatura de los catalizadores (a) diferentes tiempos de molienda y (b) diferentes cantidades de cobre.

3.3 Caracterización de los NTC

Ahora analizaremos las 13 muestras de NTCMP comprando los tiempos de molienda, cantidad de catalizador y temperatura. Inicialmente, se reporta la caracterización morfológica por SEM para confirmar la presencia de morfologías tubulares. Luego, se muestran las imágenes por TEM, para conocer la morfológica interna de los NTC. Después, continua la caracterización por DRX, para corroborar la información proporcionada por TEM. Posteriormente, continua la caracterización por espectroscopia Raman para conocer los defectos y la calidad de los NTC. Por último, presentan las temperaturas de oxidación mediante termogravimetría.

3.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

A fin de conocer el efecto de introducir Cu en el catalizador se realizó un análisis comparativo de los NTC con las diferentes cantidades de cobre en el catalizador. En la [figura 3.9](#), se muestran las imágenes SEM de las muestras **Cu0-60-850**, **Cu1-60-850** y **Cu5-60-850** con diferentes magnificaciones en modo de electrones secundarios y retro dispersados. En la [figura 3.9 a](#), se observa la micrografía SEM de la muestra **Cu0-60-850** con una magnificación de 1,000x en modo de electrones secundarios, la cual, confirma la presencia de una gran cantidad de nanoestructuras tubulares desordenadas y enredadas sobre la superficie del pin. Al realizar un acercamiento a 25000x ([figura 3.9 b](#)) vemos que los NTC tiene una morfología lisa con diferentes tamaños de diámetro externo. Los nanotubos más delgados tienen diámetros entre 20 nm y 40 nm, los cuales tienden a doblarse entre sí, por otra parte, los nanotubos más gruesos tienen diámetros entre 260 nm y 280 nm. El diámetro promedio fue de 81.30 nm. En el modo de electrones retro dispersados a esta misma magnificación se observan algunas zonas brillantes en las puntas de los NTC, que de acuerdo con la técnica representan a los elementos con mayor número atómico, por lo cual, podemos inferir que estas zonas brillantes son las nanopartículas resultantes después de

la síntesis (figura 3.9 c). Posteriormente, al introducir Cu en el catalizador (**Cu1-60-850**) confirmamos el crecimiento de manojos de NTC desordenados (figura 3.9 d). A una mayor magnificación (25000x) en el modo de electrones secundarios (figura 3.9 e), observamos NTC corrugados (tipo esponja) no observados con los NTC sin cobre, por lo cual, podemos indicar que el cobre está causando algún efecto en la morfología. En diámetro promedio de esta muestra fue de 147.60 nm. A diferencia de la muestra anterior el cobre causó un aumento en los NTC, además, se observaron partículas en el interior y en las puntas de los NTC, como se observa en la figura 3.9 f en el modo de electrones retro dispersados. Por último, con un aumento mayor de cobre que corresponde a la muestra **Cu5-60-850**, los manojos de NTC eran más visibles (figura 3.9 g) y en una magnificación mayor se encontraban NTC de carbono delgados y gruesos, además, los NTC corrugados fueron más evidentes con los NTC de menor diámetro (figura 3.9 h). El diámetro promedio disminuyó al aumentar la cantidad de cobre con 86.90 nm. Finalmente, las partículas aumentaron observándose aglomeradas entre sí y dentro de los NTC (figura 3.9 i). En la figura 3.10, se muestran los histogramas obtenidos del conteo de NTC.

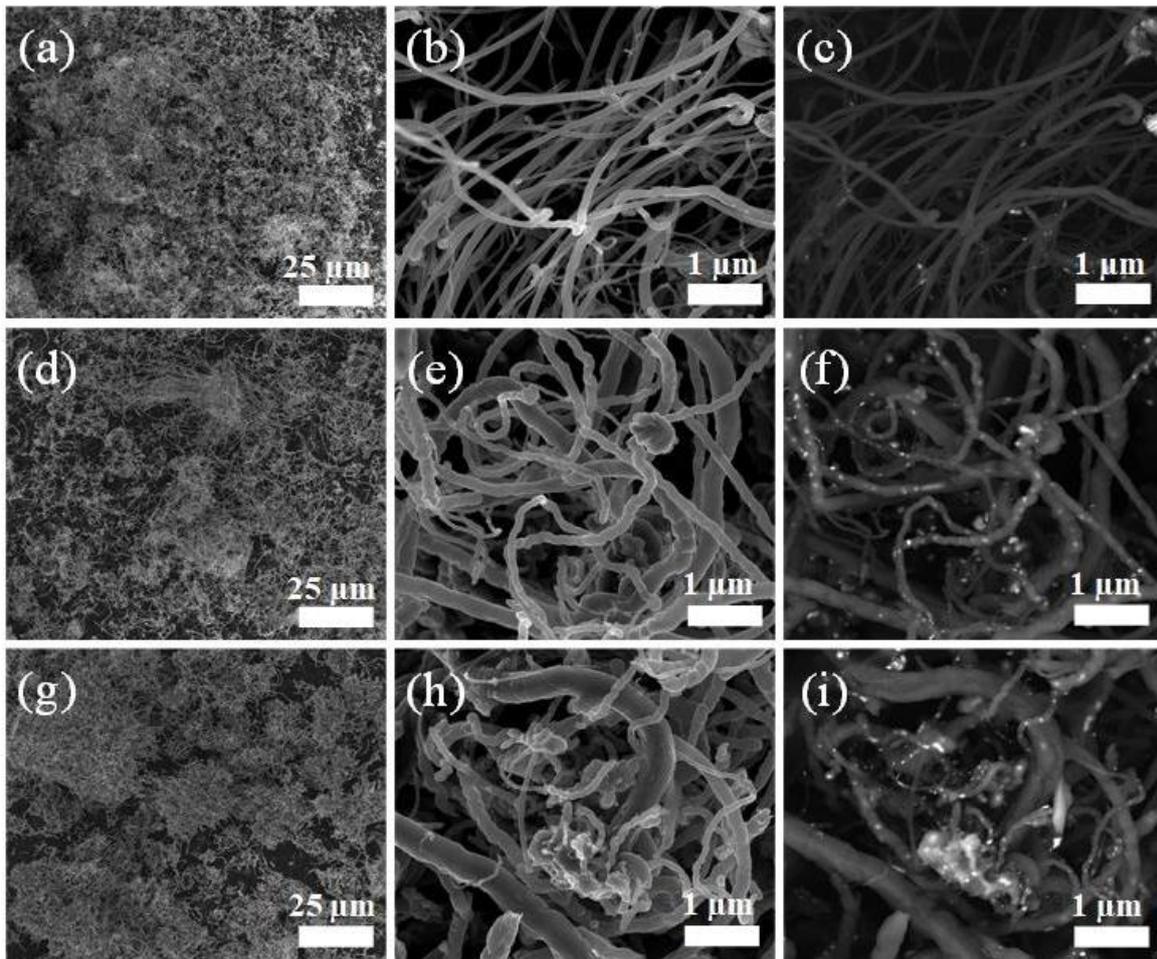


Figura 3.9 Micrografías comparativas de SEM de los NTC con diferentes cantidades de cobre (a) **Cu0-60-850** 1000x en ES, (b) **Cu0-60-850** 25000x en ES, (c) **Cu0-60-850** 25000x en ERD, (d) **Cu1-60-850** 1000x en ES, (e) **Cu1-60-850** 25000x en ES, (f) **Cu1-60-850** 25000x en ERD, (g) **Cu5-60-850** 1001000x en ES, (h) **Cu5-60-850** 25000x en ES y (i) **Cu5-60-850** 25000x en ERD.

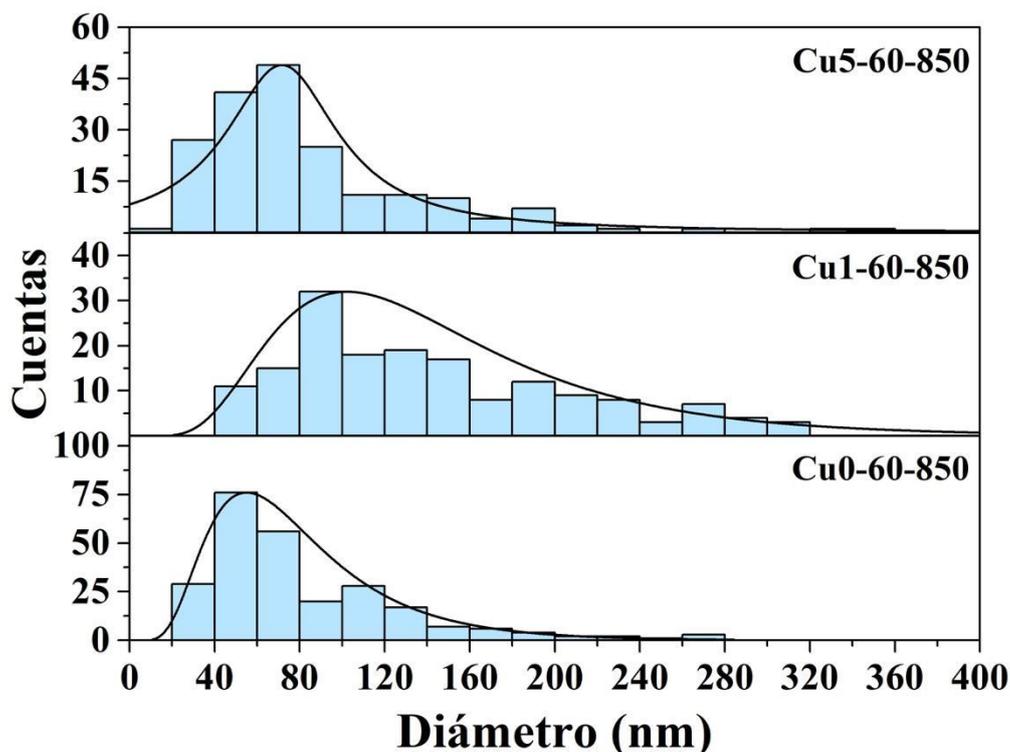


Figura 3.10 Histogramas comparativos de los NTC con diferentes cantidades de cobre.

La [figura 3.11](#) muestra la imagen SEM de la muestra **Cu1-850** con una magnificación a 10000x ([figura 3.11 a](#)), donde se observan NTC posicionados sobre una partícula. En la [figura 3.11 b](#), se observan los resultados de EDS de la zona encerrada en el recuadro amarillo de la [figura 3.11 a](#). El análisis elemental reveló la presencia principalmente de C, Si, O, Fe y Cu. No se detectó nitrógeno por EDS, sin embargo, este podría encontrarse en las capas de los NTC [94]. La cuantificación de EDS en porcentaje en peso da 59.1% de carbono, 5.55% de hierro, 7.85% de oxígeno, 1.06% de silicio y 26.43% de cobre. El análisis de mapeo químico reveló cómo se distribuyen los diferentes elementos detectados en la muestra.

En la [figura 3.12](#) se observan NTC y partículas de la muestra **Cu5-850** con una magnificación a 10000x ([figura 3.12 a](#)). El EDS de la zona encerrada en el recuadro amarillo indica que estas partículas son principalmente de cobre al tener un mayor porcentaje en peso en comparación con la muestra anterior

(figura 3.12 b). El análisis de mapeo químico reveló cómo se distribuyen los diferentes elementos detectados en la muestra y comprueba la presencia del cobre.

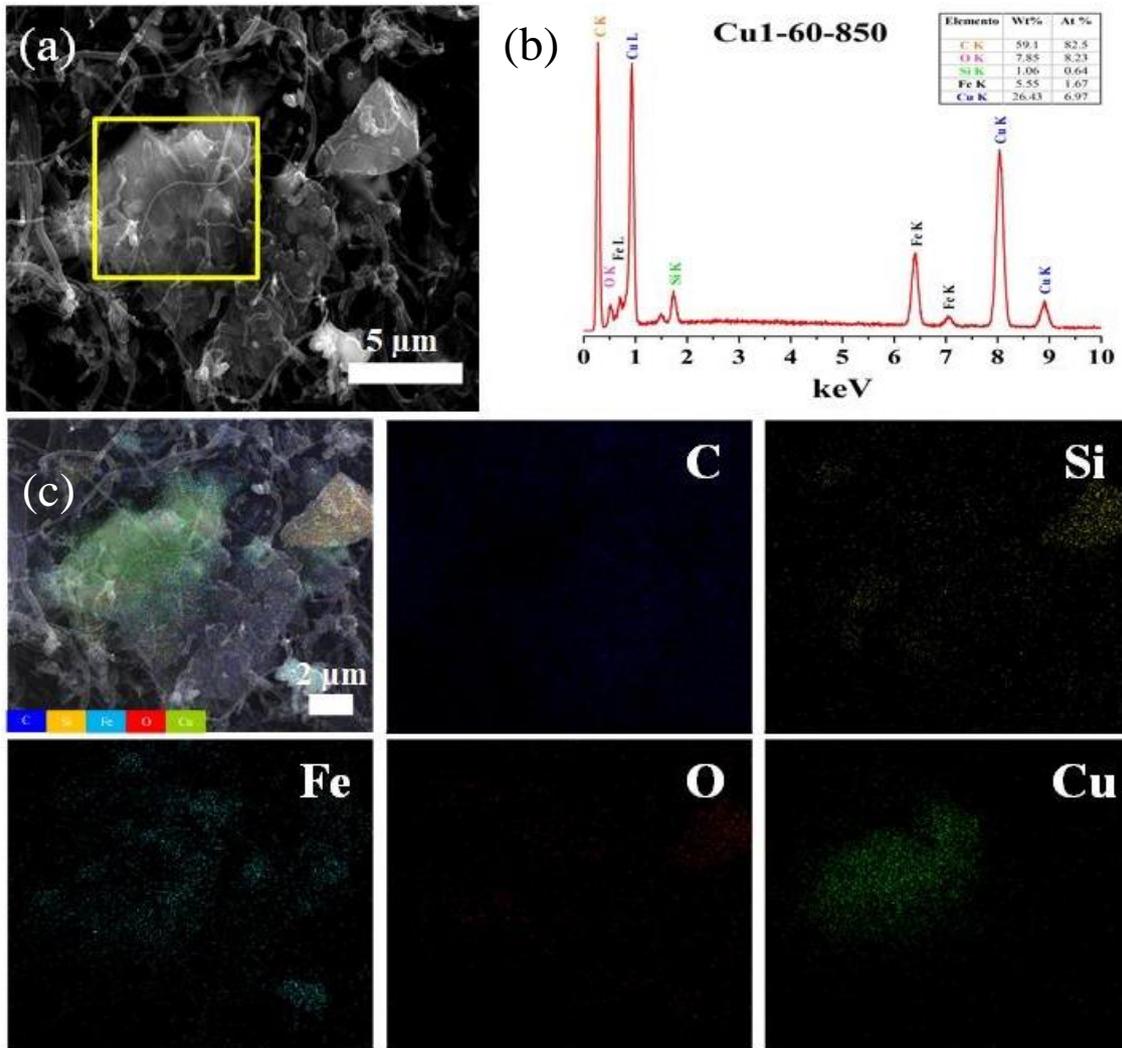


Figura 3.11 Muestra de los NTC-N de la muestra **Cu1-50-850** (a) imagen SEM a una magnificación de 10000x que muestra agregados de nanopartículas (b) EDS del área incluida en la figura (a). El recuadro (c) indica la cuantificación de los diferentes elementos químicos involucrados en la muestra y mapeo elemental de C, O, Fe, Si y Cu (C: 59.1%, Fe: 5.55 %, O: 7.85 %, Si: 1.06 %, Cu: 26.46%).

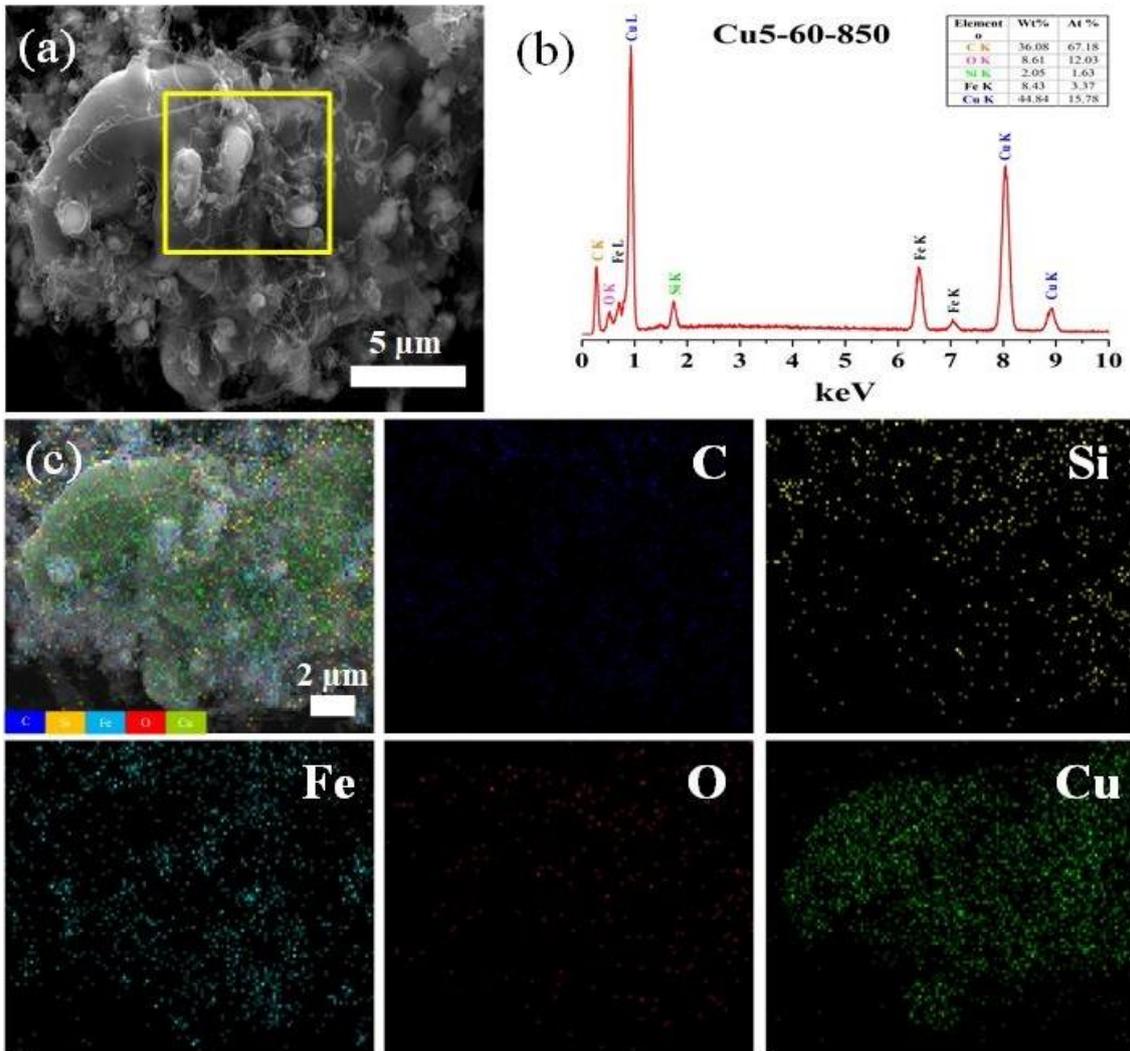


Figura 3.12 Muestra de los NTC-N de la muestra Cu5-850 (a) imagen SEM a una magnificación de 10000x que muestra agregados de nanopartículas (b) EDS del área incluida en la figura (a). El recuadro (c) indica la cuantificación de los diferentes elementos químicos involucradas en la muestra y el mapeo elemental de C, O, Fe, Si y Cu (C: 36.08%, Fe: 8.43 %, O: 8.61 %, Si: 2.05, %, Cu: 44.84%).

Tiempo de molienda

A continuación, se muestra el análisis comparativo de los NTC al llevar a cabo un tratamiento de molienda en el catalizador y conocer su efecto en el rendimiento de los NTC. La [figura 3.13](#), las imágenes SEM describen las muestras **Cu1-0-850**, **Cu1-30-850** y **Cu1-60-850** con diferentes magnificaciones en modo de electrones secundarios y retro dispersados. Sin un tratamiento de molienda se confirma la presencia de una gran cantidad de NTC desordenados, también se observan unas rocas que probablemente sean carbono amorfo, como se observa en la [figura 3.13 a](#). Cuando nos acercamos a 25000x en el modo de electrones secundarios ([figura 3.13 b](#)) encontramos dos tipos de NTC: muy delgados y gruesos. Los nanotubos más delgados tienen diámetros entre 20 nm y 60 nm, que tienden a doblarse. Los nanotubos más gruesos tienen diámetros entre 280 nm y 300 nm. El diámetro promedio fue de 124.46 nm. En el modo de electrones retro dispersados a esta misma magnificación ([figura 3.13 c](#)) se observan zonas brillantes, correspondientes a partículas que se encuentran dentro y sobre los NTC. Cuando realizamos un tratamiento de molienda a 30 minutos (**Cu1-30-850**) encontramos algunos manojos de NTC desordenados ([figura 3.13 d](#)) y cuando realizamos un acercamiento de 25000x ([figura 3.13 e](#)), también podemos observar NTC delgados y gruesos. Los NTC delgados tienden a doblarse, además, podemos notar algunos resortes. El diámetro promedio de esta muestra fue de 141.48 nm. La molienda causó un aumento en el diámetro de los NTC, además, se observaron partículas en el interior y en las puntas de los NTC, como se observa en la [figura 3.13 f](#) en el modo de electrones retro dispersados. Por último, con un mayor tiempo de molienda (**Cu1-60-850**), se observaba polvo disperso y manojos de NTC ([figura 3.13 g](#)), en una magnificación mayor se encontraban NTC delgados y gruesos, su morfología se mostraba más corrugada en comparación con las muestras anteriores ([figura 3.13 h](#)). El diámetro promedio aumentó al aumentar la cantidad de cobre con 147.60 nm. Finalmente, en la [figura 3.13 i](#), se observan algunas partículas en el interior y puntas de los NTC. En la [figura 3.14](#), se muestran los histogramas obtenidos del conteo de NTC.

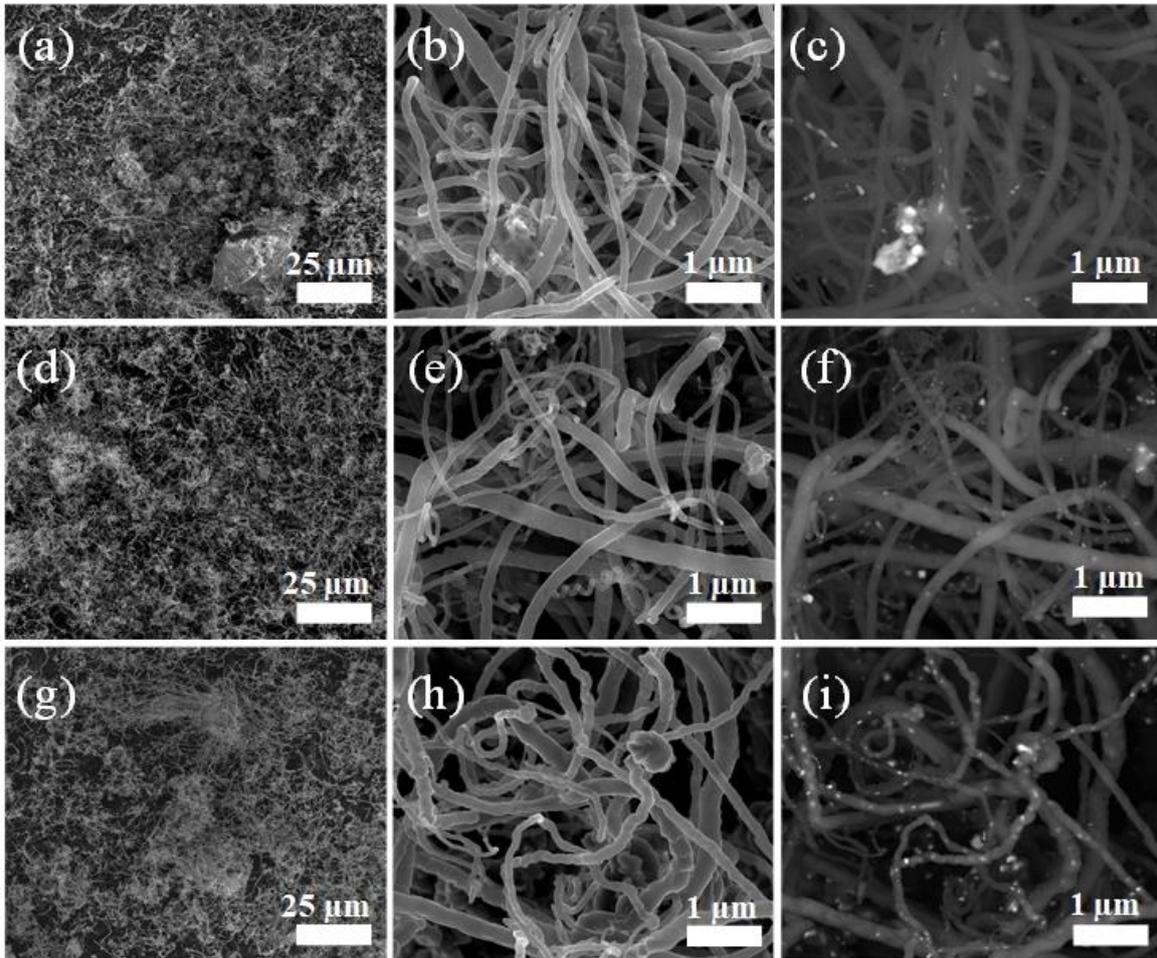


Figura 3.13 Micrografías comparativas de SEM los NTC con diferentes tiempos de molienda (a) **Cu1-0-850** 1000x en ES, (b) **Cu1-0-850** 25000x en ES, (c) **Cu1-0-850** 25000x en ERD, (d) **Cu1-30-850** 1000x en ES, (e) **Cu1-30-850** 25000x en ES, (f) **Cu1-30-850** 25000x en ERD, (g) **Cu1-60-850** 1000x en ES, (h) **Cu1-60-850** 25000x en ES y (i) **Cu1-60-850** 25000x en ERD.

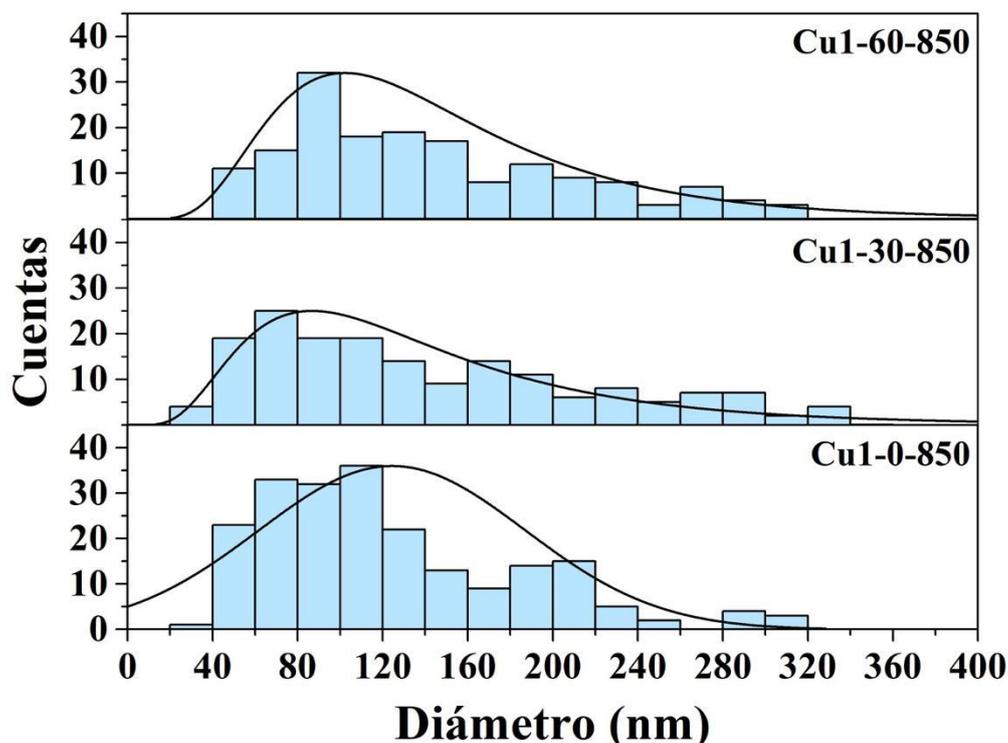


Figura 3.14 Histogramas comparativos de los NTC con diferentes tiempos de molienda.

Comparativa de temperatura

Ahora se realiza una comparativa de los NTC a diferentes temperaturas (750°C, 850°C y 950°C). La [figura 3.15](#), corresponde a las muestras sin cobre: **Cu0-60-750**, **Cu0-60-850** y **Cu0-60-950**. Estas muestras se realizaron a diferentes magnificaciones en modo de electrones secundarios y retro dispersados. En la [figura 3.15 a](#), se observa la micrografía SEM de la muestra **Cu0-60-750** con una magnificación de 1,000x en modo de electrones secundarios, que confirmó la presencia de nanoestructuras tubulares desordenadas y enredadas. Al realizar una mayor magnificación (25,000x) en el modo de electrones secundarios ([figura 3.15 b](#)) encontramos NTC gruesos y delgados que se enredan entre sí, además, se ven algunos cúmulos de material catalítico. Los NTC con diámetros más delgados están entre 20 y 60 nm. Los NTC más gruesos tienen diámetros entre 140 nm y 180 nm. El diámetro promedio fue de 58.90 nm. En el modo de electrones retro dispersados a esta misma magnificación ([figura 3.15 c](#)) se observa que los cúmulos son más brillantes, lo cual, confirma que están

formados por partículas catalíticas. Al aumentar la temperatura podemos ver una mayor cantidad de NTC poli disperso (figura 3.15 d). Cuando realizamos un acercamiento a 25000x en el modo de electrones secundarios (figura 3.15 e), al igual que en la muestra anterior observamos diferentes diámetros de NTC, los más delgados entre 20 nm y 80 nm, que se enredan entre sí. Los más gruesos entre 260 nm y 280 nm. También se observan algunos cúmulos. El aumento de temperatura causó un aumento en el diámetro promedio de los NTC. El diámetro promedio de esta muestra fue de 81.30 nm. Cuando realizamos la imagen en electrones retro dispersados a la misma magnificación podemos ver que los cúmulos están formados por partículas catalíticas. También observamos partículas en el interior de las puntas de los NTC en forma de cono (figura 3.15 f). Por último, con un aumento de temperatura (Cu0-60-950) también encontramos NTC desordenados (figura 3.15 g) y enredados con diámetros delgados y gruesos. Se notan más cúmulos y algunos resortes (figura 3.15 h). El diámetro promedio fue de 80.62, este diámetro no varió tanto con respecto a una temperatura menor. Cuando realizamos retro dispersados encontramos más zonas brillantes de cúmulos de artículos catalíticas (figura 3.15 i). En la figura 3.16, se muestran los histogramas de los diámetros de NTC.

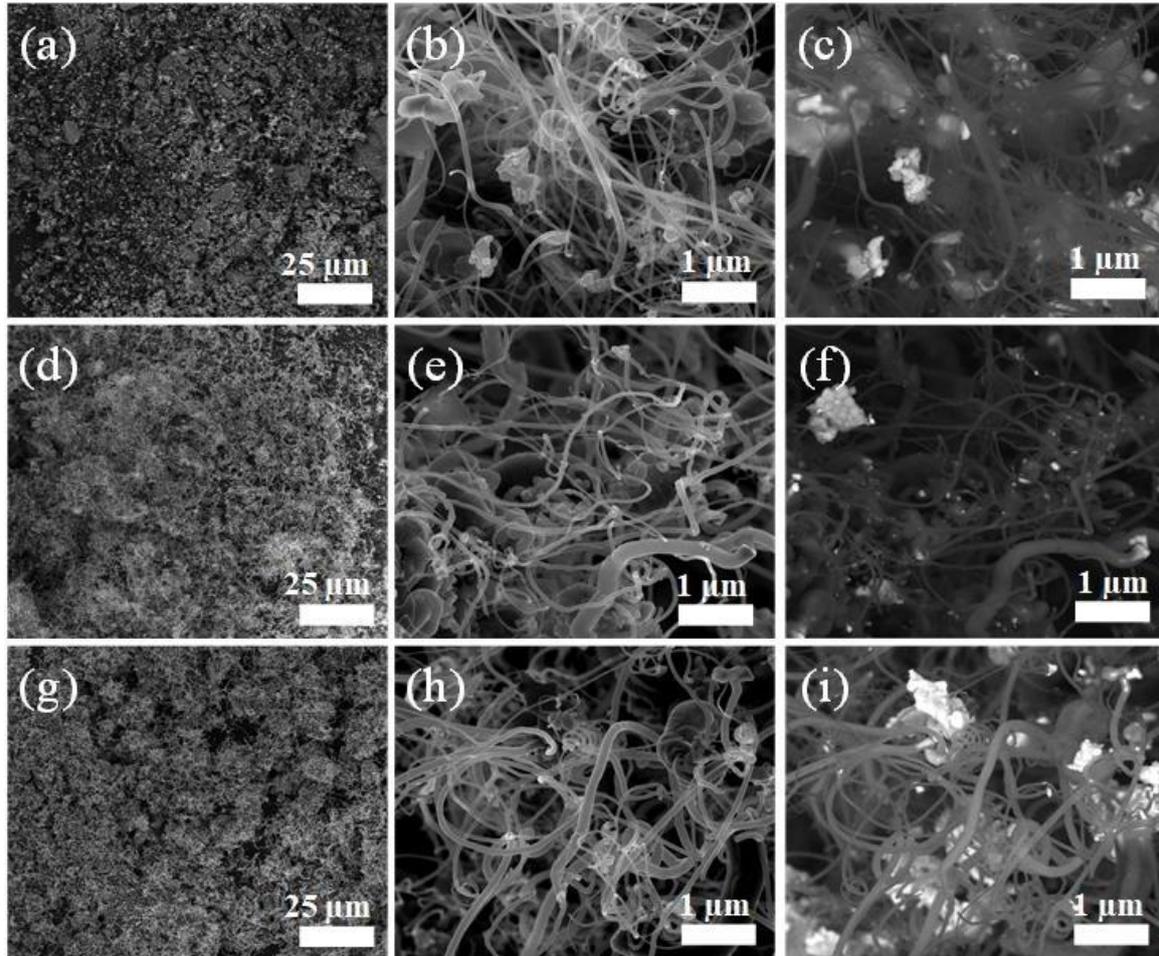


Figura 3.15 Micrografías comparativas de SEM de la muestra sin cobre con diferentes temperaturas (a) **Cu0-60-750** 1000x en ES, (b) **Cu0-60-750** 25000x en ES, (c) **Cu0-60-750** 25000x en ERD, (d) **Cu0-60-850** 1000x en ES (e) **Cu0-60-850** 25000x en ES, (f) **Cu0-60-850** 25000x en ERD, (g) **Cu0-60-950** 1000x en ES, (h) **Cu0-60-950** 25000x en ES y (i) **Cu0-60-950** 25000x en ERD.

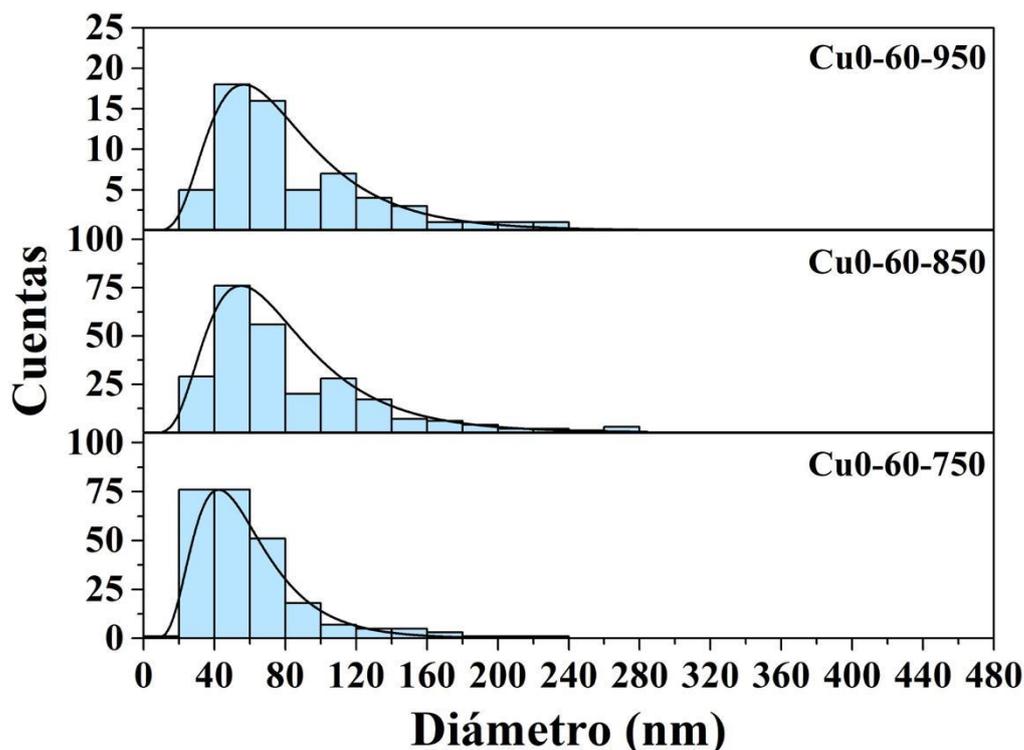


Figura 3.16 Histogramas comparativos de los diámetros de NTC de la muestra sin cobre a diferentes temperaturas.

En la [figura 3.17](#), se observa la comparación al añadir Cu en el catalizador, en las tres temperaturas con una magnificación de 1000x se observan los NTC desordenados, dispersos sobre el pin como se muestra en la [figura 3.17 a, d y g](#). Al hacer un acercamiento a una magnificación a 25000x la principal diferencia se nota en los diámetros de los NTC, en la muestra **Cu1-60-750**, se observa una mayor cantidad de NTC muy delgados, además, de cúmulos de partículas catalíticas ([figura 3.17 b](#)). Estos cúmulos se observan mejor en electrones retro dispersados como zonas más brillantes. También se ven partículas cónicas en las puntas de los NTC ([figura 3.17 c](#)). Ahora al aumentar la temperatura la morfología se nota más corrugada. Los diámetros varían con tamaños de hasta 320 nm ([figura 3.17 e](#)). En electrones retro dispersados se pueden observar mejor las partículas catalíticas en el interior y en las puntas de los NTC ([figura 3.17 f](#)). Al aumentar la temperatura a 950 ° C, al igual que en 750°C se observan NTC muy delgados y algunos más gruesos. Asimismo, se pueden ver algunos

espirales (figura 3.17 h). Con electrones retro dispersados se notan algunas partículas en las puntas de los tubos (figura 3.17 i). El diámetro promedio fue de 68.71 nm, 147.60 nm y 102.64, respectivamente. En la figura 3.18, se muestra el histograma de los NTC.

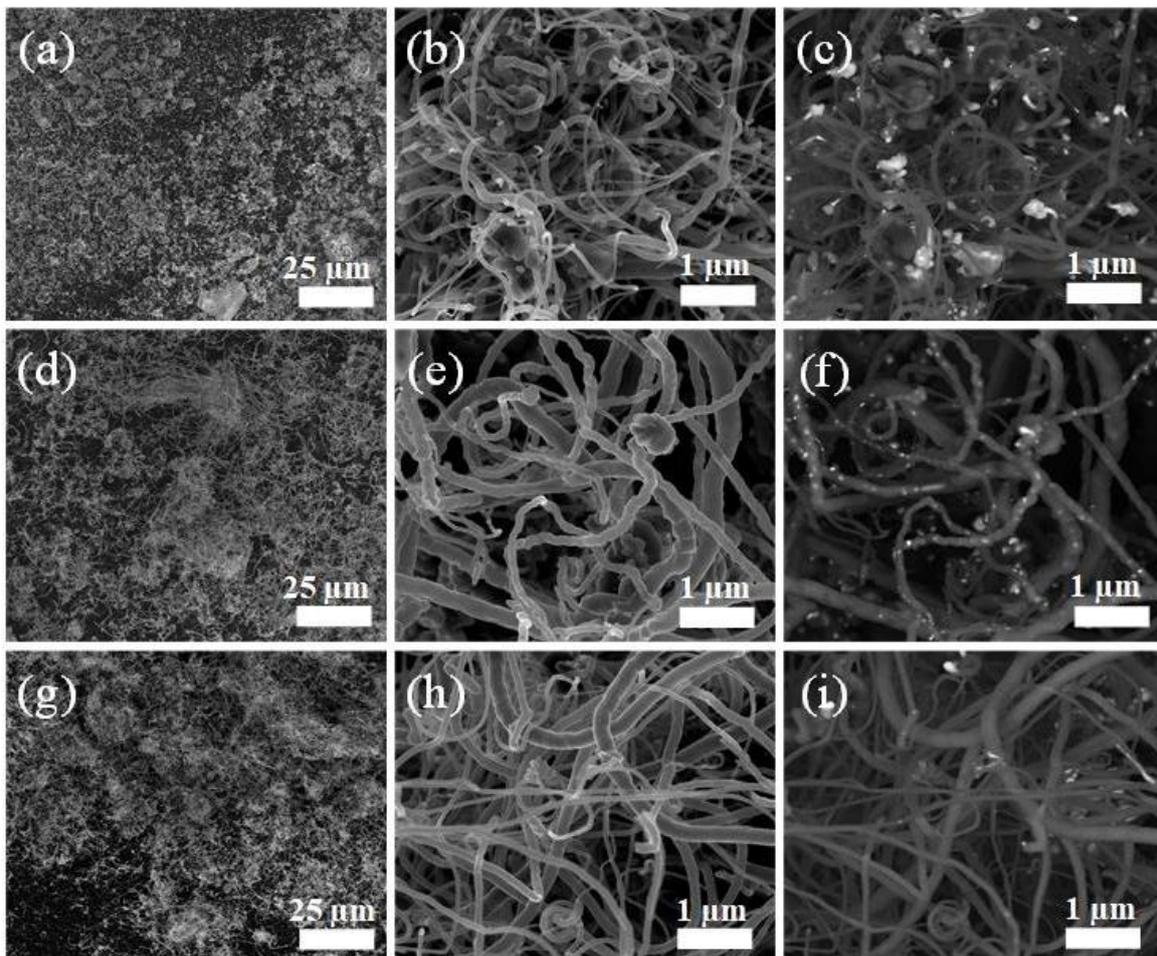


Figura 3.17 Micrografías comparativas de SEM de los NTC con 1 gramo de cobre a diferentes temperaturas (a) **Cu1-60-750** 1000x en ES, (b) **Cu1-60-750** 25000x en ES, (c) **Cu1-60-750** 25000x en ERD, (d) **Cu1-60-850** 1000x en ES, (e) **Cu1-60-850** 25000x en ES, (f) **Cu1-60-850** 25000x en ERD, (g) **Cu1-60-950** 1000x en ES, (h) **Cu1-60-950** 25000x en ES y (i) **Cu1-60-950** 25000x en ERD.

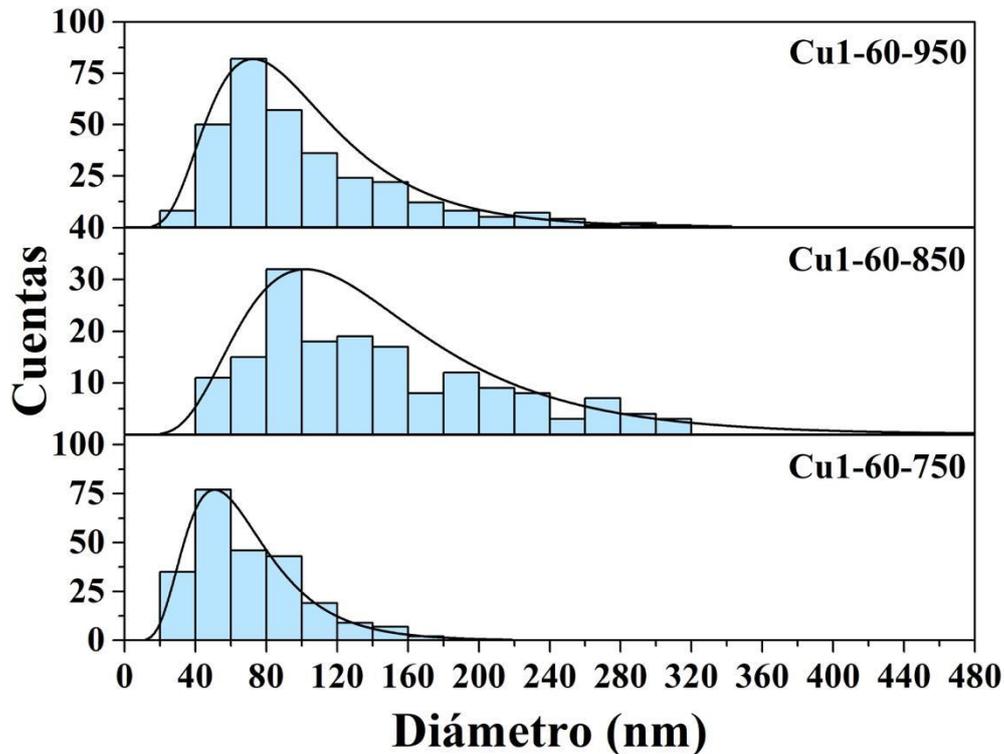


Figura 3.18 Histogramas comparativos de los NTC con 1 gramo de cobre a diferentes temperaturas.

Por último, aumentamos mayor cantidad de cobre a 5 gramos. En las tres temperaturas a una magnificación de 1000x se observan manojos de NTC (figura 3.19 a, figura 3.19 d y figura 3. 19 g). Asimismo, al aumentar a una mayor magnificación de 25000x encontramos NTC muy delgados y gruesos. En el caso de la muestra **Cu5-60-750**, se muestran algunos NTC muy delgados y desordenados, además de algunos cúmulos de partículas (figura 3.19 b). Con el modo de electrones retro dispersados se observa que los cúmulos son brillantes (figura 3.19 c). El diámetro promedio de esta muestra fue de 75.27 nm. Al aumentar la temperatura a **Cu5-60-850** se ven algunas morfologías corrugadas (figura 3.19 e). En retro dispersados se observan algunas partículas (figura 3.19 f). El diámetro promedio fue de 86.90 nm. El diámetro de los NTC varió desde 40 a 400 nm. El diámetro promedio fue 192.81. Además, a una magnificación de 25000x se encuentran NTC gruesos en forma de espiral y un gran cúmulo de partículas (figura 3.19 h), que logra observar mejor por retro dispersados.

También notamos algunas partículas en las puntas de los tubos (figura 3.19 i).
En la figura 3.20, se muestra el histograma de los NTC.

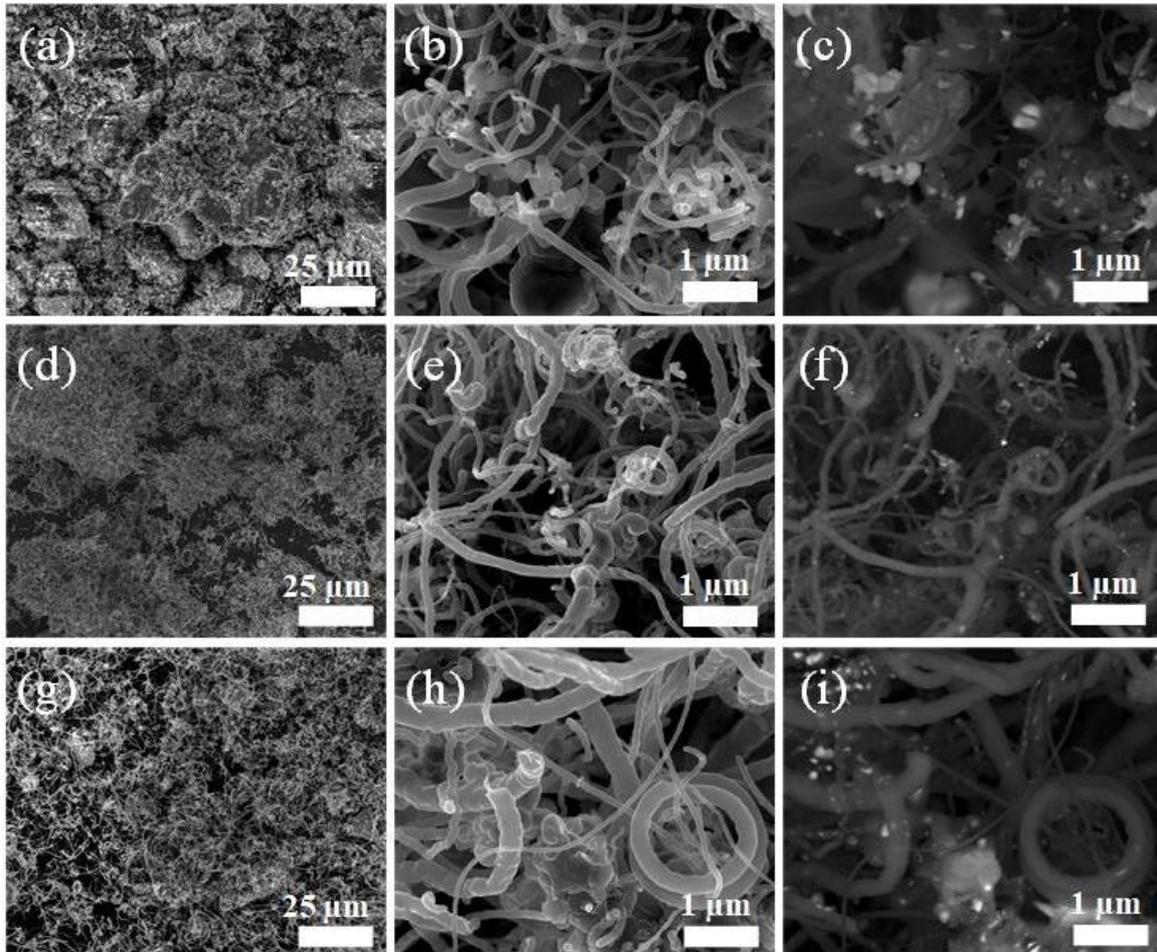


Figura 3.19 Micrografías comparativas de SEM de los NTC con 5 gramos de cobre a diferentes temperaturas (a) **Cu5-60-750** 1000x en ES, (b) **Cu5-60-750** 25000x en ES, (c) **Cu5-60-750** 25000x en ERD, (d) **Cu5-60-850** 1000x en ES, (e) **Cu5-60-850** 25000x en ES, (f) **Cu5-60-850** 25000x en ERD, (g) **Cu5-60-950** 1000x en ES, (h) **Cu5-60-950** 25000x en ES y (i) **Cu5-60-950** 25000x en ERD.

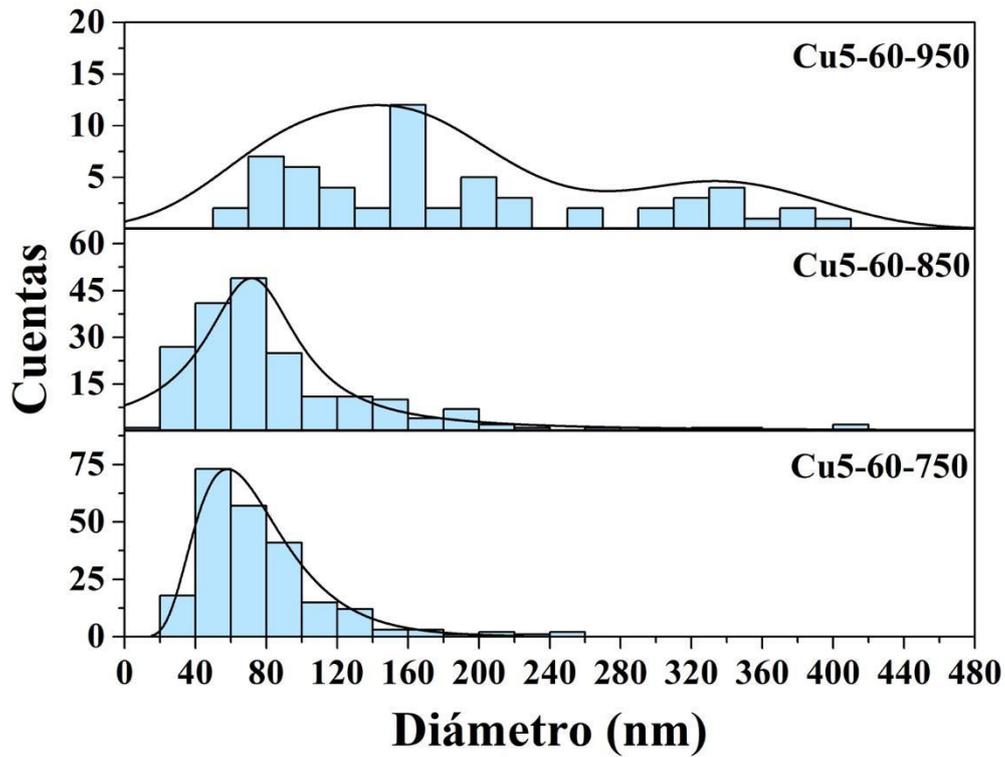


Figura 3.20 Histogramas comparativos de los NTC con 5 gramos de cobre a diferentes temperaturas.

3.3.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

A continuación, analizaremos las cinco muestras de NTC correspondiente a las muestras **Cu0-850**, **Cu1-850**, **Cu1-950**, **Cu5-850** y **Cu5-950**, mediante TEM. Para la medición de las distancias inter planares, número de capas y el diámetro interno se utilizaron los softwares Gatan Microscopy Suite e ImageJ. Al igual que SEM, esta técnica proporciona información sobre la morfología, sin embargo, mediante TEM se puede observar la morfología interna de los NTC y su información cristalográfica al realizar una alta resolución (HRTEM) observando un eje de zona.

En la [figura 3.21](#), se observan las imágenes de la muestra **Cu0-850**. En la primera imagen se muestran dos NTC de diferente tamaño con partículas metálicas irregulares sumergidas en su interior y algunas en las puntas de estos NTC que forman diferentes compartimentos internos ([figura 3.21 a](#)). En la [figura 3.21 b](#), podemos ver tres tipos de morfologías de nanoestructuras de carbono, encontramos nanotubos de carbono con estructura tipo bambú, también encontramos un NTC delgado de pocas capas sin compartimentos y sin partículas en su interior, por último, se observa un NTC curvo con nanopartículas catalíticas irregulares en su interior que forman compartimentos irregulares en forma de bambú. En la [figura 3.21 c](#), encontramos otro tipo de morfología que parecían formar un complejo de capas gráficas curvas y aglomeradas con nanopartículas metálicas sumergidas. Encontramos una partícula grande irregular en la punta de un NTC que genera compartimentos irregulares. Esta morfología también se encontró en la [figura 3.21 d](#), pero en este caso las partículas eran de menor tamaño. Asimismo, se pueden observar partículas cónicas que salen de las puntas de los NTC ([figura 3.21 e](#)), la forma de esta partícula es relacionada al carburo de hierro (Fe_3C) [[95,96](#)].

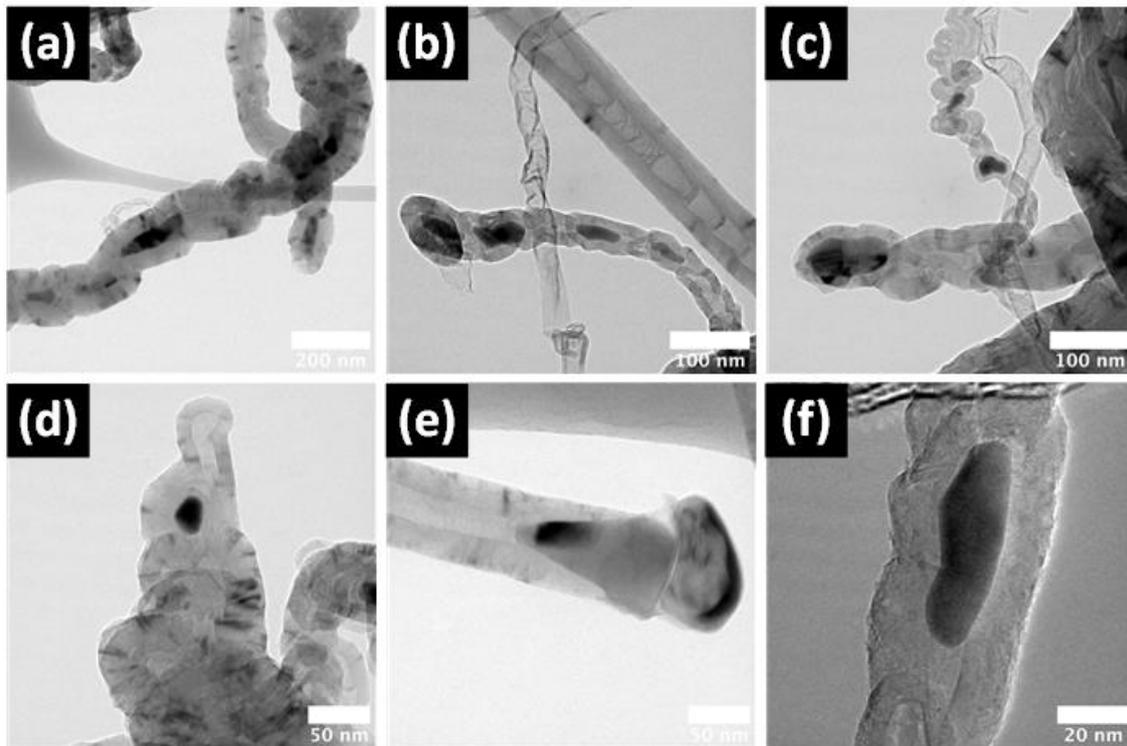


Figura 3.21 micrografías de TEM de la muestra Cu0-850 a diferentes magnificaciones.

En la [figura 3.22](#), se observan imágenes comparativas de los NTC correspondientes a las muestras con 1 gramo de cobre a temperaturas de 950 °C (**Cu1-950**) y 850 °C (**Cu1-850**). La [figura 3.22 a](#), corresponde a la muestra **Cu1-950**, en donde observamos una partícula cónica irregular en la punta de una NTC, asociada a los NTC curvos irregulares en forma de bambú. También encontramos morfologías que parecían formar un complejo de aglomeración de carbono aleatoria con nanopartículas metálicas sumergidas ([figura 3.22 b](#)). En la [figura 3.22 c](#), se muestra una partícula cónica en el interior de un NTC que genera los compartimentos para poder formar la estructura tipo bambú. En esta muestra se encontró una distancia entre capas gráficas de 0.33 nm. Ahora con una temperatura menor de 850°C, también podemos encontrar diferentes morfologías de los NTC, en la [figura 3.22 d](#), observamos tres NTC con diferentes compartimentos internos. En la [figura 3.22 e](#), se muestra un NTC con una estructura de tipo bambú con una partícula cónica en la punta. Al realizar un

acercamiento encontramos que tenía una distancia interplanar de 0.34 nm (figura 3.22 f).

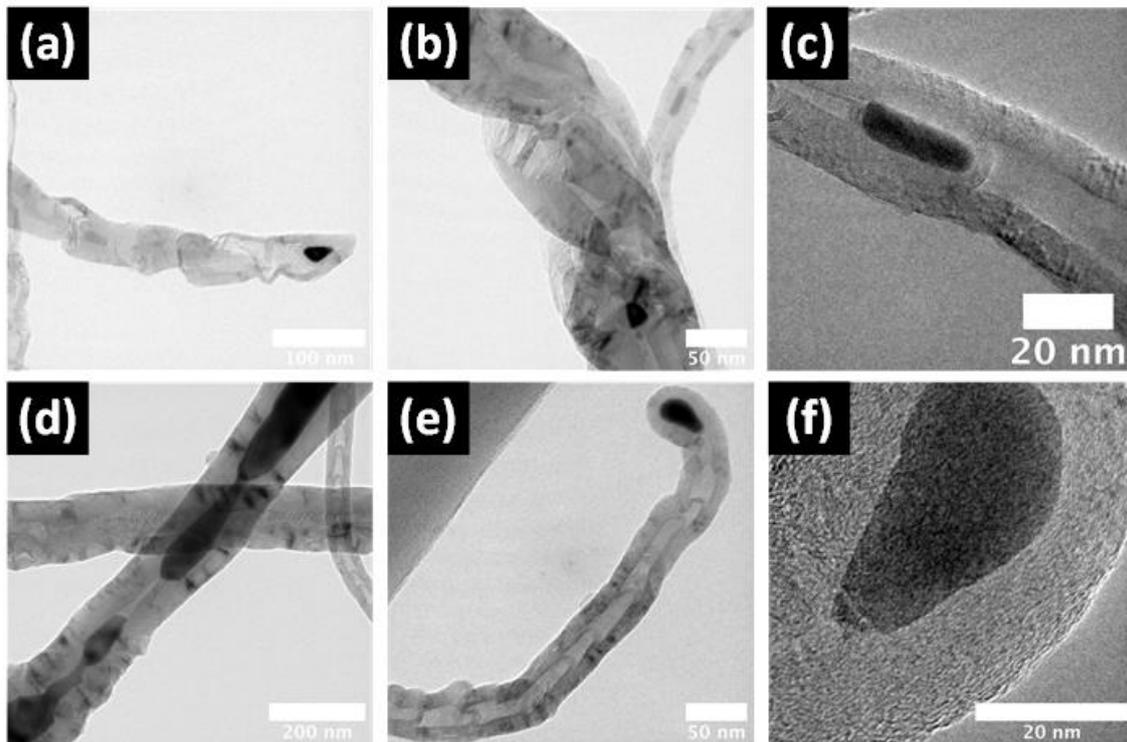


Figura 3.22 Micrografías comparativas de TEM de la muestra (a) **Cu1-60-950** y (d) **Cu1-60-850** a diferentes magnificaciones.

En la figura 3.23, se muestran las imágenes con cinco gramos de cobre que corresponden a las muestras **Cu5-60-950** y **Cu5-60-850**. La figura 3.23 a, corresponde a la muestra **Cu5-60-950**, se observa un NTC grande irregular sin compartimentos con nanopartículas irregulares metálicas sumergidas dentro de los NTC esta morfología también lo encontramos en la figura 3.23 f donde vemos que estas partículas tienen ~50 nm de largo, las zonas más oscuras se ocasionan por esfuerzos entre las capas gráficas. En la figura 3. 23 b, encontramos una partícula catalítica cónica alargada en la punta de un NTC con estructura tipo bambú al igual que en la figura 3.23 e, también encontramos partículas cónicas más pequeñas dentro y en las puntas de los NTC con muchas capas gráficas formando una estructura tipo bambú irregular (figura 3. 23 c). En la figura 3.23

d, se ven NTC curvos y rotos, además de algunos NTC rectos sin compartimentos con muchas capas gráficas.

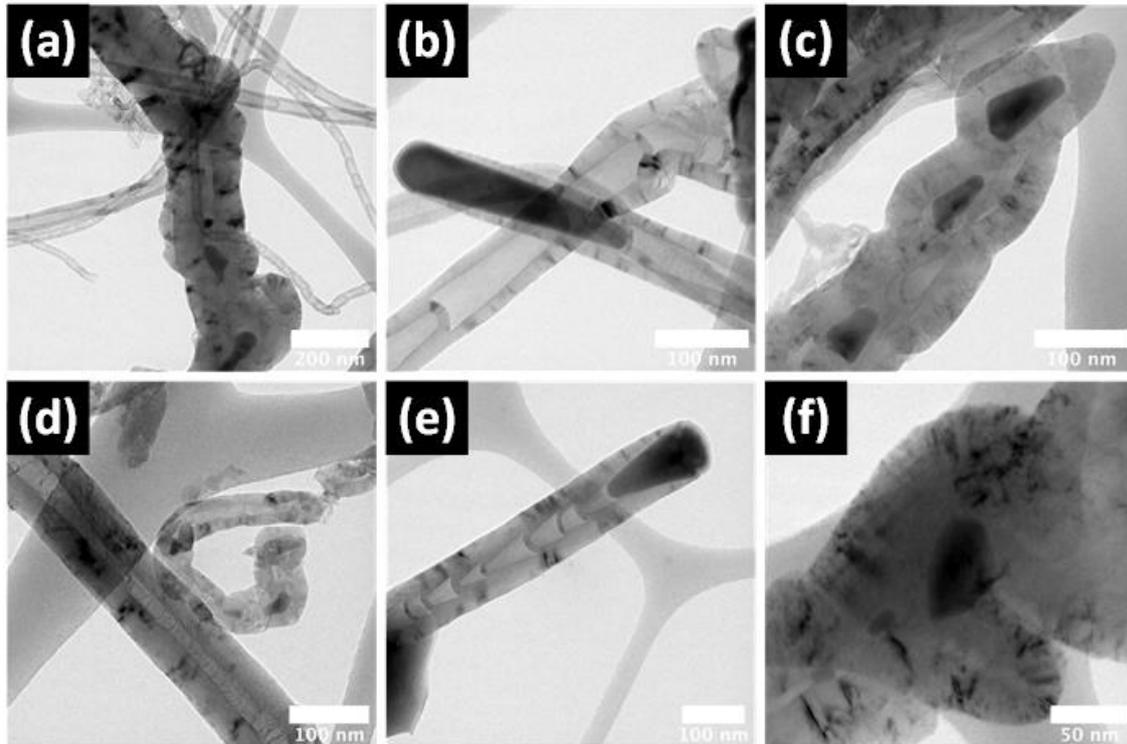


Figura 3.23 Micrografías comparativas de TEM de la muestra (a) **Cu5-60-950** y (d) **Cu5-60-850** a diferentes magnificaciones.

La [figura 3.24](#), corresponde a la muestra **Cu5-950**. La distancia interplanar fue de 0.34 nm ([figura 3.24 a](#)). Al realizar alta resolución a una partícula cónica en la punta de un NTC, se encontró que correspondía a la fase Fe_3C ([figura 3.24 b](#)). La [figura 3.24 c](#) y [3.24 d](#), exhiben sus patrones FFT y análisis FFT inverso, respectivamente. La distancia interplanar fue de 0.21 nm, el cual, corresponde al plan (211) del Fe_3C .

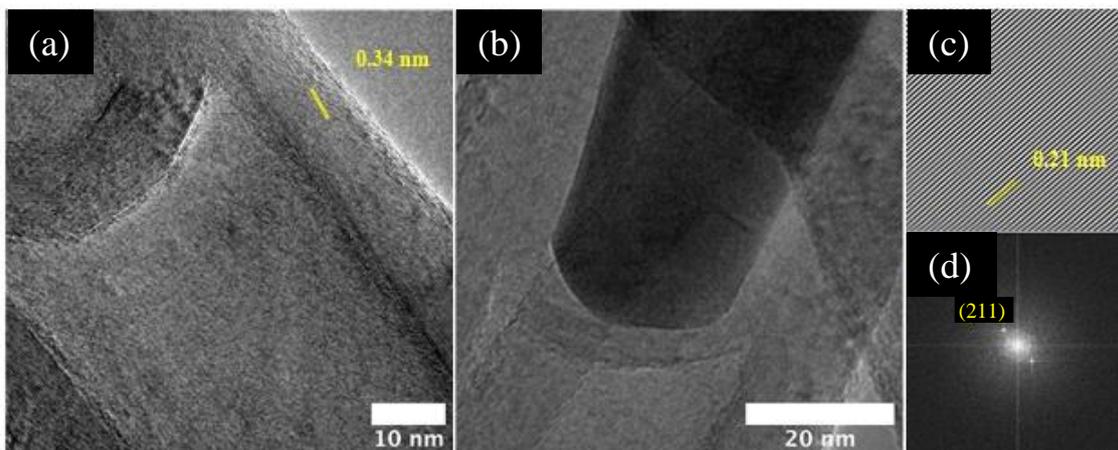


Figura 3.24 Micrografías con alta resolución de la muestra Cu5-950.

3.3.3 Difracción de rayos X

Para poder definir las fases cristalográficas que están presentes en nuestros NTCMP, se utiliza la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). A fin de conocer el efecto del tiempo de molienda del catalizador en la obtención, morfología y propiedades de los NTC se realizó un análisis comparativo con muestras a 0 horas, 30 minutos y 1 hora de molienda con 1 gramos de Cu, sintetizados a 850°C. La **figura 3.25**, corresponde a los difractogramas de las muestras **Cu1-0-850**, **Cu1-30-850** y **Cu1-60-850**. En estos difractogramas se lograron indexar las fases de C (96-900-8570), Fe₃C (96-230-0063), Fe- α (96-900-8537), SiO₂ (96-901-3115), fayalita (Fe₂SiO₄) (96-900-7047) y Cu (96-900-8093). En el caso de la muestra **Cu1-0-850**, se encontró la presencia de la fase de magnetita (Fe₂O₃) (96-900-6922). La intensidad de la fase de grafito va aumentando de manera proporcional al tiempo de molienda. Aparentemente, la fase de α -Fe está presente en las tres muestras, sin embargo, sin realizar molienda (0 min) este pico es prácticamente indistinguible. Esto puede ser debido a que las nanopartículas de esta fase en la muestra **Cu1-60-850** 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 el tiempo de molienda no afecta la estructura cristalina de las nanopartículas catalíticas. Sin embargo, podrían verse afectadas en la calidad

de los NTC al analizarlas por Espectroscopia Raman. Muy posiblemente hay un tiempo de molienda en el que las nanopartículas tienen una actividad catalítica óptima. En estas muestras también estuvo presente la fase de SiO_2 y Cu, las cuales no sufrieron un gran cambio. En la [figura 3.26](#), se muestra el espaciamiento “d” de las capas de grafito correspondiente al plano (002) obtenidas mediante la ley de Bragg. El grafito pirolítico altamente orientado presenta una distancia entre capas de 3,34 Å. En nuestros NTC, el espaciamiento entre capas aumento con el tiempo de molienda, lo cual podría indicar un efecto del cobre en las capas de grafito.

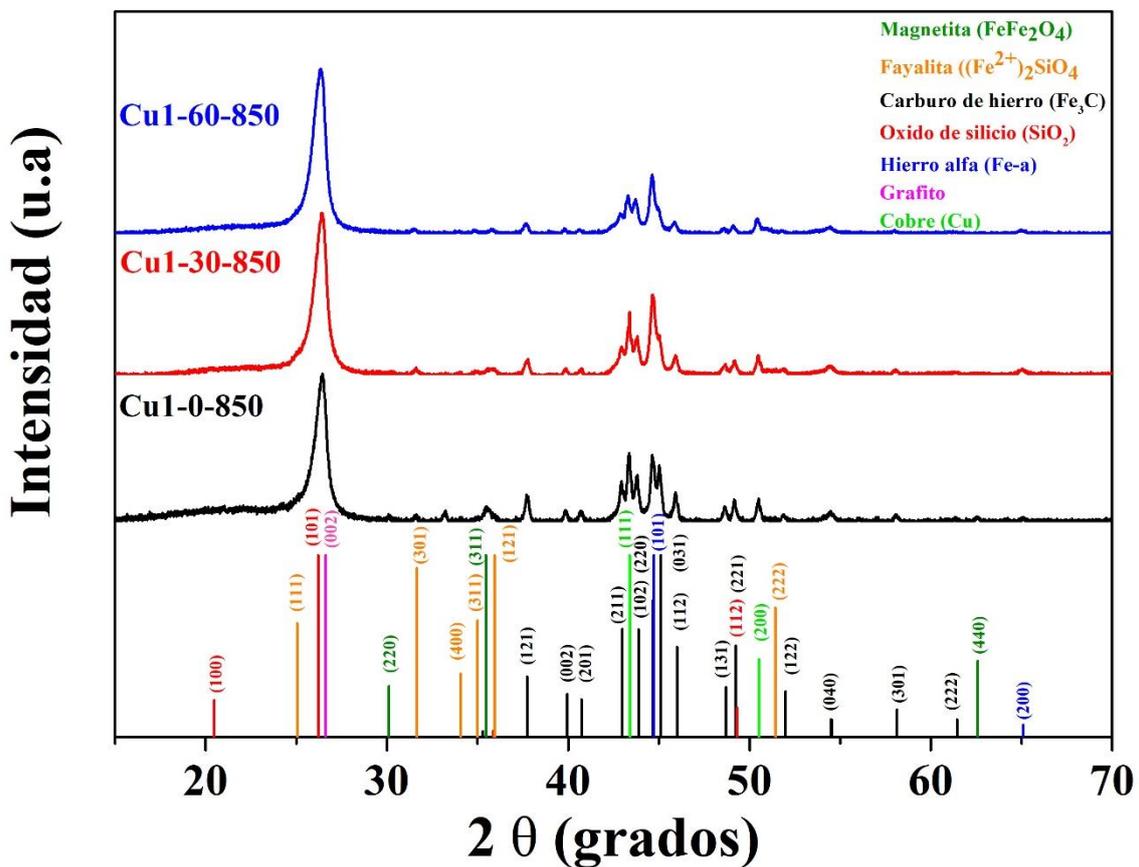


Figura 3.25 Difractograma de rayos X de los NTC a diferentes tiempos de molienda.

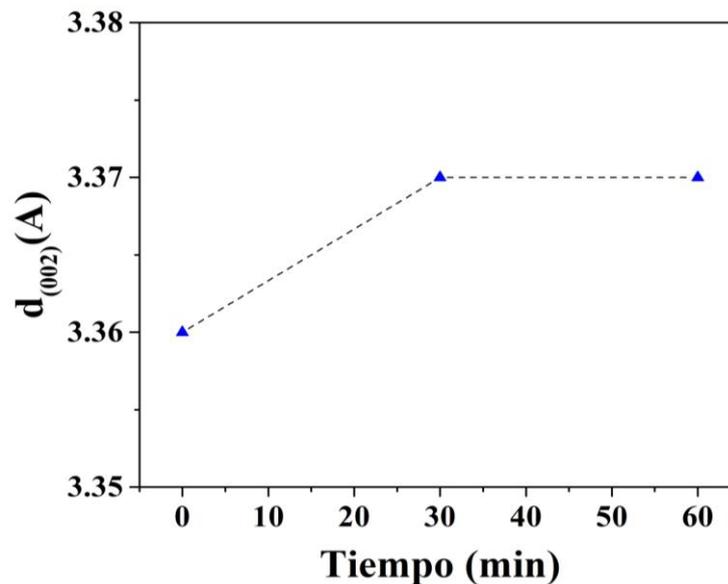


Figura 3.26 Distancia del plano (002) del grafito a diferentes tiempos de molienda.

En la [figura 3.27](#), se muestran los difractogramas de todas las muestras a diferentes temperaturas y cantidades de cobre con 60 minutos de molienda etiquetadas como **Cu5-850**, **Cu1-950**, **Cu1-850**, **Cu1-750**, **Cu0-950**, **Cu0-850** y **Cu0-750**. Todos los difractogramas exhiben la fase de grafito correspondiente al plano (002) característica de las nanoestructuras de carbono, además, la fase del carburo de hierro (Fe_3C) también se encuentra presente con sus picos definidos. Se incluyen, además, los difractogramas correspondientes a C (color rosa), Fe_3C (color negro), $\alpha\text{-Fe}$ (color azul), SiO_2 (color rojo), Cu (color verde) y fayalita (naranja), respectivamente. Las muestras a baja temperatura (750°C), se observó la presencia de la fase de magnetita (color verde). La fase de grafito disminuyó al aumentar el contenido de Cu. La fase del carburo de hierro se formó durante la síntesis siendo estos, el catalizador encargado para el crecimiento de NTCMP, quedando atrapado dentro de las estructuras tubulares. Asimismo, la buena definición de los picos de esta fase significa que las nanopartículas no son tan pequeñas y tienen la suficiente dimensión para que sus picos se definan bastante bien. También encontramos la presencia de la fase SiO_2 , que, aunque el pico principal ubicado en 26.2° se confunde con el pico principal del grafito, se observa una pequeña elevación entre 20° y 23° , el cual, corresponde al plano (100) del SiO_2 . Además, SiO_2 está involucrado en la preparación del material

catalítico. Por último, encontramos la fase de Cu. Este material también está presente en el catalizador y se distingue claramente en las muestras con 5 gramos y 1 gramo de Cu. En los gráficos con y sin contenido de cobre se observa que el comportamiento de la fase de grafito es muy similar, ya que, en ambas gráficas la intensidad del pico correspondiente al plano (002) es muy bajo a bajas temperaturas y aumenta al elevar la temperatura 850°C. En la muestra con 5 gramos de cobre la fase del grafito prácticamente desaparece, en esta muestra las fases que predominan es el cobre que disminuye la presencia de otras fases como el carburo de hierro. Para las muestras con sin y con 1 gramos de cobre, a una baja temperatura (750°C) los picos correspondientes al Fe₃C están más definidos y presentan una intensidad mayor. Lo cual nos indica que a una baja temperatura se ve favorecido la obtención de la fase de Fe₃C. Al parecer el aumentar la temperatura a 950°C no tuvo una repercusión apreciable desde el punto de vista de las fases presentes en la muestra. Sin embargo, al reducir la temperatura de síntesis el efecto es apreciable. En la [figura 3.28](#), se muestra el espaciamiento “d” de las capas de grafito correspondiente al plano (002) obtenidas mediante la ley de Bragg. Para el caso de las muestras con cobre, el espaciamiento disminuyo al aumentar la temperatura, pero para las muestras sin cobre este efecto fue inverso, ya que, al aumentar la temperatura disminuyo la distancia “d”.

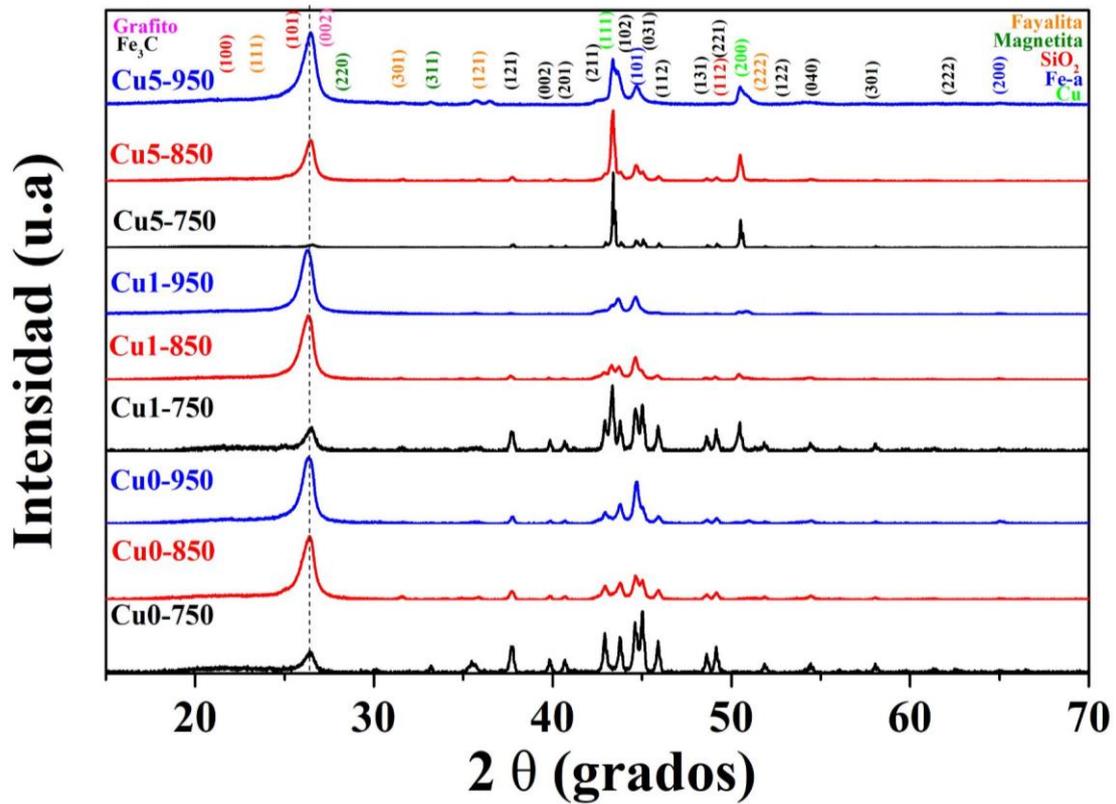


Figura 3.27 Difractograma de rayos X de los NTC con diferentes cantidades de cobre a diferentes temperaturas.

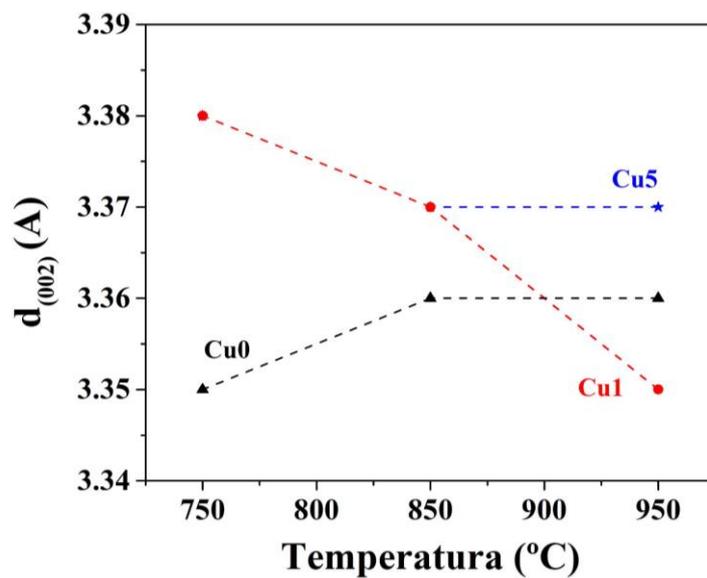


Figura 3.28 Distancia del plano (002) del grafito con diferentes cantidades de cobre a diferentes temperaturas.

3.3.4 Espectroscopia Raman.

En el caso de los NTC esta técnica nos permite conocer la pureza, defectos y propiedades vibratorias de los NTC [73,36]. En los espectros Raman de los NTC paredes múltiples se presentan típicamente dos bandas como respuestas a la radiación electromagnética incidente. La primera es una banda ubicada entre 1300-1400 cm^{-1} denominada **banda D** que se genera a través de la presencia de defectos e impurezas del material carbonoso, incluidos los heteroátomos de sustitución. La segunda es una banda llamada **banda G** ubicada entre 1500-1600 cm^{-1} está atribuida principalmente a modos vibración de carbono en el plano en la red de gráfica [88]. También relacionada con el grado de grafitización y estiramiento de enlace de todos los pares de átomos sp^2 en anillos y cadenas. 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. Adicionalmente, se puede observar la presencia de una banda 2D en todas las muestras. La banda 2D bien definida e intensa es característica de los materiales de grafito. El aumento de la 2D se le asocia a que el número de capas de los materiales carbonosos son muy pocas. Esta banda se encuentra presente desde un inicio sin la adición de Cu pero al agregar Cu, la intensidad de la banda aumenta. Esto sugiere la presencia de NTCMP de pocas capas [97]. En la [figura 3.29 a](#), se muestran los espectros Raman comparativos de las muestras **Cu1-0-850**, **Cu1-30-850** y **Cu1-0-850**. En estas muestras se puede observar que la calidad de nuestros NTCMP es buena ya que en toda la banda G es mayor en comparación con la banda D. Además, al realizar la relación de la intensidad I_D/I_G podemos notar que la muestra con 1h de molienda es la que presenta una mejor calidad al tener el menor valor. Por lo tanto, al realizar la molienda la muestra se vuelve más homogénea y el tamaño de partículas del catalizador disminuye lo que ocasiona que el precursor de carbono pueda depositarse mejor sobre las partículas de catalizador para la formación de los NTC. También observamos otra banda característica de los materiales de grafito que es la banda 2D. Como se mencionó anteriormente esta banda está asociada

a el número de capas de los materiales carbonosos, ya que, al ser más intensa hace referencia a NTC de pocas capas [97]. A pesar de que esta banda está presente aún sin realizar el proceso de molienda, conforme aumenta el tiempo de 30 minutos a 1 hora, la intensidad de la banda aumenta proporcionalmente al tiempo de molienda. La banda D' en 0h, 30 min y 1 hora, aparece en 1611 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} y 1607 cm^{-1} , respectivamente. La banda D+D'', se encuentra en aproximadamente 2476. En $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ se ubica la banda D+D' en las tres muestras. Por último, la banda 2D' se localiza en $\sim 3252\text{ cm}^{-1}$. La [figura 3.30](#) muestra las relaciones de la ID/IG y 2D/IG. Adicionalmente en la [tabla 3.2](#), se indican las posiciones de las tres bandas principales (banda D, banda G y banda 2D).

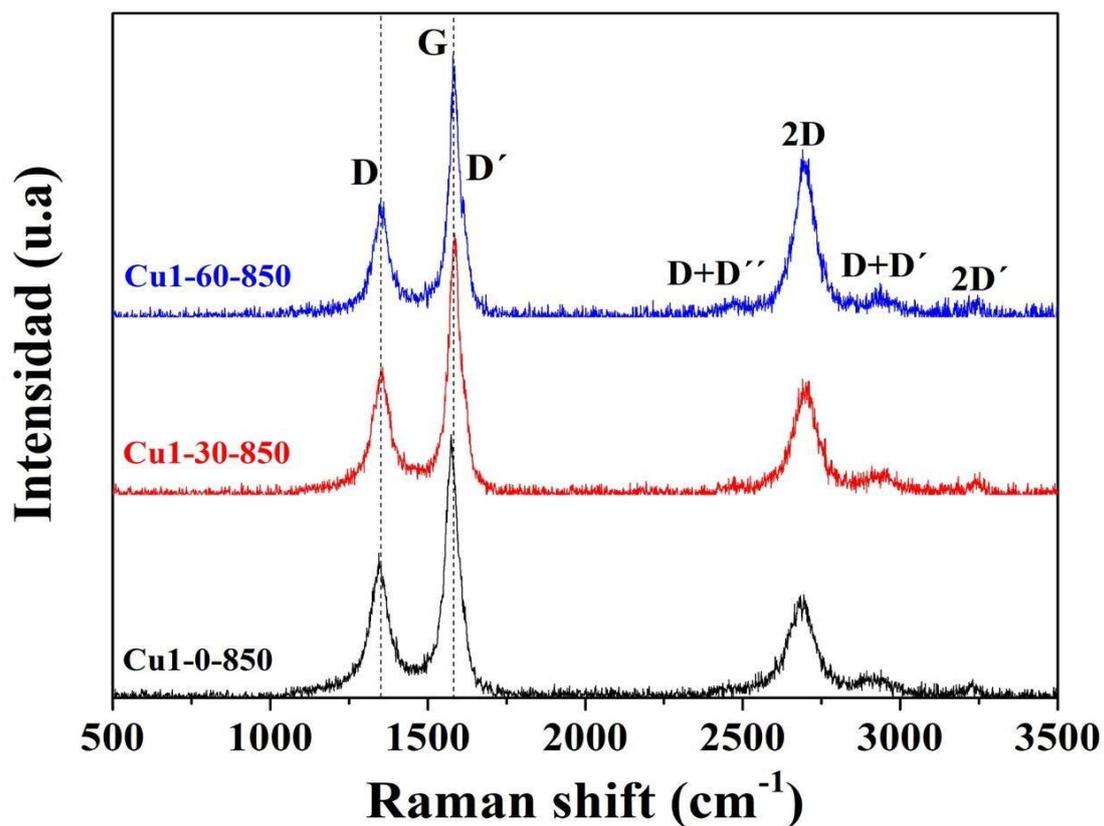


Figura 3.29 Espectro Raman de los NTC con diferentes tiempos de molienda.

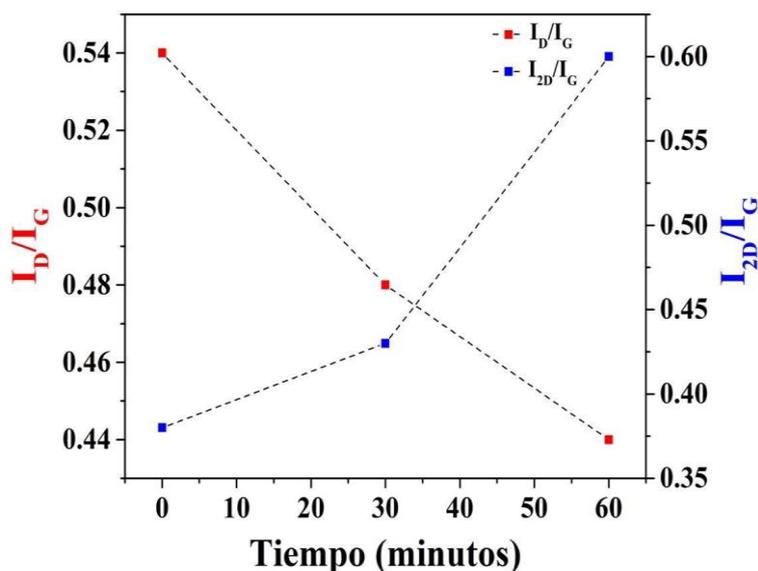


Figura 3.30 Relación ID/IG de los NTC con diferentes tiempos de molienda.

Tabla 3.2 Posición de los espectros Raman de los NTC a diferentes tiempos de molienda.

Muestra	Banda D		Banda G		Banda 2D		Relación	
	Pos (cm-1)	I (u.a)	Pos (cm-1)	I (u.a)	Pos (cm-1)	I (u.a)	ID/IG	12D/IG
Cu1-60	1350	41.75	1580	94.63	2690	60.56	0.44	0.63
Cu1-30	1356	46.7	1585	95.69	2690	42.39	0.48	0.44
Cu1-0	1345	52.7	1574	95.84	2693	37.68	0.54	0.39

En la [figura 3.31](#), se muestran los espectros Raman comparativos de las muestras con 0 gramos, 1 gramo y 5 gramos de cobre variando la temperatura de síntesis (750°C, 850°C y 950°C). En todos los espectros se puede notar que la banda G es predominante con respecto a la banda D. Para el caso de las muestras con 1 gramo de Cu, al aumentar la temperatura de 750°C a 850°C, la calidad de los NTC mejoró, ya que, al realizar la relación ID/IG, esta disminuye al aumentar la temperatura. Por otra parte, si continuamos aumentando a 950°C, esta relación aumenta, lo que nos podría indicar que cuando aumentamos la temperatura se generan más defectos en las estructuras de los NTC o existe la presencia de mayor carbono amorfo, además, esta muestra es diferente a todas

las demás al notarse una banda más extendida entre la banda D y banda G, que nos podría indicar la presencia de otras bandas. Asimismo, la banda 2D se observa con más intensidad en la muestra **Cu1-850**. Ahora si analizamos las muestras que no contienen Cu, el comportamiento al aumentar la temperatura de 750°C a 850°C es similar a las muestras con 1 gramo de Cu, ya que, la relación ID/IG disminuye a mayor temperatura. Sin embargo, en este caso si aumentamos la temperatura a 950°C esta relación continúa mejorando hasta obtener una ID/IG de 0.28 y una mayor intensidad en la banda 2D. El comportamiento fue similar para las muestras con 5 gramos de cobre. Las bandas D', D+D'', D+D' y 2D' se observaron en todas las muestras. Las relaciones de la ID/IG y 2D/IG se muestran en la [figura 3.32](#). Adicionalmente en la [tabla 3.3](#), se indican las posiciones de las tres bandas principales (banda D, banda G y banda 2D).

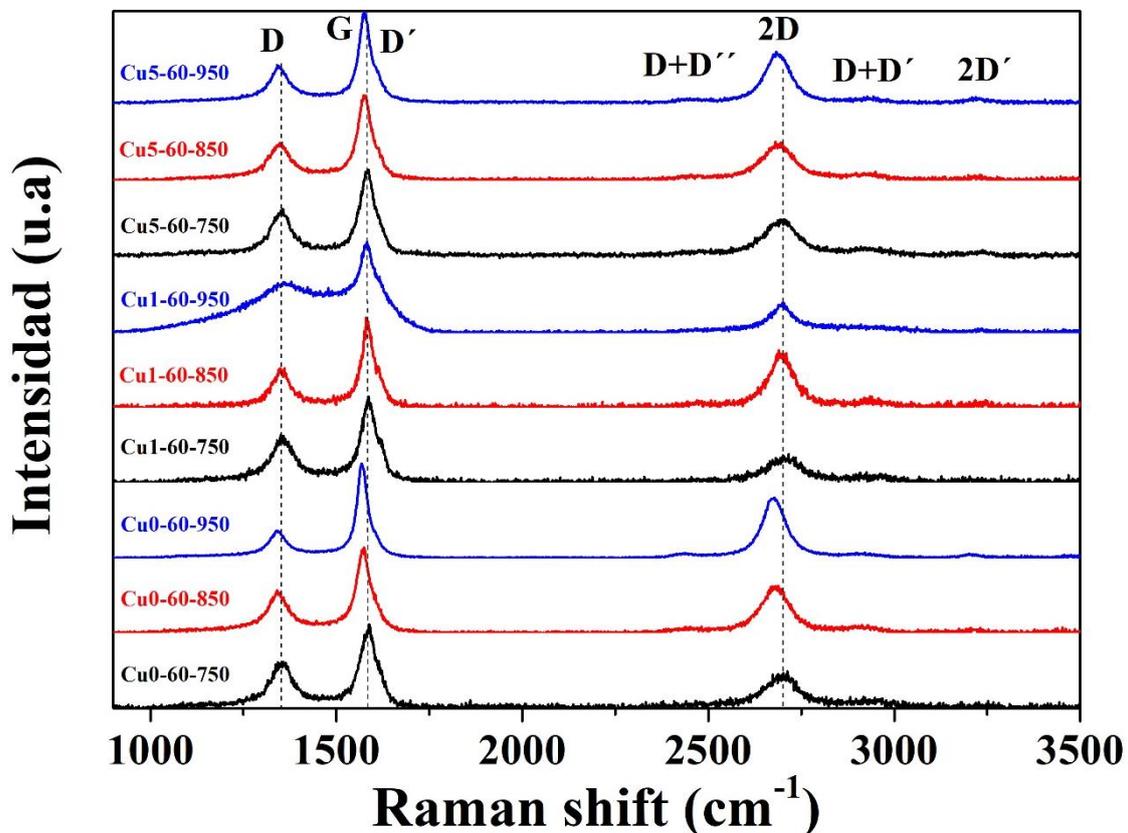


Figura 3.31 Espectro Raman de los NTC con diferentes cantidades de Cu en el catalizador a diferentes temperaturas.

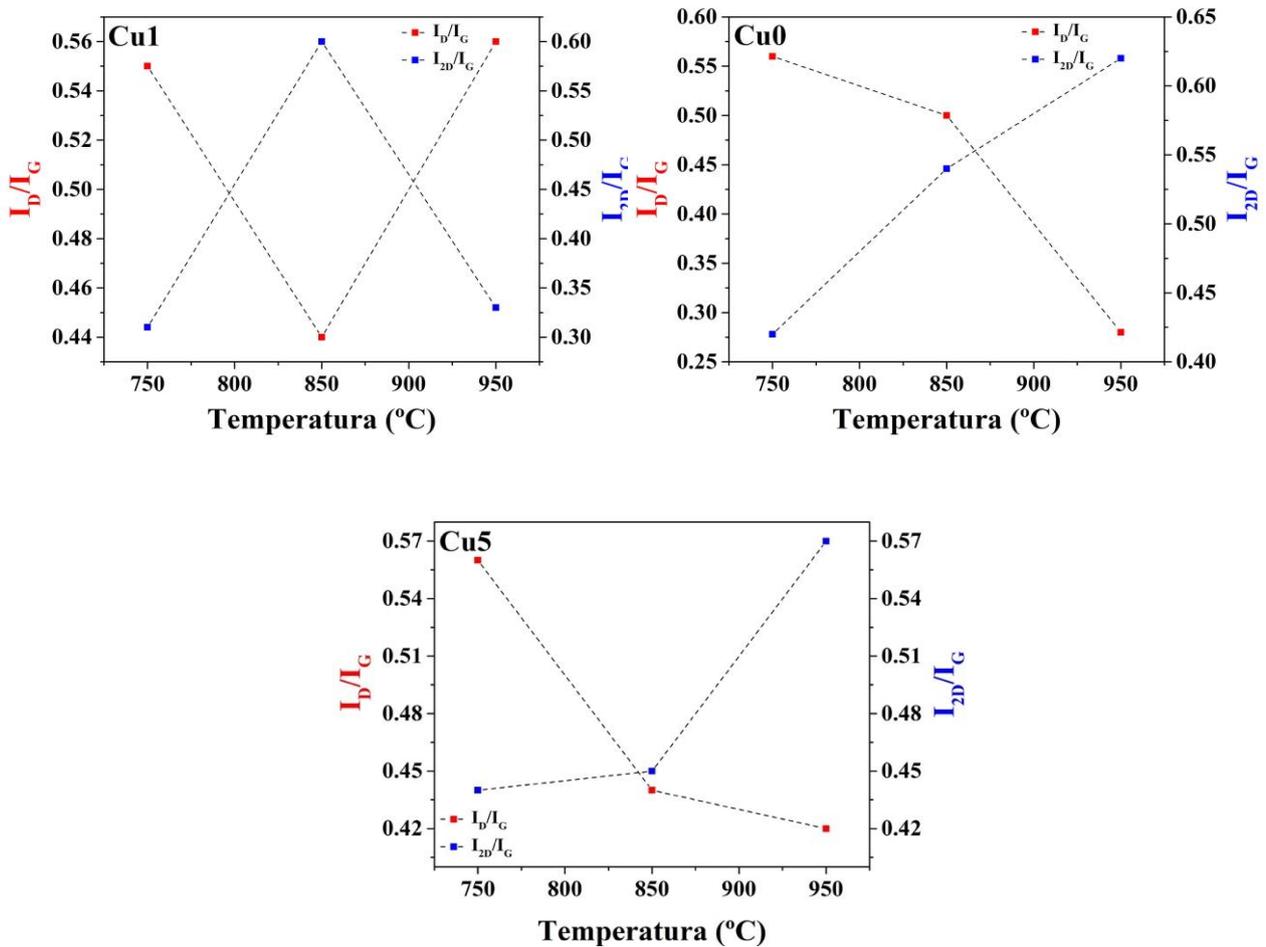


Figura 3.32 Relación ID/IG de los NTC con diferentes cantidades de Cu en el catalizador.

Tabla 3.3 Posición de los espectros Raman de los NTC con diferentes cantidades de cobre a diferentes temperaturas.

Muestra	Banda D		Banda G		Banda 2D		Relación	
	Pos (cm-1)	I (u.a)	Pos (cm-1)	I (u.a)	Pos (cm-1)	I (u.a)	ID/IG	12D/IG
Cu5-950	1341	42.34	1575	100.06	2683	56.61	0.42	0.57
Cu5-850	1353	42.69	1573	96.42	2696	43.22	0.44	0.45
Cu5-750	1357	55.66	1585	100.04	2706	44.11	0.56	0.44
Cu1-950	1357	52.36	1582	94.25	2699	31.38	0.56	0.33

Cu1-850	1350	41.75	1580	94.63	2690	60.56	0.44	0.64
Cu1-750	1350	51.29	1587	92.93	2715	30.54	0.55	0.33
Cu0-950	1342	28.39	1577	97.92	2678	62.75	0.29	0.64
Cu0-850	1341	48.23	1574	96.27	2688	52.77	0.50	0.55
Cu0-750	1356	51.57	1588	92	2712	40.91	0.56	0.44

En la [figura 3.33](#), se presenta un análisis detallado de la banda D y banda G de todas muestras, donde se realizó la deconvolución utilizando curvas de Lorentz. La interpretación de las diferentes curvas de Lorentz ha sido ampliamente discutida en la literatura [\[98-100\]](#). En la mayoría de las muestras, se utilizaron cinco curvas de Lorentz para ajustar los espectros Raman, excepto para el caso de las muestras **Cu1-30-850**, **Cu1-0-850**, **Cu1-750** y **Cu0-750** donde solo se usaron tres curvas de Lorentz y **Cu1-950** donde se usaron seis curvas. La primera curva correspondiente a la banda D1 se relaciona con la influencia de la hibridación C-sp³, la banda D como ya hemos mencionado anteriormente corresponde a los defectos, la banda D2 hace referencia a enlaces C-H, la banda D3 está asociada a los enlaces C-OH en la superficie, la banda G se da por enlaces C=C y la banda D' se asocia al modo de vibración dispersiva.

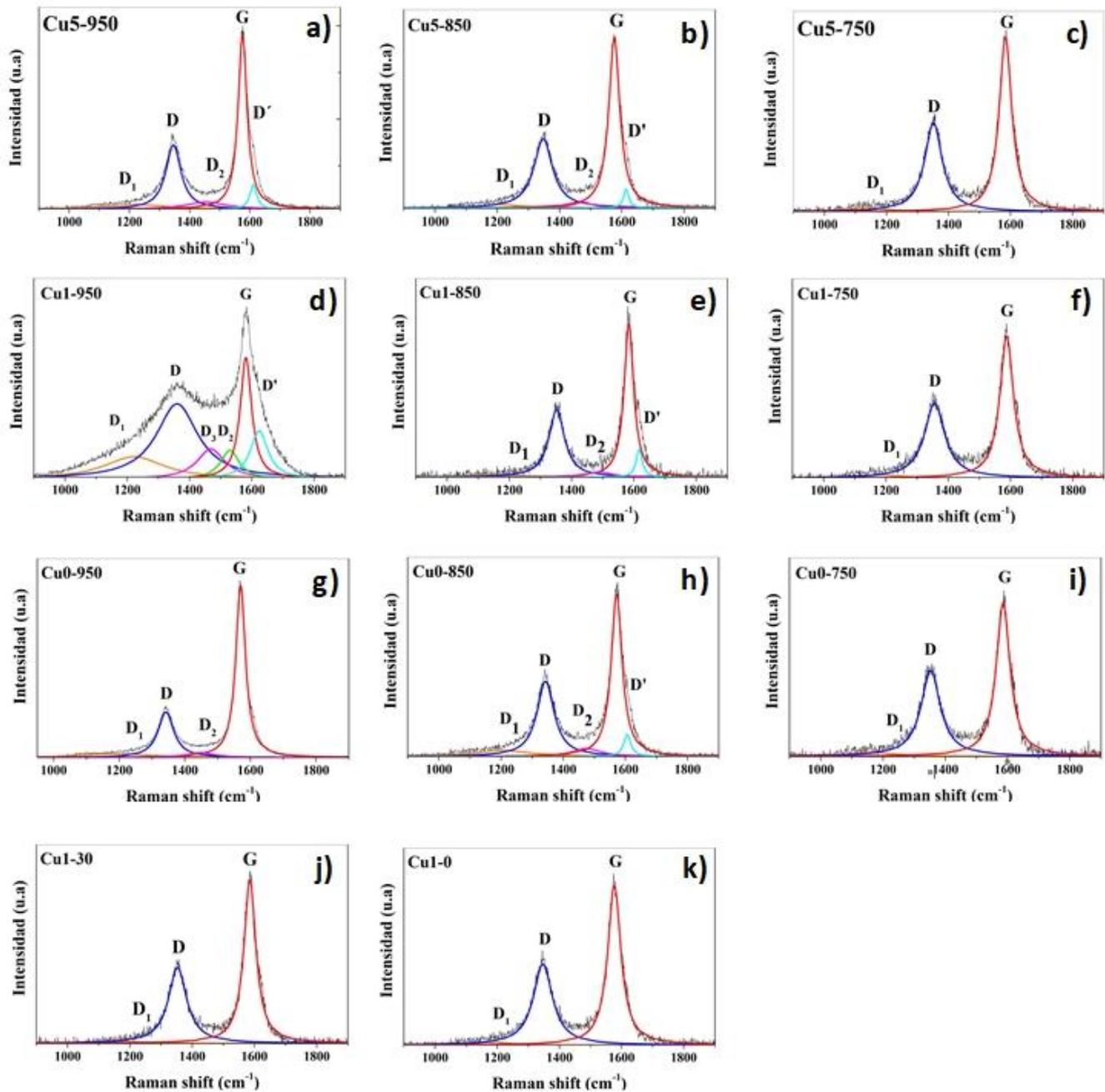


Figura 3.33 Espectros Raman deconvolucionados.

3.3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una técnica basada en la interacción de la radiación infrarroja (IR) con la materia y es utilizada principalmente para la identificación y caracterización de estructuras químicas. Para el caso de los NTC, el número de onda está influenciado por el diámetro de los nanotubos. La estructura hexagonal de los NTC prístinos se confirma mediante picos en aproximadamente $1580\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ (hibridación sp^2) y entre $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ que se generan por regiones desordenadas por carbono sp^3 enlazado, que se asignan al enlace $C=C$. Después aparece un pico de aproximadamente entre $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, que se puede atribuir al modo de vibración de estiramiento del enlace $C=O$, como resultado de la oxidación del carbono [101]. En la [figura 3.34](#), se muestran los espectros IR de las muestras a diferentes tiempos de molienda, su comportamiento fue similar en los tres casos. Encontramos una banda grande a 1737 cm^{-1} , esta banda puede ser asignada al modo de vibración de estiramiento $C=O$ debido a la formación de éster o la oxidación del carbono. Este pico puede sugerir la carboxilación en las superficies de los CNT y la intensidad del pico aumenta con el número de grupos carboxilo, confirmando así la funcionalización de la superficie del CNT con la obtención de un material $COOH-COOH$ [60,101,102]. Posteriormente podemos encontrar dos bandas grandes en 1365 cm^{-1} y 1205 cm^{-1} , que como se mencionó anteriormente están asociados a carbono sp^3 enlazado, encontramos una banda pequeña en 1536 cm^{-1} relacionada al enlace $C=C\ sp^2$ ($1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$) generada por la formación de la estructura gráfica [101,60]. Las bandas entre 2918 cm^{-1} y 3020 cm^{-1} pueden asignarse a las vibraciones de estiramiento $C-H_x$ del grupo metileno [102] y la vibración $C-H$ a $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ podría estar relacionado con un proceso continuo de hidrogenación de bordes e hibridación de carbono sp^3 [60]. El pico a 2335 cm^{-1} , corresponde a los enlaces $C-O$ están relacionados con la formación de estructuras de monóxido de carbono [60,103].

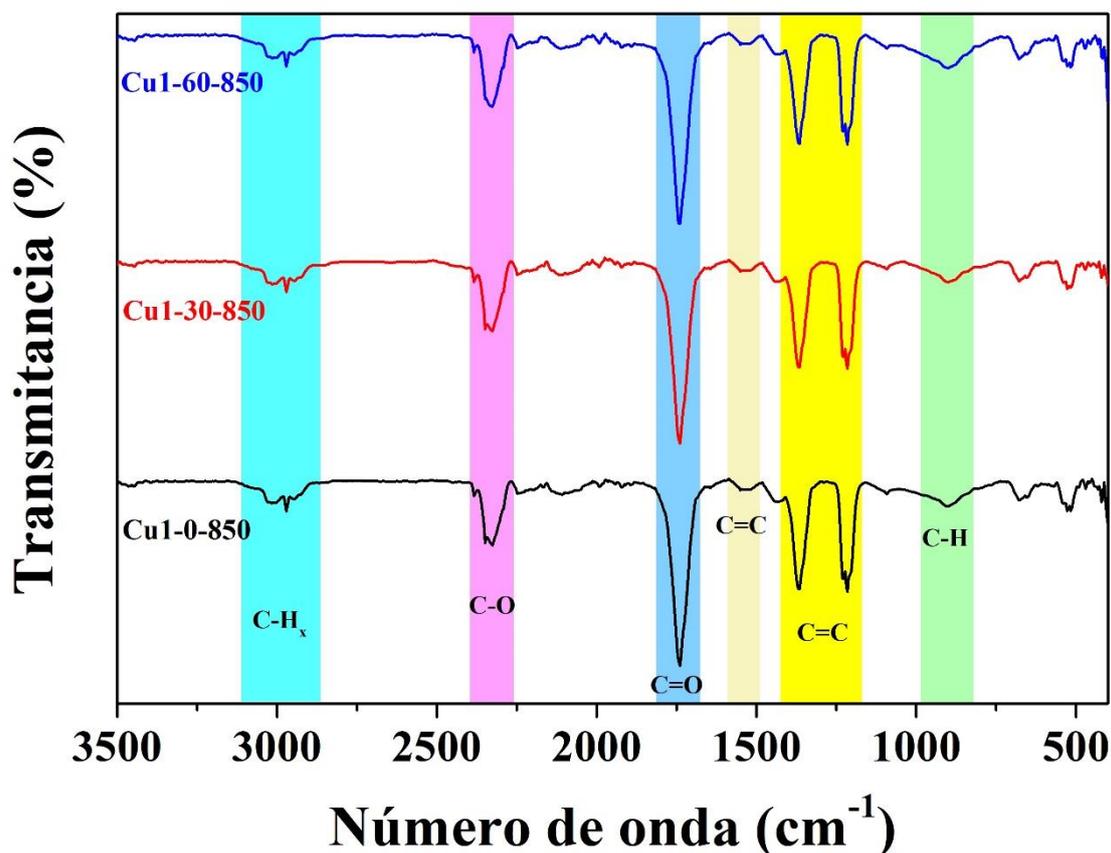


Figura 3.34 Espectro FTIR de los NTC a diferentes tiempos de molienda.

En la [figura 3.35](#) se muestra el espectro FTIR a diferentes temperaturas con diferentes cantidades de cobre en el catalizador. En todas las muestras podemos observar las bandas correspondientes a C-H_x , C-O, C=O y C=C con comportamientos similares a excepción de las muestras **Cu0-850** y **Cu5-850**. En estas muestras, se nota una disminución notable en la banda C-O, C=O y en las bandas C=C correspondientes a las regiones desordenadas por carbono sp^3 enlazado. Además, hay un aumento en la banda C-H ubicada $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, esta disminución es más notable en la muestra **Cu5-850** donde estas bandas prácticamente desaparecen.

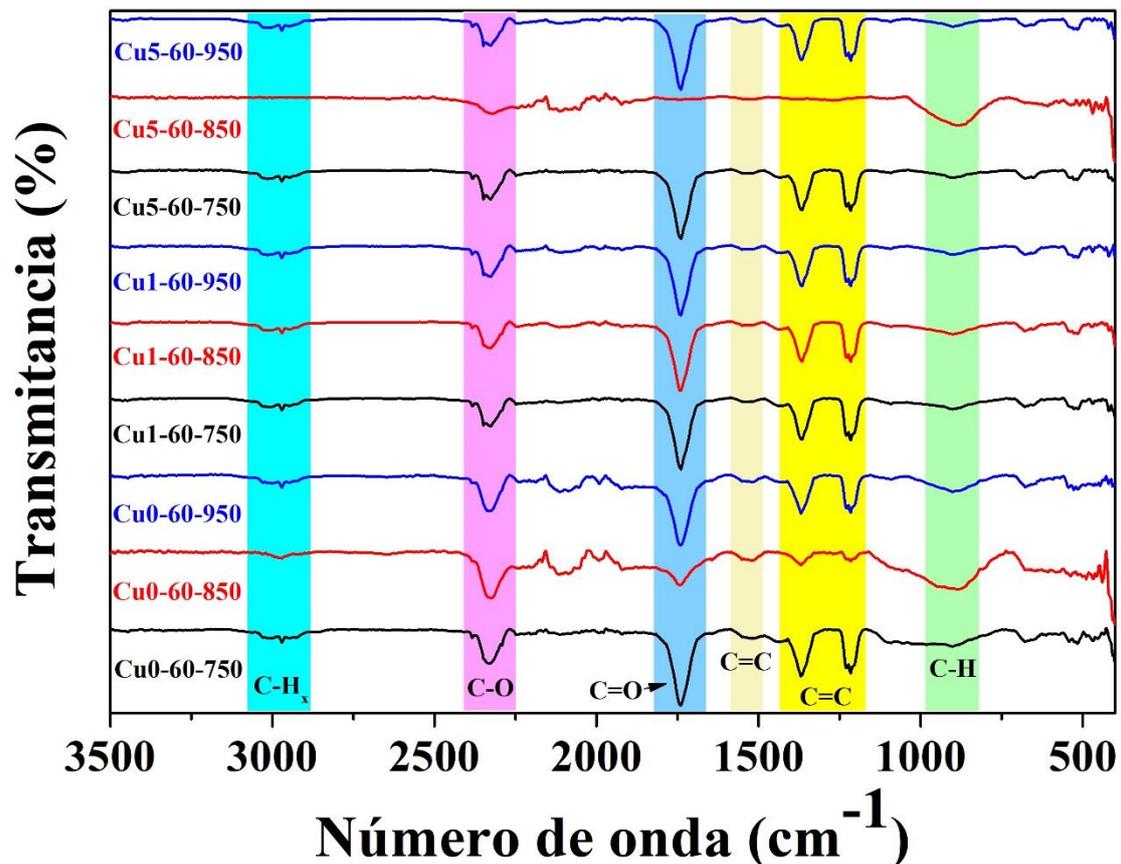


Figura 3.35 Espectro FTIR de los NTC a diferentes tiempos de molienda.

3.3.6 Termogravimetría

La estabilidad térmica y la pureza de muchos carbonos han sido evaluadas mediante TGA en aire. Los parámetros importantes medidos en la curva de pérdida de peso son la temperatura de inicio, la temperatura de oxidación y la masa residual. Además, se puede determinar aproximadamente la cantidad de material catalítico que intervino en su fabricación. A continuación, se muestran las curvas de calentamiento con respecto al porcentaje en peso de los NTCMP. En todas las muestras se observan pérdidas de peso en forma diferente debido a la oxidación de este material. El efecto de incrementar el tiempo de molienda está mostrado en la [figura 3.36](#), donde se presentan los tres termogramas de NTC de la muestra **Cu1-0-850**, **Cu1-30-850** y **Cu1-60-850**. En las tres muestras, el comportamiento del calentamiento y porcentaje en peso presentan un comportamiento similar, sin embargo, la pérdida de porcentaje en peso después

del calentamiento varía en cada muestra. Inicialmente, en las tres muestras se da una pérdida entre 100°C y 400°C, por lo general, son ocasionadas por pérdida de humedad en las muestras. En todas las muestras se observa aumento de porcentaje en peso (peso %) entre 400°C y 500°C, debido a la oxidación de algunos metales, que en nuestras muestras podría deberse al hierro. Una segunda pérdida se da entre 550°C y 580°C, eso se da por las morfologías de NTC más delgadas o NTC menos grafíticos. En el caso de la muestra **Cu1-0-850** los nanotubos básicamente presentan una pérdida de peso alrededor de 508 °C debidas a la oxidación de los NTC con un peso residual resultante de 41.63%. La temperatura de oxidación máxima (TOM) fue de 588 ° C. Ahora si aumentamos el tiempo de molienda a 30 minutos, los NTC tienen una pérdida en 535°C con un peso residual de 40.55 %, al realizar la derivada se encontró una TOM de 590°C. Por último, si el tiempo de molienda aumenta a 60 minutos, el porcentaje de pérdida de peso disminuye con una TOM máxima de 549°C (figura 3.37).

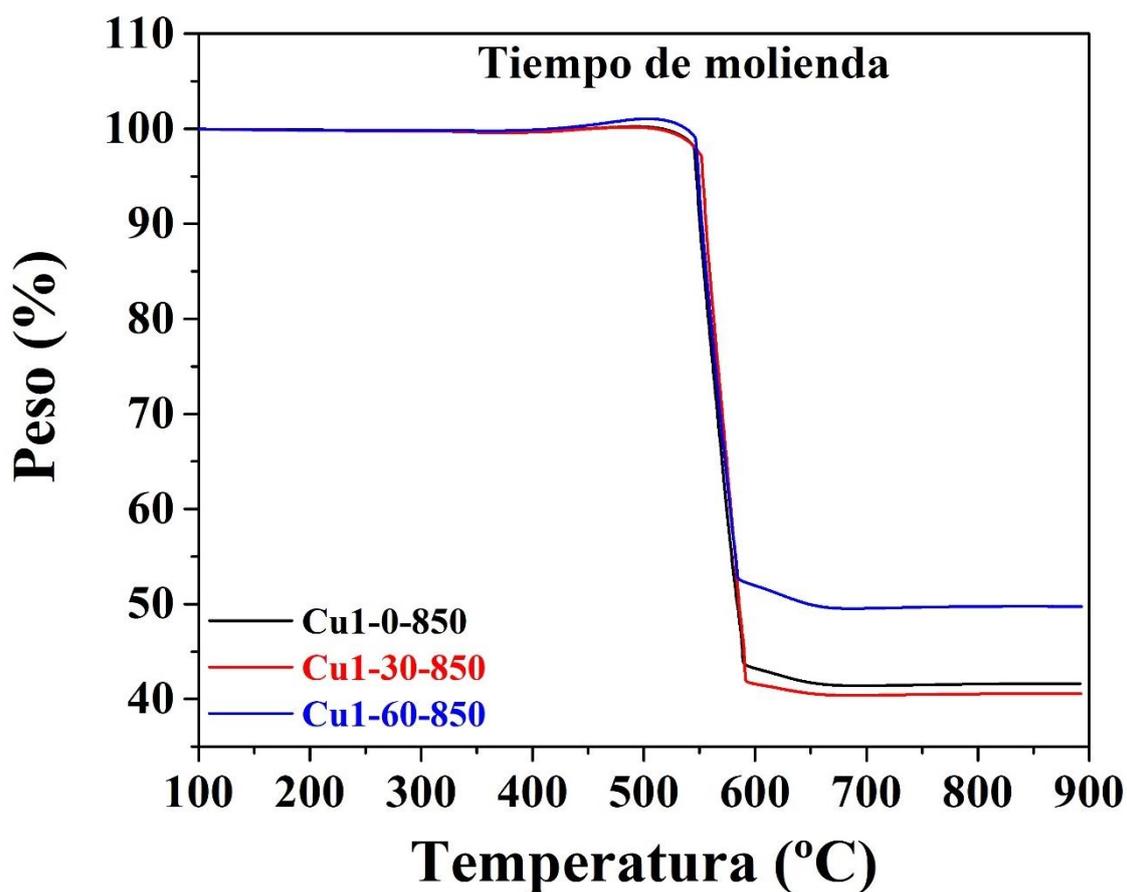


Figura 3.36 Gráfica de pérdida de peso con respecto a la temperatura con diferentes tiempos de molienda en el catalizador.

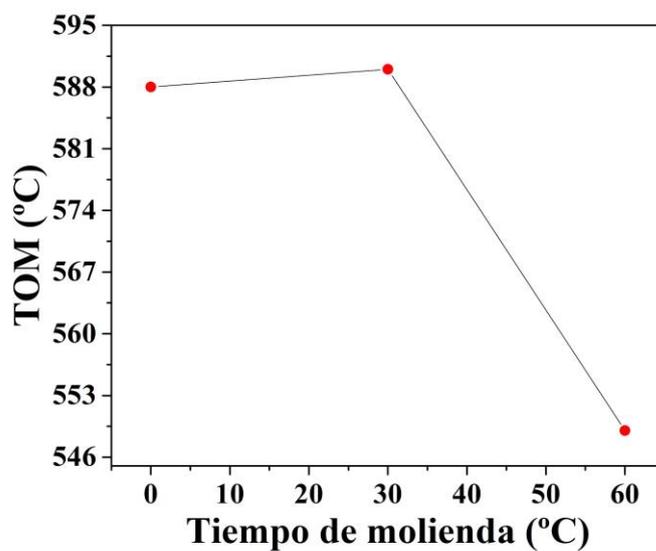


Figura 3.37 Temperatura de oxidación máxima con diferentes tiempos de molienda en el catalizador.

Como podemos observar en la [figura 3.38](#), la muestra **Cu0-850**, **Cu1-850** presentan un comportamiento de pérdida de peso muy parecido, sin embargo, en el caso de la muestra **Cu5-1h-850** el comportamiento es muy diferente, por lo cual, sería interesante analizar el porqué de este comportamiento. En las tres muestras observamos una ligera pérdida de peso entre 200 y 400 °C. Estas pérdidas están asociadas a la evaporación de agua, material de carbono amorfo y otras moléculas que pudieran estar adheridas a la superficie de los NTCMP-N. Sin embargo, en las muestras **Cu0-850** y **Cu1-850** encontramos un aumento del porcentaje en peso entre 400°C y 600°C, lo cual, podría ocasionarse por la oxidación de algunos metales (hierro en nuestro caso). Continuando con estas muestras observamos una pérdida considerable de material entre 550°C y 590°C, estas pérdidas fueron de 45 a 50 % en peso, las cuales, podrían relacionarse a los NTC de menor diámetro o al carbono menos grafitico que se localiza en las paredes externas de los NTCMP. Por último, se encontró una última pérdida entre 590°C y 750°C de los NTCMP más grafiticos. La oxidación completa de los NTCMP-N en la muestra **Cu0-850** y **Cu1-850** se dio aproximadamente hasta los 653 ° C con pérdidas de 53.21% en peso y 50.22 % en peso, respectivamente. El material residual fue principalmente hierro, el cual tuvo un valor de 46.79% en peso y 49.75 % en peso, respectivamente. Por otra parte, la muestra **Cu5-850** tuvo un comportamiento diferente, entre 400°C y 480°C se notó un ligero aumento de peso, lo cual nos podría indicar que la muestra se descompone con la temperatura, por lo tanto, podemos inferir que al aumentar la cantidad de Cu en el catalizador hay un cambio debido a un efecto del Cu en el crecimiento. Posteriormente, se muestra una caída de peso muy notable entre 480°C y 500°C, relacionados a los NTC de menor diámetro o al carbono menos grafitico que se localiza en las paredes externas de los NTCMP, como en el caso de las muestras anteriores. Una segunda caída se observa entre 500°C y 570°C, posiblemente a carbono más grafitico. Por último, la oxidación completa de los NTCMP en la muestra **Cu5-850** se da aproximadamente a 578°C con una pérdida del 45.46% en peso.

Ahora cuando realizamos la comparación con las diferentes temperaturas las muestras con y sin contenido de Cu presentan un comportamiento de pérdida

muy parecido en ambas gráficas. En el caso de las muestras que contienen Cu en el catalizador con una temperatura de 850 °C y 950°C, tienen un comportamiento en la pérdida de % en peso similar, la diferencia entre ambas se da en la cantidad de residuo obtenido al finalizar el calentamiento. Sin embargo, la muestra **Cu1-750** muestra un comportamiento diferente, ya que, entre 400 °C y 530 °C hay un aumento de temperaturas más notable que se puede atribuir a la oxidación del Cu o metales que se encuentran en las muestras. El comportamiento es muy diferente, por lo cual, sería interesante analizar el porqué de este comportamiento. Para las muestras sin contenido de Cu, el comportamiento fue similar, en 850 °C y 950°C observamos una pérdida considerable de material entre 550 °C y 590 °C, estas pérdidas fueron de 45 y 50 % en peso, respectivamente. La muestra **Cu0-750** tuvo un comportamiento parecido a la muestra que contiene Cu, teniendo un aumento de porcentaje en peso entre 400 °C y 500 °C, este resultado es interesante analizar, ya que, al no contener Cu no se esperaría ese aumento. Posteriormente, presenta una caída a 530 °C. Por último, las muestras con cinco gramos de cobre, tuvieron menores pérdidas de peso con temperaturas de oxidación máxima de 534 °C, 578 °C y 509 °C a un temperatura de síntesis de NTC de 750 °C, 850 °C y 950 °C, respectivamente (figura 3.39).

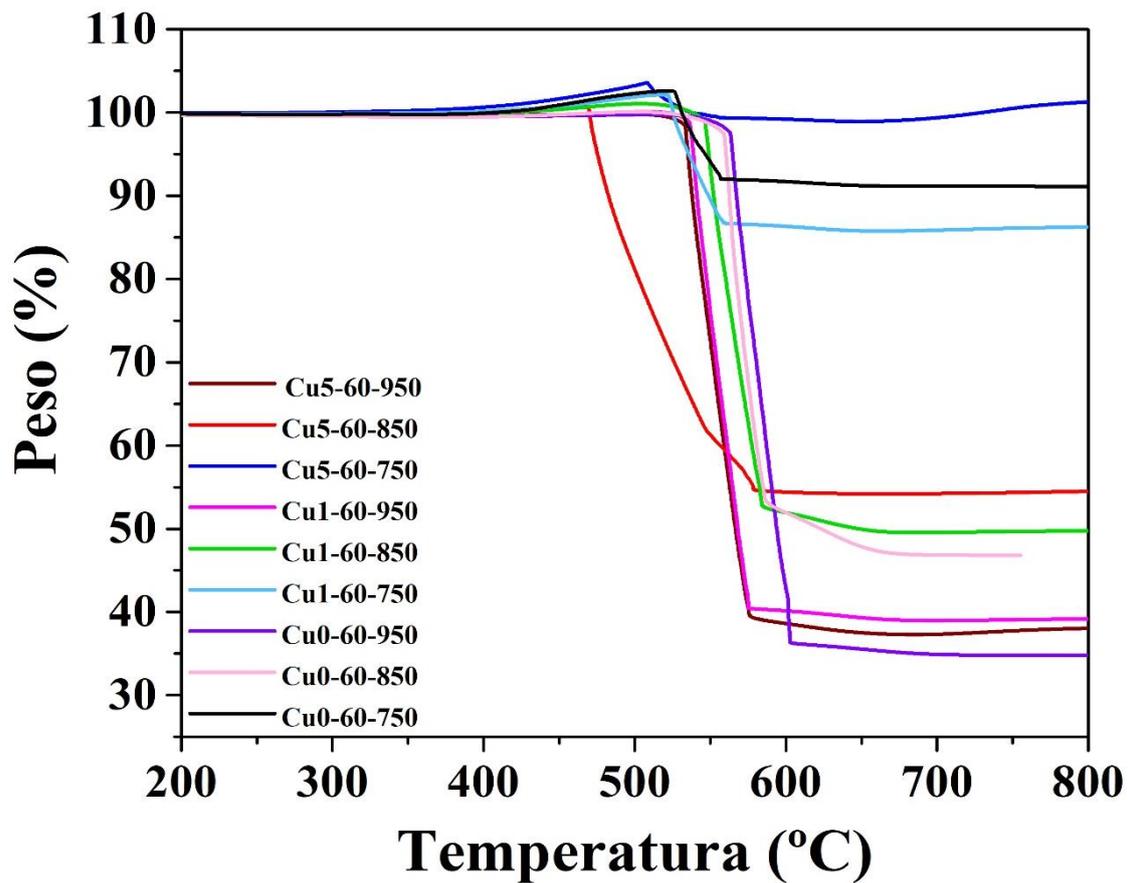


Figura 3.38 Gráfica de pérdida de peso con respecto a la temperatura de las muestras con diferentes cantidades de cobre a diferentes temperaturas.

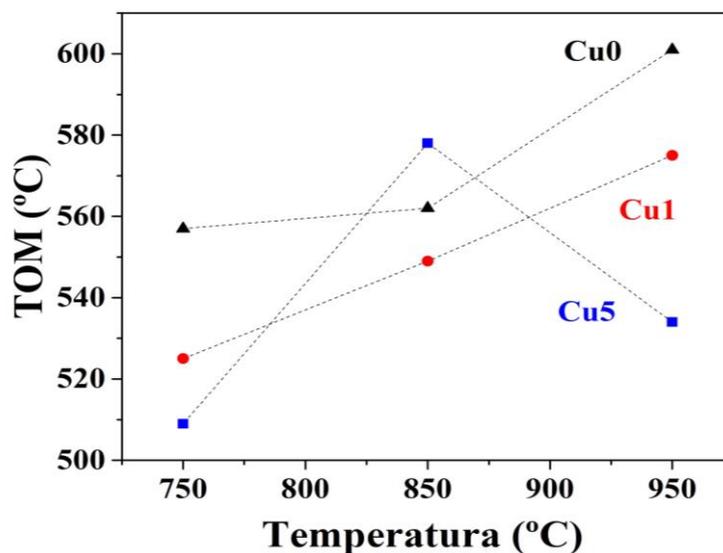


Figura 3.39 Temperatura de oxidación máxima con diferentes tiempos de molienda en el catalizador.

CONCLUSIONES

Nuestro objetivo principal fue obtener un catalizador novedoso que nos brindara una mayor eficiencia de los NTC. En nuestro grupo de investigación se ha obtenido una buena eficiencia de NTC al utilizar un catalizador compuesto de hematita y cuarzo [59], además, se han fabricado NTC con morfologías interesantes con sustratos de cobre, entonces, si queremos hacer un catalizador multifuncional que nos dé NTC con especies distintas de nitrógeno y nuevas morfologías la idea es combinar el catalizador estudiado por [Jiménez, Ramírez, et al \[59\]](#) junto con el cobre.

Al caracterizar el material observamos que sus morfologías consistían en NTC con una morfología lisa y diferentes tamaños de diámetro externo, las cuales resultaron muy similares a las fabricadas por [Jiménez, Ramírez, et al \[59\]](#) lo cual se confirmó por TEM, sin embargo, cuando introducimos el cobre estas morfologías se modificaron obteniendo NTC corrugados no observados con los NTC sin cobre, por lo cual, podemos indicar que el cobre está causando algún efecto en la morfología. Este es un punto interesante, ya que, el cobre aparentemente sirve para modificar estas estructuras, sin embargo, su localización se dificulta por SEM y TEM, pero en DRX se ve que el cobre está participando en el catalizador, por lo tanto, surge la inquietud de donde está el cobre en nuestras estructuras, esta pregunta no la pudimos contestar recientemente, la encontramos en DRX y EDS de los catalizadores, pero no las hemos visto en TEM. No se formó una aleación Cu-Fe porque de acuerdo con el diagrama de fase esta aleación es casi imposible lograrlo.

En este trabajo de tesis se fabricaron 13 tipos de nanoestructuras de carbono con morfologías unas semejantes y otras muy interesantes, que aquí se presentaron y analizaron cuidadosamente. Se demostró que el catalizador es eficaz para la producción de NTCMP-N. El uso del molino de bolas favoreció en la obtención de los NTC mejorando la eficiencia de estos. Las diferentes

caracterizaciones demostraron que su morfología, diámetro y calidad de los NTC dependía de la cantidad de cobre utilizado en el catalizador. Las fases que se encuentran bien definidas en DRX son el carburo de hierro y el cobre. Los NTC presentaron un buen rendimiento de producción. De estas trece, tres presentaron resultados interesantes en cuestión de eficiencia, calidad y comportamiento en pérdida de peso analizador por TGA.

En general se cumplió el objetivo general de la tesis, así como sus objetivos específicos. Las trece muestras seleccionadas fueron fabricadas usando NN-dimetilformamida y tolueno. El catalizador fue un factor importante en la morfología, eficiencia y calidad de los NTC.

En este trabajo de tesis se realizaron 13 síntesis, variando los parámetros experimentales de concentración de catalizador y temperatura, obteniendo morfologías diferentes y algunos casos similares, con resultados interesantes.

REFERENCIAS

- [1] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58.
- [2] Yin, P. T., Shah, S., Chhowalla, M., & Lee, K.-B. (2015). Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications. *Chemical Reviews*, 115(7), 2483–2531.
- [3] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*, 10(8), 569–581.
- [4] Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6027–6053.
- [5] Chen, X., Paul, R., & Dai, L. (2017). Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *National Science Review*, 4(3), 453–489.
- [6] Rana, M. M., Ibrahim, D. S., Mohd Asyraf, M. R., Jarin, S., & Tomal, A. (2017). A review on recent advances of CNTs as gas sensors. *Sensor Review*, 37(2), 127–136.
- [7] Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S., & Swager, T. M. (2018). Carbon Nanotube Chemical Sensors. *Chemical Reviews*.
- [8] Justino, C. I. L., Gomes, A. R., Freitas, A. C., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. A. P. (2017). Graphene based sensors and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 91, 53–66.

- [9] Piro, B., & Reisberg, S. (2017). Recent Advances in Electrochemical Immunosensors. *Sensors*, 17(4), 794.
- [10] Tiwari, J. N., Vij, V., Kemp, K. C., & Kim, K. S. (2015). Engineered Carbon-Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules. *ACS Nano*, 10(1), 46–80.
- [11] Rong, G., Corrie, S. R., & Clark, H. A. (2017). In Vivo Biosensing: Progress and Perspectives. *ACS Sensors*, 2(3), 327–338.
- [12] Liu, W., Song, M.-S., Kong, B., & Cui, Y. (2016). Flexible and Stretchable Energy Storage: Recent Advances and Future Perspectives. *Advanced Materials*, 29(1), 1603436.
- [13] Wang, F., Wu, X., Yuan, X., Liu, Z., Zhang, Y., Fu, L., ... Huang, W. (2017). Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 6816–6854.
- [14] Zhu, S., Sheng, J., Chen, Y., Ni, J., & Li, Y. (2020). Carbon nanotubes for flexible batteries: recent progress and future perspective. *National Science Review*.
- [15] Choudhary, N., Li, C., Moore, J., Nagaiah, N., Zhai, L., Jung, Y., & Thomas, J. (2017). Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials*, 29(21), 1605336.
- [16] Wang, C., Xia, K., Wang, H., Liang, X., Yin, Z., & Zhang, Y. (2018). Advanced Carbon for Flexible and Wearable Electronics. *Advanced Materials*, 1801072.
- [17] Lv, T., Liu, M., Zhu, D., Gan, L., & Chen, T. (2018). Nanocarbon-Based Materials for Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *Advanced Materials*, 30(17), 1705489.

- [18] Sheberla, D., Bachman, J. C., Elias, J. S., Sun, C.-J., Shao-Horn, Y., & Dincă, M. (2016). Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nature Materials*, 16(2), 220–224.
- [19] Tang, C., & Zhang, Q. (2017). Nanocarbon for Oxygen Reduction Electrocatalysis: Dopants, Edges, and Defects. *Advanced Materials*, 29(13), 1604103.
- [20] Yang, W., Liu, X., Yue, X., Jia, J. y Guo, S. (2015). Híbridos de nanopartículas de nanopartículas de Fe₃C / nanotubos de carbono similares al bambú y su catálisis altamente eficiente para la reducción de oxígeno. *Revista de la Sociedad Química Estadounidense*, 137 (4), 1436-1439.
- [21] Bai, J., Yang, Z., Dai, B., Yang, L., Wang, Q., Han, J., & Zhu, J. (2018). Controlling the catalytic synthesis of SiC nanowires, carbon nanotubes, and graphene from a multilayer film precursor. *Journal of Materials Science*, 53(19), 13843-13852.
- [22] Pinault, M., Mayne-L'Hermite, M., Reynaud, C., Pichot, V., Launois, P., & Ballutaud, D. (2005). Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD. *Carbon*, 43(14), 2968-2976.
- [23] Nxumalo, E. N., & Coville, N. J. (2010). Nitrogen doped carbon nanotubes from organometallic compounds: A review. *Materials*, 3(3), 2141-2171.
- [24] Yahya, N. (2010). *Carbon and oxide nanostructures: Synthesis, characterisation and applications*.
- [25] Couteau, E., Hernadi, K., Seo, J. W., Thiên-Nga, L., Mikó, Cs., Gaál, R., & Forró, L. (2003). CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production. *Chemical Physics Letters*, 378(1-2), 9-17.

- [26] Lim, Y. D., Avramchuck, A. V., Grapov, D., Tan, C. W., Tay, B. K., Aditya, S., & Labunov, V. (2017). Enhanced carbon nanotubes growth using nickel/ferrocene-hybridized catalyst. *ACS Omega*, 2(9), 6063-6071.
- [27] Dhore, V. G., Rathod, W. S., & Patil, K. N. (2018). Synthesis and characterization of high yield multiwalled carbon nanotubes by ternary catalyst. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 3432-3437.
- [28] Esconjauregui, S., Whelan, C. M., & Maex, K. (2009). The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. *Carbon*, 47(3), 659-669.
- [29] 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.
- [30] Takagi, D., Homma, Y., Hibino, H., Suzuki, S., & Kobayashi, Y. (2006). Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nano Letters*, 6(12), 2642-2645.
- [31] Yamada, M., Kawana, M., & Miyake, M. (2006). Synthesis and diameter control of multi-walled carbon nanotubes over gold nanoparticle catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 302(2), 201-207.
- [32] Bachmatiuk, A., Börrnert, F., Grobosch, M., Schäffel, F., Wolff, U., Scott, A., Zaka, M., Warner, J. H., Klingeler, R., Knupfer, M., Büchner, B., & Rümmeli, M. H. (2009). Investigating the graphitization mechanism of SiO_2 nanoparticles in chemical vapor deposition. *ACS Nano*, 3(12), 4098-4104.
- [33] Huang, S., Cai, Q., Chen, J., Qian, Y., & Zhang, L. (2009). Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 131(6), 2094-2095.
- [34] Wang, B., Li, X., Chen, P., & Zhu, B. (2019). Effect of Mo addition on the microstructure and catalytic performance Fe-Mo catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 786, 440-448.

- [35] Tian, F., Zhong, S., Nie, W., Zeng, M., Chen, B., & Liu, X. (2020). Multi-walled carbon nanotubes prepared with low-cost Fe-Al bimetallic catalysts for high-rate rechargeable Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(3), 667-674.
- [36] Bhaviripudi, S., Mile, E., Steiner, S. A., Zare, A. T., Dresselhaus, M. S., Belcher, A. M., & Kong, J. (2007). Cvd synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 129(6), 1516-1517.
- [37] Cooper, D. R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E., & Yu, V. (2012). Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 1-56.
- [38] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., & Ruoff, R. S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314.
- [39] Park, M., Cola, B. A., Siegmund, T., Xu, J., Maschmann, M. R., Fisher, T. S., & Kim, H. (2006). Effects of a carbon nanotube layer on electrical contact resistance between copper substrates. *Nanotechnology*, 17(9), 2294-2303
- [40] Zhou, W., Han, Z., Wang, J., Zhang, Y., Jin, Z., Sun, X., Zhang, Y., Yan, C., & Li, Y. (2006). Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano Letters*, 6(12), 2987-2990.
- [41] Takagi, D., Homma, Y., Hibino, H., Suzuki, S., & Kobayashi, Y. (2006). Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nano Letters*, 6(12), 2642-2645.
- [42] Li, G., Chakrabarti, S., Schulz, M., & Shanov, V. (2009). Growth of aligned multiwalled carbon nanotubes on bulk copper substrates by chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, 24(9), 2813-2820.

- [43] He, M., Chernov, A. I., Fedotov, P. V., Obratsova, E. D., Sainio, J., Rikkinen, E., Jiang, H., Zhu, Z., Tian, Y., Kauppinen, E. I., Niemelä, M., & Krause, A. O. I. (2010). Predominant (6,5) single-walled carbon nanotube growth on a copper-promoted iron catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 132(40), 13994-13996.
- [44] Lin, W., Zhang, R., Moon, K.-S., & Wong, C. P. (2010). Synthesis of high quality vertically aligned carbon nanotubes on bulk copper substrate for thermal management. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 33(2), 370-376.
- [45] Li, Y., Cui, R., Ding, L., Liu, Y., Zhou, W., Zhang, Y., Jin, Z., Peng, F., & Liu, J. (2010). How catalysts affect the growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Advanced Materials*, 22(13), 1508-1515.
- [46] Lahiri, I., Seelaboyina, R., Hwang, J. Y., Banerjee, R., & Choi, W. (2010). Enhanced field emission from multi-walled carbon nanotubes grown on pure copper substrate. *Carbon*, 48(5), 1531-1538.
- [47] Atthipalli, G., Epur, R., Kumta, P. N., & Gray, J. L. (2011). Ferrocene and Inconel assisted growth of dense carbon nanotube forests on copper foils. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 29(4), 04D102.
- [48] He, M., Liu, B., Chernov, A. I., Obratsova, E. D., Kauppi, I., Jiang, H., Anoshkin, I., Cavalca, F., Hansen, T. W., Wagner, J. B., Nasibulin, Albert. G., Kauppinen, E. I., Linnekoski, J., Niemelä, M., & Lehtonen, J. (2012). Growth mechanism of single-walled carbon nanotubes on iron–copper catalyst and chirality studies by electron diffraction. *Chemistry of Materials*, 24(10), 1796-1801.
- [49] Zhu, J., Jia, J., Kwong, F., & Ng, D. H. L. (2012). Synthesis of bamboo-like carbon nanotubes on a copper foil by catalytic chemical vapor deposition from ethanol. *Carbon*, 50(7), 2504-2512.

- [50] Teblum, E., Noked, M., Grinblat, J., Kremen, A., Muallem, M., Fleger, Y., Tischler, Y. R., Aurbach, D., & Nessim, G. D. (2014). Millimeter-tall carpets of vertically aligned crystalline carbon nanotubes synthesized on copper substrates for electrical applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(33), 19345-19355.
- [51] Sepahvand, S., Safaei, P., & Sanaee, Z. (2015). Growth of carbon nanotubes on copper substrate suitable for lithium ion battery anode. *Procedia Materials Science*, 11, 634-638.
- [52] Lettiere, B., Chazot, C., Cui, K., & Hart, A. J. (2019). *High-Density Carbon Nanotube Forest Growth On Copper Foil For Enhanced Thermal and Electrochemical Interfaces. ACS Applied Nano Material*.
- [53] Velázquez-Salazar, J. J., Muñoz-Sandoval, E., Romo-Herrera, J. M., Lupo, F., Rühle, M., Terrones, H., & Terrones, M. (2005). Synthesis and state of art characterization of BN bamboo-like nanotubes: Evidence of a root growth mechanism catalyzed by Fe. *Chemical Physics Letters*, 416(4-6), 342-348.
- [54] Endo, M., Muramatsu, H., Hayashi, T., Kim, Y.-A., Lier, G. V., Charlier, J.-C., Terrones, H., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S. (2005). Atomic nanotube welders: Boron interstitials triggering connections in double-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5(6), 1099-1105.
- [55] Villalpando-Paez, F., Zamudio, A., Elias, A. L., Son, H., Barros, E. B., Chou, S. G., Kim, Y. A., Muramatsu, H., Hayashi, T., Kong, J., Terrones, H., Dresselhaus, G., Endo, M., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S. (2006). Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 424(4-6), 345-352.
- [56] Xu, W., Kyotani, T., Pradhan, B. K., Nakajima, T., & Tomita, A. (2003). Synthesis of aligned carbon nanotubes with double coaxial structure of nitrogen-doped and undoped multiwalls. *Advanced Materials*, 15(13), 1087-1090.

[57] Feng, J.; Li, Y.; Hou, F.; Zhong, X. Controlled growth of high quality bamboo carbon nanotube arrays by the double injection chemical vapor deposition process. *Mater. Sci. Eng. A* 2008, 473, 238–243.

[58] Feng, J.-M., Li, Y.-L., Hou, F., & Zhong, X.-H. (2008). Controlled growth of high quality bamboo carbon nanotube arrays by the double injection chemical vapor deposition process. *Materials Science and Engineering: A*, 473(1-2), 238-243.

[59] Jimenez-Ramirez, L. E., Kashina, S., Galindo, R., Fuentes-Ramirez, R., Verma, S. K., Fajardo-Díaz, J. L., López-Urías, F., & Muñoz-Sandoval, E. (2020). Synthesis, morphology, magnetic and electrochemical studies of nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes fabricated using banded iron-formation as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 835, 155200.

[60] Fajardo-Díaz, J. L., Durón-Torres, S. M., López-Urías, F., & Muñoz-Sandoval, E. (2019). Synthesis, characterization and cyclic voltammetry studies of helical carbon nanostructures produced by thermal decomposition of ethanol on Cu-foils. *Carbon*, 155, 469-482.

[61] Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T.-W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*, 61(13), 1899-1912.

[62] Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15872.

[63] Terrones, M. (2004). Carbon nanotubes: Synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews*, 49(6), 325-377.

[64] Baddour, C. E., & Briens, C. (2005). Carbon nanotube synthesis: A

review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3(1).

[65] Batt, CA, y Tortorello, ML (2014). Enciclopedia de microbiología alimentaria (2 ed). Amsterdam: AP, Academic Press / Elsevier.

[66] Butt, Hans-Jürgen, et al (2006). Physics and chemistry of interfaces. 2nd., rev.enl. Ed, Wiley-VCH.

[67] de Assump.o Pereira-da-Silva, M., y Ferri, FA (2017). 1 —Scanning Electron Microscopy. En AL Da R.z, M. Ferreira, F. de Lima Leite, y ON Oliveira (Eds.), Nanocharacterization Techniques (pp. 1–35).

[68] Hren, J. J., Goldstein, J. I., & Joy, D. C. (Eds.). (1979). *Introduction to analytical electron microscopy*. Springer US.

[69] Zhou, W., & Wang, Z. L. (Eds.). (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology*. Springer New York.

[70] Brundle, C. R., Evans, C. A., & Wilson, S. (Eds.). (1992). *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films*. Butterworth-Heinemann; Manning.

[71] Egerton, R. F. (2005). Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM. New York, NY: Springer.

[72] Rosenauer, A. (2003). *Transmission electron microscopy of semiconductor nanostructures: Analysis of composition and strain state* (Vol. 182). Springer Berlin Heidelberg.

[73] Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., & Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), 2581-2602.

[74] Egerton R.F. (2005) The Transmission Electron Microscope. In: Physical Principles of Electron Microscopy. Springer.

[75] M. Faraldos and C. Goberna, Técnicas de análisis y caracterización de materiales.

[76] Branca, C., Frusteri, F., Magazù, V., & Mangione, A. (2004). Characterization of carbon nanotubes by tem and infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(11), 3469-3473.

[77] Das, R., Bee Abd Hamid, S., Eaqub Ali, Md., Ramakrishna, S., & Yongzhi, W. (2015). Carbon nanotubes characterization by x-ray powder diffraction – a review. *Current Nanoscience*, 11(1), 23-35.

[78] Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (1998). *X-ray diffraction: A practical approach*. Springer US.

[79] Sōmiya, S. (Ed.). (2013). *Handbook of advanced ceramics: Materials, applications, processing, and properties* (Second edition). Academic Press, imprint of Alsevier.

[80] Kiang, C.-H., Endo, M., Ajayan, P. M., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (1998). Size effects in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(9), 1869-1872.

[81] Reznik, D., Olk, C. H., Neumann, D. A., & Copley, J. R. D. (1995). X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles. *Physical Review B*, 52(1), 116-124.

[82] Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D., & Wei, B. (2001). X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 344(1-2), 13-17.

- [83] Burian, A., Dore, J. C., Fischer, H. E., & Sloan, J. (1999). Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction. *Physical Review B*, 59(3), 1665-1668.
- [84] Langford, J. I., & Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102-113.
- [85] Smith, E., & Dent, G. (2004). *Modern raman spectroscopy - a practical approach: Smith/modern raman spectroscopy - a practical approach*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [86] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of instrumental analysis* (6th ed). Thomson Brooks/Cole.
- [87] Kawashima, Y., & Katagiri, G. (1995). Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. *Physical Review B*, 52(14), 10053-10059.
- [88] Dillon, A. C., Yudasaka, M., & Dresselhaus, M. S. (2004). Employing Raman spectroscopy to qualitatively evaluate the purity of carbon single-wall nanotube materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(7), 691-703.
- [89] Moisala, A., Nasibulin, A. G., & Kauppinen, E. I. (2003). The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—A review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(42), S3011-S3035.
- [90] Bulusheva, L. G., Okotrub, A. V., Kinloch, I. A., Asanov, I. P., Kurennya, A. G., Kudashov, A. G., Chen, X., & Song, H. (2008). Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (b)*, 245(10), 1971-1974.
- [91] Haines, P. J. *Thermal Methods of Analysis*. Springer Netherlands, 1995.

- [92] Faria, D. L. A. de, Silva, S. V., & Oliveira, M. T. de. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(11), 873-878.
- [93] Kingma, K. J., & Hemley, R. J. (1994). Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist*, 79(3-4), 269-273.
- [94] Wang, H., Maiyalagan, T., & Wang, X. (2012). Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catalysis*, 2(5), 781–794.
- [95] Saito, Y., Yoshikawa, T., Inagaki, M., Tomita, M., & Hayashi, T. (1993). Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge. *Chemical Physics Letters*, 204(3-4), 277-282.
- [96] He, Z., Maurice, J.-L., Gohier, A., Lee, C. S., Pribat, D., & Cojocaru, C. S. (2011). Iron catalysts for the growth of carbon nanofibers: Fe, Fe₃C or both? *Chemistry of Materials*, 23(24), 5379-5387.
- [97] Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., & Saito, R. (2010). Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), 751-758.
- [98] Vecera, P., Chacón-Torres, J. C., Pichler, T., Reich, S., Soni, H. R., Görling, A., Edlthammer, K., Peterlik, H., Hauke, F., & Hirsch, A. (2017). Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy. *Nature Communications*, 8(1), 15192.
- [99] Kaniyoor, A., & Ramaprabhu, S. (2012). A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Advances*, 2(3), 032183.
- [100] Wu, J.-B., Lin, M.-L., Cong, X., Liu, H.-N., & Tan, P.-H. (2018). Raman

spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5), 1822-1873.

[101] Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). Ftir spectroscopy for carbon family study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502-520.

[102] Shandakov, S. D., Kosobutsky, A. V., Rybakov, M. S., Sevostyanov, O. G., Russakov, D. M., Lomakin, M. V., Vershinina, A. I., & Chirkova, I. M. (2018). Effect of gaseous and condensate products of ethanol decomposition on aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 126, 522-531.

[103] Misra, A., Tyagi, Pawan K., Rai, P., & Misra, D. S. (2007). Ftir spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: A simple approach to study the nitrogen doping. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(6), 1820-1823.