



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Esponjas de Nanotubos de Carbono a partir de
Alcoholes**

Tesis que presenta

Alejandro Javier Cortés López

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

Director y Codirector de la Tesis:

Dr. Florentino López Urías

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P., Octubre de 2020



CARTA DE AUTORIZACIÓN DEL COMITÉ TUTORAL

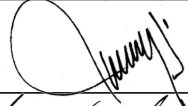
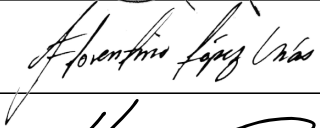
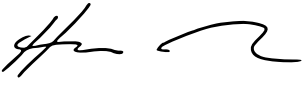

División de Materiales Avanzados
Doctorado en Nanociencias y Materiales

San Luis Potosí, S.L.P., a 04 de octubre de 2020

Dr. Braulio Gutiérrez Medina
Coordinador Académico del Programa de
Doctorado en Nanociencias y Materiales
PRESENTE

Por medio de la presente, le informamos que después de haber revisado el trabajo de Tesis de Doctorado del (la) estudiante Alejandro Javier Cortés López, no encontramos inconveniente alguno para que pueda llevarse a cabo el Examen de Grado ante un jurado.

Atentamente,

COMITÉ TUTORAL	
Nombre de Investigador	Firma de Aceptación
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	
Dr. Florentino López Urías	
Dr. Horacio Flores Zúñiga	
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	

*Este formato será entregado por el alumno en el Departamento del Posgrado.

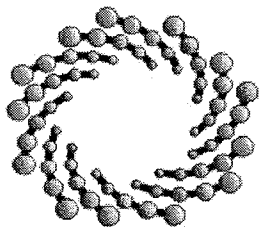
Créditos Institucionales

El presente trabajo de investigación doctoral se realizó en el Laboratorio de Nanoestructuras de Carbono y Sistemas Laminares asociado a la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Florentino López Urías y Dr. Emilio Muñoz Sandoval. La investigación fue soportada con apoyo de los proyectos CONACYT: CB-2013-220744 y Problemas Nacionales 2016-1-4148.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 348604) y apoyos económicos del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. durante la asistencia a congresos.

Se extiende un especial agradecimiento:

Al LINAN por las facilidades otorgadas para realizar la caracterización de las esponjas de carbono, en especial al personal técnico académico integrado por la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado, Dr. Héctor Gabriel Silva Pereira, Dr. Mariela Bravo Sánchez, M.C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, M.C. Ana Iris Peña Maldonado. Al LANBAMA en particular a la M.C. Dulce Partida Gutiérrez y M.C. Guillermo Vidriales Escobar. Asimismo, al Dr. Vicente Rodríguez González del Laboratorio de Nuevos Materiales y Catálisis Heterogénea. A las asistentes Diana Minerva Gómez Rivera, Karla Aracely Garza Herrera y Erika Tristán Rangel de la División de Materiales Avanzados y al Departamento del Posgrado, en especial a la Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez y Juana Edith Rodríguez Delgadillo.



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 018 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 1 días del mes de marzo 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. José Luis Sánchez Llamazares	Presidente	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zúñiga	Secretario	IPICYT
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Sinodal	IPICYT
Dr. Florentino López Urías	Sinodal	IPICYT

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

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Alejandro Javier Cortés López

sobre la Tesis intitulada:

Espojas de Nanotubos de Carbono a partir de Alcoholes

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Dr. Florentino López Urías

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:32 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 1 días del mes de marzo de 2021.


Dr. Marcial Bohilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Yvonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatoria

A Dios, por darme la vida, la fuerza y la capacidad para llevar a buen término este trabajo de investigación doctoral.

A mis padres, *Gloria López Sánchez* y *Fortino Cortés Carrera* quienes con su amor, bondad y cariño me formaron y son partícipes de este importante logro.

A mis hermanas, *Nohemí G. Cortés López* y *Getzabel Vera Antonio* por ser siempre mi apoyo.

A mis compañeros de laboratorio *Juan, Roque, Luis, Cristina, Vero, Felipe, Gaby, Brenda, Paco* y *Claudia* gracias por todo ese tiempo de trabajo compartido, por las discusiones de resultados y seminarios de grupo. Asimismo, por los buenos, y sin duda necesarios momentos de esparcimiento que hemos compartido.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación no hubiese sido posible sin la oportuna revisión y corrección de mi comité tutorial, a quienes les extiendo con profunda gratitud mi más sincero reconocimiento. Agradezco en particular al *Dr. Horacio Flores Zúñiga* y *Dr. José Luis Sánchez Llamazares* que con sus comentarios y sugerencias enriquecieron este trabajo de investigación.

Al *Dr. Emilio Muñoz Sandoval* por ser un profesor comprometido con la formación académica de sus estudiantes. Por sus comentarios, sugerencias y asesorías durante el desarrollo del trabajo doctoral. Gracias por su disponibilidad para la revisión y el análisis de los resultados, así como la corrección de esta tesis. Su contribución ha sido fundamental para llevar a buen término esta investigación.

Al *Dr. Florentino López Urías* por haberme dado la oportunidad de colaborar y desarrollar este proyecto de investigación y descubrir todo un camino lleno de retos y oportunidades en la ciencia de los materiales de carbono y de otros sistemas laminares. Asimismo, por mostrarme que teoría y experimento son complementarios y que mutuamente se enriquecen. Gracias por esas interminables horas invertidas en la discusión de resultados y en la corrección de los manuscritos de las publicaciones surgidas de este trabajo doctoral y de las colaboraciones en las que participé, me llevo esa formación cuyo peso específico es muy grande. Finalmente, gracias por mostrarme que ser investigador no sólo conlleva un alto grado de responsabilidad, sino también de integridad y de honor. Además, la ciencia es una actividad que debe realizarse con convicción, pasión, honestidad y entusiasmo.

Resumen

Las esponjas de carbono están definidas como aquellas estructuras formadas por nanotubos de carbono dispuestos en un arreglo tipo tridimensional y muestran propiedades interesantes tales como: superhidrofobicidad, porosidad, deformación mecánica reversible, conductividad eléctrica, baja conductividad térmica y sensibilidad magnética. Recientemente, han llamado especial atención debido a sus potenciales aplicaciones que comprenden desde la absorción de aceites, absorción de solventes orgánicos y filtración de nanopartículas metálicas hasta el desarrollo de sensores, electrodos y supercapacitores. En el presente trabajo de investigación doctoral se reporta la síntesis, caracterización, y estudios electroquímicos y magnéticos de esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (N-CNS). Los precursores químicos que se utilizaron comprenden a la bencilamina, ferroceno, tiofeno, etanol, isopropanol y acetona. El diseño experimental y análisis de datos se presenta en tres capítulos, ver capítulos III, IV y V. En el capítulo III, las N-CNS fueron obtenidas variando la incorporación de la acetona. En el capítulo IV, las N-CNS fueron producidas variando la incorporación del etanol y la acetona, y en el capítulo V, las N-CNS producidas en III y IV fueron tratadas con ácidos utilizando una solución de ácidos sulfúrico/nítrico. Las N-CNS fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) y espectroscopia Raman. Se encontró que las esponjas están formadas por una estructura compleja de nanotubos y fibras de carbono curvadas y rectas que presentan superhidrofobicidad y dos ordenamientos grafiticos. La incorporación de la acetona promueve: un incremento en el diámetro de las fibras de carbono, la formación de nanopartículas de Fe_3C que están incrustadas entre las láminas más externas de las fibras de carbono, y una reducción de la temperatura de oxidación. El nitrógeno está incorporado como grupos funcionales pirrólico, piridínico y nitrógeno cuaternario. El isopropanol promueve una concentración de oxígeno más alta que está presente como grupos funcionales fenoles, carbonilo,

metoxis, etoxis, epoxis, éster, ácidos carboxílicos y grupos funcionales de oxígeno más complejos. Adicionalmente, la transferencia de electrones entre los pares redox durante las mediciones de voltametría cíclica se ven favorecidos con el aumento en la concentración de oxígeno. Las N-CNS exhiben un comportamiento ferromagnético con una notable magnetización de saturación que las convierte en candidatos potenciales para el desarrollo de ánodos para baterías basadas en ion-litio y sensores magnéticos. Finalmente, la capacidad de absorción fue probada utilizando diferentes aceites y solventes orgánicos.

Abstract

Carbon nanotube sponges are defined as structures formed by carbon nanotubes disposed in a tridimensional-type arrangement and shown interesting properties such as: superhydrophobic, porosity, reversible mechanical deformation, electrical conductivity, magnetic sensitivity, and low thermal conductivity. Recently, they have attracted special attention due to its potential applications that including oils and organic solvents absorption, filtration of metal nanoparticles, as anodes in batteries, and as carbon-based materials for electrodes, sensors, and supercapacitors devices. In the present doctoral research, the synthesis, characterization, cyclic voltammetry and magnetic studies of nitrogen-doped carbon nanotube sponges (N-CNS) are reported. The growth of N-CNS was carried out at 1020 °C by 4 h using an aerosol-assisted chemical vapor deposition system modified by two sprayers to feed reactor. Benzylamine, ferrocene, thiophene, ethanol, isopropanol y acetone were chemical precursors used. The experimental design and data analysis have been presented in three chapters, see chapters III, IV and V. Chapter III, N-CNS were obtained varying incorporation of acetone. Chapter IV, N-CNS were obtained varying incorporation of ethanol and acetone, and Chapter V, N-CNS produced in III y IV were acid treated with a solution of sulfuric/nitric acids. N-CNS were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectroscopy. N-CNS consist of a complex structure of curved and aligned carbon nanotubes that shown superhydrophobicity and two graphitic interlayer distances. Acetone incorporation promoted: an increase of the carbon fiber diameter, favored the formation of Fe₃C nanoparticles that were encrusted into the outermost layers of the carbon fiber, and a reduction of the oxidation temperature. Nitrogen is incorporated as pyrrolic, pyridinic and quaternary functional groups. Isopropanol promotes a higher oxygen concentration present as phenols, carbonyl, metoxy, etoxy, epoxy, ester, carboxylic acids, and more complex oxygen functional groups. Additionally, electron transfer between redox pairs during collect of cycles voltammetry are boosted by a higher oxygen concentration. N-CNS exhibit ferromagnetic behavior with a notable saturation magnetization that makes them potential carbon materials to develop of anodes in lithium-ion based batteries and magnetic sensors devices. Finally, absorption capacity was tested using different oils and organic solvents

Contenido

	Pág.
Constancia de aprobación de tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Resumen	vii
Abstract	viii
Lista de tablas	12
Lista de figuras	13
I. Introducción	21
II. Justificación, Hipótesis y Objetivos	36
III. Producción Eficiente de Esponjas de Nanotubos de Carbono Promovidas por Soluciones de Etanol-Acetona	
Resumen	38
3.1 Metodología	39
3.2 Resultados	43
3.2.1 Producción en peso	43
3.2.2 Mecanismo de crecimiento	47
3.2.3 Microscopia electrónica de barrido	48
3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión	51
3.2.5 Espectroscopia Raman	56
3.2.6 Difracción de rayos-X	58
3.2.7 Análisis termogravimétrico	63
3.2.8 Espectroscopia de electrones emitidos por rayos-X	64
3.2.9 Hidrofobicidad	68
3.2.10 Capacidad de absorción	69
Referencias	72
<hr/>	
Cortés-López A.J., IPICYT, 2020	10

IV. Esponjas de Nanotubos de Carbono con Superficie Oxigenada: Electroactividad y Estudios Magnéticos

Resumen	75
4.1 Metodología	77
4.2 Resultados	81
4.2.1 Producción en peso y mecanismo de formación	81
4.2.2 Microscopia electrónica de barrido	82
4.2.3 Microscopia electrónica de transmisión	86
4.2.4 Difracción de rayos-X	90
4.2.5 Análisis termogravimétrico	93
4.2.6 Espectroscopia Raman	94
4.2.7 Espectroscopia de electrones emitidos por rayos-X	96
4.2.8 Espectroscopia de infrarrojo	102
4.2.9 Capacidad de absorción	103
4.2.10 Voltametría cíclica	105
4.2.11 Caracterización magnética	109
Referencias	111

V. Apertura de Esponjas de Nanotubos de Carbono

Resumen	114
5.1 Introducción	115
5.2 Metodología	116
5.3 Resultados	117
5.3.1 Microscopia electrónica de barrido	117
5.3.2 Análisis termogravimétrico	121
5.3.3 Difracción de rayos X	123
5.3.4 Espectroscopia Raman	125
Referencias	128

VI. Conclusiones

Anexo 1 Información Suplementaria	138
Anexo 2 Productividad Académica	156

Índice de tablas

Capítulo III	Pág.
Tabla 1. Concentración en peso de las soluciones que fueron utilizadas como precursores en el sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol, ver Fig. 1 . En los experimentos la solución A fue puesta en el nebulizador-1 y el contenido del nebulizador-2 fue variando entre B, C y D para S1, S2 y S3, respectivamente.	41
Tabla 2. Pesos obtenidos en la producción de esponjas de nanotubos de carbono por deposición química de vapor. Se observa un incremento en la producción por la incorporación de la acetona en la solución de etanol (experimentos S2 y S3). El mayor rendimiento se observa en la sección media.	43
Tabla 3. Estimación del porcentaje de los diferentes átomos en S1 (etanol)	45
Tabla 4. Estimación del porcentaje de los diferentes átomos en S2 (etanol-acetona 1:1)	45
Tabla 5. Estimación del porcentaje de los diferentes átomos en S3 (etanol-acetona 1:3)	46
Tabla 6. La proporción de carbono, oxígeno e hidrogeno es determinada por el cociente N_C/N_t , N_O/N_t , N_H/N_t , respectivamente. N_C , N_O , y N_H son el número de carbonos, oxígeno e hidrógeno y N_t es el total del número de átomos.	46
Capítulo IV	Pág.
Tabla 1. Concentración en peso de los precursores químicos utilizados en las soluciones que se utilizaron en el sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol, ver figura 1 . En los experimentos la solución A fue puesta en el nebulizador-A y el contenido del nebulizador-B fue variando entre B, C y D para S1, S2 y S3, respectivamente.	80
Tabla 2. Datos de las mediciones de voltametría cíclica con diferentes velocidades de barrido para las muestras S1, S2 y S3. Resultados para los voltajes donde los procesos anódicos y catódicos ocurren. La diferencia de potencial entre los picos anódicos y catódicos (ΔE_p).	107

Índice de figuras

Capítulo III	Pág.
Figura 1. Representación esquemática del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol. Se muestran dos nebulizadores independientes, el nebulizador-1 contiene la solución A, mientras que el nebulizador-2 contiene las soluciones B, C y D de acuerdo con cada experimento propuesto (S1, S2 y S3). Las muestras fueron colectadas de acuerdo con la posición a lo largo del reactor y etiquetadas como M1 a M10.	40
Figura 2. Perfil de temperatura en el horno tubular (línea roja) y producción en peso de las esponjas de carbono a lo largo del reactor (línea azul). Se muestra la inicial (0–15 cm) en color verde, media (15–35 cm) en rojo ligero y final (35–50 cm) en turquesa. Las esponjas fueron obtenidas principalmente en la sección media.	44
Figura 3. Estimación del porcentaje de átomos de (a) Carbono, (b) Oxígeno e (c) Hidrógeno de los experimentos S1 (etanol), S2 (etanol-acetona 1:1) y S3 (etanol-acetona 1:3).	46
Figura 4. (a) Descomposición térmica de los diferentes precursores utilizados en la síntesis de las esponjas de carbono por deposición química de vapor. (b) Las cantidades de agua y monóxido de carbono varían dependiendo de la concentración de etanol y acetona en las soluciones precursoras.	47
Figura 5. Imágenes de microscopia de barrido de las esponjas de carbono sintetizadas a lo largo del reactor de los experimentos S1 (primera fila), S2 (segunda fila) y S3 (tercera fila). Las columnas describen la posición en el horno. Las micrografías mostradas en la segunda columna (sección media de mayor rendimiento) exhiben nanofibras de carbono muy enredadas que forman el material esponjoso, los diámetros de las nanofibras varían de 520-810 nm, la distribución de diámetros puede observarse en la figura 6 .	49
Figura 6. Distribución de diámetros de los nanotubos de carbono que forman las esponjas de carbono de la sección media para los experimentos S1, S2 y S3.	50
Figura 7. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de las esponjas. (a) Nanotubos de carbono rizados. (b) Punta de un nanotubo de carbono rizado. (c) Distancia interplanar	53

de las láminas gráficas hacia el interior del nanotubo de carbono de paredes múltiples. **(d)** Nanotubos de carbono rizados con forma tipo bambú, ver la magnificación en el recuadro. **(e)** Fibra de carbono que exhibe algunas láminas en el interior del nanotubo de carbono de paredes múltiples. **(f)** Nanotubo de carbono con presencia de una componente de hierro en el interior. Las imágenes **(a-c)** corresponden a S1, **(d-e)** a S2 y **(f)** al experimento S3.

Figura 8. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de nanotubos con partículas en el interior y embebidas. **(a)** Nanotubo de carbono de paredes múltiples con partículas de carburo de hierro en el interior. **(b)** Magnificación de la punta gráfica de la imagen **(a)**. **(c)** Nanotubo de carbono largo con nanopartículas de Fe_3C en el interior, ver área encerrada. **(d)** Nanopartículas de Fe_3C envueltas por láminas gráficas que exhiben una distancia interplanar de 4.54 \AA que corresponde al plano cristalográfico (100). 54

Figura 9. (a-c) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de y espectros de dispersión de energía de rayos-X para las muestras de la sección final de los experimentos S1, S2 y S3. 55

Figura 10. (a-c) Imágenes de microscopía electrónica de barrido de nanopartículas distribuidas en la sección final para los experimentos S1, S2 y S3. **(d-f)** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las fibras de carbono tipo cebollas formadas por nanopartículas metálicas envueltas por láminas gráficas. 56

Figura 11. Caracterización Raman de las esponjas de carbono. **(a)** Muestras de S1 (etanol), **(b)** Muestras de S2 (etanol-acetona 1:1), **(c)** Muestras de S3 (etanol-acetona 1:3). Las líneas verticales indican los valores típicos de las bandas D y G en el grafito. 57

Figura 12. (a) Bandas D y G de las muestras de los experimentos S1, S2 y S3, las líneas verdes punteadas representan los modos de vibración característicos para el grafito. **(b)** Razón I_D/I_G . 58

Figura 13. Patrón e difracción de $2\theta=20-32$ que muestra el plano cristalográfico (002) característico de los materiales gráficos. **(a)** Experimento S1, **(b)** Experimento S2 y **(c)** 59

Experimento S3. La línea vertical indica los valores estándar para el grafito. La etiqueta M indica el lugar a lo largo del reactor donde las muestras fueron colectadas.

Figura 14. Patrones de difracción de rayos-X cuyos picos son característicos de las nanopartículas catalíticas de $2\theta=32-90$. **(a)** Experimento S1, **(b)** Experimento S2 y **(c)** Experimento S3. La etiqueta M indica el sitio donde las muestras fueron colectadas a lo largo del reactor. 60

Figura 15. Deconvolución del pico (002) correspondiente de los materiales grafiticos (muestra S1-M4). El pico (002) fue ajustado utilizando dos curvas pseudo-Voigt etiquetadas como γ y π . El ancho a altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) y las áreas bajo las curvas fueron calculadas. 61

Figura 16. **(a)** Distancia interplanar ($d\gamma$ y $d\pi$), calculadas con los valores del centro de gravedad de las curvas pseudo-Voigt. **(b)** Área bajo la curva. Los mayores valores del área (π) indican un alto grado de ordenamiento. 62

Figura 17. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de las muestras colectadas en la posición M2 en el reactor, se observan nanopartículas de hierro en todos los experimentos (S1, S2 y S3). 62

Figura 18. Análisis termogravimétrico de las esponjas de carbono de los experimentos S1, S2 y S3 para las secciones **(a)** Inicial **(b)** Media **(c)** Final. Las morfologías de las esponjas asociadas a cada sección pueden observarse en la [figura 5](#). Las temperaturas de oxidación y pesos residuales se muestran en la [tabla S4 \(Anexo 1\)](#). 64

Figura 19. Espectro de inspección de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X de las esponjas de carbono **(a)** S1-M4, **(b)** S2-M4 y **(c)** S3-M6. El porcentaje atómico está indicado en cada muestra. 66

Figura 20. Análisis de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X. Se realizó una deconvolución para los picos C1s, N1s y O1s de la sección media del reactor. **(a,d,g)** S1-M4, **(b,e,h)** S2-M4 y **(c,f,i)** S3-M6. Detalles sobre la deconvolución se encuentra en las [tablas S \(5-7\)](#) en el [Anexo 1](#). 68

Figura 21. Imágenes de las esponjas esponjas de carbono con una gota coloreada en azul exhibiendo un comportamiento superhidrofóbico para los experimentos **(a)** S1, **(b)** S3 y **(c)** S3.

Figura 22. Absorción de solventes orgánicos y aceites para las esponjas de los experimentos **(a)** S1-M4 (etanol), **(b)** S2-M5 (etanol-acetona 1:1) y **(c)** S3-M7 (etanol-acetona 1:3).

Capítulo IV

Pág.

Figura 1. Representación esquemática del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol. Se muestran dos nebulizadores independientes conectados mediante un “Y” de vidrio a un tubo de cuarzo, el nebulizador-A contiene la solución S-BFT, mientras que el nebulizador-B contiene las soluciones S-I, S-IE y S-IA de acuerdo con los tres experimentos propuestos (S1, S2 y S3).

Figura 2. Imágenes SEM de las esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. **(a,b)** Muestra S1, **(c,d)** muestra S2 y **(e,f)** muestra S3. Las N-CNS están formadas principalmente de nanofibras de carbono muy enredadas.

Figura 3. Imágenes de electrones retrodispersados y espectros de dispersión de energía de rayos-X de las nanopartículas metálicas de las esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Figura 4. Distribución de diámetros de las esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno para **(a)** S1 (isopropanol), **(b)** S2 (isopropanol-etanol) y **(c)** S3 (isopropanol-acetona).

Figura 5. Imágenes TEM de la esponja de nanotubos de carbono de la muestra S1. **(a-b)** Nanotubos de carbono tipo bambú con presencia de nanopartículas metálicas en su interior, **(c)** nanotubo de carbono lineal, **(d)** las imágenes de HRTEM muestran láminas de carbono poco y altamente orientadas.

- Figura 6.** Imágenes TEM de la esponja de nanotubos de carbono de la muestra S2. **(a-b)** 88
Fibras de carbono, **(c)** fibras de carbono con nanopartículas de base hierro, **(d)** imágenes
HRTEM que muestran el ordenamiento grafitico de las fibras de carbono.
- Figura 7.** Imágenes TEM de N-CNS de la muestra S3. **(a)** Nanotubo de carbono con una 89
morfología tipo bambú irregular y **(b)** el cuadrado muestra una magnificación de **(a)** que
muestra las láminas grafiticas. **(c,d)** Nanotubo de carbono que muestra el ordenamiento
láminas grafiticas en diferentes zonas.
- Figura 8.** Imágenes de XRD de las N-CNS. **(a-c)** Análisis por deconvolución del plano 91
cristalográfico (002), señal característica de los materiales grafiticos. El análisis por
deconvolución fue realizado utilizando dos curvas pseudo-Voigt. Los picos γ y π
representan diferentes materiales grafiticos, los resultados de la deconvolución se pueden
ver en la [tabla S8 \(Anexo 1\)](#). **(d)** Imagen XRD de $2\theta=31-90$ grados, releva la presencia
de nanopartículas con base de hierro, principalmente Fe_3C (PDF 00-034-0001) y grafito
(PDF 03-065-6212).
- Figura 9.** **(a)** Imagen TEM de las nanopartículas de hierro contenidas en las esponjas de 92
nanotubos de carbono. **(b)** Las micrografías HRTEM fueron colectadas de la
nanopartícula indicada con un círculo blanco punteado, **(c)** magnificación de la
nanopartícula indicada en **(b)**. **(d)** Distancia interplanar medida sobre el eje de zona
(cuadro blanco punteado), exhibe una distancia de 2.84 Å con una orientación
preferencial en la dirección (012). El patrón de XRD puede observe en la [figura 8d](#).
- Figura 10.** Curva de TGA de N-CNS. Resultados para la muestra S1 (isopropanol), S2 93
(isopropanol-etanol) y S3 (isopropanol-acetona). La muestra S1 exhibió la temperatura
de oxidación más baja probablemente debido al menor diámetro de las fibras de carbono.
- Figura 11.** **(a)** Espectros Raman de las N-CNS de las muestras S1, S2 y S3. Todas las 95
muestras exhiben las bandas D y G características de materiales grafiticos. Las líneas
verticales en **(a)** corresponden a los modos de vibración del grafito. **(b-d)** Análisis por
deconvolución de las bandas en Raman D y G usando cuatro curvas (D1, D, D2 y G). El
resultado de la deconvolución se resume en la [tabla S9 \(Anexo1\)](#).

- Figura 12.** Espectro de inspección de XPS de los experimentos S1, S2 y S3. La abundancia atómica relativa se muestra en cada panel. El C (1s) es el elemento más abundante con el ~90%, oxígeno ~9 % y nitrógeno ~4 %.
- Figura 13. (a-c)** Deconvolución del espectro de alta resolución de XPS del C1s de las muestras S1, S2 y S3. **(d)** El porcentaje relativo para cada especie química fue calculado del área bajo su correspondiente curva. El análisis por deconvolución muestra que los enlaces (C=O) sp^2 y (C-O) sp^3 dominan.
- Figura 14. (a-c)** Deconvolución del espectro de alta resolución de XPS del O1s de las muestras S1, S2 y S3. **(d)** La razón atómica relativa (%) para cada especie química. El C=O se atribuye a la quinona, C-O a grupos éter, O-C=O a grupos éster y COOH a ácidos carboxílicos, respectivamente. La muestra S1 sintetizada solo con isopropanol exhibió un porcentaje alto de grupos éter, lo cuales pueden ser asignados a grupos funcionales epoxi, metoxi y etoxi. También, la muestra S1 exhibe los valores más altos de C=O y COOH atribuidos a las quinonas y grupos carboxílicos.
- Figura 15. (a-c)** Deconvolución del espectro de alta resolución de XPS del N1s de las muestras S1, S2 y S3. **(d)** La razón atómica relativa (%) para cada especie química. Las vías principales para incorporar el nitrógeno en las láminas gráficas fueron identificadas. La muestra S3 exhibe una mayor razón atómica relativa para las especies dopantes N-piridínico, N-pirrólico y N-cuaternario.
- Figura 16.** Espectros de FTIR de las N-CNS. **(a)** S1 (isopropanol), **(b)** S2 (isopropanol-etanol) y **(c)** S3 (isopropanol-acetona). Las señales de C-O-C a 1055 cm^{-1} son identificadas solo en S1 y S2.
- Figura 17.** La capacidad de absorción (Q) fue obtenida de la relación $Q = Q_p/Q_0$. **(a-c)** Los valores de Q como una función de la densidad del solvente o aceite.
- Figura 18.** Ciclos de voltametría del electrodo de N-CNS en solución acuosa de 0.5 M de H_2SO_4 . Los resultados para S1, S2 y S3 a diferentes velocidades de barrido: **(a)** 50 mV/s, **(b)** 200 mV/s y **(c)** 600 mV/s. **(d)** Diferencia de potencial entre el proceso anódico y catódico (ΔE_p). La muestra S1 sintetizada sólo con isopropanol muestra las corrientes

anódicas y catódicas más altas. Los valores más bajos de (ΔE_p) fueron obtenidos de la muestra S3, sintetizada con isopropanol-acetona.

Figura 19. Grupos funcionales que pueden participar en el proceso redox. En el proceso de reducción estos grupos pueden ser protonados, mientras que en el proceso de oxidación son desprotonados. 108

Figura 20. Curvas de histéresis magnética de las N-CNS medidas a 300 K. **(a)** S1 (Isopropanol), **(b)** S2 (Isopropanol-etanol) y **(c)** S3 (Isopropanol-acetona). Las mediciones magnéticas fueron realizadas a 300 K. El campo coercitivo fue de 0.25, 0.18 y 0.29 kOe para las muestras S1, S2 y S3, respectivamente 110

Capítulo V

Pág.

Figura 1. Micrografías SEM de la esponja de nanotubos de carbono antes del tratamiento ácido. **(a)** Esponja porosa formada de nanofibras de carbono torcidas y parcialmente alineadas, **(b)** fibra de carbono con secciones de entrecruzamiento y nudos, **(c)** fibra de carbono en forma de trenza, y **(d)** nudos formados por fibras de carbono torcidas. 119

Figura 2. Micrografías SEM de la esponja de nanotubos de carbono después del tratamiento ácido. **(a)** Fibras de carbono dañadas mostrando un nanotubo interior, **(b)** apertura longitudinal de las fibras de carbono, **(c-d)** magnificación de una fibra de carbono dañada longitudinalmente, se observa el desbaste del material grafitico debido al tratamiento ácido en **(d)**. 120

Figura 3. Análisis termogravimétrico de la esponja de nanotubos de carbono antes y después del tratamiento ácido. Se muestra una reducción en la temperatura de oxidación en la esponja después del tratamiento ácido y un perfil con varios procesos de oxidación. 122

Figura 4. Patrón de difracción de rayos-X de las esponjas antes y después del tratamiento ácido. Se muestra el pico grafitico característico de los materiales grafiticos C (002). 124

Figura 5. Espectros Raman de las esponjas antes y después del tratamiento ácido. Se muestran los modos de vibración (D y G) característicos de los materiales grafiticos, la 127

línea negra punteada vertical corresponde a los modos del grafito. Nótese la aparición de los modos de vibración de segundo orden (2D y D+G) después del tratamiento ácido.

I. Introducción

El carbono, es el cuarto elemento químico más abundante en el universo y el décimo quinto más abundante en la corteza terrestre [1]. Es el elemento estructural de muchas biomoléculas que brindan soporte a la vida [2], y en combinación con el hidrógeno es la base de muchos hidrocarburos que son los principales componentes de los combustibles necesarios para el desarrollo de las actividades económicas del ser humano [3]. El carbono tiene la capacidad de formar una gran cantidad de compuestos orgánicos y muchos son de interés energético [4], farmacéutico [5], ambiental [6], entre otros. Asimismo, puede formar arreglos estructurales (alótropos), cuyos átomos tienen principalmente una hibridación sp^2 también se pueden encontrar alótropos con contribuciones sp y sp^3 . En la naturaleza los alótropos comprenden principalmente al grafito (sp^2) y diamante (sp^3). Se pueden encontrar otros alótropos de carbono cuya clasificación está hecha en función de las dimensiones en las que se expresan sus propiedades electrónicas. Así pues, existen alótropos con estructuras zero-dimensionales (0D) que comprende los puntos cuánticos (sp^2) [7-10] y fullerenos (sp^2) [11-13]. Estructuras uni-dimensionales (1D) que corresponden a los nanotubos de carbono (sp^2) [14-16] y fibras de carbono (sp^2 , sp^3) [17-19]. Estructuras bi-dimensionales (2D); cuyo exponente más representativo es el grafeno (sp^2) [20-22] pero también se han reportado otros alótropos bi-dimensionales de estudios teóricos tales como: penta-grafeno (sp^3-sp^2) [23], grafino ($sp-sp^2$) [24,25] y grafídino ($sp-sp^2$) [26]. Las estructuras tri-dimensionales (3D) comprenden a las espumas de carbono [27-30], estructuras de crecimiento jerárquico [31-34] y a las esponjas de nanotubos de carbono [35-39], estas últimas de gran importancia dadas su potenciales aplicaciones electrónicas y ambientales, también existen reportes de estructuras obtenidas teóricamente como el novameno (sp^2-sp^3) [40,41] y protomeno (sp^2-sp^3) [42].

De las estructuras 3D mencionadas, son las esponjas de nanotubos de carbono las que han mostrado un interés creciente debido a lo diverso de sus potenciales aplicaciones en las áreas ambientales y energéticas. Las esponjas de carbono son estructuras de nanotubos interconectados en un arreglo tipo tridimensional que presentan atractivas propiedades físicas y químicas tales como superhidrofocidad [35], porosidad [43], elasticidad [44-46], funcionalización química superficial [47], conductividad eléctrica [48], baja conductividad térmica [49], y alta disipación de energía [50]. Estas propiedades se han aprovechado en el desarrollo de aplicaciones tan diversas que han hecho de las esponjas de nanotubos de carbono un material base para el filtrado de nanopartículas [51], absorción de aceites [35,52-55], transporte de nanopartículas [56], supercapacitores [32,57,58], celdas de combustible [59], electrodos [60,61], andamios para el cultivo de células en aplicaciones biológicas [62] y en la desionización del agua [38].

El método más ampliamente utilizado para la producción de esponjas de nanotubos de carbono es la deposición química de vapores, esta técnica consiste en la formación de una nube de finas y pequeñas gotas de tamaño submicrométrico (1×10^{-6} m) de una solución de precursor o precursores químicos, los cuales son después transportados mediante un gas de arrastre a la zona caliente de reacción donde se descomponen térmicamente. Los átomos y moléculas resultantes de la descomposición térmica participan en reacciones homogéneas o heterogéneas catalizadas por el calor y/o elementos metálicos para formar los productos deseados, además de la catálisis también se realiza la incorporación de sustratos como superficies de crecimiento [63]. Las ventajas que ofrece la deposición química de vapor con respecto de otras técnicas como el crecimiento por descarga de arco eléctrico es que es un método simple y económico para obtener materiales de carbono nanoestructurados. Además, existe una gran variedad de precursores con los que se puede obtener productos con una alta calidad a un bajo costo lo cual es un paso crítico cuando se desea escalar a una producción en masa. La técnica brinda una alta velocidad de deposición, la cual es obtenida de una alta velocidad de transporte de masa de los precursores. Asimismo, proporciona un ambiente más flexible de reacción que puede ser

operado a una baja presión inducida, a presión atmosférica o incluso en una atmosfera abierta. Finalmente brinda una simplificación de la síntesis de productos multicomponentes con control estequiométrico preciso [64].

Los primeros estudios que se realizaron acerca de la síntesis y caracterización de esponjas de nanotubos de carbono utilizando la técnica de deposición química de vapores fueron reportados por Gui et al. [35]. Ellos utilizaron una solución de 1,2-diclorobenceno y ferroceno como fuente de carbono y catalizador, respectivamente. La nube con la solución de los precursores químicos se inyectó el reactor utilizando un flujo de argón, produciendo esponjas de nanotubos de carbono superhidrofóbicas y flexibles y tomando en cuenta estas dos características las esponjas fueron probadas en la absorción de aceites alcanzando capacidades de absorción de hasta ~170 veces su peso. Las esponjas también mostraron deformación elástica por lo que se hicieron estudios de compresibilidad y reportaron que las esponjas pueden ser comprimidas hasta un 90% de su volumen recuperando su forma. Debido a la naturaleza superhidrofóbica de las esponjas también hicieron estudios de absorción, las esponjas presentaban porosidades arriba del 98% y con densidades de 5.8–25.5 mg/cm³. La esponja con una densidad de 5.8 mg/cm³ alcanzó una capacidad máxima de 130 g.g⁻¹ y para la esponja de 25.5 mg/cm³ de 32 g.g⁻¹ ambas para aceite vegetal, estas capacidades de absorción son similares a las reportadas para fibras de carbón activado y absorbentes poliméricos [37]. Además de la capacidad de absorber aceites las esponjas también han sido probadas en la remoción de sal. Las esponjas fueron prensadas formando un electrodo flexible y colocadas en una celda de desionización capacitiva, ocuparon una solución de 60 mg/L de NaCl, al inicio del experimento observaron que sin la aplicación de un campo eléctrico durante los primeros 60 min hubo adsorción de ~3% de iones de la solución debido a procesos físicos, lo cual significa que los iones fueron adsorbidos por grupos polares en la superficie de las esponjas, una vez que aplicaron el campo eléctrico la concentración de iones en la solución disminuyó hasta un ~50% en un periodo de

300 min, estos resultados muestran que las esponjas tienen una capacidad de adsorción de iones superior a los reportados para nanotubos de carbono y carbón activado, respectivamente [38].

Zhao et al. [46], obtuvieron esponjas de nanotubos de carbono hiperelásticas utilizando ferroceno, tolueno y trietil-borano como precursores. Ellos reportaron que variando la concentración de tiofeno de 0.25-0.75 % en volumen variaban los diámetros de los nanotubos, obteniendo esponjas de nanotubos de carbono con diámetros de 40-180 nm. Las esponjas están formadas por nanotubos de carbono que presentan uniones tipo “codo” promovidas por el co-dopaje de nitrógeno y boro, estos codos presentan un ángulo de 37° que las hace hiperelásticas.

Por otro lado, Shan et al. [48], obtuvieron esponjas de nanotubos de carbono usando ferroceno, tolueno, tiofeno y piridina como precursores químicos. Ellos produjeron esponjas de carbono variando la concentración de azufre presente en la piridina. Encontraron que la concentración de azufre controla el diámetro de los nanotubos de carbono obtenidos, la concentración en peso mínima para producir esponjas fue de 0.125% en peso y superando el 1.5% en peso no es posible obtener esponjas debido a que el azufre forma una fase eutéctica con el hierro inhibiendo su capacidad catalítica. Así pues, ellos reportaron que el azufre promueve la formación de heptágonos y pentágonos que promueven las uniones de nanotubos, asimismo estas uniones hacen flexibles a las esponjas, y tomando en cuenta esta característica, reportaron que para esponjas con densidades de 35 mg/cm^3 el módulo de esfuerzo-deformación es de 20 KPa, y después de que fueron comprimidas 40%, el módulo de las esponjas mostró un incremento en su resistencia alcanzando 100 KPa.

Asimismo, Zhu et al. [54] utilizaron esponjas de nanotubos de carbono obtenidas por deposición química de vapor de una solución de 1,2-diclorobenceno y ferroceno. Las esponjas que produjeron presentaban una estructura monolítica cilíndrica porosa de $\sim 260 \text{ mm}$ de longitud y 8 mm de grosor. Estas esponjas se utilizaron para remover manchas de aceite de muestras de agua de mar. Estas manchas estaban compuestas de una mezcla de diésel y petróleo crudo en una relación de masa 7:1 con una viscosidad de 7.2 cP. La capacidad de absorción de las esponjas de nanotubos de carbono fue

comparada con otros dos materiales, así pues, la esponja de nanotubos de carbono tuvo una capacidad de 92.3 g/g que es 12 y 13.5 veces más grande que la absorción que mostraron el fieltro de lana 7.45 g/g y las fibras de polipropileno 6.74 g/g, respectivamente. Este resultado las hace especialmente atractivas en la recuperación de aceites y solventes orgánicos en aplicaciones ambientales.

Camilli et al. [55], obtuvieron esponjas de nanotubos de carbono en un arreglo tridimensional usando ferroceno y tiofeno disuelto en etanol como precursores utilizando un sistema de deposición química de vapor. Reportaron que para que se promueva un arreglo de estructuras tridimensionales es necesaria la incorporación de defectos en la red de carbonos sp^2 , los cuales son inducidos por el azufre, debido a que previamente se ha reportado la formación de anillos de carbono no-hexagonales. Las esponjas de carbono obtenidas resultaron ser superligeras, superhidrofóbicas (ángulo de contacto $>150^\circ$), también presentaron propiedades magnéticas con un campo coercitivo de 340 Oe, cuyo valor es comparable con los reportados para los nanotubos de carbono rellenos de hierro [65]. Debido a la naturaleza superhidrofóbica de las esponjas determinaron la capacidad de absorción de aceites que resulto ser de ~ 150 veces su propio peso.

Hashim et al. [65] obtuvieron esponjas formadas por nanotubos de carbono usando tolueno, ferroceno y trietilborano mediante deposición química de vapor. Las esponjas reportadas presentaron formación de “codos” y nanotubos tipo “búmeran” que de acuerdo con los cálculos teóricos que realizaron esto se debe a la formación de heptágonos debido al dopaje con boro y que curvaturas gaussianas negativas y pentágonos debido al dopaje con nitrógeno que produce curvaturas gaussianas positivas. Sin embargo, la presencia del azufre puede ordenar estos anillos no-hexagonales produciendo ramas con los nanotubos. Las esponjas fueron mecánicamente robustas, exhibiendo flexibilidad y superhidrofobicidad (ángulo de contacto de 150°). Las esponjas de carbono también exhibieron propiedades ferromagnéticas debido a la incorporación de átomos de hierro al interior de los nanotubos durante el proceso de crecimiento. La curva de magnetización a temperatura ambiente

indicó un alto campo coercitivo de ~400 Oe, siendo un material compuesto que abre la posibilidad para nuevas aplicaciones magnéticas.

Finalmente, aunque los alcoholes han sido estudiados en la producción de nanotubos de carbono de mono o múltiples láminas obtenidos por deposición química de vapor, estos incluyen al metanol que ha sido menos estudiado. Por ejemplo, Grüneis et al. [66] obtuvieron nanotubos de carbono de doble pared impregnando un catalizador de Co-Mo con metanol, los nanotubos de carbono presentaron un diámetro promedio de 1.55 nm, además mostraron que la técnica de deposición química de vapor proporcionó un buen rendimiento de estos nanotubos que aquellos obtenidos por ablación laser, siendo un método económicamente viable para la obtención de nanotubos de doble pared. Huang et al. [67] también obtuvo nanotubos de carbono de mono pared utilizando catalizadores de Co-Mo y realizando el crecimiento en un sustrato de sílica mesoporosa (SBA16) utilizando deposición química de vapor controlada, la distribución de diámetros de los nanotubos obtenidos fue de 0.8-1.8 nm.

El etanol también ha sido otro alcohol utilizado en la producción de nanotubos de carbono. Botello-Méndez et al. [68] obtuvieron nanotubos de carbono de paredes múltiples. Ellos utilizaron ferroceno, tolueno y etanol en un sistema de deposición química de vapor. En su diseño experimental variaron la concentración de etanol en la solución de precursores de 0.0-7.5% en peso. Reportaron que con bajas concentraciones de etanol se promovía un incremento en la longitud de los nanotubos de carbono (1.0 y 2.5% en peso) y mejora la cristalinidad. Sin embargo, con un incremento en la concentración de etanol (>5.0% en peso) se forman carburos que resulta en una disminución de la producción de nanotubos y se promueve la presencia de carbón amorfo. Peng et al. [69] produjeron nanotubos de carbono verticalmente bien alineados tipo bambú. Como precursores utilizaron platos de Cu, Ni y Fe como sustratos y etanol o acetona como fuente de carbono. Los nanotubos de carbono presentaron una distribución de diámetros de 50 nm con presencia de micro y nano fibras fueron formadas en los sustratos de Ni y Fe. Adicionalmente, estructuras tipo “hongo” se formaron en el sustrato de Cu cuando la acetona fue utilizada como precursor. Zhu et al. [70] reportaron la

producción de nanotubos de carbono tipo bambú. Investigaron el efecto de la temperatura (700-1000°C) y el tiempo de crecimiento (5-60 min) utilizando un sistema de deposición de vapor. Un sustrato de láminas de cobre y etanol fueron utilizados. Reportaron que el rendimiento y el tamaño incrementan con la temperatura y el tiempo de crecimiento, así el tamaño de la película de nanotubos de carbono formada sobre el sustrato incremento de 187-900 nm de 5-60 min.

Además del etanol, otros alcoholes como el isopropanol y el hexanol han sido utilizados, pero menos estudiados en la producción de nanotubos de carbono. Li et al. [71] produjeron nanotubos de carbono de mono pared con alta pureza (>96%) utilizando ferroceno, tiofeno y los siguientes alcoholes: metanol, etanol, isopropanol y hexanol como fuentes de carbono en un sistema de deposición química de vapor de orientación vertical, el argón e hidrogeno fueron utilizados como gases de arrastre. Reportaron que con la presencia de metanol en gas hidrógeno no hubo crecimiento, mientras que con los demás alcoholes si hubo crecimiento con una contribución variable de carbón amorfo, siendo la mayor contribución cuando se utilizaron isopropanol y hexanol. Adicionalmente, mezclas de etanol/metanol han sido reportadas en la producción de nanotubos de carbono de algunas capas sin embargo el material obtenido contiene una significativa cantidad de impurezas lo que hace difícil su purificación [72].

El uso de alcoholes en la obtención de nanomateriales de carbono con arreglo tipo 3D es limitado. Por ejemplo, en el caso de las esponjas de carbono recientemente soluciones de etanol [47,73] han sido estudiados para fabricar una gran cantidad de esponjas dopadas con nitrógeno construidas a partir de nanotubos. Sin embargo, los reportes sobre el uso del etanol en la producción de esponjas de carbono son escasos. Asimismo, la acetona se ha utilizado como precursor en la síntesis de nanotubos de carbono [69, 74], pero no ha sido utilizada como precursor en la producción de estructuras tipo tridimensionales. Por otro lado, no hay reportes sobre el uso del isopropanol en la síntesis de nanomateriales de carbono en arreglos tridimensionales.

En el presente trabajo de investigación doctoral, se reporta el uso de etanol, isopropanol y acetona como precursores oxigenados en la producción de esponjas de nanotubos de carbono por el método de deposición química de vapor.

Referencias

- [1]. Bondavalli, P. [Graphene and Related Nanomaterials](#). *Graphene Relat Nanomater* **2018**, 1–40.
- [2]. Hazen, R. M.; Hemley, R. J.; Mangum, A. J. [Carbon in Earth's Interior: Storage, Cycling, and Life](#). *Eos Transactions Am Geophys Union* **2012**, 93 (2), 17–18.
- [3]. Mercure, J.-F.; Pollitt, H.; Viñuales, J. E.; Edwards, N. R.; Holden, P. B.; Chewpreecha, U.; Salas, P.; Sognnaes, I.; Lam, A.; Knobloch, F. [Macroeconomic Impact of Stranded Fossil Fuel Assets](#). *Nat Clim Change* **2018**, 8 (7), 588–593.
- [4]. Youngquist, W. [The Post-Petroleum Paradigm—and Population](#). *Popul Environ* **1999**, 20 (4), 297–315.
- [5]. Müller, T. [Evidence-Based Benefit Assessment of Pharmaceuticals as a Basis for Rational and Economical Pharmaceutical Therapy](#). *European J Heal Econ* **2008**, 9 (Suppl 1), 1–3.
- [6]. Sharma, S. S. [Determinants of Carbon Dioxide Emissions: Empirical Evidence from 69 Countries](#). *Appl Energ* **2011**, 88 (1), 376–382.
- [7]. Chico, L.; Sancho, M. P. L.; Muñoz, M. C. [Carbon-Nanotube-Based Quantum Dot](#). *Phys Rev Lett* **1998**, 81 (6), 1278–1281.
- [8]. Sun, Y.-P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Pathak, P.; Meziani, M. J.; Harruff, B. A.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P. G.; Yang, H.; Kose, M. E.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S.-Y. [Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence](#). *J Am Chem Soc* **2006**, 128 (24), 7756–7757.
- [9]. Fernando, K. A. S.; Sahu, S.; Liu, Y.; Lewis, W. K.; Gulians, E. A.; Jafariyan, A.; Wang, P.; Bunker, C. E.; Sun, Y.-P. [Carbon Quantum Dots and Applications in Photocatalytic Energy Conversion](#). *Acs Appl Mater Inter* **2015**, 7 (16), 8363–8376.

-
- [10]. Liang, W.; Bunker, C. E.; Sun, Y.-P. [Carbon Dots: Zero-Dimensional Carbon Allotrope with Unique Photoinduced Redox Characteristics](#). *Acs Omega* **2020**, *5* (2), 965–971.
- [11]. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. [C60: Buckminsterfullerene](#). *Nature* **1985**, *318* (6042), 162–163.
- [12]. Kroto, H. W. [The Stability of the Fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70](#). *Nature* **1987**, *329* (6139), 529–531.
- [13]. Kroto, H. W.; McKay, K. [The Formation of Quasi-Icosahedral Spiral Shell Carbon Particles](#). *Nature* **1988**, *331* (6154), 328–331.
- [14]. Iijima, S. [Helical Microtubules of Graphitic Carbon](#). *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58.
- [15]. Iijima, S.; Ichihashi, T. [Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter](#). *Nature* **1993**, *363* (6430), 603–605.
- [16]. Endo, M.; Takeuchi, K.; Kobori, K.; Takahashi, K.; Kroto, H. W.; Sarkar, A. [Pyrolytic Carbon Nanotubes from Vapor-Grown Carbon Fibers](#). *Carbon* **1995**, *33* (7), 873–881.
- [17]. Heremans, J.; Rahim, I.; Dresselhaus, M. S. [Thermal Conductivity and Raman Spectra of Carbon Fibers](#). *Phys Rev B* **1985**, *32* (10), 6742–6747.
- [18]. Endo, M.; Takeuchi, K.; Kobori, K.; Takahashi, K.; Kroto, H. W.; Sarkar, A. [Pyrolytic Carbon Nanotubes from Vapor-Grown Carbon Fibers](#). *Carbon* **1995**, *33* (7), 873–881.
- [19]. Endo, M.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Nishimura, K.; Matusita, T.; Miyashita, K.; Dresselhaus, M. S. [Vapor-Grown Carbon Fibers \(VGCFs\) Basic Properties and Their Battery Applications](#). *Carbon* **2001**, *39* (9), 1287–1297.
- [20]. Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. [The Structure of Suspended Graphene Sheets](#). *Nature* **2007**, *446* (7131), 60–63.
- [21]. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. [The Rise of Graphene](#). *Nat Mater* **2007**, *6* (3), 183–191.
- [22]. Gass, M. H.; Bangert, U.; Bleloch, A. L.; Wang, P.; Nair, R. R.; Geim, A. K. [Free-Standing Graphene at Atomic Resolution](#). *Nat Nanotechnol* **2008**, *3* (11), 676–681.

-
- [23]. Zhang, S.; Zhou, J.; Wang, Q.; Chen, X.; Kawazoe, Y.; Jena, P. [Penta-Graphene: A New Carbon Allotrope](#). *Proc National Acad Sci* **2015**, *112* (8), 2372–2377.
- [24]. Lu, H.; Li, S.-D. [Two-Dimensional Carbon Allotropes from Graphene to Graphyne](#). *J Mater Chem C* **2013**, *1* (23), 3677–3680.
- [25]. Cranford, S. W.; Buehler, M. J. [Mechanical Properties of Graphyne](#). *Carbon* **2011**, *49* (13), 4111–4121.
- [26]. Ivanovskii, A. L. [Graphynes and Graphdynes](#). *Prog Solid State Ch* **2013**, *41* (1–2), 1–19.
- [27]. Yang, Y.; Gupta, M. C.; Dudley, K. L.; Lawrence, R. W. [Novel Carbon Nanotube–Polystyrene Foam Composites for Electromagnetic Interference Shielding](#). *Nano Lett* **2005**, *5* (11), 2131–2134.
- [28]. Xiao, N.; Zhou, Y.; Ling, Z.; Zhao, Z.; Qiu, J. [Carbon Foams Made of in Situ Produced Carbon Nanocapsules and the Use as a Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene](#). *Carbon* **2013**, *60*, 514–522.
- [29]. Liu, J.; Zhang, L.; Wu, H. B.; Lin, J.; Shen, Z.; Lou, X. W. (David). [High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitors Based on a New Graphene Foam/Carbon Nanotube Hybrid Film](#). *Energ Environ Sci* **2014**, *7* (11), 3709–3719.
- [30]. Shen, L.; Wang, J.; Xu, G.; Li, H.; Dou, H.; Zhang, X. [NiCo₂S₄ Nanosheets Grown on Nitrogen-Doped Carbon Foams as an Advanced Electrode for Supercapacitors](#). *Adv Energy Mater* **2015**, *5* (3), 1400977.
- [31]. Huang, C.-H.; Zhang, Q.; Chou, T.-C.; Chen, C.-M.; Su, D. S.; Doong, R.-A. [Three-Dimensional Hierarchically Ordered Porous Carbons with Partially Graphitic Nanostructures for Electrochemical Capacitive Energy Storage](#). *Chemsuschem* **2012**, *5* (3), 563–571.
- [32]. Qie, L.; Chen, W.; Xu, H.; Xiong, X.; Jiang, Y.; Zou, F.; Hu, X.; Xin, Y.; Zhang, Z.; Huang, Y. [Synthesis of Functionalized 3D Hierarchical Porous Carbon for High-Performance Supercapacitors](#). *Energ Environ Sci* **2013**, *6* (8), 2497–2504.

-
- [33]. Sharifi, T.; Valvo, M.; Gracia-Espino, E.; Sandström, R.; Edström, K.; Wågberg, T. [Hierarchical Self-Assembled Structures Based on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Advanced Negative Electrodes for Li-Ion Batteries and 3D Microbatteries](#). *J Power Sources* **2015**, *279*, 581–592.
- [34]. Schütt, F.; Signetti, S.; Krüger, H.; Röder, S.; Smazna, D.; Kaps, S.; Gorb, S. N.; Mishra, Y. K.; Pugno, N. M.; Adelung, R. [Hierarchical Self-Entangled Carbon Nanotube Tube Networks](#). *Nat Commun* **2017**, *8* (1), 1215.
- [35]. Gui, X.; Wei, J.; Wang, K.; Cao, A.; Zhu, H.; Jia, Y.; Shu, Q.; Wu, D. [Carbon Nanotube Sponges](#). *Adv Mater* **2010**, *22* (5), 617–621.
- [36]. Chen, Y.; Zhang, H.; Yang, Y.; Wang, M.; Cao, A.; Yu, Z. [High-Performance Epoxy Nanocomposites Reinforced with Three-Dimensional Carbon Nanotube Sponge for Electromagnetic Interference Shielding](#). *Adv Funct Mater* **2016**, *26* (3), 447–455.
- [37]. Gui, X.; Li, H.; Wang, K.; Wei, J.; Jia, Y.; Li, Z.; Fan, L.; Cao, A.; Zhu, H.; Wu, D. [Recyclable Carbon Nanotube Sponges for Oil Absorption](#). *Acta Mater* **2011**, *59* (12), 4798–4804.
- [38]. Wang, L.; Wang, M.; Huang, Z.-H.; Cui, T.; Gui, X.; Kang, F.; Wang, K.; Wu, D. [Capacitive Deionization of NaCl Solutions Using Carbon Nanotube Sponge Electrodes](#). *J Mater Chem* **2011**, *21* (45), 18295–18299.
- [39]. Hu, L.; Wu, H.; Gao, Y.; Cao, A.; Li, H.; McDough, J.; Xie, X.; Zhou, M.; Cui, Y. [Silicon–Carbon Nanotube Coaxial Sponge as Li-Ion Anodes with High Areal Capacity](#). *Adv Energy Mater* **2011**, *1* (4), 523–527.
- [40]. Burchfield, L. A.; Fahim, M. A.; Wittman, R. S.; Delodovici, F.; Manini, N. [Novamene: A New Class of Carbon Allotropes](#). *Heliyon* **2017**, *3* (2), e00242.
- [41]. Oliveira, E. F.; Autreto, P. A. da S.; Woellner, C. F.; Galvao, D. S. [On the Mechanical Properties of Novamene: A Fully Atomistic Molecular Dynamics and DFT Investigation](#). *Carbon* **2018**, *139*, 782–788.
- [42]. Delodovici, F.; Manini, N.; Wittman, R. S.; Choi, D. S.; Fahim, M. A.; Burchfield, L. A. [Protomene: A New Carbon Allotrope](#). *Carbon* **2018**, *126*, 574–579.
-

-
- [43]. Wang, L.; Wang, X.; Zhou, J.-B.; Zhao, R.-S. [Carbon Nanotube Sponges as a Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Enrichment and Determination of Polychlorinated Biphenyls at Trace Levels in Environmental Water Samples](#). *Talanta* **2016**, *160*, 79–85.
- [44]. Dai, Z.; Liu, L.; Qi, X.; Kuang, J.; Wei, Y.; Zhu, H.; Zhang, Z. [Three-Dimensional Sponges with Super Mechanical Stability: Harnessing True Elasticity of Individual Carbon Nanotubes in Macroscopic Architectures](#). *Sci Rep-uk* **2016**, *6* (1), 18930.
- [45]. Zhao, W.; Li, Y.; Wang, S.; He, X.; Shang, Y.; Peng, Q.; Wang, C.; Du, S.; Gui, X.; Yang, Y.; Yuan, Q.; Shi, E.; Wu, S.; Xu, W.; Cao, A. [Elastic Improvement of Carbon Nanotube Sponges by Depositing Amorphous Carbon Coating](#). *Carbon* **2014**, *76*, 19–26.
- [46]. Zhao, W.; Shan, C.; Elias, A. L.; Rajukumar, L. P.; O'Brien, D. J.; Terrones, M.; Wei, B.; Suhr, J.; Lu, X. L. [Hyperelasticity of Three-Dimensional Carbon Nanotube Sponge Controlled by the Stiffness of Covalent Junctions](#). *Carbon* **2015**, *95*, 640–645.
- [47]. Muñoz-Sandoval, E.; Cortes-López, A. J.; Flores-Gómez, B.; Fajardo-Díaz, J. L.; Sánchez-Salas, R.; López-Urías, F. [Carbon Sponge-Type Nanostructures Based on Coaxial Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by CVD Using Benzylamine as Precursor](#). *Carbon* **2017**, *115*, 409–421.
- [48]. Shan, C.; Zhao, W.; Lu, X. L.; O'Brien, D. J.; Li, Y.; Cao, Z.; Elias, A. L.; Cruz-Silva, R.; Terrones, M.; Wei, B.; Suhr, J. [Three-Dimensional Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotube Sponges with Tunable Properties](#). *Nano Lett* **2013**, *13* (11), 5514–5520.
- [49]. Chen, J.; Gui, X.; Wang, Z.; Li, Z.; Xiang, R.; Wang, K.; Wu, D.; Xia, X.; Zhou, Y.; Wang, Q.; Tang, Z.; Chen, L. [Superlow Thermal Conductivity 3D Carbon Nanotube Network for Thermoelectric Applications](#). *ACS Appl Mater Inter* **2012**, *4* (1), 81–86.
- [50]. Gui, X.; Zeng, Z.; Zhu, Y.; Li, H.; Lin, Z.; Gan, Q.; Xiang, R.; Cao, A.; Tang, Z. [Three-Dimensional Carbon Nanotube Sponge-Array Architectures with High Energy Dissipation](#). *Adv Mater* **2014**, *26* (8), 1248–1253.

-
- [51]. Li, H.; Gui, X.; Zhang, L.; Wang, S.; Ji, C.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D.; Cao, A. [Carbon Nanotube Sponge Filters for Trapping Nanoparticles and Dye Molecules from Water](#). *Chem Commun* **2010**, 46 (42), 7966–7968.
- [52]. Gao, Y.; Zhou, Y. S.; Xiong, W.; Wang, M.; Fan, L.; Rabiee-Golgir, H.; Jiang, L.; Hou, W.; Huang, X.; Jiang, L.; Silvain, J.-F.; Lu, Y. F. [Highly Efficient and Recyclable Carbon Soot Sponge for Oil Cleanup](#). *ACS Appl Mater Inter* 2014, 6 (8), 5924–5929.
- [53]. Li, X.; Xue, Y.; Zou, M.; Zhang, D.; Cao, A.; Duan, H. [Direct Oil Recovery from Saturated Carbon Nanotube Sponges](#). *ACS Appl Mater Inter* **2016**, 8 (19), 12337–12343.
- [54]. Zhu, K.; Shang, Y.-Y.; Sun, P.-Z.; Li, Z.; Li, X.-M.; Wei, J.-Q.; Wang, K.-L.; Wu, D.-H.; Cao, A.-Y.; Zhu, H.-W. [Oil Spill Cleanup from Sea Water by Carbon Nanotube Sponges](#). *Front Mater Sci* **2013**, 7 (2), 170–176.
- [55]. Camilli, L.; Pisani, C.; Gautron, E.; Scarselli, M.; Castrucci, P.; D’Orazio, F.; Passacantando, M.; Moscone, D.; Crescenzi, M. D. [A Three-Dimensional Carbon Nanotube Network for Water Treatment](#). *Nanotechnology* **2014**, 25 (6), 065701.
- [56]. Li, H.; Gui, X.; Zhang, L.; Ji, C.; Zhang, Y.; Sun, P.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D.; Cao, A. [Enhanced Transport of Nanoparticles Across a Porous Nanotube Sponge](#). *Adv Funct Mater* **2011**, 21 (18), 3439–3445.
- [57]. Jiang, H.; Lee, P. S.; Li, C. [3D Carbon Based Nanostructures for Advanced Supercapacitors](#). *Energ Environ Sci* **2012**, 6 (1), 41–53.
- [58]. Zhong, J.; Yang, Z.; Mukherjee, R.; Thomas, A. V.; Zhu, K.; Sun, P.; Lian, J.; Zhu, H.; Koratkar, N. [Carbon Nanotube Sponges as Conductive Networks for Supercapacitor Devices](#). *Nano Energy* **2013**, 2 (5), 1025–1030.
- [59]. Erbay, C.; Yang, G.; Figueiredo, P. de; Sadr, R.; Yu, C.; Han, A. [Three-Dimensional Porous Carbon Nanotube Sponges for High-Performance Anodes of Microbial Fuel Cells](#). *J Power Sources* **2015**, 298, 177–183.

-
- [60]. Chen, J.; Meng, F.; Gui, X.; Sun, H.; Zeng, Z.; Li, Z.; Zhou, Y.; Tang, Z. [The Application of a Three Dimensional CNT-Sponge as the Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells.](#) *Carbon* **2012**, *50* (15), 5624–5627.
- [61]. Shen, Y.; Sun, D.; Yu, L.; Zhang, W.; Shang, Y.; Tang, H.; Wu, J.; Cao, A.; Huang, Y. [A High-Capacity Lithium–Air Battery with Pd Modified Carbon Nanotube Sponge Cathode Working in Regular Air.](#) *Carbon* **2013**, *62*, 288–295.
- [62]. Correa-Duarte, M. A.; Wagner, N.; Rojas-Chapana, J.; Morszeck, C.; Thie, M.; Giersig, M. [Fabrication and Biocompatibility of Carbon Nanotube-Based 3D Networks as Scaffolds for Cell Seeding and Growth.](#) *Nano Lett* **2004**, *4* (11), 2233–2236.
- [63]. Kumar, M.; Ando, Y. [Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production.](#) *J Nanosci Nanotechno* **2010**, *10* (6), 3739–3758.
- [64]. Gui, X.; Wei, J.; Wang, K.; Wang, W.; Lv, R.; Chang, J.; Kang, F.; Gu, J.; Wu, D. [Improved Filling Rate and Enhanced Magnetic Properties of Fe-Filled Carbon Nanotubes by Annealing and Magnetic Separation.](#) *Mater Res Bull* **2008**, *43* (12), 3441–3446.
- [65]. Hashim, D. P.; Narayanan, N. T.; Romo-Herrera, J. M.; Cullen, D. A.; Hahm, M. G.; Lezzi, P.; Suttle, J. R.; Kelkhoff, D.; Muñoz-Sandoval, E.; Ganguli, S.; Roy, A. K.; Smith, D. J.; Vajtai, R.; Sumpter, B. G.; Meunier, V.; Terrones, H.; Terrones, M.; Ajayan, P. M. [Covalently Bonded Three-Dimensional Carbon Nanotube Solids via Boron Induced Nanojunctions.](#) *Sci Rep-uk* **2012**, *2* (1), 363.
- [66]. Grüneis, A.; Rummeli, M. H.; Kramberger, C.; Barreiro, A.; Pichler, T.; Pfeiffer, R.; Kuzmany, H.; Gemming, T.; Büchner, B. [High Quality Double Wall Carbon Nanotubes with a Defined Diameter Distribution by Chemical Vapor Deposition from Alcohol.](#) *Carbon* **2006**, *44* (15), 3177–3182.
- [67]. Huang, L.; Cui, X.; White, B.; O'Brien, S. P. [Long and Oriented Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Ethanol Chemical Vapor Deposition.](#) *J Phys Chem B* **2004**, *108* (42), 16451–16456.

-
- [68]. Botello-Méndez, A.; Campos-Delgado, J.; Morelos-Gómez, A.; Romo-Herrera, J. M.; Rodríguez, Á. G.; Navarro, H.; Vidal, M. A.; Terrones, H.; Terrones, M. [Controlling the Dimensions, Reactivity and Crystallinity of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Low Ethanol Concentrations](#). *Chem Phys Lett* **2008**, *453* (1–3), 55–61.
- [69]. Peng, X.; Koczkur, K.; Chen, A. [Synthesis of Well-Aligned Bamboo-like Carbon Nanotube Arrays from Ethanol and Acetone](#). *J Phys D Appl Phys* **2008**, *41* (9), 095409.
- [70]. Zhu, J.; Jia, J.; Kwong, F.; Ng, D. H. L. [Synthesis of Bamboo-like Carbon Nanotubes on a Copper Foil by Catalytic Chemical Vapor Deposition from Ethanol](#). *Carbon* **2012**, *50* (7), 2504–2512.
- [71]. Li, Y.-L.; Zhang, L.-H.; Zhong, X.-H.; Windle, A. H. [Synthesis of High Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Ethanol by Catalytic Gas Flow CVD Reactions](#). *Nanotechnology* **2007**, *18* (22), 225604.
- [72]. Qi, H.; Qian, C.; Liu, J. [Synthesis of High-Purity Few-Walled Carbon Nanotubes from Ethanol/Methanol Mixture](#). *Chem Mater* **2006**, *18* (24), 5691–5695.
- [73]. Muñoz-Sandoval, E.; Fajardo-Díaz, J. L.; Sánchez-Salas, R.; Cortés-López, A. J.; López-Urías, F. [Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Sponge-Type Nanomaterials](#). *Sci Rep-uk* **2018**, *8* (1), 2983.
- [74]. Melezhik, A. V.; Smykov, M. A.; Filatova, E. Yu.; Shuklinov, A. V.; Stolyarov, R. A.; Larionova, I. S.; Tkachov, A. G. [Synthesis of Carbon Nanotubes from Acetone](#). *Theor Found Chem Eng* **2013**, *47* (4), 435–443.

II. Justificación, Hipótesis y Objetivos

Justificación

En la actualidad hay un interés creciente por la producción de estructuras de carbono en arreglos tridimensionales debido a sus propiedades de superhidrofobicidad, flexibilidad, porosidad, conductividad eléctrica, baja conductividad térmica y funcionalización química superficial que las hacen muy atractivas en el desarrollo de aplicaciones ambientales y energéticas. En el presente trabajo de investigación doctoral se propone la síntesis, caracterización física y química y capacidad de absorción de esponjas de nanotubos de carbono dopadas con nitrógeno obtenidas por deposición química de vapor utilizando bencilamina, ferroceno y tiofeno e incorporando soluciones de etanol, isopropanol y acetona obteniendo esponjas porosas, superhidrofóbicas, elásticas, y con funcionalización química superficial.

Hipótesis

Se espera producir esponjas de nanotubos de carbono dopadas con nitrógeno utilizando un sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol modificado con dos nebulizadores ya que es una técnica de bajo costo y que ha sido ampliamente utilizada en la producción a gran escala de nanoestructuras de carbono. La bencilamina, ferroceno, tiofeno, etanol, isopropanol y acetona son los precursores químicos que serán descompuestos térmicamente en el interior del reactor. La pirolisis de cada uno de estos precursores se espera desarrolle una función específica en la formación de las esponjas. Por lo tanto, la bencilamina aportará el nitrógeno que dopará las estructuras de carbono incorporándose en los bordes, vacancias y defectos de la red hexagonal de carbonos, el ferroceno, los átomos de hierro necesarios en la catálisis de la red hexagonal de carbonos, y el tiofeno, el azufre necesario para la catálisis de estructuras tridimensionales.

Finalmente, la pirolisis del etanol, isopropanol y acetona se espera promueva la formación de grupos oxigenados y se catalice el crecimiento de esponjas de carbono.

Objetivos

Objetivo general

Producir esponjas de nanotubos de carbón por medio de un sistema de deposición química de vapor modificado por dos nebulizadores, utilizando bencilamina, ferroceno, tiofeno, etanol, isopropanol y acetona como precursores químicos.

Objetivos específicos

- Definir la relación estequiométrica y preparar soluciones precursoras con la bencilamina, ferroceno, tiofeno, etanol, isopropanol y acetona.
- Producir esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en un sistema de deposición química de vapor.
- Caracterizar las esponjas de carbono obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), espectroscopia Raman, difracción de rayos-X (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA).
- Estudiar los mecanismos de formación de las esponjas
- Colectar la histéresis magnética para cada una de las esponjas obtenidas.
- Colectar los ciclos de voltametría para cada una de las esponjas obtenidas.
- Estudiar los mecanismos redox de las esponjas
- Estudiar las propiedades magnéticas de las esponjas
- Realizar pruebas de absorción de aceites y solventes orgánicos
- Realizar tratamientos ácidos a las esponjas obtenidas.

III. Producción Eficiente de Esponjas de Nanotubos de Carbono Promovidas por Soluciones de Etanol-Acetona

Resumen

Se produjeron esponjas de nanotubos de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNS) con alta eficiencia por un sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD) modificado con dos nebulizadores que alimentaron el reactor, la síntesis se realizó a 1020 °C durante 4 h. El nebulizador-1 fue llenado con una solución hecha de bencilamina, ferroceno y tiofeno; mientras que el nebulizador-2 con una solución de base etanol-acetona, ferroceno y tiofeno. Las N-CNS fueron producidas variando las concentraciones de acetona. Las N-CNS se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) y espectroscopia Raman. Las N-CNS están formadas por una estructura compleja enredada que consiste en fibras de carbono curvadas y rectas que presentan dos ordenamientos grafiticos. La incorporación de la acetona como precursor promueve (1) un incremento en el diámetro de las fibras de carbono; (2) favorece la formación de nanopartículas de Fe_3C que están incrustadas dentro de las láminas más externas de las fibras de carbono; (3) una reducción de la temperatura de oxidación; y (4) una disminución en el contenido de oxígeno. La concentración de nitrógeno en las N-CNS fue ~ 3% en relación peso/peso y se presenta principalmente como nitrógeno pirrónico, piridínico y cuaternario. Las N-CNS exhiben propiedades de superhidrofobicidad y oleofilicidad. La capacidad de absorción fue probada utilizando varios aceites y solventes orgánicos.

3.1 Metodología

Para la síntesis de esponjas de nanotubos de carbono se utilizaron bencilamina (Sigma-Aldrich, 99.00%), ferroceno (Sigma-Aldrich, 98.00%), tiofeno (Sigma-Aldrich, 99.00%), etanol (CTR Scientific, 99.70%) y acetona (CTR Scientific, 99.95%) como precursores. Se prepararon cuatro soluciones, la solución A contiene bencilamina, B etanol, C etanol-acetona 1:1, y D etanol-acetona 1:3, todas las soluciones contienen ferroceno y tiofeno, las concentraciones se resumen en la [tabla 1](#). La síntesis se llevó a cabo a 1020 °C por 4 h utilizando un sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol que tiene dos nebulizadores independientes (nebulizador-1 y nebulizador-2), tomando como base el sistema reportando previamente [1], ver [figura 1](#). Los dos nebulizadores están conectados mediante un adaptador en forma de “Y” a un tubo de cuarzo (longitud: 90 cm; diámetro: 2.54 cm). El tubo de cuarzo fue colocado dentro de un horno tubular (Barnstead Thermolyne Mod. F21135) que tiene una longitud de 40 cm y una sección de 10 cm fue dejada fuera del horno como medida de seguridad. Finalmente, el extremo terminal del tubo de cuarzo fue conectado a un tubo refrigerante recto, y este a su vez, fue conectado a una trampa de acetona para la recuperación y neutralización de los gases remanentes. Se hizo pasar un flujo de gas Ar/H₂ (Infra 95/5%) con una velocidad de 1.0 L/min al nebulizador-1, a continuación, un segundo flujo de gas Ar (Infra 99.999%) con una velocidad de 0.8 L/min se hizo pasar al nebulizador-2.

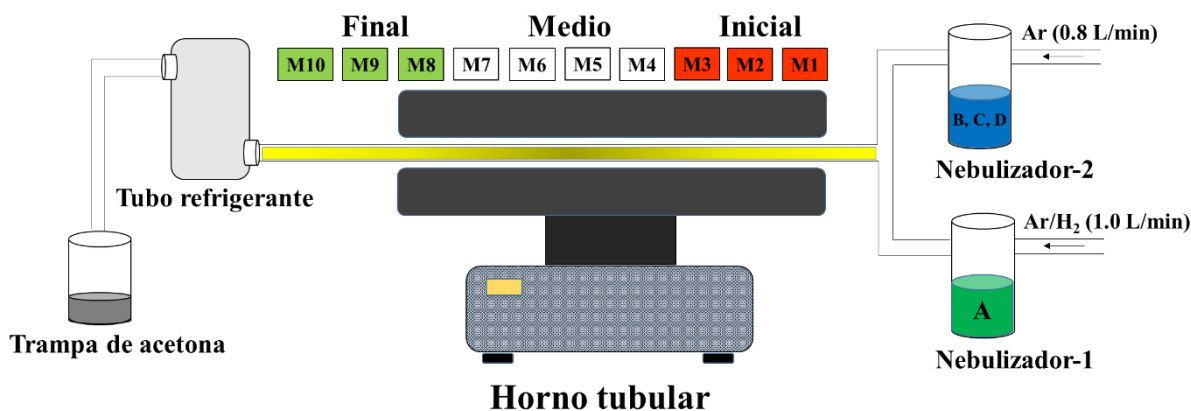


Figura 1. Representación esquemática del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol. Se muestran dos nebulizadores independientes, el nebulizador-1 contiene la solución A, mientras que el nebulizador-2 contiene las soluciones B, C y D de acuerdo con cada experimento propuesto (S1, S2 y S3). Las muestras fueron colectadas de acuerdo con la posición a lo largo del reactor y etiquetadas como M1 a M10.

Se propusieron tres experimentos etiquetados como S1 (Sol. A y B), S2 (A y C) y S3 (A y D). La solución A fue colocada en el nebulizador-1 y las soluciones B, C y D en el nebulizador-2 de acuerdo con cada experimento. Una vez realizadas las tres síntesis se colectaron las muestras raspando la pared interior del tubo de cuarzo con ayuda de una varilla de acero inoxidable. Para realizar la colecta de las muestras, el tubo de cuarzo fue dividido en 10 rangos con una distancia de 5.0 cm cada uno. Los rangos fueron etiquetados como M_x ($x=1, 2, 3, \dots, 10$). Una vez colectadas las muestras, fueron pesadas y agrupadas en tres secciones (inicial, media y final) para su estudio y caracterización, ver [tabla 2](#). La sección inicial comprende las muestras M1-3, que se encuentran en los primeros 15 cm de la entrada del horno hacia el interior. La sección media consta de las muestras M4-7 (20 cm), que es la sección media del horno y la sección final (15 cm) que comprende las muestras M8-10 que se ubican en la salida del horno tubular.

Solución*	Precursor	Concentración (% en peso)
A	Bencilamina	97
	Ferroceno	2.5
	Tiofeno	0.5
B	Etanol	98.6
	Ferroceno	1.28
	Tiofeno	0.128
C	Etanol-Acetona (1:1)	98.6
	Ferroceno	1.28
	Tiofeno	0.128
D	Etanol-Acetona (1:3)	98.6
	Ferroceno	1.28
	Tiofeno	0.128

*500 mL se prepararon de cada solución

Tabla 1. Concentración en peso de las soluciones que fueron utilizadas como precursores en el sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol, ver Fig. 1. En los experimentos la solución A fue puesta en el nebulizador-1 y el contenido del nebulizador-2 fue variando entre B, C y D para S1, S2 y S3, respectivamente.

Se seleccionaron las muestras que presentaron mayor peso en cada una de las secciones (inicial, media y final) para realizar las caracterizaciones, ver tabla 2. Se colectaron micrografías de microscopia electrónica de barrido utilizando un equipo FEI-Helios NanoLab DualBeam 600 Microscopy. Para esto, una pequeña muestra del material de carbono fue colocada, presionando ligeramente con una espátula de acero inoxidable, sobre una cinta de carbono pegada sobre la superficie de un pin de aluminio. Las micrografías de microscopia electrónica de barrido fueron colectadas en un FEI Tecnai F30. Solo se colectaron micrografías de las muestras con mayor peso de la sección media del reactor para los tres experimentos. Una pequeña muestra del material de carbono (~0.1 mg) fue dispersa en un vaso de precipitados con 50 mL de etanol. El vaso de precipitados fue puesto en un baño ultrasónico (Branson 2510) durante 15 min, transcurrido el tiempo con ayuda de una pipeta Pasteur de vidrio, una pequeña gota de la solución fue depositada en una rejilla de cobre (TED PELLA, Inc.) y secada a 60°C/ 48 h en un horno de convección por gravedad (LINDBERG BLUE, Mod. GO1390A-

1). Se colectaron los patrones de difracción de rayos-X utilizando un difractómetro de polvos (Smart Lab Rigaku, Co.) colocando una pequeña cantidad de la esponja de carbono sobre el porta-muestra del equipo. La colecta de los patrones de difracción se realizó de $2\theta = 10-90$, con un tamaño de paso de 0.01 grados y una velocidad de colecta de 2.8 s. Los termogramas fueron colectados en un equipo para análisis térmico simultáneo (Perkin-Elmer, Mod. STA 6000) colocando una cantidad de esponja de ~ 10 mg en un porta-muestra de alúmina. Los termogramas fueron obtenidos en un intervalo de temperatura de 50-950 °C, aplicando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de 20 mL/min de aire (Infra grado industrial). Los espectros Raman fueron colectados utilizando un espectrómetro Raman (Renishaw InVia Confocal Raman Microscope) usando un láser de longitud de onda de 532 nm (2.33 eV) en una ventana de trabajo de 500-3500 cm^{-1} . Las muestras fueron colocadas sobre un portaobjetos de vidrio y fijadas con cinta adhesiva scotch doble cara transparente. Los espectros, de inspección y de alta resolución, de fotoelectrones emitidos por rayos-X fueron colectados en un espectrómetro (PHI 5000 VersaProbe II). Solo se colectaron los espectros de la muestra con mayor peso de la sección media para los tres experimentos. Las muestras fueron fijadas sobre el porta-muestras del equipo con cinta adhesiva doble cara transparente. Finalmente, la capacidad de absorción de aceites y solventes orgánicos (Q) fue determinada de las muestras con mayor rendimiento en peso de la sección media para los tres experimentos. Una muestra de ~ 1.0 cm^2 fue pesada (Q_0) y sumergida en el aceite o solvente orgánico durante 5 min, transcurrido el tiempo fue sacada y el exceso de solvente fue limpiado con papel absorbente, se registró el peso de la esponja conteniendo el aceite o solvente (Q_f). Para determinar la capacidad de absorción se utilizó la siguiente ecuación $Q=Q_f/Q_0$ donde Q es la capacidad de absorción expresada como una cantidad adimensional.

3.2 Resultados

3.2.1 Producción en Peso

Los pesos obtenidos de las esponjas de nanotubos de carbono desde M1 hasta M10 obtenidas a lo largo del reactor se detallan en la [tabla 2](#). Las esponjas tuvieron una producción para S1 (etanol) de 3.460 g, S2 (etanol-acetona 1:1) de 9.522 g y S3 (etanol-acetona 1:3) de 13.425 g, respectivamente. Se puede observar un incremento en el peso de las muestras con la incorporación de la acetona a la solución de etanol cuando se tiene una relación molar 1:1 (S2) y 1:3 (S3) respectivamente, siendo esta última la que obtuvo un incremento en el peso de aproximadamente tres órdenes de magnitud respecto de S1. Además, el mayor crecimiento se da en la sección media del horno tubular. Sin embargo, en algunos rangos el crecimiento fue aparentemente nulo, muy posiblemente derivado de la cinética de descomposición de la mezcla de etanol-acetona. Se puede observar en la [figura 2](#) el perfil de temperatura del horno tubular y el crecimiento de las esponjas de nanotubos de carbono a lo largo del tubo de cuarzo.

Sección	Etiqueta	Rango (cm)	Peso (g)		
			S1	S2	S3
Inicial	M1	0–5	0.019	—	—
	M2	5–10	0.315	1.518	1.839
	M3	10–15	1.538	—	—
Media	M4	15–20	1.089	3.226	—
	M5	20–25	0.106	1.808	—
	M6	25–30	0.206	1.431	4.619
	M7	30–35	0.104	0.778	3.160
Final	M8	35–40	0.083	0.560	3.165
	M9	40–45	—	0.201	0.302
	M10	45–50	—	—	0.340
Total			3.460	9.522	13.425

Tabla 2. Pesos obtenidos en la producción de esponjas de nanotubos de carbono por deposición química de vapor. Se observa un incremento en la producción por la incorporación de la acetona en la solución de etanol (experimentos S2 y S3). El mayor rendimiento se observa en la sección media.

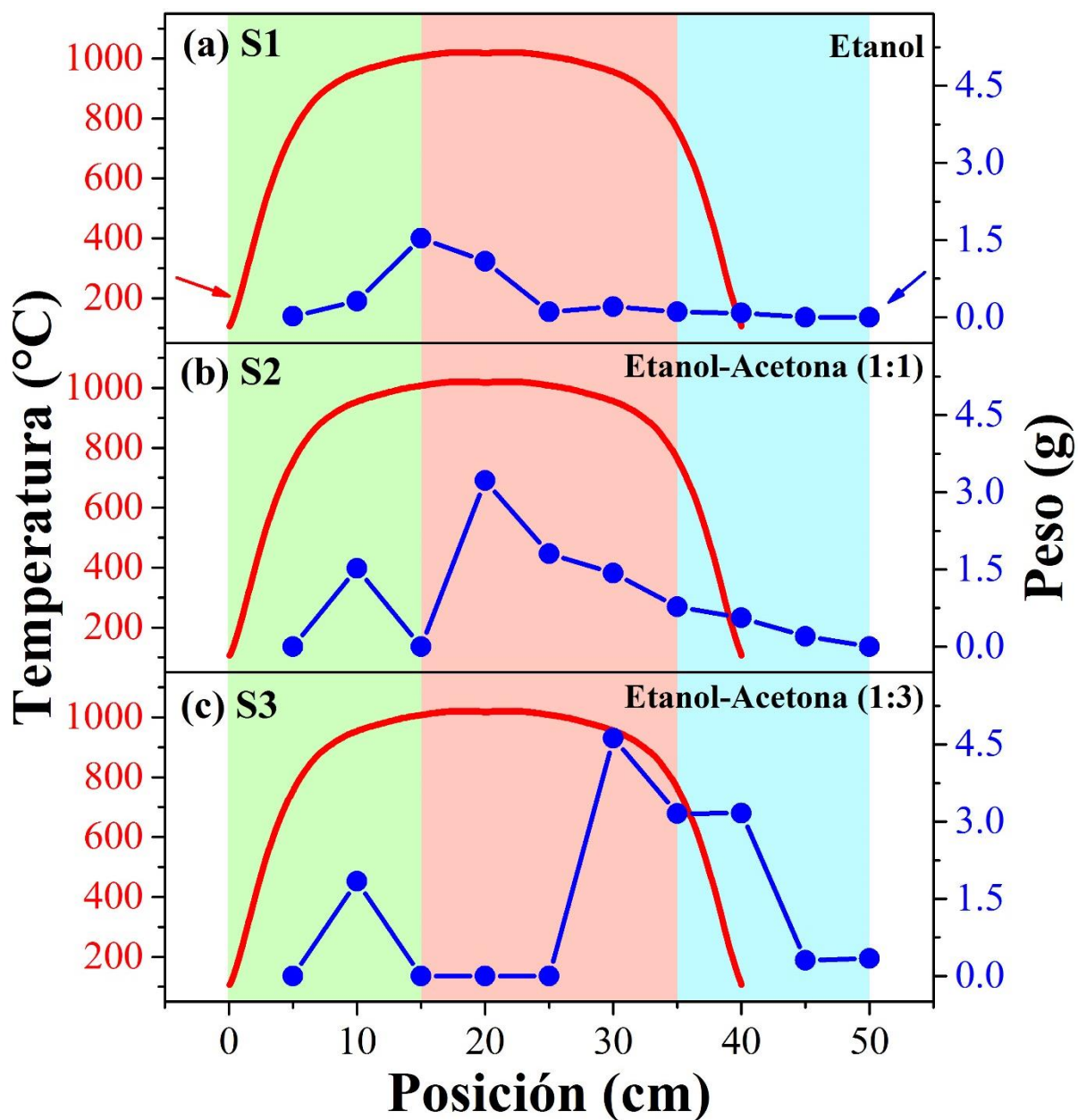


Figura 2. Perfil de temperatura en el horno tubular (línea roja) y producción en peso de las esponjas de carbono a lo largo del reactor (línea azul). Se muestra la inicial (0–15 cm) en color verde, media (15–35 cm) en rojo ligero y final (35–50 cm) en turquesa. Las esponjas fueron obtenidas principalmente en la sección media.

El mayor crecimiento se da en la sección media del horno tubular, se observa un desplazamiento del crecimiento hacia la derecha cuando la cantidad de acetona es incorporada (S2) e incrementada (S3). Esto puede interpretarse como un efecto de la descomposición de la acetona a lo largo del perfil de temperatura dentro del tubo de cuarzo. Debido a que la acetona exhibe una temperatura de descomposición más baja (450 °C) que la del etanol (750-800 °C) es posible que exista una mayor concentración de átomos de oxígeno liberados de la acetona en la entrada del horno desplazado el crecimiento. Mediante una determinación sencilla de los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno de las soluciones S1, S2 y S3, ver [tablas 3-6](#). Se observa que el porcentaje de átomos de carbono incrementa con la acetona y, por el contrario, el porcentaje de oxígeno e hidrógeno disminuyen. El incremento en el porcentaje de carbono al interior del reactor puede resultar en un incremento en la producción en peso de los materiales de carbono, ver [figura 3](#).

Número de átomos

Elemento	Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Acetona ((CH ₃) ₂ CO)
Carbono	2	0
Hidrógeno	6	0
Oxígeno	1	0
Total	9	0

Tabla 3. Estimación del porcentaje de los diferentes átomos en S1 (etanol)

Número de átomos

Elemento	Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Acetona ((CH ₃) ₂ CO)
Carbono	2	3
Hidrógeno	6	6
Oxígeno	1	1
Total	9	10

Tabla 4. Estimación del porcentaje de los diferentes átomos en S2 (etanol-acetona 1:1)

Número de átomos

Elemento	Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Acetona ((CH ₃) ₂ CO)
Carbono	2	3*(3)
Hidrógeno	6	3*(6)
Oxígeno	1	3*(1)
Total	9	30

Tabla 5. Estimación del porcentaje de los diferentes átomos en S3 (etanol-acetona 1:3)

Experimento	N _C	N _O	N _H	N _t
S1	2	1	6	9
S2	5	2	12	19
S3	11	4	24	39

Tabla 6. La proporción de carbono, oxígeno e hidrógeno es determinada por el cociente N_C/N_t, N_O/N_t, N_H/N_t, respectivamente. N_C, N_O, y N_H son el número de carbonos, oxígeno e hidrógeno y N_t es el total del número de átomos.

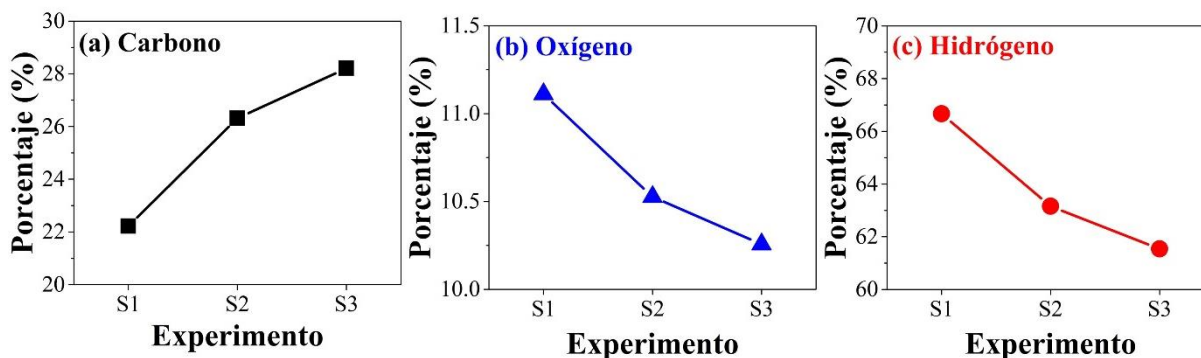


Figura 3. Estimación del porcentaje de átomos de (a) Carbono, (b) Oxígeno e (c) Hidrógeno de los experimentos S1 (etanol), S2 (etanol-acetona 1:1) y S3 (etanol-acetona 1:3).

3.2.2 Mecanismo de crecimiento

Adicionalmente, los productos de la descomposición del etanol y la acetona dentro del reactor pueden catalizar los diferentes materiales de carbono a lo largo del tubo cuarzo. Se sabe que el etanol se puede descomponer térmicamente en etileno y agua ($C_2H_4 + H_2O$) [2]. Mientras que la acetona se descompone en dos radicales metilo y monóxido de carbono ($2CH_3 + CO$) [3]. Por lo tanto, la abundancia de las moléculas de acetileno constituye las unidades formadoras de los anillos hexagonales de las redes gráficas catalizadas por el hierro [4], mientras que el agua asiste la formación de nanotubos de carbono en el sistema de deposición química de vapor y promueve un tiempo efectivo de la catálisis, así reportado por Hata et al [5]. Cuando la acetona es adicionada a las soluciones precursoras se libera monóxido de carbono participando muy activamente en la formación de las esponjas de carbono debido a que incrementa la presión dentro del reactor favoreciendo un incremento en la producción de esponjas de carbono así reportado por Nikolaev et al [6]. En la figura 4 se muestran los productos de la descomposición térmica de los diferentes precursores en la síntesis de esponjas de nanotubos de carbono.

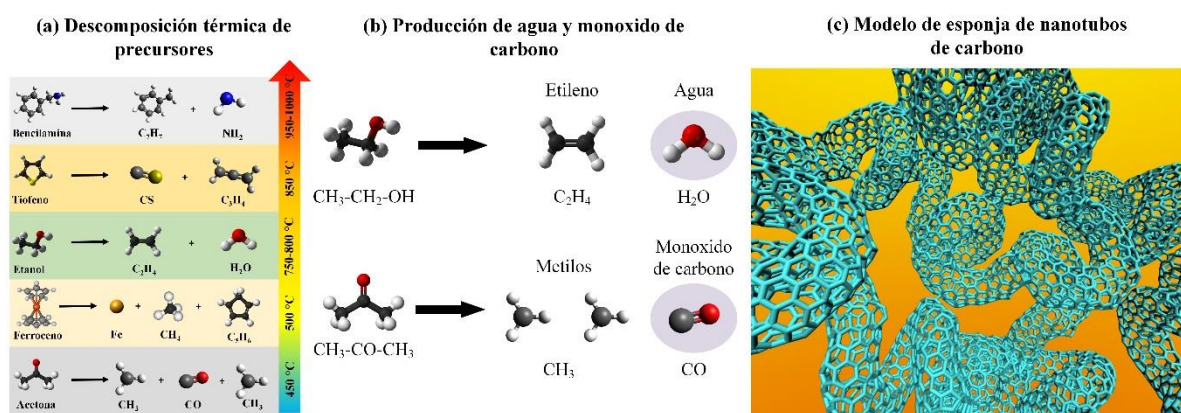


Figura 4. (a) Descomposición térmica de los diferentes precursores utilizados en la síntesis de las esponjas de carbono por deposición química de vapor. (b) Las cantidades de agua y monóxido de carbono varían dependiendo de la concentración de etanol y acetona en las soluciones precursoras.

(c) Modelo de la esponja de nanotubos de carbono, exhibe estructuras corrugadas y curvadas. Tanto el agua como el monóxido de carbono incrementan la producción de nanotubos de carbono de mono capa [5,6].

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido

En la [figura 5](#) se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las estructuras de carbono obtenidas a lo largo del reactor. La muestra con mayor rendimiento en peso de cada sección fue seleccionada para la colecta de las micrografías. Las imágenes del experimento S1 (etanol) se muestran en la [figura 5a-c](#). Se observan fibras de carbono alargadas y rizadas con diámetros de ~ 80 nm y ~ 200 nm que dominan las secciones inicial y media, respectivamente, ver [figura 4a-b](#). En la sección final del reactor las esponjas no se formaron. No obstante, se formó material de carbono tipo cebollas que consiste en pequeñas nanopartículas de $\sim 2-12$ nm de diámetro cubiertas por láminas gráficas ([figura 5c](#)). Las imágenes de microscopía de barrido para el experimento S2 se muestran en la [figura 5d-f](#). Las morfologías consisten en fibras de carbono rizadas con ~ 20 nm de diámetro crecieron en la sección inicial ([figura 5d](#)). En la sección media ([figura 5e](#)), las fibras rizadas y muy enredadas mostraron un diámetro mayor (520-810 nm). En la sección final, crecieron fibras de carbono con ~ 60 nm de diámetro y pequeñas nanopartículas de hierro ([figura 5f](#)). Las micrografías de para el experimento S3 se muestran en la [figura 5g-i](#). En la sección inicial ([figura 5g](#)) se muestran fibras cortas. Para la sección media, fibras enredadas con una distribución de diámetros de 200-1000 nm dominan la muestra ([figura 5h](#)). La parte final del reactor, se presentan fibras muy robustas de ~ 3 μ m de diámetro y material de carbono tipo cebollas ([figura 4i](#)). Finalmente, en la sección media del reactor se formaron los materiales de carbono tipo esponja con segmentos de hasta 4 cm, que están formados por fibras de carbono muy rizadas y enredadas. El crecimiento en esta sección se ve favorecido con la incorporación de la acetona incrementando la distribución de diámetros para los

tres experimentos. La [figura 6](#) muestra la distribución de diámetros para los tres experimentos S1, S2 y S3.

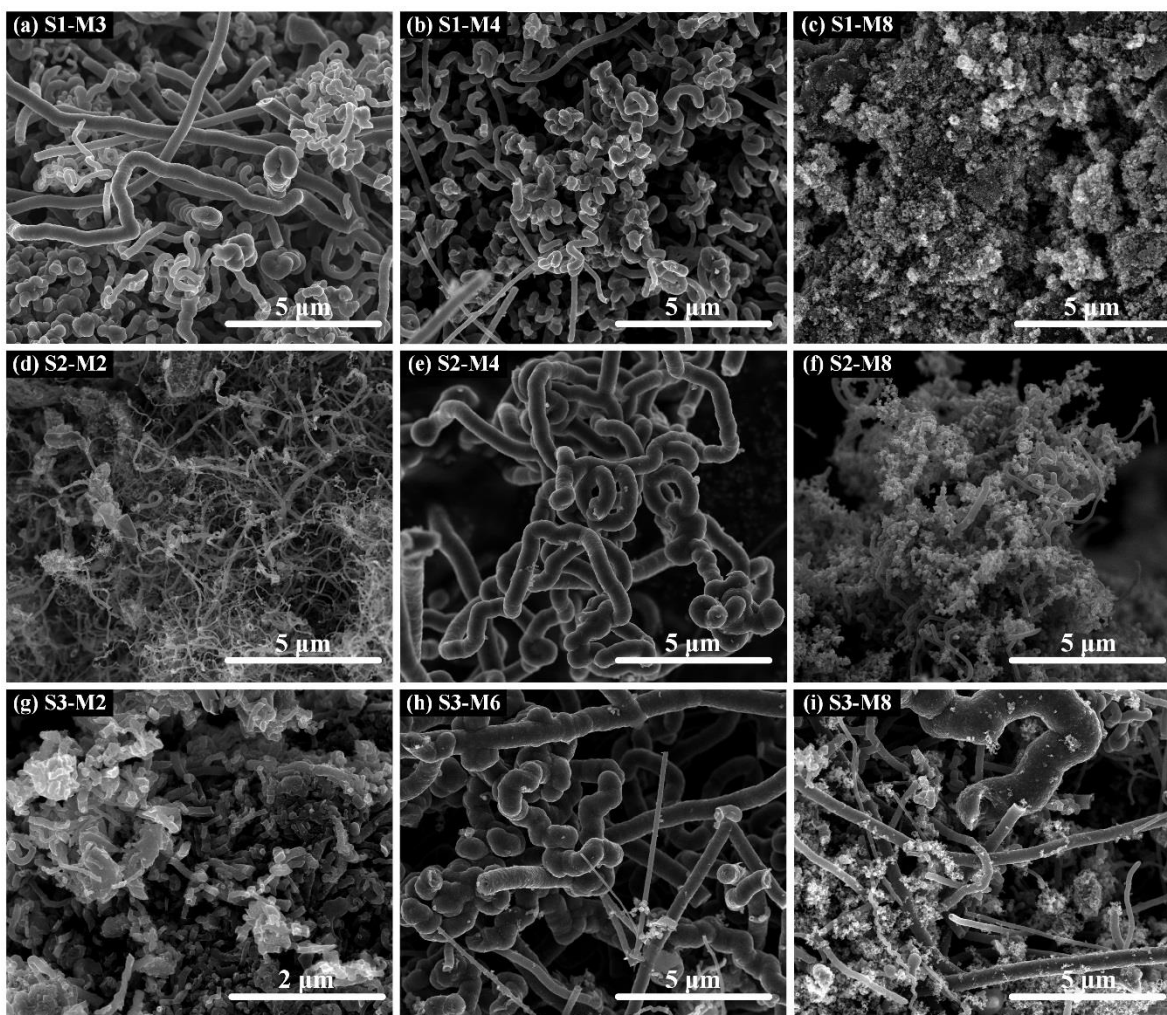


Figura 5. Imágenes de microscopía de barrido de las esponjas de carbono sintetizadas a lo largo del reactor de los experimentos S1 (primera fila), S2 (segunda fila) y S3 (tercera fila). Las columnas describen la posición en el horno. Las micrografías mostradas en la segunda columna (sección media de mayor rendimiento) exhiben nanofibras de carbono muy enredadas que forman el material esponjoso, los diámetros de las nanofibras varían de 520-810 nm, la distribución de diámetros puede observarse en la [figura 6](#).

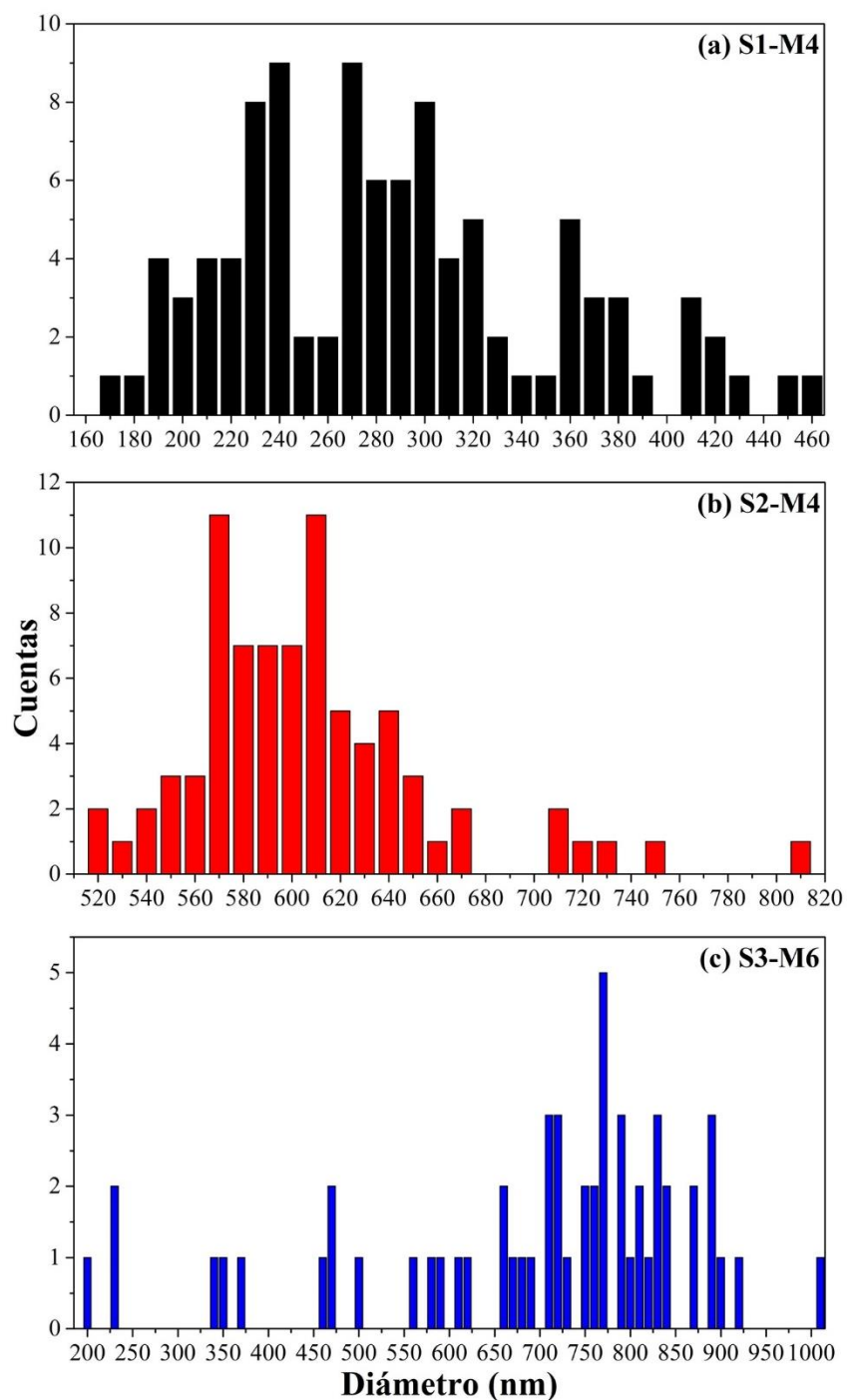


Figura 6. Distribución de diámetros de los nanotubos de carbono que forman las esponjas de carbono de la sección media para los experimentos S1, S2 y S3.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se muestran en la [figura 7](#). Las micrografías son de las muestras que presentaron mayor peso en la sección media del reactor para los tres experimentos. En la [figura 7a](#) se muestra una fibra de carbono rizada, esta fibra consiste en una estructura tipo “core-shell”. El “core” está formado por láminas gráficas bien alineadas mientras que el “shell” está formado por láminas gráficas poco ordenadas. Una magnificación de la imagen de la punta de la fibra de carbono muestra que la fibra que corresponde al “core” tiene un diámetro de ~62 nm y varias nanopartículas con diámetros diferentes están unidas a la fibra de carbono ([figura 7b](#)). Se observa en la [figura 5c](#) láminas gráficas bien ordenadas que corresponden al “core” y muestran una distancia interplanar de ~3.36 Å. Las fibras de carbono enredadas y rizadas se muestran en la [figura 7d](#) en la magnificación se muestra la estructura tipo bambú posiblemente como resultado de la influencia del nitrógeno [7-9] y azufre [10,11]. En la [figura 7e](#) se muestra una fibra de carbono tipo “core-shell” de ~400 nm de diámetro. La [figura 7f](#) muestra una fibra de carbono. La magnificación muestra un nanolambre metálico al interior de la fibra de carbono.

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se muestran en la [figura 8](#). La [figura 8a](#) provee una visión interior de la estructura de las fibras de carbono que exhiben presencia de nanopartículas ancladas en la superficie y embebidas por laminas gráficas. Las partículas embebidas dan lugar a grandes cavidades prolongadas a lo largo de la fibra de carbono. Mediante el análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos-X de tales nanopartículas metálicas incrustadas en las fibras, se observó la presencia de C y Fe ([figura 9a-c](#)). La [figura 8b](#) muestra la punta de la fibra de carbono, también se muestra la fibra del “core” envuelta por láminas gráficas plegadas, ver la flecha. La [figura 8c](#) muestra una fibra de carbono rizada con contenido de

nanopartículas de hierro en el interior, ver magnificación. La [figura 8d](#) es una imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución de la nanopartícula metálica marcada con un círculo en la [figura 8c](#), exhibiendo una distancia interplanar de 4.54 Å la cual es atribuible al plano cristalográfico (100) del carburo de hierro (Fe_3C). En la [figura 10](#) se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido y transmisión de los materiales de carbono obtenidos al final del reactor. En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observa la presencia de fibras de carbono tipo cebolla ([figura 10a-b](#)). Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión muestran que las nanopartículas metálicas son de ~2-12 nm envueltas por algunas láminas gráficas. El análisis elemental por espectroscopia de dispersión de energía por rayos-X releva la presencia de S, Fe y C, ver [figura 9a-c](#).

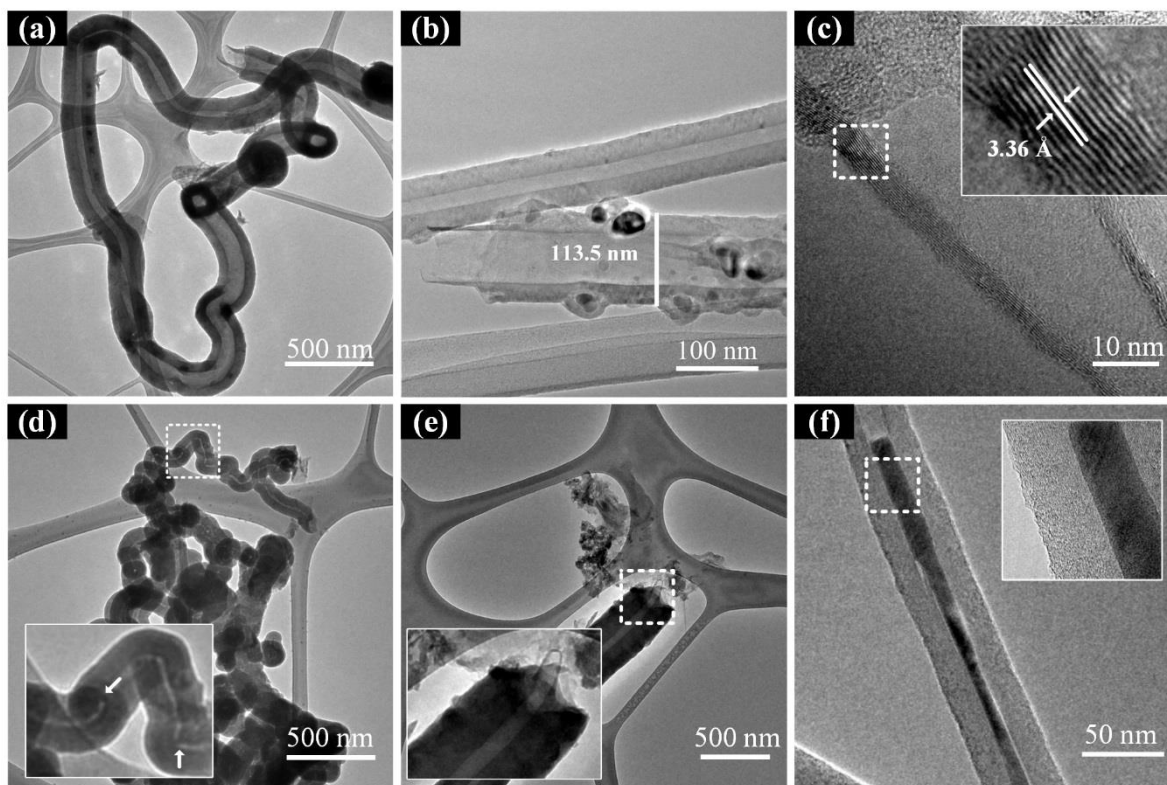


Figura 7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las esponjas. **(a)** Nanotubos de carbono rizados. **(b)** Punta de un nanotubo de carbono rizado. **(c)** Distancia interplanar de las láminas gráficas hacia el interior del nanotubo de carbono de paredes múltiples. **(d)** Nanotubos de carbono rizados con forma tipo bambú, ver la magnificación en el recuadro. **(e)** Fibra de carbono que exhibe algunas láminas en el interior del nanotubo de carbono de paredes múltiples. **(f)** Nanotubo de carbono con presencia de una componente de hierro en el interior. Las imágenes **(a-c)** corresponden a S1, **(d-e)** a S2 y **(f)** al experimento S3.

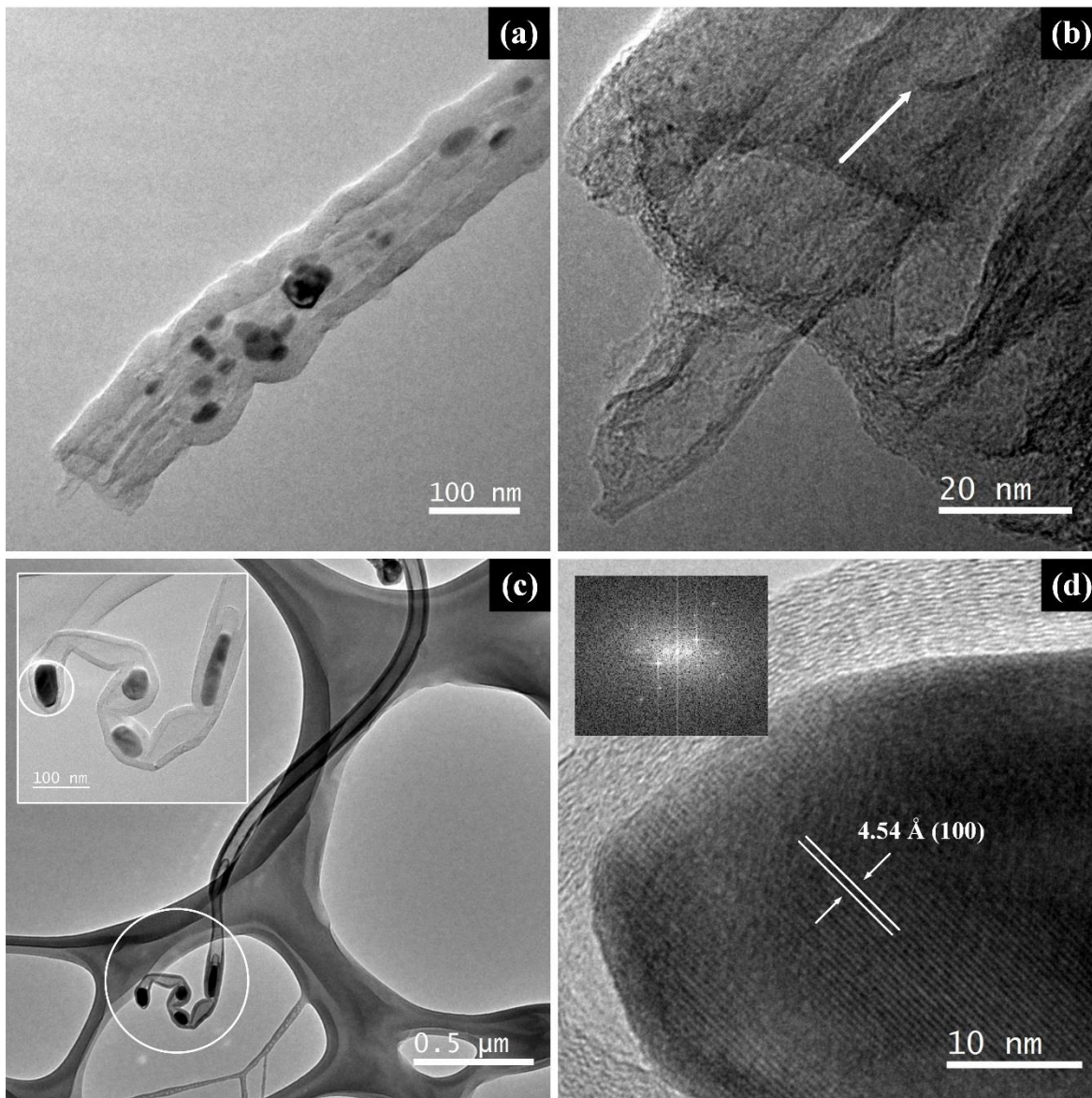


Figura 8. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de nanotubos con partículas en el interior y embebidas. **(a)** Nanotubo de carbono de paredes múltiples con partículas de carburo de hierro en el interior. **(b)** Magnificación de la punta gráfica de la imagen **(a)**. **(c)** Nanotubo de carbono largo con nanopartículas de Fe_3C en el interior, ver área encerrada. **(d)** Nanopartículas de

Fe₃C envueltas por láminas gráficas que exhiben una distancia interplanar de 4.54 Å que corresponde al plano cristalográfico (100).

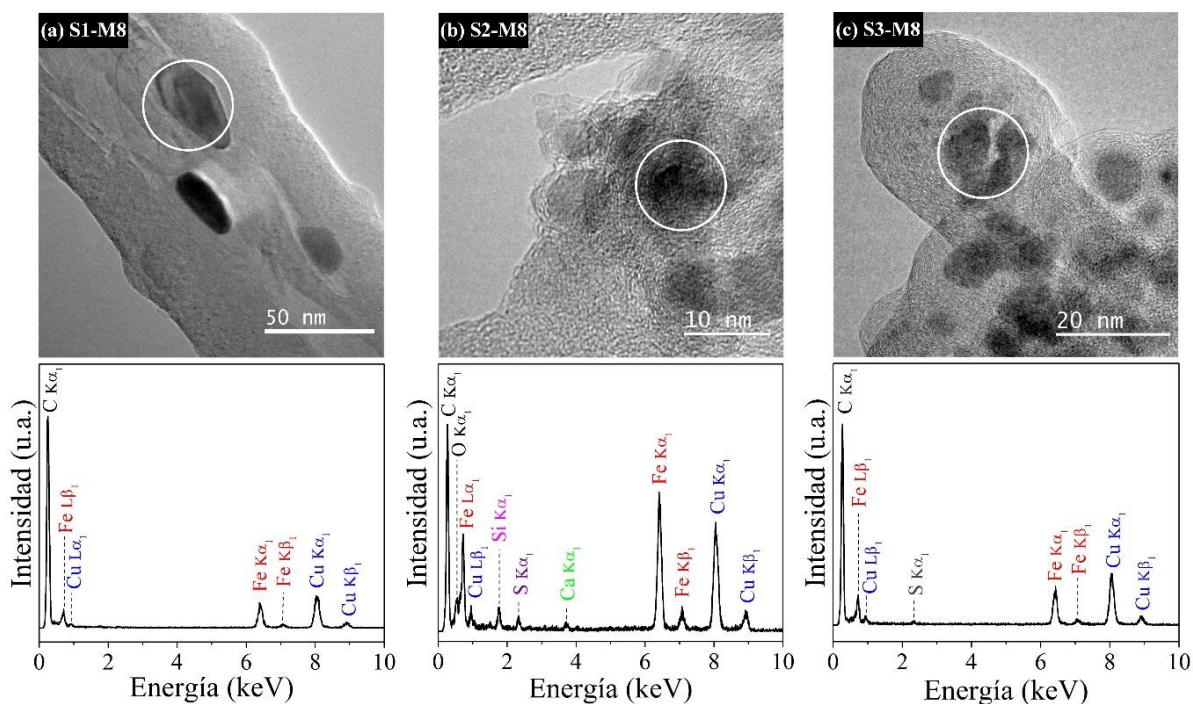


Figura 9. (a-c) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de y espectros de dispersión de energía de rayos-X para las muestras de la sección final de los experimentos S1, S2 y S3.

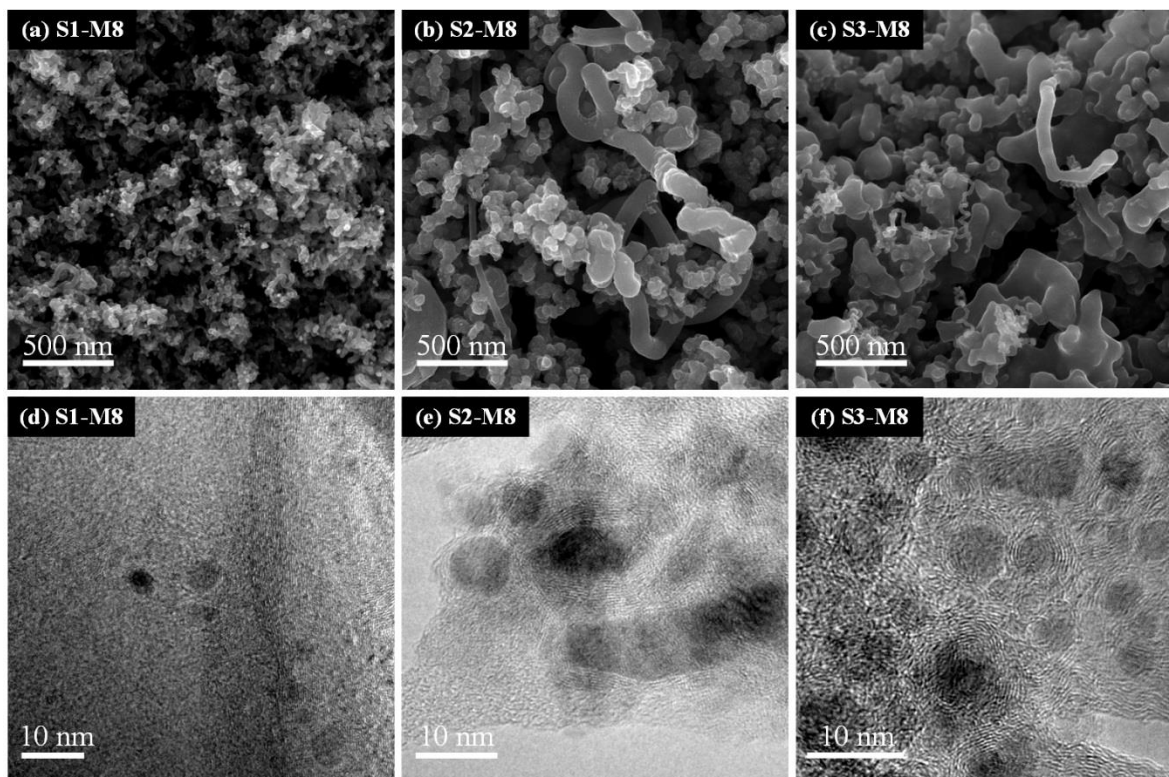


Figura 10. (a-c) Imágenes de microscopía electrónica de barrido de nanopartículas distribuidas en la sección final para los experimentos S1, S2 y S3. (d-f) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las fibras de carbono tipo cebollas formadas por nanopartículas metálicas envueltas por láminas gráficas.

3.2.5 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las esponjas de carbono se muestran en la [figura 11a-c](#). Las líneas verticales muestran los valores típicos para los modos de vibración (banda D y banda G) del grafito. Los espectros Raman son muy similares, sin embargo, a través del análisis de las posiciones de las bandas D y G se aprecia un desplazamiento hacia la derecha y la izquierda de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ comparado con las posiciones del grafito. Las posiciones de las bandas D y G dependen fuertemente de sitio en el reactor donde se colectaron las muestras y de las concentraciones de etanol y acetona que varían en cada experimento. Para las muestras del experimento S3 se observa preferentemente un desplazamiento

hacia la izquierda de la banda D, este desplazamiento se debe a defectos en la estructura, tales como vacancias, bordes y anillos no hexagonales [12]. Para el caso de la banda G, también se observa un desplazamiento hacia la izquierda presente en la mayoría de las muestras, este desplazamiento es debido al dopaje del nitrógeno [13]. En la figura 12 (a-b) se muestra el cociente de las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) para los tres experimentos. Las muestras de los experimentos S2 y S3 exhiben los mayores valores de I_D/I_G sugiriendo la presencia de defectos estructurales.

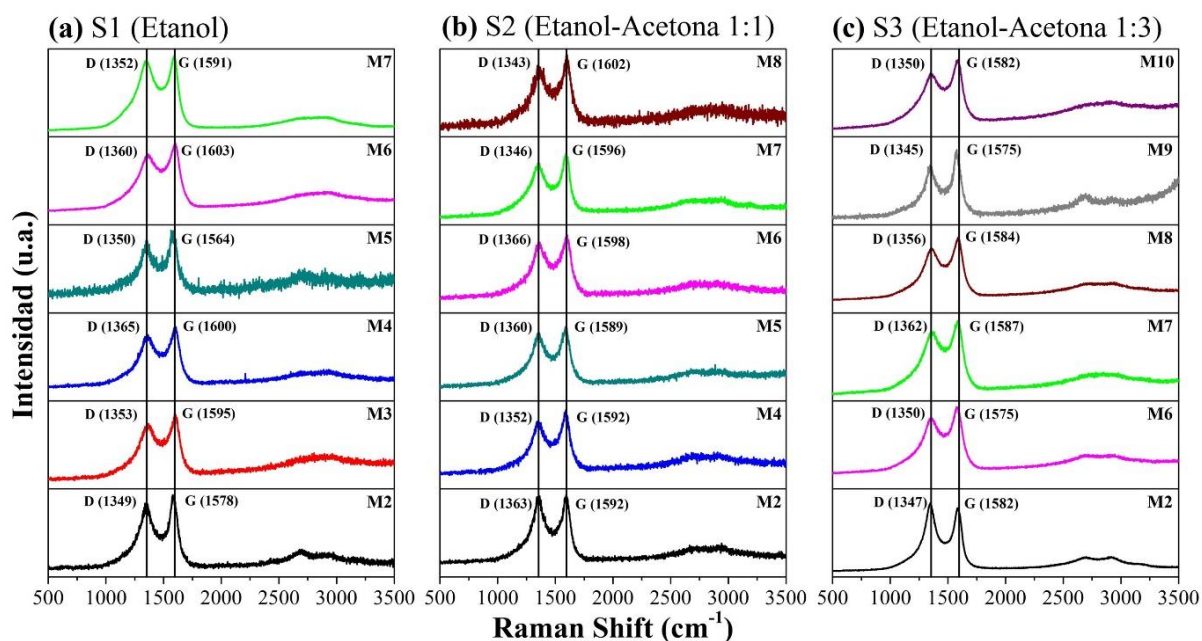


Figura 11. Caracterización Raman de las esponjas de carbono. (a) Muestras de S1 (etanol), (b) Muestras de S2 (etanol-acetona 1:1), (c) Muestras de S3 (etanol-acetona 1:3). Las líneas verticales indican los valores típicos de las bandas D y G en el grafito.

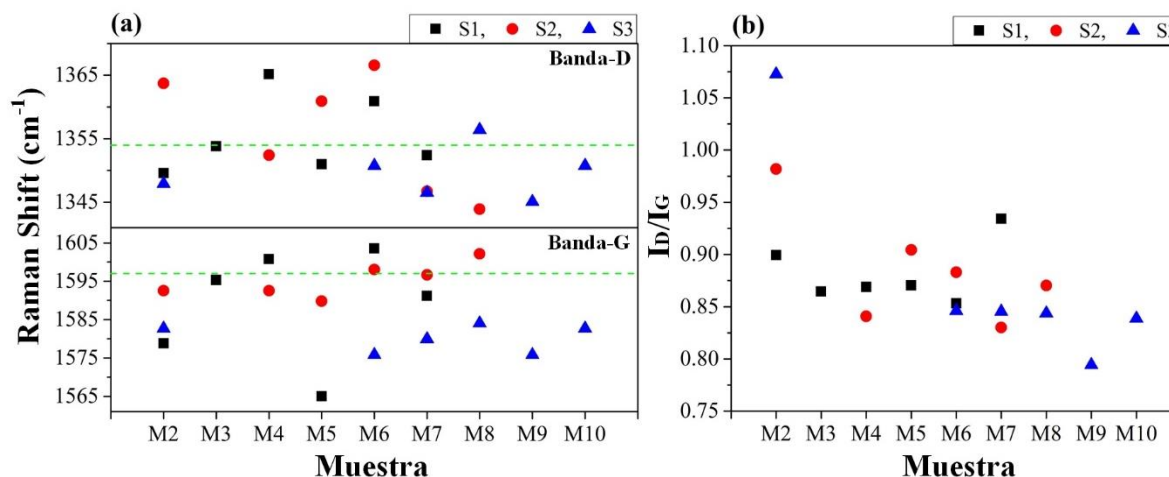


Figura 12. (a) Bandas D y G de las muestras de los experimentos S1, S2 y S3, las líneas verdes punteadas representan los modos de vibración característicos para el grafito. (b) Razón I_D/I_G .

3.2.6 Difracción de rayos-X

La caracterización por difracción de rayos-X de las esponjas de carbono se muestra en las [figuras 13 y 14](#). La línea vertical indica la posición reportada de la dirección cristalográfica (002) para el grafito. Se observa en la figura 13 (a-c) que los picos (002) son amplios y asimétricos esto es más evidente en las muestras obtenidas en las posiciones M4, M5, M6 y M7. Esta asimetría sugiere al menos la presencia de dos distancias interplanares distintas. Una deconvolución del pico grafitico (002) provee información acerca del grado de grafitización relacionado con las curvaturas positivas y negativas de las láminas gráficas, presencia de grupos funcionales en los bordes, generación de vacancias y dopajes [14]. El grafito convencional y el grafito tipo turbostrático poseen un espacio regular pero diferente ordenamiento de apilamiento de las láminas de carbono, mientras el grafito convencional posee un apilamiento tipo ABAB, el grafito turbostrático es aleatoriamente apilado. De acuerdo con el patrón de difracción de rayos-X, el plano cristalográfico (002) provee información acerca del apilamiento ordenado de las láminas de grafeno en la dirección c y como el crecimiento del apilamiento sucede en esa dirección. Por ejemplo, Singh et al [15] realizaron un ajuste del pico grafitico

(002) utilizando dos funciones pseudo-Voigt con el objetivo de identificar las estructuras cristalinas relacionadas. La información obtenida indicó que las distancias interplanares incrementa con el diámetro del nanotubo de carbono produciendo un desplazamiento del pico (002), este desplazamiento también puede ser asociado a la curvatura de las láminas de grafeno. Ellos descubrieron que con el incremento del diámetro de los nanotubos de carbono el ancho a altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) disminuye y la componente en 2θ es gradualmente modificada como un incremento o disminución de la distancia del apilamiento de las láminas de grafeno. En nuestro caso, el pico (002) fue ajustado usando dos curvas pseudo-Voigt (picos γ y π).

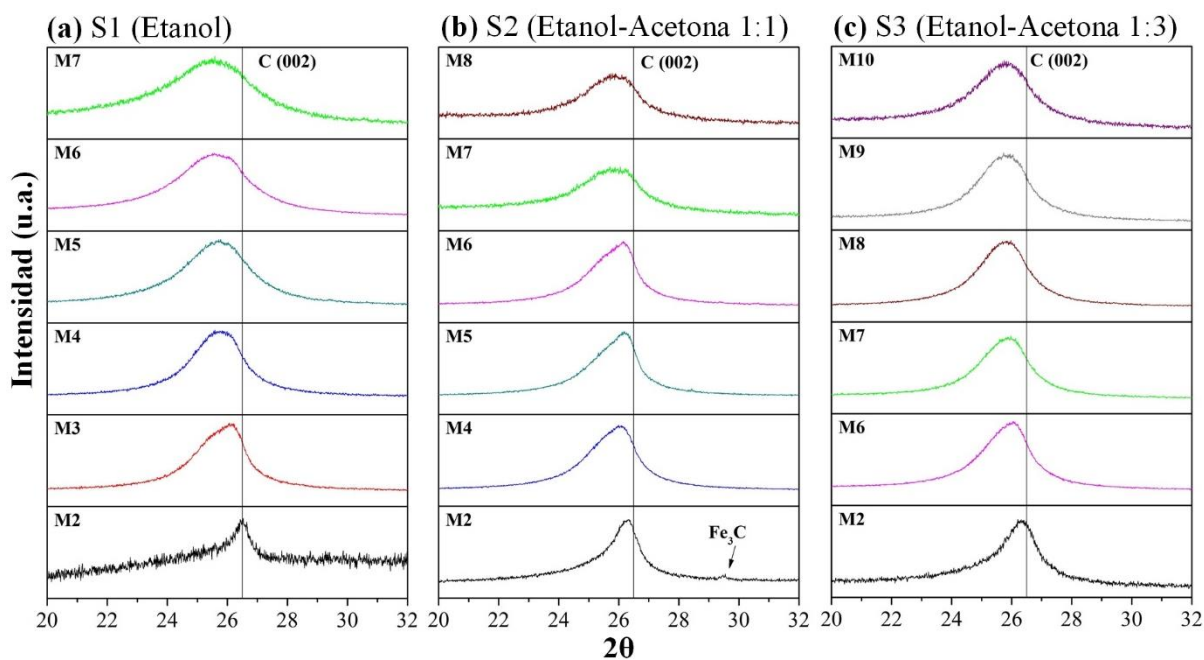


Figura 13. Patrón e difracción de $2\theta=20-32$ que muestra el plano cristalográfico (002) característico de los materiales grafiticos. (a) Experimento S1, (b) Experimento S2 y (c) Experimento S3. La línea vertical indica los valores estándar para el grafito. La etiqueta M indica el lugar a lo largo del reactor donde las muestras fueron colectadas.

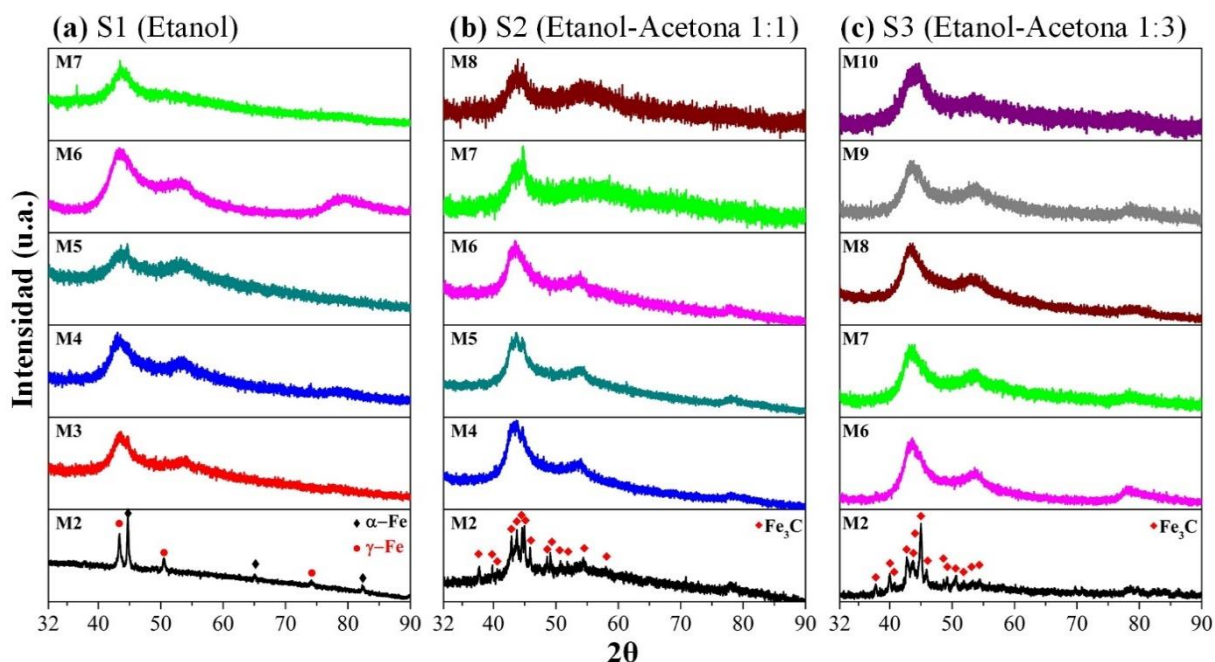


Figura 14. Patrones de difracción de rayos-X cuyos picos son característicos de las nanopartículas catalíticas de $2\theta=32-90$. **(a)** Experimento S1, **(b)** Experimento S2 y **(c)** Experimento S3. La etiqueta M indica el sitio donde las muestras fueron colectadas a lo largo del reactor.

En la [figura 15](#) se muestra un ejemplo de la deconvolución de un pico para la muestra S1-M4. Las distancias interplanares derivadas de los picos γ y π ($d\gamma(002)$ y $d\pi(002)$) se muestran en las [tablas S1-3](#) en la [Información Suplementaria \(Anexo 1\)](#). El área bajo la curva del pico- π provee información sobre el grado de grafítización de la muestra. En la [figura 16a](#) se muestran las distancias interplanares y el porcentaje en área bajo la curva de los picos γ y π . Las muestras obtenidas a partir de las soluciones con acetona exhiben valores mayores de $d\pi(002)$. Con respecto a la $d\gamma(002)$, los valores más grandes obtenidos para las muestras de los experimentos S1 y S2, sugieren una ligera presencia de grafito turbostrático o de nanopartículas de hierro embebidas en las láminas de grafito ([figura 16b](#)). En la [figura 14](#) se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los ángulos $2\theta=32-90$ mostrando

las señales de las nanopartículas catalíticas. Se observa que las muestras M2 para los experimentos S1, S2 y S3 exhiben pico bien definidos lo que indica materiales con ordenamiento periodo de largo alcance muy cristalinos, estos materiales consisten en nanopartículas de gran tamaño de α -Fe, γ -Fe y Fe_3C (figura 17).

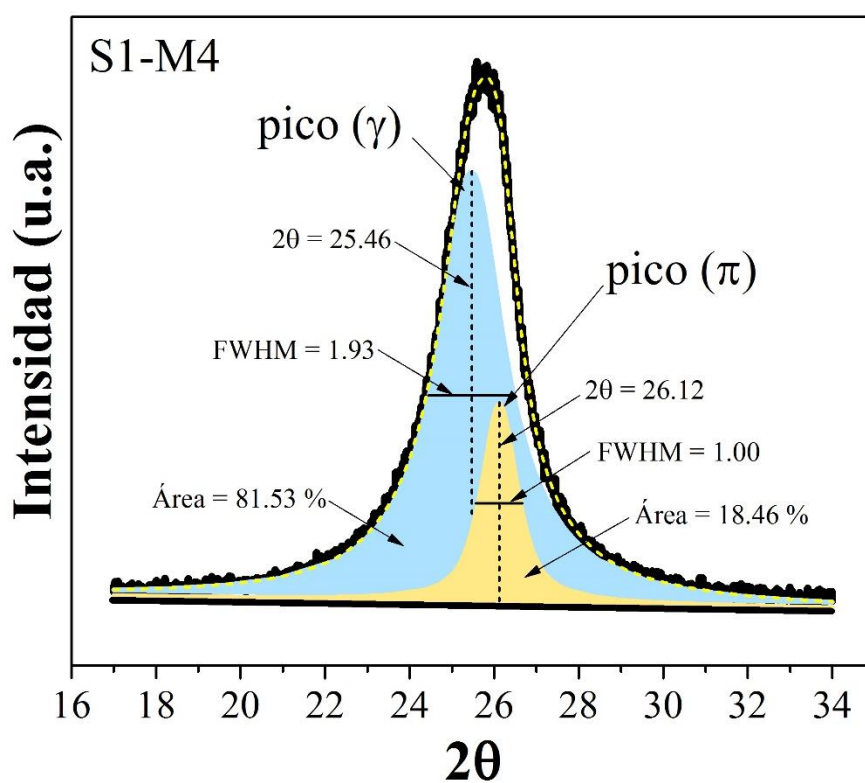


Figura 15. Deconvolución del pico (002) correspondiente de los materiales gráfiticos (muestra S1-M4). El pico (002) fue ajustado utilizando dos curvas pseudo-Voigt etiquetadas como γ y π . El ancho a altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) y las áreas bajo las curvas fueron calculadas.

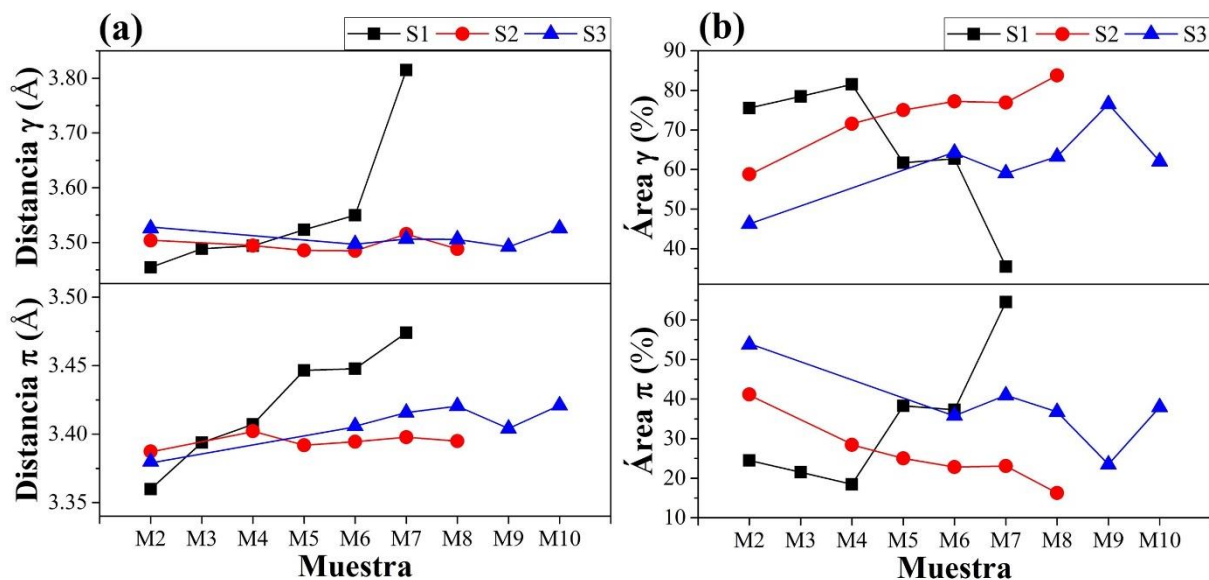


Figura 16. (a) Distancia interplanar ($d\gamma$ y $d\pi$), calculadas con los valores del centro de gravedad de las curvas pseudo-Voigt. (b) Área bajo las curvas. Los mayores valores del área (π) indican un alto grado de ordenamiento.

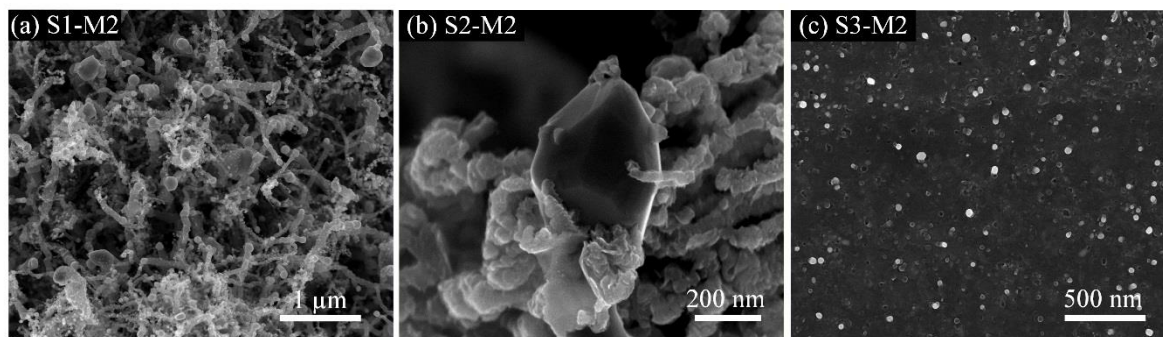


Figura 17. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras colectadas en la posición M2 en el reactor, se observan nanopartículas de hierro en todos los experimentos (S1, S2 y S3).

3.2.7 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) para las esponjas de carbono se observa en la [figura 18](#). El TGA proporciona información sobre la cantidad de Fe y la estabilidad térmica de las esponjas producidas. El porcentaje en peso versus el incremento de temperatura exhibe diferentes comportamientos dependiendo de la posición en la que las muestras fueron colectadas. Las temperaturas de oxidación se encuentran en el rango de 630-647 °C, 541-650 °C y 517-656 °C para las secciones inicial ([figura 18a](#)), media ([figura 18b](#)) y final ([figura 18c](#)), respectivamente. Estas temperaturas de oxidación son menores que aquella obtenida para la esponja de nanotubos de carbono funcionalizados de pocas capas (~700 °C) [16] y más elevadas que para el caso de las espumas de carbono (~400 °C) [17], y similar para el óxido de grafito (~650 °C) [18]. La temperatura de oxidación más baja fue encontrada para la muestra S1-M8 en la sección final. Para el caso de la sección media, donde la producción es más alta, las esponjas producidas con la solución de etanol-acetona 1:3 fue térmicamente menos estable en particular la muestra S3-M6 ([figura 18b](#)) exhibiendo una temperatura de oxidación de 541 °C. En la [tabla S4 \(Anexo 1\)](#), se resumen los pesos de los residuos y las temperaturas de oxidación en las tres secciones (inicial, media y final).

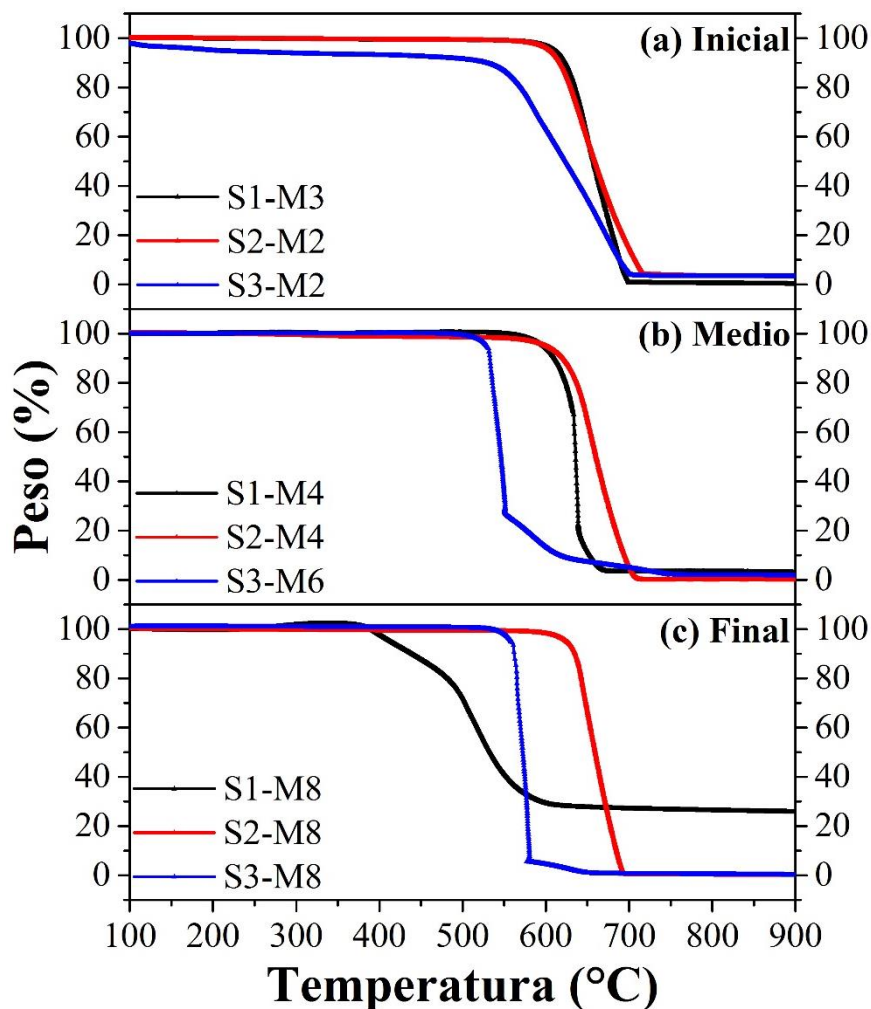


Figura 18. Análisis termogravimétrico de las esponjas de carbono de los experimentos S1, S2 y S3 para las secciones (a) Inicial (b) Media (c) Final. Las morfologías de las esponjas asociadas a cada sección pueden observarse en la [figura 5](#). Las temperaturas de oxidación y pesos residuales se muestran en la [tabla S4 \(Anexo 1\)](#).

3.2.8 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X

Para la caracterización mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X las muestras con mayor peso en la sección media de cada experimento fueron seleccionadas. El espectro de inspección ([figura 19](#)) muestra la presencia de Si, C, N y O, cuyas concentraciones son sensibles a la

presencia de la acetona. Las esponjas producidas con acetona exhibieron una más baja concentración de oxígeno de 2.9–3.8 % en peso. Las muestras obtenidas únicamente con etanol presentan la más alta concentración de oxígeno de 6.3% en peso. Todas las muestras exhibieron concentraciones de nitrógeno de 3.5–4.9% en peso, lo cual es mayor que aquellas esponjas de nanotubos de carbono dopadas con nitrógeno producidas con bencilamina y ferroceno como precursores [7].

Para poder conocer las especies químicas que están funcionalizando la superficie de las esponjas de carbono, se colectaron los espectros de alta resolución de C1s, N1s y O1s, respectivamente. Se hizo una deconvolución de cada uno de estos picos y que se muestran en la [figura 20](#). Los resultados del ajuste tales como energías de enlace de las especies (centro de gravedad), altura a ancho medio (FWHM) y área integrada de los picos se encuentran en las [tablas S \(5-7\)](#) en el [Anexo 1](#). El análisis por deconvolución para el C1s ([Tabla S5](#)) revela la presencia de los enlaces C=C, C-C, C-O y O-C=O ([figura 20 \(a-c\)](#)). Los enlaces C=C comprenden las hibridaciones sp^2 de los anillos aromáticos, los enlaces C-C se pueden asociar a hibridaciones sp^3 de radicales metilos o etilos de éteres o ésteres. Los enlaces C-O y O-C=O son atribuidos a grupos químicos unidos a la superficie y los bordes de la esponja. Dado que las esponjas de carbono presentan superhidrofobicidad, se espera que estos enlaces estén relacionados con grupos funcionales tales como esterres con radicales alquilo (CH_3 o CH_3CH_2) o éteres con los mismos radicales alquilo terminales, estos grupos funcionales no son polares, sino que exhiben asimismo un comportamiento hidrofóbico. La deconvolución del pico N 1s ([figura 20 \(d-f\)](#)) muestra que el nitrógeno es incorporado vía N-pirrólico, N-piridínico y N-cuaternario en las láminas grafiticas, ver [tabla S6](#). Además, se observa presencia enlaces N-O en las muestras. Los grupos amino (NH_2) se observaron en las muestras de esponjas de carbono sintetizadas con un alto contenido de acetona en la solución precursora ([figura 20f](#)) (S3).

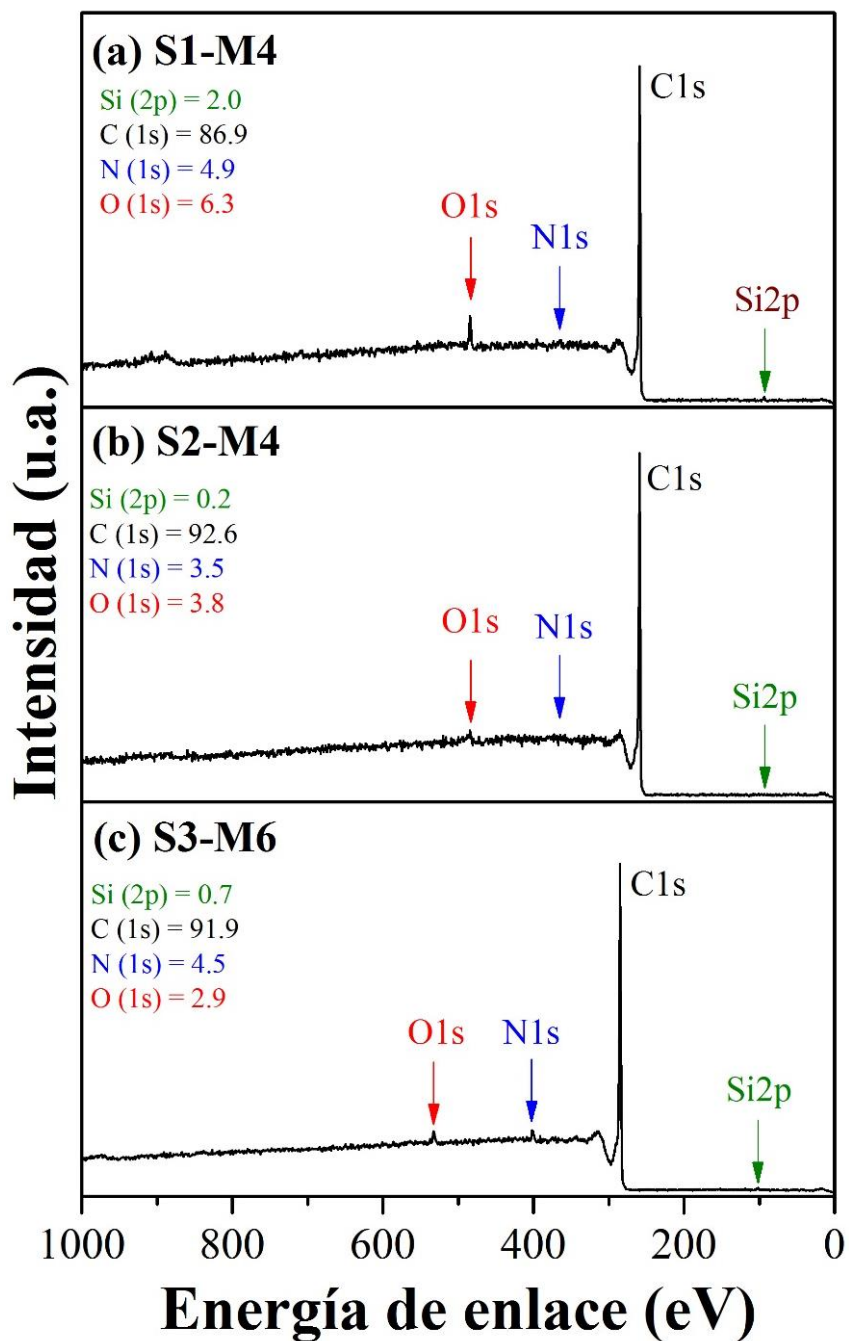


Figura 19. Espectro de inspección de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X de las esponjas de carbono (a) S1-M4, (b) S2-M4 y (c) S3-M6. El porcentaje atómico está indicado en cada muestra.

Recientemente, Shan et al [19], obtuvieron esponjas formadas por nanotubos de carbono dopadas por nitrógeno utilizando ferroceno y piridina como precursores, las esponjas fueron obtenidas en un sistema CVD y alcanzaron un contenido de nitrógeno arriba del 4.3 % siendo el N-cuaternario la especie principal encontrada en las esponjas de carbono. En nuestras esponjas de carbono, que la especie de nitrógeno pirrónico es la dominante cuando estas son sintetizadas con etanol, mientras que el nitrógeno tipo cuaternario es favorecido cuando las esponjas se sintetizan utilizando a la acetona como precursor. Es importante señalar, que la reactividad del nitrógeno como dopante en la red de carbono es un campo importante en la investigación debido a que el dopaje con nitrógeno está involucrado con el desarrollo de aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, los átomos de nitrógeno en un anillo tipo piridínico pueden mejorar la actividad electroquímica de electrodos hechos con una base de materiales de carbono [20]. Para el caso de la deconvolución del pico O 1s, enlaces en menor porcentaje de O₂/C, COOH, N-O, Fe-O y Fe(OH)O fueron encontrados, ver [figura 20 \(g-i\)](#) y [tabla S7](#).

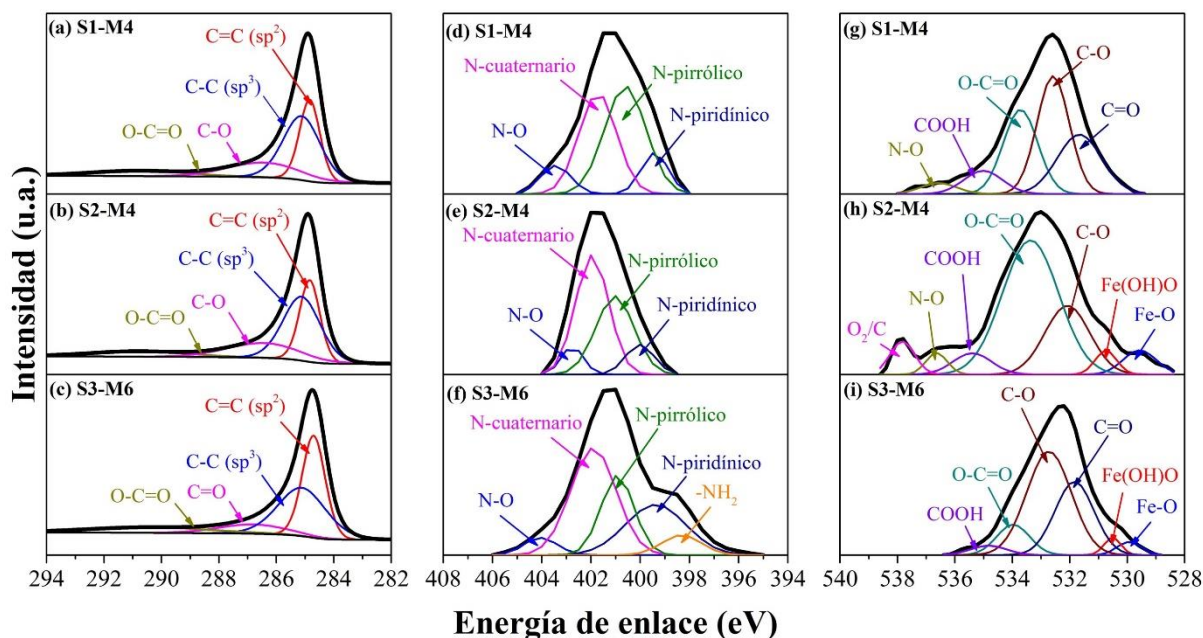


Figura 20. Análisis de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X. Se realizó una deconvolución para los picos C1s, N1s y O1s de la sección media del reactor. **(a,d,g)** S1-M4, **(b,e,h)** S2-M4 y **(c,f,i)** S3-M6. Detalles sobre la deconvolución se encuentra en las [tablas S \(5-7\)](#) en el [Anexo 1](#).

3.2.9 Hidrofobicidad

El comportamiento hidrofóbico de las esponjas se observa en la [figura 21](#). Donde una gota de agua coloreada en azul se depositó sobre la superficie de las esponjas. Se puede observar un comportamiento altamente hidrofóbico, que mantiene la tensión superficial y la forma esférica de la gota sobre la superficie de la esponja. El ángulo de contacto es de $\sim 142^\circ$ lo cual es está de acuerdo con estudios previos [\[21\]](#). Para nuestros materiales de carbono la alta hidrofobicidad puede estar relacionada con la rugosidad del material, la presencia de grupos no polares como éter y éster que tienen radicales alifáticos como metilos y etilos unidos a los grupos C-O del éter y C=O del éster [\[21\]](#).

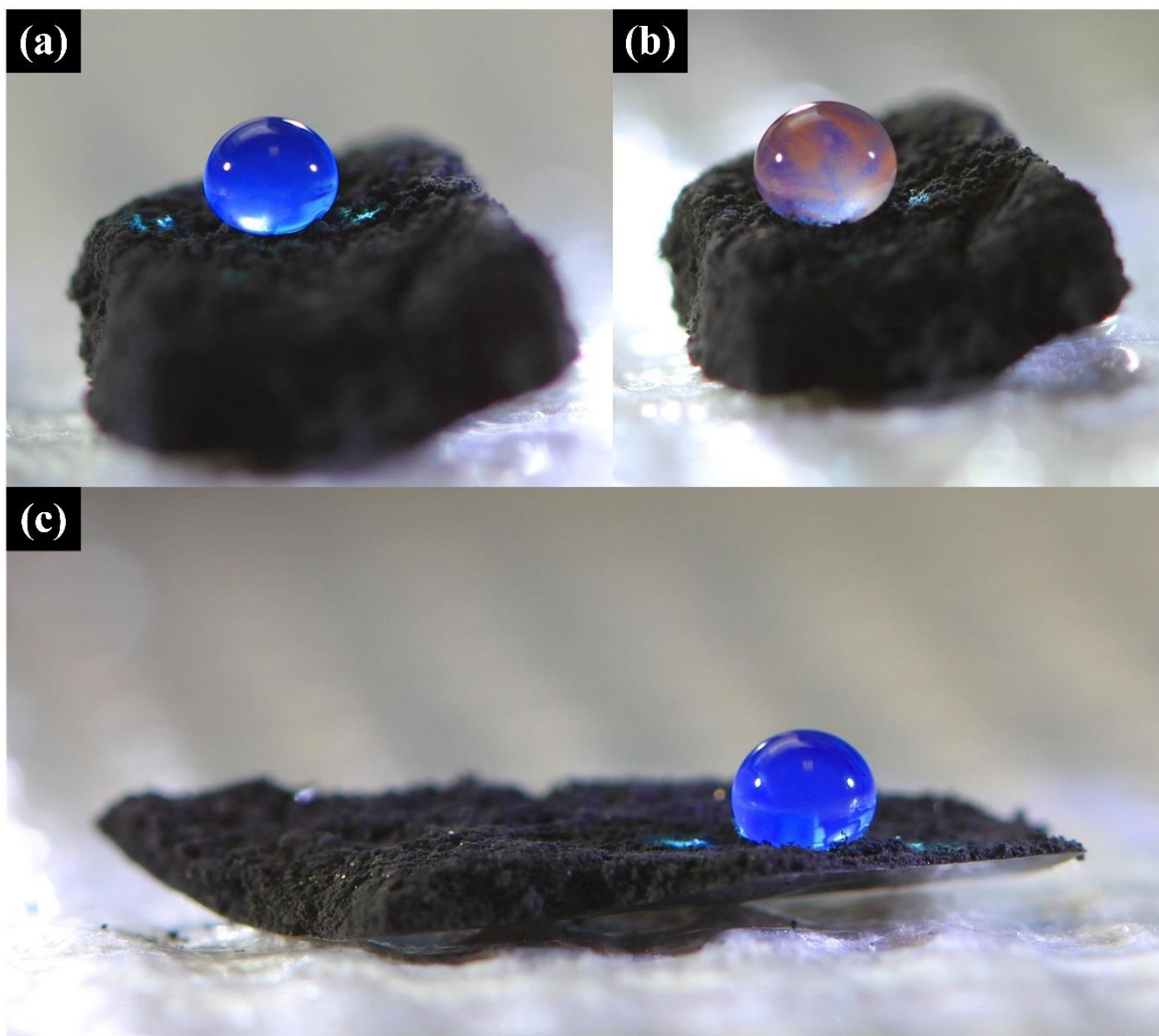


Figura 21. Imágenes de las esponjas de carbono con una gota coloreada en azul exhibiendo un comportamiento superhidrofóbico para los experimentos **(a)** S1, **(b)** S3 y **(c)** S3.

3.2.10 Capacidad de absorción

La capacidad de absorción de las esponjas de carbono se muestra en la [figura 22](#). Se muestran los resultados para las esponjas S1-M4 ([figura 22a](#)), S2-M5 ([figura 22b](#)) y S3-M7 ([figura 22c](#)). La muestra que fue obtenida a partir de la solución sólo de etanol alcanzó valores de 30 y 45 veces su peso para etilenglicol y diclorobenceno, respectivamente ([figura 22a](#)). Este resultado comparado con

otras capacidades de absorción de esponjas obtenidas es menor. Por ejemplo, las esponjas de carbono obtenidas por Gui et al [22] a partir de soluciones de diclorobenceno y ferroceno reportaron capacidades de absorción de ~125 veces su peso para aceite mineral utilizando densidades de esponjas de carbono de $\sim 7.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$. Las esponjas producidas con la incorporación de la acetona exhiben una reducción en la capacidad de absorción (figura 22 (b-c)). En el caso de las esponjas obtenidas con la incorporación de la acetona fueron menores. Cuando las concentraciones de etanol-acetona fueron equimolares (1:1) la mayor absorción se observa para el diclorobenceno y cloroformo, ~ 7.5 y 12.7 veces su peso. Cuando hay un exceso de acetona en la solución (1:3) las esponjas de carbono obtenidas muestran capacidades máximas de absorción para cloroformo y diclorobenceno de 5.4 y 5.5 veces su peso, siendo estas muy similares. De acuerdo con el análisis superficial por espectroscopia de fotoelectrones, una de las especies con mayor abundancia es C-O en las esponjas de S2 y S3 con presencia de 22% y 48.9% disminuyan la capacidad de absorción de las esponjas. Adicionalmente, la capacidad de absorción de aceites está relacionada con el comportamiento superhidrofóbico de las esponjas [23]. De manera adicional, las esponjas probadas fueron tratadas con una mezcla de ácido nítrico/ácido sulfúrico (1:3) por un minuto. Las esponjas presentaron un comportamiento hidrofílico mostrando una muy baja capacidad de absorción para los solventes orgánicos y aceites, ver figura S1 (Anexo 1). La disminución en la capacidad de absorción posiblemente debido a un impedimento estérico del carbono amorfo, formado durante el tratamiento ácido, con los grupos funcionales superficiales disminuyendo la afinidad para crear interacciones tipo Van der Waals o interacciones electrostáticas con los solventes orgánicos. El tratamiento ácido causó un efecto negativo en las propiedades de absorción, sin embargo, más investigación es necesaria en esta dirección.

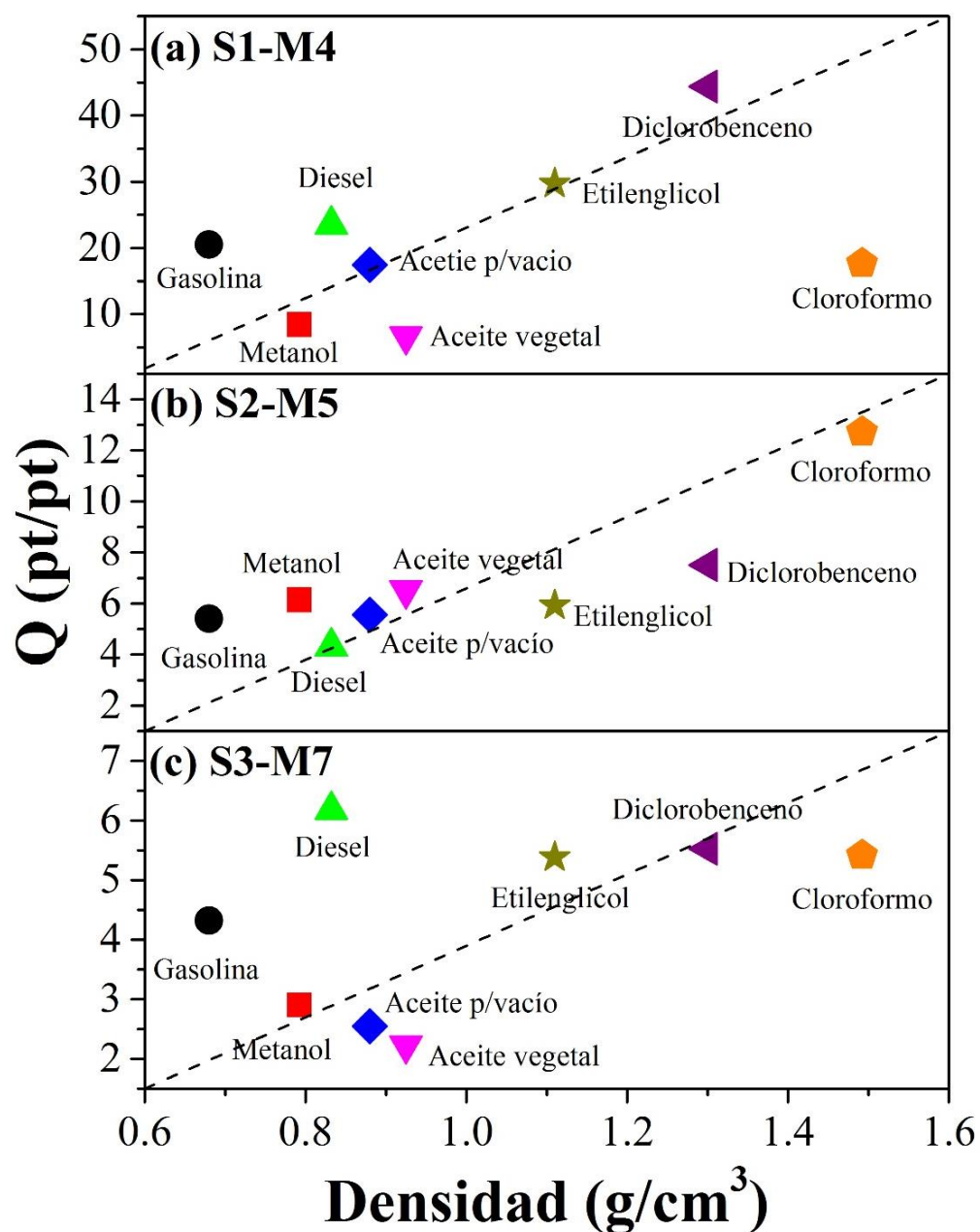


Figura 22. Absorción de solventes orgánicos y aceites para las esponjas de los experimentos **(a)** S1-M4 (etanol), **(b)** S2-M5 (etanol-acetona 1:1) y **(c)** S3-M7 (etanol-acetona 1:3).

Referencias

- [1]. Muñoz-Sandoval, E.; Fajardo-Díaz, J.L.; Sánchez-Salas, R.; Cortés-López, A.J.; López-Urías, F. [Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials](#). *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 2983.
- [2]. Wu, C.-W.; Matsui, H.; Wang, N.-S.; Lin, M. C. [Shock Tube Study on the Thermal Decomposition of Ethanol](#). *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8086.
- [3]. Smith, J. R. E.; Hinshelwood, C. N. [The Thermal Decomposition of Acetone](#). *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1994**, *183*, 33–37.
- [4]. Wang, Y.; Gao, X.; Qian, H.-J.; Ohta, Y.; Wu, X.; Eres, G.; Morokuma, K.; Irle, S. [Quantum Chemical Simulations Reveal Acetylene-based Growth Mechanisms in the Chemical Vapor Deposition Synthesis of Carbon Nanotubes](#). *Carbon* **2014**, *72*, 22–37.
- [5]. Hata, K.; Fubata, D. N.; Mizuno, K.; Namai, T.; Yumura, M.; Iijima, S. [Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes](#). *Science* **2004**, *306*, 1362–1364.
- [6]. Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. [Gas-phase Catalytic Growth of Single-walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide](#). *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 91–97.
- [7]. Czerw, R.; Terrones, M.; Charlier, J.C.; Blasé, X.; Foley, B.; Kamalakaran, R.; Grobert, N.; Terrones, H.; Tekleab, D.; Ajayan, P.M.; Blau, W.; Rühle, M.; Carroll, D.L. [Identification of Electron Donor States in N-doped Carbon Nanotubes](#). *Nano Lett.* **2001**, *1*, 457-460.
- [8]. Ewels, C.P.; Glerup, M. [Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes](#). *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1345–1363.

- [9]. Maldonado, S.; Morin, S.; Stevenson, K.J. [Structure, Composition, and Chemical Reactivity of Carbon Nanotubes by Selective Nitrogen Doping](#). *Carbon* **2006**, *44*, 1429–1437.
- [10]. Romo-Herrera, J.M.; Sumpter, B.G.; Cullen, D.A.; Terrones, H.; Cruz-Silva, E.; Smith, D.J.; Meunier, V.; Terrones, M. [An Atomistic Branching Mechanism for Carbon Nanotubes: Sulfur as the Triggering Agent](#). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2948–2953.
- [11]. Romo-Herrera, J.M.; Cullen, D.A.; Cruz-Silva, E.; Ramírez, D.; Sumpter, B.G.; Meunier, S.V.; Terrones, H.; Smith, D.J.; Terrones, M. [The Role of Sulfur in the Synthesis of Novel Carbon Morphologies: From Covalent Y-Junctions to Sea-urchin-like Structures](#). *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1193–1199.
- [12]. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. [Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes](#). *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47–99.
- [13]. Ferrari, A. C.; Basko, D. M. [Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene](#). *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 235–246.
- [14]. Li, Z.Q.; Lu, C.J.; Xia, Z.P.; Zhou, Y.; Luo, Z. [X-ray Diffraction Patterns of Graphite and Turbostratic Carbon](#). *Carbon* **2007**, *45*, 1686–1695.
- [15]. Singh, D.K.; Iyer, P.K.; Giri, P.K. [Diameter Dependence of Interwall Separation and Strain in Multiwalled Carbon Nanotubes Probed by X-ray Diffraction and Raman Scattering Studies](#). *Diam. Relat. Mater.* **2010**, *19*, 1281–1288.
- [16]. Jeon, I.-Y.; Choi, J.I.; Lee, S.G.; Chae, H.G.; Jang, S.S.; Kumar, S.; Baek, J.-B. [Sponge Behaviors of Functionalized Few-walled Carbon Nanotubes](#). *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14868–14875.
- [17]. Xiao, N.; Zhou, Y.; Ling, Z.; Zhao, Z.; Qiu, J. [Carbon Foams Made of *in situ* Produced Carbon Nanocapsules and the Use as a Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene](#). *Carbon* **2013**, *60*, 514–522.
- [18]. Jeong, H.-K.; Lee, Y.P.; Jin, M.H.; Kim, E.S.; Bae, J.J.; Lee, Y.H. [Thermal Stability of Graphite Oxide](#). *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 244–258.

-
- [19]. Shan, C.; Zhao, W.; Lu, X.L.; O'Brien, D.J.; Li, Y.; Cao, Z.; Elias, A.L.; Cruz-Silva, R.; Terrone; M.; Wei, B.; Suhr, J. [Three-dimensional Nitrogen-doped Multiwall Carbon Nanotube Sponges with Tunable Properties](#). *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5514–5520.
- [20]. Rao, C.V.; Cabrera, C.R.; Ishikawa, Y. [Search of the Active Site in Nitrogen-doped Carbon Nanotube Electrodes for the Oxygen Reduction Reaction](#). *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2622-2627.
- [21]. Muñoz-Sandoval, E.; Cortés-López, A.J.; Flores-Gómez, B.; Fajardo-Díaz, J.L.; Sánchez-Salas, R.; López-Urías, F. [Carbon Sponge-type Nanostructures Based on Coaxial Nitrogen-doped Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by CVD Using Benzylamine as Precursor](#). *Carbon* **2017**, *115*, 409–421.
- [22]. Gui, X.; Wei, J.; Wang, K.; Cao, A.; Zhu, H.; Jia, Y.; Shu, Q.; Wu, D. [Carbon Nanotube Sponges](#). *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 617–621.
- [23]. Zhang, Y.; Stan, L.; Xu, P.; Wang, H.-L.; Doorn, S.K.; Htoon, H.; Zhu, Y.; Jia, Q. [A Double-layered Carbon Nanotube Array with Super-hydrophobicity](#). *Carbon* **2009**, *47*, 3332–3336.

IV. Esponjas de Nanotubos de Carbono con Superficie Oxigenada: Electroactividad y Estudios Magnéticos

Resumen

En el presente capítulo se reportan los resultados de la síntesis y caracterización de esponjas de nanotubos de carbono nitrogenadas (N-CNS) por pirolisis de bencilamina, ferroceno, tiofeno y soluciones de isopropanol a 1020 °C por 4 h en un sistema modificado de deposición química de vapor asistida por aerosol. Los precursores nebulizados fueron transportados a través de un tubo de cuarzo utilizando un flujo dinámico de Ar y H₂/Ar. Las esponjas se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman y análisis termogravimétrico (TGA). Se encontró que, con la incorporación del isopropanol, isopropanol-etanol e isopropanol-acetona como precursores se promueve la formación de estructuras complejas y enredadas de fibras de carbono que forman nudos y uniones. Las N-CNS muestran una alta concentración de oxígeno alcanzando valores del 9.2% para aquellas obtenidas solo con isopropanol. Se identificaron grupos funcionales de nitrógeno y oxígeno, en particular, las fibras de carbono producidas utilizando solo isopropanol exhibieron una alta concentración de grupos éter (enlaces C-O). Este hecho sugiere la presencia de grupos fenol, carboxilos, carbonilos, metoxilos, etoxilos, epóxidos y grupos funcionales más complejos.

En general, la funcionalización de materiales grafíticos es realizada a través de tratamientos ácidos agresivos, aquí se reporta una ruta alternativa para producir superficies superoxigenadas. La investigación acerca de la química superficial de estos nuevos materiales representa un enorme reto y ofrece una oportunidad para estudiar grupos funcionales complejos de oxígeno; diferentes a las convencionales quinonas, carboxilos, fenoles, carbonilos, metoxilos, etoxilos, entre otros. Las mediciones de voltametría cíclica confirmaron la presencia de oxígeno en la superficie de las N-CNS, mostrando que una mayor concentración de oxígeno se favorece las corrientes anódica y catódica más altas. Finalmente, las N-CNS muestran un comportamiento ferromagnético con una excepcional magnetización de saturación. Estas propiedades hacen de las N-CNS prometedoras para el desarrollo de ánodos para baterías basadas en ion-litio y sensores magnéticos.

4.1 Metodología

Las esponjas de nanotubos de carbono fueron producidas utilizando un sistema modificado de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD) [1]. En la [figura 1](#) se muestra una representación esquemática del sistema experimental. El sistema de AACVD consiste en dos nebulizadores independientes (nebulizador-A y nebulizador-B) conectados por un adaptador de vidrio en forma de “Y”, que está conectado al tubo de cuarzo (longitud: 90 cm; diámetro: 2.5 cm) ubicado dentro de un horno tubular (Barnstead Thermolyne Mod. F21135). El tubo de cuarzo está conectado a un tubo condensador recto y éste a una trampa de acetona para la recuperación de los residuos. En el nebulizador-A se fijó una solución de bencilamina (Sigma-Aldrich, 99.00%), ferroceno (Sigma-Aldrich, 98.00%) y tiofeno (Sigma-Aldrich, 99.00%), mientras que en el nebulizador-B fue llenado con una solución de base isopropanol, con ferroceno y tiofeno. Para el diseño de los experimentos, se consideraron diferentes soluciones: (i) sólo isopropanol (CTR Scientific, 99.50%), (ii) isopropanol-etanol 1:1 (CTR Scientific, 96.50%) y (iii) isopropanol-acetona 1:1 (CTR Scientific, 99.95%). La solución en el nebulizador-A se etiquetó como S-BFT. Las soluciones utilizadas en el nebulizador-B fueron etiquetadas como S-I (contiene sólo isopropanol), S-IE (contiene isopropanol y etanol) y solución S-IA (contiene isopropanol y acetona). En la [Tabla 1](#) se resumen los precursores químicos y las concentraciones utilizadas en casa experimento. De tal manera, que las N-CNS fueron producidas utilizando S-I, S-IE y S-IA y se etiquetaron como S1, S2 y S3, respectivamente. Los precursores en aerosol formados dentro de los nebulizadores fueron transportados al interior del tubo de cuarzo en el reactor por dos diferentes flujos dinámicos de gas. En el nebulizador-A, se utilizó una mezcla de H₂/Ar (Infra, 5/95 %) a 1.0 L/min. En el nebulizador-B, el gas utilizado fue Ar (Infra, 99.999%) con una velocidad de flujo de 0.8 L/min. La temperatura de la síntesis fue de 1020°C por 4h. El nanomaterial tipo esponja de nanotubo de carbono (CNS) obtenido, fue colectado dentro de las paredes del tubo de cuarzo a lo largo del reactor utilizando una varilla de acero inoxidable. Las muestras de las N-CNS crecieron en la parte central del horno tubular y se caracterizaron por

microscopia electrónica de barrido (FEI-Helios NanoLab DualBaem 600 microscopy); una pequeña muestra del material de carbono fue colocada sobre cinta de carbono pegada en la superficie del pin de aluminio. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (FEI Tecnai F30); una muestra de material de carbono (~0.1 mg) fue dispersa en un vaso de precipitados con 50 mL de etanol, el vaso de precipitados fue puesto en un baño ultrasónico (Branson 2510) durante 15 min, transcurrido el tiempo con ayuda de una pipeta Pasteur de vidrio, una pequeña gota de la solución fue depositada en una rejilla de cobre (TED PELLA, Inc.) y secada a 60 °C por 48 h en un horno de convección por gravedad (LINDBERG BLUE, Mod. GO1390A-1). Espectroscopia Raman (Micro-Raman Ranishaw) utilizando un láser de 532 nm (2.33 eV); las muestras fueron colocadas sobre un portaobjetos de vidrio y fijadas con cinta adhesiva scotch de doble cara transparente para su caracterización. Análisis térmico (STA 6000 PerkinElmer); se depositó una cantidad de esponja de ~10 mg en un porta-muestra de alúmina. Los termogramas fueron obtenidos en el intervalo de temperatura de 50-950 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min aplicando un flujo de aire (Infra grado industrial) de 20 mL/min. Difracción de rayos-X (SmartLab X-ray Diffractometer, Rigaku Co.) utilizando la radiación del Cu ($K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$); se colocó una pequeña cantidad de la esponja de carbono sobre el porta-muestra del equipo, la necesaria para llenar el porta-muestra. La colecta de los patrones de difracción se realizó de $2\theta = 10-90^\circ$, con un tamaño de paso de 0.01° y una velocidad de colecta de 2.8 s. Finalmente, los espectros de inspección y de alta resolución de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X fueron colectados en un equipo PHI 5000 VersaProbe II. Las muestras fueron fijadas sobre el porta-muestras del equipo con cinta adhesiva doble cara transparente. Para la caracterización por espectroscopia de infrarrojo, las muestras fueron preparadas con KBr (Sigma-Aldrich, FTIR grade $\geq 99\%$); Un peso equivalente de 0.2% of N-CNS fue depositado en un mortero de ágata y molido, a continuación, un peso equivalente del 99.8% de KBr fue adicionado e incorporado utilizando el pistilo del mortero de ágata. Los espectros de FTIR fueron colectados utilizando un equipo Thermo-Fisher Nicolet 6700 aplicando 128 barridos con una punta de reflectancia total atenuada. La absorción de aceites y solventes orgánicos se realizó pesando

una muestra (Q_0) de N-CNS (S = 1-3), la muestra fue sumergida en aceite o solvente orgánico por 5 min, después la muestra fue puesta sobre papel encerado por unos segundos para limpiar el exceso de solvente, una vez hecho esto, la esponja fue pesada de nuevo (Q_f). La capacidad de absorción fue definida utilizando la siguiente relación $Q = Q_f/Q_0$ donde Q es la capacidad de absorción expresada como una cantidad adimensional. Los ciclos de voltametría de las N-CNS fueron obtenidos usando un potenciostato multicanal (VSP 300 BioLogic Science Instrument) y variando la velocidad de barrido (10, 50, 100, 200, 400, 600 mV/s) en una ventana de potencial de -0.8-1.2 V. Se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl saturado (Mod RE 1-CP) y un contraelectrodo de platino. El electrodo de trabajo fue preparado utilizando una malla de acero inoxidable resistente al ataque ácido 904L (50 mesh, Hebei Hao Cheng Metal Wire Mesh). Una muestra de N-CNS con un área de ~ 1.0 cm² fue sujeta usando la malla. Finalmente, el electrodo de referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo fueron inmersos en ácido sulfúrico 0.5 M usado como electrolito (pH = 0.5) a temperatura ambiente, ver [figura S3 \(Anexo 1\)](#). Para la caracterización magnética de las N-CNS, los ciclos de histéresis magnética fueron colectados utilizando un sistema de medición de propiedades físicas (DynaCool, Quantum Design). Los ciclos de histéresis magnética fueron colectados a temperatura ambiente (300 K), y el campo magnético aplicado estuvo en el rango de ± 20 kOe.

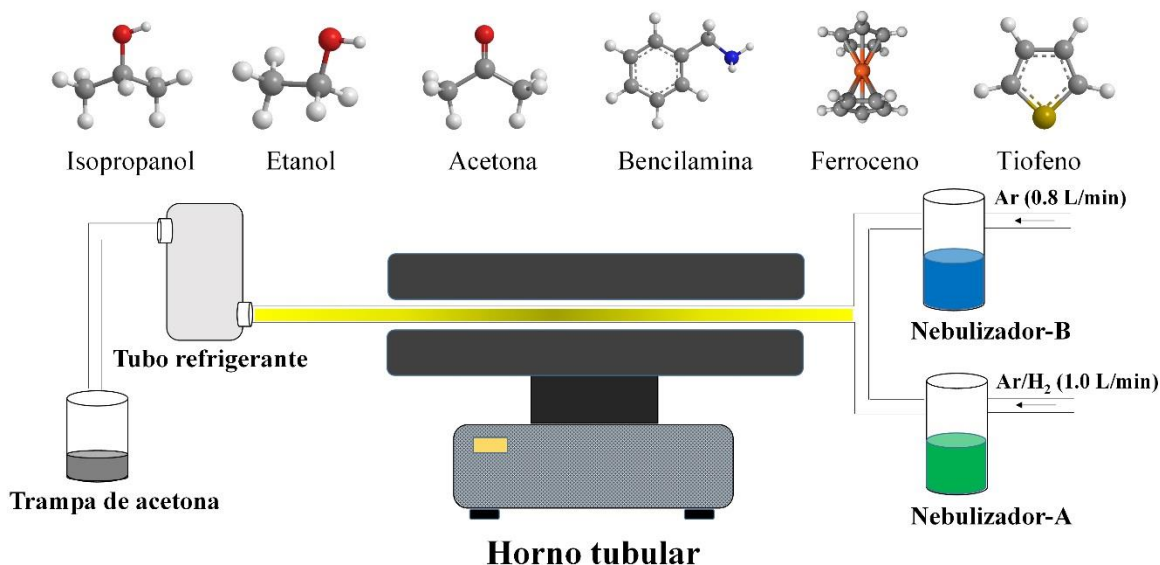


Figura 1. Representación esquemática del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol. Se muestran dos nebulizadores independientes conectados mediante un “Y” de vidrio a un tubo de cuarzo, el nebulizador-A contiene la solución S-BFT, mientras que el nebulizador-B contiene las soluciones S-I, S-IE y S-IA de acuerdo con los tres experimentos propuestos (S1, S2 y S3).

S-BFT	(% en peso)	S-I	(% en peso)
Bencilamina*	97.0	Isopropanol*	98.5
Ferroceno	2.5	Ferroceno	1.25
Tiofeno	0.5	Tiofeno	0.125
S-IE		S-IA	
Isopropanol-Etanol (1:1)*	98.5	Isopropanol-Acetona (1:1)*	98.5
Ferroceno	1.25	Ferroceno	1.25
Tiofeno	0.125	Tiofeno	0.125

*500 mL de cada solución fueron preparados

Tabla 1. Concentración en peso de los precursores químicos utilizados en las soluciones que se utilizaron en el sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol, ver [figura 1](#). En los

experimentos la solución A fue puesta en el nebulizador-A y el contenido del nebulizador-B fue variando entre B, C y D para S1, S2 y S3, respectivamente.

4.2 Resultados

4.2.1 Producción en peso y mecanismo de formación

Las esponjas de nanotubos de carbono fueron colectadas del interior tubo de cuarzo y a lo largo del reactor con ayuda de una barrilla de acero inoxidable y se pesaron. Las cantidades producidas fueron 8.80 g, 5.88 g y 15.71 g para S1, S2 y S3, respectivamente. La solución S-IA (isopropanol-acetona 1:1) resultó ser un eficiente precursor para incrementar la producción de esponjas de carbono. En el [capítulo 2](#), se reporta que la solución de etanol-acetona utilizada como precursor en el sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol también favoreció un incremento en la producción en peso, siendo de 13.425 g para el caso de la solución de etanol-acetona 1:3.

Las especies químicas formadas durante la descomposición térmica del isopropanol, etanol y acetona pueden dar información acerca del mecanismo de crecimiento de las fibras de carbono que constituyen las esponjas de nanotubos de carbono. Este incremento en la producción en peso puede entenderse en términos de la descomposición térmica de los precursores dentro el reactor. Por ejemplo, la descomposición térmica del isopropanol produce propileno (C_3H_6) y agua (H_2O) [2], el etanol produce etileno (C_2H_4) y agua (H_2O) [3] y la acetona produce metilos ($2CH_3$) y monóxido de carbono (CO) [4]. Así mismo, la descomposición térmica del propileno, producto de la descomposición térmica del isopropanol, produce etileno (C_2H_4) y metileno (CH_2) [5]. Estudios previos han reportado que en el sistema por CVD asistido por agua se favorece la actividad y el tiempo de vida de los catalizadores [6], mientras que el monóxido de carbono promueve un incremento en la producción en peso de los nanotubos de carbono [7]. El etileno también es un precursor muy eficiente

para fabricar nanotubos de carbono en conjunción con el agua [6,8,9] y finalmente el metileno es una especie química muy reactiva que puede favorecer un incremento en el tamaño de las cadenas de carbonos o de los anillos [10].

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para las esponjas S1, S2 y S3 se muestran en la [figura 2](#). Las esponjas contienen fibras de carbono en arreglos complejos y enredados que forman nudos y entrecruzamientos (ver flechas amarillas). Los nudos y torceduras están formados principalmente de fibras de carbono curvados mientras que los entrecruzamientos y las uniones están formadas por las fibras rectas. Las fibras de carbono muestran morfologías alineadas y rizadas y se indican con flechas blancas, las fibras rectas fueron más delgadas que las fibras rizadas. La muestra S3 describe las fibras rectas más delgadas ([figura 2e](#)) con un promedio de diámetro de 80 nm. Las imágenes de espectrometría de dispersión de energía de rayos (EDS) de S1, S2 y S3 se muestran en la [figura 3](#), se observa que todas las muestras contienen principalmente carbono (C), oxígeno (O) y hierro (Fe). También se muestra que las fibras de carbono poseen nanopartículas de hierro en el interior (~40 nm) y cúmulos de éstas en la superficie; los cúmulos exhiben un tamaño promedio de ~700 nm. En la [figura 4](#) se muestra la distribución de diámetros para S1, S2 y S3. La muestra S2 presenta el promedio de diámetro más grande (514.2 nm), seguido por S1 (443.8 nm) y finalmente S3 con dos curvas diferentes exhibiendo el promedio de diámetros más pequeños (160.96 nm y 284.06 nm). La semejanza considerable entre las fibras de carbono de S1 y S2 es debido a que las moléculas de isopropanol y etanol liberan etileno y agua durante su descomposición térmica y se forman por mecanismos similares. El incremento en la producción en peso de S3 se puede deber a la presencia del monóxido de carbono liberado durante la descomposición térmica de la acetona. Además, se observa que las esponjas de carbono muestran hidrofobicidad. Para esto, una gota de agua fue puesta

en la superficie de S1 y exhibió una forma cuasi-esférica (ver [figura S5](#)). El origen real de la hidrofobicidad de las esponjas de carbono es un objeto de estudio que está todavía se encuentra lejos de estar claro, pero la rugosidad de la superficie y la funcionalización química superficial pueden ser claves para explicar el comportamiento hidrofóbico de las esponjas. La interfase entre la gota de agua y la esponja puede contener burbujas de aire debido a la rugosidad de la superficie de la esponja [11] y, por otro lado, los grupos funcionales no-polares anclados en la superficie de la esponja pueden repeler el agua. [12]. Por esta razón, la caracterización de la superficie química por técnicas como XPS y FTIR pueden brindarnos una visión acerca de la naturaleza de las especies químicas alojadas en la superficie de las esponjas de carbono. En este sentido se cuantificaron los grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno anclados en la superficie de las esponjas. Los grupos funcionales con una característica hidrofóbica tales como éter (epoxi, metoxi, etoxi, entre otros) puede ser claves para elucidar escenarios posibles de la propiedad hidrofóbica de las esponjas de carbono.

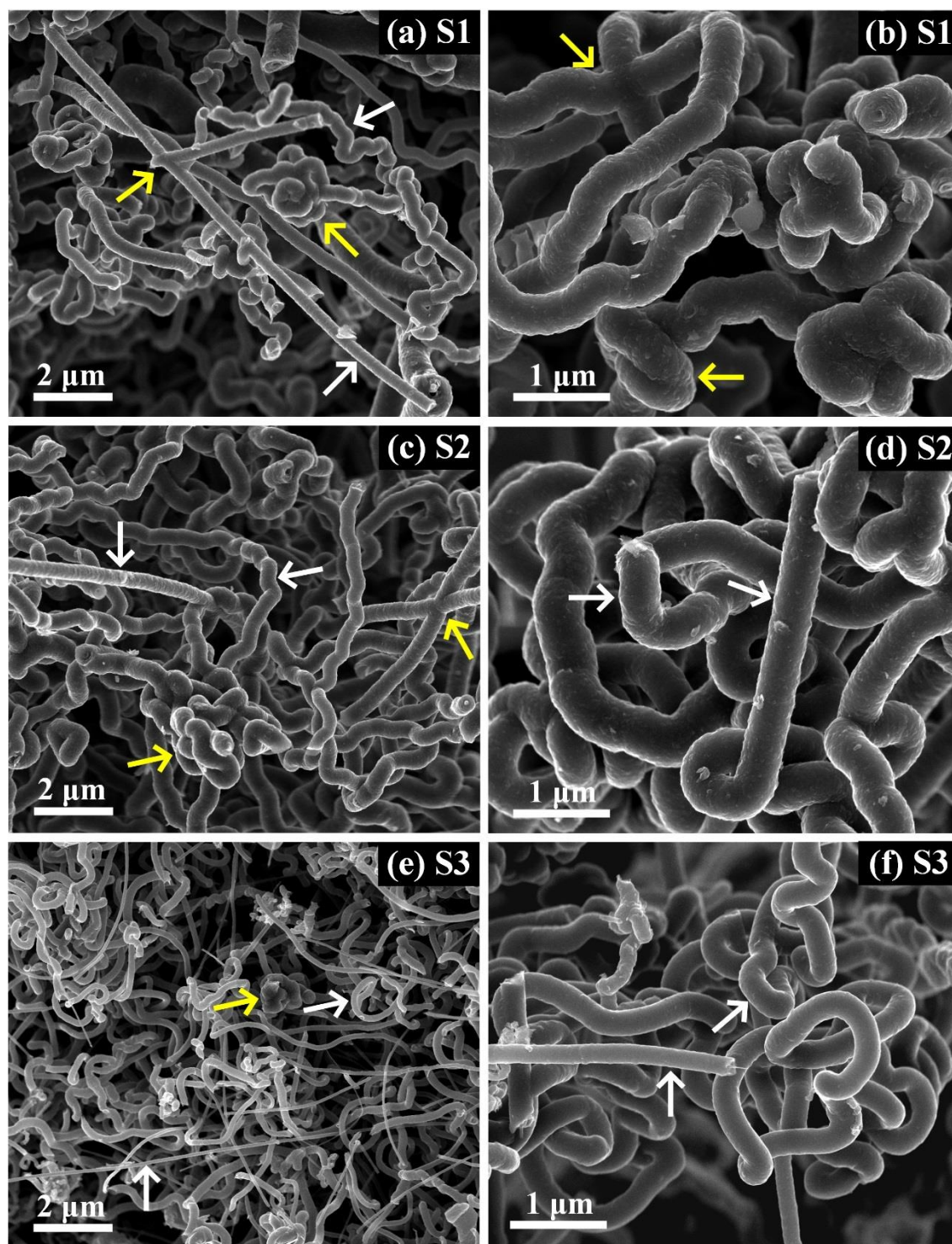


Figura 2. Imágenes SEM de las esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. **(a,b)** Muestra S1, **(c,d)** muestra S2 y **(e,f)** muestra S3. Las N-CNS están formadas principalmente de nanofibras de carbono muy enredadas.

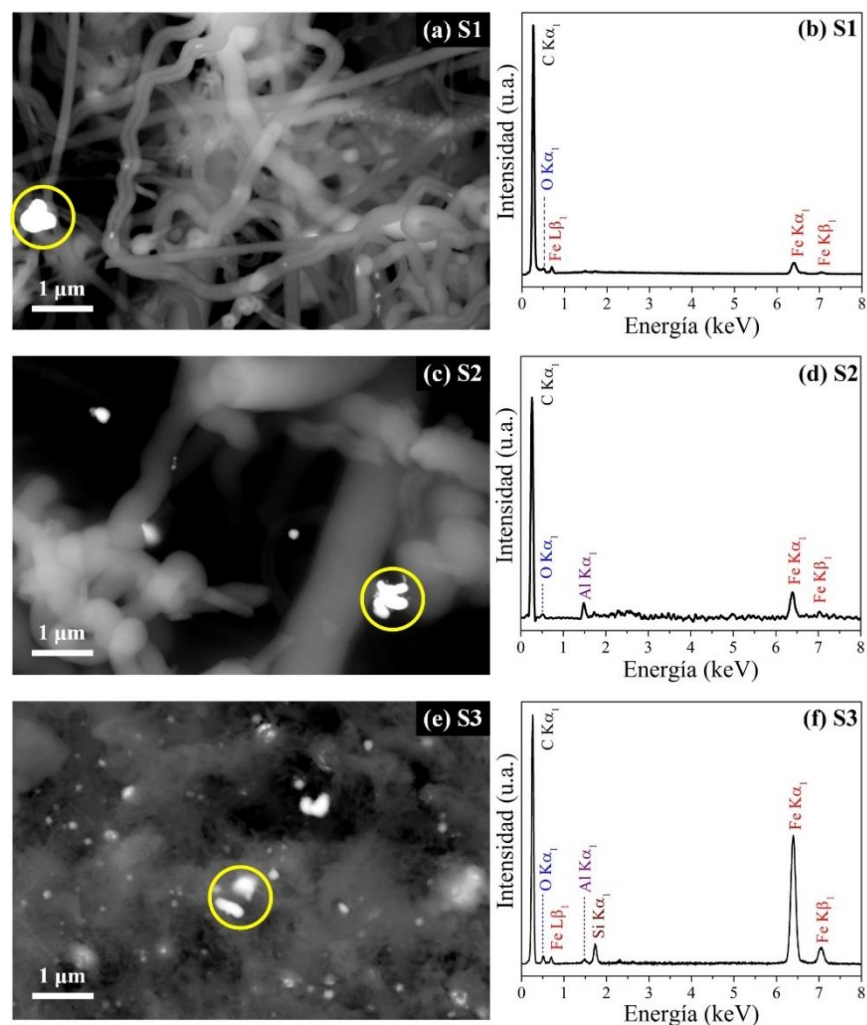


Figura 3. Imágenes de electrones retrodispersados y espectros de dispersión de energía de rayos-X de las nanopartículas metálicas de las esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

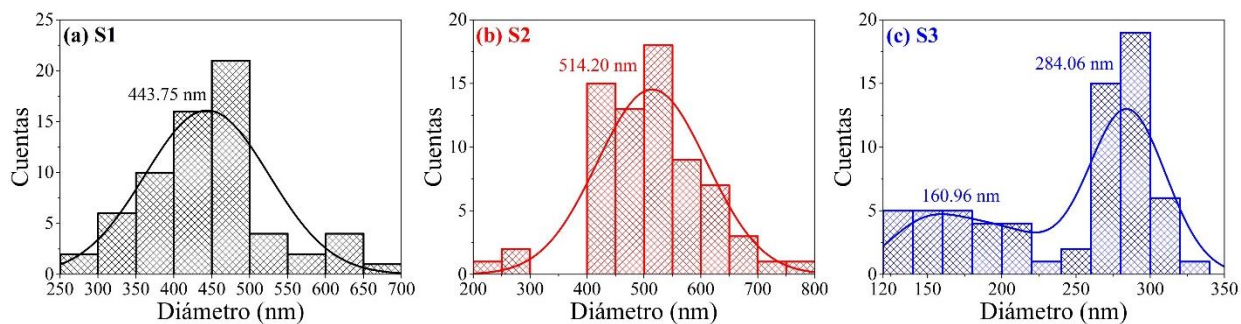


Figura 4. Distribución de diámetros de las esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno para (a) S1 (isopropanol), (b) S2 (isopropanol-etanol) y (c) S3 (isopropanol-acetona).

4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

En las [figuras 5-7](#) se muestran las imágenes TEM y HRTEM de S1, S2 y S3. La [figura 5a](#) muestra fibras de carbono rectas y curvadas, una imagen con magnificación revela claramente que la fibra curvada con segmentos en forma de bambú en el interior y con nanopartículas de base-Fe en el interior ([figura 5b](#)). La [figura 5c](#) muestra una imagen HRTEM de nanotubo de carbono alineado de paredes múltiples con una distancia interplanar de 0.341 nm. La distancia interplanar reportada para las fibras de carbono con una estructura tipo turbostrática es de 0.344 nm [13]. El núcleo del material de carbono muestra laminas gráficas bien alineadas mientras que en dirección hacia el exterior se observan láminas gráficas con defectos. La [figura 6\(a-b\)](#) muestra fibras de carbono con diferentes diámetros y no se observa la forma bambú. La [figura 6c](#) muestra nanopartículas de base-hierro en el interior de la fibra de carbono. Una imagen de HRTEM de S2 revela una distancia interplanar de 3.41 Å ([figure 6d](#)). Las fibras de carbono muestran una morfología tipo bambú, ver [figura 7\(a-b\)](#). La distancia interplanar depende fuertemente de la zona de la fibra de carbono, y las dos zonas analizadas fueron de 3.35 Å y 3.47 Å, ver [figura 7\(c-d\)](#).

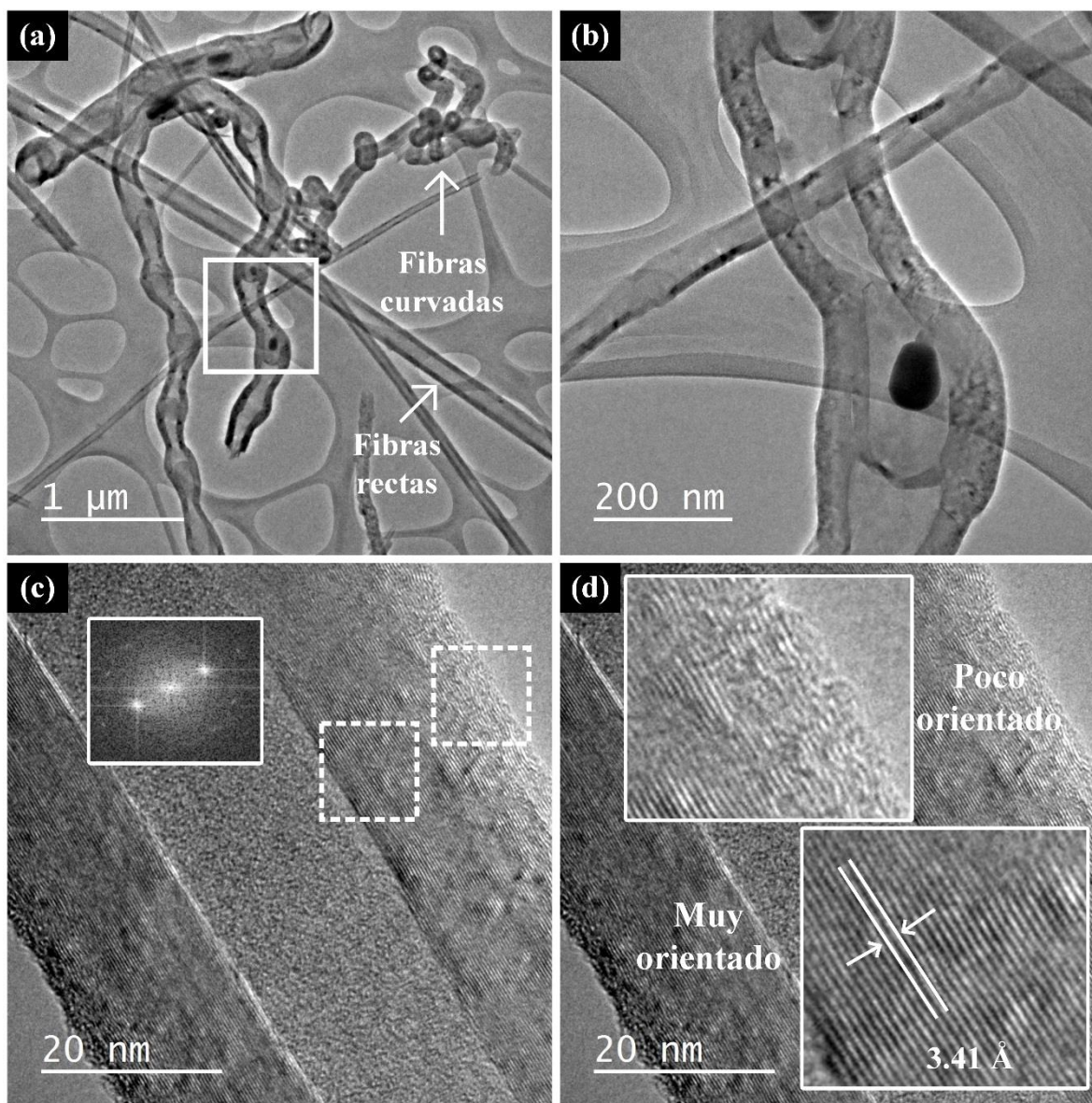


Figura 5. Imágenes TEM de la esponja de nanotubos de carbono de la muestra S1. **(a-b)** Nanotubos de carbono tipo bambú con presencia de nanopartículas metálicas en su interior, **(c)** nanotubo de carbono lineal, **(d)** las imágenes de HRTEM muestran láminas de carbono poco y altamente orientadas.

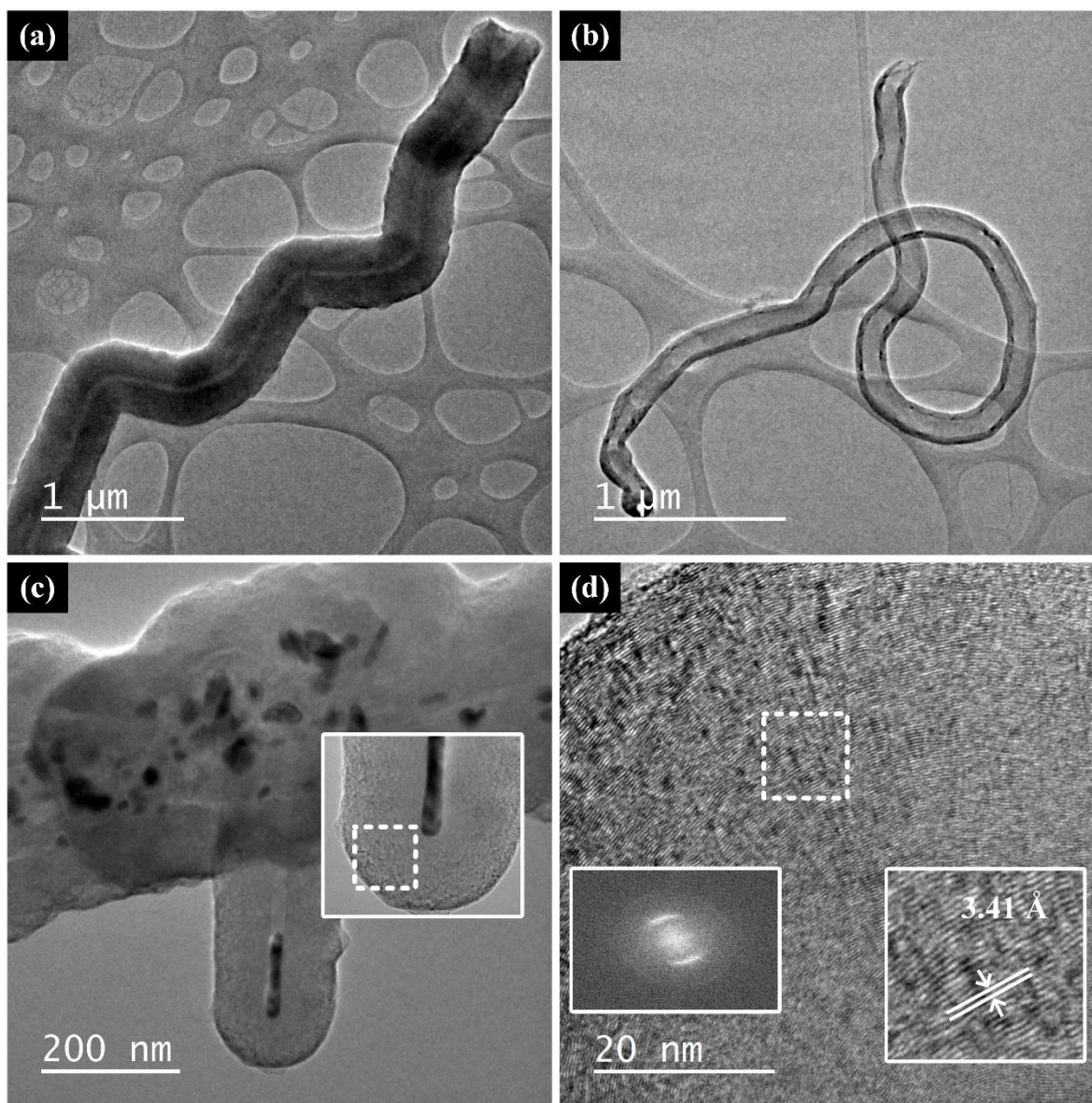


Figura 6. Imágenes TEM de la esponja de nanotubos de carbono de la muestra S2. **(a-b)** Fibras de carbono, **(c)** fibras de carbono con nanopartículas de base hierro, **(d)** imágenes HRTEM que muestran el ordenamiento grafítico de las fibras de carbono.

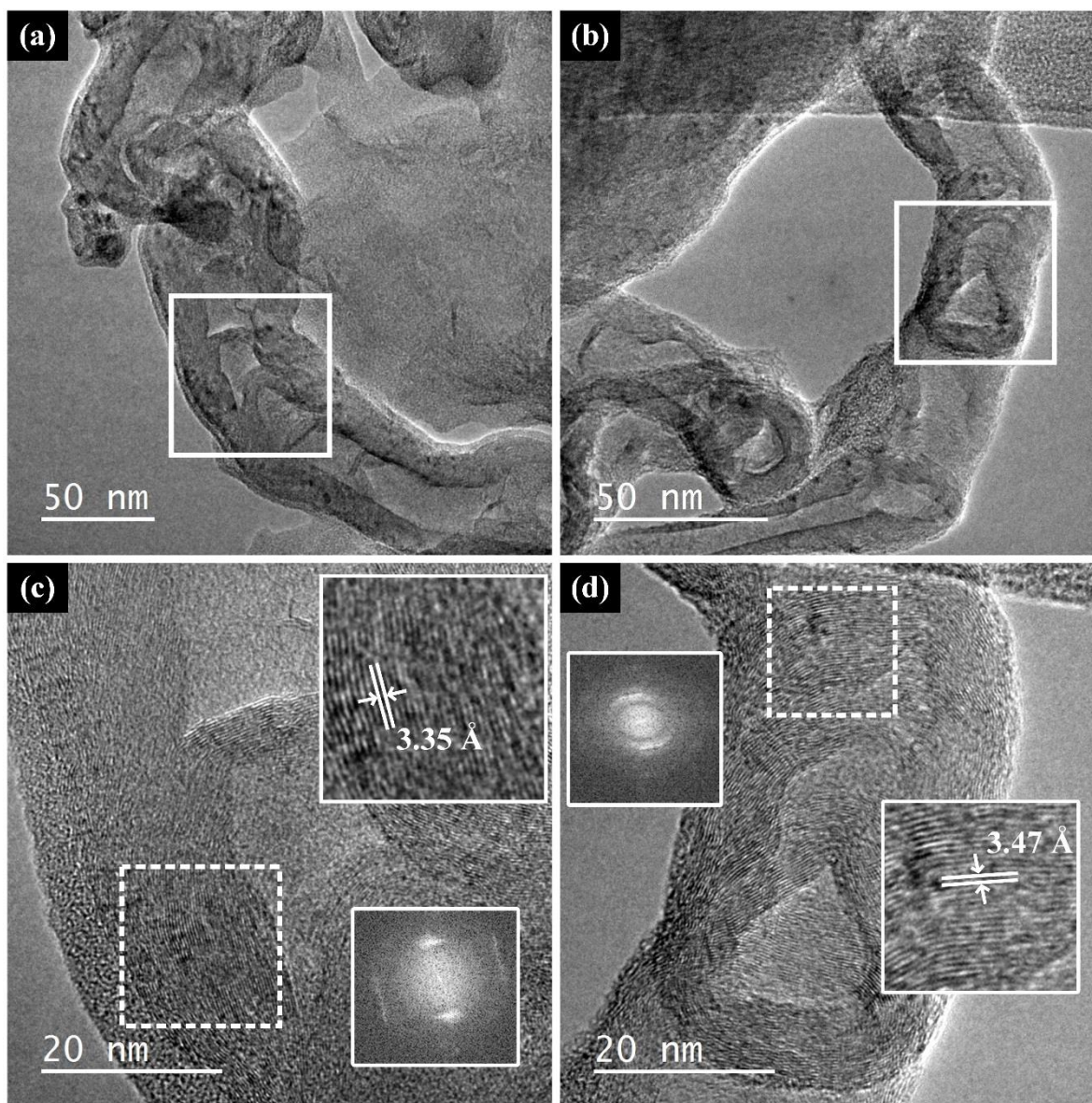


Figura 7. Imágenes TEM de N-CNS de la muestra S3. **(a)** Nanotubo de carbono con una morfología tipo bambú irregular y **(b)** el cuadrado muestra una magnificación de **(a)** que muestra las láminas gráficas. **(c,d)** Nanotubo de carbono que muestra el ordenamiento láminas gráficas en diferentes zonas.

4.2.4 Difracción de rayos-X

La [figura 8\(a-c\)](#) muestra el plano cristalográfico C(002) del patrón de difracción de rayos-X de las esponjas de carbono S1, S2 y S3, tal plano es característico de los materiales grafiticos. Los picos muestran una forma asimétrica, la cual puede ser atribuida a la existencia de material de grafito expandido (EGM). Los picos asimétricos fueron tratados mediante una deconvolución utilizando dos curvas pseudo-Voigt etiquetadas como picos $-\gamma$ y $-\pi$. En la [tabla S8 \(Anexo 1\)](#) se resumen los detalles sobre el análisis por deconvolución. Los centros de los picos $-\gamma$ y $-\pi$ se utilizaron para calcular las distancias interplanares d_γ y d_π , respectivamente, donde d_γ es atribuida al material de grafito expandido (EGM) mientras que d_π se refiere al material grafitico bien ordenado. De este análisis por deconvolución, la cantidad de EGM en las esponjas de nanotubos de carbono excede el 67%, alcanzando el 81% para la muestra S1. La [figura 8d](#) muestra el patrón de difracción de rayos-X de $2\theta=31-90$ grados, revelando la presencia de picos alrededor de $2\theta=44$ y 54° ; sin embargo, estos picos no están bien definidos. La presencia de estos picos está relacionada a las nanopartículas de base hierro presentes en las esponjas de nanotubos de carbono, así observado en el análisis por EDX ([figura 3](#)), algunas alcanzan los 100 nm de diámetro, incluso algunas están ~ 30 nm, el tamaño nanométrico contribuye a modificar las posiciones y el ancho medio de los picos de difracción [14]. Una imagen de microscopia electrónica de alta resolución de estas diminutas nanopartículas de base hierro puede observarse en la [figura 9](#).

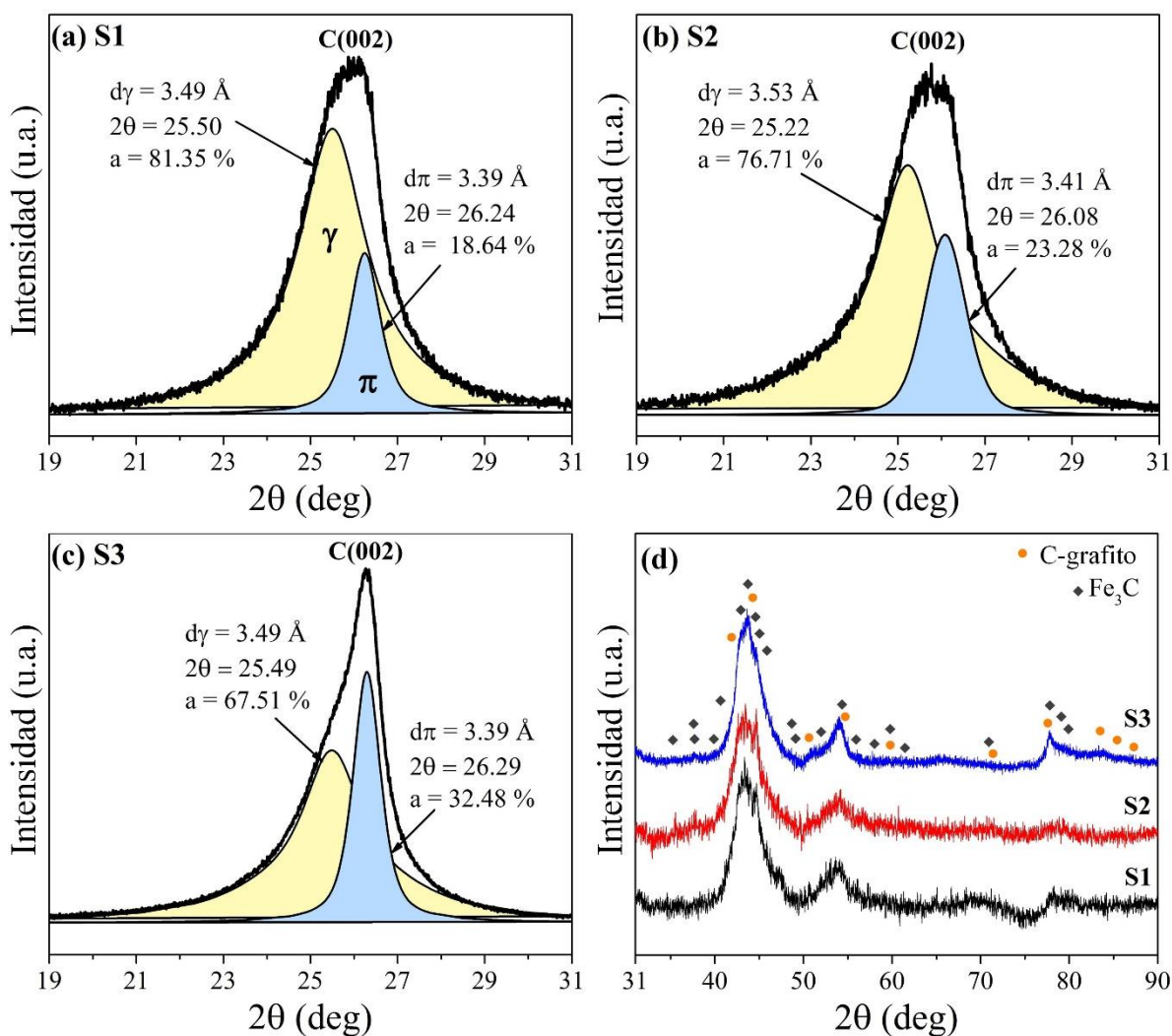


Figura 8. Imágenes de XRD de las N-CNS. **(a-c)** Análisis por deconvolución del plano cristalográfico (002), señal característica de los materiales grafiticos. El análisis por deconvolución fue realizado utilizando dos curvas pseudo-Voigt. Los picos γ y π representan diferentes materiales grafiticos, los resultados de la deconvolución se pueden ver en la [tabla S8 \(Anexo 1\)](#). **(d)** Imagen XRD de $2\theta=31$ - 90 grados, releva la presencia de nanopartículas con base de hierro, principalmente Fe_3C (PDF 00-034-0001) y grafito (PDF 03-065-6212).

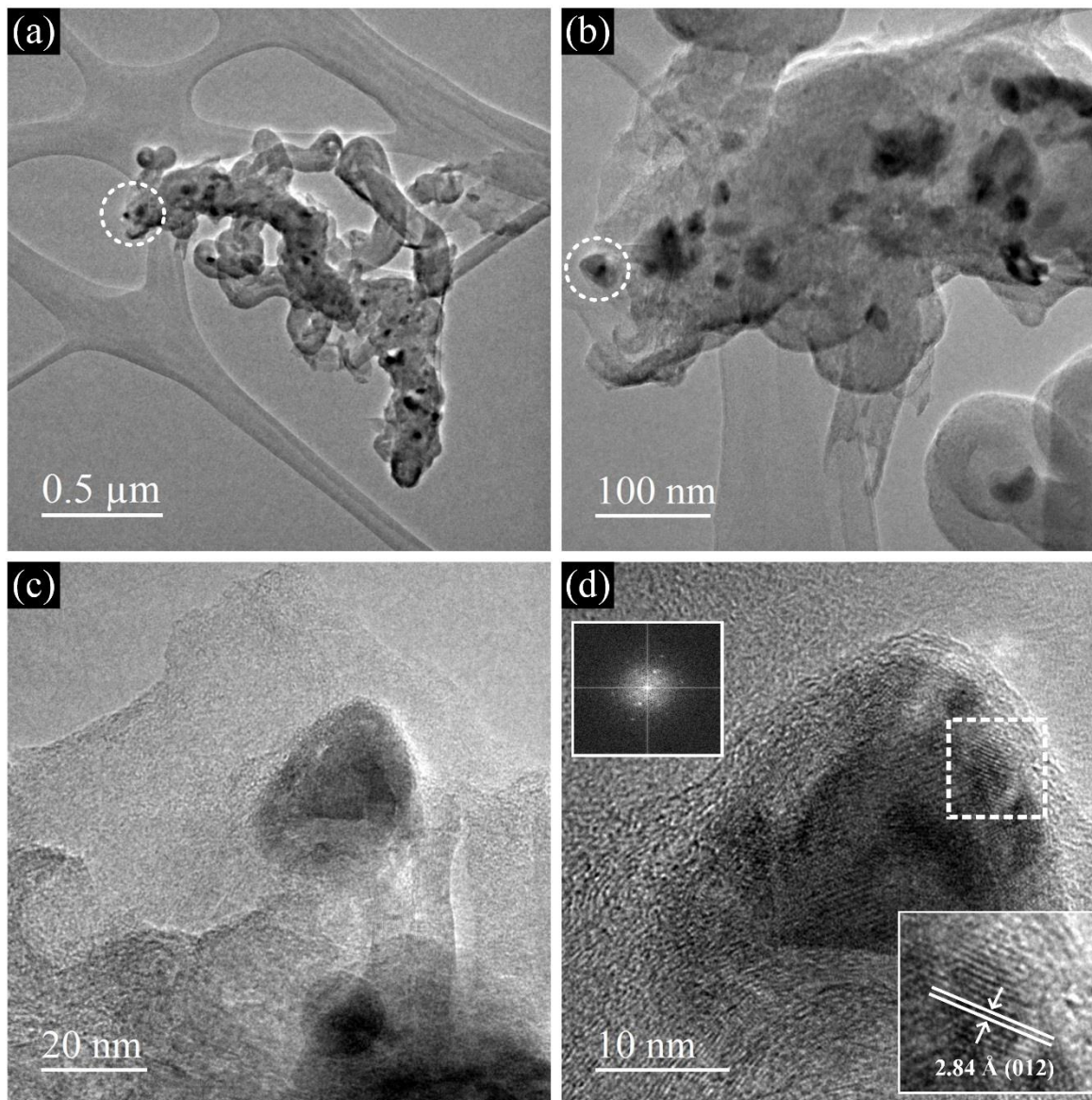


Figura 9. (a) Imagen TEM de las nanopartículas de hierro contenidas en las esponjas de nanotubos de carbono. (b) Las micrografías HRTEM fueron colectadas de la nanopartícula indicada con un círculo blanco punteado, (c) magnificación de la nanopartícula indicada en (b). (d) Distancia interplanar medida sobre el eje de zona (cuadro blanco punteado), exhibe una distancia de 2.84 Å con una orientación preferencial en la dirección (012). El patrón de XRD puede observar en la [figura 8d](#).

4.2.5 Análisis termogravimétrico

En la [figura 10](#) se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras S1, S2 y S3, respectivamente. Las curvas de TGA exhiben dos temperaturas de oxidación T_1 (592-654 °C) y T_2 (647-682 °C), indicando la presencia de dos diferentes tipos de materiales grafiticos de carbono, así confirmado por el análisis de la caracterización por XRD. De acuerdo con el análisis TGA, está claro que los tres tipos N-CNS sintetizados describen diferentes estabilidades térmicas y aquellas sintetizadas con isopropanol-acetona donde fueron las menos estables. En todos los casos, el material remanente o residual fue menos del 0.5%

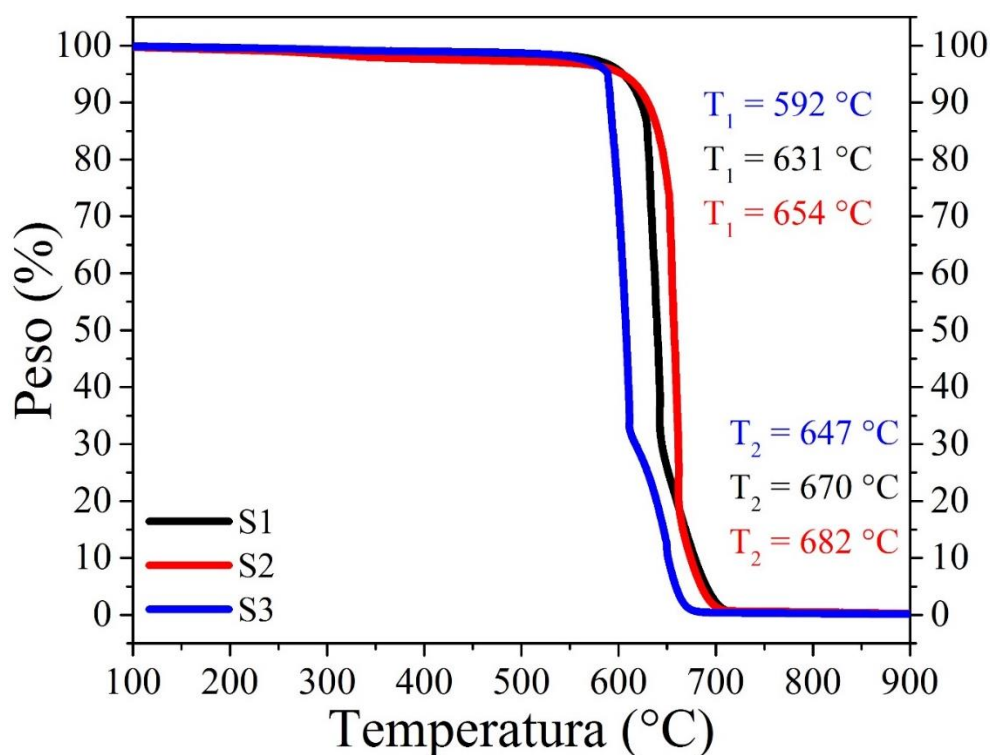


Figura 10. Curva de TGA de N-CNS. Resultados para la muestra S1 (isopropanol), S2 (isopropanol-etanol) y S3 (isopropanol-acetona). La muestra S1 exhibió la temperatura de oxidación más baja probablemente debido al menor diámetro de la fibra de carbono.

4.2.6 Espectroscopia Raman

El análisis por espectroscopia Raman de las N-CNS de S1, S2 y S3 se muestra en la [figura 11](#). Las líneas verticales corresponden a las bandas -D y -G ($D=1350\text{ cm}^{-1}$ y $G=1580\text{ cm}^{-1}$) de los modos de vibración característicos del grafito [\[15,16\]](#). Las esponjas de carbono exhiben un desplazamiento hacia la izquierda de $\sim 7\text{ cm}^{-1}$ y 23 cm^{-1} para las bandas D y G, respectivamente. Nótese que la razón de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) proporciona información sobre el grado de grafitización de las esponjas de carbono, así pues, valores altos de I_D/I_G significan un menor grado de grafitización. La relación I_D/I_G es de 0.80, 0.88 y 0.86 para las muestras S1, S2 y S3. Por lo tanto, las muestras obtenidas con la solución de isopropanol-etanol e isopropanol-acetona mostraron menor grado de grafitización que la esponja obtenida utilizando solo isopropanol como precursor. La deconvolución de las bandas D y G nos permite elucidar las diferentes especies de carbono presentes en las esponjas. Se utilizaron cuatro curvas Lorentzianas para ajustar el perfil de la curva. La [figura 11\(b-d\)](#) muestra el ajuste del perfil de la curva para las bandas D y G. Las curvas Lorentzianas fueron etiquetadas como D1, D, D2 and G y los resultados de la deconvolución se resumen en la [tabla S9 \(Anexo 1\)](#). La curva D1 es una señal atribuida a los bordes del grafito [\[17,18\]](#). La banda D corresponde a los defectos dentro de la red gráfica de carbono tales como vacancias, dopaje debido a otros heteroátomos diferentes del carbono y presencia de anillos de carbono no hexagonales [\[19\]](#). La presencia de la curva D2 nos proporciona información sobre los modos de vibración de enlaces C=C de grupos olefinicos sp^2 los cuales están centrados en frecuencias alrededor de 1510 cm^{-1} así reportados por Ferrari y Robertson [\[20\]](#). Finalmente, la banda G se refiere a los modos ópticos de vibración en el plano E_{2g} de elongación de los enlaces C=C sp^2 de los anillos hexagonales de carbono [\[19\]](#).

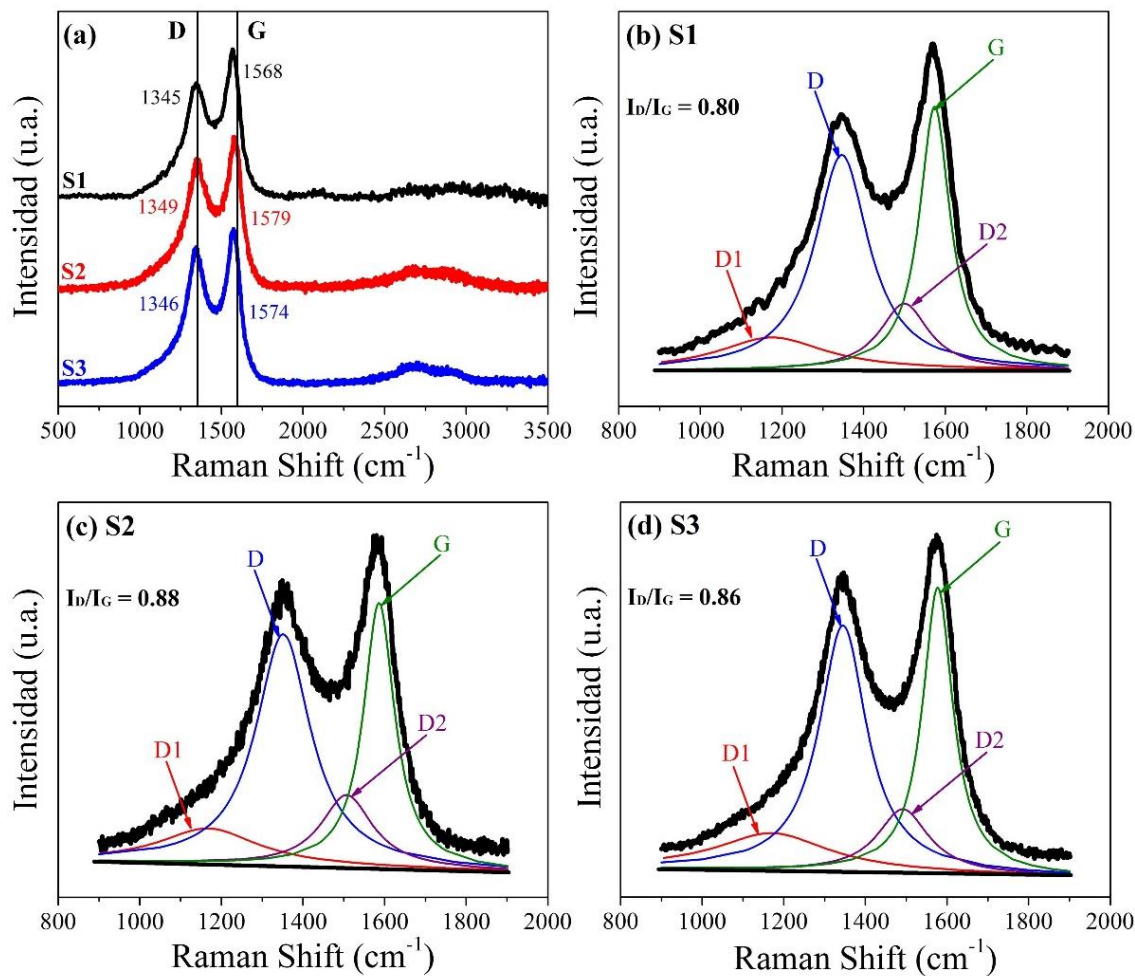


Figura 11. (a) Espectros Raman de las N-CNS de las muestras S1, S2 y S3. Todas las muestras exhiben las bandas D y G características de materiales gráfiticos. Las líneas verticales en (a) corresponden a los modos de vibración del grafito. (b-d) Análisis por deconvolución de las bandas en Raman D y G usando cuatro curvas (D1, D, D2 y G). El resultado de la deconvolución se resume en la [tabla S9 \(Anexo1\)](#).

4.2.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X

Las esponjas de nanotubos de carbono fueron caracterizadas también por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). El espectro de inspección reveló la presencia de C, N, O y Si, ver [figura 12](#). Se identificaron tendencias interesantes en la concentración de los elementos químicos involucrados. La presencia de silicio en las muestras es atribuida al tubo de cuarzo donde las N-CNS crecieron. De hecho, las N-CNS sintetizadas muestran una alta concentración de oxígeno arriba de 5.4%. Las N-CNS sintetizadas solo con isopropanol (muestra S1) exhibió la más alta concentración de oxígeno (9.2%). Es importante mencionar, que la abundancia de oxígeno puede ser una ventaja para muchas aplicaciones químicas [\[21,22\]](#). En las [figuras 13-15](#) se muestra la deconvolución de los espectros de alta resolución de los picos de C 1s, N 1s y O 1s. El porcentaje de cada especie química puede ser estimada del área bajo su correspondiente curva en el análisis por deconvolución. Sin embargo, la estimación del área ponderada (razón atómica relativa) por la concentración atómica derivada del espectro de inspección de XPS proporciona una mejor estimación de las especies químicas involucradas en la muestra entera. Las [tablas S \(10-12\) \(Anexo1\)](#) muestran los datos de cada curva, tales como el centro, ancho a media altura, área y la razón atómica relativa. Para los picos de C 1s fueron identificadas las especies químicas tales como C-C, C=C, Fe-C, Si-C, C=O y O-C=O, ver la [figura 13\(a-c\)](#). La [figura 13d](#) muestra la razón atómica relativa de las especies de carbono para S1, S2 y S3. Esta estimación revela que la superficie química esta principalmente dominada por los enlaces C-C y C=C, los cuales están relacionados a las hibridaciones de carbono sp^3 y sp^2 , respectivamente. El porcentaje más alto de hibridación sp^3 se ha encontrado para la muestra S3, lo cual está relacionado con los átomos de carbono enlazados a diferentes especies químicas, es posible que estos carbonos estén unidos a grupos funcionales ubicados en los bordes o a carbonos ubicados en los defectos del material grafitico. La caracterización por espectroscopia Raman revela un pico D1 bien definido asignado a los defectos en el material grafitico en la muestra S3 (bordes, vacancias y dopaje). La [figura 14](#) muestra los resultados para el pico de alta resolución de O 1s. Se

ha encontrado que las especies C-O, O-C=O, C=O dominan la superficie química, estos enlaces son asignados a los grupos funcionales éter, éster, quinonas y ácidos carboxílicos, respectivamente. Debido a que las N-CNS son hidrofóbicas, el enlace C-O se puede atribuir a grupos funcionales epoxi, metoxi y etoxi, mientras que el O-C=O está relacionado al grupo funcional etil-éster. La presencia abundante de estos grupos funcionales en la superficie de la N-CNS podría promover una superficie hidrofóbica como resultado de un impedimento estérico. Nótese que todos estos grupos funcionales contienen grupos metilos en sus cadenas alifáticas (colas) haciéndolas hidrofóbicas. Sin embargo, más investigación se necesita para elucidar la química de los grupos funcionales presentes en la superficie de las N-CNS.

La razón atómica relativa (%) de estos grupos funcionales se muestra en la [figura 14e](#). La deconvolución del espectro de alta resolución del pico de N 1s se muestra en la [figura 15](#). La razón atómica relativa de las diferentes especies de nitrógeno se puede ver en la [figura 15d](#). En todas las muestras, se encontraron especies de N-piridínico, N-pirrólico, N-cuaternario y óxidos de N-piridina. La muestra S3 muestra los valores más altos para casi todas las especies de nitrógeno.

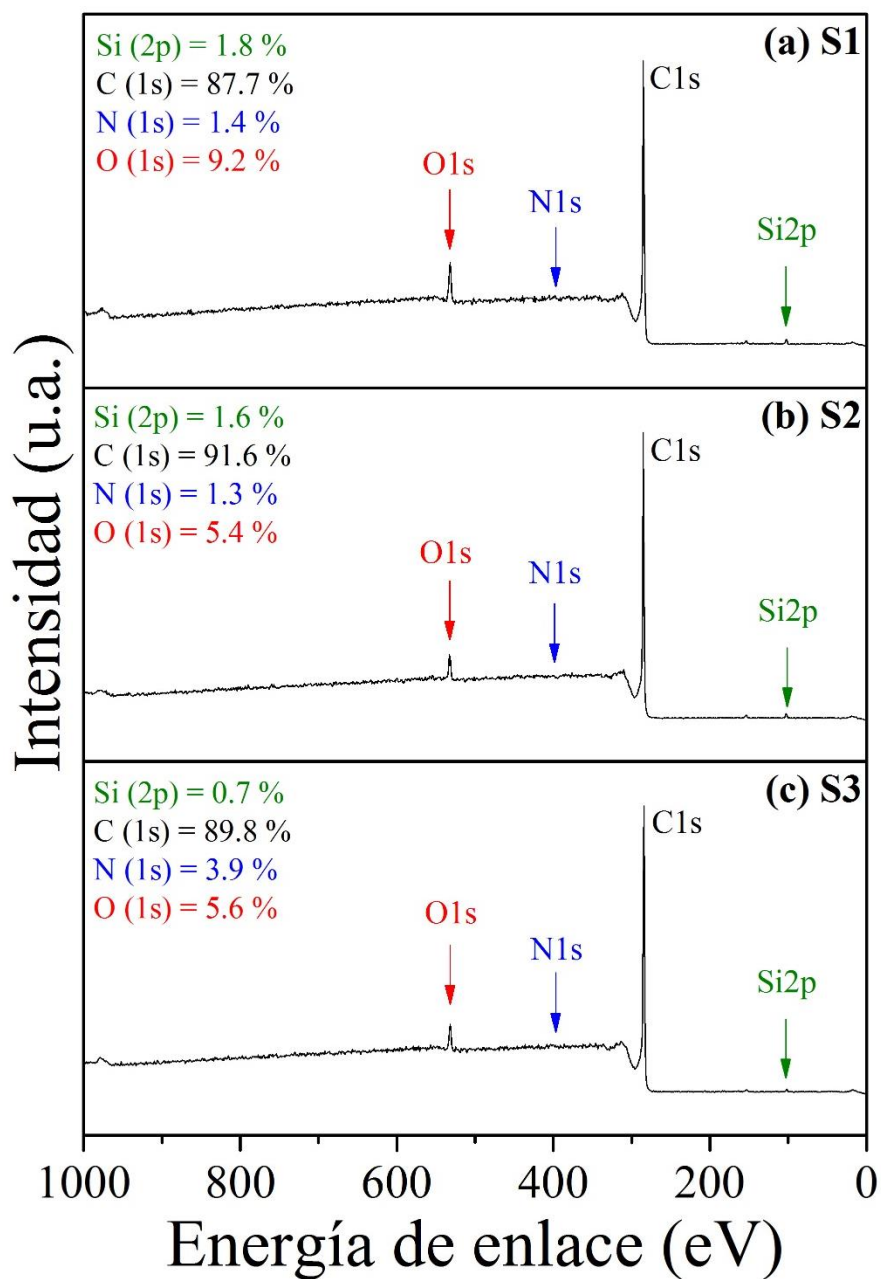


Figura 12. Espectro de inspección de XPS de los experimentos S1, S2 y S3. La abundancia atómica relativa se muestra en cada panel. El C (1s) es el elemento más abundante con el ~90%, oxígeno ~9 % y nitrógeno ~4 %.

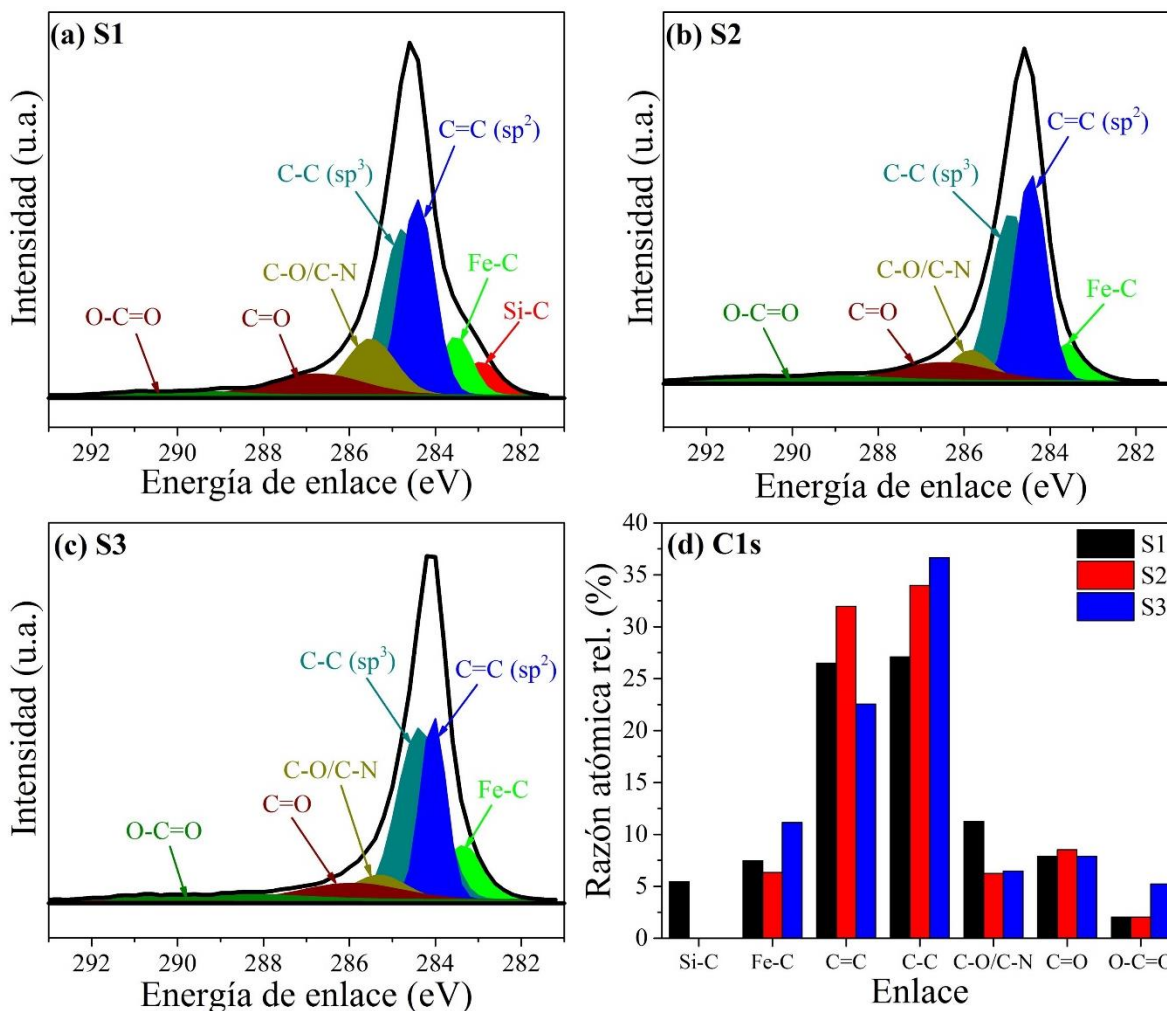


Figura 13. (a-c) Deconvolución del espectro de alta resolución de XPS del C1s de las muestras S1, S2 y S3. (d) El porcentaje relativo para cada especie química fue calculado del área bajo su correspondiente curva. El análisis por deconvolución muestra que los enlaces (C=O) sp² y (C-O) sp³ dominan.

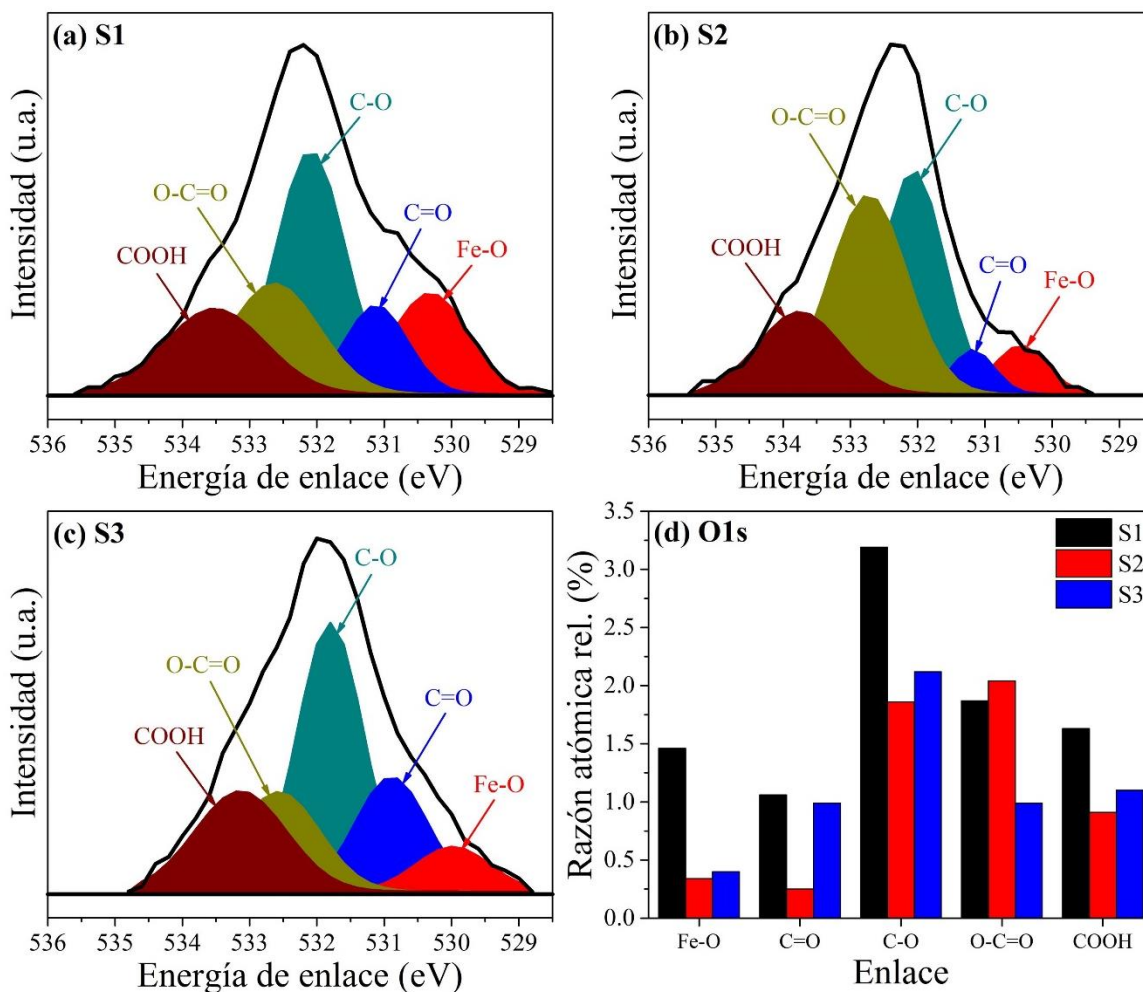


Figura 14. (a-c) Deconvolución del espectro de alta resolución de XPS del O1s de las muestras S1, S2 y S3. (d) La razón atómica relativa (%) para cada especie química. El C=O se atribuye a la quinona, C-O a grupos éter, O-C=O a grupos éster y COOH a ácidos carboxílicos, respectivamente. La muestra S1 sintetizada solo con isopropanol exhibió un porcentaje alto de grupos éter, lo cuales pueden ser asignados a grupos funcionales epoxi, metoxi y etoxi. También, la muestra S1 exhibe los valores más altos de C=O y COOH atribuidos a las quinonas y grupos carboxílicos.

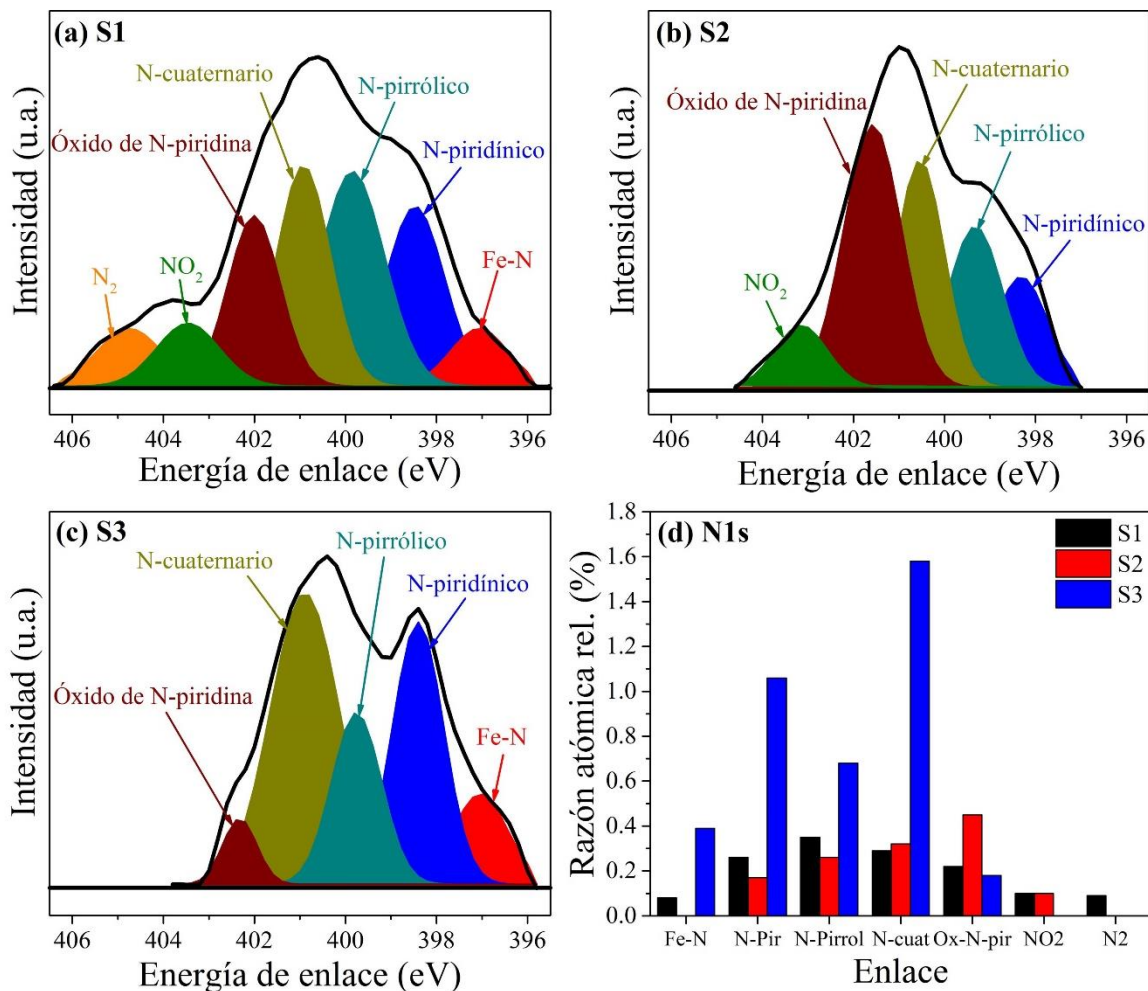


Figura 15. (a-c) Deconvolución del espectro de alta resolución de XPS del N1s de las muestras S1, S2 y S3. (d) La razón atómica relativa (%) para cada especie química. Las vías principales para incorporar el nitrógeno en las láminas gráficas fueron identificadas. La muestra S3 exhibe una mayor razón atómica relativa para las especies dopantes N-piridínico, N-pirrólico y N-cuaternario.

4.2.8 Espectroscopia de Infrarrojo

Se realizó la colecta de los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de las N-CNS, [figura 16](#). Los modos de vibración correspondientes a C=C sp^2 $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ (materiales grafiticos) fueron detectados. Los metilenos y metilos presentes en las cadenas alifáticas también fueron detectados CH_2 $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ y CH_3 $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$. Los modos de vibración de los enlaces C=O relacionados al grupo funcional éster se encuentra en $\sim 1749\text{ cm}^{-1}$. Las señales de los enlaces del nitrógeno para C=N a 2055 cm^{-1} y N=O 2313 cm^{-1} , también está presente el modo de vibración del grupo amino N-H a 3750 cm^{-1} . La [tabla S13 \(Anexo 1\)](#) describe los modos de vibración para los diferentes enlaces mostrados en el espectro FTIR.

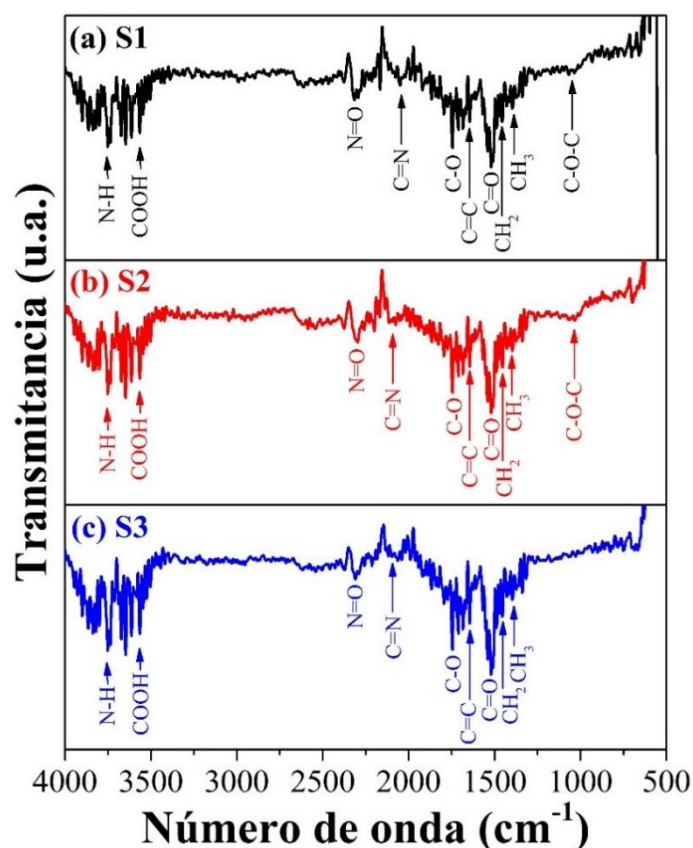


Figura 16. Espectros de FTIR de las N-CNS. **(a)** S1 (isopropanol), **(b)** S2 (isopropanol-etanol) y **(c)** S3 (isopropanol-acetona). Las señales de C-O-C a 1055 cm^{-1} son identificadas solo en S1 y S2.

4.2.9 Capacidad de absorción

La [figura 17](#) describe la capacidad de absorción (Q) para S1, S2 y S3. En la [figura S2 \(Anexo 1\)](#) se puede observar como la esponja fue recuperada después de quemar el solvente absorbido. Los valores más elevados de Q fueron obtenidos para S1, seguidos por S2 y S3. Esta tendencia puede explicarse en términos de la superficie química [\[12\]](#). De la caracterización por XPS, S1 muestra la mayor concentración de oxígeno con una presencia significativa de grupos funcionales metoxi, etoxi y éster. Así, una mayor concentración de estos grupos en las cadenas alifática ancladas en la superficie hacen de S1 más eficiente para el proceso de absorción de solventes orgánicos. Dado que S2 y S3 presentan concentraciones similares de oxígeno de acuerdo con la caracterización XPS, se esperaría un comportamiento similar de las propiedades de absorción. Sin embargo, S2 fue mejor que S3. Esto puede deberse a una mayor concentración de grupos éster en S2 (ver [figura 14d](#)). Los valores de Q obtenidos en estas esponjas son competitivos con otras CNS sintetizadas utilizando otros alcoholes como precursores obtenidas por un sistema CVD [\[1,23\]](#). Sin embargo, estas esponjas presentan un orden de magnitud menor que las esponjas producidas diclorobenceno como precursor [\[24\]](#).

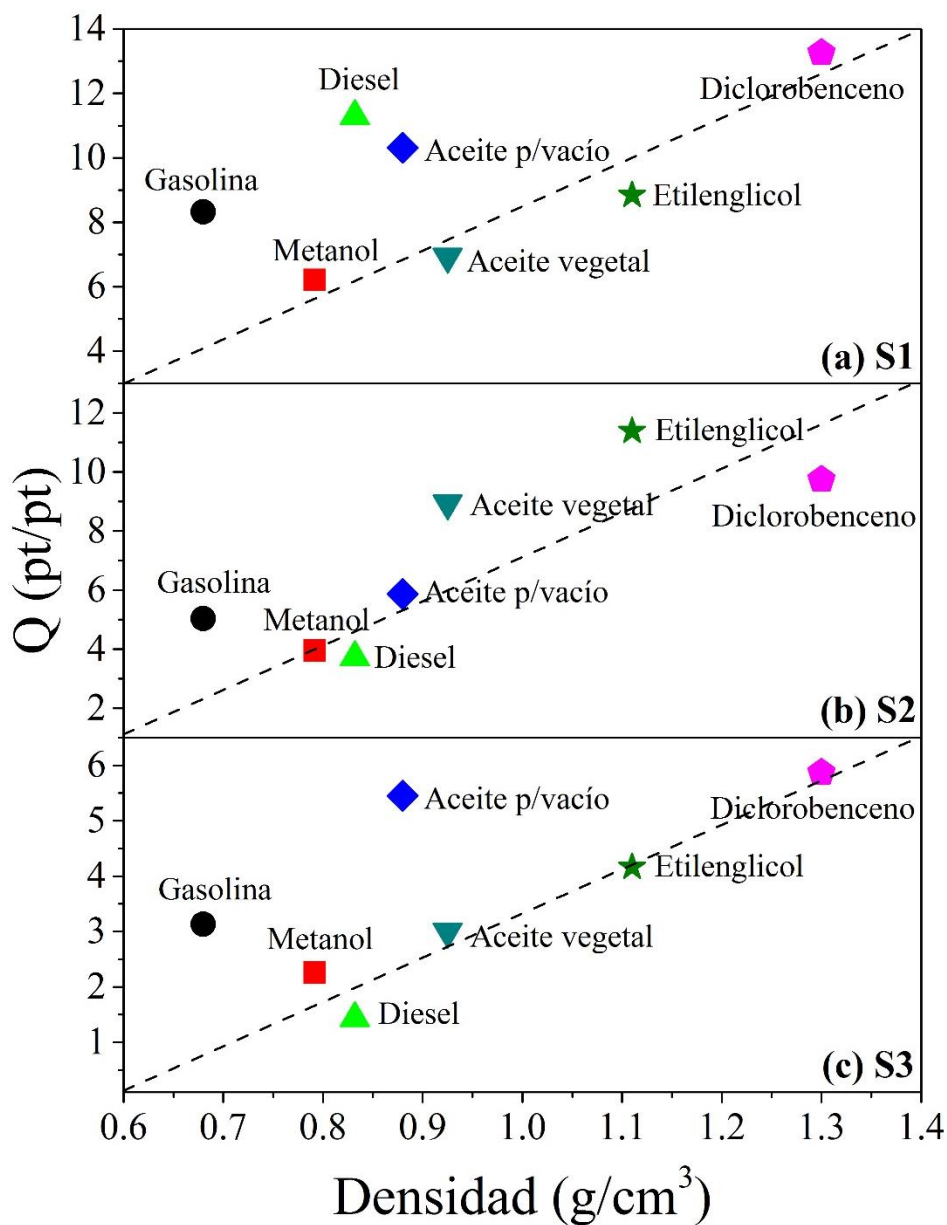


Figura 17. La capacidad de absorción (Q) fue obtenida de la relación $Q = Q_p/Q_0$. **(a-c)** Los valores de Q como una función de la densidad del solvente o aceite.

4.2.10 Voltametría cíclica

Las propiedades electroquímicas fueron evaluadas a través de los ciclos de voltametría, ver [figura 18 \(a-c\)](#). El sistema utilizado para la colecta de los ciclos de voltametría se puede observar en la [figura S3 \(Anexo 1\)](#). Las esponjas exhibieron un proceso redox bien definido. La posición, forma e intensidad del pico de las corrientes anódicas y catódicas dependen del tipo de N-CNS, ver [tabla 2](#). Las intensidades de corriente anódica y catódica fueron más altas para S1 que para S3 y S2 independientemente de la velocidad de barrido ([figura S4](#)). Esto se puede relacionar con una mayor concentración de grupos funcionales tales como quinonas, ácidos carboxílicos y éster presentes en la muestra S1. En la [figura 19](#) se propone un posible mecanismo del proceso redox que involucra los grupos funcionales quinónicos, carboxílicos y etil-éster. La [tabla 2](#) describe la diferencia de potencial entre los picos anódico y catódico (ΔE_p). La ΔE_p incrementa con el incremento en la velocidad de barrido, se observa que $\Delta E_p (S1) > \Delta E_p (S3) > \Delta E_p (S2)$. De manera similar, las intensidades de las corrientes anódicas muestran el siguiente comportamiento $I_a (S1) > I_a (S3) > I_a (S2)$. El comportamiento diferente observado para la I_a y ΔE_p pueden ser comprendidos de manera cualitativa en términos de la estimación del porcentaje de grupos funcional involucrados en la superficie de las N-CNS. La alta concentración de quinonas y grupos carboxílicos en S1 pueden ser responsables de los valores altos de I_a donde el proceso redox puede ser llevado a cabo vía grupos, quinónicos, carboxílicos y etil-éster. Cabe señalar que una menor razón atómica relativa (%) de quinonas y grupos carboxílico en S2 produjeron valores bajos de I_a . Además, los valores bajos de ΔE_p en S2 pueden ser correlacionados con una alta concentración de óxidos de N-piridina. De las mediciones electroquímicas, es claro que la superficie química es diferente en todas las N-CNS así demostrado también por las caracterizaciones por XPS.

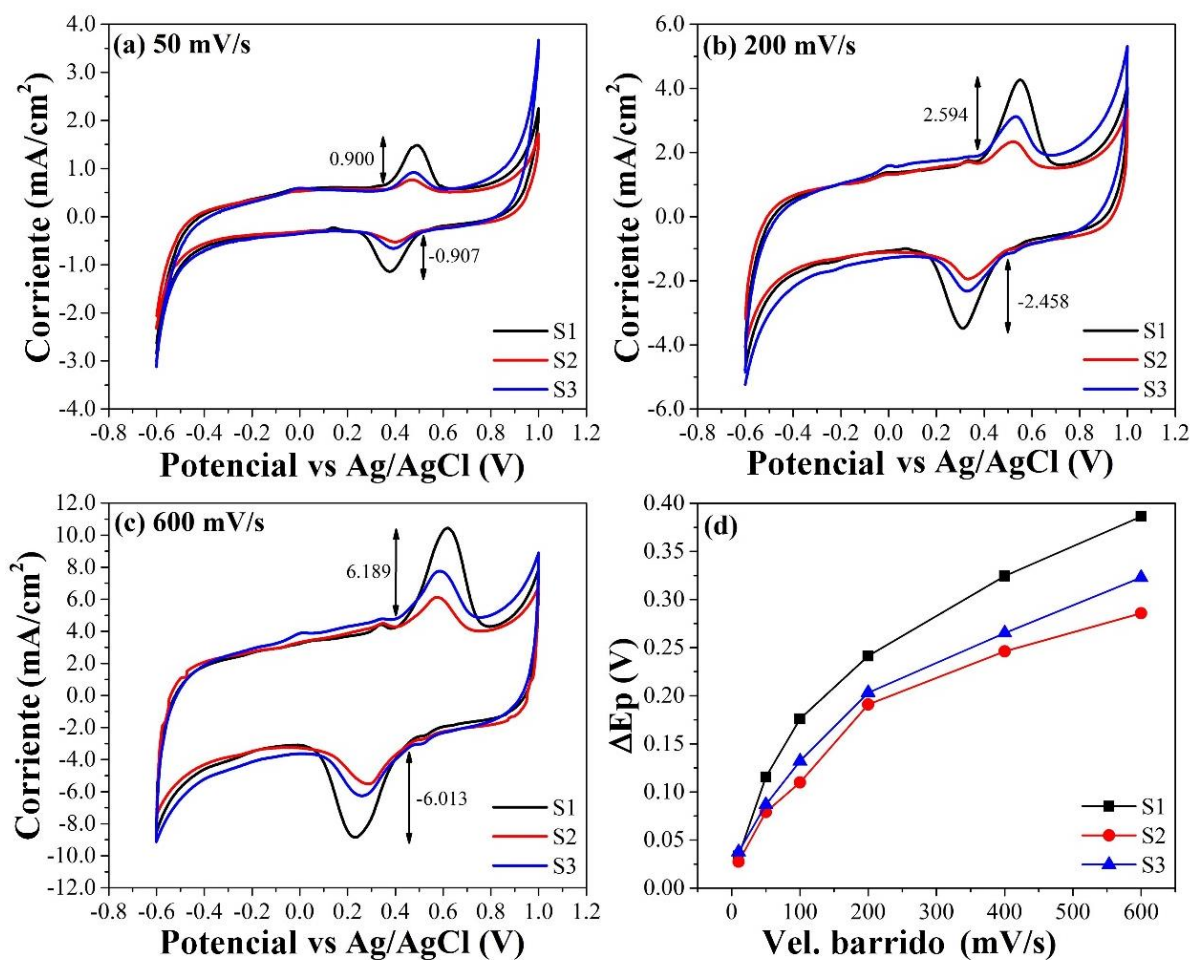


Figura 18. Ciclos de voltametría del electrodo de N-CNS en solución acuosa de 0.5 M de H_2SO_4 . Los resultados para S1, S2 y S3 a diferentes velocidades de barrido: **(a)** 50 mV/s, **(b)** 200 mV/s y **(c)** 600 mV/s. **(d)** Diferencia de potencial entre el proceso anódico y catódico (ΔE_p). La muestra S1 sintetizada sólo con isopropanol muestra las corrientes anódicas y catódicas más altas. Los valores más bajos de (ΔE_p) fueron obtenidos de la muestra S3, sintetizada con isopropanol-acetona.

Vel. barrido (mV/s)	S1		ΔE_p (V)	S2		ΔE_p (V)	S3		ΔE_p (V)
	Anódico	Catódico		Anódico	Catódico		Anódico	Catódico	
10	0.4513	0.4180	0.0333	0.4481	0.4206	0.0275	0.4541	0.4165	0.0376
50	0.4913	0.3758	0.1155	0.4728	0.3938	0.0790	0.4773	0.3904	0.0869
100	0.5205	0.3446	0.1759	0.4876	0.3777	0.1099	0.4988	0.3668	0.1320
200	0.5499	0.3086	0.2413	0.5230	0.3319	0.1911	0.5315	0.3282	0.2032
400	0.5906	0.2662	0.3244	0.5539	0.3078	0.2461	0.5595	0.2943	0.2652
600	0.6177	0.2313	0.3864	0.5773	0.2881	0.2892	0.5834	0.2606	0.3228

Tabla 2. Datos de las mediciones de voltametría cíclica con diferentes velocidades de barrido para las muestras S1, S2 y S3. Resultados para los voltajes donde los procesos anódicos y catódicos ocurren. La diferencia de potencial entre los picos anódicos y catódicos (ΔE_p).

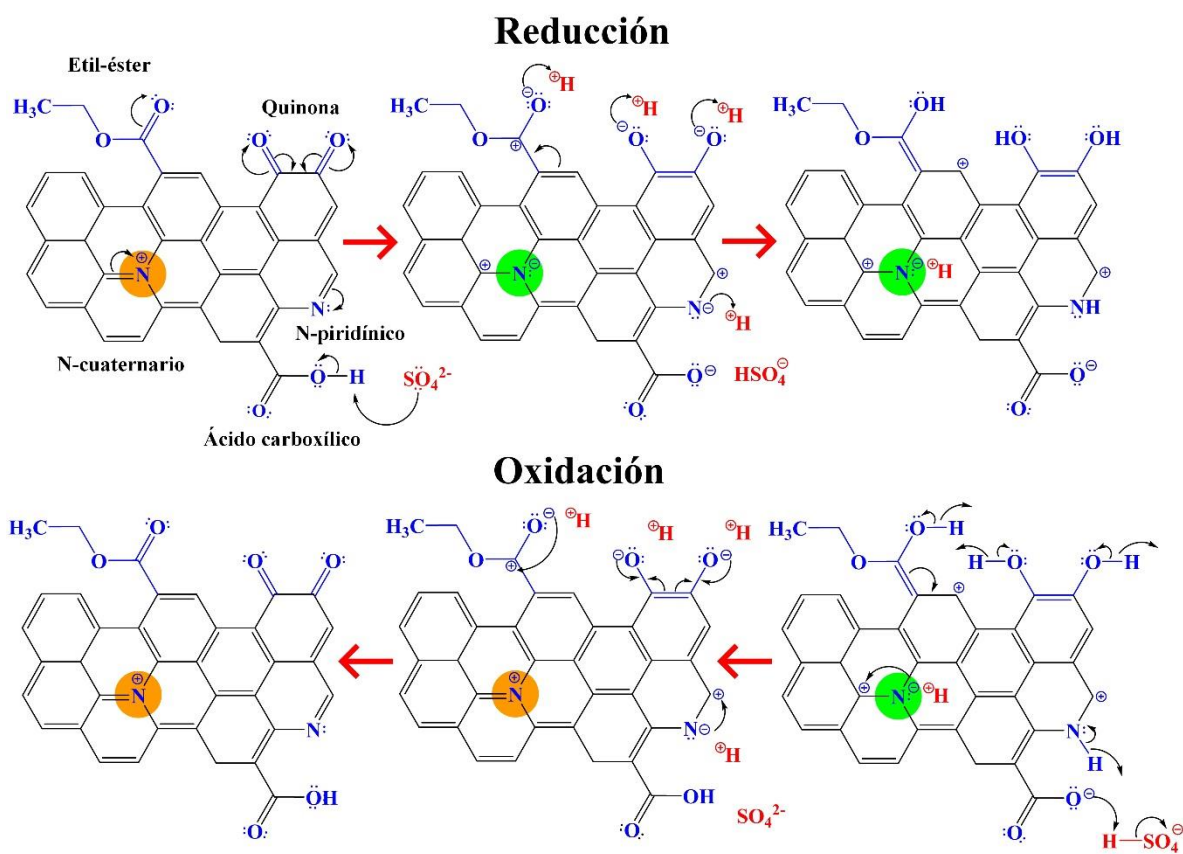


Figura 19. Grupos funcionales que pueden participar en el proceso redox. En el proceso de reducción estos grupos pueden ser protonados, mientras que en el proceso de oxidación son desprotonados.

4.2.11 Caracterización magnética

La [figura 20](#) muestra las curvas de histéresis magnética de las esponjas de nanotubos de carbono, medidas a temperatura ambiente (300 K). Los resultados muestran que las N-CNS exhiben un comportamiento tipo ferromagnético debido a las partículas de base hierro dentro del material grafitico. Las mediciones de magnetización fueron realizadas en un rango de campo aplicado de ± 20 kOe. Las curvas de histéresis magnética se muestran en el rango de ± 8 kOe para una mejor visualización. La magnetización de saturación correspondiente (M_s), campo coercitivo (H_c) y remanencia (M_r) están indicadas. La M_s fue fuertemente dependiente del tipo de N-CNS y sus valores estuvieron por debajo de 6×10^{-4} emu. La muestra S1 muestra los valores más significativos de M_s , seguido por la muestra S3. El H_c alcanzo valores por encima de ~ 0.29 kOe ligeramente más altos que aquellos reportados para las nanopartículas de α -Fe o Fe_3C en el interior de nanotubos de carbono de paredes múltiples [25-27]. Reportes previos acerca de las propiedades de magnetización de nanotubos de carbono con Fe_2O_3 (maghemita) y Fe_3C (cementita) en su interior indican una M_s de 5 emu/g y una H_c de ~ 500 Oe [28]. El comportamiento ferromagnético exhibido por las N-CNS puede ser útil para varias aplicaciones tales como dispositivos para sensado magnético, trasplante de células madre e hipertermia magnética.

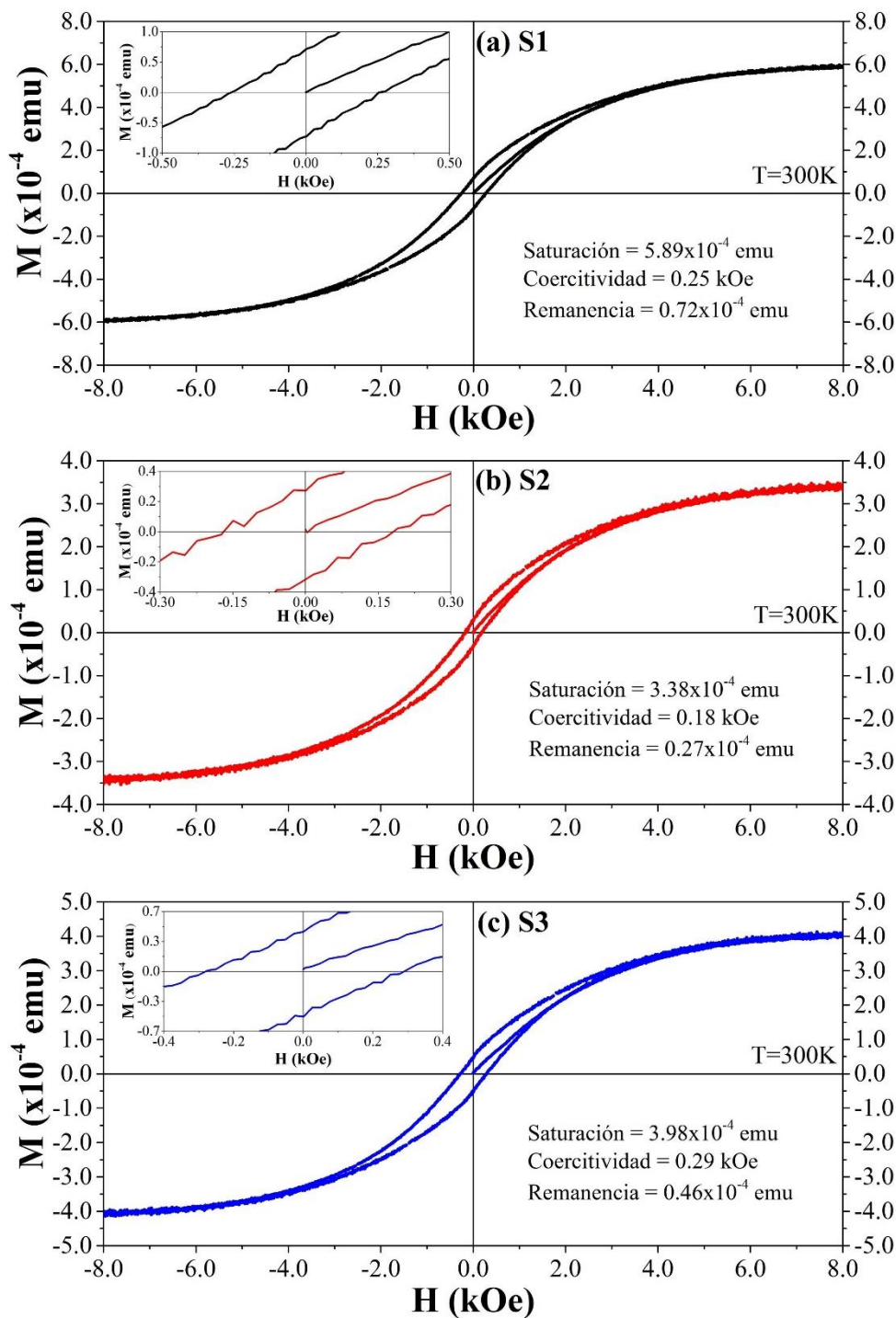


Figura 20. Curvas de histéresis magnética de las N-CNS medidas a 300 K. **(a)** S1 (Isopropanol), **(b)** S2 (Isopropanol-etanol) y **(c)** S3 (Isopropanol-acetona). Las mediciones magnéticas fueron realizadas a 300 K. El campo coercitivo fue de 0.25, 0.18 y 0.29 kOe para las muestras S1, S2 y S3, respectivamente.

Referencias

- [1]. Muñoz-Sandoval, E., Farjardo-Díaz J.L., Sánchez-Salas R., Cortés-López A.J., López-Urías F. [Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials](#). *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 2983.
- [2]. Trenwith, A. B. [Thermal Decomposition of Isopropanol](#). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1975**, *71*, 2405–2412.
- [3]. Wu, C.-W.; Matsui, H.; Wang, N.-S.; Lin, M. C. [Shock Tube Study on the Thermal Decomposition of Ethanol](#). *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8086.
- [4]. Smith, J. R. E.; Hinshelwood, C. N. [The Thermal Decomposition of Acetone](#). *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1994**, *183*, 33–37.
- [5]. Hung, W.-C.; Tsai, C.-Y.; Matsui, H.; Wang, N.-S.; Miyoshi, A. [Experimental and Theoretical Study on the Thermal Decomposition of C₃H₆ \(Propene\)](#). *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1229–1237.
- [6]. Hata, K.; Fubata, D. N.; Mizuno, K.; Namai, T.; Yumura, M.; Iijima, S. [Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes](#). *Science* **2004**, *306*, 1362–1364.
- [7]. Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. [Gas-phase Catalytic Growth of Single-walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide](#). *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 91–97.
- [8]. Zhang, Q.; Huang, J.-Q.; Zhao, M.-Q.; Qian, W.-Z.; Wang, Y.; Wei, F. [Radial Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays from Ethylene on Ceramic Spheres](#). *Carbon* **2008**, *46*, 1152–1158.
- [9]. Yuan, L.; Saito, K.; Hu, W.; Chen, Z. [Ethylene Flame Synthesis of Well-aligned Multi-walled Carbon Nanotubes](#). *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *346*, 23–28.

-
- [10]. Bettinger, H. F. Effects of Finite Carbon Nanotube Length on Sidewall Addition of Fluorine Atom and Methylene. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 731–734.
- [11]. Porcheron, F.; Monson, P. A. Mean-Field Theory of Liquid Droplets on Roughened Solid Surfaces: Application to Superhydrophobicity. *Langmuir* **2006**, *22*, 1595–1601.
- [12]. Chi, F.-H.; Amy, G. L. Kinetic Study on the Sorption of Dissolved Natural Organic Matter onto Different Aquifer Materials: The Effects of Hydrophobicity and Functional Groups. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 380–391.
- [13]. Saito, Y.; Yoshikawa, T.; Bandow, S.; Tomita, M.; Hayashi, T. Interlayer Spacings in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *48*, 1907–1909.
- [14]. Vorontsov A.V.; Tsybulya S.V. Influence of Nanoparticles Size on XRD Patterns for Small Monodisperse Nanoparticles of Cu⁰ and TiO₂ Anatase. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 2526–2536.
- [15]. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47–99.
- [16]. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jian, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [17]. Gupta, S.; Saxena, A. Nanocarbon Materials: Probing the Curvature and Topology Effects Using Phonon Spectra. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 1127–1137.
- [18]. Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, electron-phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47–57.
- [19]. Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 235–246.
- [20]. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 14095.

-
- [21]. Eftekhari, A.; Garcia, H. [The Necessity of Structural Irregularities of the Chemical Applications of Graphene](#). *Mater. Today Chem.* **2017**, *8*, 1–16.
- [22]. Kim, K.; Zhu, P.; Li, N.; Ma, X.; Chen, Y. [Characterization of Oxygen Containing Functional Groups on Carbon Materials with Oxygen K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy](#). *Carbon* **2011**, *49*, 1745–1751.
- [23]. Muñoz-Sandoval, E.; Fajardo-Díaz, J. L.; Sánchez-Salas, R.; Cortés-López, A. J.; López-Urías, F. [Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials](#). *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 2983.
- [24]. Gui, X.; Wei, J.; Wang, K.; Cao, A.; Zhu, H.; Jia, Y.; Shu, Q.; Wu, D. [Carbon Nanotube Sponges](#). *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 617–621.
- [25]. López-Urías, F.; Muñoz-Sandoval, E.; Reyes-Reyes, M.; Romero, A. H.; Terrones, M.; Morán-López, J. L. [Creation of Helical Vortices during Magnetization of Aligned Carbon Nanotubes Filled with Fe: Theory and Experiment](#). *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 216102.
- [26]. Morelos-Gómez, A.; López-Urías, F.; Muñoz-Sandoval, E.; Dennis, C. L.; Shull, R. D.; Terrones, H.; Terrones, M. [Controlling high Coercivities of Ferromagnetic Nanowires Encapsulated in Carbon Nanotubes](#). *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5906–5914.
- [27]. Arya, V. P.; Prasad, V.; Kumar, P. S. A. [Magnetic Properties of Iron Particles Embedded in Multiwall Carbon Nanotubes](#). *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 5406–5410.
- [28]. Dillon, F. C.; Bajpai, A.; Kooś, A.; Downes, S.; Aslam, Z.; Grobert, N. [Tuning the Magnetic Properties of Iron-filled Carbon Nanotubes](#). *Carbon* **2012**, *50*, 3674–3681.

V. Apertura de Esponjas de Nanotubos de Carbono

Resumen

En el presente capítulo se reporta la apertura de esponjas de nanotubos de carbono obtenidas a partir de la solución de isopropanol reportada en el capítulo 3. La apertura se llevó a cabo por tratamiento químico utilizando una mezcla de ácidos. La esponja fue caracterizada antes y después del tratamiento por medio de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-X, análisis térmico y espectroscopia Raman. Antes del tratamiento químico la esponja presentó superhidrofobicidad, rugosidad y porosidad y después del ataque ácido el material de carbono resultante exhibió un comportamiento hidrofílico con apertura longitudinal de las fibras de carbono dejando expuesto el material grafitico del interior. Adicionalmente, el tratamiento ácido incrementó la presencia de bordes y defectos así confirmado por la presencia de los modos de resonancia de segundo orden en el espectro Raman, esto además indica una disminución en la periodicidad de la red de carbono debido al incremento en los bordes, defectos y vacancias.

5.1 Introducción

En la búsqueda de nuevos materiales de carbono se han exfoliado y/o abierto nanotubos de carbono por diferentes métodos, los cuales comprenden el ataque con especies oxidantes [1-5], intercalación y exfoliación [6-8], apertura por medio de nanopartículas metálicas [9-11], métodos sonoquímicos [12], y métodos eléctricos con haces de alta potencia [13]. De los métodos mencionados, la apertura de nanotubos de carbono con especies altamente oxidantes (H_2O_2 , H_2SO_4 , HNO_3 y KMnO_4), es método más utilizado debido a sus bajos costos y tiempos de tratamiento. El mecanismo de exfoliación y apertura comprenden inicialmente la disociación de las especies O_2^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- y MnO_4^- , que se encuentran en solución y subsecuentemente estos iones se intercalan entre las láminas gráficas y las expanden debido a la abundancia de átomos de oxígeno reactivo que presentan. Algunos átomos de oxígeno forman grupos que se anclan en los bordes y sobre la superficie de la red hexagonal de carbonos como alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres y epóxidos, y otros se enlazan a átomos de carbono que se eliminan como óxidos (CO , CO_2) que al liberarse forman vacancias, anillos no hexagonales y defectos en la red hexagonal. Estas modificaciones estructurales tienen una influencia directa en las propiedades físicas y químicas de la red de carbono. Se han generado nuevos materiales como grafeno, nanocintas y nanoconos de carbono. Adicionalmente, las propiedades electrónicas cambian debido a que el movimiento de los electrones va de una dirección 1D para el caso de los nanotubos de carbono a un espacio 2D para grafeno y nanocintas de carbono. Adicionalmente, con la incorporación de los átomos de oxígeno se puede generar un dopaje tipo n o p en la red. Tomando en cuenta estos antecedentes en el presente trabajo se reporta el tratamiento ácido de esponjas de carbono compuestas por fibras robustas, las esponjas fueron caracterizadas antes y después del tratamiento, resultando en un incremento en la presencia de defectos, lo que las puede hacer potencialmente útiles en la búsqueda de aplicaciones electroquímicas.

5.2 Metodología

Se seleccionó la esponja obtenida con la solución de isopropanol reportada en el capítulo 4 debido a que es una esponja robusta formada por abundantes fibras de carbono, que además se obtuvo con un gran rendimiento en peso (8.8 g) respecto de la esponja obtenida con etanol (3.4 g) reportada en el capítulo 3. Se tomó una muestra de esponja de nanotubos de carbono y se colocó durante 1 min dentro de un vaso de precipitados que contenía una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados con una relación molar 3:1. Una vez transcurrió el tiempo, la muestra fue retirada y puesta en otro vaso y fue lavada utilizando agua destilada; la necesaria hasta que el agua alcanzó un pH ~ 7.0 . La esponja fue recuperada de la solución acuosa mediante filtración al vacío, haciendo pasar la solución acuosa a través de una membrana de nylon (Merck Millipore) con un tamaño de poro de $0.2 \mu\text{m}$. Por último, la humedad remanente fue eliminada poniendo la esponja de carbono filtrada en un horno de convección por gravedad (Linderberg/Blue M) a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. La esponja de nanotubos de carbono fue caracterizada antes y después del tratamiento ácido por microscopía electrónica de barrido (FEI-Helios NanoLab Dual Beam 600 Microscopy), difracción de rayos-X (SmartLab X-ray Diffractometer, Rigaku, Co.) usando una longitud de onda de del Cu ($K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$), la colecta de los patrones de difracción se realizó de $2\theta = 10\text{-}90$, con un tamaño de paso de 0.01 grados y una velocidad de colecta de 2.8 s. Los termogramas fueron colectados en un equipo para análisis térmico simultáneo (Perkin-Elmer, Mod. STA 6000) colocando una cantidad de esponja de ~ 10 mg en un porta-muestra de alúmina. Los termogramas fueron obtenidos en un intervalo de temperatura de $50\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicando una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de $20 \text{ mL}/\text{min}$ de aire (Infra, grado industrial). Para la colecta de los espectros Raman, las muestras fueron colocadas sobre un portaobjetos de vidrio y fijadas con cinta adhesiva scotch doble cara transparente. Los espectros Raman fueron colectados utilizando un espectrómetro Raman (Renishaw InVia Confocal Raman Microscope) usando un láser de $\lambda = 532 \text{ nm}$ (2.33 eV) en la región de $500\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$.

5.3 Resultados

5.3.1 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido para la esponja pristina, no tratada con la mezcla de ácido sulfúrico/ácido nítrico, se muestra en la [figura 1](#). Se observa que la esponja está formada principalmente por dos fibras de carbono ([figura 1a](#)): fibras torcidas formando aglomerados y fibras de carbono parcialmente alineadas, el diámetro de la fibra que componen la esponja es ~ 450 nm, se pueden observar también pequeñas fibras de carbono enredadas formadas por pocas capas cuyo diámetro va de 50-100 nm. En la [figura 1b](#) se muestran las fibras de carbono onduladas, algunas torcidas formando nudos, además se muestra una sección de entrecruzamiento. La [figura 1c](#) muestra una fibra tipo “trenza” formada por fibras torcidas. Se muestra en la [figura 1d](#) los nudos y formas esferoidales formadas por fibras de carbono enredadas. La muestra de la esponja tratada con la mezcla de ácidos se muestra en la [figura 2](#). Se puede observar en la [figura 2a](#) la apertura longitudinal de las fibras de carbono. Se puede observar el desprendimiento parcial del material grafitico y el camino que siguió la mezcla de agentes oxidantes a lo largo de la superficie de las fibras, todas las fibras tienen daño parcial. En la [figura 2b](#) se aprecia la presencia de bordes irregulares y surcos que dejan material expuesto y el tubo interior de la fibra de la esponja. Un acercamiento de una fibra ondulada se muestra en la [figura 2c](#), la fibra se encuentra parcialmente abierta de manera longitudinal, mostrando un surco con presencia de múltiples bordes en, se puede apreciar la presencia de una fibra en forma de rama que también presenta daño del material grafitico en la superficie. La [figura 2d](#) muestra el daño causado a una fibra parcialmente recta, el ataque ácido aumentó la porosidad, desbastó la fibra en dirección longitudinal mostrando el núcleo interior de la fibra. Nótese la presencia de bordes en forma de pequeños picos alineados a lo largo de la fibra desbastada y pérdida de material grafitico de la sección transversal de la fibra, se aprecian los surcos por donde la mezcla de ácidos atacó a la fibra. Se ha reportado que el proceso de exfoliación puede entenderse en términos de la

capacidad que tienen los aniones solvatados para introducirse y dispersarse entre las láminas gráficas, en este sentido los defectos en la superficie de la red hexagonal de carbono desempeñan una función importante; un mayor número de defectos puede conducir a un mayor número de aniones intercalados en la laminas gráficas, esta intercalación disminuye las interacciones van der Waals entre las láminas. Además, el proceso de intercalación promueve un cambio en el apilamiento atómico que requiere una migración de dislocaciones. El límite del proceso de intercalamiento depende del tamaño de los aniones solvatados y de su grado de polarizabilidad, así pues, aniones moderadamente solvatados pueden permitir la adsorción de cationes como el K^+ que tienen una función importante en el proceso de exfoliación [8,14,15].

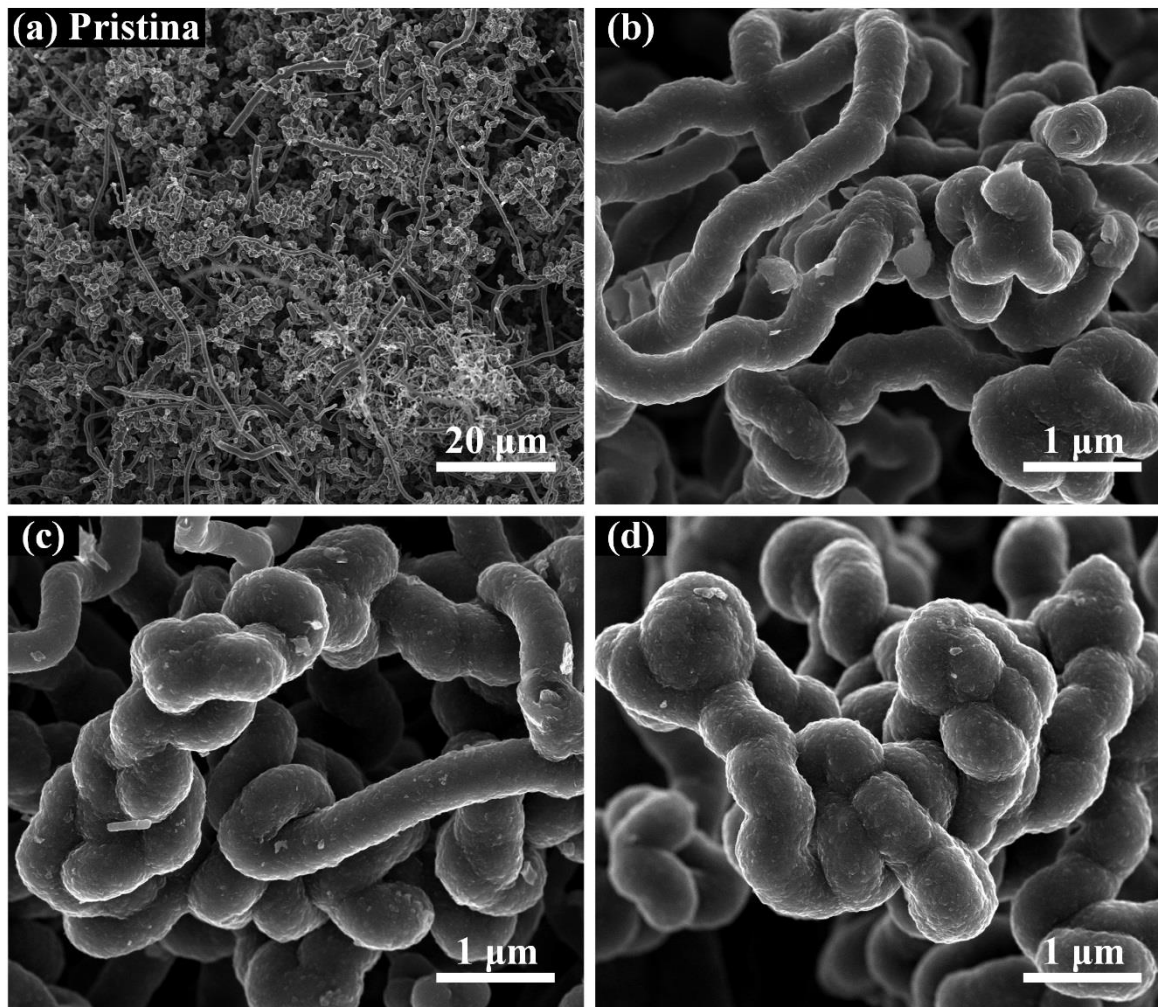


Figura 1. Micrografías SEM de la esponja de nanotubos de carbono antes del tratamiento ácido. (a) Esponja porosa formada de nanofibras de carbono torcidas y parcialmente alineadas, (b) fibra de carbono con secciones de entrecruzamiento y nudos, (c) fibra de carbono en forma de trenza, y (d) nudos formados por fibras de carbono torcidas.

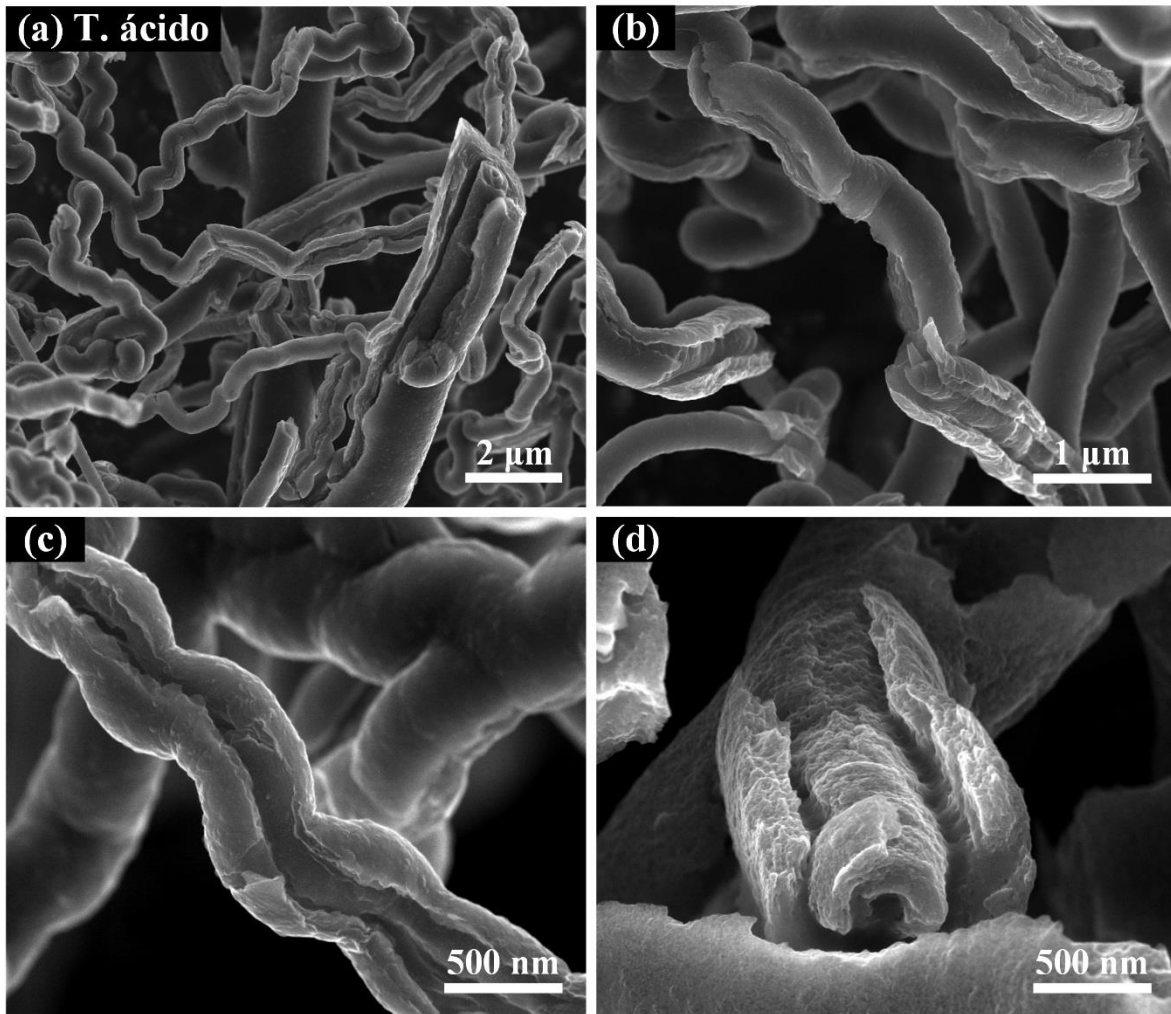


Figura 2. Micrografías SEM de la esponja de nanotubos de carbono después del tratamiento ácido. **(a)** Fibras de carbono dañadas mostrando un nanotubo interior, **(b)** apertura longitudinal de las fibras de carbono, **(c-d)** magnificación de una fibra de carbono dañada longitudinalmente, se observa el desbaste del material gráfitico debido al tratamiento ácido en **(d)**.

5.3.2 Análisis termogravimétrico

En la [figura 3](#) se muestran los perfiles de descomposición térmica de la esponja antes y después del tratamiento ácido. La esponja antes del tratamiento (prístina) tiene dos temperaturas máximas de oxidación (T_1 y T_2). Las temperaturas de oxidación están determinadas por los tipos de morfologías de las fibras que componen la estructura de carbono. La $T_1=631$ °C asociada a la presencia de las fibras parcialmente alineadas y robustas y la $T_2=670$ °C debido a las fibras de carbono con morfologías tipo nudos y trenzas. La esponja después del tratamiento ácido exhibe principalmente dos temperaturas máximas de oxidación (T_1 y T_2). La $T_1=587$ °C relacionada a las fibras parcialmente alineadas con presencia de surcos de distribución longitudinal junto con una abundancia de vacancias y bordes. La $T_2=662$ °C relacionada a los nudos, secciones de entrecruzamiento y trenzas dañadas superficialmente por la mezcla de ácidos. Se puede observar que en el intervalo de temperatura de 100-550 °C hay tres pérdidas de peso que representan ~15% en peso de la muestra, estas pérdidas pueden ser debido a depósitos de carbono residual de tamaño variable depositado en los intersticios de las fibras. Obsérvese una reducción en la temperatura de oxidación para el caso de la T_1 de ~40 °C y en la T_2 de ~10 °C. La reducción en la temperatura y los cambios en los perfiles de oxidación en los termogramas pueden explicarse en términos de: 1) La abundancia de defectos que comprenden las curvaturas, vacancias, bordes y material gráfico expandido. Se han reportado temperaturas de oxidación en el intervalo de 420-470°C que resulta de la diferencia en el estrés de la red hexagonal de átomos de carbono asociado con las diferentes curvaturas (positivas y negativas) de las paredes internas y externas de los nanotubos de carbono de paredes múltiples [16,17], 2) El diámetro de los nanotubos; se ha reportado temperaturas de oxidación de ~560 °C y ~660 para nanotubos con un promedio de diámetro de 10 nm y 80 nm, respectivamente, así pues, la disminución de los diámetros es proporcional a una reducción en la temperatura de oxidación [16,18] y 3) La presencia de grupos funcionales oxigenados anclados en la superficie, en los bordes y las vacancias de las fibras de

carbono. Se han reportado temperaturas de descomposición para grupos carboxilos (275 °C), anhídridos (435 °C) , lactonas (650 °C), fenoles (735 °C), éteres (735 °C) y quinonas (920 °C) [19,20].

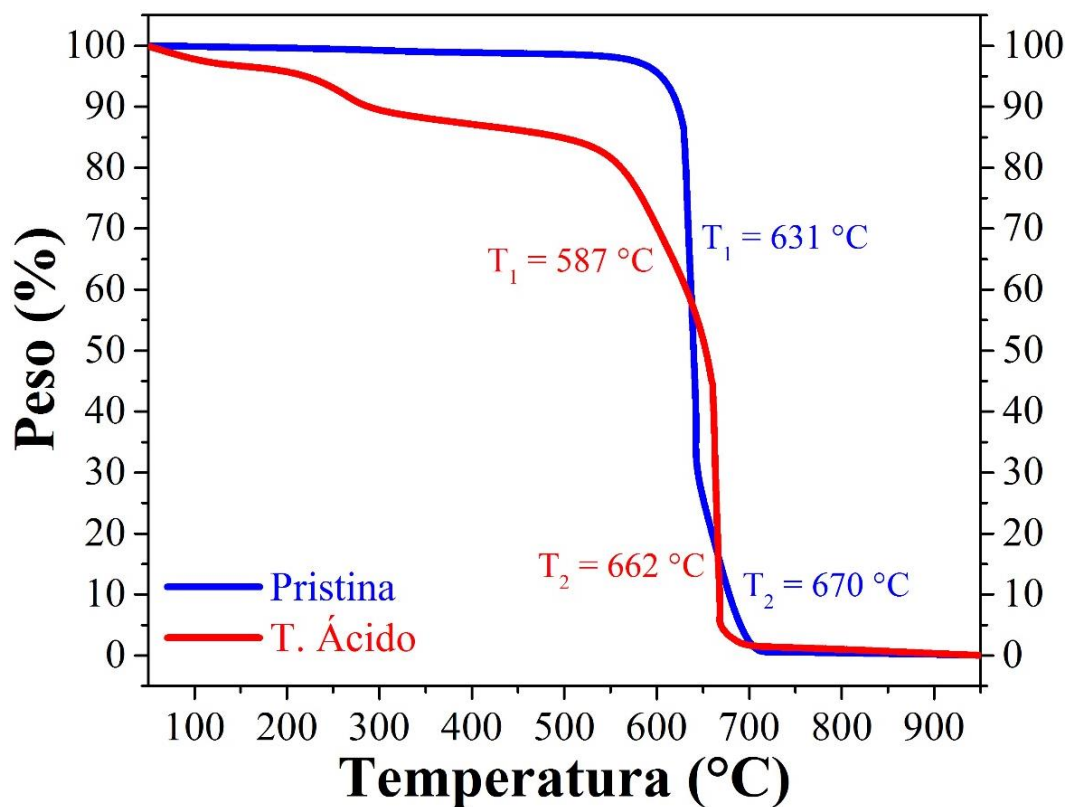


Figura 3. Análisis termogravimétrico de la esponja de nanotubos de carbono antes y después del tratamiento ácido. Se muestra una reducción en la temperatura de oxidación en la esponja después del tratamiento ácido y un perfil con varios procesos de oxidación.

5.3.3 Difracción de rayos-X

El patrón de difracción de las esponjas pristina y tratada con ácido se muestran en la [figura 5](#). Se muestra el pico del apilamiento grafitico C(002) en $2\theta = 26.5^\circ$ (línea negra continua) con un ligero desplazamiento hacia la izquierda, lo que es indicativo de una distancia interplanar ligeramente >3.35 Å. Se observa una disminución de la cristalinidad después del tratamiento ácido debido al ensanchamiento de la señal grafitica después del tratamiento ácido. Debido a que los picos de difracción de rayos X en materiales grafiticos se utilizan para hacer estimaciones de los tamaños de cristalito tanto en el plano en dirección con el eje a (L_a) como en tamaños de cristalito perpendicular al plano en dirección con el eje c (L_c). Así pues, una amplitud en el pico C(002) indica un cambio en el tamaño del cristalito en ambas direcciones [21]. Los nanotubos curvados afectan el patrón de difracción y el espacio recíproco, el cual consistirá de discos que están orientados perpendicular al eje del nanotubo [22]. Se puede apreciar también un ligero incremento en la intensidad de la región de $2\theta = 40-50^\circ$ que están relacionados con las nanopartículas catalíticas de hierro y que debido a la abundancia de carbono y a una posible presencia de partículas metálicas de tamaño nanométrico resulta complicado realizar una precisa indexación de los picos de difracción. Mas caracterización es necesaria realizar para realizar una adecuada indexación del patrón de difracción de rayos x en ambas muestras.

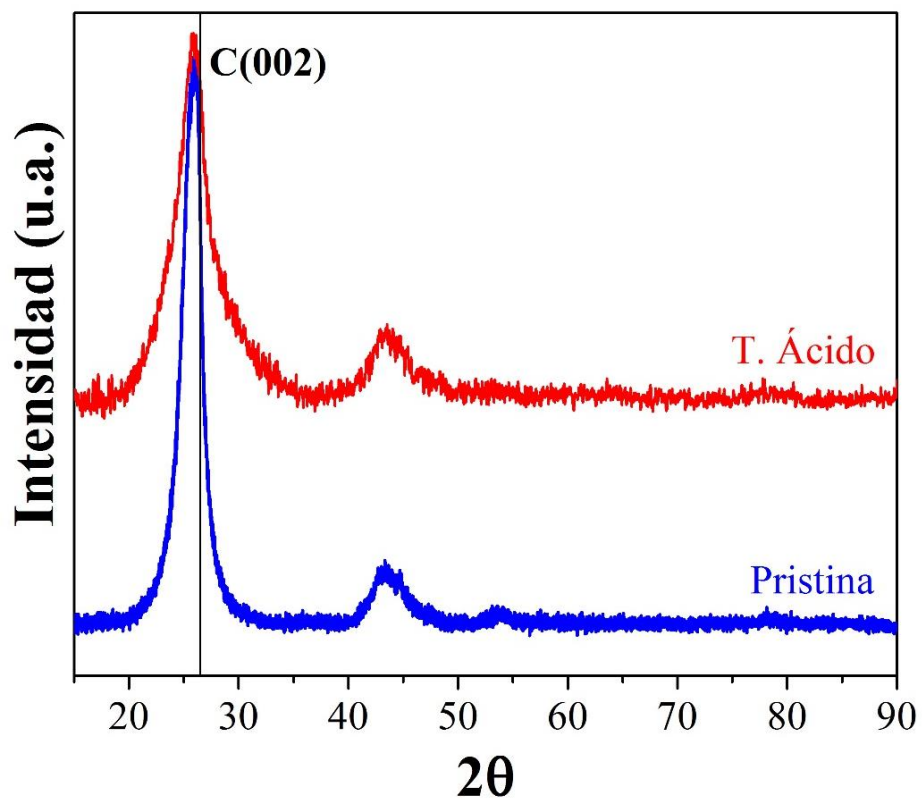


Figura 4. Patrón de difracción de rayos-X de las esponjas antes y después del tratamiento ácido. Se muestra el pico gráfico característico de los materiales gráficos C (002).

5.3.4 Espectroscopia Raman

El espectro Raman de la muestra antes y después del tratamiento ácido se muestran en la [figura 5](#). Se indican con una línea negra punteada las bandas D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}) características del grafito. La esponja antes el tratamiento muestra un desplazamiento de $\sim 4\text{ cm}^{-1}$ y de $\sim 6\text{ cm}^{-1}$ para las bandas D y G por debajo de los valores reportados para el grafito. El desplazamiento de la banda D por debajo del valor del grafito es atribuido a defectos estructurales tales como vacancias, anillos no hexagonales y bordes [\[23,24\]](#). El desplazamiento en la banda G por debajo del valor reportado para el grafito es atribuido a un efecto de la transferencia de carga de especies dopantes. Para un dopante donador de carga, se promueve un desplazamiento hacia valores por debajo del reportado para el grafito [\[23\]](#). En el caso de esta esponja el efecto puede deberse a la presencia de nitrógeno cuaternario y/o pirrítico y a especies de oxígeno tales como grupos éter (metoxis, etoxis) o grupos $-\text{OH}$ (alcoholes, hidroxiquinonas) [\[25\]](#) formados durante el crecimiento de la esponja. Después del tratamiento ácido se observa un desplazamiento de $\sim 12\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ por encima de los valores reportados para el grafito. El desplazamiento en la banda D a un valor por arriba del reportado es atribuido a modos de vibración de enlaces $\text{C}=\text{C}$ (sp^2) de grupos olefínicos y la presencia de bordes [\[26,27\]](#). Es posible que un incremento de estos grupos sean el resultado del daño a la red hexagonal de carbonos y a la expansión de las láminas gráficas por el ataque ácido. También se observa la aparición de sobretonos (modos de vibración de segundo orden) asociados a la banda D; indicados como banda 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) y D+G ($\sim 2950\text{ cm}^{-1}$). Los modos de vibración de segundo orden exhiben un desplazamiento hacia valores por arriba de los reportados de $+13\text{ cm}^{-1}$ para ambas bandas. Ferrari y Basko [\[27\]](#), reportaron que existe un desplazamiento hacia arriba con respecto al valor del grafito cuando hay un incremento en el número de láminas de grafeno apiladas, este incremento puede ser entendido en términos de la expansión, intercalación y consecuente exfoliación producida por los aniones solvatados (NO_3^- y SO_4^{2-}) durante el ataque ácido a las fibras de carbono. El desplazamiento

de la banda G a valores por arriba del reportado para el grafito se debe a la presencia de especies dopantes aceptoras de carga [23]. Debido a que las esponjas fueron sumergidas en una solución con una abundancia de protones (H^+) producto de la disociación de los ácidos nítrico y sulfúrico. Es posible que el nitrógeno dopante haya sufrido una transformación química a grupos tales como piridinas, y debido a la abundancia de oxígeno de los aniones solvatados, se formen óxidos de piridina, piridonas y nitros. Y los grupos funcionales oxigenados consistan en lactonas, quinonas y grupos carboxílicos (ácidos, anhídridos y ésteres) [25]. Finalmente, también hay un cambio en el grado de grafitización, el cual es estimado a partir de la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G), valores altos indican una pobre grafitización. Se estimó para la esponja antes del tratamiento ácido una relación de intensidades I_D/I_G de 0.80 y después del tratamiento de 0.85 indicando una pérdida de grafitización.

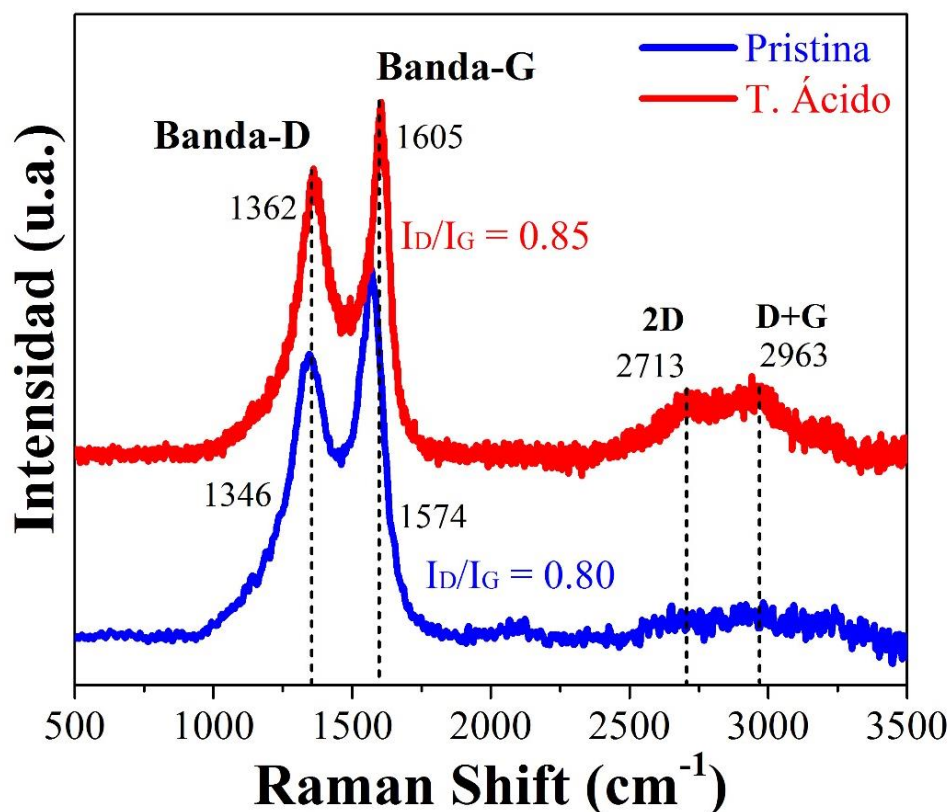


Figura 5. Espectros Raman de las esponjas antes y después del tratamiento ácido. Se muestran los modos de vibración (D y G) característicos de los materiales gráfiticos, la línea negra punteada vertical corresponde a los modos del grafito. Nótese la aparición de los modos de vibración de segundo orden (2D y D+G) después del tratamiento ácido.

Nota: Estos resultados son preliminares, sin embargo, más caracterización como: XPS, voltametría cíclica, FTIR y caracterización magnética es necesaria y queda como perspectiva de este trabajo de investigación.

Referencias

- [1]. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M. [Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons](#). *Nature* **2009**, *458* (7240), 872–876.
- [2]. Rangel, N. L.; Sotelo, J. C.; Seminario, J. M. [Mechanism of Carbon Nanotubes Unzipping into Graphene Ribbons](#). *J Chem Phys* **2009**, *131* (3), 031105.
- [3]. Sinitskii, A.; Dimiev, A.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M. [Graphene Nanoribbon Devices Produced by Oxidative Unzipping of Carbon Nanotubes](#). *ACS Nano* **2010**, *4* (9), 5405–5413.
- [4]. Cataldo, F.; Compagnini, G.; Patané, G.; Ursini, O.; Angelini, G.; Ribic, P. R.; Margaritondo, G.; Cricenti, A.; Palleschi, G.; Valentini, F. [Graphene Nanoribbons Produced by the Oxidative Unzipping of Single-Wall Carbon Nanotubes](#). *Carbon* **2010**, *48* (9), 2596–2602.
- [5]. Wang, Y.; Shi, Z.; Yin, J. [Unzipped Multiwalled Carbon Nanotubes for Mechanical Reinforcement of Polymer Composites](#). *J Phys Chem C* **2010**, *114* (46), 19621–19628.
- [6]. Cano-Márquez, A. G.; Rodríguez-Macías, F. J.; Campos-Delgado, J.; Espinosa-González, C. G.; Tristán-López, F.; Ramírez-González, D.; Cullen, D. A.; Smith, D. J.; Terrones, M.; Vega-Cantú, Y. I. [Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes](#). *Nano Lett* **2009**, *9* (4), 1527–1533.
- [7]. Kovtyukhova, N. I.; Mallouk, T. E.; Pan, L.; Dickey, E. C. [Individual Single-Walled Nanotubes and Hydrogels Made by Oxidative Exfoliation of Carbon Nanotube Ropes](#). *J Am Chem Soc* **2003**, *125* (32), 9761–9769.
- [8]. Bower, C.; Kleinhammes, A.; Wu, Y.; Zhou, O. [Intercalation and Partial Exfoliation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Nitric Acid](#). *Chem Phys Lett* **1998**, *288* (2–4), 481–486.
- [9]. Qi, S.; Sun, J.; Ma, J.; Sun, Y.; Goossens, K.; Li, H.; Jia, P.; Fan, X.; Bielawski, C. W.; Geng, J. [Covalent Bonding of Sulfur Nanoparticles to Unzipped Multiwalled Carbon Nanotubes for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries](#). *Nanotechnology* **2018**, *30* (2), 024001.

- [10]. Mondal, S.; Ghosh, S.; Raj, C. R. [Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotube for the Development of Electrocatalytically Active Hybrid Catalyst of Graphitic Carbon and Pd Nanoparticles](#). *ACS Omega* **2018**, *3* (1), 622–630.
- [11]. Elías, A. L.; Botello-Méndez, A. R.; Meneses-Rodríguez, D.; González, V. J.; Ramírez-González, D.; Ci, L.; Muñoz-Sandoval, E.; Ajayan, P. M.; Terrones, H.; Terrones, M. [Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels](#). *Nano Lett* **2010**, *10* (2), 366–372.
- [12]. Xie, L.; Wang, H.; Jin, C.; Wang, X.; Jiao, L.; Suenaga, K.; Dai, H. [Graphene Nanoribbons from Unzipped Carbon Nanotubes: Atomic Structures, Raman Spectroscopy, and Electrical Properties](#). *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (27), 10394–10397.
- [13]. Kim, K.; Sussman, A.; Zettl, A. [Graphene Nanoribbons Obtained by Electrically Unwrapping Carbon Nanotubes](#). *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1362–1366.
- [14]. Shinde, D. B.; Majumder, M.; Pillai, V. K. [Counter-Ion Dependent, Longitudinal Unzipping of Multi-Walled Carbon Nanotubes to Highly Conductive and Transparent Graphene Nanoribbons](#). *Sci Rep-uk* **2014**, *4* (1), 4363.
- [15]. Lee, R. S.; Kim, H. J.; Fischer, J. E.; Thess, A.; Smalley, R. E. [Conductivity Enhancement in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles Doped with K and Br](#). *Nature* **1997**, *388* (6639), 255–257.
- [16]. Singh, D. K.; Iyer, P. K.; Giri, P. K. [Diameter Dependence of Oxidative Stability in Multiwalled Carbon Nanotubes: Role of Defects and Effect of Vacuum Annealing](#). *J Appl Phys* **2010**, *108* (8), 084313.
- [17]. Bom, D.; Andrews, R.; Jacques, D.; Anthony, J.; Chen, B.; Meier, M. S.; Selegue, J. P. [Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry](#). *Nano Lett* **2002**, *2* (6), 615–619.

- [18]. Li, H.; Zhao, N.; He, C.; Shi, C.; Du, X.; Li, J. [Thermogravimetric Analysis and TEM Characterization of the Oxidation and Defect Sites of Carbon Nanotubes Synthesized by CVD of Methane](#). *Mater Sci Eng* **2008**, *473* (1–2), 355–359.
- [19]. Dungen, P.; Schlögl, R.; Heumann, S. [Non-Linear Thermogravimetric Mass Spectrometry of Carbon Materials Providing Direct Speciation Separation of Oxygen Functional Groups](#). *Carbon* **2018**, *130*, 614–622.
- [20]. Ortega, K. F.; Arrigo, R.; Frank, B.; Schlögl, R.; Trunschke, A. [Acid–Base Properties of N-Doped Carbon Nanotubes: A Combined Temperature-Programmed Desorption, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and 2-Propanol Reaction Investigation](#). *Chem Mater* **2016**, *28* (19), 6826–6839.
- [21]. Flygare, M.; Svensson, K. [Quantifying Crystallinity in Carbon Nanotubes and Its Influence on Mechanical Behaviour](#). *Mater Today Commun* **2018**, *18*, 39–45.
- [22]. Meyer, J. C.; Paillet, M.; Duesberg, G. S.; Roth, S. [Electron Diffraction Analysis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes](#). *Ultramicroscopy* **2006**, *106* (3), 176–190.
- [23]. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. [Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes](#). *Phys Reports* **2005**, *409* (2), 47–99.
- [24]. Gupta, S.; Saxena, A. [Nanocarbon Materials: Probing the Curvature and Topology Effects Using Phonon Spectra](#). *J Raman Spectrosc* **2009**, *40* (9), 1127–1137.
- [25]. Lopez-Urias, F.; Fajardo-Diaz, J. L.; Cortes-Lopez, A. J.; Rodriguez-Corvera, C. de L.; Jimenez-Ramirez, L. E.; Muñoz-Sandoval, E. [Understanding the Electrochemistry of Armchair Graphene Nanoribbons Containing Nitrogen and Oxygen Functional Groups: DFT-Calculations](#). *Phys Chem Chem Phys* **2020**.
- [26]. Ferrari, A. C.; Robertson, J. [Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon](#). *Phys Rev B* **2000**, *61* (20), 14095–14107.

- [27]. Ferrari, A. C.; Basko, D. M. [Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene](#). *Nat Nanotechnol* **2013**, 8 (4), 235–246.

VI. Conclusiones

Capítulo III

Se estudió el efecto que produce la acetona al ser incluida en las soluciones de bencilamina y etanol utilizadas durante la producción de N-CNS mediante un sistema de deposición química de vapor. Una vez realizada la síntesis, caracterización y análisis de resultados se puede concluir lo siguiente:

1. Las esponjas de carbono fueron obtenidas por deposición química de vapor con rendimientos en peso de 3.460 g, 9.522 g y 13.425 g para S1, S2 y S3, respectivamente, siendo este método eficaz en la producción de esponjas de carbono.
2. La acetona promovió un incremento en peso en el siguiente orden $S3 > S2 > S1$, esto debido a que la proporción de átomos de carbono incrementa con la acetona como precursor, por lo tanto, la producción de esponjas de carbono se ven favorecidas. Por ejemplo, la síntesis S3 es la que presenta un mayor peso producido y también tiene una mayor proporción de acetona, con una relación molar de 3:1 de acetona-etanol.
3. Se produjo un desplazamiento en la zona de mayor crecimiento en el interior del tubo de cuarzo debido a que con el incremento de la acetona, también hubo un incremento en el monóxido de carbono producido por la descomposición térmica de la acetona. Esto produjo un incremento en la presión interna del tubo, desplazando el crecimiento. Se observa mayor crecimiento en el centímetro 10 para S1, en el centímetro 20 para S2 y finalmente en el centímetro 30 para S3.

4. De acuerdo con las micrografías SEM las esponjas crecieron en la sección media del tubo de cuarzo y están formadas por nanotubos de carbono robustos, rectos, curvados, torcidos y enredados, cuyos diámetros se encuentran de 520-810 nm. También hubo crecimiento de nanoestructuras de carbono tales como nanofibras recubriendo nanopartículas de base hierro y carbono amorfo, asimismo, en la sección final hubo crecimiento de nanoestructuras tipo nanocebollas de carbono y presencia de nanopartículas de hierro.
5. Las micrografías TEM muestran la presencia de fibras curvadas y rectas con nanopartículas de hierro decorando la superficie y en el interior. Además, se muestra la morfología tipo bambú en el interior de los nanotubos que es característica de las estructuras dopadas con nitrógeno. Adicionalmente, se muestran dos tipos de ordenamientos grafiticos con mayor y menor ordenamiento respecto del ordenamiento del grafito (3.35 Å, PDF 00-056-0159) así confirmado por el análisis de difracción de rayos-X. Además, se muestra un eje de zona con la distancia interplanar (4.54 Å) correspondiente a la fase de carburo de hierro en la dirección (100). Adicionalmente por difracción de rayos-X se observa la presencia de las fases de α -Fe, γ -Fe y Fe_3C , respectivamente.
6. Las fibras de carbono muestran las bandas características D- y G- de los materiales grafiticos. Las bandas muestran un desplazamiento de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ con respecto a los modos de vibración del grafito que dependen fuertemente de la posición en donde se colectaron las muestras y de las concentraciones de etanol y acetona que varían en cada experimento.
7. El análisis por TGA muestra temperaturas para las secciones: inicial (630-647 °C), media (541-650 °C) y final (517-656 °C) para las esponjas S1, S2 y S3. Las esponjas presentan una menor temperatura de oxidación comparada con las esponjas de nanotubos de carbono de pocas capas (700 °C) y más elevadas que las reportadas para las espumas de carbono (400 °C).
8. La red grafitica está formada principalmente por enlaces C=C (sp^2), sin embargo, también tiene una contribución de enlaces C-C (sp^3). La superficie de las esponjas de nanotubos de carbono está funcionalizada con grupos oxigenados tales como C-O, C=O, y O-C=O y nitrogenados tales

- como piridínico, pirrólico, cuaternario, aminas y óxidos de nitrógeno. El dopaje de nitrógeno se encuentra en el intervalo de 3.5-4.9% así confirmado por análisis XPS.
9. Las esponjas son altamente hidrofóbicas y presentan oleofilicidad. Se probaron en la absorción de solventes orgánicos y aceites, siendo el diclorobenceno, cloroformo y diésel, los compuestos absorbidos preferentemente. La esponja obtenida solo con etanol presentó la mayor capacidad de absorción de diclorobenceno (~40 veces su peso), la esponja obtenida de etanol-acetona 1:1 absorbió preferentemente cloroformo (~12.7 veces su peso) y la esponja obtenida de etanol-acetona 1:3 absorbió con preferencia diésel (~6.0 veces su peso).
 10. La disminución de la capacidad de absorción puede atribuirse a la formación de enlaces C-O en S2 y S3, así confirmado por análisis XPS y que tiene poca afinidad para formar alguna interacción química con los solventes. Asimismo, con el tratamiento ácido las esponjas produjeron residuos de carbón amorfo que impidió estéricamente alguna interacción de los grupos funcionales con los solventes orgánicos y aceites llegando a ser más hidrofílicas.

Capítulo IV

Se produjeron N-CNS por el método de deposición química de vapor utilizando soluciones de bencilamina e isopropanol, e incorporando etanol y acetona a los precursores químicos. De acuerdo con el análisis y discusión de resultados se puede concluir lo siguiente:

1. Las esponjas fueron producidas con pesos de 8.80 g, 5.88 g, y 15.71 g para S1 (isopropanol), S2 (isopropanol-etanol) y S3 (isopropanol-acetona), respectivamente. La incorporación de la acetona resultó en un incremento en la producción en peso de las N-CNS.
2. Están formadas por dos tipos de fibras de carbono, fibras curvadas que presentan torceduras y nudos, y fibras alineadas. Estas fibras exhiben secciones de entrecruzamiento y sus promedios de

diámetros son de 443 nm, 514 nm y 284 nm para S1, S2 y S3, respectivamente. También poseen nanopartículas de base hierro en el interior y en la superficie de las esponjas recubiertas por material grafitico, así confirmado por análisis SEM.

3. Los nanotubos de carbono que forman las esponjas poseen un mayor grado de ordenamiento de las láminas gráficas hacia el interior (3.41 Å), reduciendo el grado de ordenamiento hacia el exterior (3.47 Å), así confirmado por el análisis TEM. Los nanotubos curvados exhiben en su interior la forma tipo bambú y nanopartículas de base hierro. Se muestran también fibras de carbono con un gran número de nanopartículas de hierro cubiertas por láminas gráficas. El eje de zona de las nanopartículas de hierro muestra una distancia de 2.84 Å en la dirección cristalográfica (012) que es característico del Fe₃C. El análisis por difracción de rayos-X también confirma la presencia de dos tipos de ordenamientos gráficos y de la fase de carburo de hierro.
4. Debido a que las esponjas están formadas por nanotubos de carbono curvados y alineados el análisis TGA muestra dos principales temperaturas de oxidación T₁ (592-654 °C) y T₂ (647-682 °C) asociadas a estas estructuras. De manera similar a las esponjas producidas en el capítulo 4, las esponjas presentan menor temperatura de oxidación comparada con las esponjas de nanotubos de carbono de pocas capas (700 °C) y mayor temperatura que las reportadas para las espumas de carbono (400 °C).
5. De acuerdo con el análisis XPS, las esponjas sintetizadas solo con isopropanol muestran una esponja superoxigenada (~9.2%).
6. La N-CNS producida con isopropanol revela una alta concentración de grupos éter (C–O), que se puede atribuir a grupos funcionales metoxi, etoxi fenoles, éster, ácidos carboxílicos, epóxidos y posiblemente a cadenas alifáticas de carbono con grupos oxigenados complejos anclados en la superficie de las N-CNS.
7. Las N-CNS producidas solo con isopropanol describen las corrientes anódicas y catódicas más altas, funcionalización de oxígeno en la electroactividad de los materiales gráficos.

8. La superficie química de las esponjas fue estudiada, así como sus propiedades físicas y químicas tales como: hidrofobicidad, electroactividad y capacidad de absorción.
9. El trabajo provee una ruta alternativa para la síntesis *in situ* de materiales grafiticos funcionalizados. Cabe señalar que en muchos casos la funcionalización de oxígeno de materiales de carbono requiere tratamientos ácidos agresivos por muchas horas, incluyendo métodos que consumen largos periodos de tiempo para remover el exceso de ácido remanente.
10. Las mediciones magnéticas a temperatura ambiente (300 K) revelan que las N-CNS son ferromagnéticas con campos coercitivos (~ 0.29 kOe).
11. En resumen, se obtuvieron materiales de carbono multifuncionales con propiedades atractivas de superhidrofobicidad, absorción de aceites y solventes orgánicos, electroactivas y con propiedades ferromagnéticas.

Capítulo V

Se realizó el tratamiento ácido con una solución de ácida (H_2SO_4/HNO_3) de la esponja de isopropanol. De acuerdo con el análisis y discusión de los resultados se puede concluir lo siguiente:

Se logró la apertura y daño a la superficie de la esponja producida con isopropanol con 1 min de exposición. Los cambios estructurales obtenidos produjeron efectos observables tales como: **a)** Las fibras fueron abiertas de forma longitudinal dejando material grafitico expuesto, así mostrado por microscopia electrónica de barrido, **b)** La reducción de los valores de las temperaturas de oxidación T_1 y T_2 de -40 y -10 °C, respectivamente, **c)** El ensanchamiento del pico de difracción grafitico C (002) relacionado con un incremento en la presencia de defectos, y **d)** El desplazamiento hacia valores por encima de los modos de vibración

característicos reportados para el grafito, así como la aparición de modos de vibración de segundo orden después del tratamiento ácido son una consecuencia del incremento de bordes, vacancias y defectos.

Información Suplementaria

Capítulo III

Muestra	Distancia		Altura	Centro de	Área
	C (002) (Å)	FWHM	Max.	Gravedad	Integrada (%)
S1-M2	3.4544	2.7189	280.8379	25.7595	75.5308
	3.3599	0.5532	479.1502	26.4969	24.4691
S1-M3	3.4887	1.8984	2139.9831	25.5017	78.4892
	3.3939	0.8432	1515.1246	26.2264	21.5107
S1-M4	3.4938	1.9305	1922.2624	25.4642	81.5374
	3.4071	1.0076	886.9129	26.1232	18.4626
S1-M5	3.5235	3.9325	1325.4532	25.2460	61.7168
	3.4465	1.9546	1770.6042	25.8191	38.2831
S1-M6	3.5499	3.5433	2290.6602	25.0549	62.7198
	3.4478	2.0366	2537.1277	25.8092	37.2801
S1-M7	3.8151	5.8268	237.7716	23.2877	35.4715
	3.4740	2.9362	881.0386	25.6117	64.5284

Tabla S1. Datos de la deconvolución de la dirección cristalográfica (002) utilizando dos picos: pico- γ (primera fila, color negro) y del pico- π (segunda fila, color rojo) para las muestras del experimento S1 (Etanol). El ángulo (2θ), posición del pico (centro de gravedad), distancia interplanar (d_{002}), intensidad del pico, ancho a altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) y el área bajo las curvas. El área integrada del pico- π indica el número de átomos aromáticos o grado de grafitización, mientras que el área del pico- γ indica la cantidad del desorden en las estructuras grafiticas.

Muestra	Distancia		Altura	Centro de	Área
	C (002) (Å)	FWHM	Max.	Gravedad	Integrada (%)
S2-M2	3.5036	2.4081	765.5964	25.3912	58.8183
	3.3873	0.8859	1791.7987	26.2789	41.1816
S2-M4	3.4944	1.9718	3196.3179	25.4597	71.5646
	3.4022	0.9714	2829.5920	26.1614	28.4353
S2-M5	3.4857	1.8787	2548.0994	25.5238	74.9885
	3.3918	0.8043	2435.8829	26.2434	25.0114
S2-M6	3.4849	1.8740	2512.5193	25.5297	77.1999
	3.3945	0.7809	2033.6989	26.2221	22.8005
S2-M7	3.5152	2.2040	637.9367	25.3062	76.9135
	3.3977	1.2152	444.8150	26.1969	23.0864
S2-M8	3.4880	2.1620	606.3194	25.5067	83.7621
	3.3949	1.0432	288.2465	26.2190	16.2378

Tabla S2. Datos de la deconvolución de la dirección cristalográfica (002) utilizando dos picos: pico- γ (primera fila, color negro) y del pico- π (segunda fila, color rojo) para las muestras del experimento S2 (Etanol-Acetona 1:1).

Muestra	Distancia		Altura Max.	Centro de Gravedad	Área Integrada (%)
	C (002) (Å)	FWHM			
S3-M2	3.5256	3.2210	316.2898	25.2308	46.2643
	3.3798	1.1892	1010.4437	26.3379	53.7356
S3-M6	3.4970	1.9673	2590.7137	25.4404	64.2205
	3.4058	1.0985	2777.7051	26.1333	35.7794
S3-M7	3.5064	1.9277	1557.9476	25.3708	59.0446
	3.4157	1.2647	1758.6450	26.0562	40.9553
S3-M8	3.5056	2.0078	2214.6843	25.3766	63.2409
	3.4205	1.3319	2134.7377	26.0191	36.7590
S3-M9	3.4920	1.9252	1756.9729	25.4776	76.5102
	3.4041	1.1165	975.1575	26.1464	23.4897
S3-M10	3.5258	2.5149	689.7997	25.2292	62.0345
	3.4210	1.5312	784.6942	26.0155	37.9654

Tabla S3. Datos de la deconvolución de la dirección cristalográfica (002) utilizando dos picos: pico- γ (primera fila, color negro) y del pico- π (segunda fila, color rojo) para las muestras del experimento S3 (Etanol-Acetona 1:3).

Sección	Muestra	Temperatura (°C)	Residuo en peso (%)
Inicial	S1-M3	647	0.000
	S2-M2	640	3.14
	S3-M2	630	3.14
Media	S1-M4	635	2.69
	S2-M4	650	0.000
	S3-M6	541	1.570
Final	S1-M8	517	25.34
	S2-M8	656	0.00125
	S3-M8	572	0.00249

Tabla S4. Temperaturas de oxidación y peso residual del análisis termogravimétrico de las esponjas de nanotubos de carbono colectadas a lo largo del reactor (secciones inicial, media y final). La mayor cantidad de peso residual obtenido se obtuvo en la sección final para el experimento S1.

Muestra	Enlace	C. Gravedad (eV)	FWHM	Área int. (%)
S1-M4	C=C	284.76	0.98	42.88
	C-C	285.24	1.85	39.31
	C-O	287.16	1.41	3.73
	O-C=O	289.17	5.90	14.08
S2-M4	C=C	284.84	0.83	29.52
	C-C	285.12	1.53	42.32
	C-O	286.44	2.97	18.97
	O-C=O	290.82	4.05	9.19
S3-M6	C=C	284.70	0.94	39.40
	C-C	285.11	1.97	38.84
	C-O	286.81	2.78	10.53
	O-C=O	290.43	5.09	11.23

Tabla S5. Datos de la deconvolución del pico C1s para las muestras S1-M4, S2-M4 y S3-M6.

Muestra	Enlace	C. Gravedad (eV)	FWHM	Área int. (%)
S1-M4	N-piridínico	399.41	1.29	10.80
	N-pirrólico	400.60	1.99	43.70
	N-cuaternario	401.72	1.8	37.00
	N-O	403.43	1.44	8.40
S2-M4	N-piridínico	400.02	1.37	10.20
	N-pirrólico	401.03	1.81	35.40
	N-cuaternario	401.95	1.58	46.90
	N-O	402.76	1.06	7.50
S3-M6	-NH ₂	398.32	1.89	6.60
	N-piridínico	399.37	2.88	25.50
	N-pirrólico	400.92	1.58	22.00
	N-cuaternario	401.9	2.18	40.90
	N-O	404.05	1.61	4.90

Tabla S6. Datos de la deconvolución del pico N1s para las muestras S1-M4, S2-M4 y S3-M6.

Muestra	Enlace	C. Gravedad (eV)	FWHM	Área int. (%)
S1-M4	C=O	531.66	1.82	24.80
	C-O	532.58	1.32	35.80
	O-C=O	533.71	1.41	27.20
	COOH	535.02	1.6	8.50
	N-O	536.57	1.49	3.70
S2-M4	Fe-O	529.57	1.37	5.80
	Fe(OH)O	530.74	0.89	3.70
	C-O	532.08	1.84	22.00
	O-C=O	533.37	2.3	53.60
	COOH	535.39	1.58	5.80
	N-O	536.64	0.88	3.30
	O ₂ /C	537.83	1.02	5.80
S3-M6	Fe-O	529.93	1.01	3.40
	Fe(OH)O	530.51	0.7	3.10
	C=O	531.84	1.6	30.30
	C-O	532.72	1.83	48.90
	O-C=O	533.97	1.35	10.60
	COOH	534.83	1.48	3.60

Tabla S7. Datos de la deconvolución del pico O1s para las muestras S1-M4, S2-M4 y S3-M6.

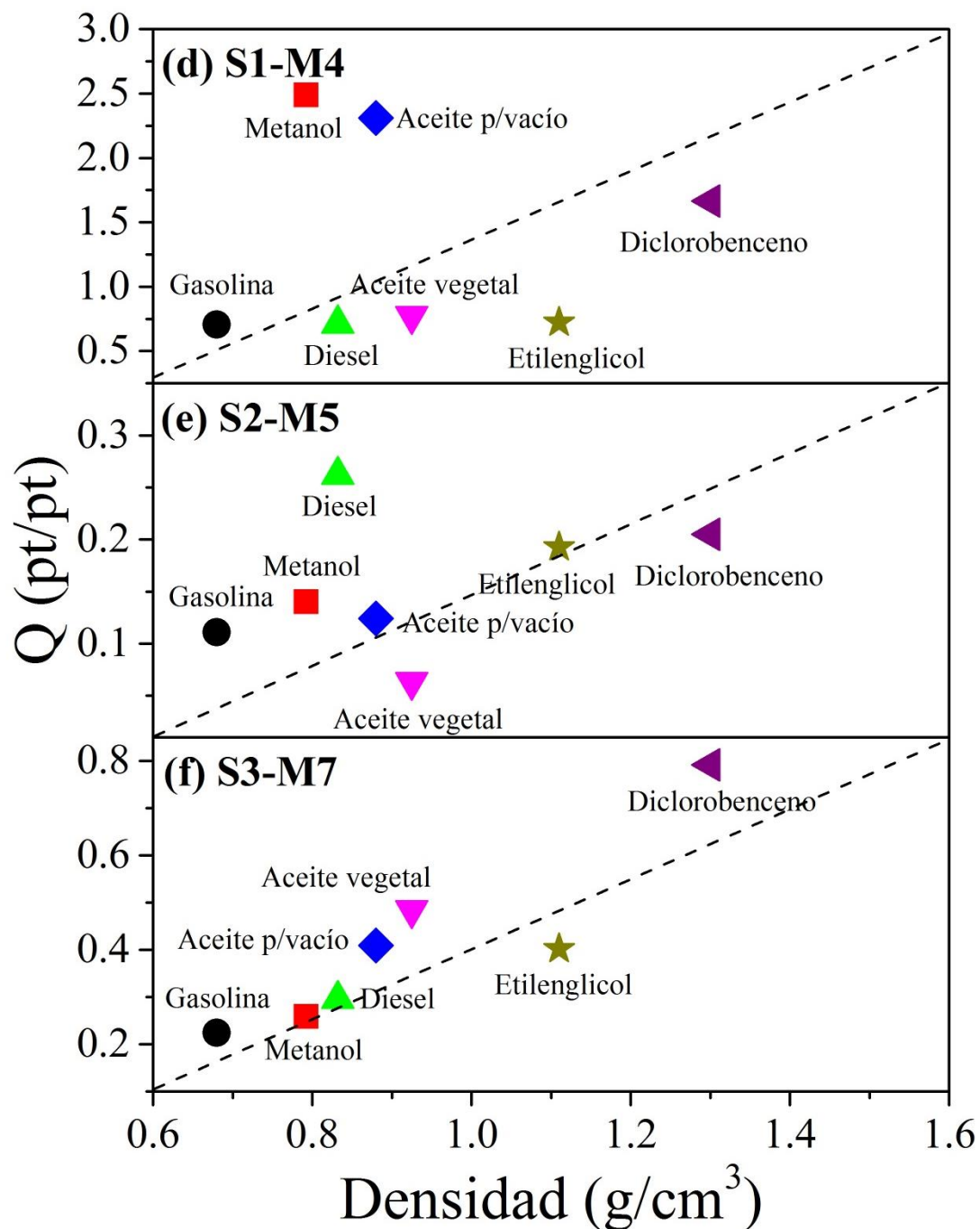


Figura S1. Absorción de solventes orgánicos y aceites de las esponjas de nanotubos de carbono después del tratamiento ácido. **(a)** S1-M4 (etanol), **(b)** S2-M5 (etanol-acetona 1:1) y **(c)** S3-M7 (etanol-acetona 1:3).

Capítulo IV

Muestra	Distancia $C_{(002)}$ (Å)	FWHM	Altura Max.	Centro G. (2θ)	Área Int. (%)
S1	$\gamma = 3.49$	1.9184	1996.1006	25.5055	81.3516
	$\pi = 3.39$	0.8650	1125.0488	26.2458	18.6484
S2	$\gamma = 3.53$	1.9923	1424.3793	25.2290	76.7136
	$\pi = 3.41$	1.1413	1028.8289	26.08501	23.2863
S3	$\gamma = 3.49$	1.9078	4905.7227	25.4909	67.5133
	$\pi = 3.39$	0.7551	7138.8155	26.2959	32.4866

Tabla S8. Análisis de difracción de rayos-X del plano cristalográfico C (002). Se utilizaron dos curvas pseudo-Voigt para ajustar el perfil de la curva C (002). Las curvas fueron etiquetadas como pico- γ (primero fila, color rojo) y pico- π (segunda fila, color azul), respectivamente. El área del pico- γ un ordenamiento de las láminas de carbono expandido o poco ordenado, y el pico- π indica un ordenamiento similar al del grafito. La posición de las curvas está definida por el centro de gravedad (2θ), el ancho a media altura (FWHM), la altura máxima y el área integrada (%).

Muestra	Banda	Centro G. (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Altura Max.	Área (%)
S1	D1	1175	322.0108	10.0849	11.5421
	D	1346	160.5556	65.4679	43.9988
	D2	1499	146.0315	20.3034	12.5012
	G	1574	91.6272	80.0696	31.9579
S2	D1	1168	294.7657	10.8739	10.9128
	D	1351	163.2382	70.3884	45.1299
	D2	1507	154.2984	22.0575	13.3983
	G	1586	92.8190	80.6058	30.5590
S3	D1	1171	335.8018	11.4326	12.7745
	D	1345	141.5729	74.9499	42.7219
	D2	1492	153.3128	19.4873	11.9044
	G	1577	90.5860	86.9840	32.5992

Tabla S9. Deconvolución de las bandas D y G del espectro Raman para los experimentos S1, S2 y S3. Cuatro curvas Lorentzianas (D1, D, D2 y G) fueron utilizadas para realizar el ajuste de los perfiles de las bandas D y G mostradas en la [figura 11](#).

N-CNS	Enlace	Centro (eV)	FWHM (eV)	Área (%)	Razón Atómica Relativa (%)
S1	Si-C	282.95	1.12	6.2	5.44
	Fe-C	283.52	0.85	8.5	7.45
	C=C (sp ²)	284.42	0.91	30.2	26.49
	C-C (sp ³)	284.76	1.09	30.9	27.10
	C-O/C-N	285.51	1.34	12.8	11.23
	C=O	286.77	2.52	9.0	7.89
	O-C=O	290.07	2.77	2.3	2.02
S2	Fe-C	283.59	0.92	6.9	6.32
	C=C (sp ²)	284.45	0.83	34.9	31.97
	C-C (sp ³)	284.91	1.09	37.1	33.98
	C-O/C-N	285.84	1.11	6.8	6.23
	C=O	286.48	2.54	9.3	8.52
	O-C=O	289.80	4.10	5.0	4.58
S3	Fe-C	283.36	1.15	12.4	11.14
	C=C (sp ²)	284.05	0.69	25.1	22.54
	C-C (sp ³)	284.37	1.19	40.8	36.64
	C-O/C-N	285.31	1.45	7.2	6.47
	C=O	285.93	2.69	8.8	7.90
	O-C=O	289.24	4.56	5.8	5.21

Tabla S10. Análisis de la deconvolución del C (1s) del espectro XPS para los experimentos S1, S2 y S3. Nótese la presencia de enlaces C=C (sp²), C-C (sp³), C-O, C=O y O-C=O.

N-CNS	Enlace	Centro (eV)	FWHM (eV)	Área (%)	Razón Atómica Relativa (%)
S1	Fe-N	397.06	1.50	5.9	0.08
	N-piridínico	398.47	1.54	18.9	0.26
	N-pirrólico	399.85	1.69	24.7	0.35
	N-cuaternario	400.92	1.40	21.0	0.29
	Óxido de N-piridina	402.01	1.37	15.8	0.22
	NO ₂	403.46	1.64	7.0	0.10
	N ₂	404.75	1.69	6.6	0.09
S2	N-piridínico	398.32	1.36	13.3	0.17
	N-pirrólico	399.32	1.40	19.9	0.26
	N-cuaternario	400.54	1.24	24.8	0.32
	Óxido de N-piridina	401.58	1.49	34.6	0.45
	NO ₂	403.15	1.35	7.4	0.10
S3	Fe-N	397.07	1.42	10.1	0.39
	N-piridínico	398.40	1.31	27.3	1.06
	N-pirrólico	399.76	1.28	17.4	0.68
	N-cuaternario	400.89	1.76	40.6	1.58
	Óxido de N-piridina	402.32	0.88	4.6	0.18

Tabla S11. Análisis de la deconvolución del N (1s) del espectro XPS para los experimentos S1, S2 y S3. Nótese la presencia de enlaces de N-piridínico, N-pirrólico, N-cuaternario y óxidos de nitrógeno.

N-CNS	Enlace	Centro (eV)	FWHM (eV)	Área (%)	Razón Atómica Relativa (%)
S1	Fe-O	530.32	1.34	15.9	1.46
	C=O	531.12	1.11	11.5	1.06
	C-O	532.09	1.21	34.7	3.19
	O-C=O	532.63	1.56	20.3	1.87
	COOH	533.52	1.77	17.7	1.63
S2	Fe-O	530.47	0.93	6.3	0.34
	C=O	531.18	0.74	4.6	0.25
	C-O	532.06	1.10	34.4	1.86
	O-C=O	532.73	1.36	37.8	2.04
	COOH	533.75	1.46	16.8	0.91
S3	Fe-O	529.98	1.30	7.1	0.40
	C=O	530.89	1.26	17.7	0.99
	C-O	531.80	1.15	37.8	2.12
	O-C=O	532.57	1.44	17.6	0.99
	COOH	533.13	1.60	19.7	1.10

Tabla S12. Análisis de la deconvolución del O (1s) del espectro XPS para los experimentos S1, S2 y S3. Nótese la presencia de enlaces de carbonilos, carboxilos, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos.

N-CNS	Número de onda (cm ⁻¹)	Enlace
S1	1055	C-O-C
	1395	CH ₃
	1450	CH ₂
	1521	C-O
	1644	C=C
	1745	C=O
	2055	C=N
	2313	N=O
	3565	COOH
	3750	N-H
S2	1041	C-O-C
	1398	CH ₃
	1460	CH ₂
	1518	C-O
	1650	C=C
	1743	C=O
	2051	C=N
	2296	N=O
	3564	COOH
	3752	N-H
S3	1395	CH ₃
	1455	CH ₂
	1519	C-O
	1947	C=C
	1744	C=O
	2066	C=N
	2311	N=O
	3564	COOH
	3750	N-H

Tabla S13. Frecuencias de los modos de vibración de los enlaces identificados de los espectros de FTIR de las N-CNS para S1 (isopropanol), S2 (isopropanol-etanol) y S3 (isopropanol-acetona), ver [figura 16](#). Solo metilos y metilenos fueron identificados en las muestras S1 y S2.

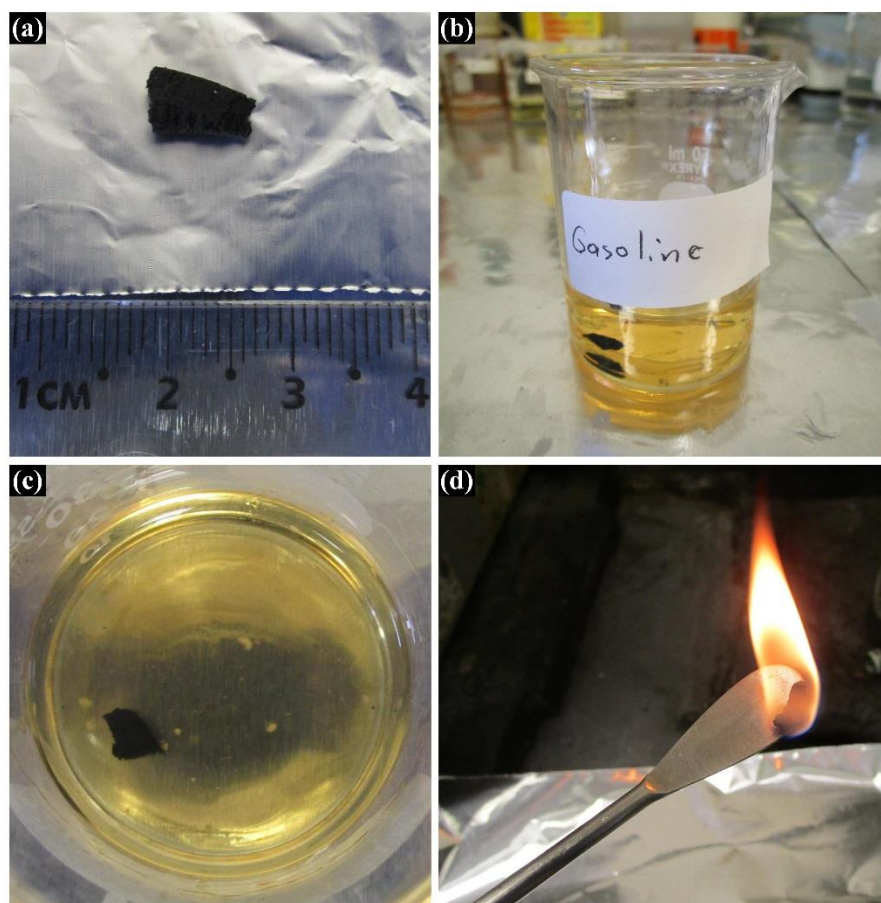


Figura S2. (a) Imagen de la N-CNS. (b-d) Esponja sumergida en gasolina por 5 min y subsecuentemente quemada para remover el solvente. La esponja quemada es reutilizada. La capacidad de absorción de solventes y aceites se muestra en la [figura 17](#).

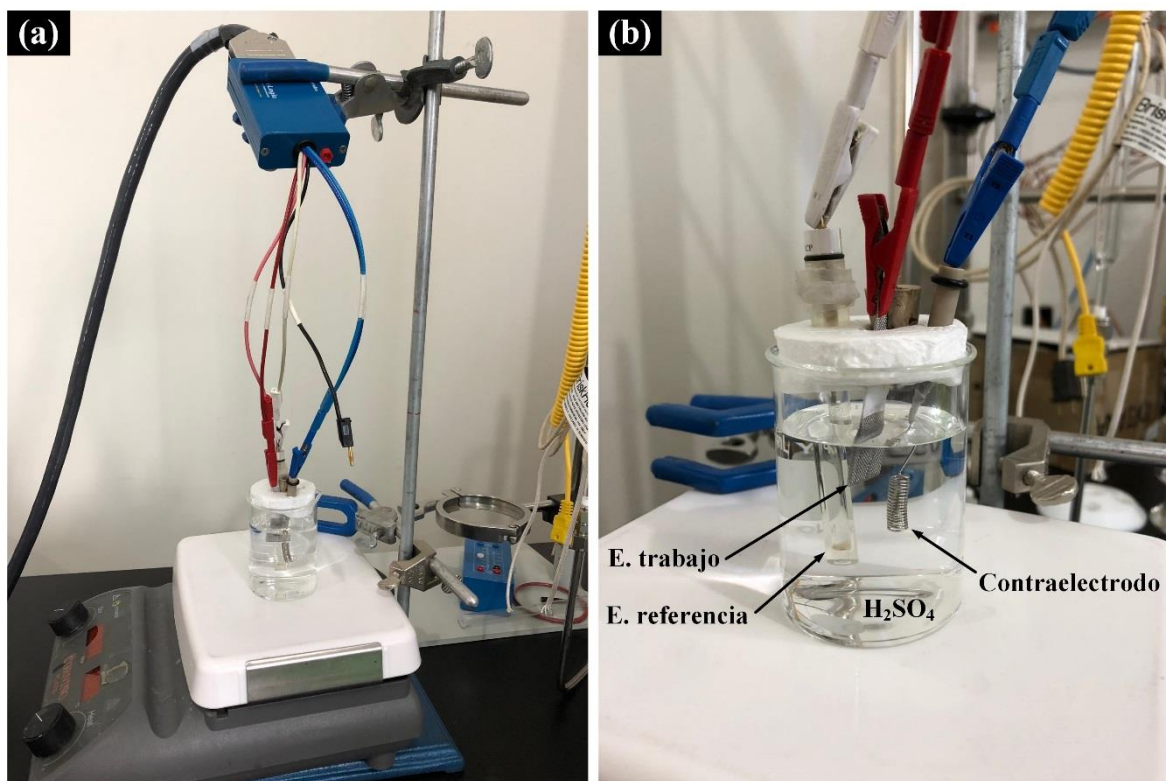


Figura S3. (a) Imagen fotográfica del sistema montado para la colecta de los ciclos de voltametría. **(b)** Magnificación del sistema, se observan el electrodo de referencia de Ag/Ag/KCl saturado (Mod RE 1-CP), el contraelectrodo de platino, y el electrodo de trabajo formado por la malla de acero inoxidable sosteniendo la muestra de esponja, todos cubiertos por el electrolito de H₂SO₄ 0.5M.

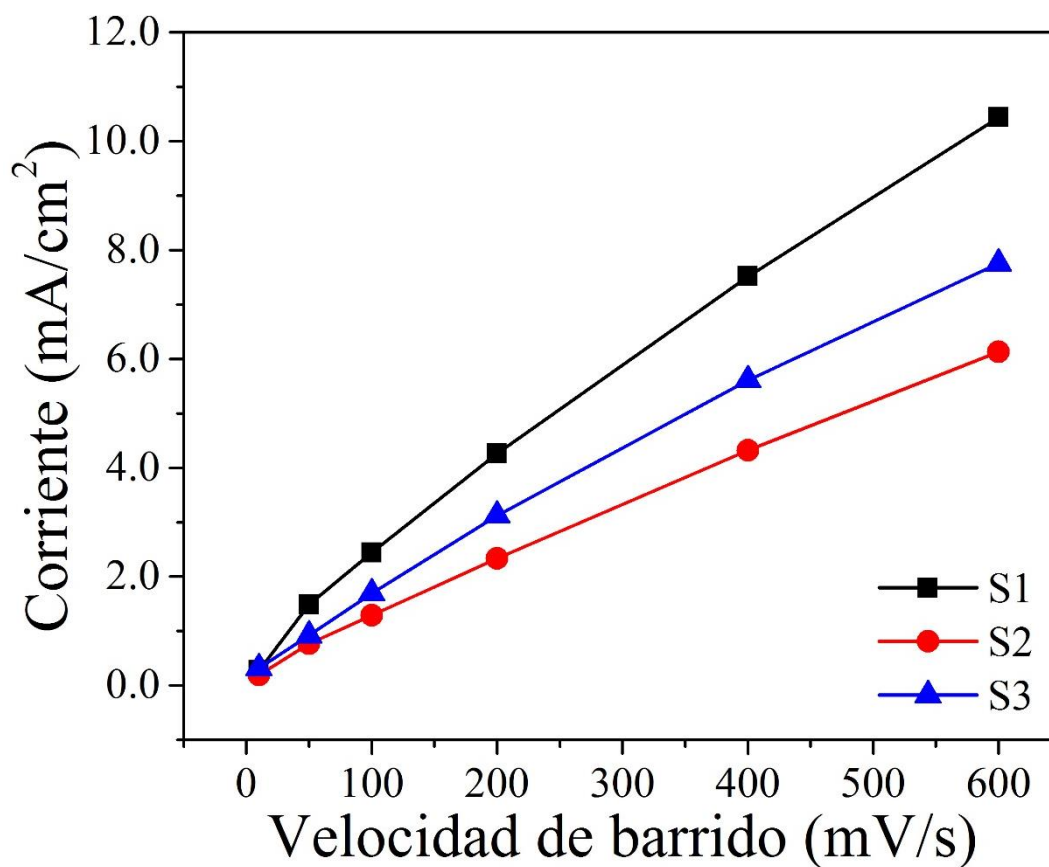


Figura S4. Comportamiento de la corriente anódica de esponjas de nanotubos de carbono. La separación entre los picos anódico y catódico es de 90 mV lo cual es más grande que el reportado para el cobre. La presencia de grandes corrientes anódicas y catódicas para la muestra S1 sugiere la presencia de más sitios activos en su superficie.

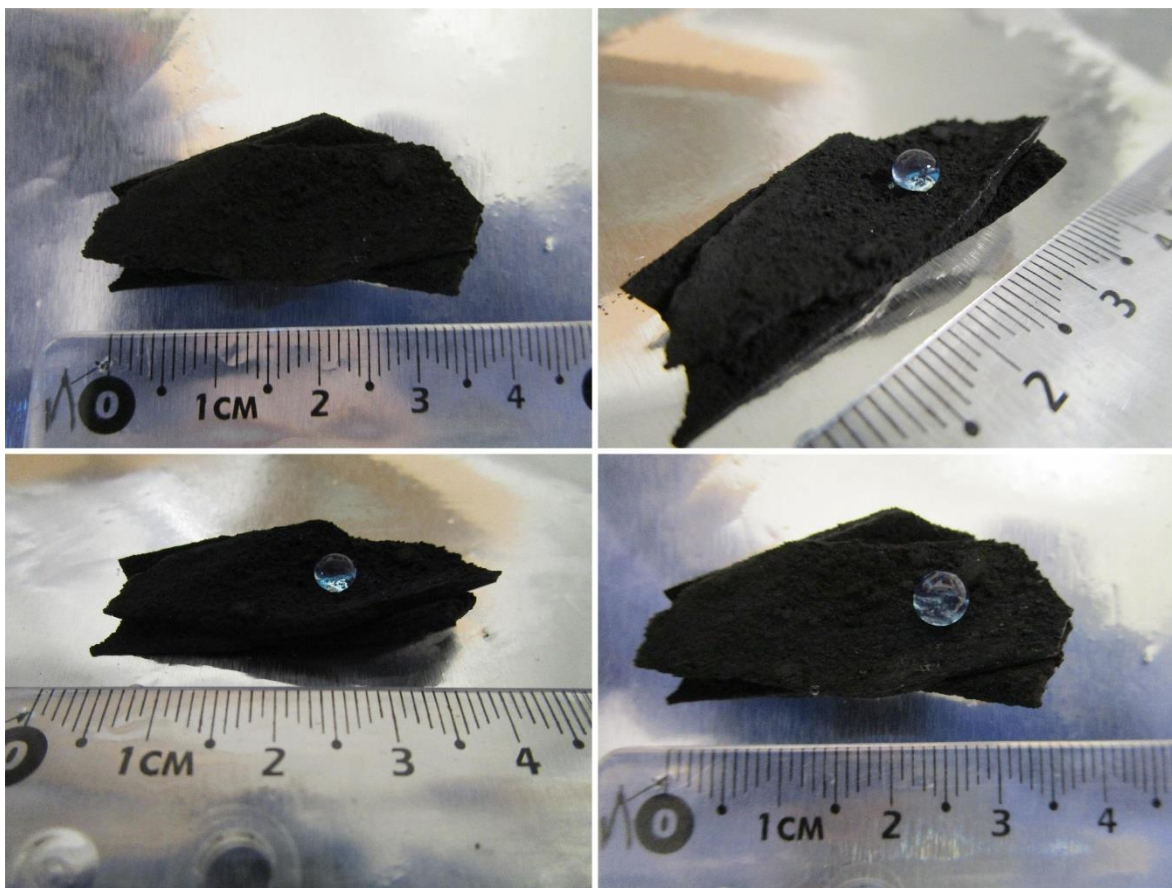


Figura S5. Imagen de las esponjas de la muestra S1 y una gota de agua sobre la superficie revelando el comportamiento hidrofóbico.

Productividad Académica

Publicaciones de la Tesis doctoral

1. **Cortés-López, A. J.**; Muñoz-Sandoval, E.; López-Urías, F. **Oxygenated Surface of Carbon Nanotube Sponges: Electroactivity and Magnetic Studies.** *ACS Omega* **2019**, *4*, 18011–18022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01773>.
2. **Cortés-López, A. J.**; Muñoz-Sandoval, E.; López-Urías, F. **Efficient Carbon Nanotube Sponges Production Boosted by Acetone in CVD-Synthesis.** *Carbon* **2018**, *135*, 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.046>.
3. **Cortés-López A. J.**; Muñoz-Sandoval E.; López-Urías F. **Unzipping Carbon Nanotube Sponges.** **In progress.**

Publicaciones en Colaboración

1. López-Urías, F.; Fajardo-Díaz, J. L.; **Cortés-López, A. J.**; Rodríguez-Corvera, C. L.; Jiménez-Ramírez, L. E.; Muñoz-Sandoval, E. **Edge Chemistry of Armchair Graphene Nanoribbons Containing Sulfur Functional Groups: Towards an Understanding of the Spin-Dependent Electrochemistry.** *Adv Theory Simulations* **2020**, 1900219. <https://doi.org/10.1002/adts.201900219>.
2. Vega-Díaz, S. M.; González, V. J.; Morelos-Gómez, A.; Tristán-López, F.; Labrada-Delgado, G. J.; Rivera-Escoto, B. A.; Sánchez-Salas, R.; **Cortés-López, A. J.**; Fajardo-Díaz, J. L.; López-Urías, F.; Terrones, M.; Muñoz-Sandoval, E. **Pyrrolic Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotubes Using Ball-Milled Slag-SiC Mixtures as a Catalyst by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition.** *Mater Res Express* **2020**, *7*, 025602. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6ace>.

3. López-Urías, F.; Fajardo-Díaz, J. L.; **Cortés-López, A. J.**; Rodríguez-Corvera, C. L.; Jiménez-Ramírez, L. E.; Muñoz-Sandoval, E. **Spin-Dependent Band-Gap Driven by Nitrogen and Oxygen Functional Groups in Zigzag Graphene Nanoribbons**. *Appl Surf Sci* **2020**, *521*, 146435. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146435>.
4. Lopez-Urias, F.; Fajardo-Diaz, J. L.; **Cortes-Lopez, A. J.**; Rodriguez-Corvera, C. de L.; Jimenez-Ramirez, L. E.; Muñoz-Sandoval, E. **Understanding the Electrochemistry of Armchair Graphene Nanoribbons Containing Nitrogen and Oxygen Functional Groups: DFT-Calculations**. *Phys Chem Chem Phys* **2020**. <https://doi.org/10.1039/c9cp05857e>.
5. Rodríguez-Corvera, C. L.; Fajardo-Díaz, J. L.; **Cortés-López, A. J.**; Jiménez-Ramírez, L. E.; Muñoz-Sandoval, E.; López-Urías, F. **Nitrogen-Doped Carbon Fiber Sponges by Using Different Nitrogen Precursors: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Activity**. *Mater Today Chem* **2019**, *14*, 100200. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100200>.
6. Muñoz-Sandoval, E.; Fajardo-Díaz, J. L.; Sánchez-Salas, R.; **Cortés-López, A. J.**; López-Urías, F. **Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Sponge-Type Nanomaterials**. *Sci Rep-uk* **2018**, *8* (1), 2983. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20079-9>.
7. Muñoz-Sandoval, E.; **Cortes-López, A. J.**; Flores-Gómez, B.; Fajardo-Díaz, J. L.; Sánchez-Salas, R.; López-Urías, F. **Carbon Sponge-Type Nanostructures Based on Coaxial Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by CVD Using Benzylamine as Precursor**. *Carbon* **2017**, *115*, 409–421. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.010>.

Congresos Nacionales

1. XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2019, San Luis Potosí. **Sesión oral**. *Unzipping Carbon Nanotube Sponges*.
2. AMEXCarb 2019, San Luis Potosí. **Poster**. *Apertura de Esponjas de Nanotubos de Carbono*.
3. LXI Congreso Nacional de Física 2018, Puebla. **Poster**. *Producción de esponjas de nanotubos de carbono promovidas por acetona en un sistema de deposición química de vapor*.
4. Reunión Anual de la División de Estado Sólido de la SMF 2018, Zacatecas. **Sesión Oral**. *Estudio de esponjas de nanotubos de carbono nitrogenados con morfología coaxial sintetizadas mediante un método modificado de deposición química de vapor*. **Poster**. *Producción de esponjas de nanotubos de carbono promovidas por acetona por deposición química de vapor*.
5. CONIP 2018 Reto Iptesis, San Luis Potosí. **Sesión Oral**. *Desarrollo de Nanomateriales de Carbono Para Aplicaciones Ambientales*.
6. AMEXCarb 2017, San Luis Potosí. **Poster**. *Producción de Esponjas de Nanotubos de Carbono Dopados con Nitrógeno Usando Isopropanol por el Método AACVD*.

Congresos Internacionales

1. Carbon 2019, Lexington, USA. **Oral presentation**. *Electrochemical and Magnetic Properties of Carbon Nanotube Sponges*.
2. Carbon 2018, Madrid, ESP. **Oral presentation**. *Removal of Organic and Pharmaceutical Pollutants Using Carbon Nanotube Sponges*.
3. TLMC3 2018, Bogotá, COL. **Poster**. *Producción de Esponjas de Nanotubos de Carbon Promovidas por Acetone por CVD*.
4. Carbon 2017, Melbourne, AUS. **Oral presentation**. *Production of Nitrogen-doped Carbon Nanotube Sponges Using Isopropanol as Precursor in the AACVD Method*. **Poster**. *Self-assembly of Nitrogen-doped Carbon Nanobelts via Catalytic Chemical Vapor Deposition*.
5. NT-17 2017, Belo Horizonte, BRA. **Poster**. *Nitrogen-doped Carbon Nanotube Sponge-type Synthesized With Isopropanol Solutions in the AACVD Method*.
6. Carbon 2016, Pennsylvania, USA. **Oral presentation**. *It is Possible to Synthesize Multiwalled Carbon Nanotubes Using a Very Low Ferrocene Concentration?*. **Poster**. *Role of the Acetone in*

- the Carbon Sponge Growth. Poster. Nitrogen-doped Carbon Three-dimensional Structures: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties. Poster. Enzymatic Degradation of Nitrogen-doped Multiwalled Carbon Nanotube.*
7. *TLMC2 2016, Termas de Chillán, CHL. Poster. Role of the Acetone in the Carbon Sponge Growth. Poster. Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes Using a Very Low Ferrocene Concentration.*