



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

TESIS:

**EVALUACIÓN DE DISTINTOS PRECURSORES
ORGÁNICOS EN LA OBTENCIÓN DE
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO**

Que para obtener el grado de Doctora en Ciencias en Ingeniería
Mecánica

Presenta:

M.C. Carmen Judith Gutiérrez García

Asesora:

Dra. Lada Domratcheva Lvova

Coasesor:

Dr. Francisco Méndez Ruiz

Morelia, Mich., febrero 2021



AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo brindado a este trabajo a:

- La Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por permitirme aprender en todos los aspectos y poder formar parte de sus filas de orgullosos egresados.
- Al Departamento de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica por brindarme la oportunidad de seguir aprendiendo y poder retribuir con este trabajo al mismo.
- CONACyT por otorgarme una beca de manutención como alumna en el Programa de “Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica” de la UMSNH.
- La Coordinación de Investigación Científica de la UMSNH y a la Red de Colaboración de Cuerpos Académicos “Materiales Nanoestructurados” PRODEP-SEP.
- A la Universidad Autónoma Metropolitana, particularmente al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Laboratorio Central de la Unidad Iztapalapa por permitirme hacer uso de sus instalaciones y equipos.
- A la Universidad Veracruzana, particularmente al Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos.
- Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos.
- Al Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Morelia, en particular al laboratorio de metalografía por permitirme el uso de sus equipos.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

A mi asesora la *Dra. Lada Domratcheva* por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación, por brindarme su apoyo, confianza y amistad.

A mi coasesor el *Dr. Francisco Méndez Ruiz* por su colaboración y por ser siempre muy entusiasta con este proyecto.

A mis compañeros: *Jael, Jesús, Diana, Gabriel y Jaime* por sus aportaciones y consejos que enriquecieron este trabajo, por su apoyo en el laboratorio, pero sobre todo por su amistad.

A mi mesa sinodal; *Dra. Alicia, Dr. Lenadro y Dr. Gonzalo* por las revisiones y comentarios que enriquecieron este trabajo pero sobre todo por sus aportaciones en cada seminario.

A mis hermanas y hermano porque seguimos creciendo juntos, en particular a *Bren* sin su apoyo esto no sería posible.

A la maestra *Aida Bejar* por sus consejos y amistad.

A mi esposo *Luis Fernando Ortega*, para él solo tengo palabras de agradecimiento por su amor, consejos y “porque en la calle codo a codo somos mucho más que dos”.

A mis amores pequeñitos *Luis Fer e Iktán*, por su paciencia y compañía en los congresos y durante todo este proceso, ellos me inspiran y hacen que todo valga la pena.

RESUMEN

La nanotecnología es un campo multidisciplinario que se caracteriza por trabajar con materiales en escala pequeña, para comprender el potencial de esta tecnología, es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, para lo cual es indispensable apoyarse de distintas técnicas microscópicas y espectroscópicas que permiten realizar un análisis riguroso de dichas propiedades [1]. Entre las nanoestructuras más interesantes se encuentran las nanoestructuras de carbono tales como fullerenos, nanotubos, nanoesferas, nanofibras, entre otras y que han revolucionado la ciencia de los materiales debido a que poseen excelentes propiedades, una de ellas es la relación de aspecto determinada por la dependencia de tamaño/superficie que hacen de estas estructuras candidatos ideales para un sinnúmero de aplicaciones [2].

En el presente proyecto se realizó la síntesis de nanomateriales de carbono a partir de distintos precursores orgánicos aromáticos, lo anterior usando un acero inoxidable como catalizador con la finalidad de evaluar la dependencia del tipo de nanomaterial y su morfología respecto al número de anillos del precursor, variando tiempo y temperatura de síntesis, mediante el método de deposición química de vapor.

Los nanomateriales obtenidos fueron sometidos a ensayos de microdureza Vickers para lo cual se utilizó una resina epóxica con la finalidad de formar pastillas compuestas del nanomaterial y poder ser sometido al ensayo mediante un microdurometro Mitutoyo. También se realizó una evaluación de sus características físicas y químicas a través de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía electrónica de Pérdidas de Energía (EELS) y espectroscopía Raman.

Palabras claves: nanoestructuras, síntesis, propiedades mecánicas, CVD, esferas de carbono.

ABSTRACT

Nanotechnology is a multidisciplinary field characterized by working with materials on a small scale, to understand the potential of this technology, it is key to know that the physical and chemical properties of matter change at the nanometric scale, for which it is essential to rely on different microscopic and spectroscopic techniques that allow a rigorous analysis of these properties [1]. Among the most interesting nanostructures are carbon nanostructures such as fullerenes, nanotubes, nanospheres, nanofibers, among others and that have revolutionized the science of materials due to their excellent properties, one of which is the aspect ratio determined by the size / surface dependence that makes these structures ideal contenders for a myriad of applications [2].

In this project, the synthesis of carbon nanomaterials was carried out from different aromatic organic precursors, the above using stainless steel as a catalyst in order to evaluate the dependence of the type of nanomaterial and its morphology respect to the number of rings of the precursor, varying synthesis time and temperature, through the chemical vapor deposition method.

The nanomaterials obtained were subjected to Vickers microhardness tests, for which an epoxy resin was used in order to form composite tablets of the nanomaterial and can be subjected to the test using a Mitutoyo microhardness meter. An evaluation of its physical and chemical characteristics was also be carried out through Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Energy Dispersed Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD). Transmission Electron Microscopy (TEM), Electronic Energy Loss Spectroscopy (EELS) and Raman spectroscopy.

ÍNDICE

Lista de figuras	9
Lista de tablas	13
Lista de ecuaciones	13
CAPÍTULO 1	14
1.1 Introducción	14
1.2 Objetivos	16
1.3 Justificación	17
1.4 Hipótesis	18
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	19
2.1 Nanotecnología	19
2.2 Nanomateriales de carbon	20
2.2.1 Nanotubos de carbon	21
2.2.1.1 Nanotubos de pared simple	23
2.2.1.2 Nanotubos de pared multiple	23
2.2.2 Mecanismos de crecimiento en nanotubos	25
2.2.3 Fullerenos	27
2.2.4 Esferas de carbono	28
2.3 Aplicaciones de los CNMs	34
2.4 Métodos de síntesis	36
2.4.1 Arco eléctrico	36
2.4.2 Ablación laser	37
2.4.3 Deposición química de vapor	38
2.5 Catalizadores	39
2.6 Precursores orgánicos	40
2.7 Técnicas de caracterización	45
2.7.1 Microscopía electrónica de barrido	45
2.7.2 Espectroscopía de energía dispersa	47
2.7.3 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier	48
2.7.4 Difracción de rayos X	48
2.7.5 Espectroscopía Raman	50

2.7.6 Microscopía electrónica de transmission	52
2.7.6 Espectrometría de pérdida de energía de electrones	52
2.8 Dureza	54
2.8.1. Dureza Brinel	55
2.8.2. Dureza Rockwell	55
2.8.3. Dureza Knoop	55
2.8.4. Dureza Vickers	55
2.8.6. Microdureza	56
2.9 Antecedentes	57
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	61
3.1 Método de síntesis	60
3.1.1 Reactivos y Materiales	62
3.1.2 Desarrollo experimental	65
3.1.3 Recolección de muestra	67
3.1.4 Preparación de las probetas para el análisis de microdureza	68
3.2 Equipos utilizados para la caracterización	70
3.2.1 Microscopio electrónico de barrido	71
3.2.2 Espectrómetro por Transformada de Fourier	72
3.2.3 Espectrómetro Raman	72
3.2.4 Difractómetro de Rayos X	73
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	74
4.1 Microscopía Electrónica de Barrido	74
4.1.1 Anhídrido maleico y N-Fenilmaleimida	86
4.2 Espectroscopía de energía dispersa	88
4.3 Microscopia Electrónica De Transmisión (TEM)	89
4.4 Difracción de Rayos X (XRD)	91
4.5 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier	95
4.6 Espectroscopía Raman	96
4.7 Espectrometría de pérdida de energía de electrones (EELS)	99
4.8 Microdureza y Conductividad eléctrica	101
4.8.1 Conductividad eléctrica	101

4.8.2 Microdureza Vickers	106
CONCLUSIONES	109
APÉNDICE 1	112
REFERENCIAS	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de nanotubos de carbono, según el plegamiento de una lámina de grafeno: monocapa, bicapa y multicapa

Figura 2. Nanotubos: a) “tipo sillón” (arm-chair), b) “zig-zag” y c) los quirales (chiral)

Figura 3. Mecanismo de Baker y Harris

Figura 4. Mecanismo de base

Figura 5. Buckminsterfullereno

Figura 6. Curvatura de las nanoestructuras de carbono.

Figura 7. Clasificación de las esferas, tomada y modificada.

Figura 8. Dispositivo experimental del método de descarga por arco eléctrico.

Figura 9. Esquema del método de ablación láser

Figura 10. Esquema del método de CVD

Figura 11. Estructura del benceno

Figura 12. Estructura de la N- fenilmaleimida

Figura 13. Estructura de la anhídrido maleico

Figura 14. Estructura del naftaleno

Figura 15. Estructura del antraceno

Figura 16. Estructura del pireno

Figura 17. Señales generadas en el microscopio electrónico

Figura 18. Difracción de rayos X ley de Bragg

Figura 19. Efecto Raman

Figura 20. Espectro EELS del carbono

Figura 21. Esquema ilustrativo de síntesis (elaboración propia)

Figura 22. N-Fenilmaleimida

Figura 23. Resina epóxica

Figura 24. Equipo: a) horno eléctrico, b) flujómetro

Figura 25. Equipo: a) parrilla, b) balanza analítica, c) baño ultrasónico y d) mufla

Figura 26. Barra de acero AISI 304

Figura 27. Equipo para la síntesis de los CNMs a partir de un precursor líquido

Figura 28. Recolección de la muestra

Figura 29. Preparación de las probetas de resina

Figura 30. Microscopio electrónico de barrido y microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MicroNa- UAMI)

Figura 31. Espectrómetro Infrarrojo -TF (IIM)

Figura 32. Espectrómetro Raman (UV-MicroNa)

Figura 33 Difractómetro Bruker D8 (UV- MicroNa)

Figura 34. Micrografías de muestras obtenidas de benceno a 750 °C, 30 y 60 minutos

Figura 35. Micrografías de muestras obtenidas de naftaleno a 750 °C para 30 y 60 minutos

Figura 36. Micrografías de muestras obtenidas de antraceno a 750 °C para 30 y 60 minutos

Figura 37. Micrografías de muestras obtenidas de pireno a 750 °C para 30 y 60 minutos

Figura 38. Micrografías de muestras obtenidas a partir de benceno a 800°C a 30 y 60 minutos

Figura 39. Micrografías de muestras obtenidas a partir de naftaleno a 800°C a 30 y 60 minutos

Figura 40. Micrografías de muestras obtenidas a partir de antraceno 800°C a 30 y 60 minutos

Figura 41. Micrografías de muestras obtenidas a partir de pireno a 800°C a 30 y 60 minutos

Figura 42. Micrografías de muestras obtenidas a partir de benceno a 850°C a 30 y 60 minutos

Figura 43. Micrografías de muestras obtenidas a partir de naftaleno a 850°C a 30 y 60 minutos

Figura 44. Micrografías de muestras obtenidas a partir de antraceno a 850°C a 30 y 60 minutos

Figura 45. Micrografías de muestras obtenidas a partir de pireno a 850°C a 30 y 60 minutos

Figura 46. Micrografías de muestras obtenidas a partir de benceno a 875°C a 30 y 60 minutos

Figura 47. Micrografías de muestras obtenidas a partir de naftaleno a 875°C a 30 y 60 minutos

Figura 48. Micrografías de muestras obtenidas a partir de antraceno a 875°C a 30 y 60 minutos

Figura 49. Micrografías de muestras obtenidas a partir de pireno a 875°C a 30 y 60 minutos

Figura 50. Imágenes FESEM de las esferas de carbono rotas obtenidas de: a) benceno a 875 °C, b) naftaleno a 850 °C, c) antraceno a 875 °C y d) pireno a 800 °C

Figura 51. Tendencia en el de diámetro de las esferas sintetizadas a 800 °C

Figura 52. Tendencia en el de diámetro de las esferas sintetizadas a 850 °C

Figura 53. Tendencia en el de diámetro de las esferas sintetizadas a 875 °C

Figura 54. Muestras obtenidas de Anhídrido maleico a 800 °C

Figura 55. Muestras obtenidas de N- fenilmaleimida a 800 °C

Figura 56. Análisis EDS puntual y por área

Figura 57. Imágenes de campo claro obtenidas por TEM a 850 °C: a) benceno, b) naftaleno, c) antraceno, d) pireno

Figura 58 Imágenes TEM de alta resolución de CSs obtenidas a 800 °C: a) benceno, b) naftaleno, c) antraceno, d) pireno

Figura 59. Difractograma XRD para las muestras obtenidas a partir de benceno (análisis Match)

Figura 60. Difractograma XRD pico de óxido de hierro (análisis Match)

Figura 61. Difractograma XRD para las muestras obtenidas a partir de benceno, naftaleno, antraceno y pireno

Figura 62. Difractograma XRD bandas gama (γ) y π

Figura 63. Espectro FTIR de las esferas de carbono de benceno, naftaleno, antraceno y pireno sintetizadas a 850 °C

Figura 64. Espectro Raman para todas las muestras de CSs obtenidas de benceno, naftaleno, antraceno y pireno

Figura 65. Espectro EELS para distintas muestras: a) C60, b) grafeno, c) grafito d) esferas de carbono

Figura 66. Espectro EELS para distintas muestras de las esferas de carbono sintetizadas

Figura 67. a) Laminillas sintetizadas, b) muestras para Van der Pauw

Figura 68. Micrografías de laminillas de nanoesferas de carbono

Figura 69. Medición de laminillas de esferas

Figura 70. Pastillas de resina epóxica y 1% de CSs

Figura 71. Microdurómetro modelo Mitutoyo Vision Unit HM-200

Figura 72. Huella del indentador blanco y al 1% CSs

Figura 73. Graficas de microdureza

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Propiedades de los nanotubos - modificada

Tabla II. Relación de la interfaz con el tipo de textura

Tabla III. Componentes del equipo de síntesis

Tabla IV. Condiciones de síntesis utilizadas de CNMs

Tabla V. Características de la resina S2040

Tabla VI. Porcentajes atómicos por elemento

Tabla VII. Valores para las bandas características de CSs

Tabla VIII. Valores de conductividad de laminillas obtenidas a distintas temperaturas

ECUACIONES

Ecuación 1..... Ley de Bragg

Ecuación 2..... Ecuación de Scherrer

Ecuación 3..... Dureza Vickers

Ecuación 4.....superficie indentada

Ecuación5.....Resistividad

Ecuación 6..... Resistencia laminar

Ecuación 7.....Resistencia eléctrica

Ecuación 8.....Conductividad eléctrica

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

La nanotecnología y la nanociencia conllevan una nueva forma de hacer ciencia, de educar, de vincular a la educación con la industria y una nueva forma de impactar en la sociedad. En las últimas dos décadas el avance constante de estas ciencias ha estimulado la generación de una infinidad de materiales con propiedades interesantes. Al reducir el tamaño de los materiales a escala nanométrica (un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro) sus propiedades varían notablemente respecto al mismo material a macro escala. Estos materiales, de masa reducida y dimensiones de entre 1 y 1000 nanómetros se denominan nanomateriales. Algunos ejemplos notables son: los nanotubos, los fullerenos, los nanoalambres, las nanofibras, el grafeno, las nanocebollas, las nanoesferas, los nanobeads, entre otros. Diversas investigaciones trabajan en el desarrollado de numerosos enfoques para fabricar nanomateriales a gran escala con la finalidad de lograr comercializar aplicaciones que generen un verdadero impacto en la sociedad; la nanotecnología ha promovido el desarrollo en el campo de la electrónica, la óptica, y la medicina principalmente con la finalidad de ofrecer soluciones a muchos problemas actuales mediante las propiedades de los materiales, ya que son sistemas más pequeños, más ligeros, más rápidos y resistentes [1].

En el presente proyecto se realizó la síntesis de nanomateriales de carbono a partir de distintos precursores orgánicos, lo anterior usando un acero inoxidable como catalizador con la finalidad de evaluar la dependencia del tipo de nanomaterial y su morfología respecto al número de anillos del precursor, variando tiempo y temperatura de síntesis, mediante el método de deposición química de vapor. Los nanomateriales obtenidos se sometieron a una evaluación de las características físicas y químicas a través de distintas técnicas microscópicas y espectroscópicas como lo son: Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía electrónica de Perdidas de Energía (EELS) y espectroscopía Raman. Además, los nanomateriales obtenidos fueron sometidos a ensayos de microdureza Vickers para determinar la dureza

de las muestras, para lo cual se utilizó una resina epóxica 2040 con la finalidad de formar pastillas de resina con un porcentaje del nanomaterial obtenido y puedan ser sometidas a ensayos. De igual forma se realizaron pruebas de conductividad para determinar si la muestras son o no conductoras de electricidad.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar diferentes precursores orgánicos aromáticos (variando el número de anillos) en la síntesis de nanomateriales de carbono haciendo uso del método de deposición química de vapor y una barra de acero inoxidable como catalizador.

Objetivos específicos

- Realizar la síntesis de nanomateriales de carbono con los distintos precursores orgánicos bajo distintas condiciones de temperatura y tiempos de reacción.
- Caracterizar los nanomateriales obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersa, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de pérdida de energía de electrones y espectroscopía Raman.
- Preparar el material compuesto a base de resina epóxica y nanomaterial carbonáceo para realizar los ensayos de microdureza Vickers para todas muestras.
- Analizar la influencia del precursor y de condiciones de síntesis en el tipo y morfología de nanomaterial de carbono obtenido, así como su influencia en los ensayos de microdureza.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La síntesis de nuevos materiales o la modificación de sus superficies para que nuevas propiedades permitan su aplicación práctica, ha sido objeto de estudio durante las últimas dos décadas; donde tienen cabida las nanoestructuras de carbono dichos estudios han resaltado las interesantes propiedades que presentan, diferentes a las propiedades que caracterizan a los materiales a macroescala. Dentro de las propiedades físicas, su conductividad eléctrica permite que se apliquen en transistores y nanocircuitos, su carácter electromagnético permite que se utilicen en la fabricación de pantallas planas, tubos de rayos catódicos, lámparas, etc. Su elevada área superficial y alta porosidad les permiten ser utilizados en dispositivos de almacenamiento (por ejemplo, en celdas de combustible) y como soportes catalíticos. Hoy en día las aplicaciones de las nanoestructuras van enfocadas a miniaturizar los dispositivos actualmente utilizados ofreciendo al mismo tiempo mayor velocidad, densidad y eficiencia [4, 5]. Sin embargo, muchas de las aplicaciones previstas requieren de nanomateriales con propiedades uniformes y unidireccionales, es por ello que más allá de enfocarnos en las futuras aplicaciones es importante regresar a la ciencia básica de estas estructuras, ya que los métodos actuales de producción, no pueden satisfacer por completo este requisito de uniformidad, ni la moderna tecnología ha sido capaz de resolver el problema de purificar cantidades útiles de diámetro único, por ello ahondar en la síntesis nos permitirá conocer el comportamiento de estos materiales y determinar cómo pueden variar las propiedades y el tipo de morfología del nanomaterial respecto a la estructura química del precursor utilizado permitiendo proponer un proceso de síntesis de las nanoestructuras más controlado. Lo anterior representa un reto ya que implica llevar a cabo una comparación entre los compuestos orgánicos en la síntesis de las nanoestructuras a distintas temperaturas.

De aquí la importancia de sintetizar nanomateriales de carbono mediante diversos precursores, sustituyendo el uso de partículas metálicas por una barra de acero inoxidable como catalizador. Todo esto a través de un método que sea simple y que permita realizar la síntesis de forma sustentable.

1.4 HIPÓTESIS

Utilizando compuestos orgánicos aromáticos con diferente número de anillos como fuente de carbono y acero inoxidable como catalizador a través del método de deposición química de vapor es posible la síntesis de nanomateriales de carbono, en donde la microdureza de éstos podría estar en función de la complejidad estructural de la molécula del precursor.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se da un contexto sobre las nanoestructuras de carbono y la química de éstas, sobre los métodos de síntesis, las técnicas de caracterización, así como una revisión del estado del arte.

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología es una disciplina moderna que se encarga del estudio, diseño, fabricación e implementación de materiales en escala nanométrica, este término fue usado por primera vez en 1974 por el investigador japonés Norio Taniguchi; la nanotecnología involucra el conocimiento de las relaciones entre las propiedades o fenómenos físicos y las dimensiones de un material [6]. Uno de los principales avances dentro de la nanotecnología ha sido en la nanociencia de los materiales, la cual implica la síntesis de éstos como una parte fundamental de la ciencia básica. Hasta la fecha las aplicaciones y los avances en materiales nanoestructurados son dispares debido a que aún hay mucho por investigar a nivel de propiedades antes de incursionar de lleno en las aplicaciones.

Los materiales nanoestructurados se caracterizan por tener al menos una de sus dimensiones en el orden de los nanómetros (nm). Los nanomateriales se pueden clasificar como una nueva clase de materiales (ya sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, carbonáceos o bien una combinación de estos), los cuales representan una transición entre átomos, moléculas y un material con dimensiones de sólido volumétrico (bulk). Las propiedades físico-químicas de los materiales en escala macroscópica cambian respecto a estos mismos a escala microscópica. Algunos ejemplos de materiales nanoestructurados son: las nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono, los nanoalambres, las nanopartículas, las nanocebollas, entre otros [7,8].

2.2 Nanomateriales de carbono

El carbono es un elemento abundante en la naturaleza, el ser humano lo ha usado como combustible desde hace siglos, además de ser esencial en la química orgánica y formar parte de todos los seres vivos. El elemento químico carbono, con un número atómico de 6, es sólido a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de formación puede encontrarse en la naturaleza en forma cristalina o bien en forma amorfa. Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp^3 , sp^2 y sp , que dan lugar a tres estructuras básicas que encontramos de forma natural: diamante, grafito y carbinos, respectivamente. A los cuales corresponde una estructura de la geometría molecular: tetraédrica para sp^3 , trigonal plana para sp^2 y lineal para sp [9]. Los nanomateriales de carbono o CNMs por sus siglas en inglés (Carbon Nanomaterials) son compuestos a base de carbonos enlazados químicamente entre sí, con diferente arreglo estructural y en escala nanométrica ($1 \times 10^{-9}m$). Entre ellos se encuentran los fullerenos, los nanotubos o CNTs (Carbon Nanotubes), el grafeno, las nanofibras, nanobarras, los nanodiamantes, nanoconos, nanocebollas, nanobeads, las nanoesferas entre otras nanoestructuras gráficas con diferentes topologías [10-12]. Las propiedades físicas, químicas y electrónicas de los nanomateriales de carbono están fuertemente ligadas a la conformación estructural del carbono y, por lo tanto, a su estado de hibridación [13]. La configuración del carbono en su estado fundamental es: $1s^2 2s^2 2p^2$. La estrecha brecha de energía entre las capas de electrones $2s$ y $2p$ facilita la promoción de un electrón de un orbital s a un orbital p de mayor energía que está vacío en el estado fundamental. Dependiendo de las relaciones de unión con los átomos vecinos, esta promoción permite la hibridación del carbono antes mencionada (sp , sp^2 o sp^3). La energía obtenida del enlace covalente con átomos adyacentes compensa el estado de mayor energía de la configuración electrónica. Esta compensación es casi igual para los estados de hibridación sp^2 y sp^3 después de que se considera la unión fuera del plano debido a los enlaces π entre los orbitales p no hibridados. Estos estados de hibridación mutable explican la diversidad de compuestos orgánicos, así como la considerable diferencia entre las configuraciones del carbono. A altas temperaturas o presiones, el carbono asume la configuración de sp^3 trigonométrica termodinámicamente estable. Sin

embargo, en los calores de formación más bajos, el carbono adopta la conformación plana sp^2 y forma láminas de monocapa unidas por tres enlaces covalentes sigma y un enlace π único. Las interacciones débiles fuera del plano son la suma de las fuerzas de Van der Waals y la interacción entre orbitales π superpuestos de láminas paralelas. Las fuerzas de corte leves, la separación física y la modificación química interrumpen estas fuerzas interplanares débiles y hacen que los planos de grafito se deslicen entre sí [14,15]. De aquí que exista un creciente interés en el estudio de las propiedades básicas de los nanomateriales de carbono en las últimas décadas.

Los nanomateriales de carbono se clasifican en cuatro tipos de acuerdo con sus dimensiones [8,16]:

- Materiales de dimensión cero (0D) donde las tres dimensiones se ubican en el orden nanométrico, en esta categoría se encuentran las nanopartículas y los fullerenos.
- Materiales de una dimensión (1D) tienen longitud variable y conservan una dimensión en el orden de los nanómetros, como es el caso de los nanoalambres y nanotubos.
- Materiales de dos dimensiones (2D) con áreas de trabajo indefinido, mantienen su espesor en el orden de 1-100 nm; aquí se ubican las películas delgadas como el grafeno.
- Materiales de tres dimensiones (3D), son sólidos tridimensionales que presentan distintas propiedades, aquí se ubica el grafito.

Hoy en día es bien sabido que las dimensiones, las formas y las fases de los nanomateriales de carbono tienen una gran influencia en sus propiedades y aplicaciones potenciales [17], de ahí el interés en la síntesis de este tipo de nanoestructuras.

A continuación, se describirán los nanomateriales de carbono más representativos.

2.2.1 Nanotubos de carbono

En 1991 Sumio Iijima encontró que el carbono podía formar fullerenos alargados, llamados nanotubos de carbono o CNTs por sus siglas en inglés (carbon nanotubes) [18]. Desde el descubrimiento de los CNTs se han realizado un sinnúmero de investigaciones sobre sus propiedades y se ha reportado que presentan una resistencia mecánica 100

veces mayor que el acero y son hasta seis veces más ligeros que éste, también pueden llegar a conducir la electricidad y se comportan como superconductores a bajas temperaturas [18, 19].

El descubrimiento de los CNTs ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías debido a las propiedades estructurales que poseen; por ejemplo el ángulo quiral, el diámetro o incluso la presencia de “defectos”, derivando en un gran número de aplicaciones como pantallas de color, transistores, computadoras moleculares, materiales compuestos que además sean conductores, como vehículos de fármacos, etc. Las propiedades de los nanotubos han abierto un mundo de posibles aplicaciones que los ha hecho el blanco de diversos estudios enfocados a explorar su potencial en numerosas áreas [20,21].

Los nanotubos de carbono pueden ser abiertos o cerrados en la punta y se clasifican en dos tipos, dependiendo del número de paredes que los componen: los nanotubos monocapa (de una sola pared), nanotubos bicapa y multicapa (2 o más capas o paredes concéntricas) como se muestra en la figura 1, y sus propiedades dependerán del tipo de nanotubo involucrado [22].

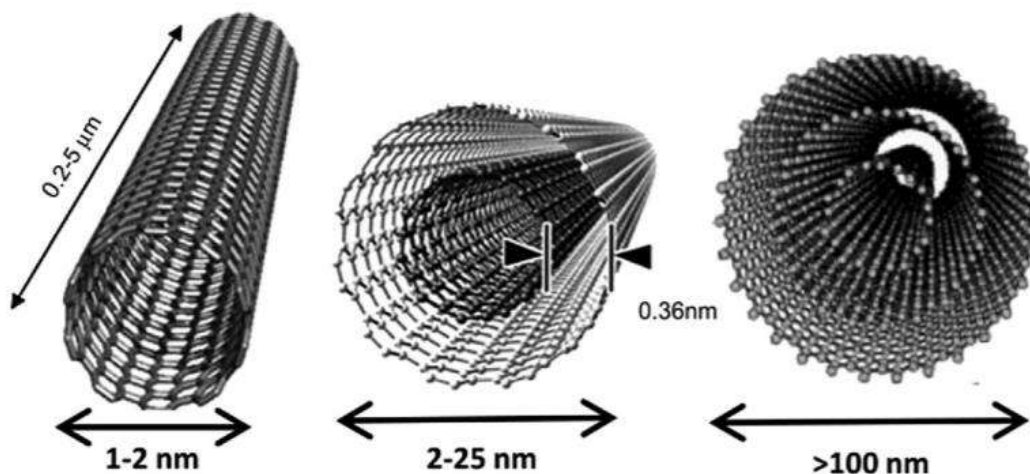


Figura 1. Tipos de nanotubos de carbono, según el plegamiento de una lámina de grafeno: monocapa, bicapa y multicapa [23]

2.2.1.1 Nanotubos de pared simple

Los nanotubos de pared simple, conocidos por sus siglas como SWCNTs (Single Walled Carbon Nanotubes) fueron reportados por primera vez en 1993, están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito (teóricamente). Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fullereno o pueden estar abiertos. Los diámetros de los SWCNTs varían en un rango de 0.8 a 2 nm y éstos poseen una conductividad térmica mayor a la del diamante a temperatura ambiente (3000 W/mK). Se caracterizan por formar enlaces covalentes, alta resistencia a la tracción y elevada conductividad térmica y eléctrica [22-24].

2.2.1.2 Nanotubos de pared múltiple

Los nanotubos de pared múltiple o MWCNTs (Multi-Wall Carbon Nanotubes) tienen una estructura similar a varios SWCNTs concéntricos con espacios entre capas de 3.4 - 3.6 Å y con diferentes diámetros. Dentro de los MWCNTs podemos ubicar a los nanotubos de doble capa o DWCNTs por sus siglas en inglés. En ambos casos su principal característica, es que muestran una relación longitud/diámetro muy elevada, la cual se conoce como relación de aspecto. Su diámetro es del orden de los nanómetros, cuentan con un módulo de Young que va de 1-1.2 TPa y una resistencia a la tracción de hasta 100 GPa, su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros, lo que da lugar a sus extraordinarias propiedades [25, 26].

Algunas propiedades entre los SWCNT y los MWCNT varían (ver Tabla I), las cuales dependen fuertemente de sus dimensiones (diámetro y longitud) y de los defectos presentes en el nanotubo ya sea en los extremos o la pared lateral del tubo, algunos defectos pueden ser: las vacancias o impurezas ocupando el lugar de un átomo de carbono, deformaciones o inclinaciones (curvaturas cóncavas o convexas) debidas a la presencia de anillos pentagonales o heptagonales en lugar de anillos hexagonales. Pero también dependen de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de

grafito, es decir de cómo se enrolla la hipotética lámina de grafito que da lugar al nanotubo [26, 27].

Tabla I. Propiedades de los nanotubos- modificada [27]

Propiedad	SWCNTs	MWCNTs
Módulo de Young	1 TPa	1-1.2 TPa
Conductividad térmica	1750 - 5800 WmK	>3000 WmK
Resistencia a la tracción	60 GPa	-----
Resistividad	$10^{-6} \Omega\text{m}$	$10^{-6} \Omega\text{m}$
Densidad de corriente máxima	$10^7 - 10^9 \text{ A cm}^2$	$10^7 - 10^9 \text{ A cm}^2$
Conductancia (medida teóricamente)	$(6.5 \text{ k}\Omega)^{-1} / (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$	$(6.5 \text{ k}\Omega)^{-1} / (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$

Existen tres tipos de arreglos atómicos en un nanotubo de carbono y están determinados por la forma en que se enrolla sobre si la red hexagonal: los nanotubos “tipo sillón” (arm-chair), los “zig-zag” y los quirales (chiral) (Fig. 2). En sillón, el tubo se cierra por los vértices de los hexágonos y la línea axial del cilindro pasa por un vértice de cada hexágono sucesivo. En zig-zag, el tubo se cierra por los lados de los hexágonos y la línea axial del cilindro pasa por un lado de cada hexágono alterno. Quiral es la forma más común de un CNT; hay inclinación, menor simetría y, como consecuencia, dos formas enantioméricas y la línea axial forma un ángulo con cualquier línea que una sucesivos átomos equivalentes en los hexágonos. Se ha encontrado que todos los nanotubos tipo “sillón” son conductores de electricidad. Los “zig-zag” en algunos casos son conductores y en otros casos semiconductores, y los quirales son semiconductores [26,28].

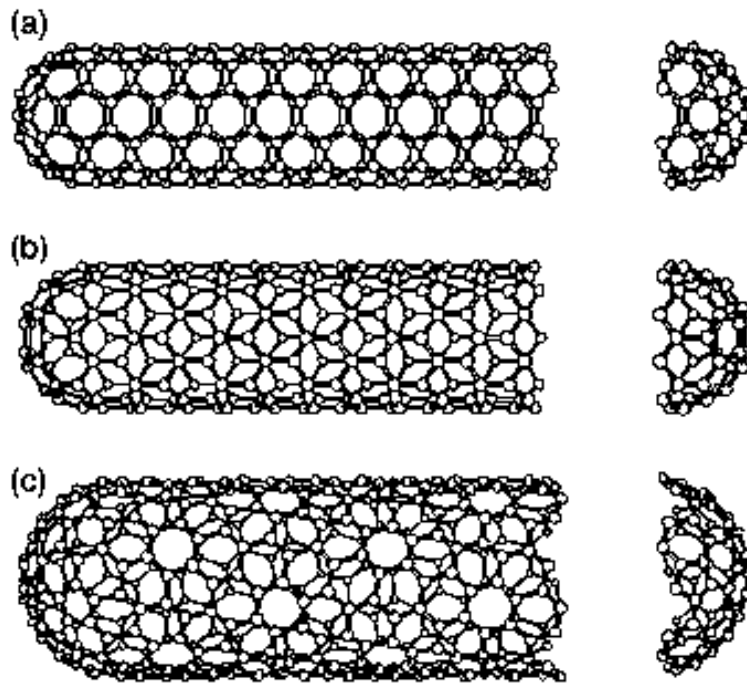


Figura 2. Nanotubos: a) “tipo sillón” (arm-chair), b) “zig-zag” y c) los quirales (chiral) [22]

2.2.2 Mecanismos de crecimiento en nanotubos

Existen diferentes mecanismos de crecimiento en la síntesis de nanotubos que dependen de la fuente de carbono, el catalizador y el método. Sin embargo, de manera general se conocen dos: modelo de crecimiento de punta y modelo de crecimiento de base.

Modelo de crecimiento de punta (Baker y Harris)

El equipo de investigación dirigido por Baker en los años setenta observó el crecimiento de nanofibras de carbono sintetizadas a partir de acetileno y partículas de níquel por microscopía electrónica, lo que les permitió proponer un mecanismo de crecimiento basado en la difusión de carbono a partir del catalizador metálico usado, durante la síntesis ocurre un proceso endotérmico que genera un gradiente de temperatura, razón por la cual se da la precipitación del carbono en el metal. Este mecanismo de crecimiento se da cuando la interacción entre el sustrato y el catalizador es débil debido al ángulo agudo de contacto ($<90^\circ$) que se da entre ambos y se detiene cuando la partícula

metálica es recubierta por un exceso de carbono lo que se conoce como envenenamiento de la partícula [22, 29, 30]. El mecanismo de Baker y Harris se representa en la Figura 3.

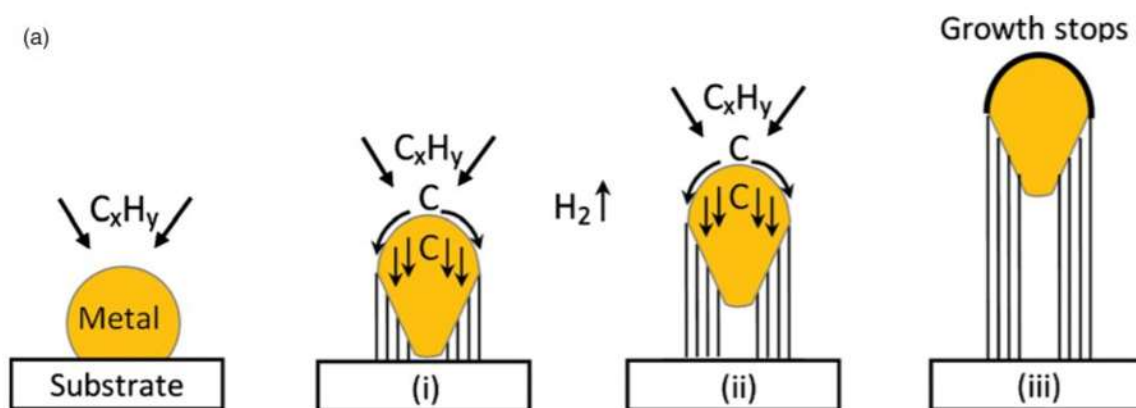


Figura 3. Mecanismo de Baker y Harris [29]

Modelo de crecimiento de base

Este mecanismo ocurre cuando la interacción entre sustrato y catalizador es fuerte debido al ángulo obtuso ($90^\circ >$) que se forma entre la partícula metálica y el carbono. El carbón se difunde a lo largo del gradiente de concentración y el material carbonáceo precipita mientras que el catalizador permanece en el sustrato como base de la estructura. Las terminaciones de capas incompletas de carbono, observadas en las superficies de los tubos y las puntas de los conos, sugieren que la extensión y el engrosamiento de los tubos ocurren por el crecimiento de islas de los planos basales de grafito en las superficies de los tubos existentes [29, 31], ver Figura 4.

(b)

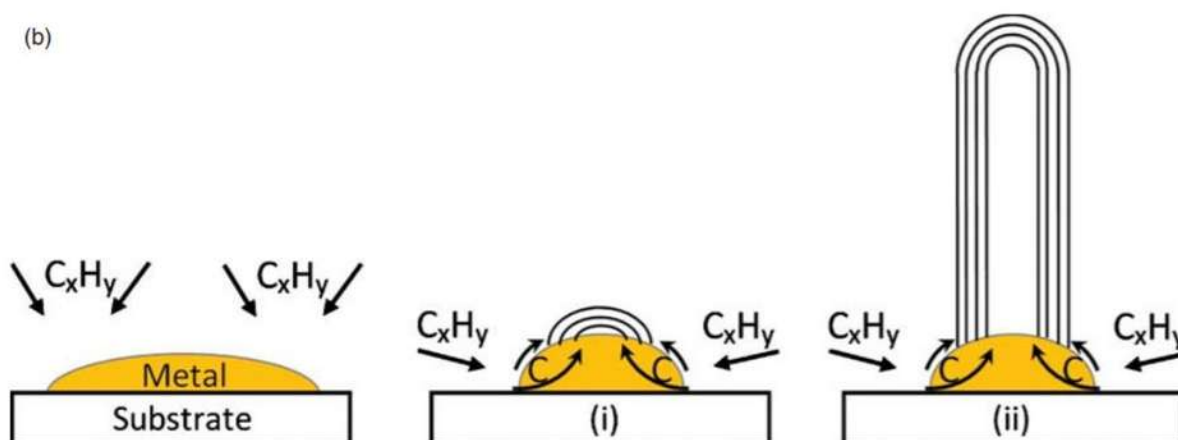


Figura 4. Mecanismo de base [29]

2.2.3 Fullerenos

Los Fullerenos se consideran los primeros materiales nanoestructurados sintetizados en laboratorio. Están formados por redes cerradas de carbono con enlaces covalentes, que contienen al menos 12 pentágonos y cualquier número de hexágonos (Fig. 5). El fullereno se considera una partícula simétrica y por ende cristalina. Fueron descubiertos en 1985 por Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, y sus colegas Richard Smalley y Robert Curl, de la Universidad de Rice. Estos investigadores encontraron resultados en los espectros de masa de muestras de carbono evaporado, probando la existencia de los fullerenos y su estabilidad estructural [22,32]. En 1990, Wolfgang Kratschmer, Donald Huffman y sus colegas reportaron la obtención de cristales de C_{60} acomodados en los vértices de un cubo, con un diámetro de 0.7 nanómetros. La molécula C_{60} , que tiene la misma forma de una pelota de fútbol, fue llamada buckminsterfullereno, en honor al arquitecto norteamericano que diseñó los primeros domos geodésicos: Robert Buckminster Fuller (33). Desde el descubrimiento de los fullerenos, la nanotecnología del carbono se ha desarrollado rápidamente, la investigación en este campo se centra en la síntesis limpia con propiedades deseadas para potenciar las aplicaciones.

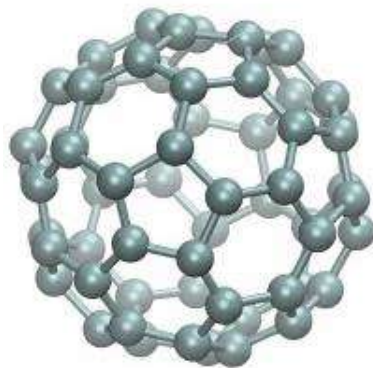


Figura 5. Buckminsterfullereno [32]

2.2.4 Esferas de carbono

Los materiales de carbono con forma esférica han recibido distintos nombres; estos incluyen, bolas de carbono, nanoesferas de carbono, microperlas de carbono, negros de carbón, cebollas, perlas de carbono, microperlas mesoporosas, etc. Los cuales dependen sobre todo del tamaño que posean. Las propiedades, tamaños y morfología de las esferas pueden variar, no parece haber una nomenclatura consistente para nombrar estos materiales esféricos; por lo que suele usarse el término genérico esferas de carbono ó CSs por sus siglas en inglés (Carbon Spheres). La forma esférica no es una forma peculiar del carbono; de hecho distintos estudios han indicado la amplia gama de estrategias y enfoques que se pueden utilizar para fabricar materiales esféricos en forma sintética. Un objetivo clave al hacer materiales esféricos es asegurarse de que sean monodispersos y que se pueda controlar el tamaño (diámetro) y las propiedades químicas del borde externo [34].

Pero cómo surge esta forma peculiar del carbono, se sabe que Iijima fue el primero en reconocer la estructura concéntrica de las partículas poliédricas de grafito presentes en películas delgadas de carbono amorfo depositadas en vacío. Posteriormente, en 1992, Daniel Ugarte observó dentro de un microscopio electrónico, que por medio de la

irradiación de electrones era posible generar arreglos de carbono cuasiesféricos que recibieron el nombre de “estructuras tipo cebolla” o CNOs siglas que provienen de su nombre en inglés (Carbon Nano Onions). Estas se consideran las primeras esferas de carbono. Los arreglos tipo cebolla se suman a la familia de los fullerenos [35, 36]. Pero por qué las estructuras de cebolla son altamente esféricas y cómo los átomos de carbono gráfiticos se reorganizan para alcanzar la esfericidad, además cómo está relacionado con los mecanismos de crecimiento asociados al grafito, son cuestionamientos que explican la esfericidad de las esferas de carbono que presentan un mecanismo de crecimiento tipo cebolla. Inicialmente, se propuso que las cebollas gráficas fueran como fullerenos C60, es decir, una estructura icosaédrica con $\Delta r_i = 6.4 \times 10^{-4}$ (casi esférica), y por lo tanto se pudiera usar como la primera concha en una estructura de cebolla, la cual estuviera formada solo con anillos de carbono pentagonales y hexagonales. La razón para considerar a las CNOs como estructuras icosaédricas es que la separación promedio entre capas es cercana $3.35 \text{ \AA}$ similar a la distancia entre capas de grafito. Otro estudio propuso que se podrían generar estructuras redondas al eliminar las cúspides (pentágonos y átomos vecinos) de los fullerenos icosaédricos [37]. De acuerdo con la Ley de Euler, un fullereno cerrado con la misma topología que una esfera debe constar de 12 pentágonos más cualquier número de hexágonos, excepto uno. Se puede introducir heptágonos en la estructura de un nanomaterial esférico siempre que cada heptágono coincida con un pentágono adicional, el pentágono es el responsable de la curvatura positiva, para compensar la curvatura negativa asociada con el heptágono. Debido a que el número de pentágonos en cualquier fullereno icosaédrico está limitado a 12, las facetas (es decir, la pérdida progresiva de esfericidad) aumentan a medida que aumenta el número de hexágonos. Reemplazar hexágonos con pares de heptágono/pentágono aumentará la esfericidad a expensas de la facetación (proceso de eliminación de partes de un polígono, poliedro o politopo, sin crear nuevos vértices). Ugarte ha demostrado que las estructuras gráficas poliédricas se convierten en cebollas cuasi esféricas por irradiación electrónica elevada [38]. Terrones & Terrones [39] presentan cálculos de minimización de energía que demuestran que tales transformaciones son favorecidas; sin embargo, el mecanismo asociado con tal conversión no está claro, ellos atribuyen esta conversión a las regiones tensas de las

partículas poliédricas que se rompen selectivamente por la irradiación de electrones con la expulsión de fragmentos de carbono centrados en las cúspides pentagonales, generando dominios grafiticos que contienen agujeros. Aunque es probable que tales estructuras perforadas sean flexibles y se deformen con facilidad. Ellos sugieren que al romperse las partículas se puede dar un reordenamiento en los átomos de carbono, el cual se puede dar por la reagrupación de regiones tensas (cúspides pentagonales y defectos), donde las cadenas de carbono rotas, átomos deslocalizados, intersticiales, carbono amorfo o fragmentos grafiticos se organizan en configuraciones esféricas-concéntricas más estables. Las interacciones de Van der Waals también pueden desempeñar un papel muy importante en este contexto, ya que pueden mantener una distancia constante entre capas, estabilizando así la estructura esférica. Los anillos de carbono heptagonales y pentagonales generan cebollas cuasi esféricas que no poseen una simetría particular por lo que no son cristalinas (amorfos), las cebollas cuasi esféricas no necesariamente tienen que seguir un valor predeterminado de secuencia de tamaños, como 60, 240, 540, 960, 1500, etc., y puede considerarse como disposiciones de carbono metaestables [37, 39]. Otros autores han estudiado la importancia de los defectos tales como anillos de carbono pentagonal, heptagonal u octagonal y su efecto en la esfericidad de la cebolla. Brabec y colaboradores sugieren que las estructuras esféricas grandes contendrán un número sustancial de tales defectos a altas temperaturas. La presencia de estos defectos está asociada con la estructura del estado fundamental facetado, lo que lleva a una curvatura uniforme [40,41].

El arreglo de los átomos de carbono en las cebollas es similar al que presentan las esferas de carbono. Las CSs presentan un arreglo hexagonal con la inclusión de anillos pentagonales, heptagonales y en algunos casos octagonales, son estos anillos los que favorecen la curvatura de las esferas como ocurre en las cebollas. Kang y Wang plantearon en su investigación que estos anillos promueven un tipo de curvatura en las láminas de grafeno que conforman las esferas, ellos sugieren que para los carbonos hexagonales (C6) la curvatura sea cero, para los heptagonales (C7) sea positiva y para los pentagonales (C5) la curvatura sea negativa. Lo anterior se muestra en la Figura 6 donde se muestra como la curvatura de las esferas se favorece por la presencia de

anillos pentagonales y heptagonales interceptados en la estructura hexagonal, misma que presentan los nanotubos de carbono que carecen de curvatura [42].

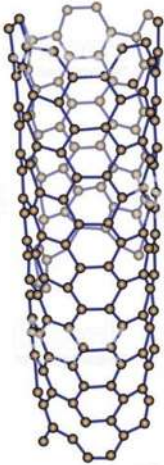
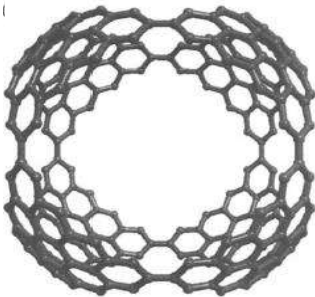
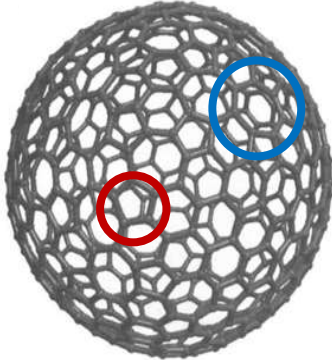
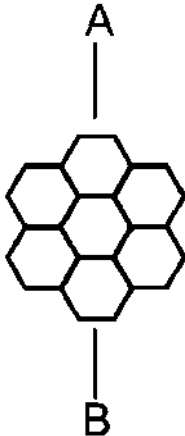
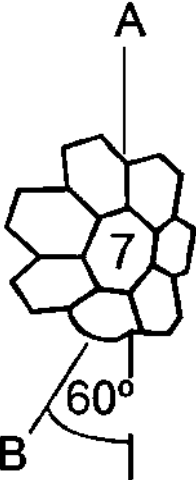
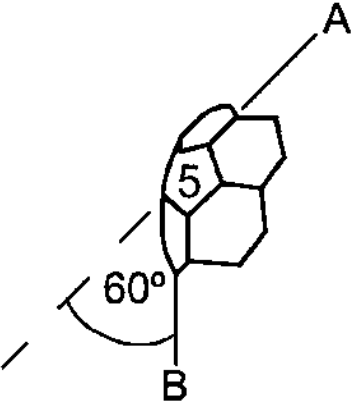
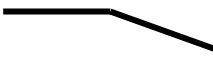
Nanotubo conformado unicamnete con anillos hexagonales	Esfera en formación	Esfera conformado con anillos hexagonales con la inclusión de anillos, penta, hepta y octagonales.
		
Hexagonal	heptagonal	Pentagonal
		
		
Curvatura cero C_6	Curvatura positiva C_7	Curvatura negativa C_5

Figura 6. Curvatura de las nanoestructuras de carbono [39, 42]

En el mismo sentido, Inagaki expone una clasificación de las esferas de acuerdo con la textura que éstas presentan, para clasificar la textura en una escala nanométrica con base del esquema y el grado de orientación preferida de las capas de carbono hexagonales de las unidades estructurales básicas (BSU) dentro de la CSs. Se sabe que estas texturas gobiernan el comportamiento de grafitización y también varias propiedades de las nanoestructuras [43]. De acuerdo con el trabajo de Inagaki son posibles distintos tipos de disposiciones de las capas de carbono como: radiales y concéntricas. Sin embargo, en las esferas de mesofase, se sabe que el esquema de orientación de las capas de carbono es radial, al menos cerca de la superficie, como muchos autores han confirmado desde Brooks y Taylor [44]. Hoy sabemos que capas de carbono en forma radial y concéntrica, son posibles al centrarse en los cuerpos esféricos de carbono. Los cuales se pueden clasificar en tres a partir de su textura nanométrica disposiciones concéntricas, radiales y aleatorias de capas de carbono como se muestra en la Figura 7a.



Figura 7. Clasificación de las esferas, tomada y modificada [43, 45]

Inagaki [43] también ahonda en cómo se dan estas texturas en los cuerpos esféricos; la textura concéntrica siempre se produce de acuerdo a la interfaz entre las diferentes fases, se asocia a la interfaz entre fases: líquida / gaseosa, sólida / líquida o sólida / gas.

Por otro lado, la formación de esferas de carbono con textura radial se produce con un interfaz líquido / líquido.

Esta correspondencia parece ser razonable debido a una fuerte interacción entre las esferas y sus alrededores durante su formación. Esta teoría surge del fundamento para la nucleación y crecimiento de cristales que plantea que el radio crítico de un núcleo depende de la energía interfacial [43]. Esta energía interfacial está fuertemente relacionada con la diferencia en las energías superficiales entre las dos fases en contacto en la interfaz. Durante la formación de estas partículas esféricas, las BSU se componen de un apilamiento paralelo de anillos aromáticos condensados. En estas unidades, se supone que la anisotropía es similar a la de las capas de grafito por ello se toma esta teoría como base para explicar el arreglo de las capas de carbono. La tabla II explica la relación de la interfaz con el tipo de textura. Por ejemplo, en el carbón black, la interfaz se encuentra entre el líquido y el gas de acuerdo con el mecanismo usado [43], por lo tanto, se supone que la energía interfacial es grande. En este caso, el factor determinante para la formación de textura nanométrica es tener un mínimo energía de superficie de las partículas, que se puede lograr enfrentando los planos basales de las BSU a los alrededores, lo que conduce a la textura concéntrica.

Tabla II. Relación de la interfaz con el tipo de textura [43].

Carbono	Condiciones de formación	Interfaz	Textura
Carbon black	Descomposición térmica de gases de hidrocarburos	Líquido/ gas	Concéntrico
Coque (líq)	Descomposición del petróleo en el núcleo de carbono	sólido/ líquido y líquido/gas	Concéntrico
Nódulos de grafito	Precipitación en fundición	sólido / líquido.	Concéntrico
Esferas de mesofase	Segregación en resina fundida	líquido/líquido	radial
Esferulas de carbono	Descomposición y carbonización bajo presión	líquido/líquido	radial
Esferas de carbono	Carbonización sólida de precursores orgánicos	sólido/ gas	radial

Para el caso de las esferas de mesofase en interfaz líquido- líquido predomina una disposición radial de anillos aromáticos condensados, donde la orientación de las capas de carbono hexagonales que conforman las esferas se da de forma ordenada manteniendo una cierta cantidad de energía interfacial que es la causante de dicho acomodo. Durante el crecimiento de la esfera, la textura radial debe mantenerse, ya que la interfaz todavía se encuentra entre dos líquidos. La textura nanométrica de los cuerpos esféricos se determina a priori, es decir, una disposición aleatoria de pequeñas BSU. Se supone que la energía interfacial gobierna razonablemente la textura nanométrica de los cuerpos esféricos de carbono en la etapa de su formación [43, 44].

Las esferas no solo se clasifican de acuerdo con su textura, también si son sólidas, núcleo-carcaza o huecas [20, 45] como se observó en la Figura 7b. Otra forma de clasificarlas es de acuerdo con su tamaño, en particular, su diámetro [26]; se reconocen tres categorías: esferas bien grafitizadas (2–20 nm), esferas menos grafitizadas (50-1000 nm) y perlas de carbono o carbon beads (>1000 nm). Se sabe que los tamaños de CSs varían desde unos pocos nanómetros (como se encuentra en las cebollas) hasta muchas micras. En la mayoría de los casos dependen del procedimiento de síntesis. Las áreas de superficie de las CSs también varían; van de valores muy bajos (<2 m²/g) a valores altos (> 1200 m²/g). Estos valores se pueden adaptar mediante los procedimientos de síntesis [34].

2.3. Aplicaciones de los CNMs

Actualmente los CNMs existen como objetos individuales a nanoescala o ensamblados en estructuras de microescala con diferentes grados de organización, desde aleatorios hasta altamente ordenados y jerárquicos. Sin embargo diversas investigaciones trabajan en el desarrollo de numerosos enfoques para fabricar nanomateriales a gran escala con la finalidad de lograr comercializar aplicaciones que generen un verdadero impacto en la sociedad, aunque los esfuerzos relacionados con la producción todavía enfrentan problemas serios, como baja tasa de fabricación, bajo rendimiento (por ejemplo, bajo consumo de carbono y pérdidas rápidas de catalizador), grandes variaciones en las propiedades del material [46] y alto costo de producción (por ejemplo, 5 g de fullereno

C60 con grado de pureza de 99.99% están disponibles comercialmente por \$ 1550.00 dls) [47]. Otro aspecto importante es el costo de los precursores en la síntesis, por lo general son los hidrocarburos como el metano, acetileno, xileno, tolueno, benceno, etc., que han aumentado la demanda debido a la popularidad de la deposición de vapor químico en la producción de nanotubos. Sin embargo, los hidrocarburos se refinan a partir del petróleo y, por tanto, son fuentes caras, una alternativa viable que hoy en día se estudia es el uso de recursos naturales como fuente de carbono ya que tienen la ventaja de la abundancia, el bajo costo y el respeto al medio ambiente [48]. Las propiedades de los nanomateriales de carbono resultan sumamente interesantes hoy en día, sobre todo con el desarrollo de una alta demanda en cuestiones de medio, energía limpia y eficiencia. El uso de las nanoestructuras de carbono, ya sean nanotubos, nanoesferas, nanofiebras, etc., tienen un enfoque prometedor para futuras aplicaciones móviles y estacionarias de generación de energía donde tienen lugar las nanoestructuras, debido a las propiedades características que poseen como lo son el tamaño nanométrico y la conductividad eléctrica [15]. Otras aplicaciones interesantes sobre todo para los nanotubos de carbono son en la creación de pantallas planas a base de emisión de campo, en nanodispositivos electrónicos como transistores de efecto campo, tubos de rayos catódicos, lámparas, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos X, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, nanotriodos, betatrones, diodos, dispositivos optoelectrónicos, así como en la creación de nuevos materiales como es el caso de polímeros reforzados con MWCNTs, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas del polímero. En el área biológica se realizan estudios para utilizarlos como biosensores, o vehículos en la administración de fármacos y en la regeneración de tejidos. Para utilizar los nanotubos en las aplicaciones antes mencionadas se requiere de una “funcionalización”, la cual algunos autores la definen como “la modificación de propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de los nanotubos de carbono o mediante la inserción de estas especies en su interior” [49]. Las esferas de carbono se aplican de manera similar a los nanotubos ya que las propiedades tanto físicas como químicas de éstas son muy similares a los nanotubos; algunas de las aplicaciones más prometedoras para las CSs son en baterías de litio,

soporte de catalizador, en la encapsulación de metales de transición activos, como lubricantes por su forma, en la eliminación de contaminantes en agua o como material de refuerzo en matrices poliméricas [34, 50-53]. Las aplicaciones de los nanomateriales van enfocadas a miniaturizar los dispositivos actualmente utilizados ofreciendo al mismo tiempo mayor velocidad, densidad y eficiencia.

2.4 Métodos de síntesis

Existen numerosos métodos para producir nanomateriales de carbono; de manera general se dividen en dos tipos: el primero se basa en la descomposición a alta temperatura de materiales carbonaceos en una atmósfera inerte; dentro de éste se encuentran los más utilizados como deposición química de vapor, arco eléctrico y ablación láser. El segundo procedimiento se basa en la pirólisis a baja temperatura y la descomposición catalítica de compuestos orgánicos mediante el tratamiento térmico de polímeros u otros materiales, en una autoclave. Se explicará brevemente los métodos más comunes.

2.4.1 Arco eléctrico

Este método consiste en un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor intensos; se forma entre dos barras (electrodos) de grafito: ánodo y cátodo, en una atmósfera de gas inerte a baja presión. Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa la cual evapora los átomos de carbono formando el material carbonáceo alrededor de los electrodos (Fig. 8). Esta técnica tiene la desventaja de producir una mezcla de componentes que requiere de la separación de las nanoestructuras formadas del carbón amorfo también formado, así como de las partículas catalíticas aun presentes, sobre todo para la producción de SWCNTs [29, 54].

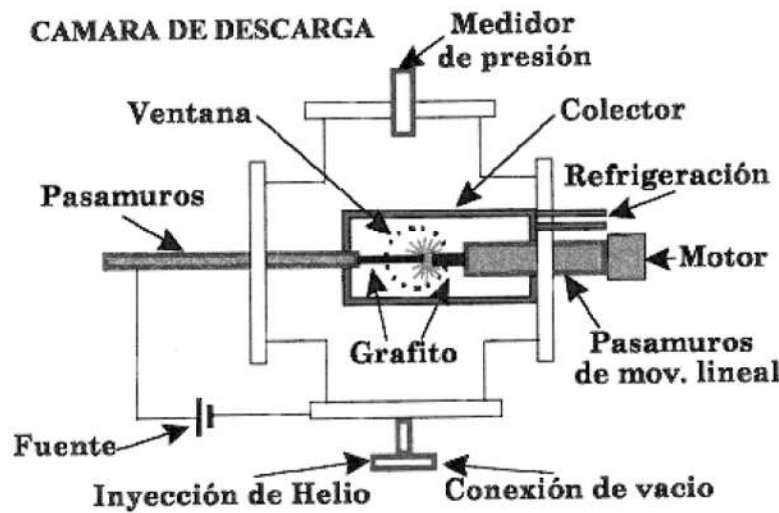


Figura 8. Dispositivo experimental del método de descarga por arco eléctrico [54]

Este método puede tener hasta un 30% de rendimiento en la producción de nanoestructuras de carbono. El rendimiento depende de la uniformidad del arco de plasma y de la temperatura a la que se forma el depósito de carbono. El método de arco eléctrico fue utilizado por lijima en la síntesis de MWCNTs la primera vez que se reportó la síntesis de éstos [55-58].

2.4.2 Ablación láser

Un grupo de investigadores de la Universidad de Rice (EEUU) reportó la síntesis de nanotubos de carbono por vaporización láser por primera vez en 1995. En este método se forma una columna de vapor que se expande y enfría rápidamente. Al producirse el enfriamiento de las especies vaporizadas se condensan entre si átomos de carbono que dan lugar a la formación de las nanoestructuras (Fig. 9). Los catalizadores se adhieren a las estructuras de carbono evitando que estas se cierren, lo cual promueve el crecimiento de los nanotubos. Los nanotubos producidos son multicapa en el caso de utilizar un blanco de grafito puro, y de capa única en el caso de añadir catalizadores metálicos (Co, Ni) al blanco. La vaporización por láser resulta en un mayor rendimiento en la producción de nanotubos de carbono que el arco eléctrico, además, los nanotubos presentan mejores propiedades, mayor pureza, y una distribución en diámetro y longitud más estrecha [59,60].

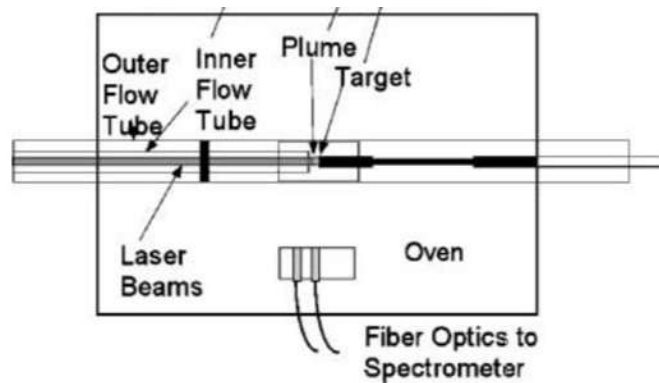


Figura 9. Esquema del método de ablación láser [59]

Usando este método de síntesis hasta un 70% del blanco utilizado se transforma en nanomateriales de carbono como los CNTs. Sin embargo presenta ciertas desventajas, como el costo del láser que se requiere y del mantenimiento del equipo, además es una técnica poco viable para reproducir a gran escala [59].

2.4.3 Deposición química de vapor

El método de deposición química de vapor o CVD (Chemical Vapor Deposition) es un proceso químico de alto rendimiento que es utilizado para sintetizar productos de alta pureza (Fig. 10). De manera general este método involucra la disociación de reactivos en fase gaseosa como hidrocarburos que estén activados ya sea por calor, luz o un plasma, para dar paso a la formación de un producto sólido estable en presencia de un sitio activo que actúe como catalizador y de un gas portador de átomos de carbono, siendo las temperaturas típicas del horno entre 500 y 1200 °C. Los radicales del precursor precipitan en la superficie del sustrato (arriba- abajo) utilizado. Una vez que el proceso comienza, se produce un transporte continuo en el material que precipitó previamente. Es en ese momento cuando las nanoestructuras comienzan a aumentar su longitud (crecimiento). Las partículas catalíticas empleadas comúnmente como sustrato son metales de transición, sin embargo, recientemente otros elementos han probado ser eficientes como carburos u óxidos metálicos y no metálicos [61, 62].

Es muy común utilizar la deposición química de vapor en la síntesis de distintos nanomateriales de carbono, en la actualidad se reportan diversas variantes del método CVD, como PECVD y PACVD en los cuales solo cambia el recurso energético utilizado para activar la reacción química o bien MOCVD en la que se utilizan precursores organometálicos pero de manera general en todos aplica la misma metodología [62,64].

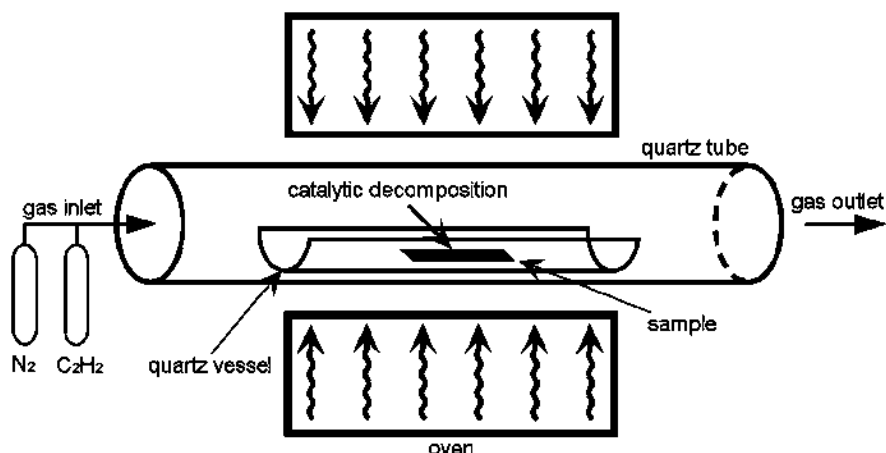


Figura 10. Esquema del método de CVD [64]

El método CVD ha sido desarrollado para la producción a gran escala por su simplicidad y la seguridad, de los métodos de síntesis es el más prometedor por ser mejor a otros métodos respecto a pureza, concentración y linealidad controlada. Kumar y colaboradores [29] sugieren que las aleaciones son mejores catalizadores que los metales puros. Los nanomateriales sintetizados por este método suelen tener alta densidad y un número significativo de defectos, tales como pentágonos o heptágonos lo que puede ser útil o no dependiendo de la aplicación que se les quiera dar. No se requiere purificación en este método a menos que el metal catalizador necesite ser eliminado [65].

2.5 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que se puede añadir a una reacción para aumentar la velocidad de reacción al disminuir la energía de activación o al cambiar el mecanismo de reacción sin ser consumido en el proceso. En la síntesis de nanomateriales un catalizador debe poseer sitios activos en la superficie, los cuales son necesarios para la

adsorción de los reactivos, la ruptura y la formación de enlaces, y la desorción de los productos. Además debe poseer una excelente estabilidad estructural que es esencial para garantizar que la actividad catalítica sea efectiva y eficiente durante un largo período. Los metales y los óxidos metálicos son, sin duda, los catalizadores más utilizados en muchos procesos catalíticos industrializados [66]. El papel del catalizador es crítico en la producción de CNMs. Se pueden usar una gran cantidad de metales de transición, por ejemplo, Fe, Mo, Co, Ni y ferroceno, sin embargo, el hierro es el catalizador más utilizado para la síntesis [62]; esto se debe a que las partículas de Fe se activan en el proceso CVD y quedan expuestas para la captura y acumulación de carbono [67]. Sin embargo, estos catalizadores basados en metales a menudo sufren múltiples desventajas competitivas, que incluyen su alto costo, baja selectividad, baja durabilidad y efectos ambientales perjudiciales causados por residuos de catalizador y / o productos secundarios indeseables [66]. Por lo tanto, es altamente deseable desarrollar un proceso con un catalizador que disminuya las desventajas anteriormente mencionadas; un catalizador económico, de alto rendimiento y que se pueda reutilizar sin que esto afecte al producto. Una alternativa es el uso de un catalizador reutilizable y que sea fácil de separar del producto final, la barra de acero inoxidable austenítico AISI es una alternativa viable, Camili y coautores [68], usaron un catalizador de acero AISI 316, mientras que Granados y colaboradores usarán AISI 304 [69], que es un acero de uso comercial e industrial, es de bajo costo, asequible y tiene la posibilidad de usarse en más de una ocasión. El mecanismo de nucleación y crecimiento de los depósitos de carbono sigue siendo controvertido y se necesitan más investigaciones para dilucidar las razones fundamentales detrás del crecimiento de nanoestructuras de carbono de alta calidad en sustrato de acero inoxidable [67].

2.6 Precursores orgánicos

Para el crecimiento de nanoestructuras de carbono se requiere de compuestos a base de carbono que se descompongan en sus principales radicales y condensen para dar paso a la formación de las estructuras, hay un sinnúmero de compuestos naturales y sintéticos que se pueden utilizar hoy en día. Los compuestos orgánicos son útiles como

precursores para la formación de nanotubos de carbono, fullerenos o grafeno y otras nanoestructuras en pequeñas cantidades. Los compuestos orgánicos se caracterizan por tener carbono como elemento principal, casi siempre enlazado al hidrógeno, con menos frecuencia pueden encontrarse enlazados al nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. Forman enlaces covalentes estables, los cuales dan lugar a cadenas lineales, ramificadas o cíclicas. Pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos y no son buenos conductores de electricidad. Los puntos de ebullición y fusión de los compuestos orgánicos suelen ser bajos. Son combustibles: la mayoría de los compuestos orgánicos tienen la propiedad de arder en presencia del oxígeno y tienen solubilidad, es decir, algunos compuestos orgánicos son solubles en disolventes orgánicos, como el plástico en gasolina, mientras que otros son solubles en agua, como el alcohol y el azúcar. Presentan isomería: es la propiedad de formar diferentes compuestos con el mismo número de átomos. Por ejemplo, la fructosa y la glucosa son compuestos diferentes que tienen la misma cantidad de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno [69, 70]. Una forma de clasificar a los compuestos orgánicos es por su forma, de tal modo que se tienen entonces tres tipos de compuestos orgánicos:

Compuestos alifáticos: son los que forman estructuras de cadenas, ya sean lineales o ramificadas. Por ejemplo, los hidrocarburos como el propano.

Compuestos aromáticos: son aquellos que forman estructuras de anillos con varios enlaces dobles conjugados, de las cuales deriva la propiedad de la aromaticidad. Por ejemplo, la naftalina ($C_{10}H_8$) y el benceno (C_6H_6).

Compuestos heterocíclicos: su estructura se forma de anillos de carbono enlazados a otros elementos, como el nitrógeno. Por ejemplo, la sacarina ($C_7H_5NO_3S$) [68].

Un ejemplo sencillo de un compuesto orgánico usado como fuente de carbono en la síntesis de CNMs es el benceno (Fig. 11), varios autores han usado este compuesto de manera exitosa en la síntesis principalmente de nanotubos de carbono [71,72]. El benceno es una molécula plana con todos sus carbonos e hidrógenos ubicados en el mismo plano, es un compuesto particularmente estable, las seis longitudes de sus enlaces carbono-carbono son iguales porque son uniones idénticas [73].



Figura 11. Estructura del benceno [73]

Existen otros compuestos orgánicos interesantes que no se han utilizado de manera práctica en la síntesis de nanoestructuras, compuestos derivados de reacciones específicas como la de cicloadición de Diels-Alder. Este proceso de cicloadición permite la formación estereoselectiva de anillos de ciclohexeno que poseen hasta cuatro centros estereogénicos (átomos o moléculas que en el intercambio de dos grupos conlleva a un estereoisómero) contiguos mientras que las variantes intramoleculares y transanulares facilitan la formación simultánea de hasta tres anillos carbocíclicos. Este tipo de reacciones es una de las metodologías más utilizadas en química orgánica, involucra un compuesto con dos dobles enlaces conjugados (dieno) y una olefina simple (dienófilo) para dar como resultado un compuesto anillado que puede utilizarse como materia prima en la formación de nanoestructuras [74, 75]. Como ejemplo de estas reacciones tenemos a las maleimidas (compuesto químico con fórmula $\text{H}_2\text{C}_2(\text{CO})_2\text{NH}$), en el caso específico la N-Fenilmaleimida (Fig.12).

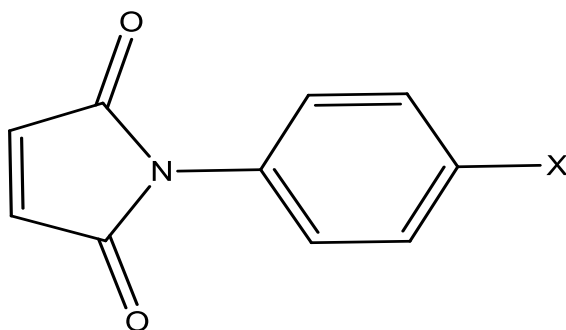


Figura 12. Estructura de la N- fenilmaleimida

Un dienófilo importante en las reacciones de Diels – Alder es el anhídrido maleico (Fig. 13), un sólido incoloro que se obtiene a partir del n-butano o del benceno. Se utiliza como materia prima de muchas sustancias debido a los dobles enlaces que presenta lo cual lo

vuelven altamente reactivo, entre sus usos sobre salen la polimerización con glicoles y epóxidos para dar poliésteres y en la síntesis de plaguicidas [76].

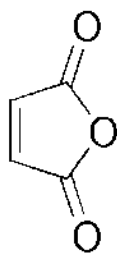


Figura 13. Estructura de la anhídrido maleico

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) son compuestos orgánicos derivados de la combustión de material orgánico, principalmente, contienen al menos dos anillos aromáticos. Los HAPs se clasifican según su origen en: biogénico, petrogénico y pirogénico. Los HAPs biogénicos son producto de procesos metabólicos de organismos microscópicos, también provienen de la degradación de la materia orgánica en condiciones aerobias y anaerobias [77]. Los HAPs pirogénicos son producto de la combustión incompleta de todo material orgánico, incluyendo: hidrocarburos y carbón mineral. Los HAPs petrogénicos son derivados del petróleo, sus principales compuestos incluyen homólogos alquilados (con radicales) y no sustituidos (compuestos padre) de naftalenos, fluorenos, fenantrenos, dibenzotiofenos y crisenos [78]. El naftaleno (Fig. 14) se clasifica como aromático porque sus propiedades son similares a las del benceno, su fórmula química es $C_{10}H_8$, se caracteriza por su participación en reacciones de sustitución electrofílica en las que se desplaza el hidrógeno en forma de ion conservándose así el sistema anular. Es tan estable como el benceno pero se reduce y oxida con mayor facilidad solo hasta la etapa donde se genera un benceno sustituido. Su uso primordial es en la manufactura de plásticos de cloruro de polivinilo o como base para la síntesis de compuestos naftalénicos, antranílicos, hidroxilados, aminos y sulfónicos [73].

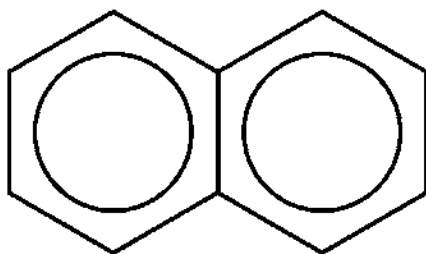


Figura 14. Estructura del naftaleno [73]

El antraceno (Fig.15), también es un hidrocarburo aromático policíclico, a temperatura ambiente se trata de un sólido blanco inodoro que sublima fácilmente, es menos resistente a la oxidación y reducción que el naftaleno, estas características lo hacen un compuesto susceptible a reacciones Diels-Alder.[75]. El antraceno se obtiene comúnmente del alquitrán, este a su vez se obtiene de la destilación destructiva de ciertas materias, principalmente de la hulla, el petróleo, la turba, los huesos y de algunas maderas resinosas y otros materiales vegetales y minerales. Raras veces se preparan derivados del antraceno directamente del mismo antraceno. [73].

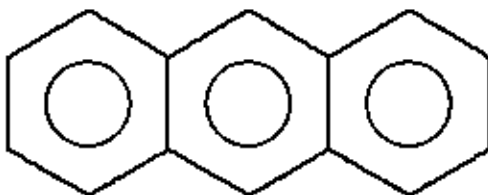


Figura 15. Estructura del antraceno [73]

El pireno es un tipo de hidrocarburo aromático policíclico (Fig. 16). Es un compuesto formado por 4 anillos de benceno fundidos, presenta un punto de fusión de 179°C y de ebullición de 495°C, es altamente volátil y soluble con los compuestos orgánicos lipofílicos. Se forma por la combustión incompleta de la materia orgánica (incendios forestales, carbón, petróleo), emisión de gases vehiculares, humo del cigarrillo y como derivado de varios procesos en la industria alimentaria y también en diferentes prácticas de cocción en el hogar [73, 79].

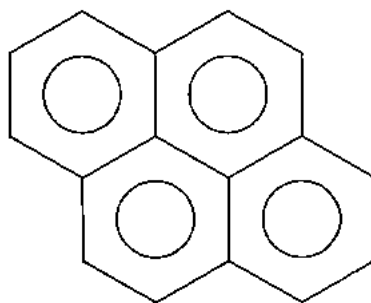


Figura 16. Estructura del pireno [73]

2.7 Técnicas de caracterización

Caracterizar es obtener información a partir de la respuesta de un material al ser perturbado por una señal. Es importante debido a que al conocer o predecir las propiedades de un material se valora su utilidad. La información que se genera al usar la caracterización en un material es abundante, por ejemplo: la composición, estructura, topología, topografía, morfología, algunas propiedades como color, temperatura, etcétera [80].

2.7.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica que permite obtener información minuciosa acerca de la naturaleza física de la superficie de un material. El patrón de barrido resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos de un televisor en el cual el haz de electrones primero barre la superficie en línea recta en la dirección x , posteriormente vuelve a la posición inicial y por último se desplaza hacia abajo en la dirección y más un incremento estándar, es decir $y+\Delta y$. El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida.

En el microscopio el haz electrónico se enfoca sobre el área a analizar, posteriormente se hace pasar por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos de la muestra se generan señales, las cuales son captadas con detectores específicos. El detector capta una señal

y la convierte en señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos. En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie resultantes de la interacción del haz con la muestra, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías como se muestran en la Figura 17 [80,82].

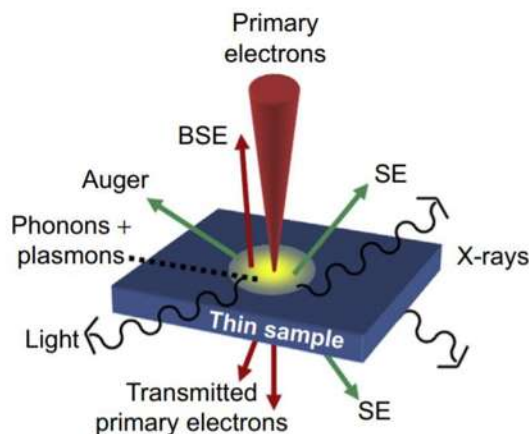


Figura 17. Señales generadas en el microscopio electrónico [82]

Los electrones retrodispersados, dependen del número atómico medio de los átomos en la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por contraste. Los electrones secundarios dan información de la superficie debido a que son de baja energía se generan entre 5 y 10 nm de profundidad por ello se pueden obtener imágenes de la superficie [82,83]. FESEM es la abreviatura de microscopio electrónico de barrido de emisión de campo. El objeto es escaneado por electrones de acuerdo con un patrón en zig-zag. En FESEM los electrones se liberan de una fuente de emisión de campo y se aceleran en un gradiente de campo eléctrico elevado. Dentro de la columna de alto vacío, estos llamados electrones primarios son enfocados y desviados por lentes electrónicos para producir un rayo de exploración estrecho que bombardea el objeto. Como resultado, se emiten electrones secundarios desde cualquier punto del objeto. El ángulo y la velocidad de estos electrones secundarios se relacionan con la estructura de la superficie del objeto. Un detector capta los electrones secundarios y produce una señal electrónica. Esta señal se amplifica y se

transforma en una imagen de escaneo de video que se puede ver en un monitor o en una imagen digital que se puede guardar y procesar más [84, 86].

Para ser observados con un SEM, los objetos primero se hacen conductores de corriente. Esto se hace recubriéndolos con una capa extremadamente delgada (1,5 - 3,0 nm) de oro o paladio. Además, los objetos deben poder sostener el alto vacío y no deben alterar el vacío, por ejemplo, perdiendo moléculas de agua o gases. Los metales, polímeros y materiales cristalinos suelen ser poco problemáticos y mantienen su estructura en el SEM o FESEM [82-85].

2.7.2 Espectroscopía de energía dispersa

Esta técnica también es la dispersión de la energía de los Rayos X generados en el microscopio, el cual cuenta con un detector de electrones secundarios, los cuales son electrones de baja energía (2 a 5 eV) y se producen cuando un electrón del haz incidente interacciona con los electrones que están dentro de los orbitales de los átomos de la muestra de tal manera que se desprenden como electrones libres. Si los electrones en los orbitales en lugar de desprenderse del átomo son llevados a un nivel de mayor energía, queda el átomo excitado. Al volver a su estado de energía estable puede radiar la diferencia de energía como radiación X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y la intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento; estos datos permiten realizar un análisis químico e identificar los elementos presentes en el material [87]. Las partes principales del espectrómetro son: el detector, el procesador electrónico, el analizador multicanal. El detector sólo se procesa un rayo X cada vez, así que el detector se apaga cuando se detecta una señal de rayo X. El procesador electrónico, establece el tiempo necesario para analizar cada rayo X y asignarle su correspondiente canal en el analizador multicanal. La señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal. El detector registrará esa energía (E en keV) y los picos en el espectro aparecerán por debajo del valor de dicha E [82- 85].

2.7.3 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia es la rama de la ciencia que estudia las interacciones de las radiaciones electromagnéticas con las moléculas. Se conocen los distintos procesos que experimentan las moléculas como la absorción, emisión o dispersión de la radiación lo que nos permite obtener información sobre la estructura molecular a partir de los datos espectroscópicos. El espectro infrarrojo es como una huella digital de un compuesto específico. La mayor parte de los grupos funcionales tienen bandas características de absorción infrarroja que no cambian de un compuesto a otro. Si se sabe dónde se encuentra la absorción de los grupos funcionales característicos, es posible obtener información estructural de los espectros infrarrojos [86]. La región del infrarrojo electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm o en número de onda, entre 14 000 y 20 cm^{-1} . La región espectral más utilizada es la región intermedia, que va de 4000 a 200 cm^{-1} (2.5 a 50 μm). La espectrometría de infrarrojo involucra el examen de los modos rotacionales y vibracionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula [87]. El resultado de esta técnica se muestra a través de espectros que nos permiten conocer como una sustancia determinada absorbe selectivamente las radiaciones de diferentes frecuencias. El espectro es un gráfico bidimensional cuya variable independiente suele ser un parámetro que caracterice la radiación, usualmente la frecuencia, la longitud de onda o el número de onda. Como variable dependiente, que nos refiere que cuan intensamente es absorbida cada radiación y pueden ser: la absorbancia, el % de transmitancia, la absortividad molar, o el logaritmo de la absortividad molar [87].

2.7.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos ya que cada sustancia presenta un patrón de difracción único. La posición y orientación de cada familia de planos respecto

a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices h , k y l denominados índices de Miller, los cristales pueden estar orientados en todas las direcciones posibles y, por tanto, cuando un haz de rayos X los atraviesa, son difractados en un ángulo θ , se puede esperar que una cantidad importante de partículas esté orientada de tal manera que cumpla la Ley de Bragg (Fig. 18) dada por la ecuación 1 de la reflexión desde todas las posiciones interplanares posibles [88].

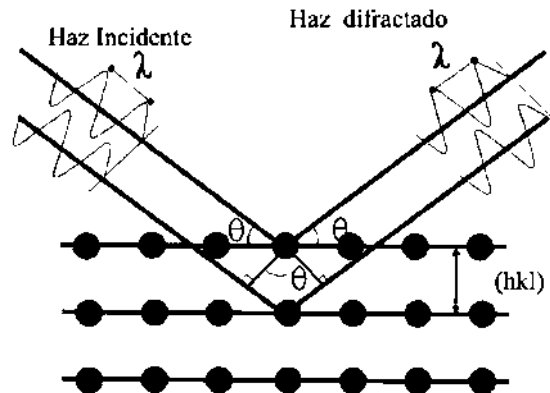


Figura 18. Difracción de rayos X ley de Bragg [88]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots 1$$

Donde d es la distancia entre los planos de la red con los índices de Miller en la dirección de incidencia, y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano. La técnica XRD permite medir la distancia interplanar, determinar la estructura cristalina de un material, así como la orientación cristalográfica, además de medir microesfuerzos y microtensiones internas en una pequeña región cristalina. La difracción de rayos X además permite determinar el tamaño promedio de cristal de un material a partir de la ecuación de Scherrer (ec. 2), el tamaño de cristal de un material es un factor determinante para conocer el grado de cristalinidad del mismo.

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots 2$$

donde λ es la longitud de onda del rayo en nm, β es el ancho del pico de difracción a media altura máxima (FWHM-Full Width Half Maximum) y K una constante relacionada

con la forma del cristal, puede tomarse el valor de 0.89 o 0.90 para cristales esféricos con celdas cubicas [88,89].

2.7.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica basada en la dispersión inelástica; resulta cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra e interacciona con la nube electrónica de los enlaces de las moléculas excitándolas hasta un estado de energía virtual (dispersión Raman Stokes), posteriormente la molécula excitada pasa a un estado menor de energía (dispersión Raman anti-Stokes), el cambio en el nivel energético provoca la dispersión de la luz incidente con un cambio, en la frecuencia lo que se conoce como efecto Raman (Fig. 19). El efecto Raman produce un cambio en la polarizabilidad de las moléculas como resultado de sus movimientos vibratorios y rotatorios, a cada uno de estos movimientos le corresponde un valor determinado de la energía molecular lo cual es característico de la naturaleza química de la muestra e independiente del haz incidente. En espectroscopía Raman las vibraciones se originan en enlaces relativamente no polares contrario a la técnica de FTIR, otra diferencia importante radica en las intensidades de las bandas, en Raman dicha intensidad es proporcional a la variación de polarizabilidad con la vibración, mientras que en IR es proporcional al momento dipolar. Los espectros Raman suministran información sobre la presencia de grupos funcionales difíciles de ver por IR como lo son los enlaces de carbono que se presenta como vibraciones simétricas [87, 91-92].

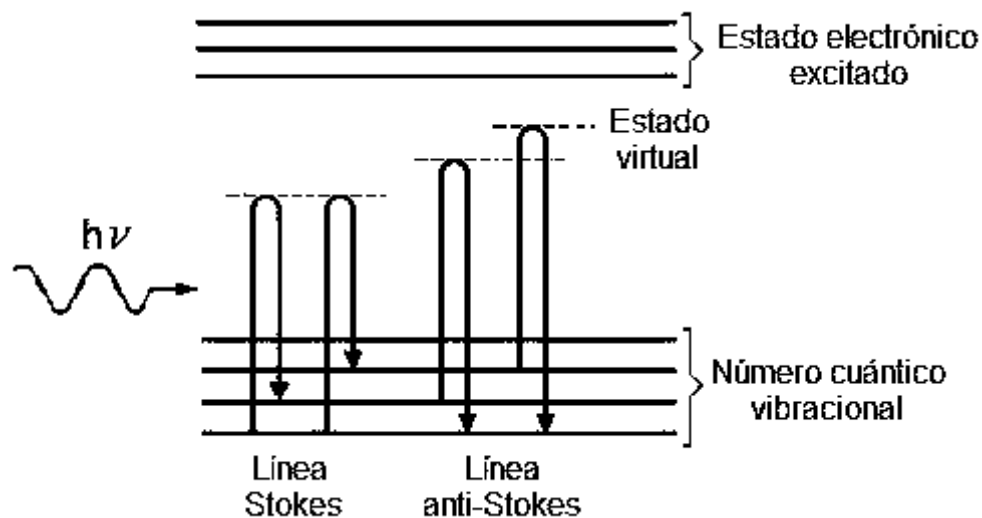


Figura 19. Efecto Raman [87]

El espectro Raman presenta modos fundamentales de vibración que son sensibles a los índices quirales (m , n) y al vector quiral de los nanotubos de carbono, dentro de estos modos dos son muy intensos y simétricos. El primero es el modo de respiración radial o RBM por sus siglas en inglés (Radial Breathing Mode), es un modo de baja frecuencia y corresponde a la vibración de los átomos de carbono en la dirección radial, es sensible al diámetro de los CNTs, en específico a diámetros muy pequeños (menores a 2 nm) como es el caso de los SWCNTs, las vibraciones del RBM aparecen en el rango de 100 a 500 cm^{-1} dentro del espectro Raman. El segundo es un modo tangencial de alta frecuencia de grafito denominado G, éste origina bandas con distinto perfil espectral según sea el tipo de nanotubo (metálico o semiconductor) y se considera de primer orden. Además del RBM y la banda G, Raman muestra modos de segundo orden tales como D (Desorden inducido) y G' , los cuales corresponden a una doble resonancia. La banda D se atribuye a la presencia de defectos (vacantes, impurezas o la sustitución de anillos hexagonales por anillos pentagonales y/o heptagonales) y G' a la dependencia de la quiralidad y el diámetro de los CNTs [92-94].

2.7.6 Microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se considera la técnica más popular para caracterizar nanomateriales en microscopía electrónica. En esta técnica el haz de electrones a través del cual se transmite la luz incidente a través de una muestra de lámina delgada se transforma en electrones dispersos elásticamente o inelásticamente cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. La relación de distancia entre la lente del objetivo, la muestra y el plano de la imagen se considera aumentada por la lente. Tanto TEM como SEM muestran el tamaño, grado de agregación y dispersión, así como la heterogeneidad del nanomaterial. TEM tiene más ventajas a la hora de proporcionar resolución espacial de buena calidad y mediciones analíticas, genera información sobre estructuras de elementos y compuestos, proporciona el tamaño de partícula preciso de las imágenes de campo claro así como las imágenes de campo oscuro, y proporciona detalles sobre las nanopartículas, ya que utiliza electrones energéticos para proporcionar información sobre morfología, composición y cristalográfica. Las técnicas de imagen, espectroscopia y difracción son las tres técnicas principales que se observan en las técnicas TEM. TEM funciona bajo el principio de microscopía óptica. Los fotones son reemplazados por electrones, las lentes de vidrio son reemplazadas por lentes electromagnéticas y las imágenes se ven en una pantalla en lugar de un ocular [82,95].

2.7.6 Espectrometría de pérdida de energía de electrones

Esta técnica mide la pérdida de energía de los electrones cuando atraviesan la muestra, se trata de un detector acoplado al equipo TEM. Se basa en la medición de la dispersión inelástica. Los electrones del haz pierden energía al interactuar con la muestra como consecuencia de un choque inelástico; la pérdida de energía es por cada interacción. En un choque inelástico un electrón puede perder cualquier cantidad de energía, pero esa pérdida no es aleatoria sino que está directamente relacionada con qué electrón, de qué átomo, de qué nivel energético ha tenido lugar la colisión. Esa pérdida de energía es la que se utiliza en la técnica de EELS para conocer la composición química de la muestra

en estudio. La pérdida de energía es un proceso de interacción primario. Todas las otras fuentes de información analítica (rayos X, e- Auger, etc.) son productos secundarios del choque inelástico inicial [96]. Por eso el EELS presenta un mayor potencial de información. En este análisis se hace incidir el haz de electrones y posteriormente llega a la capa interna donde los electrones están unidos al núcleo con mayor fuerza. Cuando un electrón acelerado interacciona con un átomo tiene que atravesar en primer lugar la capa externa donde los electrones del átomo están más débilmente enlazados, y finalmente puede llegar hasta el núcleo. Cuanto más profundamente penetre el electrón en el átomo, mayor será la cantidad de energía que pierda. El resultado se muestra en un espectro (Energía Vs Intensidad), el cual se caracteriza por tener tres zonas [96-97]:

- Sin pérdida de energía (zero loss) donde los electrones son dispersados elásticamente, este pico es la principal característica en los espectros de muestras delgadas, contiene muy poca información analítica de la muestra.

- Low loss, donde ocurren interacciones con los electrones débilmente enlazados de las capas más externas; es la región de pérdidas de energía menores de 50 eV, refleja las excitaciones de plasmones y las transiciones interbandas. Los plasmones son oscilaciones longitudinales de electrones libres (o muy débilmente enlazados) que terminan produciendo fotones o fonones. En el espectro de EELS siempre hay pérdidas por plasmones excepto en muestras ultra-finas. Por eso, este pico se puede usar como una estimación del grosor de la muestra. Cuando la muestra es muy gruesa se producen múltiples pérdidas por plasmones que hacen imposible el análisis.

- High loss, interacciones con los electrones más internos que causan ionizaciones al nivel de Fermi que dan como resultado pérdidas de energía características de cada elemento. Es la región de pérdidas de energía mayores de 50 eV. Refleja la dispersión inelástica en la región interna del átomo (ionización de las capas K, L...). En el espectro aparecen bordes de ionización a pérdidas de energía que son características de cada elemento. Esos son los que nos permiten identificar los elementos presentes en la muestra. Grafito, diamante y fullereno están compuestos sólo por C (Fig. 20), por tanto, el pico de EELS está en todos en 284 eV. A partir de la estructura fina del pico de absorción se pueden detectar estados electrónicos y distinguir las diferentes formas del C. Sin embargo, en muestras “gruesas” mayores a 50 nm de espesor, el espectro puede

ser muy difícil de interpretar debido a la dispersión múltiple que se produce en el interior de la muestra [96-98].

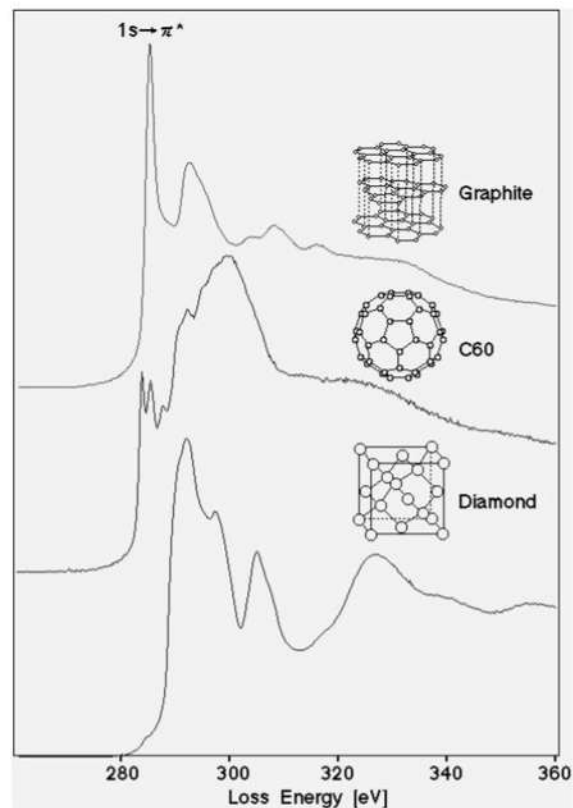


Figura 20. Espectro EELS del carbono [97]

2.8 Dureza

Es la resistencia que presenta un material a la indentación permanente. Se trata de rayar o perforar la superficie de una probeta del material de estudio, por medio de un indentador definido y aplicando una carga definida. Al ser una propiedad mecánica se la define como una respuesta medible tanto elásticas (reversibles al eliminar la fuerza) como plástica (irreversibles), bajo la influencia de fuerzas externas, denominadas cargas. El principio de acción y reacción de Newton es válido en las propiedades mecánicas (dureza superficial); al aplicar una carga sobre la superficie de un material, se produce una deformación de superficie llamada “indentación”, la dureza superficial corresponde a la resistencia a la indentación o penetración que posee un material. Relacionando la

carga, y el tipo de indentación, existen varias pruebas para calcular la dureza superficial [99]:

2.8.1. Dureza Brinel.

Este método es el más antiguo para medir dureza y se basa en la aplicación de una carga fija mediante un penetrador esférico ya sea de acero templado o carburo de tungsteno que se abre paso sobre una superficie lisa del material midiendo la penetración del indentador [100].

2.8.2. Dureza Rockwell.

Utiliza un penetrador de diamante esfero-cónico o un penetrador esférico de acero, aplicando sucesivamente dos cargas y determinándose la profundidad permanente de la huella que se produjo bajo una carga menor y una mayor [99].

2.8.3. Dureza Knoop.

El indentador es un diamante en forma piramidal; es una muesca, depresión o escotadura que éste deja al ser impactado contra otro a una carga determinada en un tiempo preestablecido por el investigador. De esta manera la huella dejada sobre el material en estudio tiene una forma romboidal, para la medición de estas huellas se usa el microscopio incorporado al aparato; y la indentación resultante es un valor de dureza [99].

2.8.4. Dureza Vickers.

Para medir dureza Vickers se usa una máquina calibrada para aplicar una carga compresiva predeterminada, con un penetrador piramidal de diamante de base cuadrada y ángulos entre caras de 136° apoyado sobre la superficie del material bajo prueba. Para conocer la dureza después de retirar la carga se miden las diagonales de la huella

resultante. Esta última prueba se utiliza principalmente para medir en materiales frágiles (Fig.21) [101].

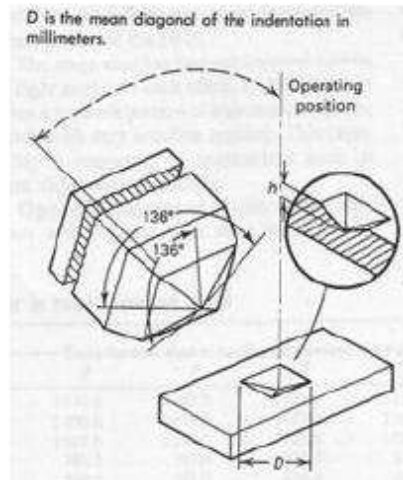


Figura 21. Pirámide de diamante indentadora usada en el ensayo Vickers [99]

El cálculo de la dureza Vickers se realiza de la siguiente forma

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 1.584 \frac{F}{d^2} \dots\dots\dots 3$$

Esta fórmula divide la carga por la superficie indentada. Esta última se calcula midiendo y promediando las diagonales obtenidas del proceso de indentación (Ec.4).

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \dots\dots\dots 4$$

2.8.6.- Microdureza

Existen tres tipos de ensayo de microdureza: Knoop, Vickers y ultrasonido. En los ensayos Knoop, Vickers se relaciona la carga aplicada y el área dejada en la huella mientras que el de ultrasonido se mide el cambio de frecuencia debido a la profundidad

de la huella (la profundidad máxima obtenida es menor a 0.019 mm). Para aplicar ensayos de microdureza se debe contar con una superficie pulida como espejo. La carga de indentación para la prueba de microdureza se puede realizar usando de 1 a 1 000 gramos fuerza, y con varios tiempos de carga [102].

2.9 Antecedentes

La técnica CVD se ha convertido en uno de los métodos preferidos para fabricar nanotubos de carbono en regímenes de temperatura mucho más bajos de lo que es posible con la técnica de descarga de arco. Los métodos CVD utilizan la descomposición pirolítica de gases de hidrocarburos a temperaturas elevadas en el rango de 600 a 1200 °C. Varios investigadores han informado recientemente de síntesis exitosas de nanotubos de carbono utilizando técnicas de CVD utilizando la descomposición pirolítica de gases de hidrocarburos, como acetileno (C_2H_2), benceno (C_6H_6), metano (CH_4), etc. [103].

Endo y colegas. [104] reportaron la formación de nanotubos en el producto pirolítico de la descomposición del benceno (C_6H_6) a aproximadamente 1100 °C, por el método CVD. Mientras que Jaeger y Behrsing [105] encontraron estructuras similares en una mezcla de productos de descomposición de gas natural, metano y benceno también por el método CVD. Mayne y colaboradores [106] de igual forma reportaron la síntesis de nanotubos de carbono a partir de la dispersión de benceno.

Uno de los hidrocarburos más usado en la síntesis de nanoestructuras de carbono es el benceno sobre todo en la síntesis de nanotubos y nanofibras de carbono.

Frusteri y colegas reportaron la obtención de esferas así como láminas de carbono mediante pirólisis de benceno a 900 °C utilizando un reactor de flujo pistón de cuarzo. Usaron nitrógeno como gas de arrastre y porcelana como sustrato para la deposición de las estructuras [107].

Bai y colaboradores analizaron de forma exitosa la relación benceno - ferroceno en la síntesis de nanotubos mono y multicapa y nanofibras de carbono mediante

descomposición catalítica del benceno, usando hidrógeno como gas de arrastre (700 ml/min) y ferroceno como catalizador a temperaturas de 1150 °C. Reportando nanoestructuras de diámetros variables entre 2 y 100 nm [108].

Benito y colaboradores reportan la pirólisis de benceno a aproximadamente 600-1000 °C sobre polvo de Ni como catalizador, generando diferentes tipos de nanoestructuras de carbono que poseen una amplia gama de morfologías como láminas de carbono amorfo, nanopartículas poliédricas gráficas con partículas metálicas en el interior y nanotubos de paredes múltiples compuestos por capas de grafito cristalizado normalmente cubiertas con carbono amorfo en las capas exteriores; con diámetros entre 20 y 100 nm y longitudes de hasta 5 μ m. Este estudio se desarrolló en un sistema de dos hornos y argón como gas de arrastre a razón de 0.5 L/min, así como tiempos de 5 - 60 min [109].

Charinpanitkul y colegas pirolizaron naftaleno a distintas temperaturas desde 850 hasta 1050 °C para la síntesis de nanopartículas de carbono con ferroceno como catalizador, nitrógeno como gas de arrastre a razón de 120 cm³/min por un tiempo de 15 min, reportaron la formación de nanotubos multicapa y aglomerados de carbono a los que llamarán nanocapsulas [110].

Puengjinda y colaboradores realizarán la síntesis selectiva de nanotubos de carbono de paredes múltiples bien alineados (MW-CNT) y nanocápsulas de carbono de capas múltiples (MS-CNC) mediante pirólisis de naftaleno con presencia de ferroceno a 30 min y temperaturas desde 850 hasta 1050 °C [111].

Li y colaboradores utilizaron seis tipos de hidrocarburos (metano, hexano, ciclohexano, benceno, naftaleno y antraceno) como precursores de carbono en la síntesis de nanotubos mono y múltipared, usando Fe soportado sobre MgO como catalizador a temperaturas desde 500 - 900°C en atmósfera de Ar a 300 cm³/s [112].

Bystrzejewski y colaboradores sintetizaron con éxito nanoesferas de carbono con diámetros entre 100 y 400 nm mediante pirólisis de antraceno asistida por láser de baja potencia en atmósfera de nitrógeno con flujo de 0.4 L/min y ausencia de catalizador. El

rango de temperaturas fue desde 1000 hasta 1300 K y tiempos de reacción de 30 - 90 s [113].

Quian y colegas sintetizaron esferas de carbono a partir de tolueno sin catalizador por el método CVD, las esferas reportadas presentaron diámetro variables desde 60 nm hasta 1000 nm. La temperatura fue de 1100 °C [114].

Jin y colaboradores sintetizaron esferas de crecimiento concentrico a partir de la pirolisis de estireno, tolueno, benceno, hexano, ciclohexano y eteno, en ausencia de catalizador. Las esferas presentaron diámetros variables desde 50 nm hasta 1000 nm. La temperatura fue desde los 900 hasta los 1200 °C [115].

Li y colaboradores sintetizaron esferas de carbono porosas; en la preparación de las esferas está involucrado un método fácil de agregación coloidal inducida por polimerización utilizando resina de melamina-formaldehído como precursor de carbono y sílice comercial (Aerosil-200) como plantilla dura. Después de la carbonización de los compuestos a 1000 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno, se eliminó la plantilla de sílice mediante tratamiento con ácido fluorhídrico. Las esferas resultantes presentaron diámetros promedio de 1200 nm con tamaño de poro de 0.31 nm [116].

Vieira y colegas reportaron la formación de esferas de carbono lisas en la superficie de un filamento de tungsteno utilizado en un reactor de deposición de vapor químico de filamento caliente a partir de metano diluido en hidrógeno como fuente de carbono variando el tiempo hasta 60 minutos, los diámetro son de 25 micrometros, el filamento de carburo de tungsteno sirvió como catalizador [117].

Koprinarov y Konstantinova sintetizaron esferas de carbono mediante la descomposición pirolítica a baja temperatura de xileno, benceno, tolueno y naftaleno. La temperatura fue de 500 a 700 °C y una presión de 20 MPa. Los diámetros reportados fueron variables desde 1 hasta 12 micrometros, presentaron crecimiento tipo concéntrico [118].

Li y colaboradores han sintetizado esferas de carbono mesoporosas con estructuras jerárquicas de poros en forma de espuma mediante una plantilla dual

utilizando resol fenólico como fuente de carbono, Pluronic F127 y espumas mesocelulares de sílice esférica (Si-MCF) como plantilla blanda y dura, respectivamente. Las esferas resultantes presentan diámetros entre 3 y 5 μm con tamaños de poro desde 3.5 hasta 60 nm [119].

Wang y colaboradores sintetizaron esferas de carbono mesoporosas dopadas con nitrógeno (N-OMCS) mediante pirólisis en un solo paso y plantillas blandas en un solo recipiente. El N-OMCS obtenido posee un diámetro medio de alrededor de 300 nm, una superficie específica moderada de $439 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un tamaño de mesoporo uniforme de alrededor de 5.0 nm [120].

Los trabajos mencionados anteriormente son representativos de la poca información que actualmente se encuentra disponible sobre nanoestructuras de carbono, se pueden consultar algunos artículos de revisión adicionales para más información [34, 62, 121-123].

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados en la síntesis de nanomateriales de carbono, así como los equipos utilizados en la caracterización de los mismos.

3.1 Método de síntesis

Para la síntesis de los CNMs se utilizó el método de deposición química de vapor para el cual se requiere un sistema de proceso como el que se muestra en la Figura 22, el cual consta de los siguientes componentes (tabla III).

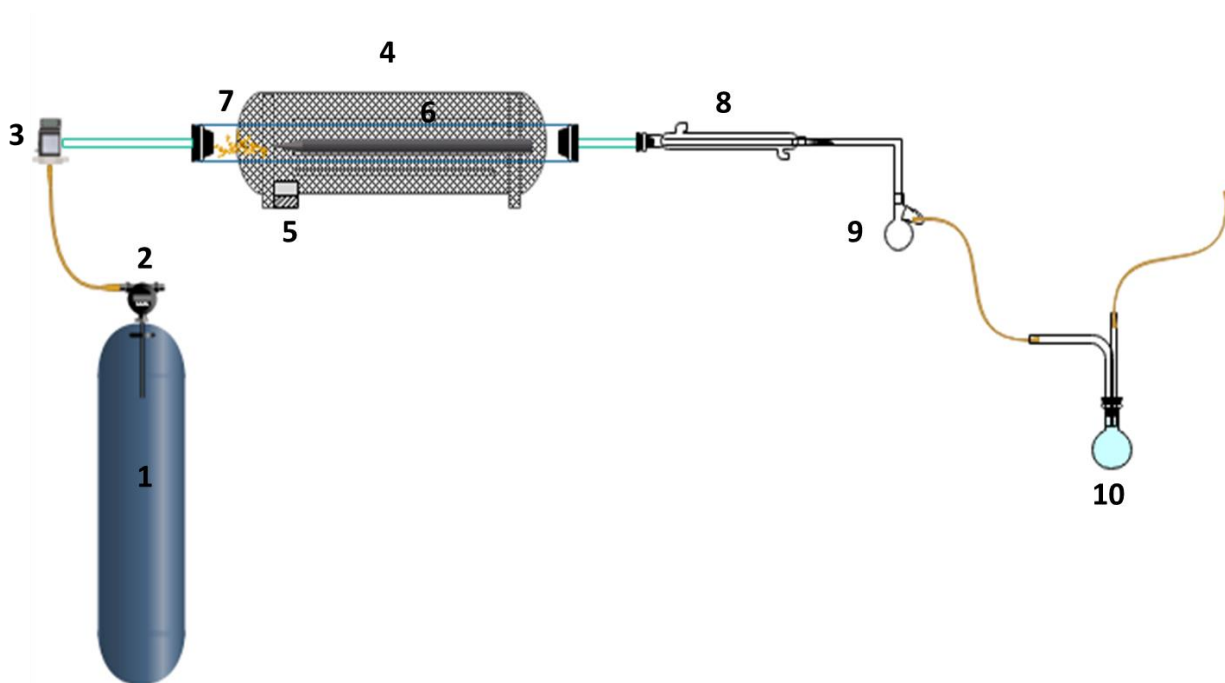


Figura 21. Esquema ilustrativo de síntesis (elaboración propia)

Tabla III. Componentes del equipo de síntesis

Número	Componente
1	Tanque de gas inerte
2	Regulador de gas inerte
3	Medidor de flujo
4	Horno tubular
5	Control de temperatura
6	Reactor de cuarzo
7	Catalizador
8	Tubo refrigerante
9	Matraz fondo de bola para condensado
10	Trampa de acetona

3.1.1 Reactivos y Materiales

- **Argón (Ar):** es un gas inerte, incoloro e inodoro. Se utilizó argón de alta pureza (99.99%) y sin tratamiento previo. Proveedor: Infra.
- **Benceno:** líquido inflamable, incoloro, volátil, con un olor característico. Se utilizó benceno al 99.8 % de pureza. Proveedor: Sigma Aldrich.
- **Naftaleno:** Sólido blanco, volátil, de olor fuerte y característico. Se utilizó naftaleno grado analítico. Proveedor: J.T. Baker.
- **Antraceno:** solido blanco volátil, se utilizó de grado analítico. Proveedor: Sigma Aldrich.
- **Pireno:** solido blanco, se utilizó de grado analítico. Proveedor: Sigma Aldrich.
- **Anhídrido Maleico:** sólido blanco en forma de lentejas con fórmula $C_2H_2(CO)_2O$. Se utilizó de grado analítico. Proveedor: Sigma Aldrich.
- **N-Fenilmaleimida:** sólido amarillento (Fig. 22). Se utilizó de grado analítico. Proveedor: Sigma Aldrich.



Figura 22. N-Fenilmaleimida

- **Resina epóxica:** Resina de aluminio de la serie 2040 con endurecedor líquido transparente (Fig. 23). Proveedor Epolyglas S.A de C.V.



Figura 23. Resina epóxica

- **Reactor:** Consistió en un tubo de cuarzo con medidas de 2.54 cm de diámetro y 60 cm de largo; sellado en los extremos.
- **Horno tubular:** Thermo scientific, modelo: F21135 de 120 Volts, 11.3 amps, 50/60 Hz y 1350 watts (Fig. 24 a).
- **Flujómetro para gases:** Marca AALBORG, modelo GFM 17 con un rango de 0-110 ml/min (Fig. 24 b).



Figura 24. Equipo: a) horno eléctrico, b) flujómetro

- **Parrilla eléctrica:** Thermo scientific, modelo: SP131325 de 120 Volts, 8.9 amps y 60 Hz. (Fig. 25 a). Se utilizó para calentar el precursor hasta su temperatura de ebullición.
- **Balanza analítica:** Adventurer OHAUS Corp. Modelo AR 2140 con sensibilidad de 0.0001 g (Fig. 25 b).
- **Baño ultrasónico:** Branson 1800 (Fig. 25 c).
- **Mufla:** Thermo scientific. (Fig. 25 d).



Figura 25. Equipo: a) parrilla, b) balanza analítica, c) baño ultrasónico y d) mufla

- **Catalizador:** Es una barra de acero Inoxidable austenítico AISI 304 (18% Cr y 8% Ni), antimagnético sin templado, con excelentes propiedades de ductilidad y resistencia al golpe (Fig. 26). Posee buena resistencia a la corrosión a temperatura de hasta 920°C en servicio continuo y 870°C en servicio intermitente y su bajo contenido de carbono lo hace muy apropiado para someterse a procesos de soldadura. Se clasifica como acero AISI 304.

Composición química (porcentaje en peso): carbono (0.08 máx.), cromo (18.0-20.0), níquel (8.0-11.0), manganeso (2 máx.), silicio (1 máx.), fósforo (0.04 máx), azufre (0.03 máx). Proveedor: Aceros La Paloma (ver anexo I).



Figura 26. Barra de acero AISI 304

3.1.2 Desarrollo experimental.

Síntesis de nanoestructuras de carbono.

Para el presente trabajo se utilizarán como precursores principales benceno, naftaleno, antraceno y pireno, la razón de elegir compuestos orgánicos aromáticos policíclicos se basa en la teoría de adición de Diels Alder, donde se parte de una estructura química base (plantilla) como materia prima para llevar a cabo una reacción de adición y favorecer la formación de una estructura más compleja a partir de la plantilla, este tipo de reacciones se han probado en la síntesis de nanotubos de carbono [75]. De aquí la idea de usar estructuras anilladas, como los PAHs, que sirvan como plantilla para la formación de una estructura más compleja, en este caso, la formación de esfera de carbono.

En el desarrollo de la parte experimental se tiene una variante en el método, lo cual depende del estado de agregación del precursor ya que se tienen precursores tanto en estado sólido como líquido.

Para los precursores en estado sólido: una vez que está constituido el equipo como se mostró en la Figura 21, lo primero es colocar el catalizador dentro del tubo de cuarzo apoyado sobre un soporte de cuarzo en cada extremo, posteriormente se coloca el precursor (polvo) en la entrada del tubo a 10 cm del extremo en la zona donde la punta del catalizador es cónica, lo siguiente es colocar el reactor de forma horizontal en el interior del horno y sellar los extremos. Posteriormente se hace pasar gas argón a flujo constante de 10 mL/min, se prende el horno y se programa a la temperatura deseada, el incremento es continuo y dura aproximadamente 15 min para alcanzar la T deseada. Cuando la temperatura es cercana a la deseada el polvo en el interior del reactor comienza a sublimar y es arrastrado por el argón hacia la zona de reacción, al llegar a dicha zona el precursor se descompone por acción de la temperatura en sus radicales principales e inicia la deposición de los radicales de carbono sobre el catalizador, los gases a la salida son atrapados por la trampa de acetona.

Para los precursores líquidos (benceno) la única variante es el lugar donde se coloca el precursor: el líquido se coloca dentro de un matraz Kitasato sobre una plancha programada a la temperatura de ebullición del líquido y es conectado por medio de mangueras con válvulas tanto al reactor como al argón, una vez que el líquido comienza a ebullicir se abre la válvula del argón para que pase por el matraz y arrastre el vapor hacia el interior del reactor el cual ya está colocado dentro del horno a la T deseada y ya cuenta con el catalizador en el interior de éste (Fig. 27).



Figura 27. Equipo para la síntesis de los CNMs a partir de un precursor líquido

Para la síntesis de los CNMs se realizaron ocho experimentos para cada precursor variando tiempo y la temperatura de reacción (Tabla IV), la selección de datos iniciales se realizó de acuerdo con la bibliografía consultada.

Tabla IV.- Condiciones de síntesis utilizadas de CNMs.

Cantidad de experimentos	Precursor utilizado	Tiempo (min)	Temperatura (°C)				Flujo (mL/min)
4	Benceno	30	750	800	850	875	10
4	Benceno	60	750	800	850	875	10
4	Antraceno	30	750	800	850	875	10
4	Antraceno	60	750	800	850	875	10
4	Naftaleno	30	750	800	850	875	10
4	Naftaleno	60	750	800	850	875	10
4	Pireno	30	750	800	850	875	10
4	Pireno	60	750	800	850	875	10

Al finalizar los experimentos, se apaga el horno, se cierra el flujo de gas y las válvulas de entrada y salida del reactor para evitar que se introduzca aire y contamine la muestra. Por último, se deja enfriar el equipo a temperatura ambiente por un lapso de dos horas para posteriormente recoger la muestra.

3.1.3 Recolección de muestra.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para que el equipo se enfríe el equipo y sea más fácil manipular el acero, con mucho cuidado se saca el catalizador del reactor; en él quedaron depositadas las nanoestructuras sobre la superficie como se muestra en la imagen (Fig. 28 a), se coloca de forma vertical sobre una caja Petri, previamente pesada, y se procede a raspar suavemente con una pequeña espátula (Fig. 28 b), por último el material colectado se pesa en la balanza analítica y el catalizador se lava para ser reutilizado.



Figura 28. Recolección de la muestra

3.1.4 Preparación de las probetas para el análisis de microdureza.

Para medir la dureza del material, dadas sus características, se realizaron pastillas de resina epóxica de aluminio serie 2040 diseñada para la fabricación de elementos de formación de vacío y estructural en mezcla con las esferas de carbono. La resina epóxi S2040 se eligió debido a que es un material muy abrasivo y de alta resistencia para esfuerzos mecánicos, así como a las características que posee (Tabla V), se presenta en dos componentes: epóxi de aluminio y el endurecedor líquido transparente de color ámbar.

Tabla V. Características de la resina S2040

Características típicas resina S2040:	
Tiempo de curado	2-4 horas
Temperatura de operación máxima	120°C - 130°C
Resistencia a la tensión	490 kgf/cm ²
Contracción	0.05%
Absorción de humedad, sumergido 24 h.	0.06%
Densidad	1.6 g/ cm ³

Para las probetas lo primero fue dispersar 0.02 g de muestra de esferas en 3 mL de acetona grado solvente, la solución se sónico en un baño ultrasónico por 30 min. Una vez transcurrido este tiempo se vació la solución en una caja Petri pequeña (12 mm de diámetro) la cual se colocó dentro de una campana de extracción por 24 horas para evaporar completamente el solvente. Una vez seca la muestra, se procedió a preparar la resina: se colocaron 2 g de resina por 4 mL de endurecedor los cuales se mezclaron manualmente durante 1 minuto, transcurrido este tiempo la resina se mezcló con las esferas de forma mecánica durante 1 minuto para homogenizar la mezcla y se vació en pequeños moldes de teflón previamente engrasados con desmoldante epolyglas. La mezcla se dejó en el molde por un lapso de 4 horas, tiempo suficiente para endurecer la mezcla. Transcurridas las 4 horas se desmoldaron las pastillas formadas y se dejaron reposar por 24 horas en un desecador. Una vez pasadas las 24 horas, las pastillas se metieron a la mufla incrementando la temperatura de 30 a 150 °C por 60 minutos (Fig. 29).

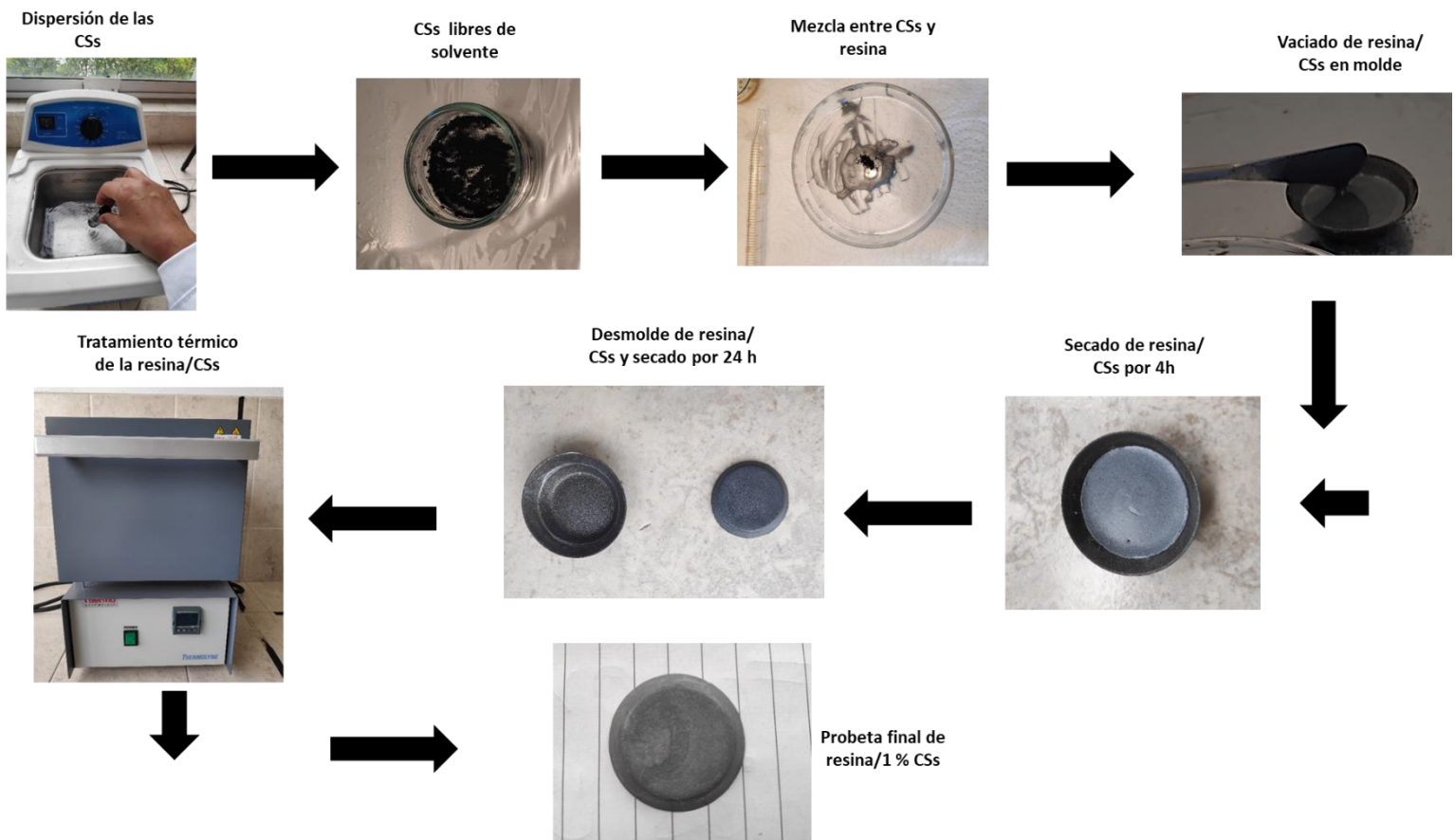


Figura 29. Preparación de las probetas de resina

Una vez lista la probeta final de resina con 1% de esferas de carbono, se realizaron los ensayos de microdureza.

3.2 Equipos utilizados para la caracterización.

Con el fin de investigar las características estructurales y morfológicas de las nanoestructuras de carbono sintetizadas, el número de técnicas microscópicas y espectroscópicas se reduce a las que tengan la capacidad de caracterizar de manera individual o en pequeños grupos estas estructuras diminutas, por ello se eligió trabajar con las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía

Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopia Raman y Espectroscopía Electrónica de Pérdidas de Energía (EELS).

3.2.1 Microscopio electrónico de barrido.

La morfología de las nanoestructuras se obtuvo mediante un microscopio JEOL JSM-5910LV (Fig. 30 a) que se encuentra en las Instalaciones del Tecnológico de Morelia y en los microscopios de emisión de campo JEOL-JSM-7600F (Fig. 30b) que se encuentran en las instalaciones de la Universidad Veracruzana y en la universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa. Debido a que las muestras son en estado sólido y presentan conductividad no fue necesario el uso de recubrimientos especiales para ser observadas. La composición química, el porcentaje en peso y atómico en las muestras se obtuvo a través de un detector de energía dispersa acoplado a los microscopios electrónicos arriba mencionados.



Figura 30. Microscopio electrónico de barrido (MicroNa) y microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (UAMI)

3.2.2 Espectrómetro por Transformada de Fourier.

Esta técnica permite observar los modos vibracionales específicos de distintos grupos funcionales polares presentes en las muestras. Para ello se utilizó un equipo TENSOR 27 BRUKER (Fig. 30 a). Para realizar el análisis se formaron pastillas de la muestra en mezcla con bromuro de potasio (KBr), aplicando dos toneladas de fuerza durante un minuto como se muestra en la imagen (Fig. 31 b).



Figura 31. Espectrómetro Infrarrojo -TF (IIM)

3.2.3 Espectrómetro Raman.

Los espectros de Raman se obtuvieron a través del equipo Raman Thermo Scientific DXR (Fig. 32). Las condiciones utilizadas fueron laser 10 mW, apertura de 25 micras, objetivo de 50x, tiempo de 5 segundos. La muestra no requirió de tratamiento especial.



Figura 32. Espectrómetro Raman (UV-MicroNa)

3.2.4 Difractómetro de Rayos X.

La estructura cristalina de las muestras se obtuvo mediante un difractómetro Bruker D8 Advance (Fig. 33) con una radiación de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$) de $1.5406 \text{ \AA}$. Las muestras fueron analizadas en un rango de 2θ de 5 a 65° , con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1 segundo.



Figura 33 Difractómetro Bruker D8 (UV- MicroNa)

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de cada una de las técnicas de caracterización realizada para todas las muestras, así como una discusión de los mismos.

4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas, se presentan en a continuación.

Las micrografías se presentan en orden de temperatura de síntesis para los cuatro precursores principales que son: benceno, naftaleno, antraceno y pireno, respectivamente. A continuación se presentan las muestras obtenidas a la temperatura de 750 °C para tiempos de 30 y 60 minutos (Fig. 34 - 37)

Se puede observar que para las muestras sintetizadas a partir de benceno (Fig. 34), naftaleno (Fig. 35) y antraceno (Fig. 36), la temperatura es insuficiente para que se dé la formación de cuerpos esféricos de forma predominante, pero si se observa la presencia de barras y tubos de carbono sobre todo para el benceno; para naftaleno como antraceno se observa una mínima presencia de dichos cuerpos, no es así para el pireno (Fig. 37) aquí si es posible observar el crecimiento de cuerpos esféricos a los 30 minutos y una presencia mayor a los 60 min. Contrastando con lo que previamente se presentó en antecedentes, los investigadores que sintetizaron CSs reportaron trabajar con temperaturas mayores a los 800 °C ya que ésta favorece su formación.

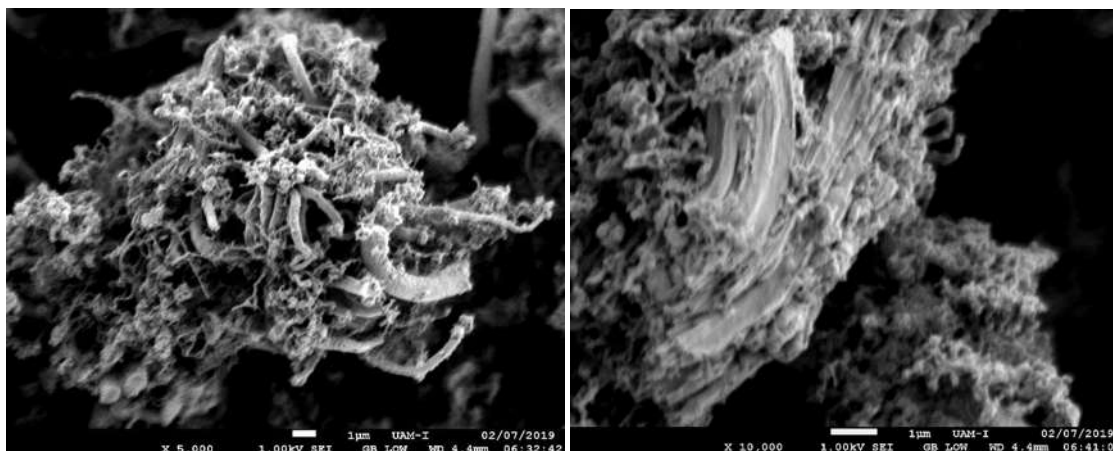


Figura 34. Micrografías de muestras obtenidas de benceno a 750 °C, 30 y 60 minutos

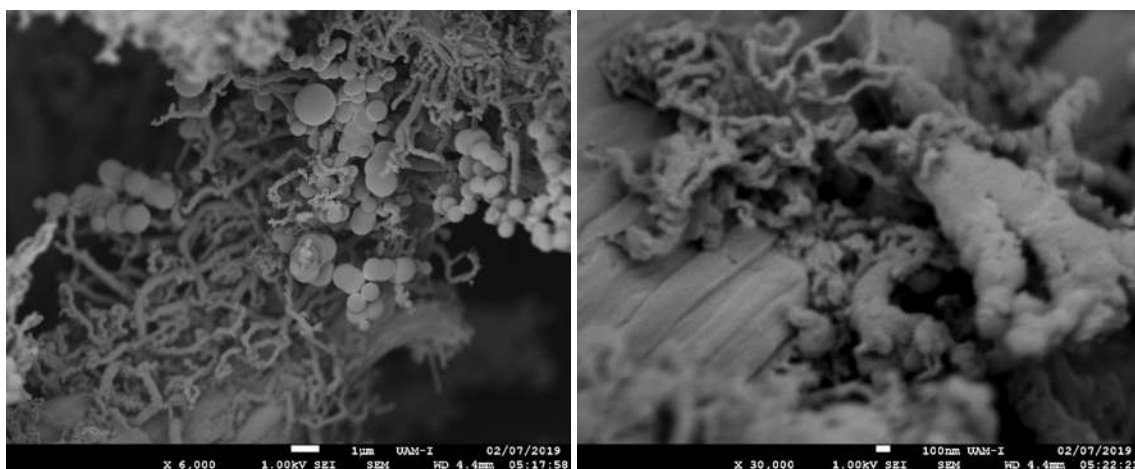


Figura 35. Micrografías de muestras obtenidas de naftaleno a 750 °C para 30 y 60 minutos

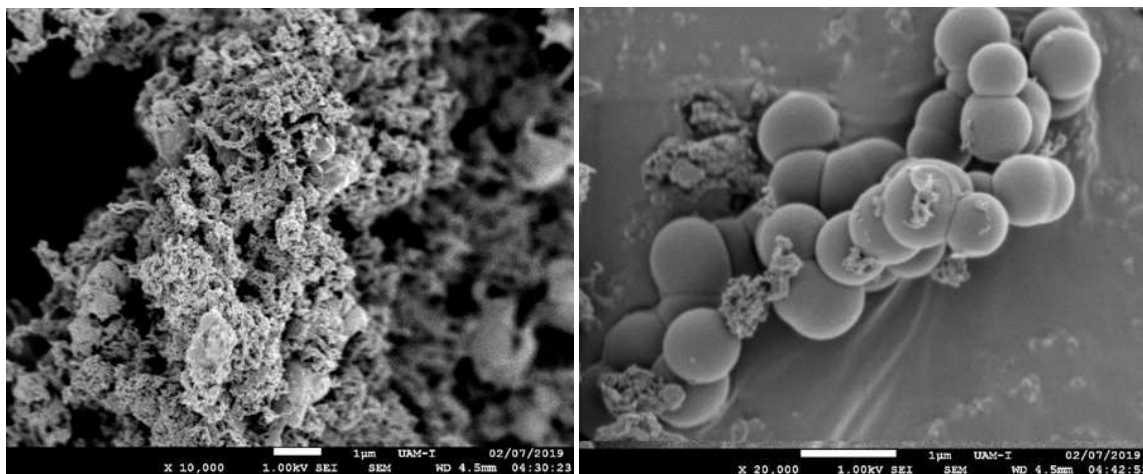


Figura 36. Micrografías de muestras obtenidas de antraceno a 750 °C para 30 y 60 minutos

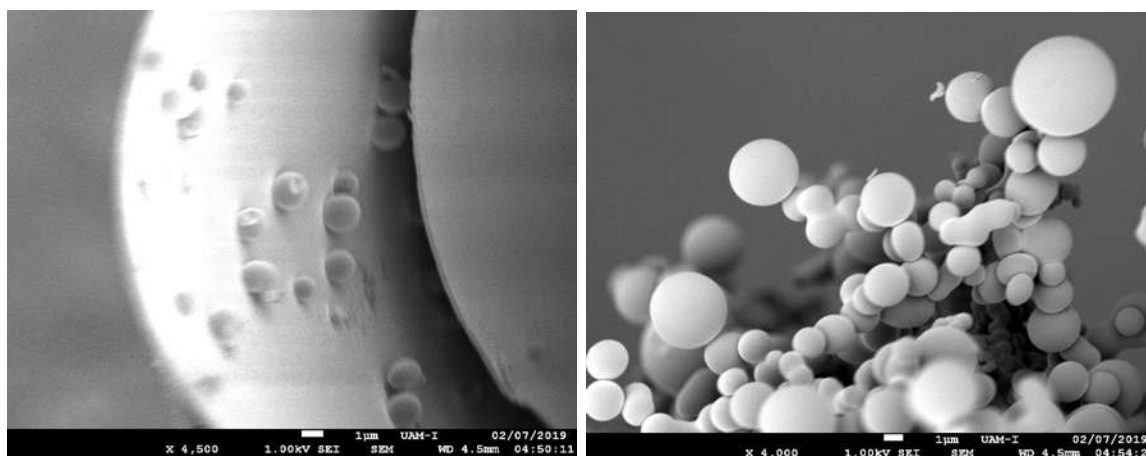


Figura 37. Micrografías de muestras obtenidas de pireno a 750 °C para 30 y 60 minutos

Las micrografías de las muestras obtenidas en los experimentos a partir de los cuatro precursores, benceno, naftaleno, antraceno y pireno a la temperatura de 800 °C para tiempos de 30 y 60 minutos se muestran a continuación (Figuras 38 - 41). A esta temperatura se observa la formación de esferas coalescentes para los cuatro precursores, así como una pequeña cantidad de tubos para las muestras obtenidas a partir de benceno. Terrones y cols [124] han mencionado que el recocido térmico es un fenómeno involucrado en el efecto de coalescencia que podría explicar el comportamiento de las muestras. Se observó el mismo comportamiento para todos los precursores, notando una formación de esfera uniforme y aglomeración debido a incrementos de temperatura.

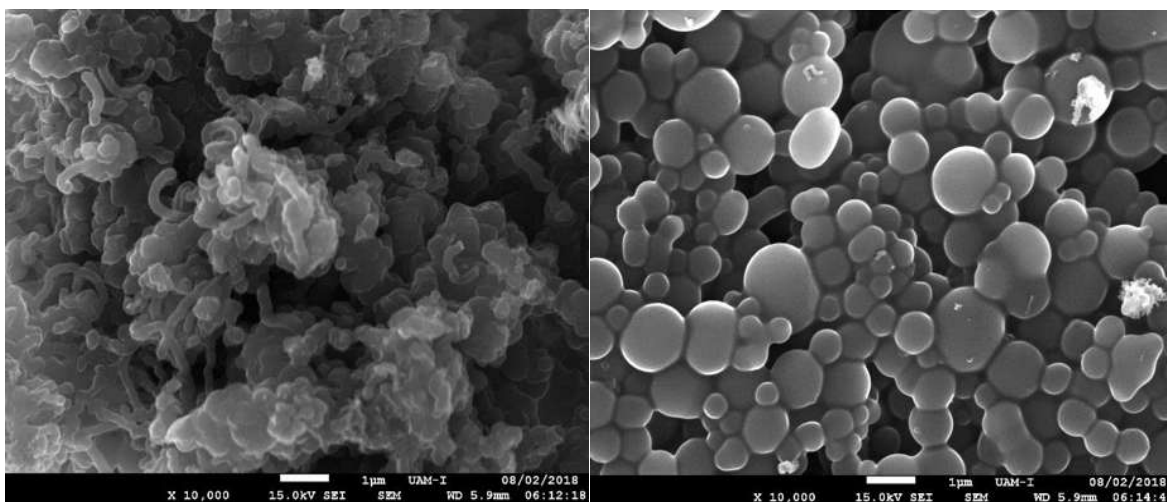


Figura 38. Micrografías de muestras obtenidas a partir de benceno a 800°C a 30 y 60 minutos

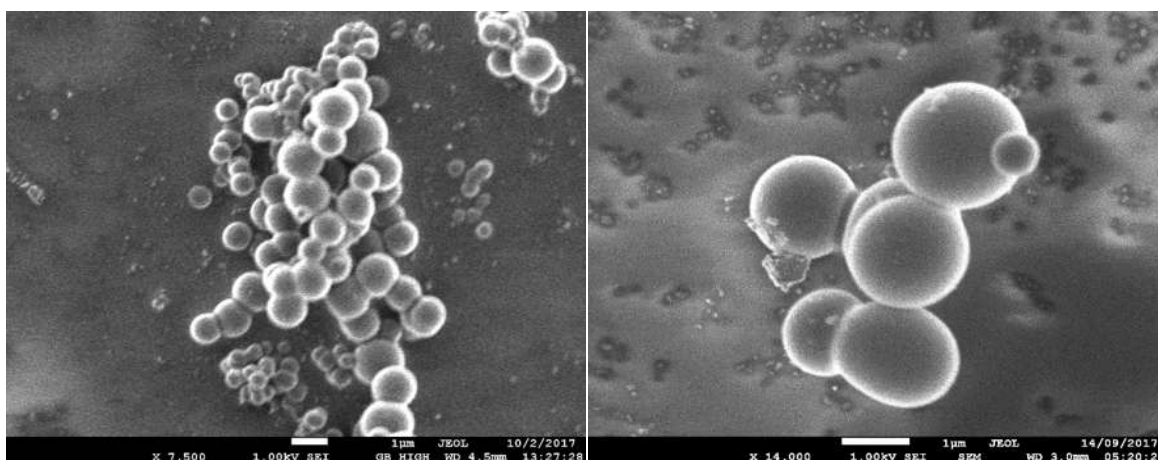


Figura 39. Micrografías de muestras obtenidas a partir de naftaleno a 800°C a 30 y 60 minutos

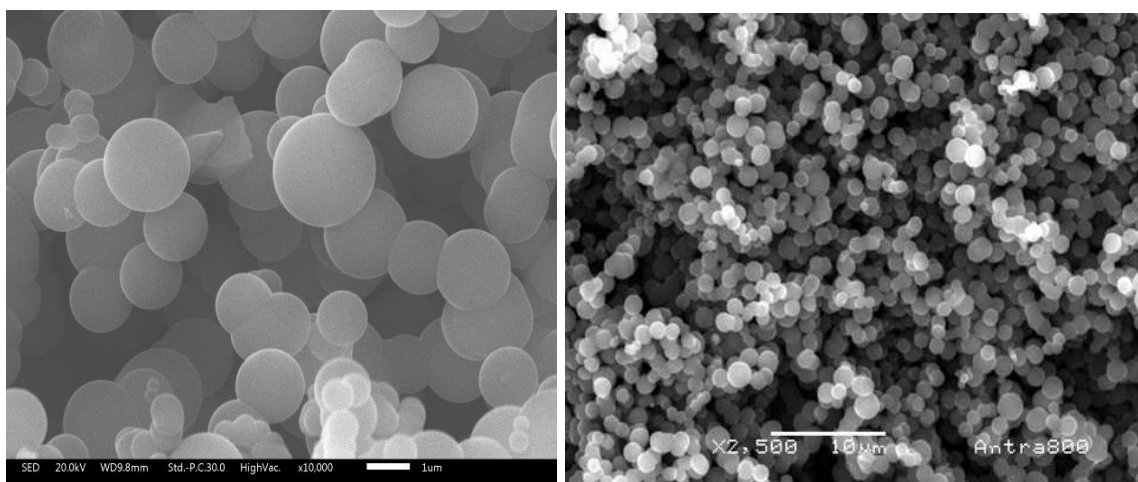


Figura 40. Micrografías de muestras obtenidas a partir de antraceno 800°C a 30 y 60 minutos

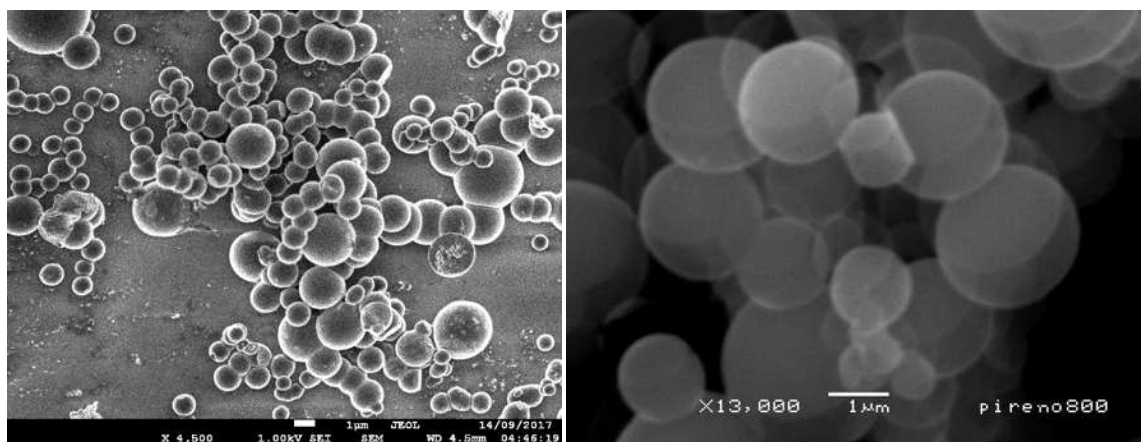


Figura 41. Micrografías de muestras obtenidas a partir de pireno a 800°C a 30 y 60 minutos

Como se mencionó en la parte introductoria muchas CSs están hechas de capas de carbono que típicamente forman capas concéntricas rotas que emanan del núcleo. Las CSs se sienten atraídas entre sí por las fuerzas de Van der Waals y esto conduce a colecciones aglomeradas de CSs. Cuando las esferas tienen diámetros de menos de 1000 nm, también tienden a acrecentarse, es decir, se unen para formar estructuras en forma de collar o cuentas, como las que se muestran en las micrografías presentadas. Por lo tanto, aunque los cuerpos esfericos se discuten normalmente como si fueran discretos, a menudo forman cadenas extendidas sólidas conectadas. Las CSs más pequeñas, típicamente hechas por procedimientos de CVD, generalmente se encuentran en forma de collar [124], es decir, las esferas están unidas típicamente en una cadena 2D que puede extenderse sobre decenas de esferas (Fig. 37, 40 y 41). Estas cadenas

se forman temprano en el proceso de síntesis y no necesariamente se deben a tratamientos de post-síntesis. En el proceso de síntesis se involucran entre sí las capas de grafito que unen a las esferas al formar el collar; las esferas están unidas químicamente entre sí. Las esferas más grandes normalmente se forman como estructuras de carbono discretas y pueden interactuar con otras esferas a través de los enlaces de Van der Waals. Este mecanismo es explicado por Buchholz y Cols., ellos exponen cómo influye el signo de la curvatura (+, -, 0) en la unión de las capas de grafito lo cual posteriormente hará que las esferas se toquen entre sí en un punto (punto tangencial) dando lugar a los cuellos (neck) de esfera que formarán las cadenas. En la zona de cuellos se presenta una mayor tensión, la cual se alivia de tres formas; el alargamiento del cuello entre las esferas, la inclusión de defectos en el cuello o la rotura del cuello [125].

Las micrografías de las muestras obtenidas en los experimentos a partir de los cuatro precursores, benceno, naftaleno, antraceno y pireno a la temperatura de 850 °C para tiempos de 30 y 60 minutos se muestran a continuación en las Figuras de las 42 a 45. A esta temperatura se observa una mayor presencia de esferas para los cuatro precursores, son esferas más definidas sobre todo para el benceno pero también la presencia de nanotubos de carbono en pequeñas cantidades y de longitudes y espesores variables a mayor tiempo (Fig. 42). En las muestras obtenidas a partir de antraceno (Fig. 44) se puede observar la presencia de una especie de laminas formadas a partir de un exceso de aglomerado de esferas, esto sucede sobre todo con tiempos prolongados de síntesis ya que esto en conjunto con una mayor temperatura genera una fusión de las esferas de carbono, promoviendo una gran aglomeración, donde el crecimiento no se detiene y conduce a la formación de grandes cuerpos. Es posible observar las uniones de cuello de esfera explicadas con anterioridad como se muestra en la Figura 42 a la mayor temperatura.

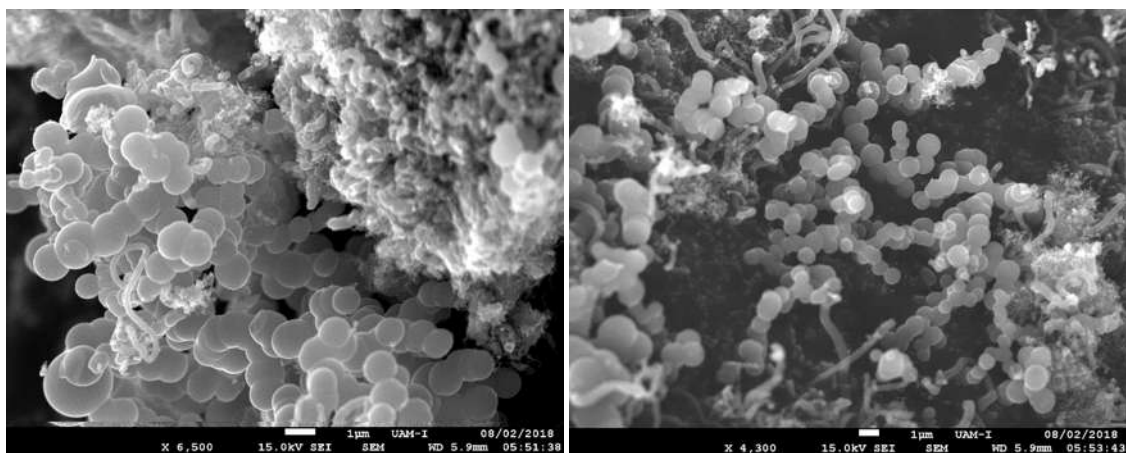


Figura 42. Micrografías de muestras obtenidas a partir de benceno a 850°C a 30 y 60 minutos

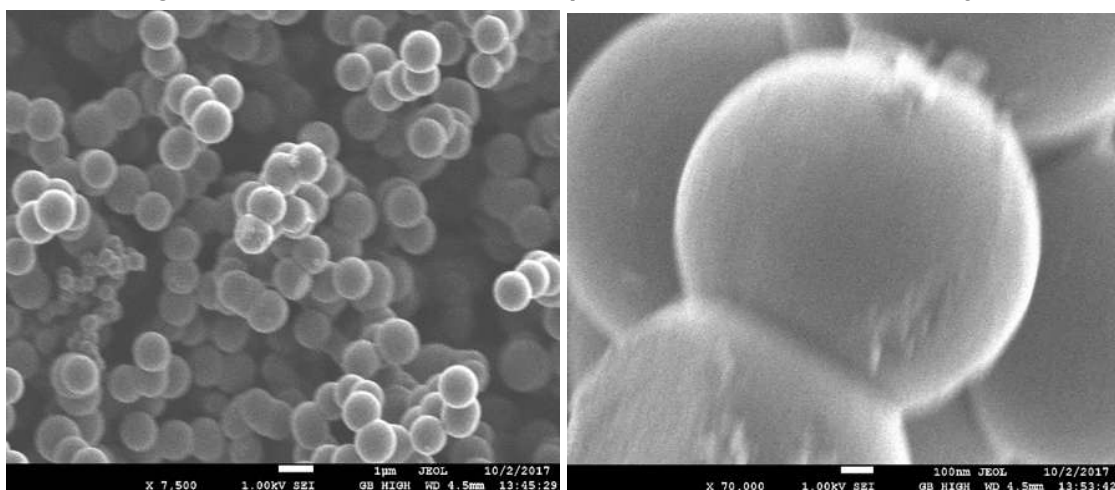


Figura 43. Micrografías de muestras obtenidas a partir de naftaleno a 850°C a 30 y 60 minutos

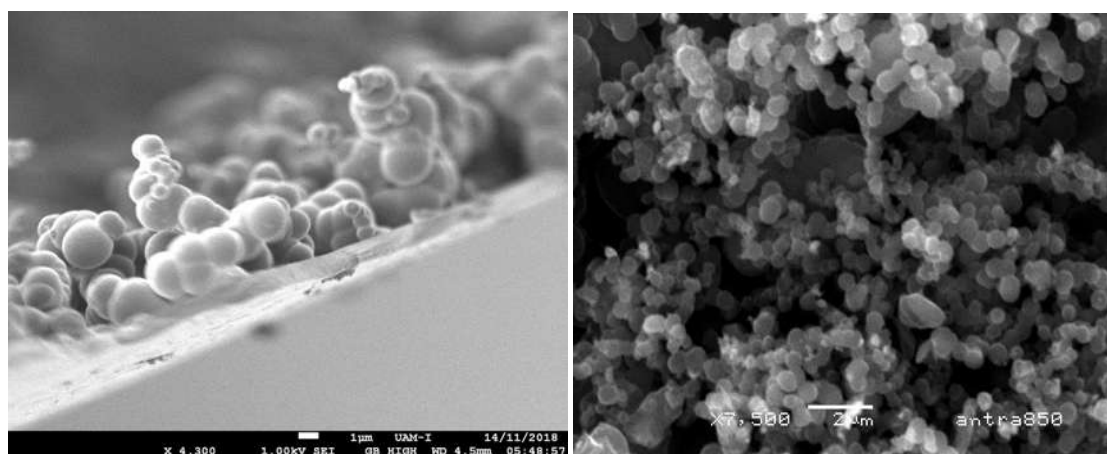


Figura 44. Micrografías de muestras obtenidas a partir de antraceno a 850°C a 30 y 60 minutos

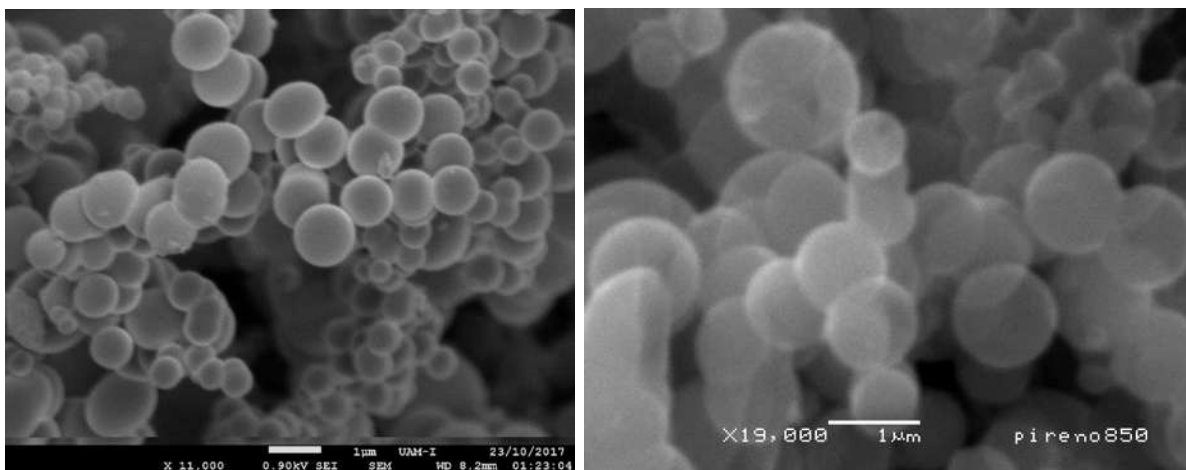


Figura 45. Micrográficas de muestras obtenidas a partir de pireno a 850°C a 30 y 60 minutos

Las micrográficas de las muestras obtenidas en los experimentos a partir de los cuatro precursores, benceno, naftaleno, antraceno y pireno a la temperatura de 875 °C para tiempos de 30 y 60 minutos se muestran a continuación en las Figuras 46 a 49. A la mayor temperatura se puede observar un recocido mayor en las esferas sobre todo de benceno, lo que conduce a la formación de esferas más grandes. Es notable que las esferas de carbono fueran las nanoestructuras únicas formadas a partir de naftaleno, antraceno y pireno sin ningún producto secundario.

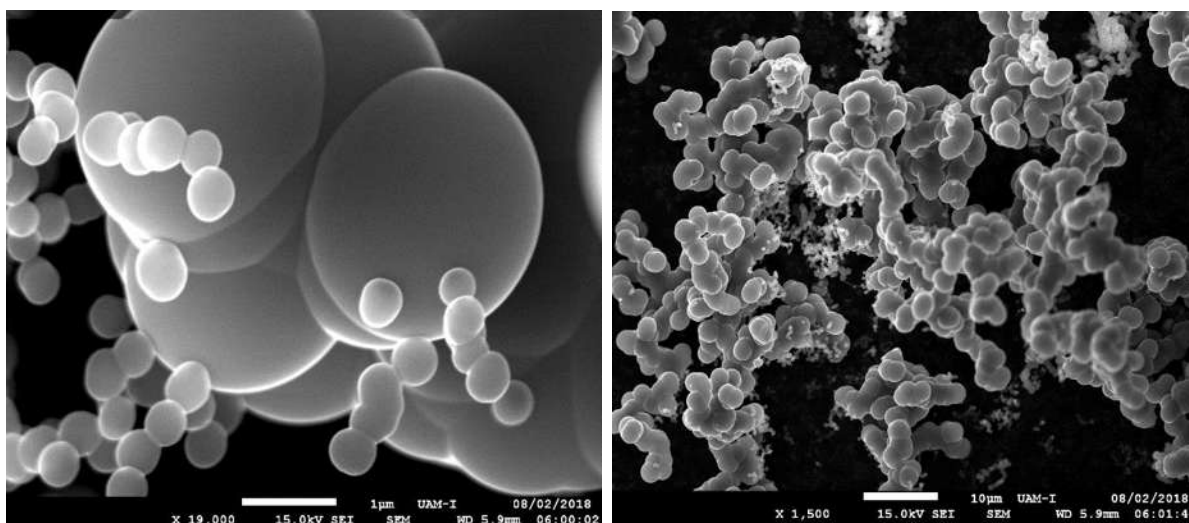


Figura 46. Micrográficas de muestras obtenidas a partir de benceno a 875°C a 30 y 60 minutos

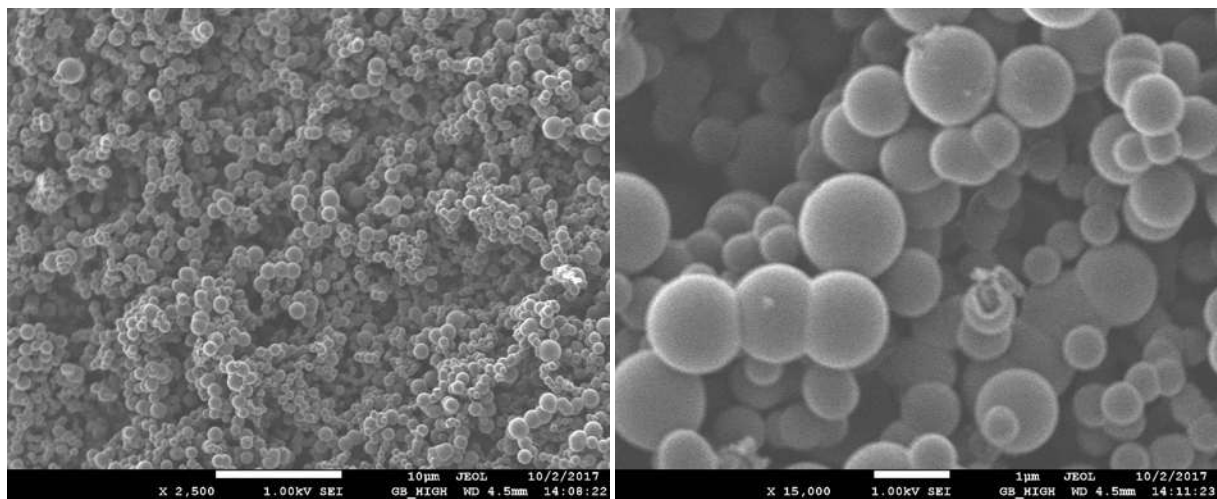


Figura 47. Micrografías de muestras obtenidas a partir de naftaleno a 875°C a 30 y 60 minutos

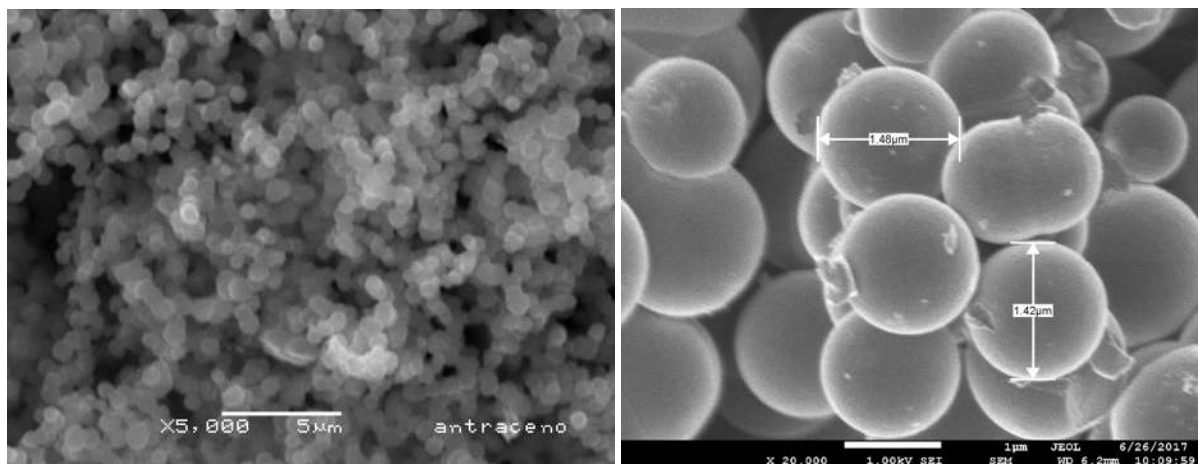


Figura 48. Micrografías de muestras obtenidas a partir de antraceno a 875°C a 30 y 60 minutos

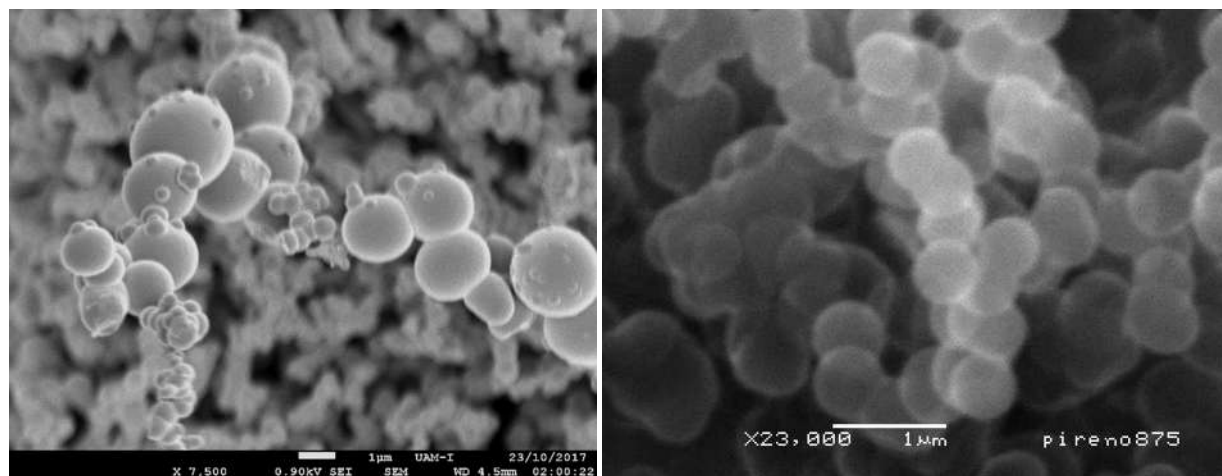


Figura 49. Micrografías de muestras obtenidas a partir de pireno a 875°C a 30 y 60 minutos

Las esferas de carbono obtenidas en esta investigación son similares a las sintetizadas por otros investigadores que utilizan tiempos de reacción más altos, diferentes catalizadores, precursores y métodos de síntesis de múltiples pasos [126 - 128]. Usando CVD a alta presión, Koprinarov y Konstantinova [129] obtuvieron esferas de carbono más grandes (hasta 15 μm) que las producidas en nuestra investigación.

Las micrografías FESEM de esferas de carbono mostraron una estructura completamente sólida con un tipo de crecimiento en capas concéntricas de carbono que presentan un crecimiento similar de la esfera de carbono de los cuatro precursores utilizados (Fig. 50). Según Inagaki, el crecimiento concéntrico con estructuras como las obtenidas en nuestra investigación podría ser causado por una interfaz sólido / gas; También ha mencionado que las CSs pueden estar compuestos de anillos aromáticos de replanteo paralelos condensados [43, 130]. Deshmukh y col. [34] sugieren que las esferas pueden estar formadas por capas de carbono o escamas perpendiculares o paralelas al núcleo de carbono. La disposición de las capas tiene una gran influencia en las propiedades químicas y físicas de las esferas de carbono. El crecimiento concéntrico también ha sido descrito por Wang y Kang [131] en esferas de carbono; ellos sugieren que las capas gráficas deben contener anillos de carbono pentagonales, hexagonales y heptagonales, y estos deben nuclearse en el núcleo mediante el crecimiento de la cubierta en espiral, formando esferas de carbono. Terrones & Terrones describieron el crecimiento concéntrico en las cebollas gráficas, sugiriendo que las cuasiesferas podrían hacerse con presencia de anillos pentagonales y heptagonales; algunas de las partículas más esféricas no poseen una simetría particular y pueden describirse como estructuras amorfas en su superficie [39]. Este comportamiento podría describir la formación de curvatura positiva de las esferas de carbono en nuestra investigación.

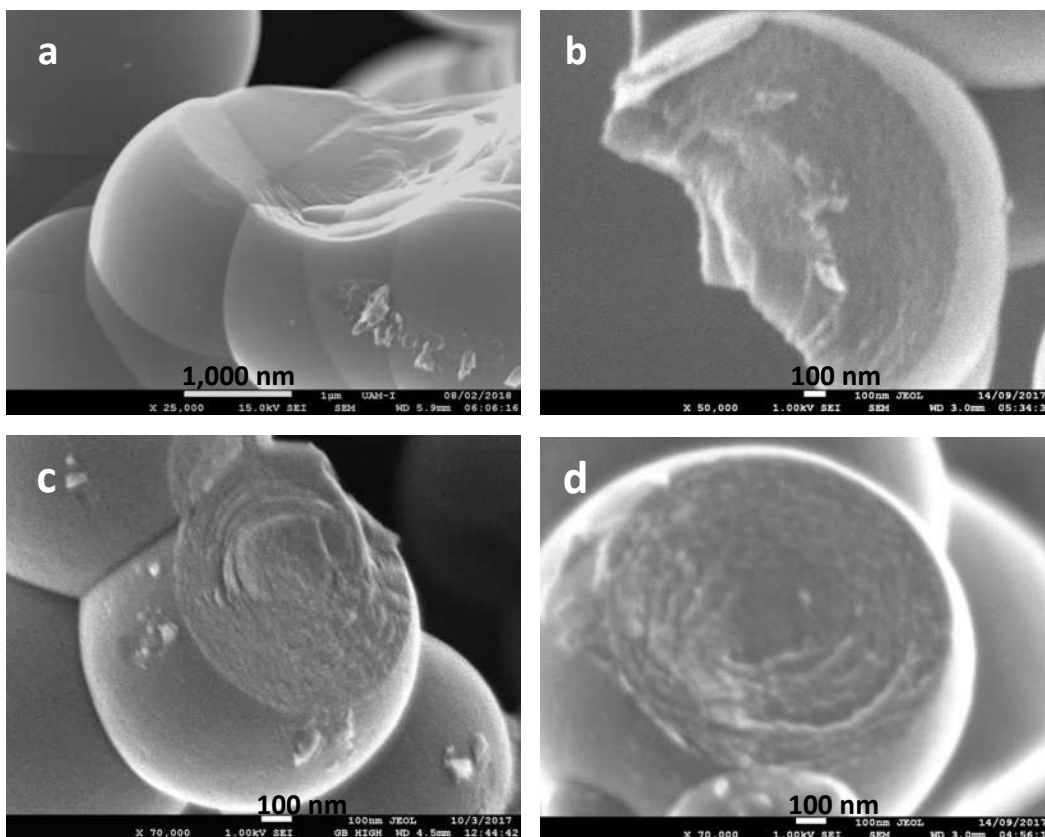


Figura 50. Imágenes FESEM de las esferas de carbono rotas obtenidas de: a) benceno a 875 °C, b) naftaleno a 850 °C, c) antraceno a 875 °C y d) pireno a 800 °C

Por medio del software ImageJ y de las micrografías de SEM se pudo realizar las mediciones de diámetros de las esferas. En las Figuras 51 a 53 se muestra la tendencia en el tamaño de las esferas respecto del precursor utilizado y la temperatura de síntesis a las temperaturas de 800, 850 y 875 °C respectivamente. Debido a la mezcla entre nanotubos, esferas y barras obtenidas en las muestras a 750 °C no se consideraron dichas muestras para la medición de esferas.

Los diámetros de las esferas de carbono se vieron influenciados por el precursor y la temperatura de pirólisis. La distribución de los diámetros se representa según la variación de temperatura. La distribución de diámetros, para las esferas formadas por los

precursores a 800 ° C, se muestra en la Figura 51. Es posible observar que las esferas de carbono obtenidas a partir de benceno y naftaleno con diámetros inferiores a 800 nm representan los mayores porcentajes, 74 y 63% respectivamente. El 52% de esferas obtenidas del antraceno a esta temperatura estuvo entre 1100-1400 nm. El 44% de las esferas de carbono de pireno presentaba diámetros en torno a 800-1100 nm.

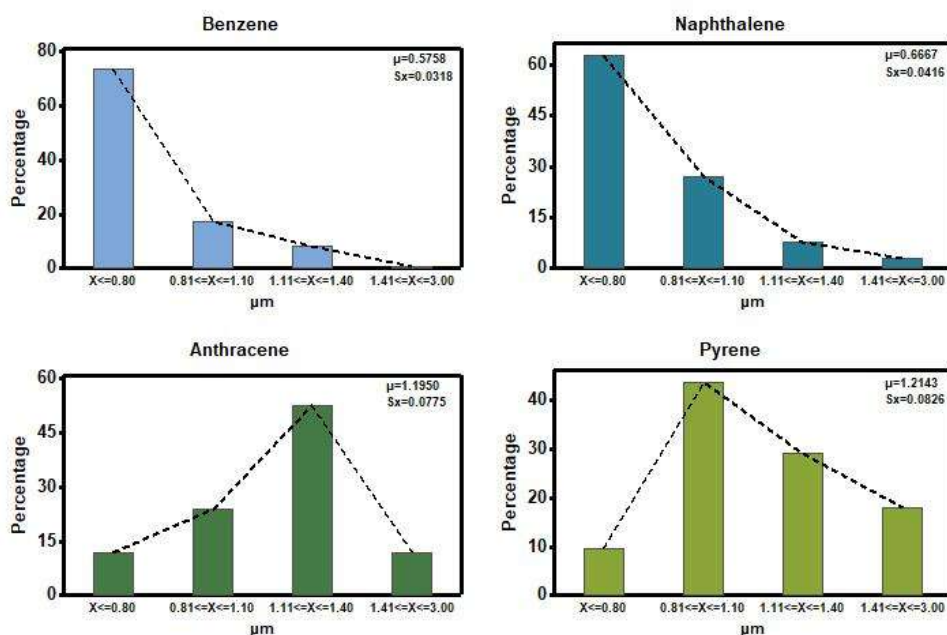


Figura 51. Tendencia en la distribución del diámetro de las esferas sintetizadas a 800 °C

La Figura 52 muestra la distribución de diámetros de esferas de carbono obtenidas a 850 ° C. Los diámetros del 100% de las esferas obtenidas a partir del antraceno fueron inferiores a 800 nm (100-600 nm), en contraste con las obtenidas a una temperatura de pirólisis más baja (800 ° C). La mayor cantidad de esferas de carbono obtenidas a partir de benceno, naftaleno y pireno (49, 53 y 55%, respectivamente) tiene diámetros entre 800 y 1100 nm.

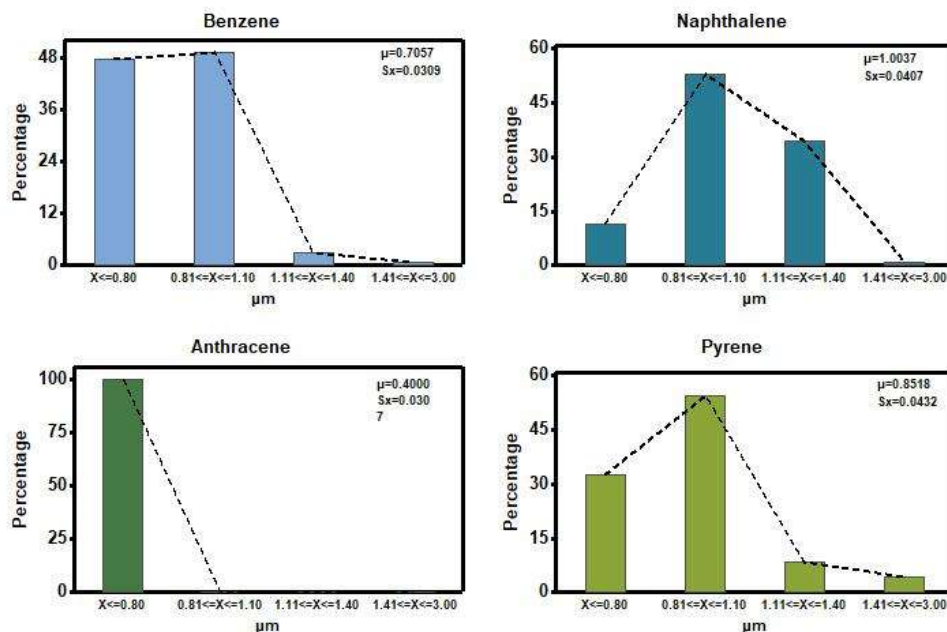


Figura 52. Tendencia en la distribución del diámetro de las esferas sintetizadas a 850 °C

La distribución del diámetro de las nanoesferas de carbono sintetizadas a 875 °C (Fig. 53) indicó que la cantidad de diámetro menor se encontró cuando aumentaron las temperaturas de síntesis. Los diámetros de las esferas de carbono por debajo de 800 nm corresponden al 80% de estructuras obtenidas del benceno, el 70% del antraceno, el 69% del naftaleno y el 79% del pireno. El antraceno es el precursor que permite la formación de las esferas más pequeñas (100-600 nm) según las condiciones de temperatura.

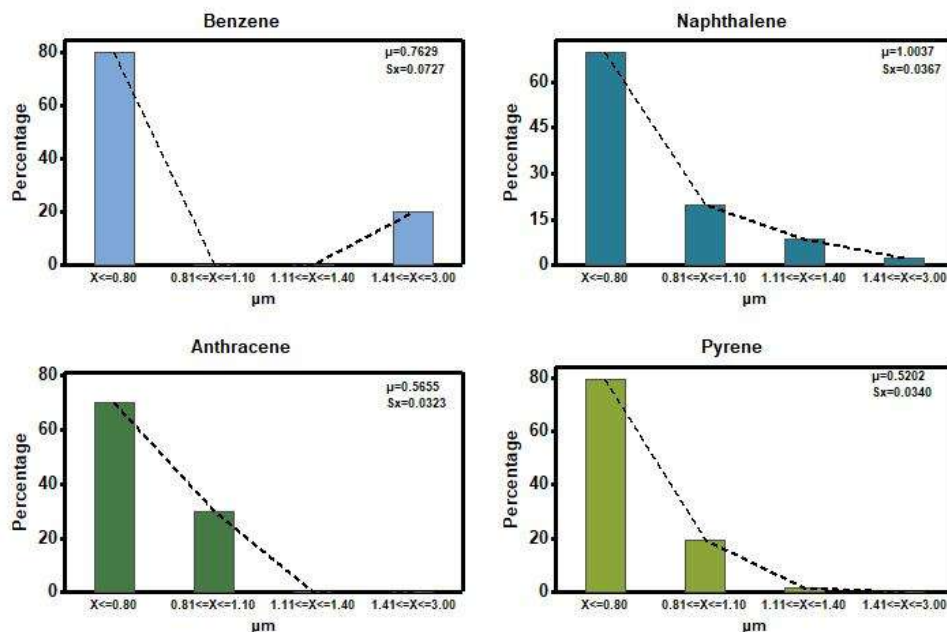


Figura 53. Tendencia en la distribución del diámetro de las esferas sintetizadas a 875 °C

Esferas de tamaños muy variados fueron reportadas por autores que realizaron síntesis a partir de precursores orgánicos como se explicó en los antecedentes [116-118, 120].

4.1.1 Anhídrido maleico y N-Fenilmaleimida

En cuanto a las muestras obtenidas a partir de N-fenilmaleimida (NFM) y anhídrido maleico (AM); se decidió realizar la síntesis a una sola temperatura (800 °C) para probar ambos compuestos como precursores; la síntesis para el AM, tuvo un rendimiento alto y fue rápida en comparación con los HAPs, de solo 15 min, mientras que para la NFM fue todo lo contrario, la síntesis fue prolongada (entre 1 hora y 1.5 horas) y la cantidad de muestra fue escasa. Posteriormente se analizaron por SEM y se pudo observar que para el AM (Fig. 54), se obtuvieron barras de hasta 600 nm de espesor y algunos tubos desde 80 nm, mientras que para el NFM fue muy difícil encontrar algún tipo de nanoestructura, solo se pudieron observar laminas completamente lisas y la formación de “hojuelas” como se observa en la Figura 55.

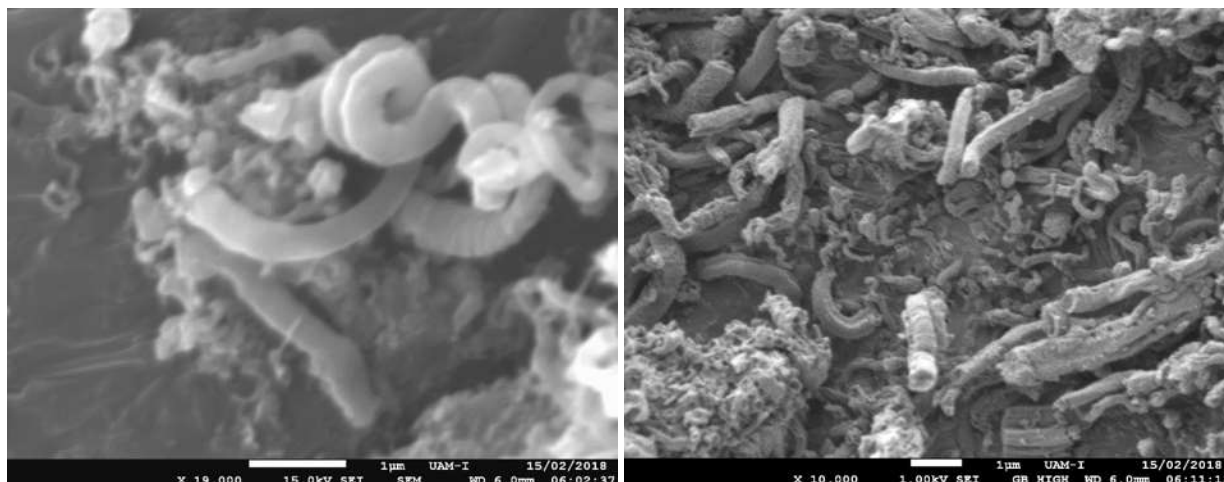


Figura 54. Muestras obtenidas de Anhídrido maleico a 800 °C

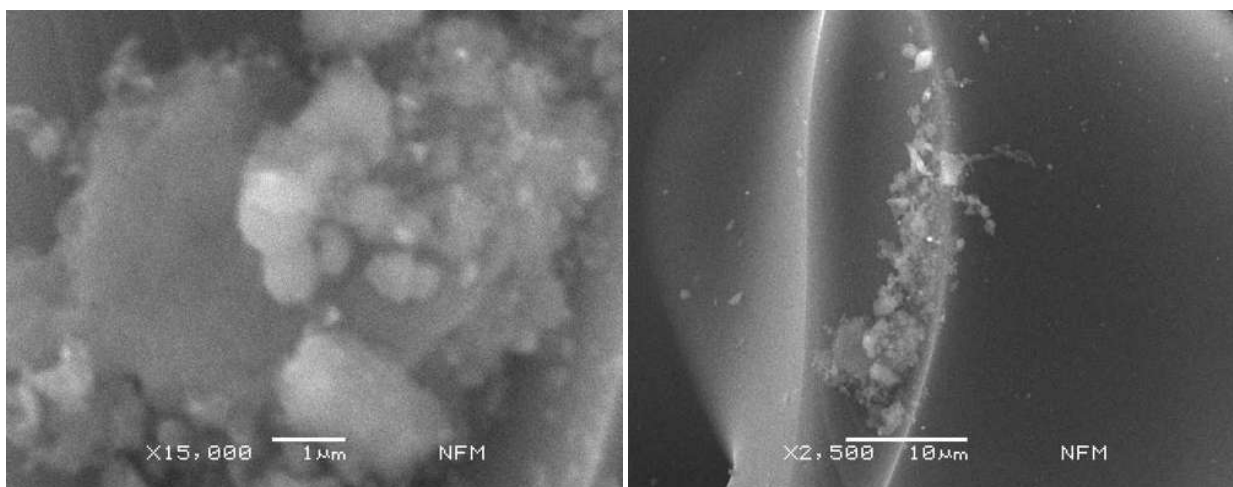


Figura 55. Muestras obtenidas de N- fenilmaleimida a 800 °C

A partir de la síntesis con estos precursores se esperaba la formación de cebollas de carbono o fullerenos, debido a lo analizado en reacciones de Diels-Alder [75]. Sin embargo, como no se obtuvo el resultado esperado se decidió dejar del lado estos precursores para enfocarnos en los HAPs.

4.2 Espectroscopía de energía dispersa.

Para cada muestra se realizaron análisis puntuales y por área para determinar los elementos y en qué cantidad se encontraban presentes (Fig. 56). La mayor parte de los análisis dieron como resultado la presencia de carbono y oxígeno.

La presencia de oxígeno, puede deberse a que se absorba en la muestra durante el proceso de enfriamiento, ya que el reactor no es completamente hermético; autores como Li y colaboradores [119], Wang y cols. [120] y Zeiger y cols. [132], reportan que las esferas de carbono son un material absorbente. Los elementos hierro, manganeso y silicio provienen del catalizador, recordemos que es acero inoxidable, esto debido a un desgaste del materiales por someterlo a altas temperaturas de forma constante. Ya que una de las ventajas es que el catalizador se reutiliza durante varias síntesis. La cantidad de carbono es mayor al 90% para todas las muestras.

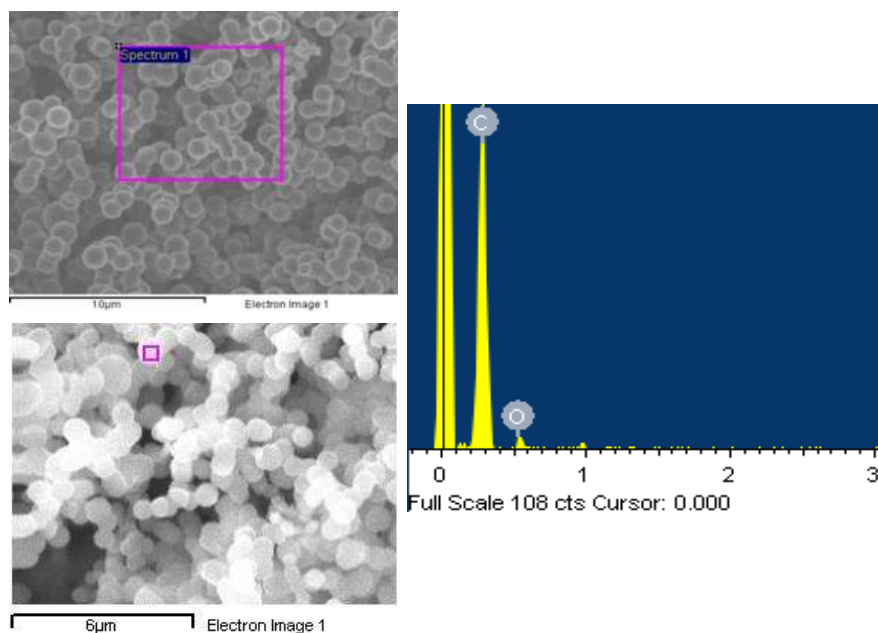


Figura 56. Análisis EDS puntual y por área.

En la tabla VI se presentan los porcentajes atómicos promedio de los elementos químicos hallados en cada muestra.

Tabla VI. Porcentajes atómicos por elemento.

Temperatura (°C)	CSs de benceno		CSs de naftaleno		CSs de antraceno		CSs de pireno	
	C	O	C	O	C	O	C	O
800	90.25	9.75	100	0	95.5	4.5	100	0
850	100	0	100	0	100	0	100	0
875	100	0	100	0	100	0	100	0

4.3 Microscopía Electrónica De Transmisión (TEM)

La microscopía de transmisión se hizo con un equipo Jeol-2100 a 200 kV. Esta técnica corrobora que las esferas son completamente sólidas con ausencia de partículas metálicas embebidas en la estructura de las esferas y con bordes bien definidos (Fig. 57). Con esta técnica se confirma el acomodo de las capas de grafeno que constituyen las esferas, se ve claramente que es concéntrico como se había observado en SEM. Con un tamaño de capa que oscila entre 20 y 60 nm. Además, permite observar la unión del cuello de algunas esferas lo que confirma que estas estructuras coalescen para formar cuerpos esféricos de mayores dimensiones.

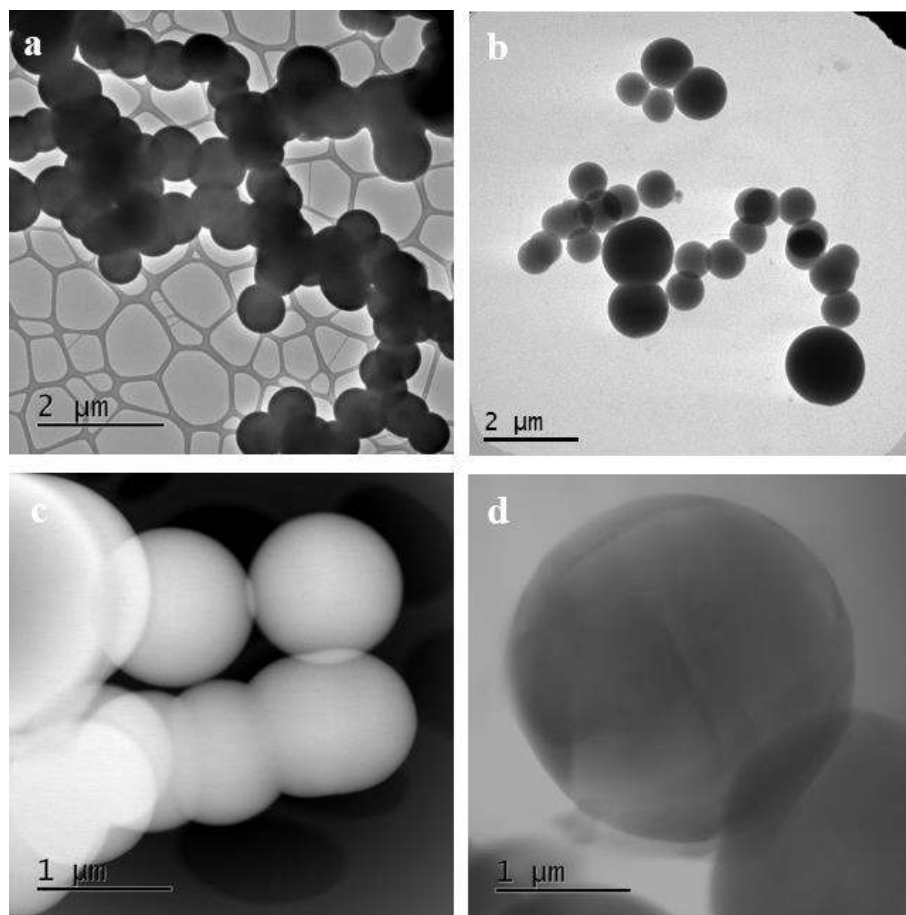


Figura 57. Imágenes de campo claro obtenidas por TEM a 850 °C: a) benceno, b) naftaleno, c) antraceno, d) pireno

Las imágenes de alta resolución muestran que para las esferas obtenidas de benceno hay un acomodo más lineal en las capas de grafeno, esto puede deberse a una mayor presencia de anillos C6 dada la estructura química del precursor. Con ayuda del software Gatan (Gatan Microscopy Suite Software) se pudo medir la distancia entre capas (d) que conforman las esferas y se obtuvo un valor 0.315 nm, sin embargo, esta medición solo se pudo realizar para las esferas obtenidas a partir de benceno, ya que fueron las únicas en las cuales se pudo observar de forma clara las capas, en el resto de las muestras las capas son más pequeñas y con menor orden lo que dificultó mucho la medición. En la Figura 58 se observa una imagen TEM de alta resolución para cada una de las muestras.

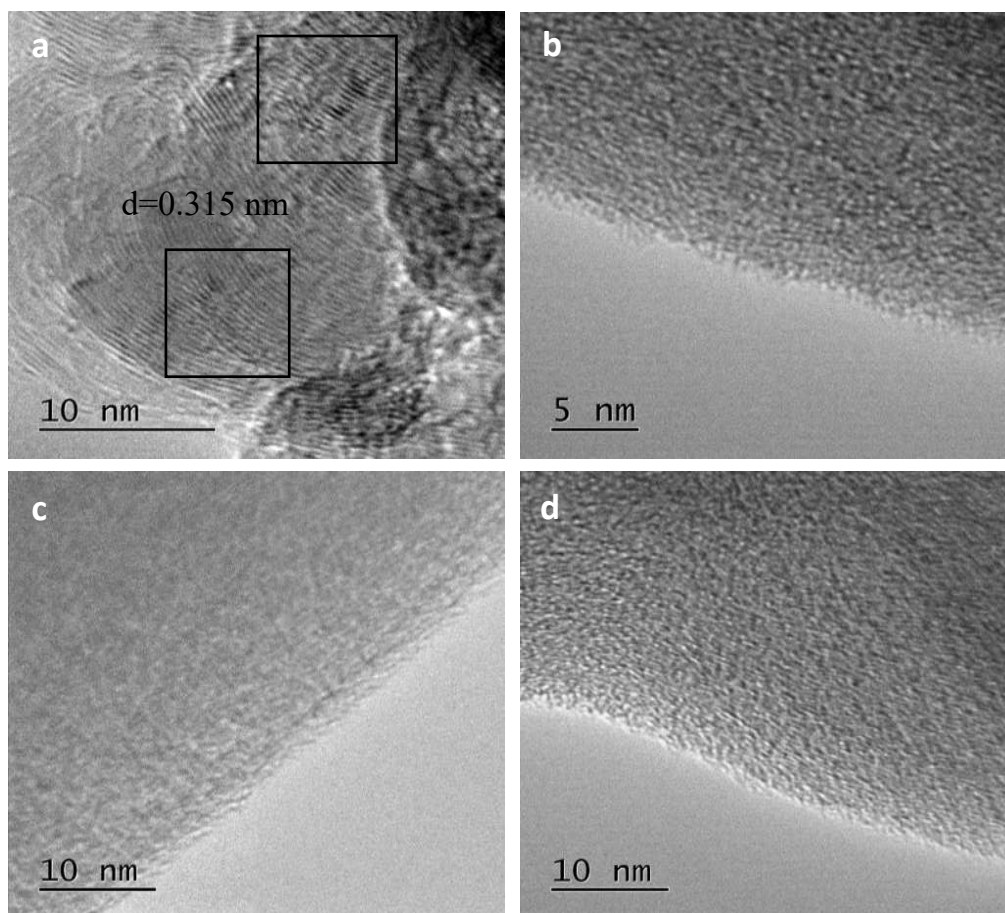


Figura 58. Imágenes TEM de alta resolución de CSs obtenidas a 800 °C: a) benceno, b) naftaleno, c) antraceno, d) pireno

4.4 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se realizó con un difractómetro Bruker Advance D8, y solo se tuvo acceso a una cantidad limitada de muestras. En la Figura 59 se muestra un difractograma corrido en Match; es un software para el análisis de fases, se compara el patrón de difracción de su muestra con una base de datos que contiene patrones de referencia para identificar las fases que están presentes. En la imagen se observa una muestra de esferas obtenida a partir de benceno a 750 °C. Se puede observar el pico ubicado en $2\theta \approx 26^\circ$, esta difracción se atribuye a la estructura hexagonal de grafito en el plano (0 0 2), característica para nanoestructuras de carbono [133]. Las reflexiones ubicadas en $2\theta \approx$

42.6 y $2\theta \approx 44.5$ corresponden con los planos (1 0 0) y (1 0 1) de grafeno y se considera una firma de la red de grafito hexagonal de los CNTs de paredes múltiples presentes en la muestra de benceno [134]. Las reflexiones en $2\theta \approx 51$ y $2\theta \approx 54$ corresponden al grafito [89].

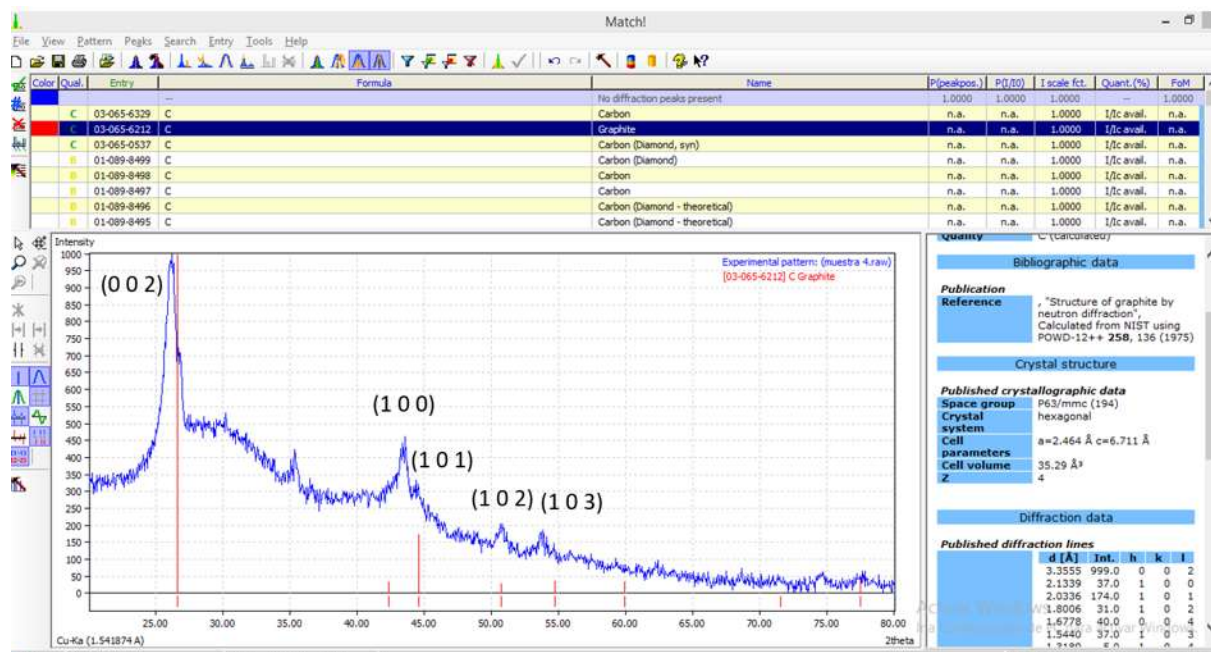


Figura 59. Difractograma XRD para las muestras obtenidas a partir de benceno (análisis Match)

En el ángulo $2\theta \approx 36^\circ$ se asigna al plano (3 1 1) corresponde a un óxido de hierro (Fe_3O_4) como se muestra en la Figura 60. La presencia de óxidos se debe al catalizador utilizado en la síntesis. Es bien sabido que el hierro en acero austenítico está en fase c (cara centrada-cúbica, fcc) debido a la presencia de níquel actuando como estabilizador con la presencia de tres picos en relación con (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) planos cristalográficos de fcc de hierro. Estos picos se desplazan ligeramente hacia ángulos más altos con respecto al volumen de c-Fe (JCPDS 31-0619), lo que significa que, en acero inoxidable, el parámetro de la red es ligeramente más pequeño ($a_{\text{Steel}} = 3.59 \text{ Å}$, $a_{\text{c-Fe}} = 3.60 \text{ Å}$). Esto puede explicarse por la presencia de otros componentes en la aleación (principalmente Cr, Ni, Fe) que tienen parámetros de red más pequeños que el hierro [135].

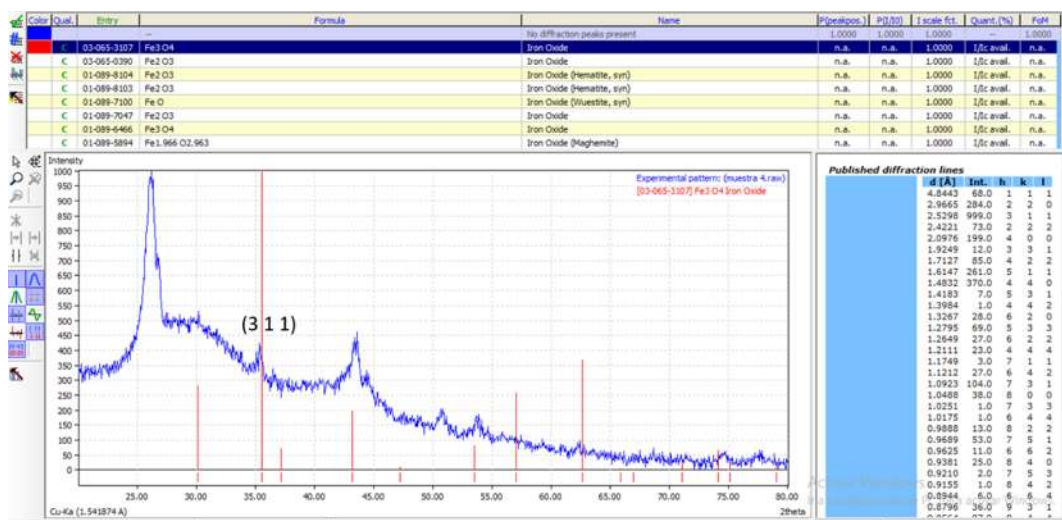


Figura 60. Difractograma XRD pico de óxido de hierro (análisis Match)

El resto de las muestras presentaron un comportamiento muy similar, con la presencia de las mismas reflexiones como se muestra en la Figura 61.

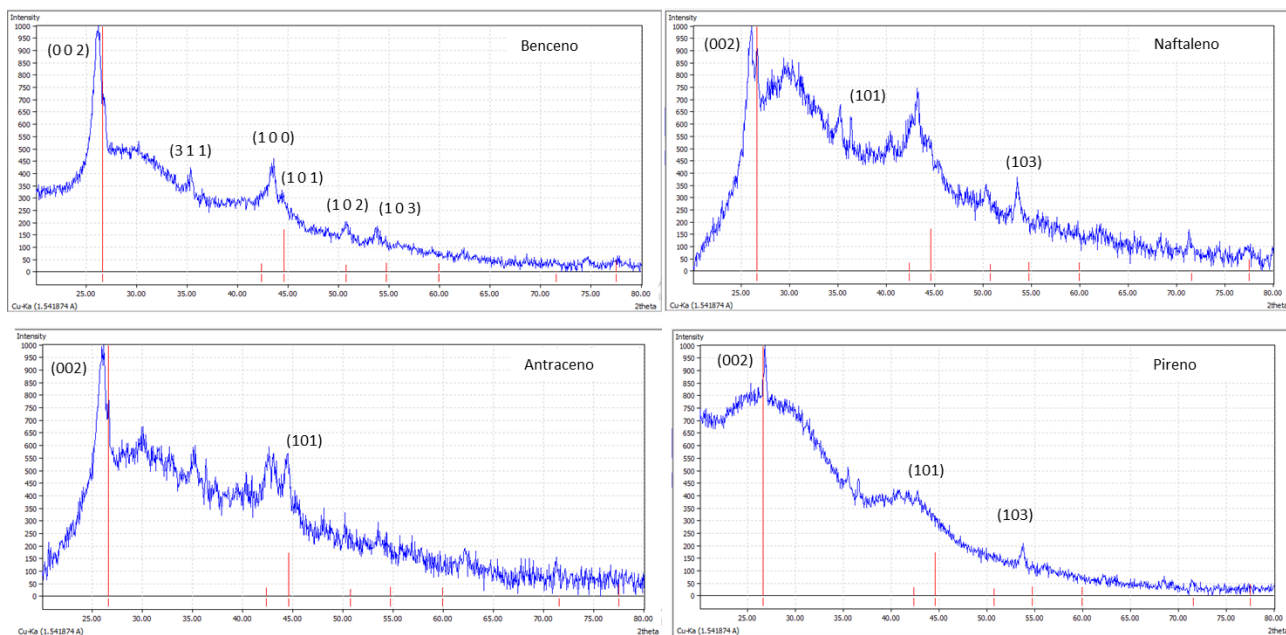


Figura 61. Difractograma XRD para las muestras obtenidas a partir de benceno, naftaleno, antraceno y pireno

Sin embargo, a mayor temperatura los picos se ensancharon como se puede ver en la Figura 62, donde el pico principal (0 0 2), inicia más cerca de $2\theta \approx 20^\circ$ que de 25° como los espectros de la figura anterior. La presencia de una banda π (banda en $2\theta \approx 43^\circ$) fuerte y ampliada sugiere que las nanoestructuras formadas están compuestas más por carbono gráfico cristalino. La banda γ (banda en $2\theta \approx 26^\circ$) que inicia en 20° se origina a partir del desorden en el carbono hibridado sp^2 e indica desorden de la red en las hojas de grafeno curvas, esferas, extremos de tubos, etc. [136]. Una intensidad relativamente baja de la banda γ en el perfil XRD de las muestras indica que todos los nanomateriales sintetizados tienen un porcentaje muy bajo de carbono amorfo desordenado mientras que la aparición de la banda π de alta intensidad sugiere que las muestras tienen un alto grado de cristalinidad o grafitización. El carbono desordenado se compone de sitios sp^3 y sp^2 . Los sitios sp^3 tienen solo estados σ , mientras que los sitios sp^2 también poseen estados π . Los estados π son diferentes, porque un orbital π generalmente interactúa con los estados π de más de un átomo para formar un sistema conjugado como en el benceno. El orden de rango medio debido al enlace π distingue los carbonos desordenados del carbono amorfo enlazado σ . El enlace π se maximiza si los estados π forman pares de estados π alineados, o anillos aromáticos seis veces mayores o grupos gráficos de anillos aromáticos. Esto suele ocurrir en el carbono gráfico con estructura microcristalina [89,135, 136-139]. La amplitud e intensidad de los picos en los difractogramas confirman lo visto en TEM respecto a la cristalinidad en las esferas.

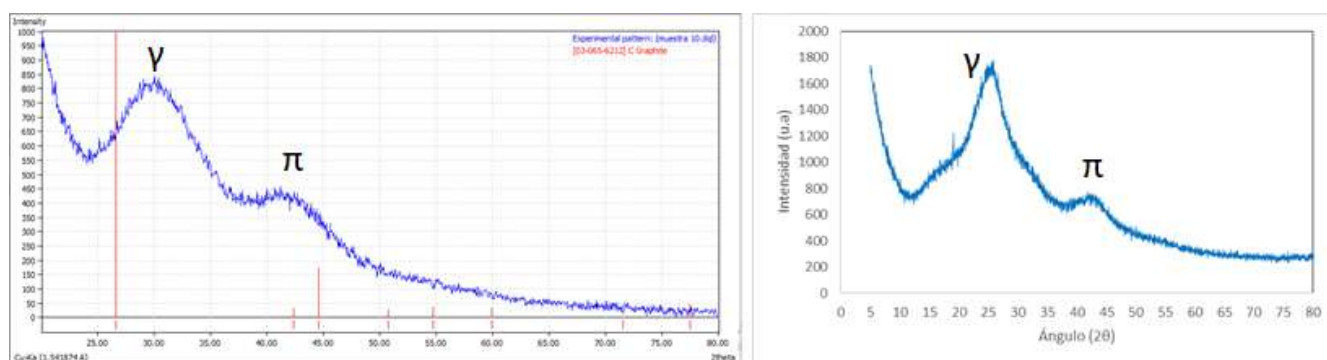


Figura 62. Difractograma XRD bandas gama (γ) y π

La intensidad relativa de los picos γ y π es una medida directa de la cantidad de desorden en la cristalinidad. Preferiblemente, para el carbono nanocristalino, se busca que este valor sea lo más bajo posible [138].

4.5 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier

La técnica FTIR ayuda a determinar los grupos funcionales polares y se muestra en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

La Figura 63 muestra los espectros de CSs obtenidos a 850 °C. Las absorciones en el rango de 3750 ~ 3300 cm^{-1} corresponden a la vibración de alargamiento de OH libre; un pico amplio alrededor de 3440 cm^{-1} se atribuye al grupo hidroxilo de estiramiento, similar al reportado por Cheng & Cols [140] y Teng [141]. Señales débiles a 2924-2850 cm^{-1} indicaron la presencia de radicales C-Hx (se asignan como vibración de estiramiento asimétrico CH_2 y vibración de estiramiento simétrico CH_3 respectivamente.); los enlaces de tensión C-H más agudos se encuentran a 1388 cm^{-1} también informados por Teng [141]. El pico a 1732 cm^{-1} se puede asignar a C = O informado también por Jung y Jeon [142]. El pico a 1636 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión de los enlaces OH del agua adsorbida, como informa Jaleh [143]. Sun & Li mostraron bandas de elongación simétricas y asimétricas a 1600 cm^{-1} para corresponder al doble enlace aromático C = C, característico de las nanoestructuras obtenidas por el proceso CVD, estas bandas también se observan en nuestros espectros [144]. Los restos químicos responsables de la aparición de varias bandas se describen a continuación: C = C estiramiento atómico a 1462 cm^{-1} , frecuencia de estiramiento de CO a 1260 cm^{-1} , 1320-1290 cm^{-1} y absorciones de 1094 cm^{-1} que son características del grupo hidroxilo [142, 145]. La presencia de los grupos funcionales mencionados anteriormente proviene de anillos aromáticos (hibridaciones sp^2), su intensidad y anchura que indican que las CS sintetizadas en esta investigación están funcionalizadas en sus bordes [34]. Los espectros FTIR de las esferas sintetizadas a diferentes temperaturas presentan el mismo comportamiento. El espectro FTIR sugiere una interacción química (enlace) de los grupos funcionales presentes con las nanoestructuras cuando las bandas presentan un incremento en la intensidad y la anchura, así como un ligero desplazamiento [146].

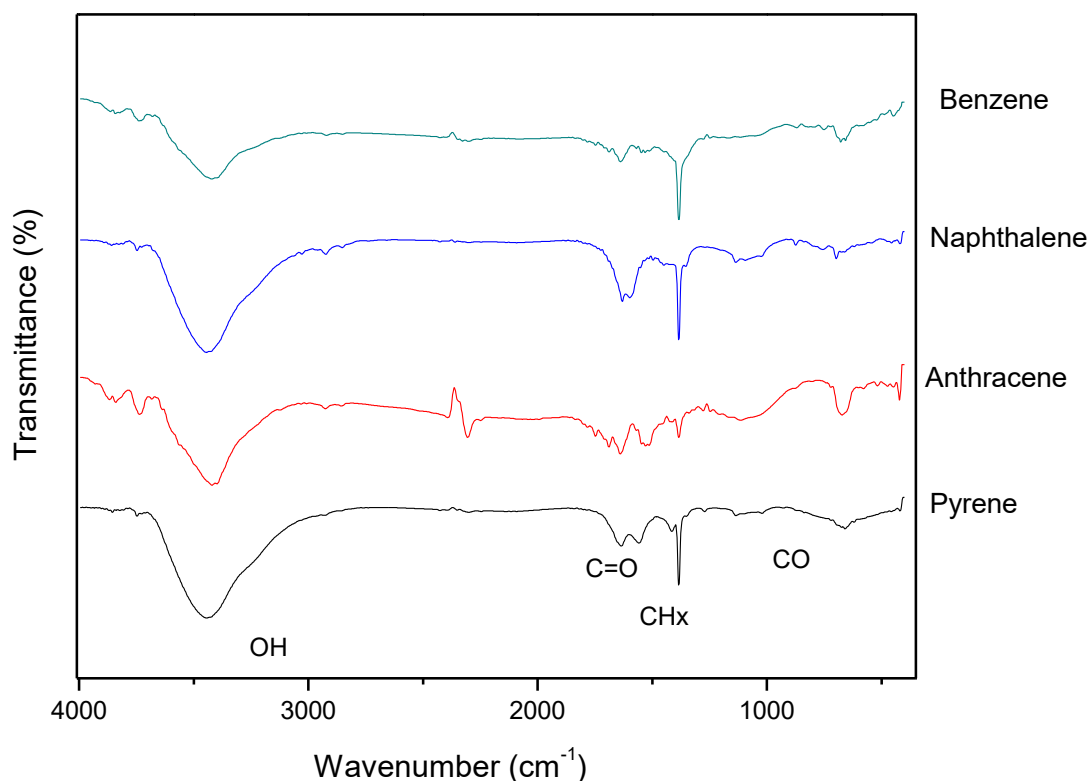


Figura 63. Espectro FTIR de las esferas de carbono de benceno, naftaleno, antraceno y pireno sintetizadas a 850 °C

4.6 Espectroscopía Raman

Esta técnica es la más utilizada para encontrar el espectro de los nanotubos de carbono, por lo general se presenta en el rango de 100 a 3000 cm^{-1} . Raman contrario a FTIR muestra vibraciones de grupos no-polares.

Los espectros Raman (Fig. 64) mostraron la presencia de las bandas D atribuidas a los defectos y los modos inducidos por el trastorno, así como las bandas G relacionadas con el grado de grafitización. Una alta intensidad de banda G en los espectros Raman sugiere una mayor cantidad de carbonos hexagonales demostrados por el pico de alrededor de 26° de los espectros de rayos X, donde un número diferente de láminas de grafeno en el cristal da una señal amplia (Fig. 61). La relación I_D / I_G se ha utilizado con éxito para

evaluar el tamaño de los microcristales en el estudio de propiedades como el grado de trastorno en el carbono amorfo [147]; en la Tabla VII, la relación I_D / I_G mostró valores que confirman la presencia de defectos causados por hibridaciones sp^3 . Los materiales gráfiticos exhiben una fuerte banda Raman que aparece en el rango de 2500-2800 cm^{-1} , correspondiente al sobretono de la banda D (G'). Esta banda tiene simetría permitida y aparece en los espectros Raman de segundo orden del grafito cristalino. La banda G es muy sensible al orden de apilamiento de las hojas de grafeno. Además, la relación de intensidad $I_{G'} / I_G$ está relacionada con el número de capas de grafeno obtenidas por el proceso CVD [148]. Le y colaboradores han informado que la relación $I_{G'} / I_G \sim 2-3$ es para el grafeno monocapa, $2 > I_{G'} / I_G > 1$ para el grafeno bicapa e $I_{G'} / I_G < 1$ para el multicapa [149]. En esta investigación, las relaciones $I_{G'} / I_G$ para las esferas fueron inferiores a 1 (Tabla VII); Estos valores sugieren que las esferas de carbono podrían contener láminas de grafeno multicapa.

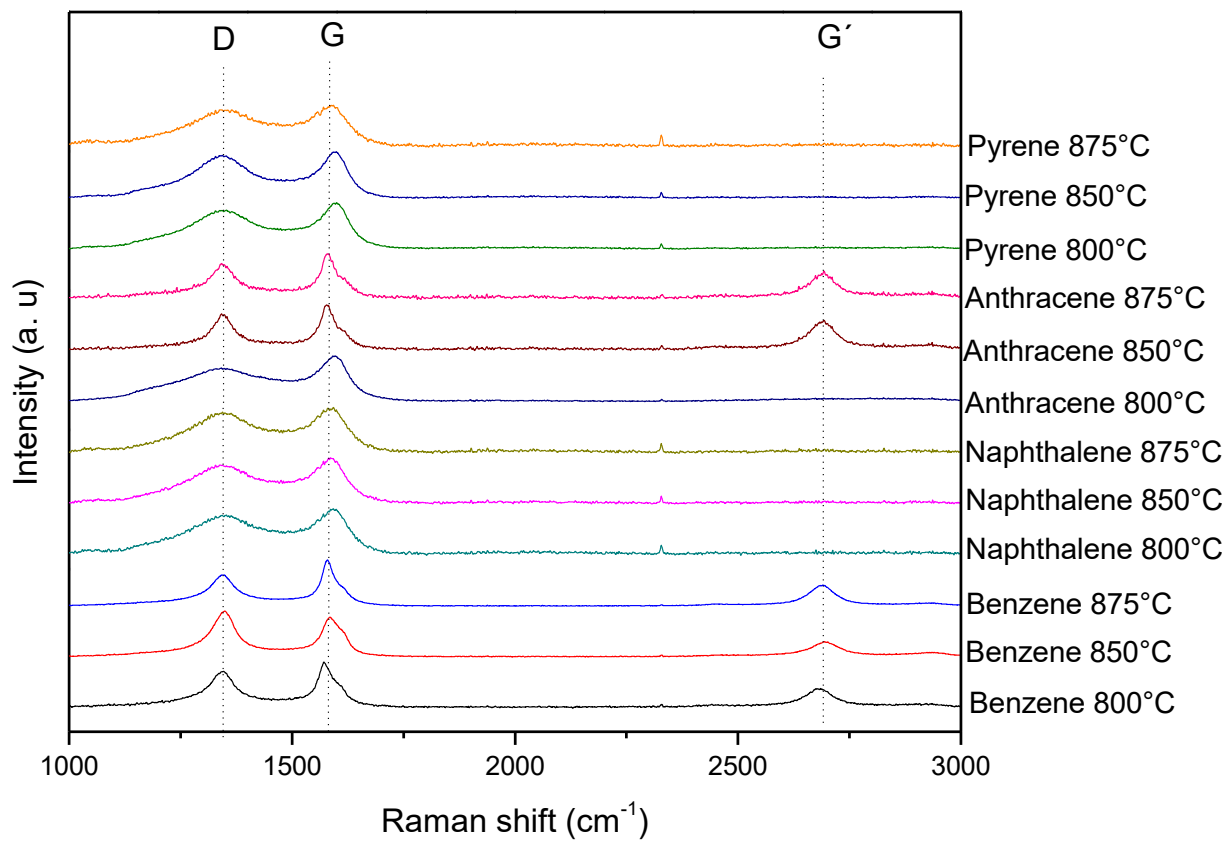


Figura 64. Espectro Raman para todas las muestras de CSs obtenidas de benceno, naftaleno, antraceno y pireno

Tabla VII. Valores para las bandas características de CSs

CSs obtenidas de	T (°C)	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	G' (cm ⁻¹)	ID/IG	IG'/IG
Benceno	750	1341.64	1574.86	2681.77	1.01	0.18
	800	1346.61	1571.27	2681.34	0.80	0.43
	850	1349.43	1585.01	2694.53	1.15	0.39
	875	1344.12	1579.34	2690.20	0.68	0.46
Naftaleno	750	1345.37	1589.32	2685.23	1.56	0.72
	800	1349.09	1592.17	2675.09	0.87	0.12
	850	1338.83	1586.28	2675.81	0.84	0.08
	875	1344.06	1585.61	2673.00	0.90	0.11
Antraceno	750	1344.41	1587.88	2663.94	1.43	0.55
	800	1341.09	1594.24	2692.27	0.74	0.10
	850	1344.99	1577.50	2693.08	0.81	0.67
	875	1342.27	1579.93	2692.99	0.80	0.63
Pireno	750	1344.03	1586.91	x	0.85	x
	800	1344.03	1596.53	2675.41	0.85	0.06
	850	1343.66	1596.11	2677.74	0.93	0.04
	875	1346.84	1589.99	2678.70	0.89	0.04

4.7 Espectrometría de pérdida de energía de electrones (EELS)

Esta técnica permitió conocer los enlaces presentes en las esferas, en la Figura 65 se puede observar un comparativo entre los espectros corridos para muestras de fullerenos (a), grafeno (b), grafito (c) y las esferas de carbono (sintetizadas en este trabajo). Cabe mencionar que el acceso al EELS fue restringido por lo que solo se pudieron analizar algunas muestras representativas del total. El espectro de las esferas se puede decir que es una mezcla entre el espectro del grafito y el grafeno, ambos poseen hibridación sp² mientras que el carbón que carece de cristalinidad (amorfo) posee una combinación sp² y sp³. Estos estados de hibridación explican la diversidad de compuestos orgánicos, en los calores de formación más bajos, el carbono adopta la conformación plana sp² y forma láminas de monocapa unidas por tres enlaces covalentes sigma y un enlace π único [15].

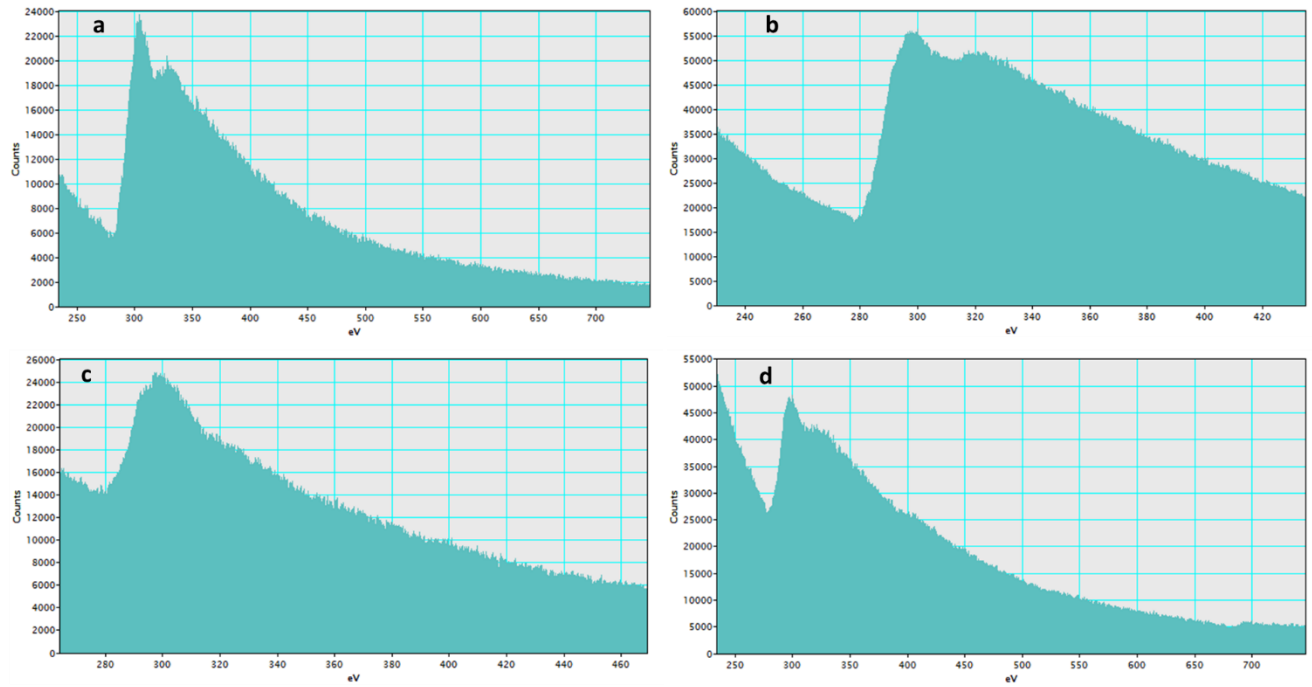


Figura 65. Espectro EELS para distintas muestras: a) C60, b) grafeno, c) grafito d) esferas de carbono

Una de las limitantes del EELS es el grosor de las muestras, ya que dificulta la identificación. En el caso de las esferas, son cuerpos “grandes” y para identificar las bandas fue necesario realizar mediciones de distintos puntos y distintas esferas (Fig. 66).

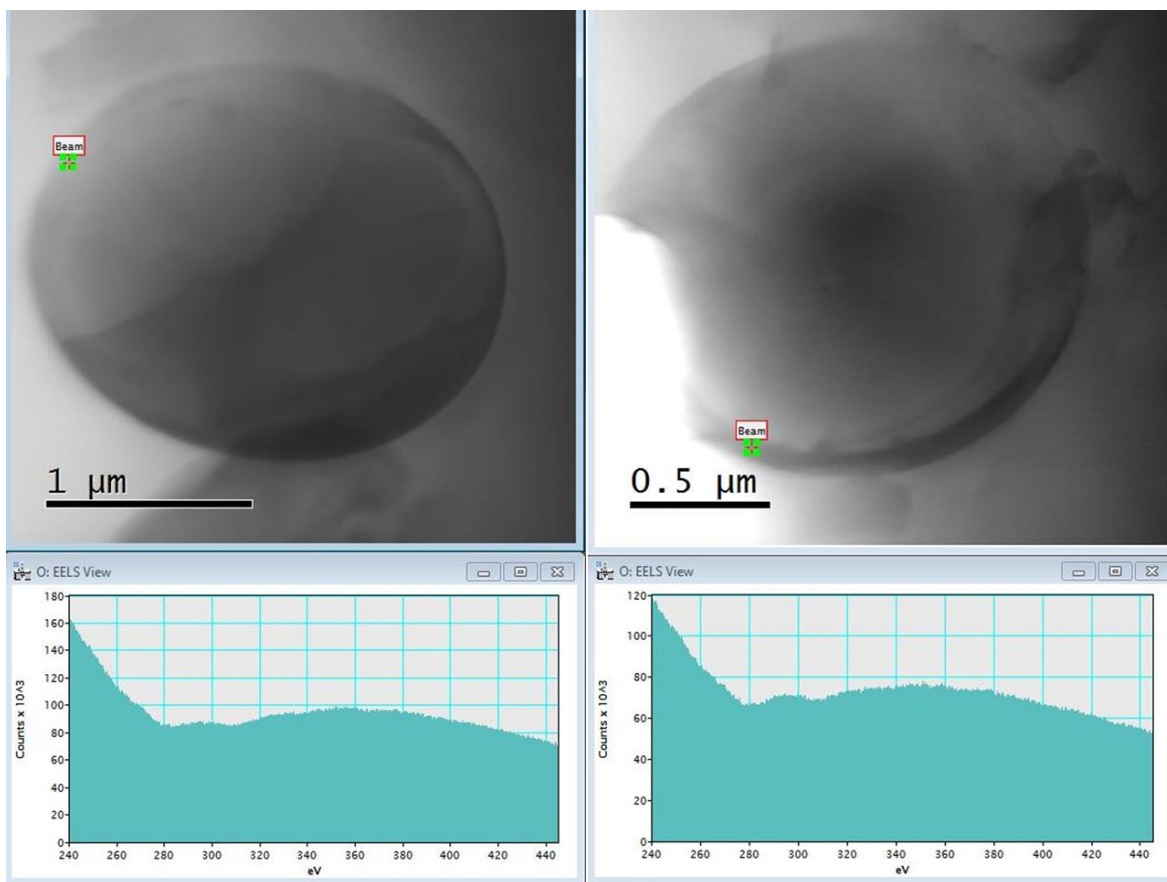


Figura 66. Espectro EELS para distintas muestras de las esferas de carbono sintetizadas

4.8 Microdureza y Conductividad eléctrica

4.8.1 Conductividad eléctrica

Una vez concluida la etapa de síntesis de las esferas de carbono a partir de distintos precursores orgánicos (benceno, naftaleno, antraceno y pireno), se procedió a realizar pruebas de resistencia eléctrica sobre las muestras para determinar si el material era o no conductor de electricidad. Las nanoesferas se obtuvieron en forma de laminillas (Fig. 67 a). Para obtener la resistividad de estas laminillas se aplicó el método de Van der Pauw.

La técnica de Van Der Pauw es utilizada para la determinación de resistividad y portadores de carga en semiconductores. Es llamada también técnica de cuatro puntas

o técnica de cuatro esquinas. Por lo general, esta técnica se aplica en muestras en forma de películas delgadas y consiste en aplicar un voltaje en dos extremos de una muestra cuadrada y obtener la intensidad de los otros dos extremos, para esto se debe tener una muestra con un área cuadrada, plana, homogénea y libre de agujeros (Fig. 67 b) [52, 150]. Donde la resistividad está dada por la ecuación 5.

$$\rho = R_s \cdot t \quad \dots\dots\dots \text{ec. 5}$$

donde R_s la resistencia laminar y t el espesor de la lámina.

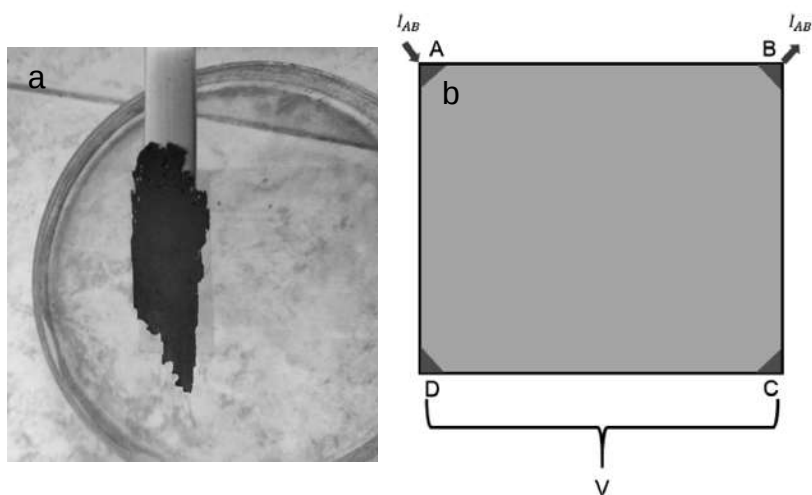


Figura 67. a) Laminillas sintetizadas, b) muestras para Van der Pauw

Debido al tamaño de las muestras, el espesor (t) de las laminillas se obtuvo en un microscopio electrónico de barrido de emisión termoiónica (JSM-IT300), como se muestra en la Figura 68. Donde se seleccionaron laminas constituidas únicamente de esferas.

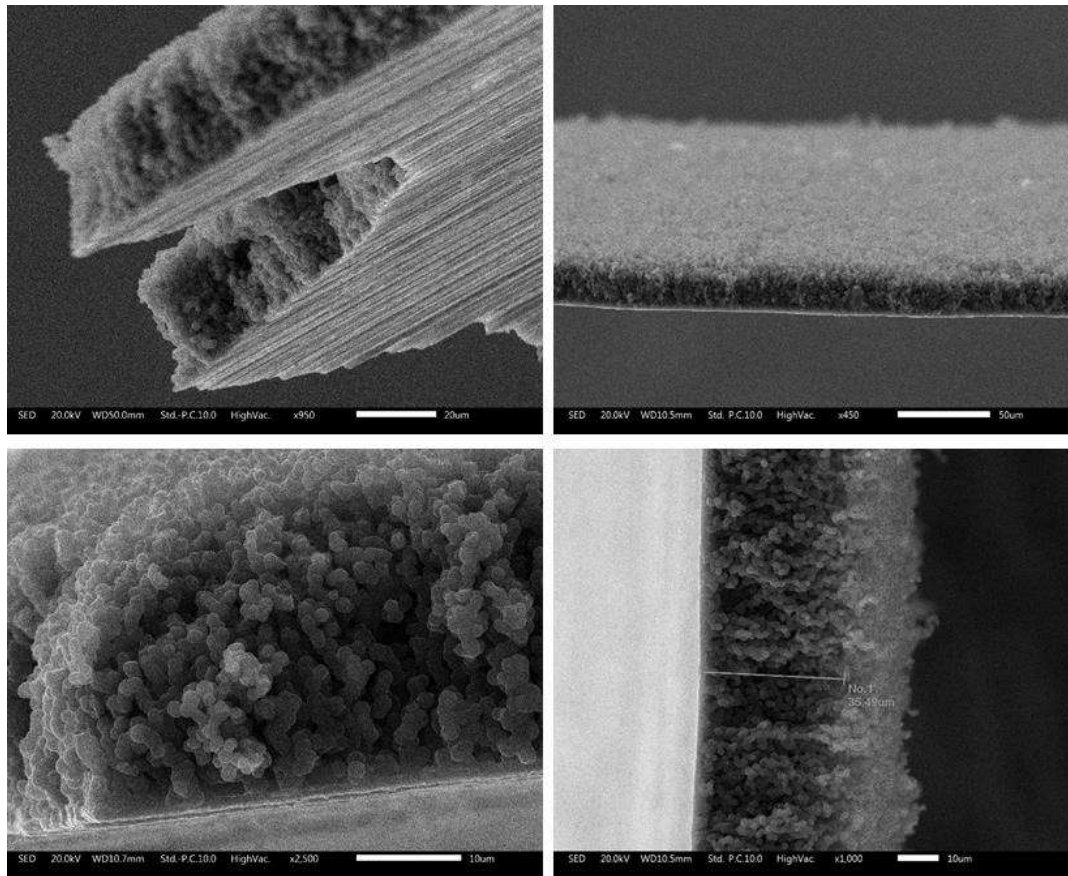


Figura 68. Micrografías de laminillas de nanoesferas de carbono

Para el cálculo de la resistencia laminar se tiene la ecuación 6.

$$R_s = \frac{\pi R}{\ln 2} \dots\dots\dots \text{ec. 6}$$

donde R es la resistencia eléctrica, la cual se puede calcular por la ley de Ohm (ec. 7)

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \dots\dots\dots \text{ec. 7}$$

donde V es el voltaje en volts e I la intensidad en Amperes

Para obtener la resistencia de las láminillas, se utilizó una fuente poder MICH-305DII descrita en la metodología y un multímetro UNI-T60. Para este caso en particular el voltaje aplicado a las laminillas fue de 5 Volts de acuerdo con lo revisado en la bibliografía [52,150] con el multímetro se obtuvo la intensidad en μAm . La medición se realizó colocando las puntas en cada extremo de una laminilla cuadrada de 5x5 mm (Fig. 69),

en sentido de las manecillas del reloj. Lo anterior con la finalidad de obtener el valor de R mediante la ley de Ohm.



Figura 69. Medición de laminillas de esferas

Las mediciones se realizaron para laminillas de cada muestra pero solo para 3 de las 4 temperaturas utilizadas, como se puede ver en la Tabla VI, ya que a la temperatura de 750 °C la muestra que se obtiene es en forma de polvo no de lámina como sucede en las temperaturas de 800, 850 y 875 °C. El polvo requiere de compactación para formar láminas lo que se complicó por no contar con equipo adecuado. Una vez calculada la resistencia laminar y con el valor de t obtenido de las micrografías, se obtuvo la resistividad (ρ) y posteriormente la conductividad eléctrica ya que su valor es el inverso de la resistividad (ec.8)

$$\sigma = 1 / \rho \dots\dots\dots \text{ec. 8.}$$

Su unidad es el S/m (siemens entre metro) o $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, con esta ecuación se pudo obtener la conductividad eléctrica como se muestra en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Valores de conductividad de laminillas obtenidas a distintas temperaturas.

	RESISTIVIDAD	CONDUCTIVIDAD (S/cm)
800 °C		
Benceno	4.79×10^4	2.09×10^{-5}
Naftaleno	1.16×10^2	8.62×10^{-3}
Pireno	3.39×10^2	2.95×10^{-3}
Antraceno*	-	-
850 °C		
Benceno	1.23×10^3	8.12×10^{-4}
Naftaleno	4.95×10^2	2.02×10^{-3}
Pireno	2.82×10^2	3.54×10^{-3}
Antraceno	3.89×10^2	2.57×10^{-3}
875 °C		
Benceno	2.54×10^2	3.94×10^{-3}
Naftaleno	1.86×10^4	5.37×10^{-5}
Pireno	4.75×10^2	2.11×10^{-3}
Antraceno	1.35×10^4	7.38×10^{-5}

* En este caso en particular, las laminillas obtenidas fueron muy pequeñas lo que dificultó medir la resistencia y por ende no se pudo obtener la conductividad.

El carácter semiconductor de las laminillas de carbono constituidas por miles de CSs es debido al arreglo atómico que presentan, anteriormente se ha mencionado que las esferas están constituidas en su mayoría de anillos hexagonales con la inclusión de anillos heptagonales y octogonales. En los anillos hexagonales existen dobles enlaces o enlaces (π) que permiten la migración de electrones y los carbonos asumen una hibridación sp^2 (plana), formando arreglos de hojas superpuestas o paralelas; y enlaces en planos diferentes, que son más débiles, permitiendo el movimiento de electrones entre los planos, lo que da lugar a que ocurra la transferencia de la electricidad. En el caso de heptágono y pentágonos no están contenidos en un mismo plano y sus carbonos poseen hibridación sp^3 , cuya conformación atómica dificulta el tránsito de los electrones de modo lineal [35-39]. El hecho de que se obtengan laminillas con propiedades eléctricas

representa una ventaja ya que este material puede ser aplicado en campos de la electrónica. La obtención de este tipo de materiales representa la oportunidad de trabajar en investigaciones actuales donde se busca sustituir materiales como el ITO (óxido de indio dopado con estaño) que se usa para formar circuitos integrados, entre otras aplicaciones tecnológicas usadas hoy en día. La relativa escasez de indio unida a la creciente demanda ha incrementado considerablemente sus costos en los últimos cinco años. Por esos problemas, es por lo que distintos laboratorios en todo el mundo buscan posibles sustitutos para este material.

4.8.2 Microdureza Vickers

La preparación de las pastillas de resina y 1 % de CSs se detalló en el capítulo de metodología. Se realizaron pastillas para cada una de las muestras (Fig. 70). Cabe mencionar que las muestras de nanomateriales obtenidas a 750 °C no se consideraron para este análisis debido a que presentaron otras nanoestructuras como nanotubos. Por lo que se realizaron las pastillas únicamente para las muestras que solo tuvieran esferas de carbono (producidas de todos los precursores a 800 °C, 850 °C y 875 °C).

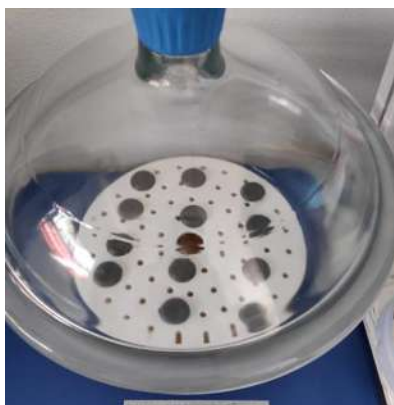


Figura 70. Pastillas de resina epóxica y 1% de CSs

Las pastillas fueron analizadas con un microdurómetro modelo Mitutoyo Vision Unit HM-200 en IIM de la UMSNH (Fig. 71 a). Las medidas de dureza se realizaron con una aplicación de 4.9033 N durante 15 s, con cada prueba se realizaron 5 mediciones y se calculó el promedio de la dureza (Fig. 71 b).

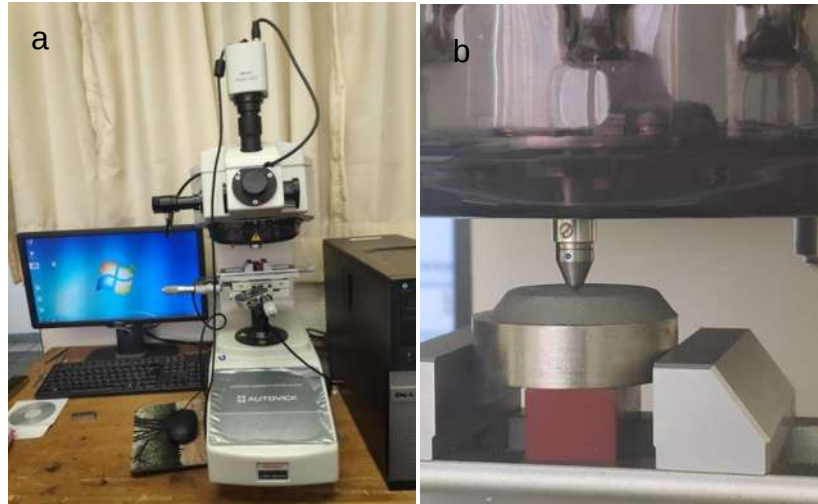


Figura 71. Microdurómetro modelo Mitutoyo Vision Unit HM-200

Por el tipo de muestra fue difícil observar la huella del indentador, como se puede observar en la Figura 72. Para una carga de 4.9033 N, el blanco dio 106.65 unidades HV (Fig. 72 a), mientras que para las pastillas con 1% en peso de nanoesferas de carbono dio 205 unidades HV en promedio (Fig. 72 b); esto muestra una mejora significativa en microdureza respecto del blanco.

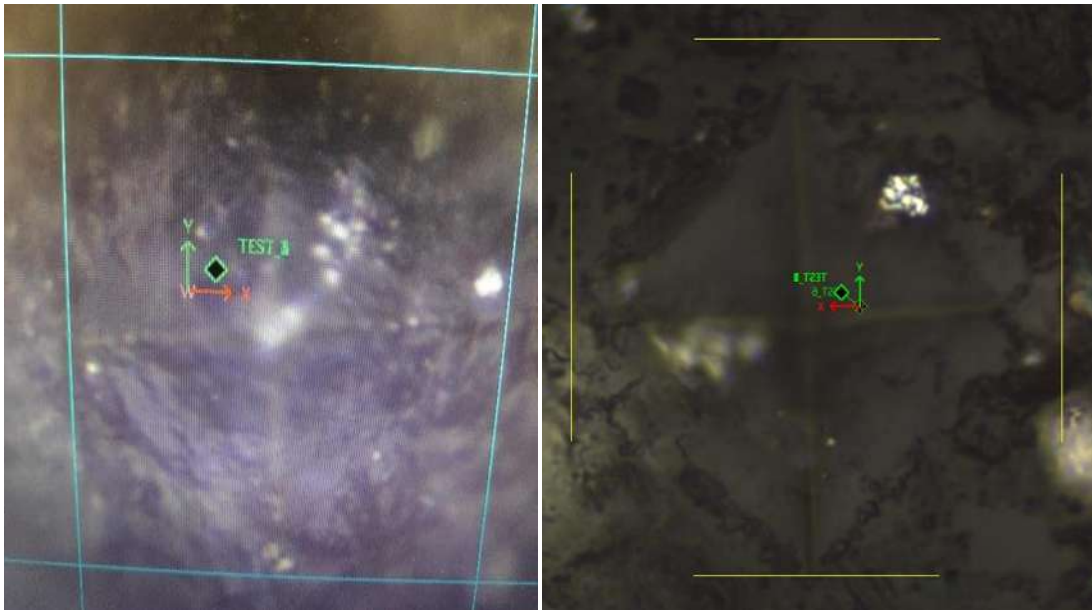


Figura 72. Huella del indentador blanco y al 1% CSs

Los valores de microdureza obtenidos sugieren que las probetas de resina reforzadas con 1% de esferas de carbono tienen una mejora significativa en el incremento de la microdureza (Fig. 73).

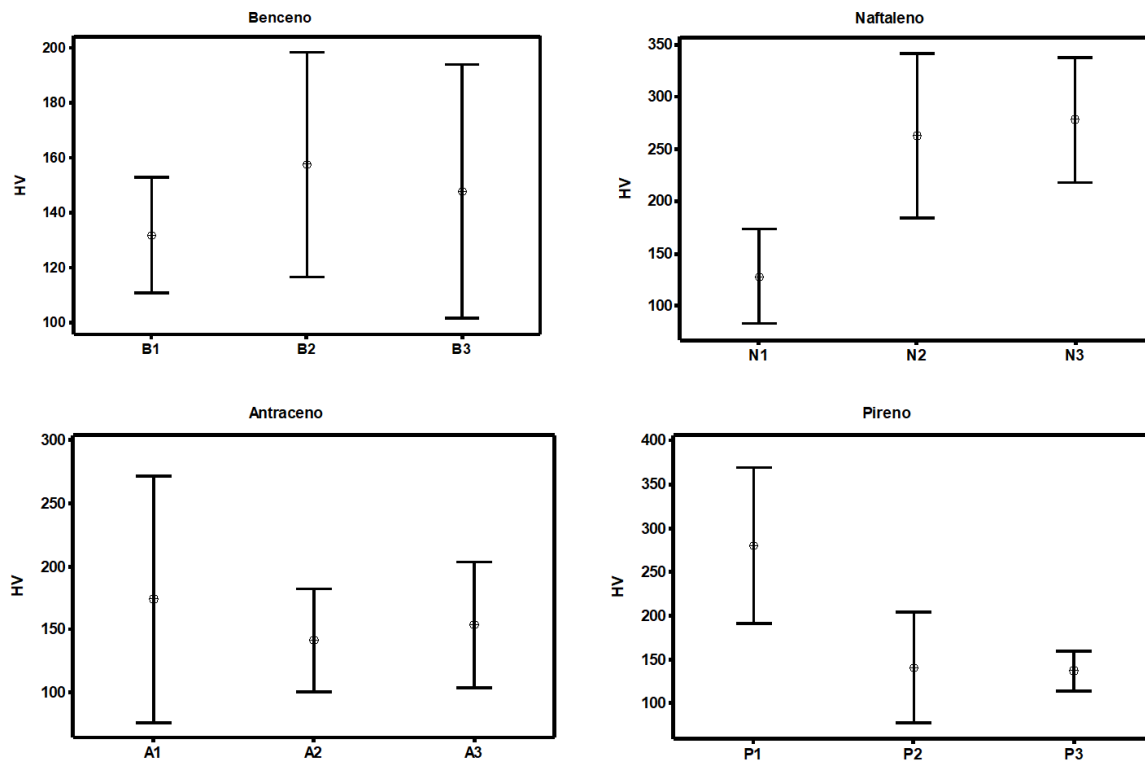


Figura 73. Graficas de microdureza

Estos resultados son comparables con lo reportado por Ambriz- Torres y cols. [52] usando esferas de carbono como refuerzo en una matriz polimérica de polimetilmetacrilato. De manera similar, Kim y Khamis [151] reportan un incremento en las propiedades mecánicas en composites de resina epóxica y microesferas huecas.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron nanomateriales de carbono a partir de precursores orgánicos policíclicos mediante un método simple como lo es la deposición química de vapor, usando una barra de acero inoxidable como catalizador y variando tiempo y temperatura de síntesis.
- Como precursores principales se usaron benceno, naftaleno, antraceno y benceno. También se probó sintetizar con N-Fenilmaleimida y Anhídrido maleico.
- Se caracterizaron los nanomateriales obtenidos mediante distintas técnicas microscópicas y espectroscopias. SEM permitió identificar los distintos tipos de nanoestructuras obtenidas, esferas, barras y nanotubos de carbono.
- El análisis de EDS demostró que todas las muestras presentan un alto contenido de carbono además de la presencia de otros elementos químicos como oxígeno y hierro en mínima cantidad. El análisis TEM permitió identificar el grado de cristalinidad así como el tipo de crecimiento concéntrico de las esferas, XRD confirmó el grado de cristalinidad obtenido en TEM. FTIR permitió identificar los grupos funcionales presentes, como los grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilos y radicales CH_2 y CH_3 . A través de Raman se identificaron las principales bandas de las nanoestructuras sintetizadas, como la banda D, G y G', de estos datos también se pudieron obtener las relaciones de intensidades que permitieron confirmar que se obtuvieron nanoestructuras multicapa. EELS confirmó la configuración de las esferas.
- Utilizar acero inoxidable como catalizador fue más económico que usar partículas metálicas, además posee la ventaja de que es fácil de limpiar para su posterior uso en un mismo proceso, lo que lo hace un catalizador reutilizable.

- Se obtuvieron laminillas de CSs con propiedades de conductividad eléctrica semejante a la de un semiconductor.

- Los valores de microdureza obtenidos sugieren que las probetas de resina reforzadas con 1% esferas de carbono tienen una mejora significativa en el incremento de la microdureza. Sin embargo, esta dureza no incrementa o disminuye de acuerdo con la estructura química de los precursores usados como fuente de carbono, como se planteó en la hipótesis. Se esperaba una relación proporcional entre el aumento de microdureza y el número de anillos del precursor utilizado en la síntesis, se puede observar que las pastillas reforzadas con esferas obtenidas a partir de naftaleno presentan los valores más altos a las temperaturas de 850 y 875°C, al igual que para pireno a 800°C pero como tal no hay una relación bien definida con el aumento del número de anillos del precursor.

- Analizando la influencia del precursor con la morfología, de acuerdo con los resultados obtenidos, podemos concluir que entre mayor sea el número de anillos presentes en el precursor la tendencia a obtener solo un tipo de morfología es mayor; al usar pireno, que posee cuatro anillos aromáticos, en las cuatro temperaturas utilizadas y de forma ascendente, el único tipo de nanoestructura obtenida fueron esferas de carbono con esfericidad definida, mientras que al usar benceno de un solo anillo, a las cuatro temperaturas de forma ascendente, la morfología va de nanotubos a esferas pasando por una mezcla de ambos tipos de nanoestructuras.

- Analizando las condiciones de síntesis en el tipo y morfología de nanomaterial de carbono obtenido, de acuerdo con los resultados, se pudo comprobar que al aumentar la temperatura en conjunto con el número de anillos en el precursor, la tendencia a obtener solo esferas de carbono como único tipo de morfología es mayor.

- Como nanoestructura principal se obtuvieron esferas de carbono, de acuerdo con el análisis de los resultados, las CSs son de tamaño micro y nanométrico, son completamente sólidas, de acuerdo a su textura presentan crecimiento de capas concéntricas, son de carácter semiconductor y se forman de capas de grafeno con una distancia inter capa prácticamente constante, presentan enlaces de Vander Waals lo que mantiene la distancia entre capas evitando que éstas colapsen manteniendo estable la estructura esférica.

- Las esferas sintetizadas en la presente investigación pueden ser utilizadas como material de recubrimiento para evitar la oxidación de diferentes sustratos, esto debido a que su distribución hexagonal e hibridación sp^2 genera una barrera física impermeable que evita la interacción sustrato-ambiente, esto también ha sido demostrado en otras estructuras de carbono tales como los nanotubos y grafeno con mayor eficiencia. Las esferas de carbono se aplican de manera similar a los nanotubos ya que las propiedades tanto físicas como químicas de éstas son muy similares a los nanotubos; algunas de las aplicaciones más prometedoras para las CSs son en baterías de litio, soporte de catalizador, en la encapsulación de metales de transición activos, como lubricantes por su forma, en la eliminación de contaminantes en agua o como material de refuerzo en matrices poliméricas.

APÉNDICE 1

La investigación realizada derivó en la publicación de dos artículos en revistas JCR:

- *Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a series of aromatic hydrocarbon precursors.* En *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, con factor de impacto de 3.57.
- *Electrical conductivity and Vickers microhardness of composites synthesized from multiwalled carbon nanotubes and carbon spheres with poly(methyl methacrylate): a comparative study.* En *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, con factor de impacto 2.22.

A continuación se citan los congresos nacionales e internacionales donde se participó en más de una ocasión a lo largo del programa de Doctorado:

- International Materials Research Congress (IMRC).
- International Conference on Surfaces Materials and Vacuum (ICSMV).
- Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación (ICTI).
- Foro de Materiales organizado por el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.
- Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ).
- Encuentro de la Mujer en la Ciencia
- Encuentro Estatal Interinstitucional de Profesores Química de Nivel Medio Superior y Superior
- First International Conference on Sustainable Water Treatment Using Nanomaterials.

REFERENCIAS

1. Mendoza Uribe, G., & Rodríguez-López, J. L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles latinoamericanos*, 14(29), 161-186.
2. Terrones, M., La nanotecnología del carbono. Academia Mexicana de Ciencias, 2003. 54(1): p. 30-39.
3. Enyashin, A.N. and A.L. Ivanovskii, Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets: a theoretical study. *Mendeleev Communications*, 2007. 17(4): p. 199-201.
4. Liu, Z., et al., Carbon nanotubes in biology and medicine: in vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery. *Nano research*, 2009. 2(2): p. 85-120.
5. Leyva, A.G., Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición, 2007, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física.
6. Medina, M. E., Galván, L. E., & Reyes, R. E. (2015). Las nanopartículas y el medio ambiente. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 19(74), 49-58.
7. Andrade Espinosa, G., Activación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de Cadmio. 2007.
8. Mora, I.B., Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D Y 2D, 2013, Universidad Autónoma de Madrid.
9. Tascón, J. M. (2007). Materiales de carbono: estructuras y formas. *Óptica pura y aplicada*, 40(2), 149-159.
10. Mykhailiv, O., Zubyk, H., & Plonska-Brzezinska, M. E. (2017). Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications. *Inorganica Chimica Acta*, 468, 49-66.
11. Cui, Y., Liu, C., Hu, S., & Yu, X. (2011). The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(4), 1208-1212.
12. Son, Y. W., Cohen, M. L., & Louie, S. G. (2006). Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21), 216803.

13. Ajayan, P. M. (1999). Nanotubes from carbon. *Chemical reviews*, 99(7), 1787-1800.
14. Hu, Y., Shenderova, O. A., & Brenner, D. W. (2007). Carbon nanostructures: Morphologies and properties. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4(2), 199-221.
15. Mauter, M. S., & Elimelech, M. (2008). Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 5843-5859.
16. Basiuk, E. V., & Basiuk, V. A. (2014). Green chemistry of carbon nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(1), 644-672.
17. Terrones, M., Jorio, A., Endo, M., Rao, A. M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Terrones, H., Charlier, J. C., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2004). New direction in nanotube science. *Materials Today*, 7(10), 30-45.
18. Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603-605.
19. Iijima, S. (1994). Carbon nanotubes. *MRS Bulletin*, 19(11), 43-49.
20. De Volder, M.F., et al., Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 2013. 339(6119): p. 535-539.
21. Iijima, S. (2002). Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1-4), 1-5.
22. Dresselhaus, M. S., & Avouris, P. (2001). Introduction to carbon materials research. In *Carbon nanotubes* (pp. 1-9). Springer, Berlin, Heidelberg.
23. Moghadam, A. D., Omrani, E., Menezes, P. L., & Rohatgi, P. K. (2015). Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene—a review. *Composites Part B: Engineering*, 77, 402-420.
24. Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M. E., & Haddon, R. C. (2002). Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35(12), 1105-1113.
25. Ruoff, R. S., & Lorents, D. C. (1995). Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), 925-930.

26. Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 500(1-3), 218-241.
27. Teo, K. B., Singh, C., Chhowalla, M., & Milne, W. I. (2003). Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 10(1).
28. Enyashin, A. N., & Ivanovskii, A. L. (2007). Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets: a theoretical study. *Mendeleev Communications*, 17(4), 199-201.
29. Kumar, M., & Ando, Y. (2010). Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
30. Sinnott, S. B., Andrews, R., Qian, D., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C., & Derbyshire, F. (1999). Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 315(1-2), 25-30.
31. Iijima, S., Ajayan, P. M., & Ichihashi, T. (1992). Growth model for carbon nanotubes. *Physical review letters*, 69(21), 3100.
32. Bozdaganyan, M. E., Orekhov, P. S., Shaytan, A. K., & Shaitan, K. V. (2014). Comparative computational study of interaction of C 60-fullerene and tris-malonyl-C 60-fullerene isomers with lipid bilayer: Relation to their antioxidant effect. *PloS one*, 9(7), e102487.
33. Terrones, H., Nanoestructuras con curvatura. Academia Mexicana de Ciencias, 2003. 54(1): p. 40-52.
34. Deshmukh, A. A., Mhlanga, S. D., & Coville, N. J. (2010). Carbon spheres. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70(1-2), 1-28.
35. Iijima, S. (1980). Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy. *Journal of Crystal Growth*, 50(3), 675-683.
36. Terrones, M., & Terrones, H. (1996). The role of defects in graphitic structures. *Fullerene Science & Technology*, 4(3), 517-533.
37. Terrones, M., Hsu, W. K., Hare, J. P., Kroto, H. W., Terrones, H., & Walton, D. R. M. (1996). Graphitic structures: from planar to spheres, toroids and helices. *Philosophical*

Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 354(1715), 2025-2054.

38. Ugarte, D. (1993). Formation mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment. *Chemical physics letters*, 207(4-6), 473-479.
39. Terrones, H., & Terrones, M. (1997). The transformation of polyhedral particles into graphitic onions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(11), 1789-1796.
40. Brabec, C. J., Maiti, A., & Bernholc, J. (1994). Structural defects and the shape of large fullerenes. *Chemical physics letters*, 219(5-6), 473-478.
41. José-Yacamán, M., Terrones, H., Rendon, L., & Dominguez, J. M. (1995). Carbon structures grown from decomposition of a phenylacetylene and thiophene mixture on Ni nanoparticles. *Carbon*, 33(5), 669-678.
42. Kang, Z. C., & Wang, Z. L. (1996). On accretion of nanosize carbon spheres. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(13), 5163-5165.
43. Inagaki, M. (1997). Discussion of the formation of nanometric texture in spherical carbon bodies. *Carbon*, 35(5), 711-713.
44. Brooks, J. D., & Taylor, G. (1965). The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. *Carbon*, 3(2), 185-193.
45. Coville, N. J., Mhlanga, S. D., Nxumalo, E. N., & Shaikjee, A. (2011). A review of shaped carbon nanomaterials. *South African Journal of Science*, 107(3-4), 01-15.
46. Fadel, T. Realizing the Promise of Carbon Nanotubes: Challenges, Opportunities, and the Pathway to Commercialization. 2015. Available online: https://www.nano.gov/sites/default/files/pub_resource/2014_nni_cnt_tech_meeting_report.pdf
47. Socio-Environmental Systems (SES) Research. Fullerene; SES Research: Houston, TX, USA, 2017; Available online: <https://www.sesres.com/fullerene/> (accessed on 21 diciembre 2020).
48. Al-Jumaili, A., Alancherry, S., Bazaka, K., & Jacob, M. V. (2017). Review on the antimicrobial properties of carbon nanostructures. *Materials*, 10(9), 1066.
49. Endo, M., Strano, M. S., & Ajayan, P. M. (2007). Potential applications of carbon nanotubes. In *Carbon nanotubes* (pp. 13-62). Springer, Berlin, Heidelberg.

50. Ye, C., Zhang, L., Guo, C., Li, D., Vasileff, A., Wang, H., & Qiao, S. Z. (2017). A 3D hybrid of chemically coupled nickel sulfide and hollow carbon spheres for high performance lithium–sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 27(33), 1702524.
51. Zhong, Z., Yin, Y., Gates, B., & Xia, Y. (2000). Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO₂ and SnO₂ by templating against crystalline arrays of polystyrene beads. *Advanced Materials*, 12(3), 206-209.
52. Ambriz-Torres, J. M., Gutiérrez-García, C. J., García-Ruiz, D. L., Contreras-Navarrete, J. J., Granados-Martínez, F. G., Flores-Ramírez, N., Mondragon-Sánchez, M. L., García-Gonzalez, L., Zamora-Peredo, L., Hernández- Cristobal, O., Méndez, F., & Domratheva-Lvova L. (2020). Electrical conductivity and Vickers microhardness of composites synthesized from multiwalled carbon nanotubes and carbon spheres with poly (methyl methacrylate): a comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-12.
53. Ambriz-Torres, J. M., Gutiérrez-García, C. J., García-Ruiz, D. L., Contreras-Navarrete, J. J., Granados-Martínez, F. G., Flores-Ramírez, N., Mondragon-Sánchez, Garnica-González, P., M. L., García-Gonzalez, L., Zamora-Peredo, L., Hernández-Cristobal, O., Méndez, F., & Domratheva-Lvova L.. Synthesis and Characterization of Carbon Spheres/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Enhanced Electrical Conductivity and Vickers Microhardness. *Journal of Elec Materi* 48, 5161–5168 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07326-z>
54. Hernández, Y., Holguina, G., Baquero, M., & Gómez-Baquero, F. (2004). Síntesis de nanotubos de carbono por el método de arco de descarga eléctrica. *Revista colombiana de física*, 36(2).
55. Ando, Y., & Iijima, S. (1993). Preparation of carbon nanotubes by arc-discharge evaporation. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters*, 32, L107-L107.
56. Gamaly, E. G., & Ebbesen, T. W. (1995). Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge. *Physical Review B*, 52(3), 2083.
57. Arora, N., & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and related materials*, 50, 135-150.
58. McDonough, J. K., & Gogotsi, Y. (2013). Carbon onions: synthesis and electrochemical applications. *Electrochemical Society Interface*, 22(3), 61.

59. Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., & Smalley, R. E. (2001). Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. *Applied Physics A*, 72(5), 573-580.
60. Bota, P. M., Dorobantu, D., Boerasu, I., Bojin, D., & Enachescu, M. (2015). New laser ablation chamber for producing carbon nanomaterials using excimer laser. *Materials Research Innovations*, 19(1), 33-39.
61. Jourdain, V. and C. Bichara, Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon*, 2013. 58: p. 2-39 Huang, S., et al., Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(6): p. 2094-2095.
62. Manawi, Y. M., Samara, A., Al-Ansari, T., & Atieh, M. A. (2018). A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. *Materials*, 11(5), 822.
63. Rashid, H. U., Yu, K., Umar, M. N., Anjum, M. N., Khan, K., Ahmad, N., & Jan, M. T. (2015). Catalyst role in chemical vapor deposition (CVD) process: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 40(3), 235-248.
64. Klinke, C. (2003). Analysis of the catalytic growth of carbon nanotubes (No. thesis). epfl.
65. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., ... & Colbert, D. T. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273(5274), 483-487
66. Yu, D., Nagelli, E., Du, F., & Dai, L. (2010). Metal-free carbon nanomaterials become more active than metal catalysts and last longer. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14), 2165-2173.
67. Uppireddi, K., Resto, O., Weiner, B. R., & Morell, G. (2008). Iron oxide nanoparticles employed as seeds for the induction of microcrystalline diamond synthesis. *Nanoscale Research Letters*, 3(2), 65.
68. Camilli, L., Scarselli, M., Del Gobbo, S., Castrucci, P., Nanni, F., Gautron, E., Lefrant, S., De Crescenzi, M. The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless steel catalyst, *Carbon*. 49 (2011) 3307-3315. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.014>.

69. Granados-Martínez, F. G., Contreras-Navarrete, J. J., García-Ruiz, D. L., Gutiérrez-García, C. J., Durán-Navarro, A., Gama-Ortega, E. E., Flores-Ramírez, N., García-González, L., Zamora-Peredo, Mondragón-Sánchez, M. L., Domratheva-Lvova, L. (2015). MWCNTs synthesis from butanol, diethyl ether, ethyl acetate and hexane by chemical vapor deposition with a stainless steel core as catalyst. *Superficies y vacío*, 28(4), 108-110.
70. Streitwieser, A., Heathcock, C. H., Kosower, E. M., & Corfield, P. J. (1992). *Introduction to organic chemistry* (No. 547 STR). New York: Macmillan.
71. Alcock, N. W. (1990). Bonding and structure: structural principles in inorganic and organic chemistry (pp. 40-42). New York: Ellis Horwood.
72. Benito, A. M., Maniette, Y., Munoz, E., & Martinez, M. T. (1998). Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene. *Carbon*, 36(5-6), 681-683.
73. Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1998). Química orgánica. Pearson educación.
74. Gutiérrez-García, C. J., Ambriz-Torres, J. M., de Jesús Contreras-Navarrete, J., Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz, D. L., García-González, L., ... & Domratheva-Lvova, L. (2019). Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 112, 78-85.
75. Mojica, M., Méndez, F., & Alonso, J. A. (2016). The Diels-Alder cycloaddition reaction of substituted hemifullerenes with 1, 3-butadiene: Effect of electron-donating and electron-withdrawing substituents. *Molecules*, 21(2), 200.
76. Evans, D. A., & Johnson, J. S. (1999). Diels-Alder Reactions. *Comprehensive asymmetric catalysis*, 3, 1177.
77. Wilcke, W., Krauss, M., Safronov, G., Fokin, A. D., & Kaupenjohann, M. (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Moscow Region-Concentrations, Temporal Trends, and Small-Scale Distribution. *Journal of environmental quality*, 34(5), 1581-1590.
78. Ortiz-Salinas, R., Cram, S., & Sommer, I. (2012). Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en suelos de la llanura aluvial baja del estado de Tabasco, México. *Universidad y Ciencia*, 28(2), 131-144.

79. De la Cruz ER, Huaman JO. Formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y del 3,4 benzopireno en aceites comestibles alterados por recalentamiento. Tesis para optar por el título de Químico Farmacéutico. Lima: Universidad Nacional de San Marcos; 2002.
80. Cahn, R. W., & Lifshitz, E. M. (Eds.). (2016). *Concise encyclopedia of materials characterization*. Elsevier.
81. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2008). Principios de análisis instrumental.
82. Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17-43). Woodhead Publishing.
83. Wilkinson, A. J., & Hirsch, P. B. (1997). Electron diffraction based techniques in scanning electron microscopy of bulk materials. *Micron*, 28(4), 279-308.
84. Penagos, J. I. C. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3), 133-146.
85. Nallusamy, S., & Manoj Babu, A. (2016). X-Ray Diffraction and FESEM Analysis for Mixture of Hybrid Nanoparticles in Heat Transfer Applications. In *Journal of Nano Research* (Vol. 37, pp. 58-67). Trans Tech Publications Ltd.
86. Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics-HERVEX, Băile Govora, Romania* (pp. 7-9).
87. Pérez Martínez, C. y Ortiz del Toro, P. (2014). Espectroscopía. Tomo I. Plaza de la Revolución, Cuba: Empresa Editorial Poligráfica Félix VarelaWillard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J. A., & Gurza, P. (1965). *Métodos instrumentales de análisis* (No. 543 W555M.). Compañía Editorial Continental.
88. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2014). *Introduction to spectroscopy*. Nelson Education.
89. Popova, A. N. (2017). Crystallographic analysis of graphite by X-ray diffraction. *Coke and Chemistry*, 60(9), 361-365.
90. Long, D. A. (1977). Raman spectroscopy. *New York*, 1-12.

91. McCreery, R. L. (2005). *Raman spectroscopy for chemical analysis* (Vol. 225). John Wiley & Sons.
92. Colthup, N. (2012). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier.
93. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics reports*, 409(2), 47-99.
94. Kumar, P. S., Pavithra, K. G., & Naushad, M. (2019). Characterization techniques for nanomaterials. In *Nanomaterials for Solar Cell Applications* (pp. 97-124). Elsevier.
95. Su, D. (2017). Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis. *Green Energy & Environment*, 2(2), 70-83.
96. Berger, S. D., McKenzie, D. R., & Martin, P. J. (1988). EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films. *Philosophical Magazine Letters*, 57(6), 285-290.
97. Jeanguillaume, C., & Colliex, C. (1989). Spectrum-image: the next step in EELS digital acquisition and processing. *Ultramicroscopy*, 28(1-4), 252-257.
98. Schmid, H. K. (1995). Phase identification in carbon and BN systems by EELS. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 6(1), 99-111.
99. Herrmann, K. (Ed.). (2011). *Hardness testing: principles and applications*. ASM international.
100. Hill, R., Storåkers, B., & Zdunek, A. B. (1989). A theoretical study of the Brinell hardness test. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 423(1865), 301-330.
101. Shahdad, S. A., McCabe, J. F., Bull, S., Rusby, S., & Wassell, R. W. (2007). Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dental Materials*, 23(9), 1079-1085.
102. Chuenarrom, C., Benjakul, P., & Daosodsai, P. (2009). Effect of indentation load and time on knoop and Vickers microhardness tests for enamel and dentin. *Materials Research*, 12(4), 473-476.
103. Qin, L. C. (1997). CVD synthesis of carbon nanotubes. *Journal of materials science letters*, 16(6), 457-459.
104. Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M., & Kroto, H. W. (1993). The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(12), 1841-1848

105. Jaeger, H., & Behrsing, T. (1994). The dual nature of vapour-grown carbon fibres. *Composites science and technology*, 51(2), 231-242.
106. Mayne, M., Grobert, N., Terrones, M., Kamalakaran, R., Rühle, M., Kroto, H. W., & Walton, D. R. M. (2001). Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols. *Chemical Physics Letters*, 338(2-3), 101-107.
107. Frusteri, L., Cannilla, C., Barbera, K., Perathoner, S., Centi, G., & Frusteri, F. (2013). Carbon growth evidences as a result of benzene pyrolysis. *Carbon*, 59, 296-307
108. Bai, S., Li, F., Yang, Q., Cheng, H. M., & Bai, J. (2003). Influence of ferrocene/benzene mole ratio on the synthesis of carbon nanostructures. *Chemical physics letters*, 376(1-2), 83-89
109. Benito, A. M., Maniette, Y., Munoz, E., & Martinez, M. T. (1998). Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene. *Carbon*, 36(5-6), 681-683
110. Charinpanitkul, T., Sano, N., Puengjinda, P., Klanwan, J., Akrapattangkul, N., & Tanthapanichakoon, W. (2009). Naphthalene as an alternative carbon source for pyrolytic synthesis of carbon nanostructures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 386-390.
111. Puengjinda, P., Sano, N., Tanthapanichakoon, W., & Charinpanitkul, T. (2009). Selective synthesis of carbon nanotubes and nanocapsules using naphthalene pyrolysis assisted with ferrocene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(3), 375-380.
112. Li, Q., Yan, H., Zhang, J., & Liu, Z. (2004). Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. *Carbon*, 42(4), 829-835.)
113. Bystrzejewski, M., Lange, H., Huczko, A., Baranowski, P., Hübers, H. W., Gemming, T., ... & Rummeli, M. H. (2008). One-step catalyst-free generation of carbon nanospheres via laser-induced pyrolysis of anthracene. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(10), 2796-2803.
114. Qian, H. S., Han, F. M., Zhang, B., Guo, Y. C., Yue, J., & Peng, B. X. (2004). Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size. *Carbon*, 42(4), 761-766.
115. Jin, Y. Z., Gao, C., Hsu, W. K., Zhu, Y., Huczko, A., Bystrzejewski, M., ... & Walton, D. R. (2005). Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons. *Carbon*, 43(9), 1944-1953.

116. Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wan, Y., Wang, G., ... & Zhao, D. (2007). Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: the superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte. *Carbon*, 45(9), 1757-1763.
117. Vieira, S. M. C., Rego, C. A., & Birkett, P. R. (2008). Carbon spheres formed by hot filament chemical vapour deposition. *Diamond and related materials*, 17(2), 100-104.
118. Koprinarov, N., & Konstantinova, M. (2011). Preparation of carbon spheres by low-temperature pyrolysis of cyclic hydrocarbons. *Journal of materials science*, 46(5), 1494-1501.
119. Li, Q., Jiang, R., Dou, Y., Wu, Z., Huang, T., Feng, D., ... & Zhao, D. (2011). Synthesis of mesoporous carbon spheres with a hierarchical pore structure for the electrochemical double-layer capacitor. *Carbon*, 49(4), 1248-1257.
120. Wang, J. G., Liu, H., Sun, H., Hua, W., Wang, H., Liu, X., & Wei, B. (2018). One-pot synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous carbon spheres for high-rate and long-cycle life supercapacitors. *Carbon*, 127, 85-92.
121. Zahid, M. U., Pervaiz, E., Hussain, A., Shahzad, M. I., & Niazi, M. B. K. (2018). Synthesis of carbon nanomaterials from different pyrolysis techniques: a review. *Materials Research Express*, 5(5), 052002.
122. Li, S., Pasc, A., Fierro, V., & Celzard, A. (2016). Hollow carbon spheres, synthesis and applications—a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(33), 12686-12713
123. Li, R., & Shahbazi, A. (2015). A review of hydrothermal carbonization of carbohydrates for carbon spheres preparation. *Trends in Renewable Energy*, 1(1), p 43-56.
124. Terrones, M., Terrones, H., Banhart, F., Charlier, J. C., Ajayan, P. M. Coalescence of single-walled carbon nanotubes, *Science*. 288 (2000), 1226-1229. <https://doi.org/10.1126/science.288.5469.1226>.
125. Buchholz, D. B., Doherty, S. P., & Chang, R. P. (2003). Mechanism for the growth of multiwalled carbon-nanotubes from carbon black. *Carbon*, 41(8), 1625-1634.
126. Qian, H. S., Han, F. M., Zhang, B., Guo, Y. C., Yue, J., Peng, B. X. Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size, *Carbon*. 42 (2004) 761-766.

127. Ma, X., Xu, F., Chen, L., Zhang, Y., Zhang, Z., Qian, J., Qian, Y. Easy nickel substrate-assisted growth of uniform carbon microspheres and their spectroscopic properties, *Carbon*. 44 (2006) 2861-2864. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.007>.
128. Pol, V. G., Motiei, M., Gedanken, A., Calderon-Moreno, J., Yoshimura, M. Carbon spherules: synthesis, properties and mechanistic elucidation, *Carbon*. 42 (2004) 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.10.005>.
129. Koprinarov, N., Konstantinova, M. Preparation of carbon spheres by low-temperature pyrolysis of cyclic hydrocarbons, *J. Mater Sci*. 46 (2011) 1494-1501. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4951-0>.
130. Inagaki, M. Carbon materials structure, texture and intercalation, *Solid State Ionics*. 86 (1996) 833-839. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00337-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00337-2).
131. Wang, Z. L., Kang, Z. C. Pairing of pentagonal and heptagonal carbon rings in the growth of nanosize carbon spheres synthesized by a mixed-valent oxide-catalytic carbonization process, *J. Phys. Chem*. 100 (1996), 17725-17731.
132. M. Zeiger, N. Jäckel, V.N. Mochalin, V. Presser, Review: carbon onions for electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 3172–3196, <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA08295A>
133. Gong, Y., Wei, Z., Wang, J., Zhang, P., Li, H., Wang, Y. Design and fabrication of hierarchically porous carbon with a template-free method, *Scientific reports*. 4 (2014) 6349. <https://doi.org/10.1038/srep063491>.
134. Mohan, A. N., & Manoj, B. (2012). Synthesis and characterization of carbon nanospheres from hydrocarbon soot. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(10), 9537-9549.
135. Camilli, L., Scarselli, M., Del Gobbo, S., Castrucci, P., Lamastra, F. R., Nanni, F., ... & De Crescenzi, M. (2012). High coercivity of iron-filled carbon nanotubes synthesized on austenitic stainless steel. *Carbon*, 50(2), 718-721.
136. Manoj, B., & Kunjomana, A. G. (2012). Structural characterization of selected Indian coals by X-ray diffraction and spectroscopic techniques. *Trends in applied sciences research*, 7(6), 434-444.
137. Mohan, A. N., Manoj, B., John, J., & Ramya, A. V. (2013). Structural Characterization of Paraffin Wax Soot and Carbon Black by XRD. *Asian Journal of Chemistry*, 25(Supplementary Issue), S76.

138. Kumar, M., & Ando, Y. (2003). Single-wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor—a botanical hydrocarbon. *Diamond and Related Materials*, 12(10-11), 1845-1850.
139. Ungar, T., Gubicza, J., Ribarik, G., Pantea, C., & Zerda, T. W. (2002). Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis. *Carbon*, 40(6), 929-937.
140. Chen, J., Xia, N., Zhou, T., Tan, S., Jiang, F., Yuan, D. Mesoporous carbon spheres: Synthesis, characterization and supercapacitance, *Int J Electrochem Sc.* 4 (2009) 1063-1073.
141. Teng, L. H. IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers, *J Zhejiang Univ-Sci A.* 9 (2008) 720-726. <https://doi.org/10.1631/jzus.A07150>.
142. Jung, Y. S., Jeon, D. Y. Surface structure and field emission property of carbon nanotubes grown by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition, *App surf Sci.* 193 (2002) 129-137. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00227-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00227-1).
143. Colo Jaleh, B., Madad, M. S., Tabrizi, M. F., Habibi, S., Golbedaghi, R., Keymanesh, M. R. UV-degradation effect on optical and surface properties of polystyrene-TiO₂ nanocomposite film, *J Iran Chem Soc.* 8 (2011) S161-S168.
144. Sun, X., Li, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles, *Angew Chem Int Edit.* 43 (2004) 597-601. <https://doi.org/10.1002/anie.200352386>
145. Kaniappan, K., Latha, S. Certain investigations on the formulation and characterization of polystyrene/poly (methyl methacrylate) blends, *Int J Chem Tech Res.* 3 (2011) 708-717.
146. Cesteros, L., Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 2004. 5(1): p. 111-132.
147. Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L. N., Magalhães-Paniago, R., Pimenta M. A. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl Phys Lett.* 88 (2006) 163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>.

148. Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cancado, L. G., Jorio, A., Saito, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys Chem Chem Phys*. 9 (2007) 1276-1290. <https://doi.org/10.1039/b613962k>.
149. Nguyen, V. T., Le, H. D., Nguyen, V.C., Ngo T. T. T., Le, D. Q., Nguyen, X. N., Phan, N. M. Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 035012. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/3/035012>.
150. Contreras-Navarrete, J. J., Ambriz-Torres, J. M., Gutiérrez-García, C. J., Granados-Martínez, F. G., Flores-Ramírez, N., Vásquez-García, S. R., Mondragón-Sánchez, M. L., García-González, L., Zamora-Peredo, L. & Domratcheva-Lvova, L. (2018). Electrical conductivity and Vickers hardness enhancement by pristine and functionalized MWCNTs incorporation in polycaprolactam matrix. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15776-15783.
151. Kim, H. S., & Khamis, M. A. (2001). Fracture and impact behaviours of hollow micro-sphere/epoxy resin composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(9), 1311-1317.

