



# Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

“Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas soportadas en nanotubos de carbono funcionalizados”.

Tesis que para obtener el grado de

*Doctor en Ciencias*

Presenta

Rubén Rodríguez Jiménez

Director de Tesis:  
Dr. Eduardo Rogel Hernández

Co-Director de Tesis:  
Dr. Gabriel Alonso Núñez

Tijuana, B.C.

Junio 2018

**Universidad Autónoma de Baja California**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

FOLIO No. 243

Tijuana, B. C., a 7 de mayo de 2018

**C. Rubén Rodríguez Jiménez**  
**Pasante de: Doctor en Ciencias**  
**Presente**

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la  
Opción TESIS

Es propuesto, por los C. Dres. Eduardo Rogel Hernández y Gabriel Alonso Núñez  
Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,  
referido al tema "Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas  
soportadas en nanotubos de carbono funcionalizados"

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- MARCO TEÓRICO
- IV.- PARTE EXPERIMENTAL
- V.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- ANEXOS
- VIII.- BIBLIOGRAFÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE BAJA CALIFORNIA

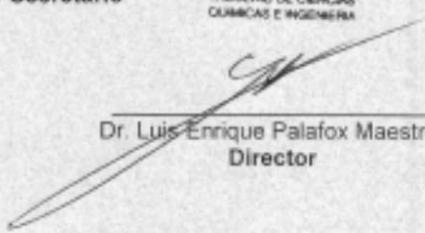


FACULTAD DE CIENCIAS  
QUÍMICAS E INGENIERÍA

  
Dr. Eduardo Rogel Hernández  
Director de Tesis

  
Dr. José Luis González Vázquez  
Sub-Director Secretario

  
Dr. Gabriel Alonso Núñez  
Co-Director de Tesis

  
Dr. Luis Enrique Palafox Maestre  
Director

## Índice

|                                                             | <i><b>Página</b></i> |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|
| Hoja de Aprobación                                          | II                   |
| Índice                                                      | III                  |
| Índice de Figuras                                           | V                    |
| Índice de Tablas                                            | VII                  |
| Índice de ecuaciones                                        | VII                  |
| Abreviaturas                                                | VII                  |
| Agradecimientos                                             | VIII                 |
| Frases/Quotes                                               | X                    |
| Resumen                                                     | XI                   |
| <b>Capítulo I Introducción</b>                              | <b>1</b>             |
| 1.1 Introducción                                            | 2                    |
| 1.2 Hipótesis                                               | 4                    |
| 1.3 Objetivos                                               | 4                    |
| <b>Capítulo II Antecedentes</b>                             | <b>5</b>             |
| 2.1 Definición y conceptos de sobre nanotecnología          | 6                    |
| 2.2 Explicación sobre la nanoescala                         | 7                    |
| <b>Capítulo III Marco teórico</b>                           | <b>8</b>             |
| 3.1 Nanotubos de carbono                                    | 9                    |
| 3.2 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono             | 11                   |
| 3.2.1 Método de descarga de arco eléctrico                  | 11                   |
| 3.2.2 Método de ablación laser                              | 12                   |
| 3.2.3 Método hidrotermal                                    | 12                   |
| 3.2.4 Método por deposición química por vapor (CVD)         | 12                   |
| 3.2.5 Método de aspersión pirolítica                        | 13                   |
| 3.3 Funcionalización de MWCNT                               | 13                   |
| 3.4 Propiedades físicas y químicas de los éteres corona     | 14                   |
| 3.5 Nanopartículas metálicas                                | 16                   |
| 3.6 Nucleación homogénea y crecimiento de nanopartículas    | 18                   |
| 3.6.1 Nucleación                                            | 18                   |
| 3.6.2 Crecimiento                                           | 19                   |
| 3.7 Deposición de nanopartículas en materiales              | 19                   |
| 3.8 Formación de NP sobre MWCNT                             | 20                   |
| 3.9 Métodos de impregnado                                   | 20                   |
| 3.10 Aplicaciones                                           | 21                   |
| <b>Capítulo IV Parte experimental</b>                       | <b>22</b>            |
| 4.1 Reactivos utilizados                                    | 23                   |
| 4.2 Caracterización de los nanomateriales sintetizados      | 23                   |
| 4.3 Síntesis de NP con éter corona                          | 24                   |
| 4.4 Síntesis de MWCNT por el método de aspersión pirolítica | 25                   |
| 4.5 Funcionalización de MWCNT                               | 26                   |
| 4.5.1 Funcionalización de MWCNT-EtCor                       | 26                   |
| 4.5.2 Funcionalización de MWCNT-AzoEtCor                    | 28                   |
| 4.6 Síntesis de NP (Cu, Fe, Ag, Ni) sobre MWCNT-EtCor       | 29                   |
| 4.7 Síntesis de NP (Cu, Fe, Ag, Ni) sobre MWCNT-AzoEtCor    | 30                   |

|                    |                                                         |     |
|--------------------|---------------------------------------------------------|-----|
| <b>Capítulo V</b>  | <b>Discusión de resultados</b>                          | 31  |
| 5.1                | Formación de nanopartículas con Éteres Corona           | 32  |
| 5.1.1              | NP de Cobre                                             | 32  |
| 5.1.2              | NP de Níquel                                            | 37  |
| 5.1.3              | NP de Hierro                                            | 42  |
| 5.1.4              | NP de Plata                                             | 47  |
| 5.2                | Análisis de MWCNT Puros                                 | 52  |
| 5.3                | Funcionalización de MWCNT-EtCor                         | 56  |
| 5.4                | Funcionalización de MWCNT-AzoEtCor                      | 60  |
| 5.5                | Impregnado de NP en MWCNT Funcionalizados               | 65  |
| 5.5.1              | MWCNT-EtCor + NP de Cu                                  | 65  |
| 5.5.2              | MWCNT-AzoEtCor + NP de Cu                               | 70  |
| 5.5.3              | MWCNT-EtCor + NP de Ni                                  | 74  |
| 5.5.4              | MWCNT-AzoEtCor + NP de Ni                               | 78  |
| 5.5.5              | MWCNT-EtCor + NP de Fe                                  | 81  |
| 5.5.6              | MWCNT-AzoEtCor + NP de Fe                               | 85  |
| 5.5.7              | MWCNT-EtCor + NP de Ag                                  | 88  |
| 5.5.8              | MWCNT-AzoEtCor + NP de Ag                               | 92  |
| <b>Capítulo VI</b> | <b>Conclusiones</b>                                     | 95  |
|                    | <b>Bibliografía</b>                                     | 98  |
|                    | <b>Anexos</b>                                           | 102 |
| <b>Anexo 1</b>     | Técnicas de análisis                                    | 103 |
| <b>Anexo 2</b>     | Artículo indexado publicado durante el periodo doctoral | 116 |
| <b>Anexo 3</b>     | Tablas de resultados de XRD                             | 117 |
| <b>Anexo 4</b>     | Historia de la nanotecnología                           | 119 |

## Índice de Figuras

|           | <b>Página</b>                                                                                                                                           |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Figura 1  | Representación de la síntesis de NP en MWCNT funcionalizados. 3                                                                                         |
| Figura 2  | Ejemplos visuales del tamaño y la escala de la nanotecnología 7                                                                                         |
| Figura 3  | a) Arquitecto Richard Buckminster Fuller y b) Fullerenos. 9                                                                                             |
| Figura 4  | Representación de los diferentes tipos de nanotubos de carbono 10                                                                                       |
| Figura 5  | Defectos presentes en los MWCNT; a) nanotubos con terminación en forma de fullereno y b) anillos de cinco o siete miembros. 11                          |
| Figura 6  | Estructura general de los éteres corona. 15                                                                                                             |
| Figura 7  | Los átomos de oxígeno apuntan al catión metálico, para formar un complejo estable. 15                                                                   |
| Figura 8  | Diámetro interno de diferentes éteres corona. 16                                                                                                        |
| Figura 9  | Métodos para la obtención de nanopartículas metálicas TOP-DOWN 17                                                                                       |
| Figura 10 | Métodos para la obtención de nanopartículas metálicas BOTTOM-UP. 17                                                                                     |
| Figura 11 | a) Adición del Amino E15C5, a las soluciones de las sales: b) Reducción con NaBH <sub>4</sub> de la mezcla: Metal + EtCor. 25                           |
| Figura 12 | Sistema para la síntesis de Nanotubos de carbono de multipared. 26                                                                                      |
| Figura 13 | Mecanismo propuesto para la funcionalización de MWCNT con EtCor 27                                                                                      |
| Figura 14 | Funcionalización de MWCNT, a) formación del Azo-EtCor, b) unión del Azo-EtCor al MWCNT. 28                                                              |
| Figura 15 | Impregnado de NP sobre MWCNT-EtCor con NP metálicas. 29                                                                                                 |
| Figura 16 | Impregnado de NP sobre MWCNT-AzoEtCor con NP metálicas 30                                                                                               |
| Figura 17 | Espectros de UV-Vis para: a) EtCor y Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , b) EtCor y EtCor-Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> y c) EtCor-EtCor(Cu). 32-33 |
| Figura 18 | Espectros de Raman de NP de Cu. 34                                                                                                                      |
| Figura 19 | TEM para NP de Cu, a) 10 nm y b) ampliación para d(e) para NP de Cu. 35                                                                                 |
| Figura 20 | Difractograma de rayos X de NP de Cu. 36                                                                                                                |
| Figura 21 | Espectros de UV-Vis para a) EtCor y NiSO <sub>4</sub> , b) EtCor y EtCor(NiSO <sub>4</sub> ) y c) EtCor y EtCor(Ni). 37-38                              |
| Figura 22 | Espectros de Raman de NP de Ni. 39                                                                                                                      |
| Figura 23 | Imágenes de TEM para NP de Ni, a) 0.2 μm (campo claro) y b) 0.2 μm (campo oscuro). 40                                                                   |
| Figura 24 | Difractograma de rayos X para NP de Ni. 41                                                                                                              |
| Figura 25 | Espectros de UV-Vis para a) EtCor y EtCor(FeCl <sub>3</sub> ), b) EtCor y Fe+EtCor y c) EtCor y EtCor(Fe). 42-43                                        |
| Figura 26 | Espectros de Raman de NP de Fe. 44                                                                                                                      |
| Figura 27 | Imagen de TEM para NP de Fe, con ampliación a 10 nm. 45                                                                                                 |
| Figura 28 | Difractograma de rayos X de NP de Fe 46                                                                                                                 |
| Figura 29 | Espectros de UV-Vis para a) EtCor y AgNO <sub>3</sub> , b) EtCor y EtCor(AgNO <sub>3</sub> ) y c) EtCor y EtCor(Ag). 47-48                              |
| Figura 30 | Espectros de Raman de NP de Ag. 49                                                                                                                      |
| Figura 31 | Imagen de TEM para NP de Ag: a) 100 nm, b) 10 nm y c) ampliación para determinar d(e) para NP de Ag. 50                                                 |
| Figura 32 | Difractograma de rayos X de NP de Ag. 51                                                                                                                |
| Figura 33 | FT-IR de las MWCNT Puros. 52                                                                                                                            |
| Figura 34 | FT-IR del EtCor. 52                                                                                                                                     |
| Figura 35 | Espectro de Raman de MWCNT puro. 53                                                                                                                     |
| Figura 36 | TGA de MWCNT puro. 54                                                                                                                                   |
| Figura 37 | TEM de MWCNT Puros: a) 0.2 μm y b) 10 nm y c) ampliación para determinar d(e) para MWCNT Puro. 55                                                       |
| Figura 38 | FT-IR de las MWCNT funcionalizados con EtCor 56                                                                                                         |
| Figura 39 | Espectro de Raman de MWCNT -EtCor. 57                                                                                                                   |
| Figura 40 | TGA de a) MWCNT puro y b) MWCNT-EtCor. 58                                                                                                               |
| Figura 41 | MWCNT funcionalizados con EtCor: a) 2μm, b) 0.2 μm, c) 20 nm, d) EDS y e) ampliación para determinar d(e) para MWCNT-EtCor. 59                          |

|           |                                                                                                                                                                                                              |     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 42 | FT-IR de las MWCNT funcionalizados con AzoEtCor                                                                                                                                                              | 60  |
| Figura 43 | Espectro de Raman de MWCNT-AzoEtCor.                                                                                                                                                                         | 61  |
| Figura 44 | TGA de: a) MWCNT puro y b) MWCNT Azo-EtCor.                                                                                                                                                                  | 62  |
| Figura 45 | Propuesta de la descomposición de MWCNT-AzoEtCor.                                                                                                                                                            | 62  |
| Figura 46 | MWCNT funcionalizados con AzoEtCor: a) 2µm, b) 0.2 µm, c) 20 nm, d) EDS y e) ampliación para determinar d(e) para MWCNT-AzoEtCor.                                                                            | 63  |
| Figura 47 | Micrografías de AFM de a), b) MWCNT-EtCor; c) y d) MWCNT-AzoEtCor                                                                                                                                            | 64  |
| Figura 48 | Espectros de FT-IR a) EtCor y b) MWCNT-EtCor + NP Cu.                                                                                                                                                        | 65  |
| Figura 49 | Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP Cu.                                                                                                                                                                      | 66  |
| Figura 50 | TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-EtCor y c) MWCNT-EtCor+ NP Cu.                                                                                                                                               | 67  |
| Figura 51 | MWCNT + NP Cu: a) 2µm, b) MWCNT Puros y c) 20 nm, d) ampliación para determinar d(e) para MWCNT-EtCor.                                                                                                       | 68  |
| Figura 52 | XRD para MWCNT EtCor con NP de Cu.                                                                                                                                                                           | 69  |
| Figura 53 | Espectros de Raman para MWCNT-EtCor con NP de Cu                                                                                                                                                             | 70  |
| Figura 54 | TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-AzoEtCor y c) MWCNT-AzoEtCor con NP Cu.                                                                                                                                      | 71  |
| Figura 55 | MWCNT-AzoEtCor + NP Cu: a) 2µm, b) MWCNT Puros, c) 20 nm, d) ampliación para determinar d(e) para MWCNT-AzoEtCor + NP Cu.                                                                                    | 72  |
| Figura 56 | XRD para MWCNT AzoEtCor con NP de Cu.                                                                                                                                                                        | 73  |
| Figura 57 | Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP de Ni                                                                                                                                                                    | 74  |
| Figura 58 | TGA, a) MWCNT puros, b) MWCNT-EtCor y c) MWCNT-EtCor + NP Ni.                                                                                                                                                | 75  |
| Figura 59 | TEM para MWCNT-EtCor con NP de Ni, a) 0.5 µm, b) MWCNT puros y c) 10 nm.                                                                                                                                     | 76  |
| Figura 60 | XRD para MWCNT-EtCor con NP de Ni.                                                                                                                                                                           | 77  |
| Figura 61 | Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP de Ni                                                                                                                                                                    | 78  |
| Figura 62 | TGA, MWCNT puros, MWCNT- AzoEtCor y MWCNT- AzoEtCor + NP Ni.                                                                                                                                                 | 79  |
| Figura 63 | XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ni.                                                                                                                                                                        | 80  |
| Figura 64 | Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP de Fe                                                                                                                                                                    | 81  |
| Figura 65 | TGA, a) MWCNT puros, b) MWCNT-EtCor y c) MWCNT-EtCor + NP Fe.                                                                                                                                                | 82  |
| Figura 66 | MWCNT funcionalizados con EtCor + NP Fe: a) 0.5 µm, b) MWCNT Puros c) 50 nm, d) ampliación para determinar d(e) para MWCNT-EtCor + NP Fe.                                                                    | 83  |
| Figura 67 | XRD para MWCNT-EtCor con NP de Fe.                                                                                                                                                                           | 84  |
| Figura 68 | Espectros de Raman MWCNT-AzoEtCor + NP de Fe.                                                                                                                                                                | 85  |
| Figura 69 | Comparación de TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-AzoEtCor y c) MWCNT-AzoEtCor + NP de Fe.                                                                                                                      | 86  |
| Figura 70 | XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Fe.                                                                                                                                                                        | 87  |
| Figura 71 | Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP de Ag                                                                                                                                                                    | 88  |
| Figura 72 | TGA a) MWCNT puros, b) MWCNT-EtCor y c) MWCNT-EtCor + NP Ag.                                                                                                                                                 | 89  |
| Figura 73 | MWCNT funcionalizados con EtCor + NP Ag: a) 0.2 µm, b) MWCNT Puros, c) 5 nm, d) ampliación para determinar d(e) para MWCNT-EtCor + NP Ag.                                                                    | 90  |
| Figura 74 | XRD para MWCNT-EtCor con NP de Ag.                                                                                                                                                                           | 91  |
| Figura 75 | Espectros de Raman MWCNT-AzoEtCor + NP de Ag                                                                                                                                                                 | 92  |
| Figura 76 | Comparación de TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-AzoEtCor y c) MWCNT-AzoEtCor + NP de Ag.                                                                                                                      | 93  |
| Figura 77 | XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ag.                                                                                                                                                                        | 94  |
| Figura 78 | Descripción general del equipo espectroscopia de UV-Vis.                                                                                                                                                     | 105 |
| Figura 79 | Descripción general del equipo espectroscopia de Infrarrojo.                                                                                                                                                 | 106 |
| Figura 80 | Diagrama general del equipo espectroscopia de Raman.                                                                                                                                                         | 107 |
| Figura 81 | Transición entre niveles energéticos.                                                                                                                                                                        | 108 |
| Figura 82 | Intensidades Relativas de la dispersión Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.                                                                                                                                      | 109 |
| Figura 83 | Presentación cualitativa de la evolución de la fluorescencia y de la señal Raman en función de la línea de excitación.                                                                                       | 110 |
| Figura 84 | Diagrama general del equipo de análisis termogravimétrico.                                                                                                                                                   | 111 |
| Figura 85 | Diagrama general del equipo de difracción de rayos X.                                                                                                                                                        | 112 |
| Figura 86 | Reflexión del haz de rayos X incidente a un ángulo $\theta$ de dos planos paralelos entre si por una distancia d. Se indica la diferencia en la longitud del paso $2d\sin\theta=n\lambda$ de los dos planos. | 113 |

|            |                                                                                                                      |     |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 87  | Diagrama de las diferencias entre las técnicas de microscopia                                                        | 114 |
| Figura 88  | Diagrama general del equipo de AFM.                                                                                  | 115 |
| Figura 89  | Copa de licurgo                                                                                                      | 119 |
| Figura 90  | Vasija islámica con esmaltes de aleaciones de nanopartículas metálicas.                                              | 119 |
| Figura 91  | Ventana de catedral europea.                                                                                         | 120 |
| Figura 92  | a) micrografía de aleación Damasco (Acero con alto contenido de carbono),<br>b) espada forjada con aleación Damasco. | 120 |
| Figura 93  | Oro rubí de Faraday                                                                                                  | 121 |
| Figura 94  | Dr. Richard Feynman.                                                                                                 | 122 |
| Figura 95  | Buckminsterfullerene, mejor conocido como fullereno.                                                                 | 123 |
| Figura 96  | Litografía a nivel atómico                                                                                           | 123 |
| Figura 97  | Dr. Sumio Iijima, descubridor de los nanotubos de carbono.                                                           | 124 |
| Figura 98  | Micrografía de nanoestructuras de Hierro como catalizadores en la refinación del petróleo.                           | 124 |
| Figura 99  | Nanolitografía.                                                                                                      | 125 |
| Figura 100 | Productos que incluyen derivados de nanotecnología.                                                                  | 125 |
| Figura 101 | Aplicación de NP de oro en medicina.                                                                                 | 126 |
| Figura 102 | Nanodispositivos con movimiento.                                                                                     | 127 |
| Figura 103 | Desarrolladores del MIT.                                                                                             | 127 |
| Figura 104 | Nanocincel de IBM.                                                                                                   | 127 |

## Índice de Ecuaciones

|                   |                                                                |                     |
|-------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|
| <b>Ecuación 1</b> | Ecuación de Debye-Scherrer para determinar el tamaño de NP.    | <b>Página</b><br>36 |
| <b>Ecuación 2</b> | Ley de Bragg y despeje para determinar el espacio interplanar. | 36                  |

## Lista de abreviaturas

|                                            |                                        |                 |
|--------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|
| MWCNT: Nanotubos de carbono de multi-pared | nm: nanómetros                         | µm: micrómetros |
| NP: Nanopartículas                         | mL: mililitros                         | mg: miligramos  |
| EtCor: 4'-aminobenzo-15-corona-5           |                                        |                 |
| AzoEtCor: 4'-azobenzo-15-corona-5          | d(e): espacio interplanar experimental |                 |
|                                            | d(t): espacio interplanar teórico      |                 |

## AGRADECIMIENTOS

Citando a mi autor favorito Isaac Asimov “la gratitud es mejor y más efectiva cuando no se evapora en frases vacías”, por lo que a lo largo de este trayecto he intentado hacer lo mejor posible para agradecer a las personas que de una u otra forma han contribuido a llevar a cabo este proyecto.

Primeramente, a mi familia, gracias por siempre apoyarme en cada paso, en los logros y en los fracasos, su amor y apoyo, sé que son incondicionales. Gracias Papá por ser un gran ejemplo de hombre para mí, enseñándome a ser trabajador y a nunca rendirme para lograr los propósitos que marque en la vida. Mamá, eres un ejemplo de la perseverancia, de la paciencia y del amor que le tienes a tu familia. Karla, sé que nos enojamos en ocasiones porque somos muy parecidos, pero sé que también eres un ejemplo para mí de lo que se puede lograr al nunca dejarse vencer por las barreras, las físicas o las de la mente. A Sofía, a quien siempre la llevamos en nuestros corazones, quien tuvo un breve tránsito por este mundo, pero aun así te amamos, siempre estarás en nuestros corazones. A la familia Díaz Rubio, Sra. Carmen, Sr. Rolando, gracias por siempre abrirme las puertas de su hogar.

Laura Díaz Rubio, desde que te conozco, no hay día en el que no le agradezca a la vida por encontrarme en tu camino, te agradezco la enorme paciencia, pero sobre todo el amor que me demuestras al siempre apoyarme en continuar por este camino, a pesar de que hubo días que deseaba abandonar esta empresa. Gracias por permitirme ser parte de tu día a día, de otra forma desde el detalle más pequeño hasta los más memorables, eres una mujer increíble, espero que la vida me dé mucho tiempo para demostrarte lo agradecido que estoy, permitiéndome estar a tu lado, siempre.

Una parte importante de este trayecto es la parte académica, a mi casa de tantos años, la Universidad Autónoma de Baja California, específicamente a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, es más que una simple casa, es un lugar donde habitan tantos recuerdos de cosas divertidas, bellas, algunas tristes, pero, en resumen, los mejores años de mi vida sin duda alguna. Concuerdo con aquella frase de Alexandre Dumas, padre: “tu jornada de trabajo puede terminar, pero tu educación nunca”, así quisiera agradecer a mis maestros, Dr. Eduardo Rogel, gracias por adoptarme por tanto tiempo, por demostrarme la calidad humana y académica que tiene, buscando siempre la excelencia en cada clase, gracias de todo corazón maestro. A mis demás profesores, Mario Ramírez, Salvador Valera, Manuel Martínez, Raudel Ramos, Juan Temores, Ricardo Guerra, Emmanuel Castillo Quiñonez, a quienes solo tengo el eterno agradecimiento por contribuir de una u otra forma a mi formación académica.

Al Dr. Gabriel Alonso, por permitirme colaborar y trabajar en su laboratorio en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), en Ensenada, BC. Sin usted gran parte del proyecto no se hubiera llevado a cabo, usted es un ejemplo de lo que es ser investigador.

Al Dr. Fernando Wakida, gracias por siempre estar al pendiente de este proyecto y por permitirme colaborar en sus proyectos. Al Dr. Heriberto Espinoza, gracias maestro por siempre dar críticas constructivas y aportaciones para mejorar el trabajo. Al Dr. Juan Cruz Reyes, quien fue mi tutor en licenciatura, profesor durante el posgrado, gracias maestro por compartir sus conocimientos.

No puedo dejar de lado a mis amigos, cuenta un dicho mexicano, que los amigos se deben contar con los dedos; Joaquín Agundez, Dra. Brenda Cecilia Alcantar, Dr. Juan Pablo Camarena, Kevin Morales, mis chamacos Pablo Madero y Alejandra Zamudio; gracias por estar y escuchar mis aventuras por esta vida.

A mis alumnos de licenciatura, quienes también contribuyeron a este largo trayecto, quienes me han enseñado sobre la paciencia, para mejorar como profesor, por hacer preguntar interesantes, difíciles. Gracias por apoyarme y preguntarme sobre mi trabajo, por escucharme y también por enojarse conmigo por los exámenes. ¡Les deseo a todos, éxito!

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgar la beca de estudios de posgrado, mi agradecimiento por contribuir al desarrollo de la ciencia en el país. Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI), y a las personas que lo conforman y organizan.

## Frases / Quotes

- All human power is a compound of time and patience.  
**Honore de Balzac**
- One's work may be finished someday, but one's education never.  
**Alexandre Dumas**
- Look closely. The beautiful may be small.  
**Immanuel Kant**
- The mystery of human existence lies not in just staying alive, but in finding something to live for.  
**Fyodor Dostoevsky**
- Let me tell you the secret that has led me to my goal. My strength lies solely in my tenacity.  
**Louis Pasteur.**
- Science knows no country, because knowledge belongs to humanity, and is the torch which illuminates the world.  
**Louis Pasteur.**
- Preparedness is the key to success and victory.  
**Douglas MacArthur**
- Success consists of going from failure to failure without loss of enthusiasm.  
**Winston Churchill**
- All we have to decide is what to do with the time that is given us.  
**J. R. R. Tolkien**
- The true delight is in the finding out rather than in the knowing.  
**Isaac Asimov**
- And above all things, never think that you're not good enough yourself. A man should never think that. My belief is that in life people will take you at your own reckoning.  
**Isaac Asimov**
- It was easy to cover up ignorance by the mystical word "intuition".  
**Isaac Asimov**
- If knowledge can create problems, it is not through ignorance that we can solve them.  
**Isaac Asimov**

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se sintetizaron nanotubos de carbono (MWCNT) por el método de aspersión pirolítica y funcionalizados con distintas moléculas orgánicas, también fueron decorados con nanopartículas (NP) metálicas. Los métodos para sintetizar NP se pueden agrupar en dos: los métodos “Top-Down” y los “Bottom-up”; este último es el más utilizado ya que tiene la ventaja de generar nanopartículas de un tamaño y distribución más uniforme, además de presentar menor cantidad de defectos en estas nanoestructuras. Los MWCNT sintetizados fueron funcionalizados con un derivado de diazonio del 4'-aminobenzo 15 corona 5, obteniendo dos productos diferentes los cuales se denominaron MWCNT-EtCor y MWCNT-AzoEtCor. Ambos materiales se utilizaron como matriz de soporte para generar NP de Cobre (Cu), Níquel (Ni), Hierro (Fe) y Plata (Ag). Esto con el fin de modificar las propiedades tanto físicas como químicas de los MWCNT-NP y determinar sus potenciales aplicaciones. Los productos de cada reacción fueron caracterizados por diversas técnicas como: FT-IR, Raman, UV-Vis, TGA, AFM, SEM, TEM, EDS y XRD.

# **Capítulo I**

## **Introducción**

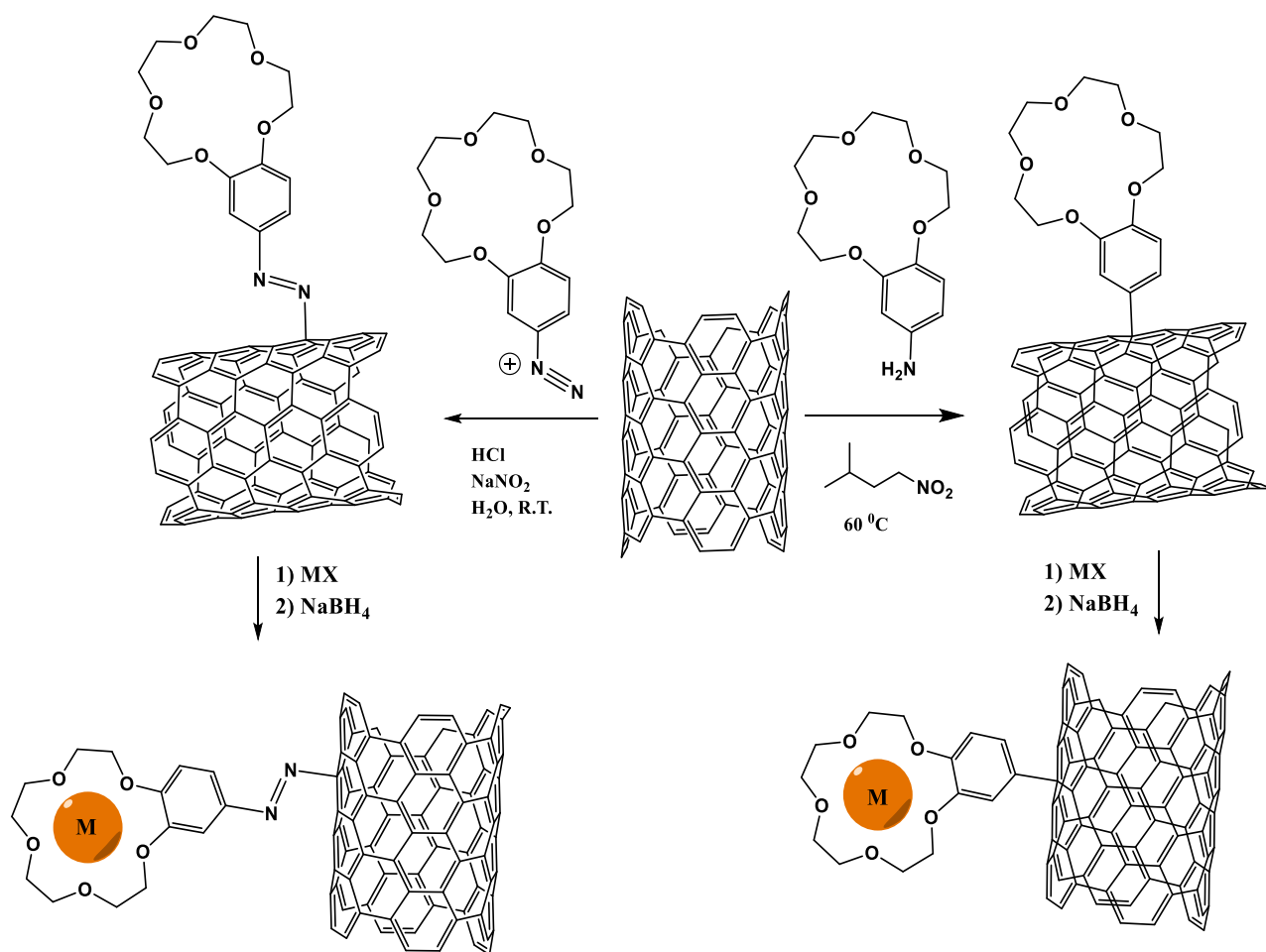
## 1.1 Introducción

De las diversas estructuras de carbono que pueden generarse por los distintos métodos de síntesis, se mencionan los nanotubos de carbono, que se dividen en dos grupos, los de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés) o los de multipared (MWCNT por sus siglas en inglés). Son estructuras tubulares conformadas por átomos de carbono, se ha encontrado que se obtienen nanotubos con algunos defectos, en la estructura se aprovechan, para mejorar en muchos de los casos sus propiedades tanto físicas como químicas<sup>1</sup>.

Las nanopartículas (NP) metálicas son otras estructuras que se pueden sintetizar por medio de diferentes metodologías. La morfología de estas nanoestructuras cambia dependiendo de cómo se obtengan y de la fuente para producirlas, en la actualidad las nanoestructuras son utilizadas en diferentes ramas de la ciencia, algunas de estas áreas son: catalizadores<sup>1-2</sup>, almacenamiento de hidrógeno<sup>3</sup>, componentes para sensores electrónicos<sup>4-5</sup>, entre otras aplicaciones tecnológicas<sup>6-8</sup>.

En este proyecto de investigación se realizó la síntesis de NP metálicas de cuatro metales (Cobre (Cu), Níquel (Ni), Hierro (Fe) y Plata (Ag)), donde se utilizó un éter corona como template para obtener estructuras de tamaño nanométrico, se realizó la caracterización para evaluar su morfología, tamaño y distribución de las NP. Además, en esta investigación se llevó a cabo la funcionalización de MWCNT con éter corona para ser utilizado como soportes o matrices durante la síntesis de las NP antes mencionada. Las cantidades utilizadas fueron del orden de miligramos, por lo cual los desechos y el uso de disolventes fueron en cantidades bajas. Cada uno de los productos obtenidos se caracterizó por diversas técnicas espectroscópicas y de microscopia como UV-Vis, FT-IR, Raman, TGA, AFM, XRD, SEM y TEM-EDS.

En la Figura 1 se presenta un esquema representativo de la metodología experimental de este proyecto de investigación.



**Figura 1.** Representación esquemática de la síntesis de NP soportadas en MWCNT funcionalizados.

Con base a la demanda de desarrollo tecnológico del CONACyT, para la creación de nuevos productos que ayuden a la resolución de problemas, estos materiales pretenden ser de gran ayuda en las áreas de síntesis orgánica, así como en catalizadores, sensores y almacenamiento de energía.

## 1.2 Hipótesis

Debido a la cavidad estrecha de los éteres corona, éstos pueden acomplejar iones metálicos de Ni, Cu, Fe y Ag que, al ser reducidas con hidruros, generan partículas de tamaño nanométrico, así también los nanotubos de carbono funcionalizados con estos éteres se pueden impregnar con nanopartículas; de tal manera, que estos nanomateriales híbridos podrían funcionar como sensores de iones metálicos y tener aplicación como sensores químicos, electroquímicos o nano catalizadores en reacciones orgánicas.

## 1.3 Objetivos

- Sintetizar NP metálicas de Fe, Ni, Cu y Ag a partir de su correspondiente sal de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  respectivamente con 4'-aminobenzo-15-corona-5.
- Funcionalizar MWCNT con 4'-aminobenzo-15-corona-5 (EtCor).
- Funcionalizar MWCNT con el 4'-azobenzo-15-corona-5. (AzoEtCor)
- Depositar las NP sobre los MWCNT-EtCor y MWCNT-AzoEtCor.
- Caracterizar los productos mediante distintas técnicas de microscopias y espectroscopias.

# **Capítulo II**

## **Antecedentes**

## 2.1 Definición y conceptos sobre nanotecnología

La nanociencia, se dedica al estudio y conocimiento de los materiales a nivel nanométrico, mientras que la nanotecnología se concentra en la aplicación de los nanomateriales en la industria e ingeniería. Por definición, es la ciencia que involucra áreas como ingeniería y sus desarrollos tecnológicos, en procesos dentro de la escala de 1 a 100 nanómetros.

Los conceptos en los que están basados la nanotecnología y la nanociencia, comenzaron a partir de una charla impartida por el Físico Richard Feynman, denominada: *“There’s plenty room at the bottom”* (existe aún espacio en el fondo) en la convención de la American Physical Society (APS) en el California Institute of Technology (CalTech) el 29 de diciembre de 1959, mucho antes de que se comenzara con los trabajos de investigación en nanotecnología. En esta charla Feynman describió el proceso por el cual los científicos deben ser capaces de manipular y controlar átomos o moléculas individuales. Una década después, mediante exploraciones con equipos de alta precisión, el profesor Norio Taniguchi, acuñó el término nanotecnología. Pero no fue hasta 1981, con el desarrollo del microscopio de barrido por tunelaje que se pudo “ver” por primera vez, átomos individuales, así nació la nanotecnología moderna<sup>9</sup>.

La nanociencia y la nanotecnología implican la habilidad de ver y de controlar átomos o moléculas individuales. Todo lo que compone a nuestro planeta está formado de átomos, desde lo esencial a lo complejo; sin embargo, el problema para desarrollar esta tecnología es que los átomos no son visibles a simple vista. De hecho, es imposible con microscopios ópticos. Por lo que, en los últimos 30 años, se han desarrollado equipos para este objetivo. Con el desarrollo de herramientas adecuadas, como los microscopios electrónicos y de fuerza atómica, comenzó la época más fructífera de la nanotecnología.

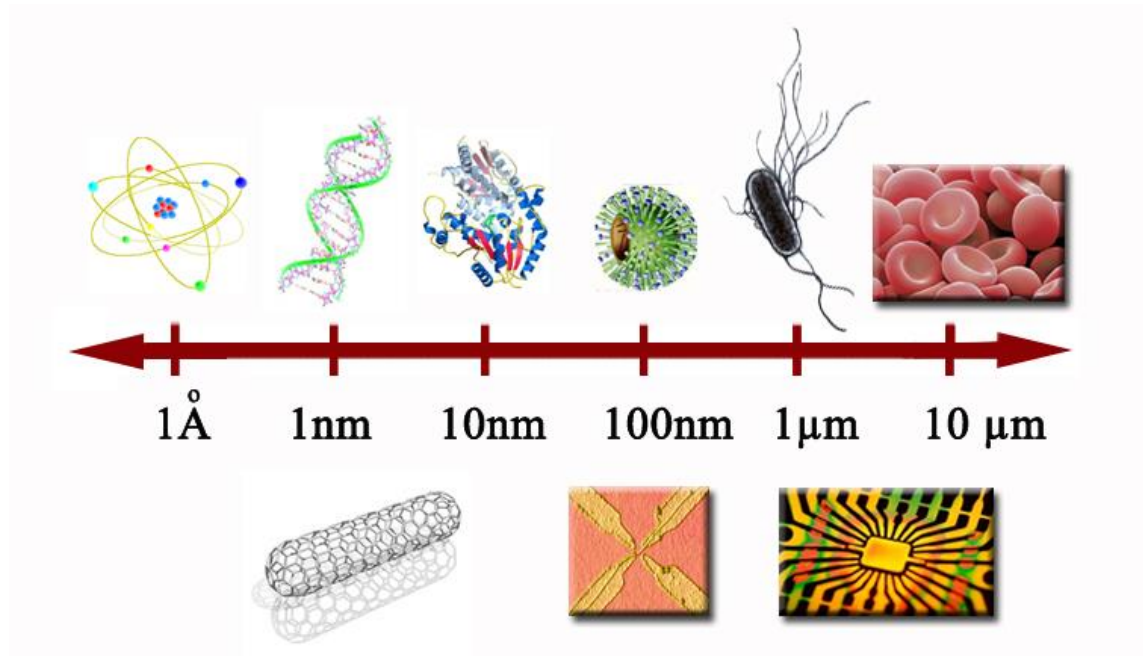
A pesar de lo novedoso de la nanotecnología y la nanociencia, este tipo de materiales se han utilizado desde hace siglos. La modificación del tamaño de las partículas de Oro (Au) y Plata (Ag), obteniendo colores diferentes en los vitrales, con las cuales adornaban sus Iglesias. Los artistas de aquella época desconocían que utilizaban un proceso nanométrico, puesto que, dependiendo del tamaño de la NP obtenida ocurrirá un cambio de color. Hoy en día, los científicos buscan una gama de rutas para obtener

nanomateriales y desarrollar nuevas propiedades, tales como: mayor fuerza, menor peso, control de la luminosidad en materiales y la reactividad química, por contar algunas aplicaciones<sup>9</sup>. La nanotecnología se ha convertido en una herramienta práctica en las distintas áreas de la ciencia, como la medicina, genética, materiales, química, entre otras. Esta ciencia ha crecido progresivamente, logrando impactar en el crecimiento socioeconómico de nuestra sociedad, con el desarrollo de nuevos productos.

## 2.2 Explicación sobre la Nanoescala

La definición por el sistema internacional de unidades, el prefijo “nano” implica una billonésima o  $10^{-9}$ , por lo tanto, un nanómetro es una billonésima parte de un metro. Es complicado explicar y difícil de imaginar que tan pequeño es un nanómetro, por tal motivo cito algunos ejemplos que se muestran a continuación (Figura 2):

- Una hoja de papel tiene cerca de 100, 000 nanómetros de grosor.
- El ADN humano es 2.5 nanómetros en diámetro.
- Un átomo de Au tiene cerca de un tercio de nanómetro de diámetro.



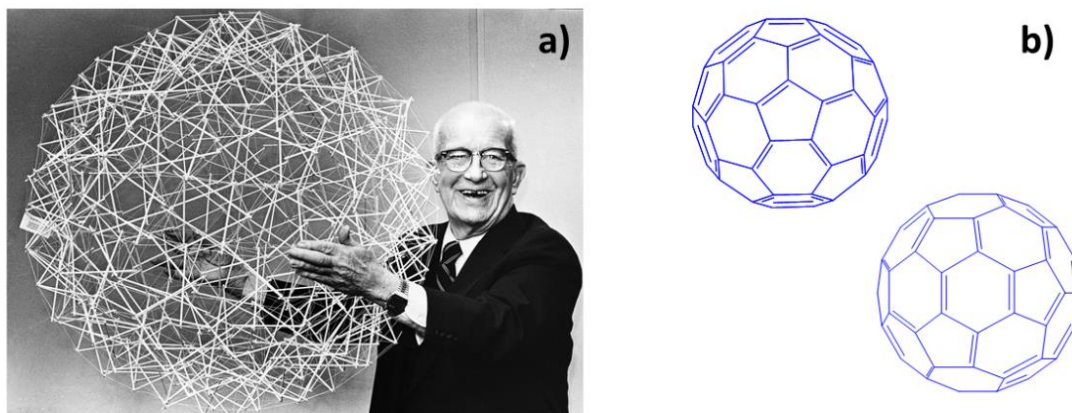
**Figura 2.** Ejemplos visuales del tamaño y la escala de la nanotecnología<sup>9</sup>.

# **Capítulo III**

## **Marco teórico**

### 3.1 Nanotubos de Carbono

La morfología y estructura particular de los nanotubos de carbono han captado la atención de la comunidad científica, Kroto *et al.*<sup>10</sup>, galardonados 1996 con el premio Nobel de Química por su contribución al descubrimiento de los sistemas nanométricos, conformados únicamente de carbono con una fórmula  $C_{60}$ ; a este alótropo del carbono, se le conoce comúnmente como Buckminsterfullereno, en la Figura 3a, el arquitecto estadounidense Richard Buckminster “Bucky” Fuller, quien se dedicó a desarrollar estructuras esféricas a lo largo de su carrera, por ello, en su honor fueron nombrados fullerenos. La figura 3b muestra la estructura que conocemos actualmente como fullereno (figura 3b).

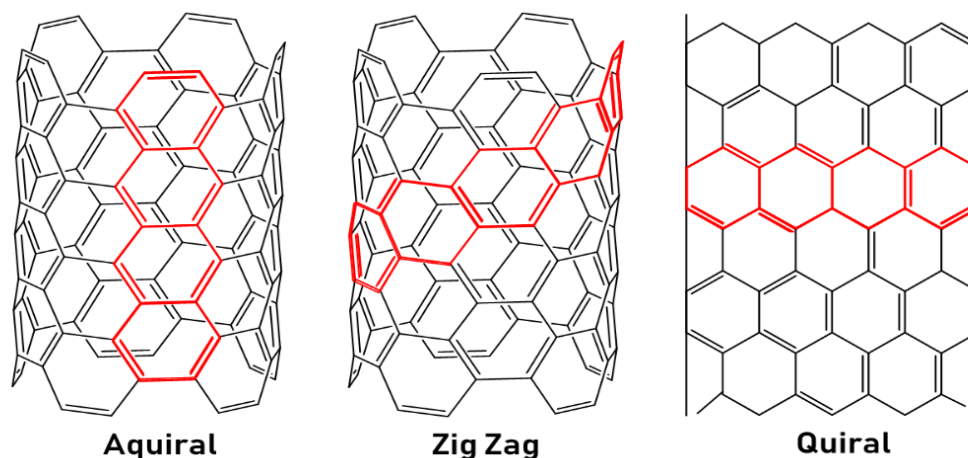


**Figura 3.** a) Arquitecto Richard Buckminster Fuller y b) Fullerenos.

En la actualidad se conocen simplemente como Fullerenos. Posteriormente Krautshmer *et al.*<sup>11</sup>, descubrieron además del  $C_{60}$  al  $C_{70}$ , los cuales se caracterizaron, de forma independiente, Sumio Iijima<sup>12</sup>, en un intento de producir moléculas similares a los fullerenos, obtuvo una nueva estructura, la forma asemeja una aguja, pero al analizarla

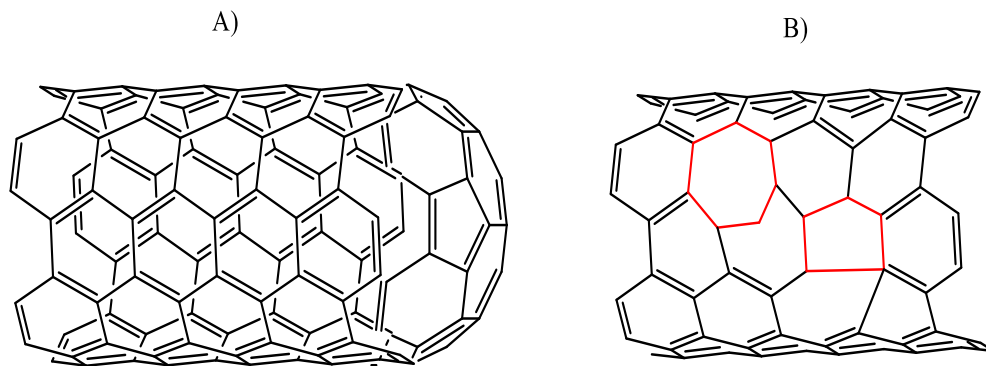
por microscopio electrónico, se apreció que contenían una cavidad de unos cuantos nanómetros, por lo que se les denominó nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono son considerados como hojas de grafeno enrolladas, las cuales al final contiene una tapa semiesférica, parecida a los fullerenos<sup>13</sup>. La estructura dependerá de las curvaturas y los ángulos en los cuales se pliegan las hojas para formar el tubo y se determina por el vector quiral, el cual se distingue en tres formas: aquiral, zigzag y quiral (Figura 4).



**Figura 4.** Representación de los diferentes tipos de nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono se presentan en dos formas: de pared simple (SWCNT) y pared múltiple (MWCNT); a los cuales, ya se les han evaluado sus propiedades físicas, mecánicas, químicas, y ópticas. Algunos métodos de preparación para los MWCNT se ha presentan residuos de carbono amorfo durante el crecimiento de estos sistemas<sup>13</sup>. Los nanotubos, en su mayoría, presentan en su estructura anillos de seis miembros (Figura 5), con hibridación  $sp^2$ , además de encontrarse conjugados, una característica que se aprovecha en diversas aplicaciones; sin embargo, se ha identificado que tienen defectos, como anillos de cinco o siete miembros con hibridación  $sp^3$ . Estos defectos, son atribuidos a diversos factores (Figura 5), como son: a) terminación con forma de fullereno, b) torsiones que generan miembros de cinco o siete carbonos, los cuales generan daños en los tubos, produciendo cavidades, así, los carbonos adquieren una hibridación  $sp^3$  <sup>14</sup>.



**Figura 5.** Defectos presentes en los MWCNT; a) nanotubos con terminación en forma de fullereno y b) anillos de cinco o siete miembros.

### 3.2 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono

En la literatura se encuentran reportados diversos métodos para generar nanotubos de carbono, tales como: aspersión pirolítica, descarga en arco de grafito, ablación laser, entre otros<sup>15-17</sup>. La síntesis por aspersión pirolítica consiste en la aspersión de una fuente de carbono y un precursor catalítico (Co, Ni, Fe) que se deposita en una superficie de vidrio dentro de un horno tubular a 900 °C para generar el crecimiento de los nanotubos, sin embargo, el material sin purificar contiene impurezas mezcladas con los nanotubos de carbono, tales como trazas del metal, que se utiliza como catalizador, y carbono amorfo<sup>18</sup>. Los MWCNT fueron sintetizados y descubiertos por Iijima<sup>12</sup> en 1991, por el método de descarga en arco, por otra parte, el descubrimiento de los SWCNT tuvo lugar en 1993<sup>19</sup>. Por el método de evaporización por descarga de arco, y en 1996 se descubrió una ruta sintética más eficiente, la cual involucra la vaporización de grafito.

#### 3.2.1 Método de descarga de arco eléctrico

La técnica de descarga de arco generalmente involucra el uso de dos electrodos de alta pureza de grafito. El ánodo puede ser grafito puro o contener algún metal. En caso de contener metales, éstos son mezclados con el polvo de grafito o colocados dentro del ánodo. Los electrodos se ponen en contacto y descargados por el arco eléctrico. Este método de síntesis se lleva a cabo en el intervalo de 30 a 500 torr en atmosfera de gas

inerte. La distancia entre los electrodos es reducida hasta alcanzar una corriente de 50 a 150 Amperes. En esta etapa se forma un plasma entre los electrodos, generalmente la reacción varia entre uno a diez minutos, durante la síntesis de los MWCNT, también se producen una serie de impurezas en diversas partes del reactor (cámara del reactor y cátodo): 1) hollín o carbón amorfo, 2) estructuras parecidas a telarañas en el cátodo, 3) depósitos de grafito y 4) formación de estructuras de tipo “collar”. En este método se pueden utilizar catalizadores de Fe, Ni, Co, Mo e Y, que son los más comunes<sup>20</sup>.

### **3.2.2 Método de ablación láser**

El proceso de ablación por pulsos de láser para la producción de nanotubos de carbono fue desarrollado por Guo *et al.*<sup>21</sup> en la Universidad de Rice, Estados Unidos. Por otra parte, Smalley *et al.*<sup>22</sup> desarrollaron un método similar para producir nanotubos en masa. Posteriormente se hicieron mejoras a esta técnica, utilizando un doble láser, propuesto por Thess *et al.*<sup>23</sup> y Rao *et al.*<sup>24</sup>. Los nanotubos que se obtienen por este método son de alta pureza (arriba del 90%).

### **3.2.3 Método hidrotermal**

La técnica hidrotermal es otro método de síntesis para obtener nanoestructuras de carbono tales como nanobastones, nanoalambres, nanocebollas y MWCNT. Este proceso tiene ciertas ventajas en comparación con otros métodos: 1) los reactivos son fáciles de obtener y son estables a temperatura ambiente, 2) el proceso ocurre a temperatura baja (entre 150 y 180 °C) y 3) no se requiere de un gas acarreador. Sin embargo, con este método se obtienen nanotubos con alta cantidad de defectos.

### **3.2.4 Método por deposición química por vapor (CVD)**

Mientras que el método de descarga por arco eléctrico es capaz de producir nanotubos homogéneos, con la desventaja de las impurezas que se generan; se han buscado nuevas opciones para garantizar una mayor pureza de los NTC. Un método que ha

cautivado a los investigadores es el de deposición química por vapor o CVD (por sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition), puesto que se tiene un mejor control durante la síntesis y ofrece una producción eficiente de MWNCT. En este proceso las moléculas, en fase gaseosa, son descompuestas a sus especies reactivas, promoviendo el crecimiento de partículas o películas<sup>25</sup>. Las ventajas de este método son la habilidad de controlar el desarrollo de películas, con una amplia variedad estequiométrica y la formación de depósitos de películas uniformes sobre los materiales. Los metales de transición utilizados como catalizadores son: níquel, hierro, hierro-cobre y platino, los cuales se han estudiado para controlar el tamaño y morfología de las nanoestructuras de carbono. Este método tiene ventajas sobre otros ya que se obtienen MWCNT con menor número de defectos, es económico, fácil de controlar los parámetros y, se pueden producir nanotubos a gran escala. El proceso de CVD puede ser usada para depositar una gama de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

### **3.2.5 Metodo de aspersión pirolítica**

Este método es una variante del CVD, consiste en el uso de un nebulizador que contiene el precursor catalítico (metaloceno) disuelto en una fuente de carbono (tolueno, xileno, pineno, entre otros), nebulizado con un gas inerte a través de un tubo, el cual esta dentro de un horno, que se calienta a 900 °C, posteriormente se remueve mecánicamente del tubo los MWCNT del tubo, y se purifican con lavados de acido/agua para remover el carbón amorfo y el catalizador. Este método tiene ventajas sobre otros ya que se obtienen MWCNT con menor número de defectos: es económico, fácil de controlar los parámetros y se pueden producir nanotubos a gran escala. El proceso de aspersión pirolítica puede ser usada para depositar una gama de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

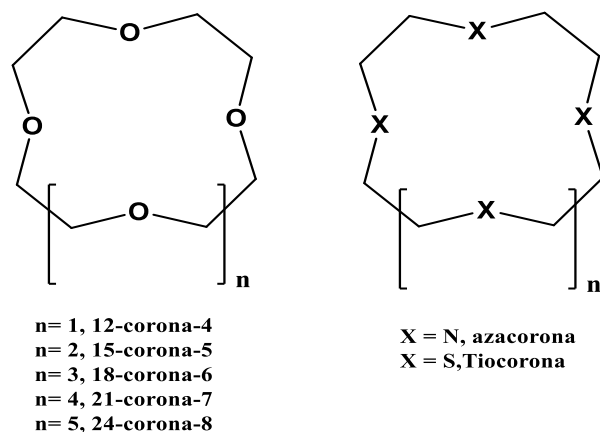
## **3.3 Funcionalización de nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos debido a las fuertes interacciones de van der Waals que los mantienen unidos, por lo

tanto, los nanotubos deben someterse a una funcionalización química para su dispersión en los disolventes y así producir materiales adecuados para sus posibles aplicaciones. Las funcionalizaciones se pueden llevar a cabo de dos maneras: a) unión covalente de grupos funcionales (carbonilos, hidroxilos, aminas, entre otros), por medio de reacciones sobre los nanotubos y b) adsorciones supramoleculares no covalentes de varias moléculas funcionales en los tubos. La funcionalización covalente de los nanotubos permite que los grupos funcionales sean agregados a los extremos de los tubos o a las paredes externas. Los sitios de mayor reactividad en los nanotubos son los extremos, las cuales tienen una estructura de semi-fullereno. La funcionalización química, se realiza generalmente por tratamientos de oxidación con ácido sulfúrico/nítrico o peróxido de hidrógeno, realizándose en los extremos y en los defectos de la pared, obteniéndose grupos funcionales como: ácido carboxílico, hidróxilo, nitro, y aldehídos. Estos grupos pueden ser usados como anclajes químicos para posteriores derivados. A pesar de que los enlaces, en los nanotubos, son similares a los del grafeno, la curvatura de los nanotubos promueve reacciones más favorables que en las formas planas<sup>26</sup>.

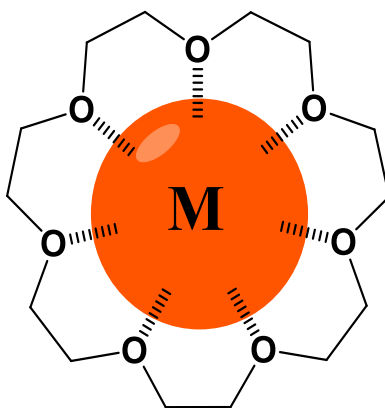
### **3.4 Propiedades físicas y químicas de los éteres corona**

Los éteres corona son macromoléculas cíclicas que contienen 4 o más átomos de oxígeno. Pedersen *et al.*<sup>27,28</sup> en 1967 fue el primero en observar la afinidad de los éteres corona hacia los metales alcalinos y alcalinoterreos, por lo que se han sintetizado una serie de ligandos similares a los éteres corona (Figura 6), estos han mostrado ser útiles como ligantes, en una gama de iones metálicos o especies iónicas orgánicas<sup>29</sup>. Otro uso de estos compuestos es como catalizadores de transferencia de fase, es decir, para intercambiar compuestos iónicos a una fase orgánica a una fase acuosa, este es un ejemplo de una interacción anfitrión-huésped. El éter corona es el anfitrión; el catión metálico el huésped. Este tipo de fenómeno es muy importante para el químico, por dos razones, una es para diseñar nuevas moléculas, y dos dar diferentes propiedades fisicoquímicas.



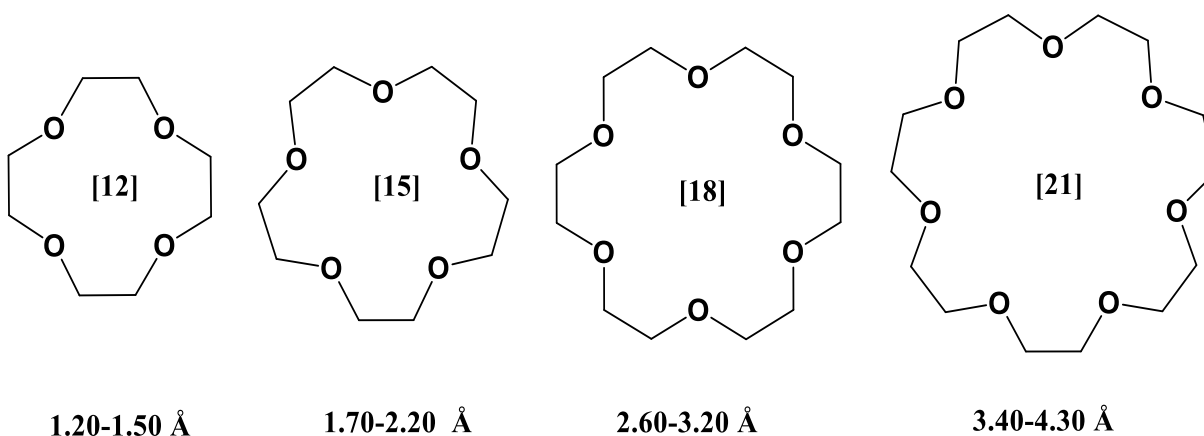
**Figura 6.** Estructura general de los éteres corona.

Estos macrociclos de poliéteres, son ligantes polidentados en el cual los átomos capturados, permanecen aproximadamente en un plano cercano a la parte central del átomo, mientras que el resto yace en la cavidad del arreglo conocido como corona. Todos los átomos de oxígeno apuntan hacia el catión metálico como se muestra en la Figura 7, y esos ligantes macrocíclicos tienen la inusual propiedad de formar complejos estables con cationes metálicos.



**Figura 7.** Los átomos de oxígeno apuntan al catión metálico, para formar un complejo estable.

Esta excepcional estabilidad está relacionada con el tamaño de la cavidad del ligante con diferentes dimensiones, lo cual favorece a ciertos iones metálicos, en la Figura 8 se muestran diferentes éteres corona con su correspondiente cavidad.



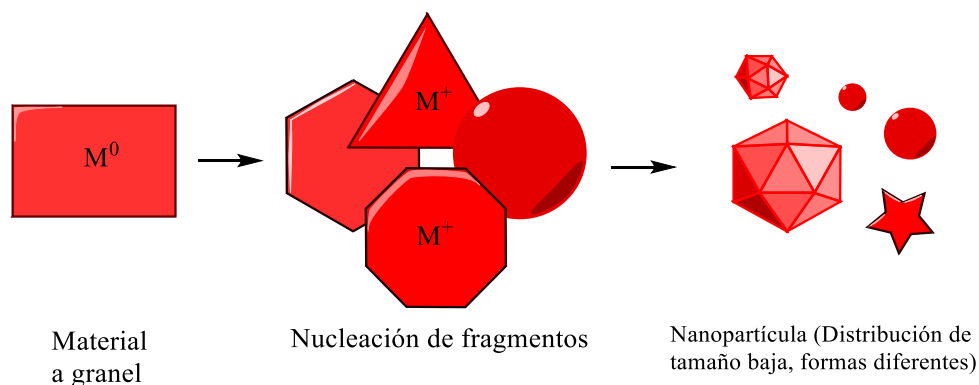
**Figura 8.** Diámetro interno de diferentes éteres corona<sup>27,28</sup>.

Las técnicas con las que han estudiado los complejos que forman los éteres corona con los iones metálicos son: calorimetría<sup>30</sup>, polarografía<sup>31</sup>, potenciometría<sup>32</sup>, resonancia magnética nuclear<sup>33</sup>, y conductimetría<sup>34</sup>.

### 3.5 Nanopartículas metálicas

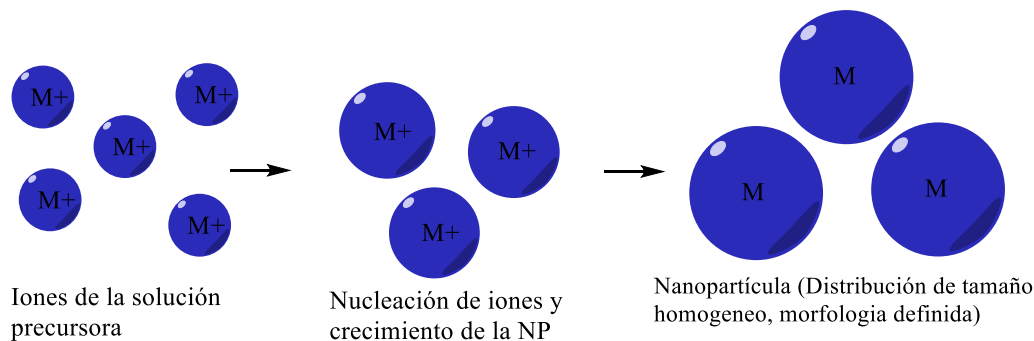
Existen dos principales métodos para la obtención de este tipo de materiales:

**A. “TOP-DOWN”:** Los cuales se han desarrollado y aplicado en la síntesis de diversas nanopartículas. Por una parte, el método “TOP-DOWN” como se muestra en la figura 9, incluye la molienda y el desgaste, temple continuo y litografía, por mencionar algunos. El desgaste puede generar partículas de un par de cientos de nanómetros en diámetro; sin embargo, estas partículas producidas por el desgaste tienen una distribución de tamaño relativamente bajo y adquieren una variedad de formas o morfología irregular. Además, pueden contener impurezas debido al tipo de material que se somete a molienda. Las partículas obtenidas por este método son comúnmente utilizadas en la fabricación de composites y cúmulos, los cuales requieren sinterización a bajas temperaturas. Los defectos en estos materiales pueden ser corregidos durante la sinterización para promover una mejor distribución del tamaño y forma de la partícula, también disminuir la cantidad de impurezas<sup>35</sup>.



**Figura 9.** Métodos para la obtención de nanopartículas metálicas TOP-DOWN.

**B. “BOTTOM-UP”:** El método denominado “BOTTOM-UP” es uno de los más utilizados para la síntesis de nanomateriales, en este método se utilizan las nanoestructuras y puntos cuánticos (quantum dots) que pueden ser preparadas por diversas rutas, tales como, por medio de altas temperaturas, por reacciones de confinamiento químico, nucleación o crecimiento progresivo en un espacio reducido<sup>35</sup> y por medio de micelas, por mencionar algunos, como se observa en la figura 10.



**Figura 10.** Métodos para la obtención de nanopartículas metálicas BOTTOM-UP.

Para la síntesis de nanopartículas metálicas, por el método **Bottom-up** se requieren de varias etapas:

1. Generación de un medio supersaturado de iones del metal
2. Nucleación
3. Crecimiento subsecuente
4. Estabilización

Existen diversos factores importantes al obtener NP, y no se limitan exclusivamente a buscar el menor tamaño, sino de producir diversas morfologías dependiendo de las necesidades. Para la aplicación práctica, se requiere que las condiciones para la obtención de las NP deben ser controladas, de tal manera que tengan las siguientes características<sup>35</sup>:

- a) Distribución uniforme de tamaño
- b) Morfología homogénea.
- c) Una composición química y estructura cristalina idéntica.
- d) Dispersion uniforme.

### **3.6 Nucleación homogénea y crecimiento de las nanopartículas**

Las etapas importantes de los procedimientos de síntesis de las NP son la nucleación y el crecimiento. Estos procesos se han descrito como los métodos de nucleación de LaMer<sup>35,36</sup> y el de maduración o crecimiento de Ostwald<sup>37</sup>, para explicar los posibles cambios de tamaño de las nanopartículas. Estos métodos originalmente fueron modelados por Reiss<sup>38</sup> con posteriores desarrollos teóricos de Lifshitz-Slyozov-Wagner, o también denominada LSW<sup>39,40</sup>. Durante un periodo fue considerada como la única teoría aceptable para la nucleación de las NP, hasta Watzy *et al.*<sup>41</sup> formularon un experimento, donde generaron una nucleación lenta, seguida de un crecimiento autocatalítico. La explicación para el mecanismo LSW fue posible gracias a que se realizaron mediciones in-situ y ex-situ mediante espectroscopia de UV-Vis, la cual es una técnica regular para determinar el tamaño de partícula 16-18 nm<sup>42,43</sup>.

#### **3.6.1 Nucleación**

La nucleación es el proceso por el cual el núcleo (también conocido como semilla o precursor) actúa como un template para el crecimiento cristalino. La nucleación primaria en este caso ocurre en la presencia de material cristalino como lo define Mullin *et al.*<sup>44</sup>. En este caso se describe la nucleación por diversas técnicas de síntesis orgánica<sup>45,46</sup>; sin embargo, la formación de sólidos porosos no siempre siguen un comportamiento clásico de cristalización en solución. La nucleación homogénea ocurre cuando, un núcleo

adquiere una morfología uniforme a lo largo de la solución precursora, mientras la nucleación heterogénea forma estructuras diversas. El proceso del núcleo homogéneo se puede considerar como el proceso termodinámico<sup>44,47</sup>, ya que la energía libre neta de la nanopartícula se define como la suma de la energía libre de superficie y la energía libre del cumulo (precursor).

### **3.6.2 Crecimiento**

El crecimiento de Ostwald<sup>37</sup> fue descrito por primera vez en 1900. Este mecanismo de crecimiento es causado por el cambio en la solubilidad de las NP dependiendo del tamaño, el cual se puede explicar con la relación de Gibbs-Thomson. Debido a la alta solubilidad y a la energía superficial de las partículas más pequeñas presentes en la solución, estas se re-disuelven y permiten que partículas de mayor tamaño crezcan aún más. La parte teórica la describe el modelo matemático LSW<sup>39,40</sup>.

### **3.7 Deposición de nanopartículas en materiales**

Las NP se han estudiado recientemente, por sus características únicas, ya que pueden ser utilizadas en diversas áreas, como catálisis, sistemas electroquímicos, composites, por mencionar algunas; sin embargo, las NP por si solas son usualmente inestables y tienden a perder sus propiedades, debido a la aparición de otras especies, como los óxidos e hidróxidos del correspondiente metal, aunque algunas de ellas son deseables para ciertas reacciones químicas. Para usos prácticos, se requiere de utilizar un medio de soporte de estas NP metálicas para evitar la modificación de éstas. Dentro de los diversos soportes, los MWCNT son indudablemente los más utilizados. La morfología de los MWCNT tiene propiedades únicas, como una alta área superficial, buena conductividad, buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad química, los cuales los hace un buen candidato como soporte de las NP<sup>48-51</sup>. La efectividad de adsorción de las NP sobre los MWCNT se convirtió en un reto<sup>52</sup>. Una forma de mejorar la capacidad de adsorción es la modificación superficial de los MWCNT. Un detalle importante es evitar dañar los MWCNT al momento de realizar la modificación, ya que se corre el riesgo de

cambiar la estructura original del sustrato, lo que reduciría en gran parte las propiedades inherentes de los nanotubos<sup>53</sup>. Para una síntesis racional del complejo NP/MWCNT, es importante conocer el método de funcionalización o modificación superficial de los MWCNT<sup>54</sup>, esto puede afectar el tamaño y la distribución de la NP depositada. Dentro de los métodos para funcionalizar los MWCNT y depositar las NP, existen dos vertientes:

- a) Funcionalización covalente:** Este método se utiliza con regularidad para funcionalizar los MWCNT. En esta técnica, el carbono amorfo se remueve durante los procesos de purificación, para dar paso a grupos funcionales en las paredes del nanotubo para favorecer la adsorción de las NP en la superficie de los MWCNT<sup>54</sup>.
- b) Funcionalización no covalente:** Las modificaciones de los nanotubos con funcionalidades no covalentes son atractivas ya que mantienen las propiedades electrónicas de esas estructuras. Son procesos de adsorción por interacciones de van der Waals, fuerzas electrostáticas, puentes de hidrogeno, entre otras<sup>55</sup>.

### 3.8 Formación de NP sobre MWCNT

La nucleación y el crecimiento de las NP se pueden llevar a cabo directamente en la superficie del MWCNT y esta puede ocurrir por métodos físicos (molienda, litografía, ablación láser) o químicos (microondas, electroquímico, intercambio iónico). Las NP son adsorbidas en la superficie de los nanotubos mayormente por interacciones de van der Waals, interacciones electrostáticas y de coordinación entre las partículas metálicas y los grupos funcionales, en la cual, en algunos casos, puede ser lo suficientemente fuerte para garantizar una adsorción fuerte<sup>56,57</sup>.

### 3.9 Métodos de impregnado

Esta técnica es de las más utilizadas, debido a la conveniente forma de depositar las NP en los MWCNT, especialmente para la preparación a gran escala. Este método involucra la impregnación del material de soporte con una solución de la sal que contenga el metal a depositar, seguido por una reducción química<sup>58,59</sup>. Durante la impregnación, los iones

del metal son inicialmente adsorbidos en la superficie de los MWCNT funcionalizados, realizando una mezcla homogénea de los nanotubos con el precursor del metal. La reducción química de los iones del metal en la superficie de los MWCNT se lleva a cabo usando hidruros metálicos ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaH}$ , entre otros), ácido fórmico, hidracina, o con  $\text{H}_2$  como agente reductor a temperaturas elevadas. Con este método, el tamaño y la distribución de las NP mantiene una dispersión relativamente homogénea y una distribución de partícula estrecha.

### 3.10 Aplicaciones

Los MWCNT son nanomateriales con características únicas, mecánicas, térmicas, eléctricas<sup>54,60</sup>, por mencionar algunas. Si las propiedades de los MWCNT se combinaran con las propiedades de las NP, se potencializarían las propiedades de ambos materiales e incluso se desarrollarían nuevas aplicaciones. Estos avances han recibido la atención de la comunidad científica, puesto que, los híbridos de Nanotubos-Nanopartículas mejoran sus propiedades mecánicas, electrónicas, ópticas, texturales que no poseen de forma individual, por tal motivo se han utilizado como catalizadores<sup>61</sup> almacenamiento de hidrógeno<sup>62</sup> componentes para sensores electrónicos<sup>63</sup>, entre otras aplicaciones únicas<sup>64</sup>. Los primeros reportes de estos híbridos NP-MWCNT fueron realizados por Planeix *et al.*<sup>65</sup> por medio de la reducción con  $\text{H}_2$  de una sal orgánica de Rutenio (Ru), en la presencia de MWCNT; como soporte en reacciones catalíticas heterogeneas. Aunque esta reducción también se puede llevar a cabo con otros agentes reductores como borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ )<sup>66</sup> o etilenglicol<sup>67</sup>. El Platino (Pt) es otro elemento que se ha desarrollado como catalizador en la oxidación de CO y en sistemas de acumuladores de energía<sup>68</sup> y como electrodo. También se han encontrado aplicaciones en biomedicina, de los híbridos de NP- MWCNT, como en el desarrollo de biosensores en enzimas, las cuales son necesarias para monitorear los niveles de glucosa en sangre, siendo Wang *et al.*<sup>69</sup>, quienes lo desarrollaron. Los nitrocompuestos aromáticos, son perjudiciales para la salud y para el ambiente, conocidas por ser mutagénicas y tóxicas, por lo cual, se han desarrollado sensores híbridos de NP- MWCNT, mejorado con esto su sensibilidad y selectividad de los electrodos que se utilizan<sup>70</sup>.

# **Capítulo IV**

## **Parte experimental**

#### 4.1 Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados en este proyecto fueron (Sigma-Aldrich): 4'-aminobenzo-15-corona-5,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ , N,N-dimetilformamida (DMF), nitrato de isoamilo y  $\text{NaBH}_4$ . El THF utilizado fue secado previo a su uso, en un aparato Schlenk de destilación de solventes. El agua que se utilizó en todas las etapas de los experimentos fue desgasificada con un flujo constante de  $\text{N}_2$  por 10 min. Los MWCNT utilizados en este proyecto fueron sintetizados en el Laboratorio de Ingeniería de Nanomateriales, en las instalaciones de CNyN, Ensenada, BC, México, bajo la supervisión de Dra. Zaira Bedolla y Dr. Gabriel Alonso Núñez.

#### 4.2 Caracterización de los nanomateriales sintetizados

**Espectroscopía de ultravioleta y visible (UV/VIS):** Se utilizó un equipo HACH DR-6000 UV/Vis de 200 a 800 nm. Se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC, los cuales fueron realizados por Rubén Rodríguez Jiménez.

**Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR):** Los análisis fueron realizados en un equipo de FT-IR<sup>71</sup>, NICOLET IS 5 con adaptador ATR. Se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC, los cuales fueron realizados por Rubén Rodríguez Jiménez.

**Análisis Termogravimétrico (TGA):** Se utilizó un equipo de Análisis Termogravimétrico, SDT 2960, TA Instrument. Se realizaron en el Laboratorio de Ingeniería de Nanomateriales, en las instalaciones de CNyN, Ensenada, BC, México, los cuales fueron realizados por Dra. Zaira Bedolla y Rubén Rodríguez Jiménez.

**Microscopía de Fuerza Atómica (AFM):** Para la caracterización de los productos se utilizó un equipo XE-70 Park Systems, se analizó tanto en modo de contacto como de no contacto, estos fueron realizados por el Dr. Eduardo Murillo, en las instalaciones de CNyN, Ensenada, BC, México.

**Espectroscopía de Raman:** La espectroscopia Raman es de las técnicas más utilizadas para análisis de nanomateriales. Se basa en el mecanismo electromagnético<sup>72</sup> (EMM por sus siglas en inglés). Los análisis se realizaron en un Horiba Scientific Xplora, con un láser de 532 nm, en el Laboratorio de Nanoingeniería, en las instalaciones de CNyN, Ensenada, BC, México, los cuales fueron realizados por Rubén Rodríguez Jiménez.

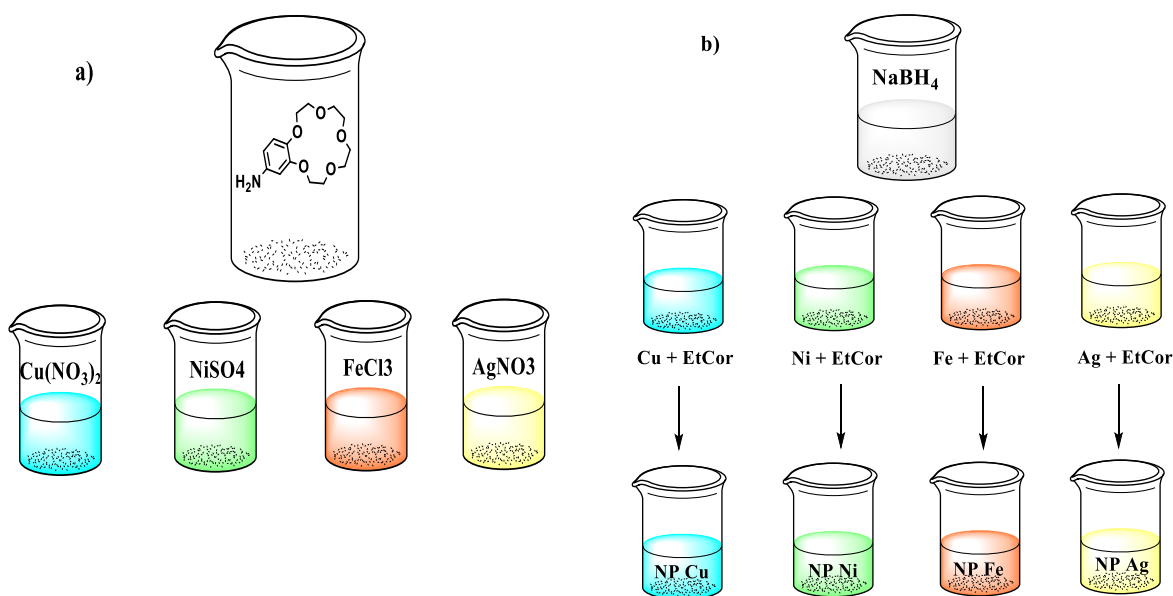
**Microscopía electrónica de Transmisión (TEM-EDX):** Los análisis se realizaron en un equipo JEM-2100F de emisión de campo, a 200kV, en este equipo se encuentra adaptado un sistema de análisis de EDS. Se llevaron a cabo en las instalaciones de CNyN, Ensenada, BC, México, por el Técnico Francisco Ruiz.

**Difracción de rayos X (XRD):** Los análisis fueron realizados en un equipo Panalitical X'pert Pro MRD (XRD), con una fuente de radiación Cu K $\alpha$  = 1.54184 Å, en un rango de 2 $\theta$  entre 20 y 80 grados, con un tamaño de paso de 0.02, tiempo de paso 0.5 s, con modo de adquisición continuo, los cuales fueron realizados en las instalaciones de CNyN, Ensenada, BC, México, por la Dra. Eloisa Aparicio Ceja.

#### 4.3 Síntesis de NP con Éter Corona

Este trabajo se basó en el método “Bottom-up”, por medio de la técnica de Panigrahi *et al.*<sup>73</sup> modificada para generar las NP (Cu, Ni, Fe, Ag). Una de las dificultades para generar NP es controlar la nucleación y una distribución del tamaño de partícula. El 4'-aminobenzo-15-Corona-5 (EtCor) disuelto en agua, actúa como un agente encapsulante para permitir el crecimiento de NP, con cada uno de los metales ya mencionados. En la figura 11 se describe parte de la metodología:

- a) Se prepararon por separado 4 soluciones acuosas de cada sal metálica y una solución de EtCor a una concentración de  $2 \times 10^{-2}$  M, como se aprecia en la figura 11a.
- b) Se mezclaron 3 mL del EtCor con 3 mL de cada una de las soluciones de sal metálica y la mezcla se agitó durante 1 hora. Posteriormente se preparó una solución de NaBH<sub>4</sub> (con H<sub>2</sub>O fría  $2 \times 10^{-2}$  M) como agente reductor y se agregó gota a gota sobre la mezcla de cada una de las muestras (sal metálica-EtCor, hasta que se observó un cambio de coloración, como se muestra en la figura 11b).



**Figura 11.** Disoluciones Acuosas de: a) Adición del Amino EtCor, a las soluciones de las sales y b) Reducción con  $NaBH_4$  de la mezcla: Metal + EtCor.

#### 4.4 Síntesis de MWCNT por el método de aspersión pirolítica

El proceso de aspersión pirolítica se llevó a cabo en el laboratorio de ingeniería de nanomateriales del CNyN-UNAM, en Ensenada, B.C. Este método se reportó por Valenzuela *et al.*<sup>73</sup> y Aguilar *et al.*<sup>18</sup>. El experimento se realizó en un tubo Vycor, con un diámetro interno de 0.9 cm y una longitud de 23 cm, fue unido a un sistema neumático, usado como atomizador de la solución. En la figura 12 se observa un horno cilíndrico Thermolyne 1200, con un controlador de precisión de alta temperatura ( $\pm 1$  °C), que calienta el tubo. Se colocan en un recipiente de vidrio, 25 mL de tolueno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. Se utilizó argón (99.99% Praxair) como gas acarreador la mezcla de tolueno/ ferroceno y se reguló mediante un controlador de flujo másico en 5 mL/min. El tubo Vycor se calentó a una temperatura interna de 900 °C. Después se formó una película de color negro en la superficie del tubo Vycor, la cual se removió para ser tratado en ácido nítrico por 12 h para purificar los nanotubos de carbono (eliminación de Fe como nitrato férrico). Posteriormente se hicieron lavados con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro.

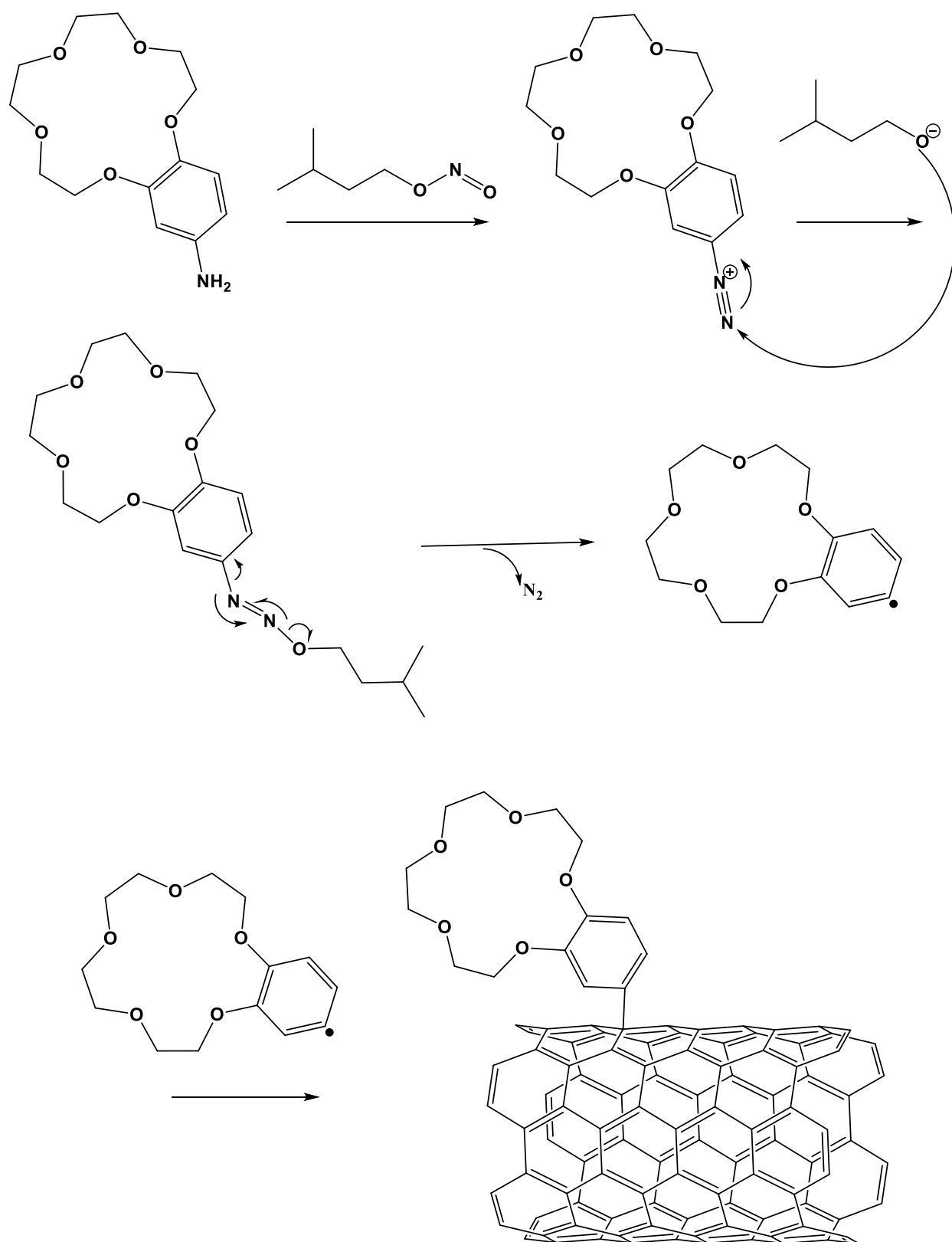


**Figura 12.** Sistema para la síntesis de Nanotubos de carbono de multipared.

## **4.5 Funcionalización de MWCNT**

### **4.5.1 Funcionalización de MWCNT-EtCor**

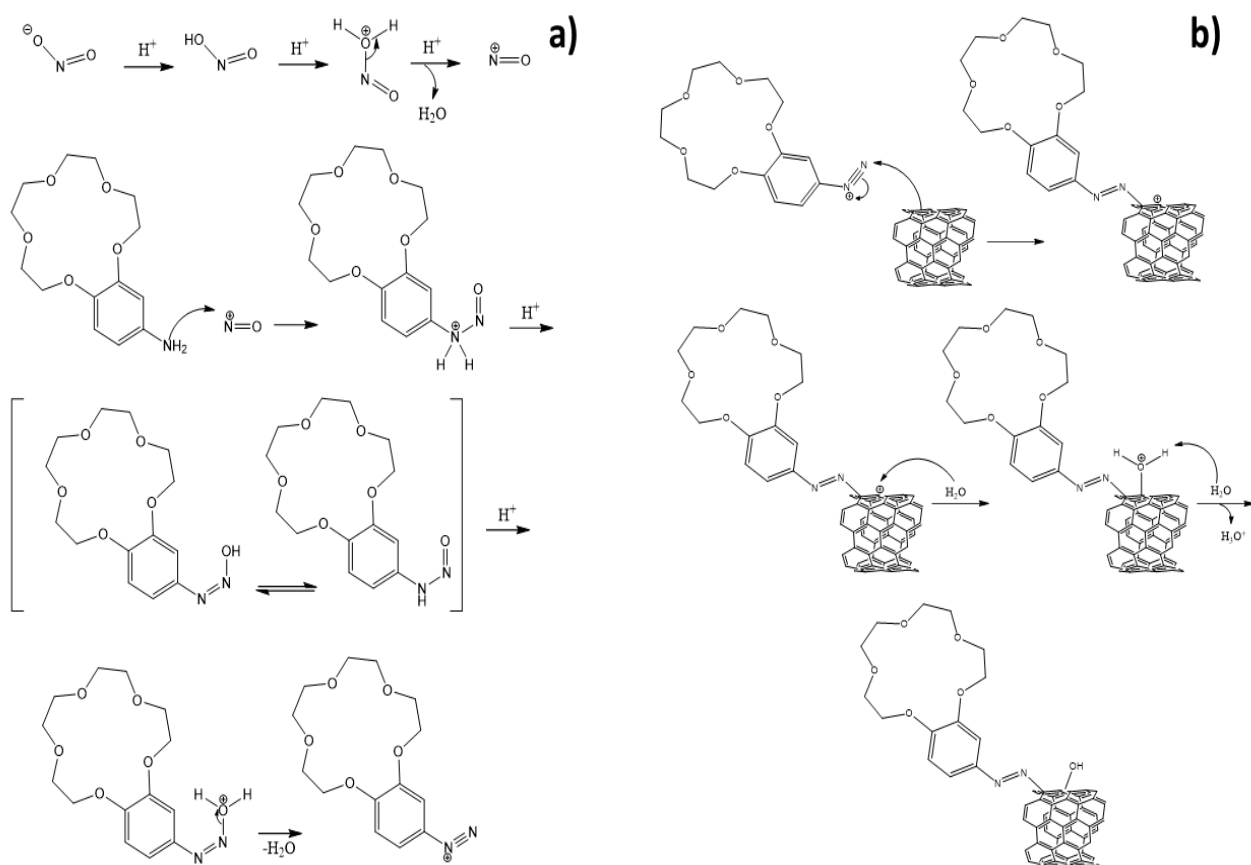
Para la funcionalización de los MWCNT, se modificó la técnica propuesta por Dyke *et al.*<sup>75</sup> y Wang *et al.*<sup>75</sup>, se agregó en un matraz bola de 100 mL los nanotubos puros (10 mg), provisto de refrigerante y con agitación constante, 630 mg del EtCor, y 5 mL de THF (tetrahidrofurano), se sometió a un baño de ultrasonido por 20 min, para obtener una mezcla homogénea, adicionalmente se agregó 0.32 mL de nitrato de isoamilo y se inició el reflujo por un periodo de 6 h. Cuando se terminó el tiempo de reacción la solución adquirió un color anaranjado intenso, por lo que se hicieron lavados con DMF/H<sub>2</sub>O hasta que se eliminó el color (característico del nitrato de isoamilo). El producto se secó en una cámara a presión reducida por 2 días. El producto se caracterizó por IR, TGA, Raman, XRD y TEM. En la figura 13 se presenta un mecanismo similar a lo ya reportado por Dyke *et al.*<sup>75</sup>



**Figura 13.** Mecanismo propuesto para la funcionalización de MWCNT con EtCor.

#### 4.5.2 Funcionalización de MWCNT-AzoEtCor

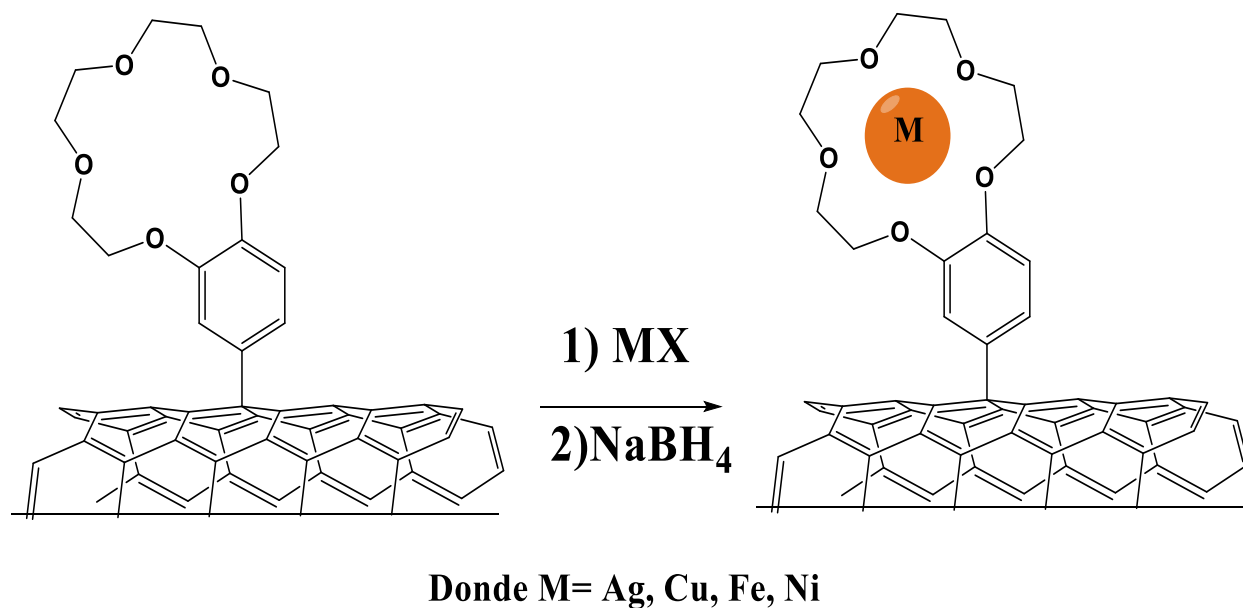
Para la funcionalización de los MWCNT, se modificó la técnica propuesta por Deshmukh *et al.*<sup>77</sup>; donde se agregó, a un matraz bola, los MWCNT puros (10 mg), mezclados con 2 mL de H<sub>2</sub>O, se añadió una mezcla de HCl/H<sub>2</sub>O con una relación 1:1 (3 mL c/u) y se sometió a un baño de ultrasonido por 20 min, hasta que se logró una mezcla homogénea. Se preparó una mezcla de 1 g de NaNO<sub>3</sub> con 5 mL de H<sub>2</sub>O y 500 mg de EtCor, para convertir el grupo amino en diazonio. Posteriormente se agregó la solución del EtCor/NaNO<sub>3</sub> gota a gota sobre la solución de los MWCNT, en un baño de hielo, y se adicionó sobre la solución de MWCNT. Se agitó por 4 h. El producto se secó a presión reducida por 2 días, y se procedió a la caracterización por IR, TGA, Raman, XRD y TEM. En la figura 14 se describe un mecanismo propuesto para la funcionalización del MWCNT-AzoEtCor.



**Figura 14.** Funcionalización de MWCNT, a) formación del Azo-EtCor, b) unión del Azo-EtCor al MWCNT.

#### 4.6 Síntesis de NP (Cu, Fe, Ag, Ni) sobre MWCNT-EtCor

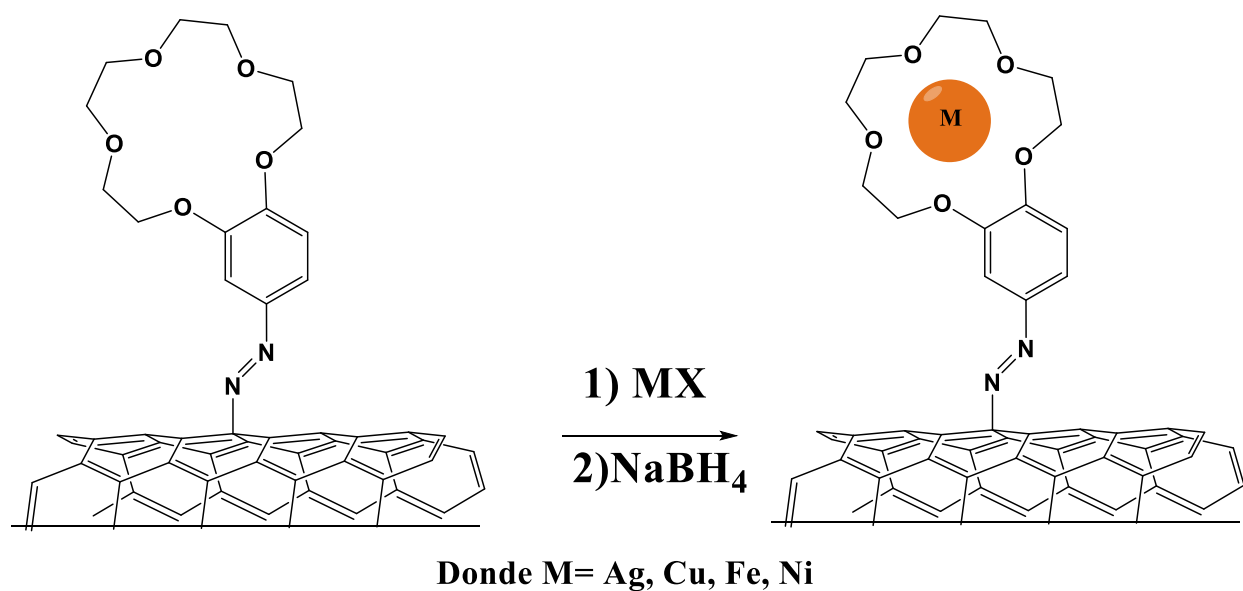
En la figura 15 se presenta el producto MWCNT-EtCor previamente preparado se utilizó como soporte de NP de Cu, Fe, Ag, Ni. Se modificó el método de Rodríguez *et al.*<sup>78,79</sup>. Se adicionó 15 mg de MWCNT-EtCor y 20 mL de H<sub>2</sub>O desionizada y desgasificada en un matraz bola de 100 mL; esta suspensión se dispersó en un baño de ultrasonido por una hora. posteriormente se le agregó gota a gota, 3 mL de la disolución de las sales metálicas (MX) previamente preparados ( $2 \times 10^{-2}$  M) y se mantuvo el baño de ultrasonido por una hora más. Después estas dos horas, a la suspensión, se le agregó, gota a gota y con agitación, una solución de NaBH<sub>4</sub>,  $2 \times 10^{-2}$  M, hasta que se observó un cambio en la coloración de la solución original; que indica la reducción de los metales. La solución se mantuvo en refrigeración por 24 h y después se eliminó el líquido sobre nadante, el producto se secó y se caracterizó para su posterior caracterización por las técnicas de microscopia electrónica y espectroscopias<sup>77-79</sup>.



**Figura 15.** Impregnado de NP sobre MWCNT-EtCor con NP metálicas.

#### 4.7 Impregnado de NP sobre MWCNT-AzoEtCor

En la figura 16 se presenta el producto MWCNT-AzoEtCor previamente preparado. Se utilizó como soporte de NP de Cu, Fe, Ag, Ni. Se modificó el método de Rodriguez *et al*<sup>78-79</sup>. Se adicionó 15 mg de MWCNT-AzoEtCor y 20 mL de H<sub>2</sub>O desionizada y desgasificada en un matraz bola de 100 mL; esta suspensión se dispersó en un baño de ultrasonido por una hora. posteriormente se le agregó gota a gota, 3 mL de la disolución de las sales metálicas (MX) previamente preparados ( $2 \times 10^{-2}$  M) y se mantuvo el baño de ultrasonido por una hora mas. Después de las dos horas a esta suspensión, se agregó, gota a gota y con agitación, una solución de NaBH<sub>4</sub>,  $2 \times 10^{-2}$  M, hasta que se observó un cambio en la coloración de la solución original que indica la reducción de los metales. La solución se colocó en refrigeración por 24 h y después se eliminó el líquido sobre nadante, el producto se secó para su caracterización por las técnicas de microscopia electrónica y espectroscopias<sup>71,78,79</sup>



**Figura 16:** Impregnado de NP sobre MWCNT-AzoEtCor con NP metálicas.

# **Capítulo V**

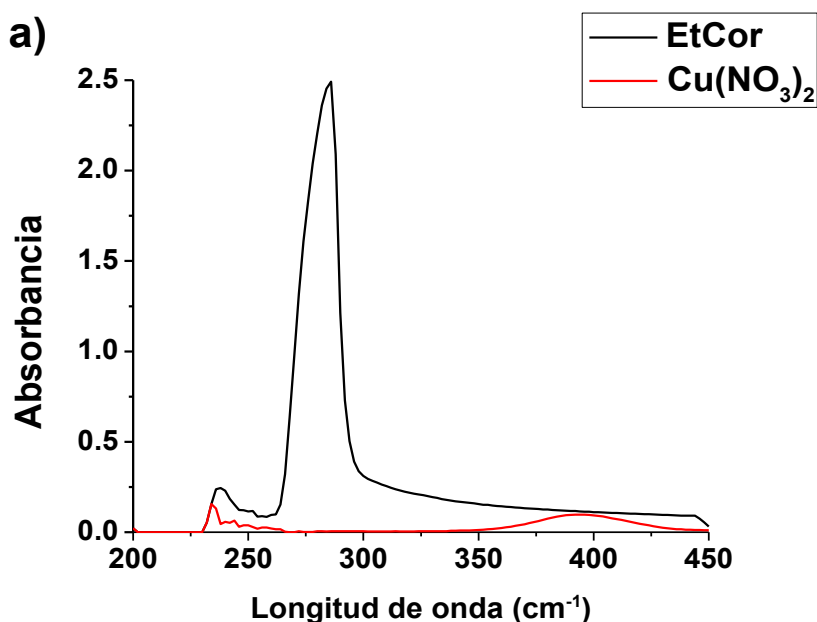
## **Discusión de resultados**

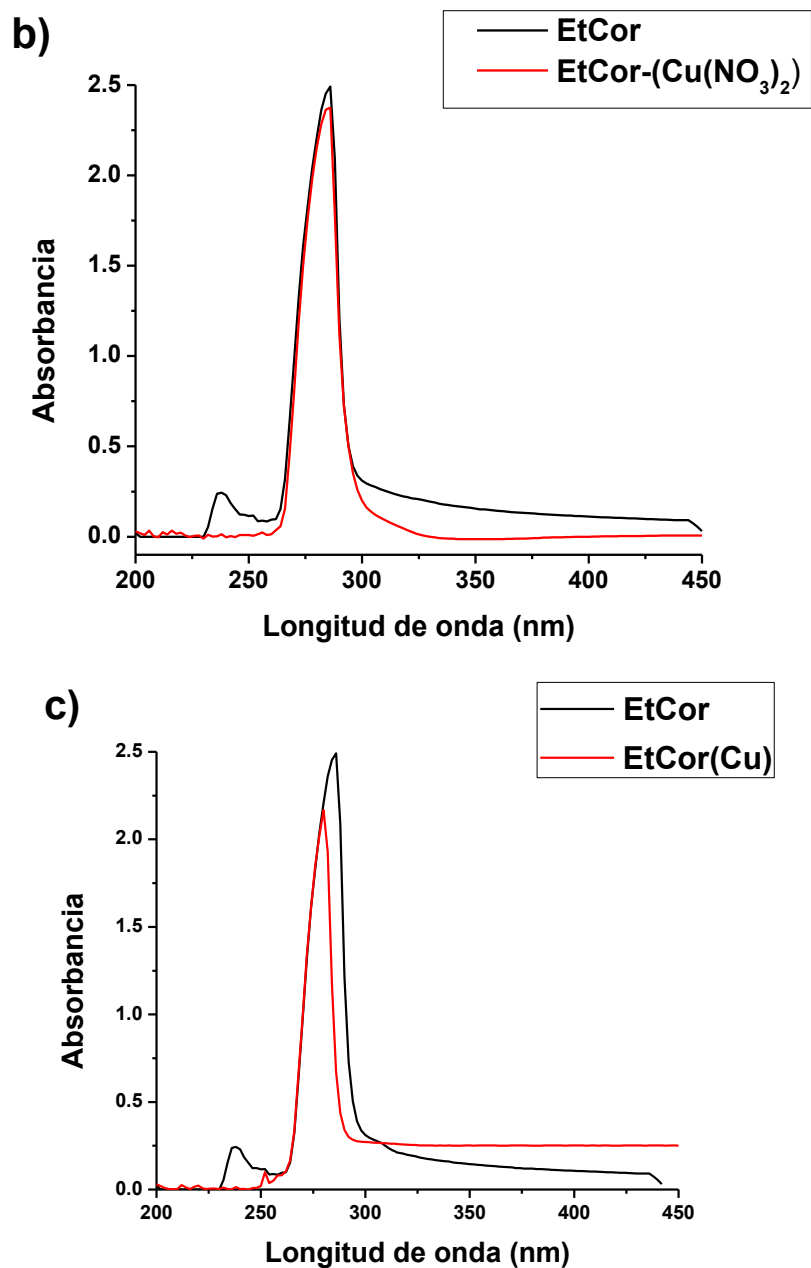
## 5.1 Formación de Nanopartículas con Éteres corona

### 5.1.1 NP de Cobre

#### UV-Vis para NP de Cu

Primeramente, como referencia se midió en el equipo de UV-Vis las soluciones acuosas de EtCor y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , los espectros se muestran en la figura 17a, el EtCor presenta una longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a 240 nm y otra principal a 286 nm, mientras que el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  presenta dos bandas pequeñas a 238 nm y 398 nm. En la figura 17b se comparan los espectros de la disolución del EtCor y el complejo EtCor- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , se observa que en el complejo desaparecen las bandas a 238 y 398 nm y solo se observa la de  $\lambda_{\text{max}} = 286$  nm lo que indica la formación del complejo entre el EtCor- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . En la figura 17c se presentan los espectros de EtCor y el EtCor(Cu) donde el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se reduce con  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ ) y se observa un corrimiento de la banda 286 nm a 279 nm, esto indica una adsorción a mayor energía debido a la formación de nanopartículas en la solución.

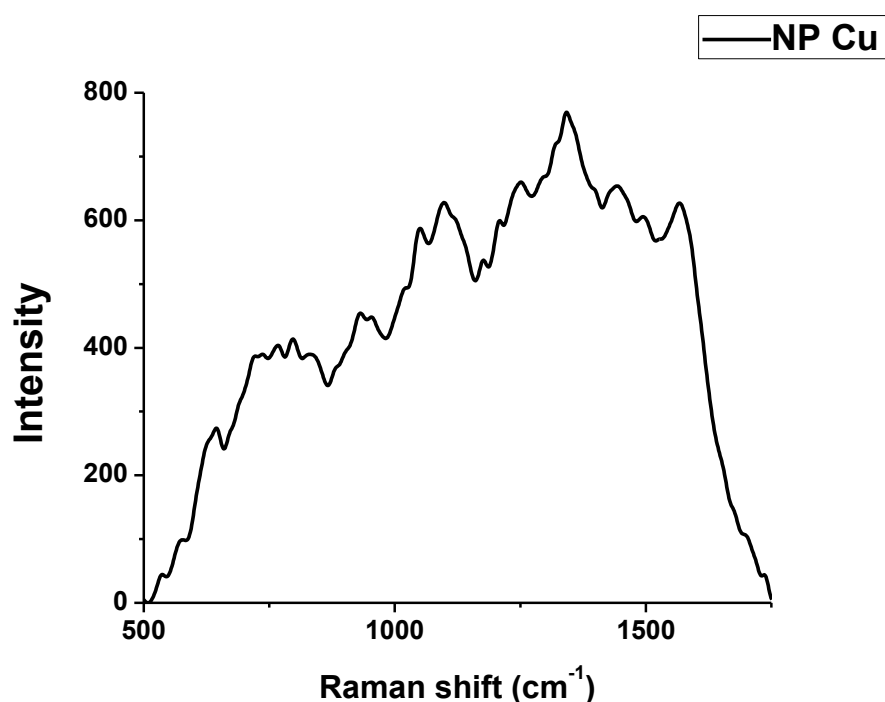




**Figura 17:** Espectros de UV-Vis para: a) EtCor y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, b) EtCor y EtCor-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y c) EtCor y EtCor(Cu).

## Raman para NP de Cu

La Figura 18 muestra el espectro de Raman para las NP de Cu, las cuales se aproximan a las reportadas por Wang *et al.*<sup>71</sup> donde obtuvieron NP de Cu en el intervalo de 40 a 50 nm. Los valores del espectro Raman que se obtuvieron en nuestros experimentos se localizan bandas a: 796, 1011, 1098, 1224, 1445  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales se acercan a los reportados por Wang *et al.*<sup>79</sup>. Sin embargo, el tamaño que se obtuvo experimentalmente esta en el intervalo de 30 nm de diametro de las nanopartículas, el cual es menor a lo reportado en la literatura<sup>79</sup>.

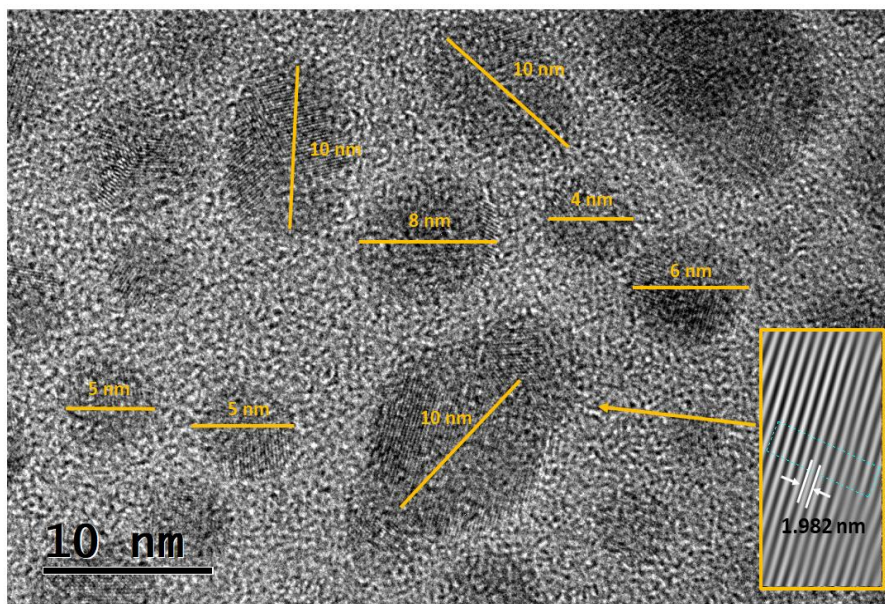


**Figura 18.** Espectros de Raman de NP de Cu.

## TEM para NP de Cu

En la figura 19 se observan las NP de Cu, las cuales en su mayoría tienen su morfología esférica o semiesférica, además se pueden apreciar algunas partículas de forma oblicua, en general el tamaño de las NP es menor a 20 nm de diámetro. Se determino con el programa Gatan micrograph, un  $d_{(e)} = 1.982$  nm, y el valor reportado es  $d_{(t)} = 2$  nm,

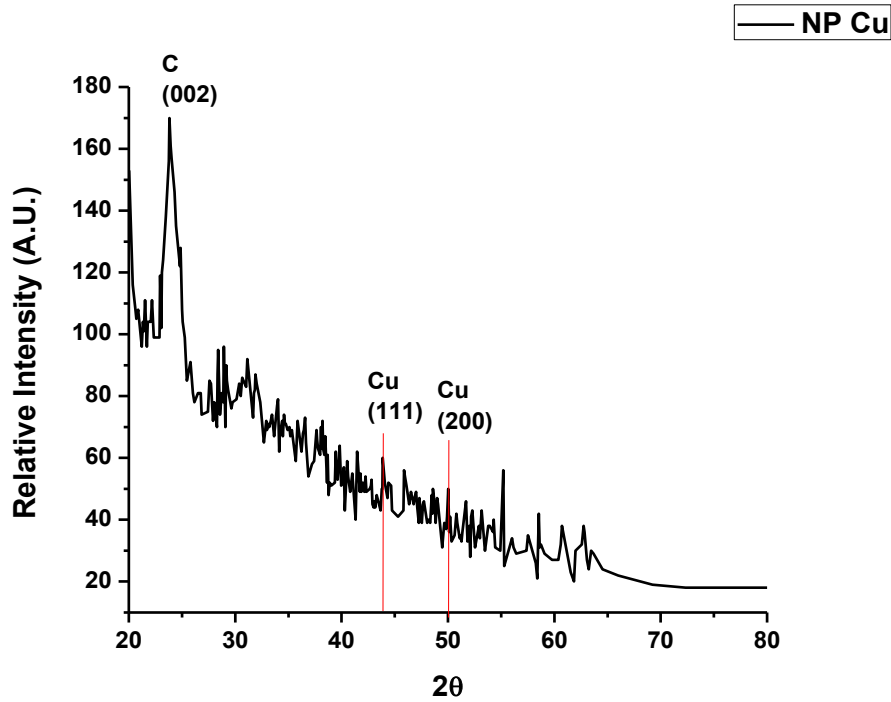
correspondiente a la familia de planos de (111), el cual es similar, sin embargo, se movió el valor debido a la presencia de carbón amorfo, el cual recubre las NP de cobre.



**Figura 19.** TEM para NP de Cu, a) 10 nm y b) ampliación para d<sub>e</sub> para NP de Cu.

### XRD para NP de Cu

En la Figura 20 se muestra el difractograma de XRD correspondiente a las NP de Cu. Donde se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Cu sintetizadas, existen diversas señales que corresponden a las familias de planos (111), (200) en los ángulos de reflexión  $2\theta=43.76$  y  $50.04$ , respectivamente. Existe otra señal a  $2\theta=23.83$  la cual es característica del carbono amorfo como lo reporta Faisal *et al.*<sup>80</sup>. Con esta información se relacionan con una estructura cúbica centrada en las caras (**fcc**), la cual corresponde a la referencia de la tarjeta **JCPDS No. 04-0836**<sup>81</sup>. Los nanocristales de NP de cobre en fase **fcc**, aplicando la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo un promedio del diámetro de partícula de 25.66 nm.



**Figura 20.** Difractograma de rayos X de NP de Cu.

En la técnica de difracción de rayos X, se realizó un Indexado de picos, esto es el proceso donde se determinó la dimensión de las celdas unitarias dependiendo de la posición del pico, se determinaron los índices de Miller (hkl) de cada pico. Se puede determinar el tamaño de partícula, haciendo una estimación, por medio de la fórmula de Debye-Scherrer que se muestra en la ecuación 1.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ecuación 1})$$

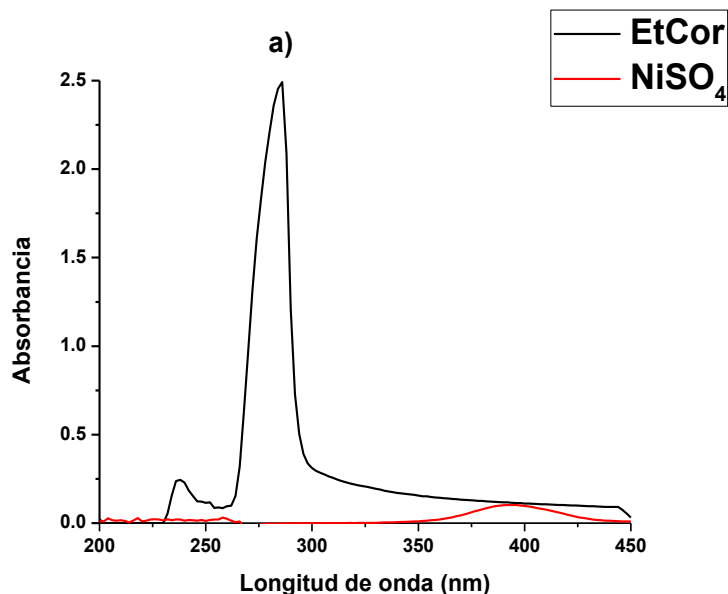
Donde  $\lambda$  es la longitud de onda correspondiente a los rayos X (0.1541 nm),  $\beta$  es el ancho completo a la mitad máximo del pico (FWHD por sus siglas en inglés),  $\theta$  es el ángulo de difracción y D el diámetro de la partícula. Para determinar el valor de d (el espacio que hay entre los planos atomicos) se calcula utilizando la ecuación 2, que corresponde a la ley de difracción Bragg<sup>82,83</sup>

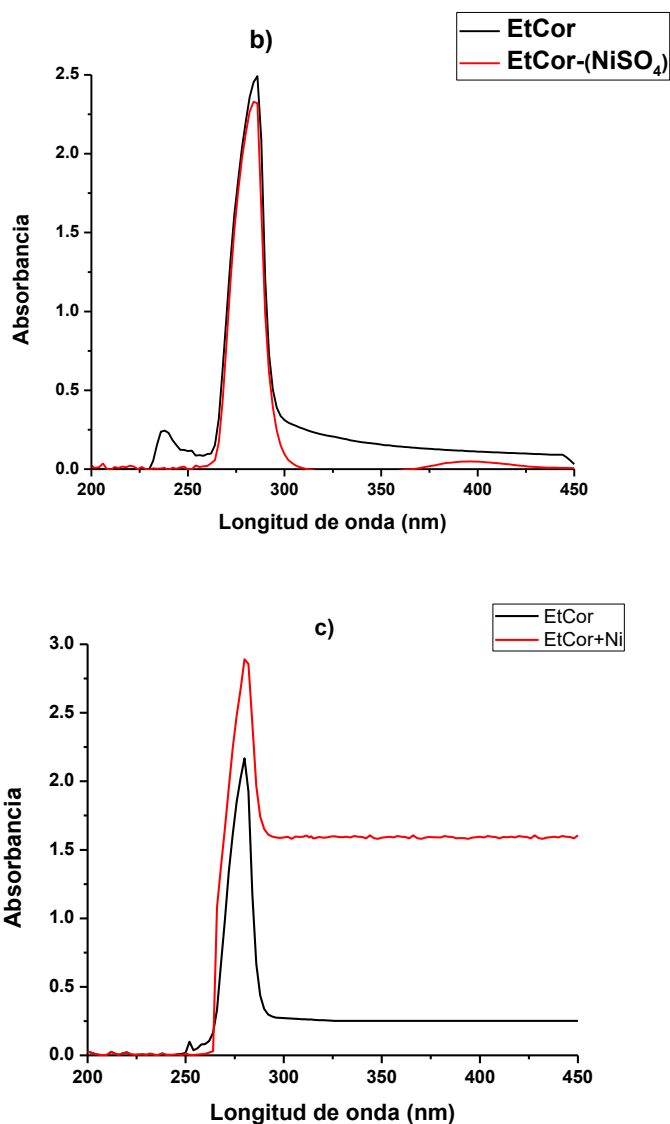
$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (n = 1) \quad (\text{Ecuación 2})$$

### 5.1.2 NP de Níquel

#### UV-Vis para NP de Ni

Como referencia se midió en el equipo de UV-Vis las soluciones acuosas de EtCor y  $\text{NiSO}_4$ , los espectros se muestran en la figura 21a, el EtCor presenta una longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a 240 nm y otra principal a 286 nm, mientras que el  $\text{NiSO}_4$  presenta dos bandas pequeñas a 238 nm y 398 nm. En la figura 21b se comparan los espectros de la disolución del EtCor y el complejo  $\text{EtCor-NiSO}_4$ , se observa que en el complejo desaparece la banda a 238 y disminuye a 398 nm, además, se observa una banda a 286 nm lo que indica la formación del complejo entre el  $\text{EtCor-NiSO}_4$ . En la figura 21c se presentan los espectros de EtCor y el  $\text{EtCor(Ni)}$  donde el sulfato de níquel se reduce con  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ ) y se observa un corrimiento de la banda 286 nm a 282 nm, esto indica una adsorción a mayor energía debido a la formación de nanopartículas en la solución.



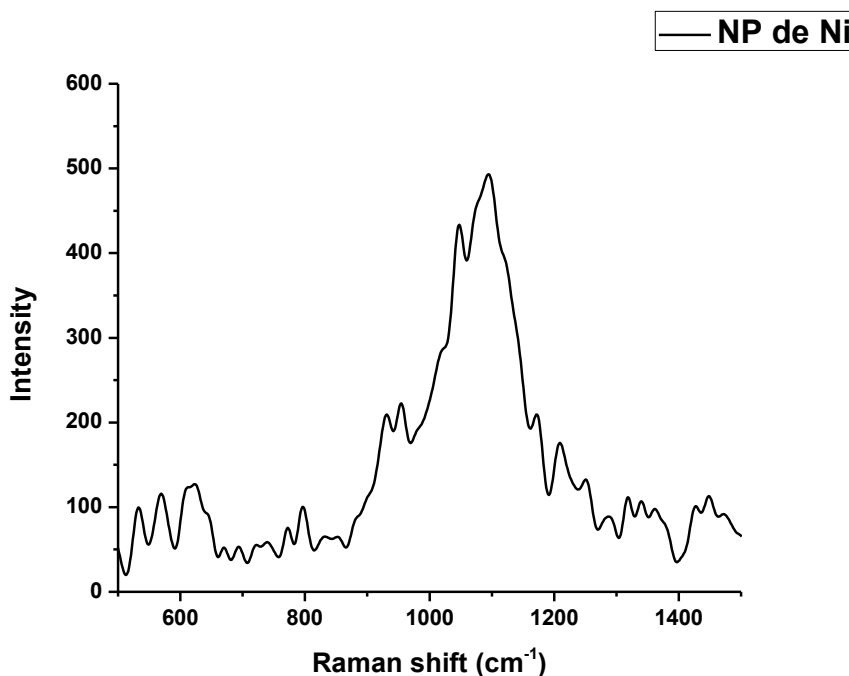


**Figura 21:** Espectros de UV-Vis para: a) EtCor y NiSO<sub>4</sub>, b) EtCor y EtCor(NiSO<sub>4</sub>) y c) EtCor y EtCor(Ni).

### Raman para NP de Ni

En el espectro de Raman, en la figura 22 se muestran las bandas que corresponden a las NP de Ni. De acuerdo con Dietz *et al.*<sup>84</sup> donde se mencionan las bandas típicas de los NiO, las cuales son: la primera vibración mecánica o fonon se encuentran los modos TO y LO (entre 550-580 cm<sup>-1</sup>), segundo fonon o modo 2TO (entre 700-730 cm<sup>-1</sup>), modo TO+LO (entre 960-980 cm<sup>-1</sup>) y el modo 2LO (entre 1080-1100 cm<sup>-1</sup>). La última banda fuerte se encuentra a 1490 cm<sup>-1</sup> debido al magnetón 2M. Los fonones observados en el

espectro de la figura 24 hacen que las bandas del espectro se vuelvan más pronunciadas (similar al ruido) debido a la presencia de defectos en las nanopartículas obtenidas de NiO, pero las bandas cercanas a  $900\text{ cm}^{-1}$ , desaparecen como en la muestra. Al mismo tiempo el magnetón 2M experimenta un decremento drástico en su intensidad, cuando la muestra se encuentra como polvo, la cual se vuelve indetectable para “*crystallites o cristales pequeños*” menores a  $100\text{ nm}$ , a temperatura ambiente<sup>85</sup>. En nuestro caso se obtuvo una serie de bandas en  $570, 730, 906, 960, 1090\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están dentro de los intervalos reportados.

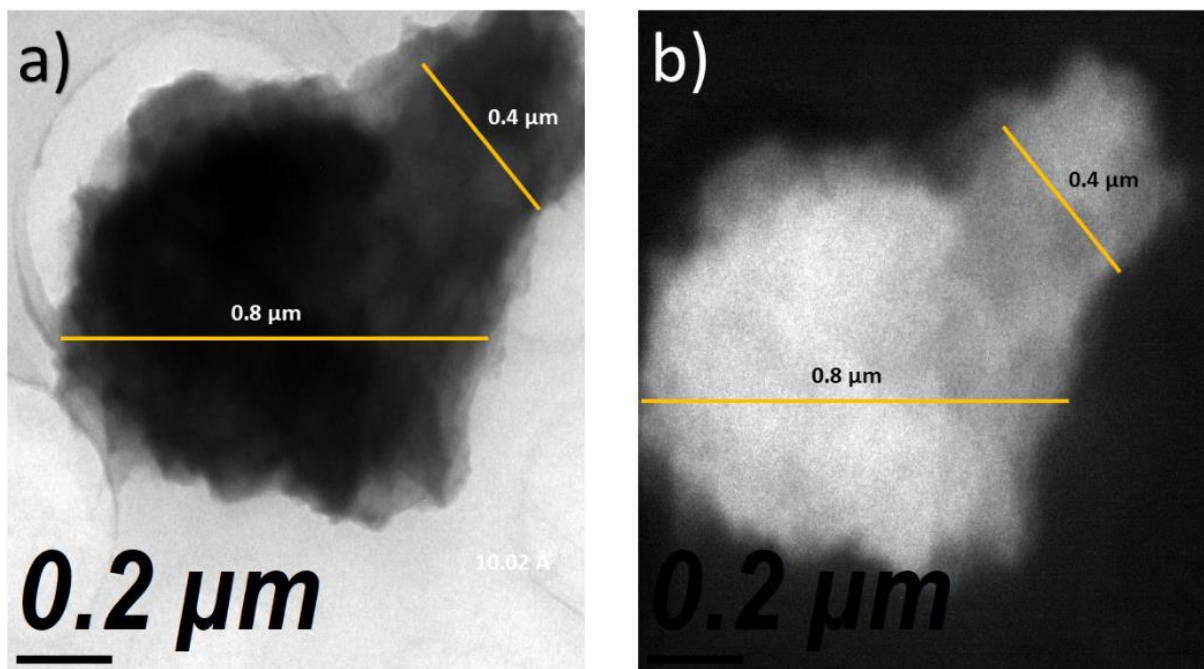


**Figura 22.** Espectros de Raman de NP de Ni.

### TEM para NP de Ni

La figura 23 muestran las partículas de Ni formadas a partir de la mezcla de una solución de  $\text{NiSO}_4$  y EtCor y usando  $\text{NaBH}_4$  como reductor de los iones Ni. Se observan cúmulos amorfos donde se encuentran las partículas de Ni, las cuales es difícil distinguir su morfología, ya que se encuentran recubiertas de EtCor o Carbon amorfo, debido a que  $\text{NaBH}_4$ , por lo que planteamos en esta investigación, reacciono modificando su estructura

convirtiéndose en carbón amorfo. Sobre el tamaño de las partículas de Ni se puede mencionar que la mayoría supera los  $0.1\ \mu\text{m}$  de diámetro sin embargo gran parte es debido al carbono superficial.

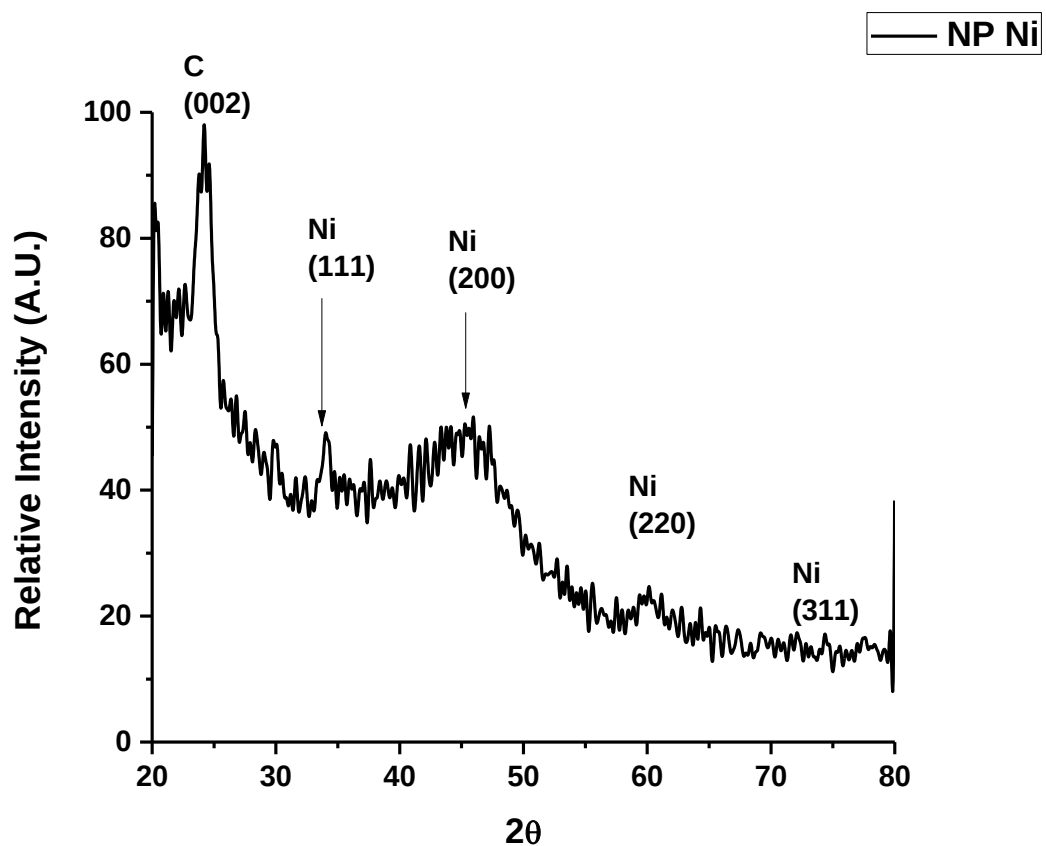


**Figura 23.** TEM para NP de Ni, a)  $0.2\ \mu\text{m}$  (campo claro) y b)  $0.2\ \mu\text{m}$  (campo oscuro).

### XRD para NP de Ni

En la Figura 24 se muestra el espectro de difracción de XRD correspondiente a las partículas de  $\text{Ni}^0$ . Se puede apreciar el patrón de difracción en donde existen diversas reflexiones de los ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200), (220), (311) en los ángulos  $2\theta = 34.13, 46.04, 60.29$  y  $75.36$ , las cuales son similares al trabajo de Garcia *et al.*<sup>85</sup> además, se encuentra una reflexión  $2\theta = 24.22$  la cual corresponde a la familia de planos del carbón amorfo (002)<sup>80</sup> esto se demuestra al observar la zona amorfa que se encuentra recubriendo las partículas de  $\text{Ni}^0$ . Con base a las reflexiones encontradas, en nuestro análisis y tomando la tarjeta de referencia **JCPDS No. 04-0835** nos arroja una estructura cúbica centrada en las caras (**fcc**) del

níquel. Las NP de Níquel en fase **fcc**, utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el promedio de diámetro de partícula de 26.33 nm.

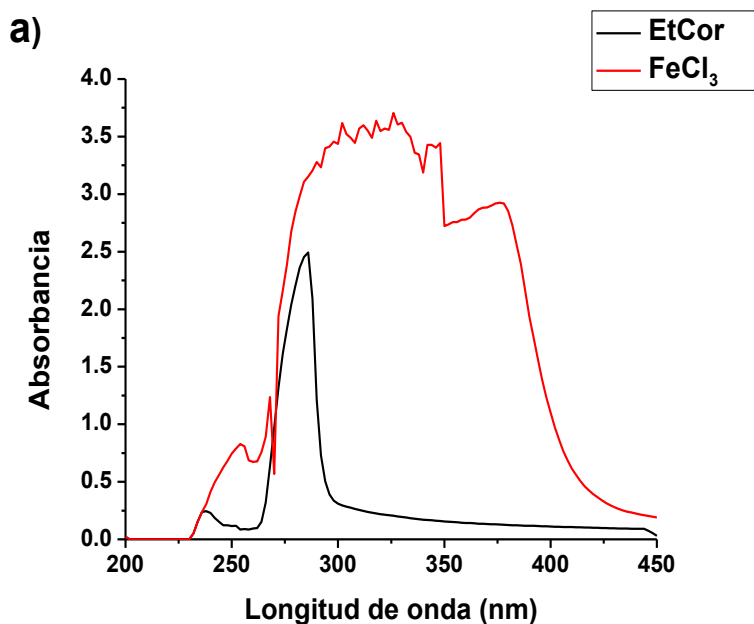


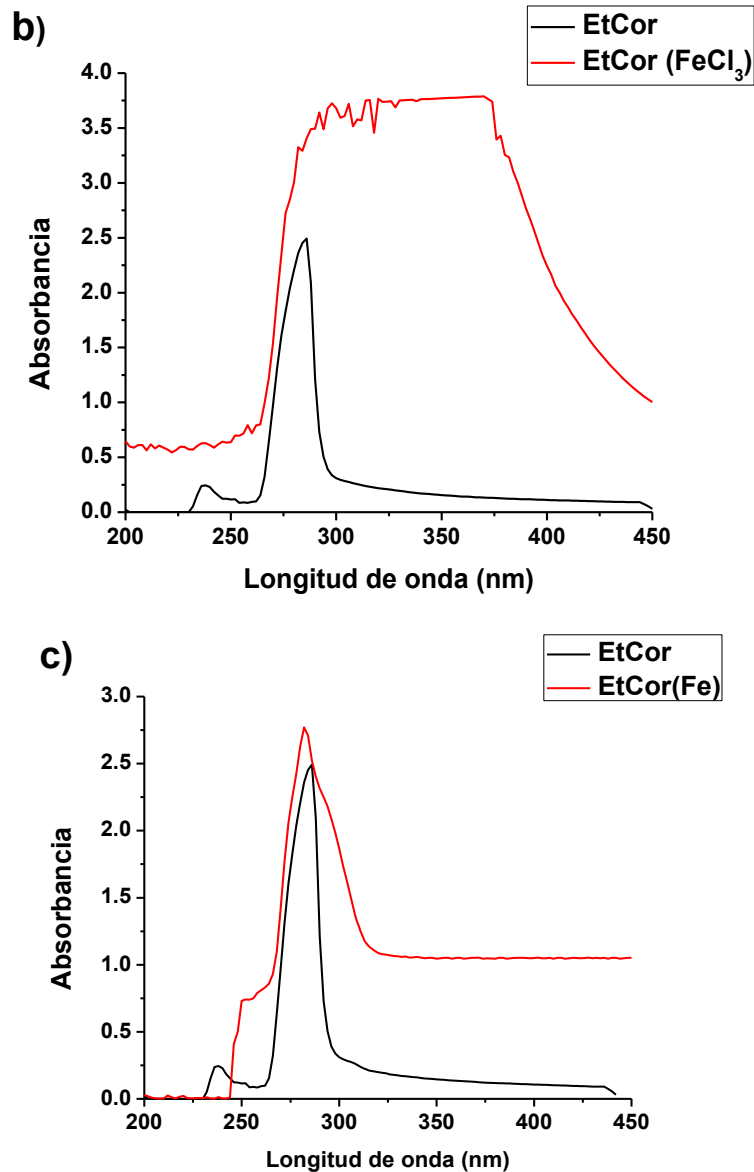
**Figura 24.** Difractograma de rayos X para NP de Ni.

### 5.1.3 NP de Fe:

#### UV-Vis para NP de Fe

Como referencia se midió las soluciones acuosas de EtCor y  $\text{FeCl}_3$  por UV-Vis, los espectros se muestran en la figura 25a, el EtCor presenta una longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a 240 nm y otra principal a 286 nm, mientras que el  $\text{FeCl}_3$  presenta mayor absorbancia de todas las muestras realizadas, la  $\lambda_{\text{max}}$  se observó a 326 nm. En la figura 25b donde se comparan la disolución del EtCor y el complejo  $\text{EtCor}(\text{FeCl}_3)$ , se observa que la mezcla presenta una  $\lambda_{\text{max}} = 368$  nm, lo que indica que se formó un complejo entre el  $\text{EtCor}(\text{FeCl}_3)$ . En la figura 25c se presentan los espectros de EtCor y  $\text{EtCor}(\text{Fe})$  donde el cloruro férrico se reduce con  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$ ) y se observa un corrimiento de la banda 286 a 282 nm, esto indica una adsorción a mayor energía debido a la formación de NP en la solución.



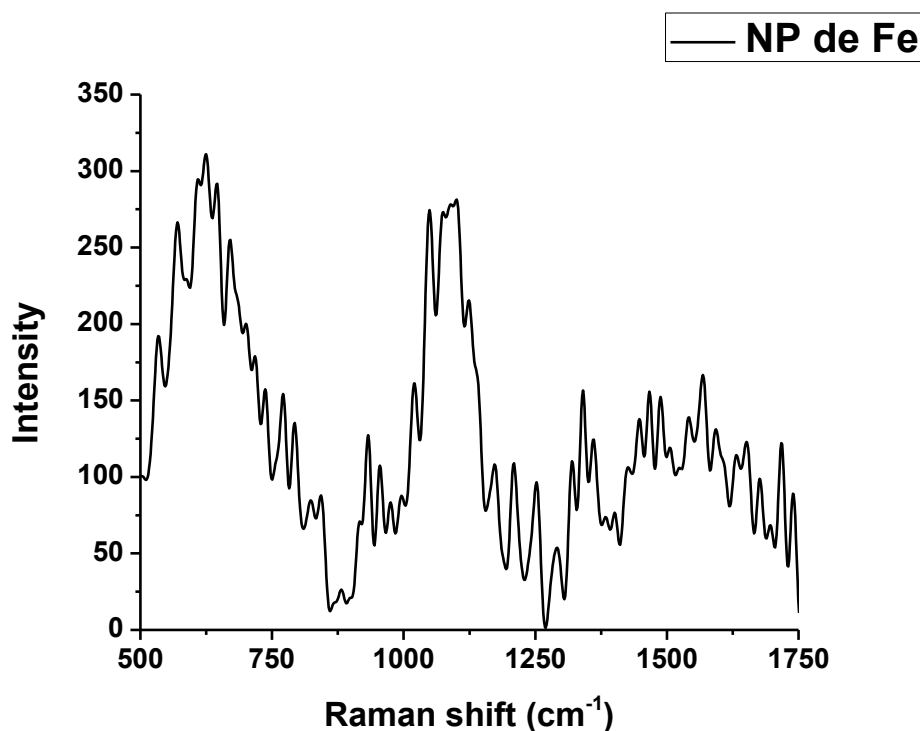


**Figura 25.** Espectros de UV-Vis para a) EtCor y FeCl<sub>3</sub>, b) EtCor y EtCor(FeCl<sub>3</sub>) y c) EtCor y EtCor(Fe).

### Raman para NP de Fe

Se pueden apreciar las señales de la figura 26, donde se localizan las señales características de algunos óxidos de hierro ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO,  $\delta$ -FeOOH). Sin embargo, la amplitud de las bandas obtenidas considerando las bandas ya reportadas por Faria *et al.*<sup>86</sup>, analizaron muestras de los Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> naturales, son de mayor cristalinidad en comparación con las muestras sintéticas que generó nuestro proyecto. Por lo cual la

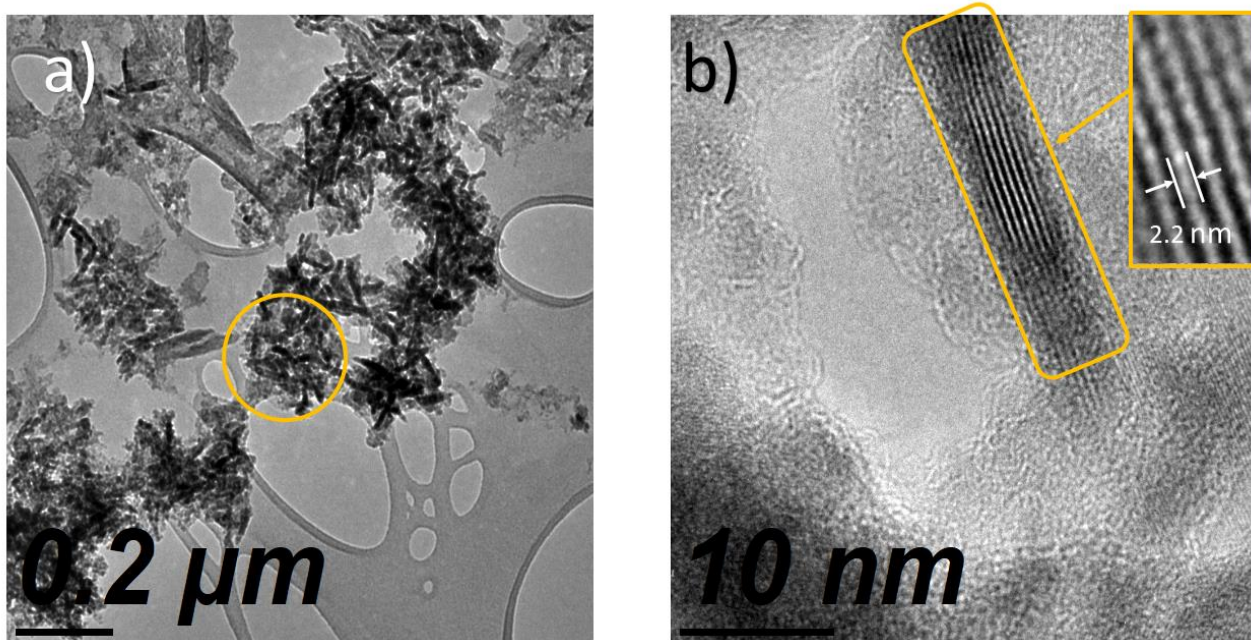
sensibilidad de equipo se ve alterada por la baja cristalinidad de las NP de Fe, los cuales fueron polvos y no cristales <sup>87</sup>



**Figura 26.** Espectros de Raman de NP de Fe.

### TEM para NP de Fe

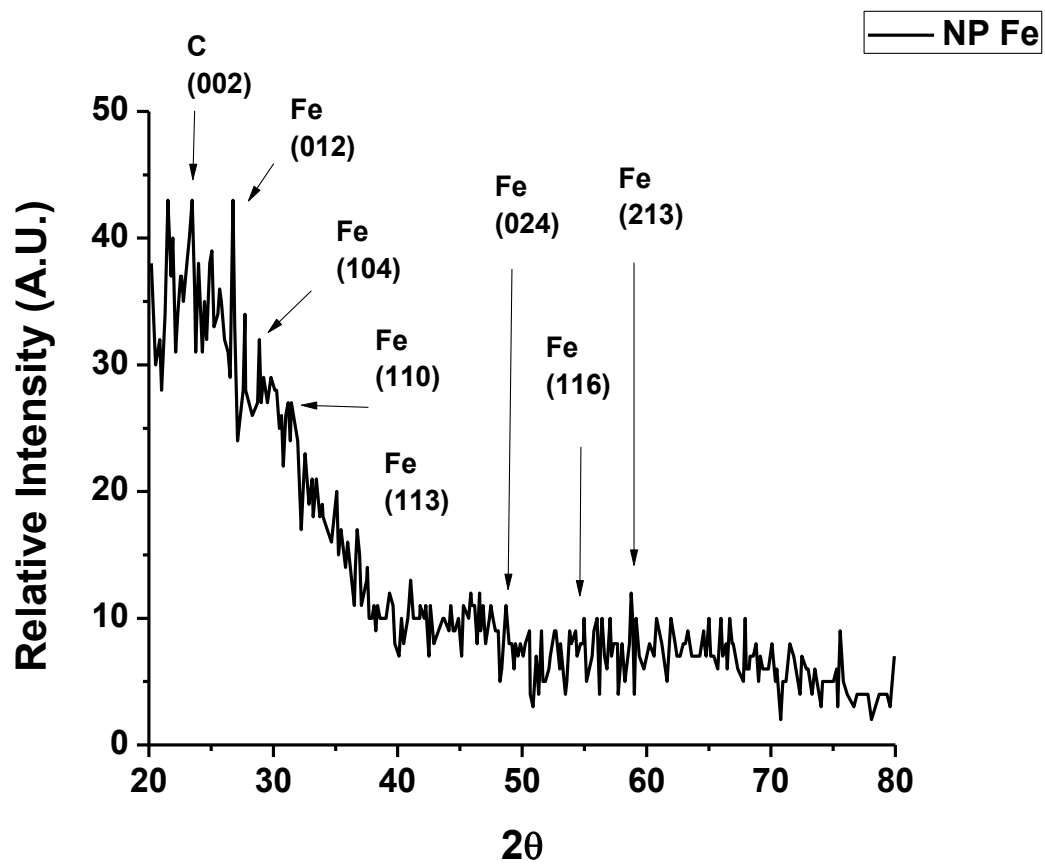
La figura 27a muestra nanopartículas de Fe formadas a partir de la mezcla de una solución de  $\text{FeCl}_3$  y éter corona, donde se aprecian cúmulos, de los cuales tienen la característica de pequeños bastones. En la Figura 27b, se observa un acercamiento de las NP de Fe, las cuales en su mayoría tienen una morfología tubular, en general el largo de las NP es del intervalo de 20 a 30 nm. Se determinó el espacio interplanar para las NP de Fe,  $d_{(e)}=2.2$  nm el cual corresponde a la familia de planos (111), el valor difiere a al reportado (2.51 nm), debido a la presencia de carbono amorfo.



**Figura 27.** Imagen de TEM: a) NP de Fe, b) ampliación a 10 nm y c) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para NP de Fe.

### XRD para NP de Fe

En la Figura 28 se muestra el espectro de difracción de XRD correspondiente al sistema de NP de Fe. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Fe sintetizadas, existen diversas señales de los ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200) y (220), en los ángulos  $2\theta = 34.13$ ,  $46.04$  y  $60.29$ , respectivamente, y una reflexión a  $2\theta = 24.36$  asignada a la familia de planos (002)<sup>80</sup> para carbono amorfo. Esto coincide con la figura 27b, la cual presenta una imagen de TEM donde se aprecia una zona amorfa que rodea la NP de Hierro. Se obtuvo nanocristales de Fe en fase trigonal (**JCPDS No. 24-0072**); sin embargo, es difícil caracterizar y comparar claramente el agregado que se formó, comúnmente se puede presentar el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer, para obtener el promedio de diámetro de partícula, que fue de 21 nm.

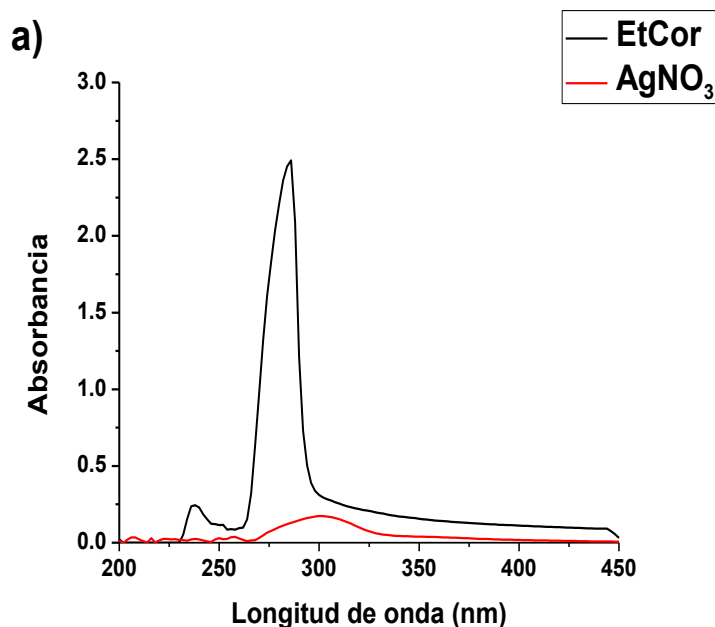


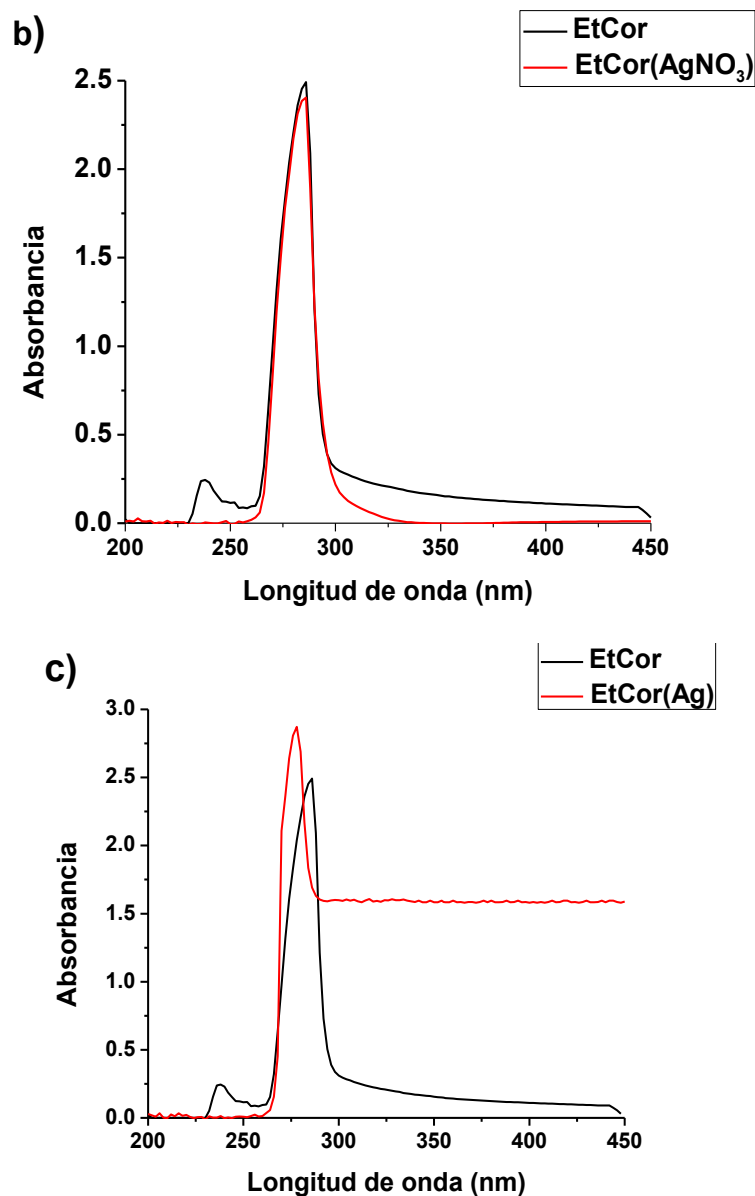
**Figura 28.** Difractograma de rayos X de NP de Fe.

#### 5.1.4 NP de Plata

##### UV-Vis para NP de Ag

A las soluciones acuosas de EtCor y  $\text{AgNO}_3$ , se les determinó el UV-Vis, como se muestra en la figura 29<sup>a</sup>. El EtCor presenta una longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a 240 nm y otra principal a 286 nm, mientras que el  $\text{AgNO}_3$  presenta una  $\lambda_{\text{max}}$  a 302 nm. En la figura 29b se comparan las disoluciones del EtCor y el complejo  $\text{EtCor}(\text{AgNO}_3)$ , se observa que en este complejo desaparece la banda a 302 nm, solo se presenta una  $\lambda_{\text{max}}$  a 287 nm, lo que indica que se formó un complejo  $\text{EtCor}(\text{AgNO}_3)$ . En la figura 29c se presentan los espectros de EtCor y  $\text{EtCor}(\text{Ag})$  donde el nitrato de plata se reduce con  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{Ag}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^0$ ) y se observa un corrimiento de la banda 286 a 277 nm, esto indica una adsorción a mayor energía debido a la formación de NP en la solución.



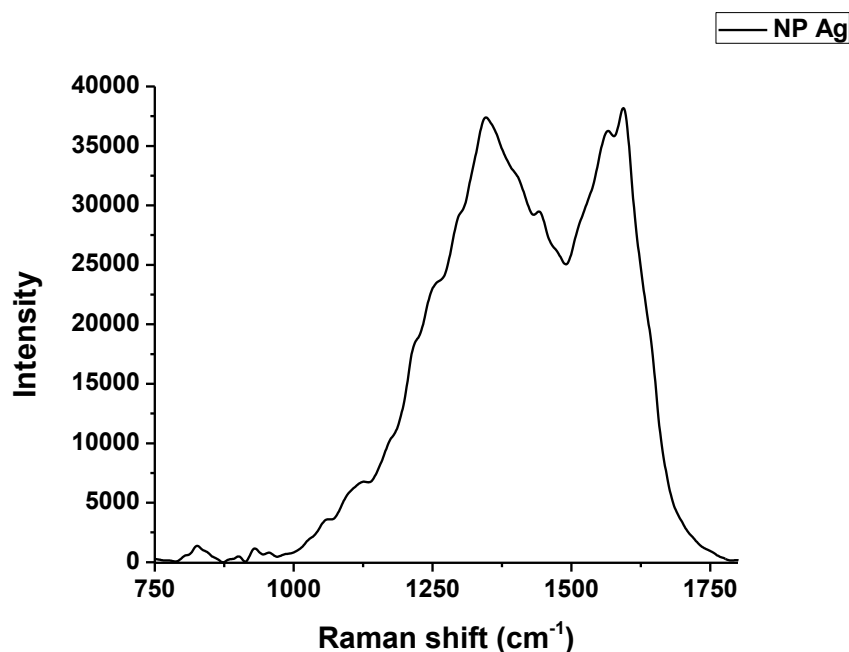


**Figura 29.** Espectros de UV-Vis: a) EtCor y AgNO<sub>3</sub>, b) EtCor y EtCor(AgNO<sub>3</sub>) y c) EtCor y EtCor(Ag).

### Raman para NP de Ag

El espectro de Raman de la Figura 30, muestra las bandas de las NP de Ag. En la cual se pueden apreciar las señales a 1346 y 1591 cm<sup>-1</sup>, similares a lo que reporta Zhang *et al.*<sup>88</sup> donde la calidad de las señales de Raman es de mayor intensidad dependiendo de la forma de la muestra, en este caso partículas, ya que los efectos electromagnéticos, se ven potenciados dependiendo de la forma final que adquieran las nanoestructuras de Ag

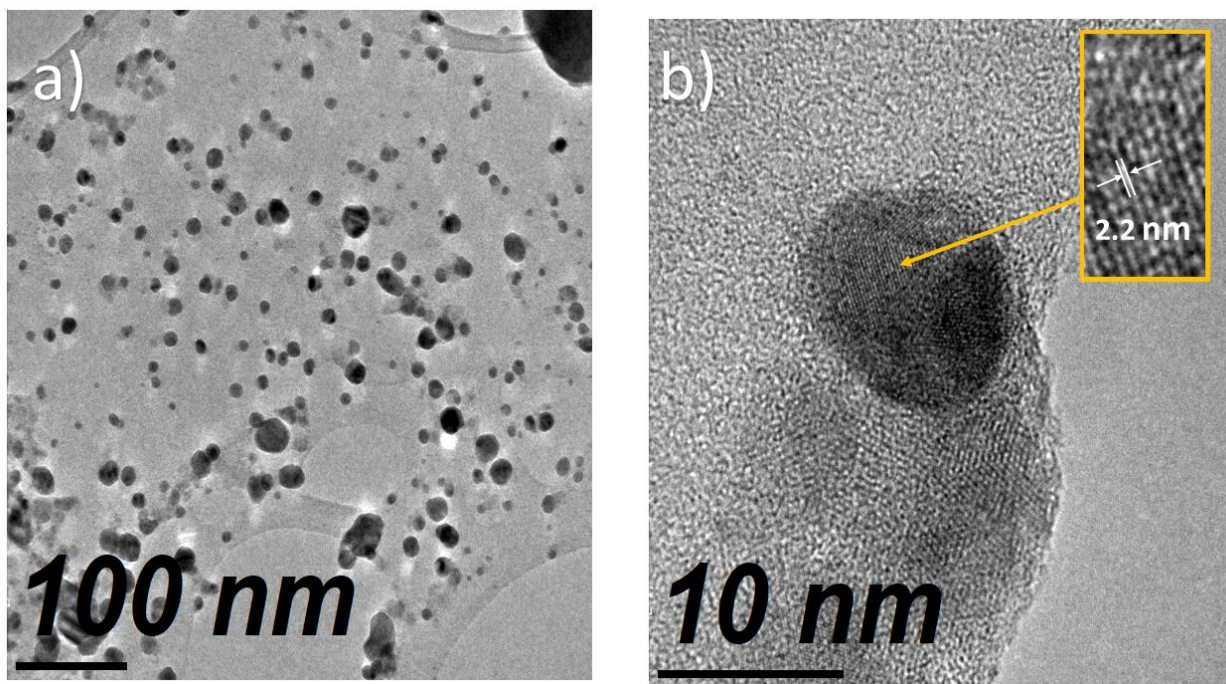
(laminas, partículas, esferas, pirámides, por mencionar algunas). Como lo menciona Zhang<sup>88</sup>, existen algunas familias de planos que se encuentran mas expuestas lo que las convierten mas activas, lo cual genera mayor energía libre y lo hace mas favorable para la interaccion con moléculas organicas, y a su vez aumenta las señales de Raman debido a la forma de poliedro que adquirieron las NP que sintetizamos.



**Figura 30.** Espectros de Raman NP de Ag.

### TEM para NP de Ag

La figura 31a muestra NP de Ag, donde se observa que en su mayoría tienen su morfología esférica o semiesférica, el diámetro de estas partículas comparado con los demás sistemas metalicos, las NP de Ag son las que tienen mayor uniformidad y mejor distribución. Como se observa en la figura 31b en general el tamaño de las NP es menor a 15 nm de diámetro, se puede apreciar una zona amorfa que rodea a las NP la cual se asignan al carbono amorfo que se generó durante el proceso de síntesis<sup>80</sup>. El espacio interplanar para las NP de Ag, para la familia de planos (111), es  $d_{(e)}=2.2$  nm, comparado con el valor reportado que es de  $d_{(t)}=2.35$  nm<sup>89</sup>, el desplazamiento en este valor se debe a la presencia de carbono amorfo.

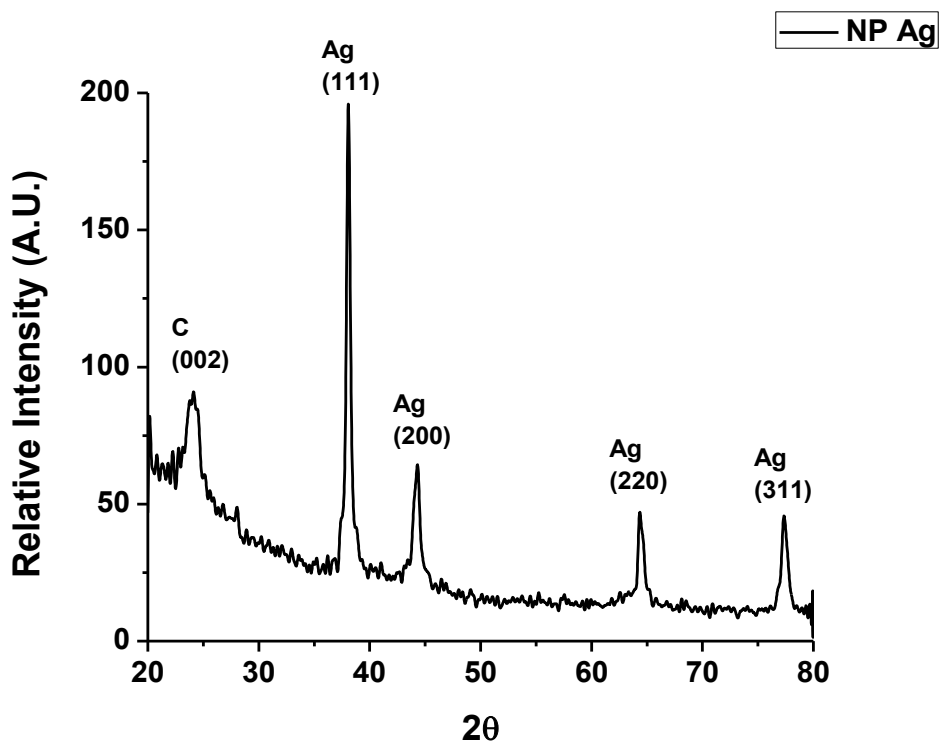


**Figura 31.** Imagen de TEM para NP de Ag: a) 100 nm, b) 10 nm y c) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para NP de Ag.

### XRD para NP de Ag

En la Figura 32 se muestra el espectro de difracción de XRD, correspondiente al sistema constituido por NP de Ag. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Ag sintetizadas; existen diversos ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200), (220), (311), en los ángulos  $2\theta = 38.19, 44.33, 64.44$  y  $77.34$ , respectivamente y una reflexión a  $2\theta = 24.36$  asignada a la familia de planos (002)<sup>80</sup> para carbono amorfo. Esto coincide con la figura 31b, la cual presenta una imagen de TEM donde se aprecia una zona amorfa que rodea la NP de plata<sup>89</sup>. Como reporta Zhang *et al.*<sup>88</sup> generalmente las NP de Ag tienen forma de poliedro, con distintos bordes y esquinas, las singulares formas de las partículas que obtuvimos provocan cambios visibles en los análisis<sup>88</sup> especialmente en las familias de planos tales como los (110) y (311), estos últimos planos mencionados, aparecen debido a los bordes, esquinas y protuberancias presentes en la muestra que obtuvimos. Es en estas zonas asperas el efecto electromagnético de Raman se amplía, y actúan como “*hot sites*” o sitios activos para plasmones superficiales de las NP de Ag. Los cuales se relacionan con una

estructura hexagonal plana (HCP) y cúbica centrada en las caras (fcc) para Ag, utilizando como referencia la tarjeta **JCPDS No. 04-0783**. Utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el diametro de partícula promedio de 22.25 nm.



**Figura 32.** Difractograma de rayos X de NP de Ag.

Se propone que al someter a las condiciones de síntesis (ultrasonido y  $\text{NaBH}_4$ ) de las NP metálicas, el éter corona reaccionó, convirtiéndose en carbón amorfo que, durante el proceso de crecimiento de las NP, se observa una señal a  $2\theta = 24.08$ , por lo que esta señal persiste en todos los difractogramas de XRD para las muestras de NP metálicas.

## 5.2 Análisis de MWCNT Puros

### FT-IR para MWCNT puros

La figura 33 muestra el espectro MWCNT puro, donde existen señales débiles esto debido a la alta absorción del material, la presencia de un extenso sistema de interacciones  $\pi$ -  $\pi$  y la tendencia de los nanotubos a formar cúmulos. Se asigna una banda a  $1571\text{ cm}^{-1}$  para el estiramiento vibracional para C=C, que predomina en los sistemas aromáticos, además de otro estiramiento  $1666\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los anillos aromáticos de sistemas de carbón amorfo  $1158\text{ cm}^{-1}$  la cual indica la presencia del sistema de C-C con movimientos tangenciales<sup>90</sup>. Con relación al Eter corona, en la Figura 34 se presenta el espectro de Infrarrojo, se localiza una banda característica a  $3397\text{ cm}^{-1}$ , asignada a los grupos amino (N-H). Una banda de absorción a  $2957\text{ cm}^{-1}$ , de C-H. Una señal  $1613$  y  $1454\text{ cm}^{-1}$ , de alquenos aromáticos. Una señal a  $1179\text{ cm}^{-1}$ , vibración de un grupo C-O, de Éter. Una banda a  $1454\text{ cm}^{-1}$ , de metileno ( $\text{CH}_2$ ).

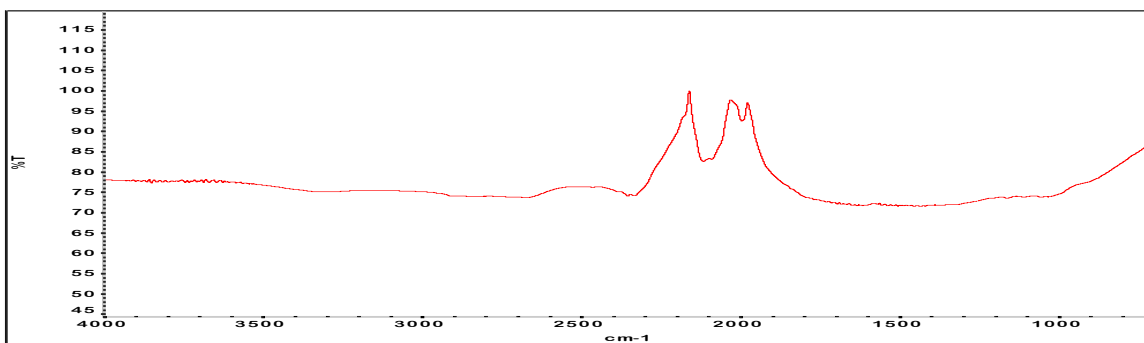


Figura 33. FT-IR de las MWCNT Puros.

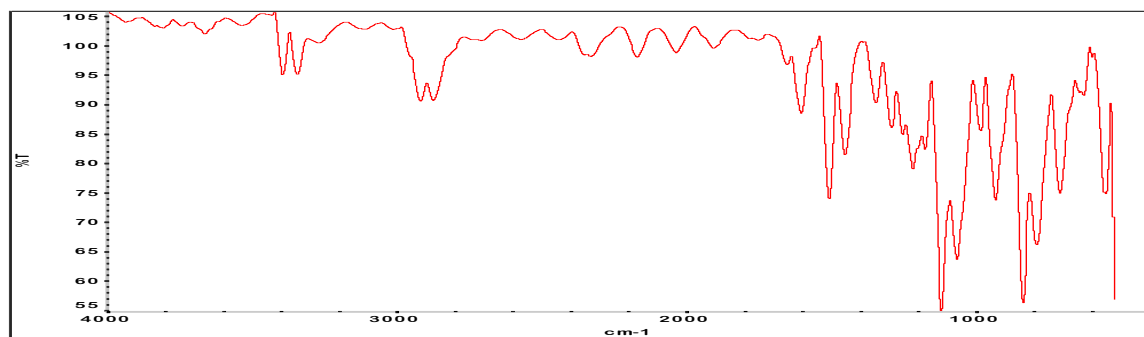


Figura 34. FT-IR de EtCor.

### Raman para MWCNT puros

La figura 35 muestra el espectro de Raman del MWCNT puro, donde se observan diversas bandas en 1350 y 1590  $\text{cm}^{-1}$ , se asignó a las bandas D y G, respectivamente. La banda D está relacionada con los estiramientos simétricos  $A_{1g}$ , los cuales se originan debido al desorden de los cristales y de las imperfecciones en las paredes de los MWCNT. La banda G se relaciona con el estiramiento tangencial del grafito orientado denominado  $E_{2g}^{91}$ . La banda 2D, observada en 2620  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es un sobre tono de la banda D, la cual es característica de los nanotubos de multipared. La relación de las intensidades entre la banda D y G ( $I_D/I_G$ ) es con frecuencia utilizada como una medida del desorden de los MWCNT. La relación  $I_D/I_G$  para MWCNT puros es de 0.54, ese valor indica que hay pocos defectos; entre más cerca se encuentre este valor a la unidad aumenta la posibilidad de tener mayor número de defectos en las paredes de los MWCNT, y esos defectos se presentan generalmente formando anillos de cinco y seis miembros<sup>93,94</sup>.

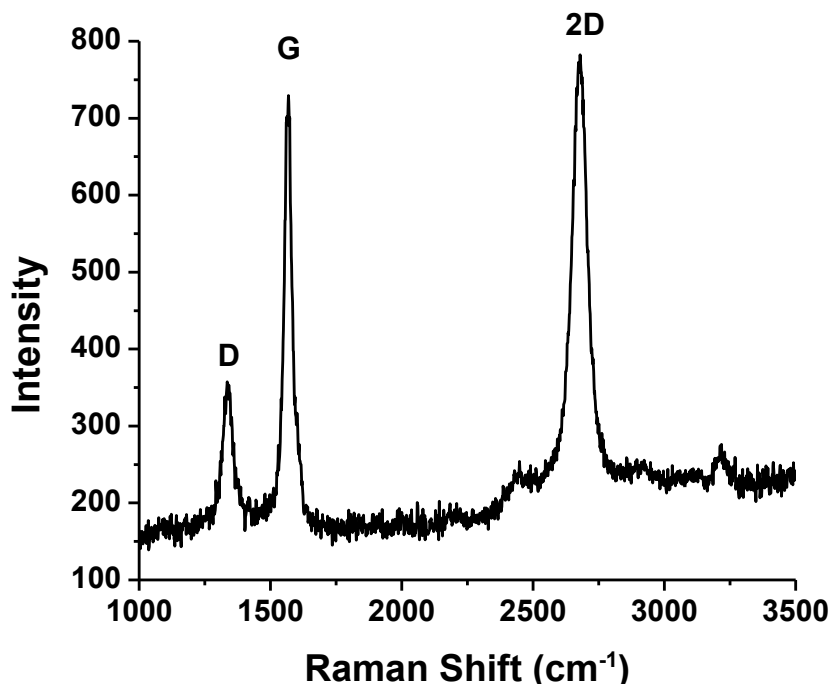
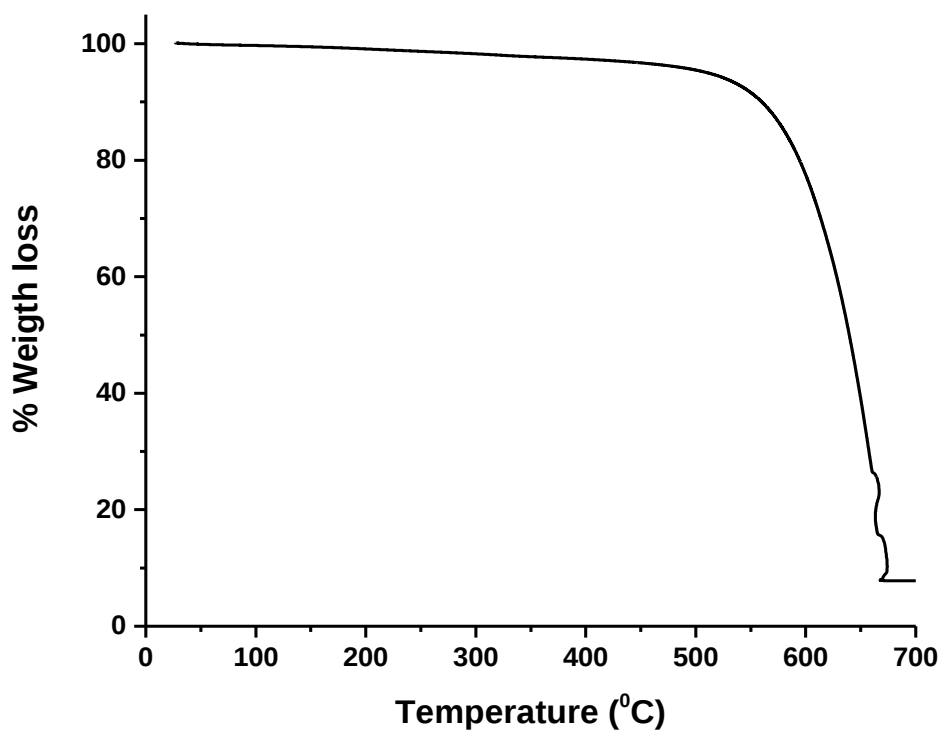


Figura 35. Espectro de Raman de MWCNT puro.

### TGA para MWCNT puros

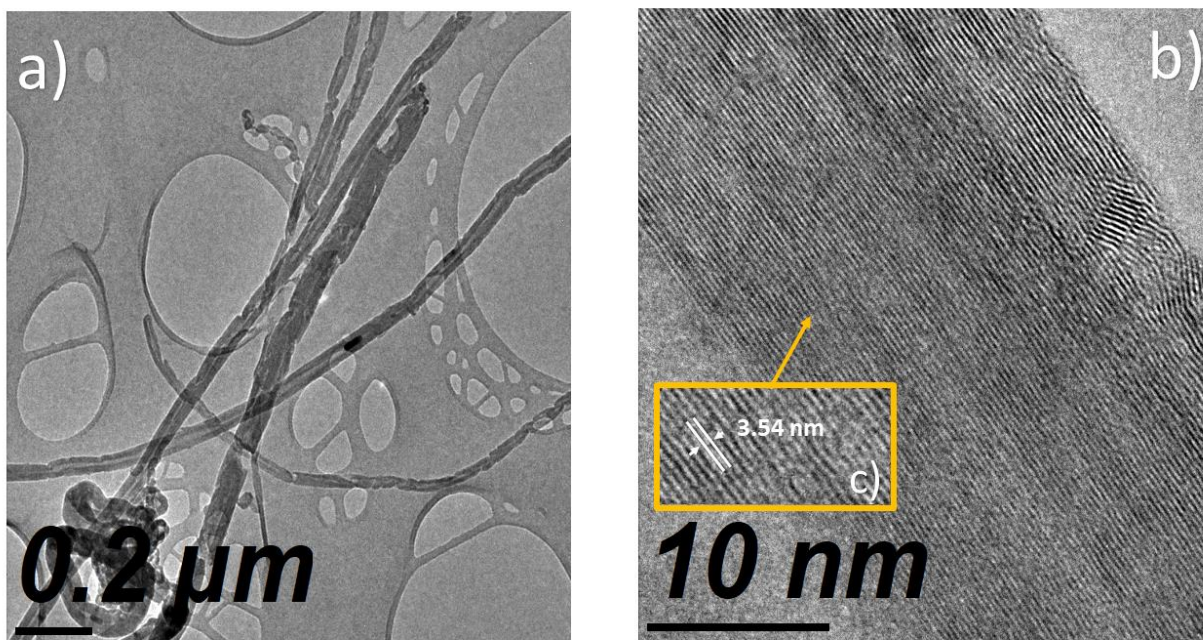
Se realizó el TGA de los MWCNT puros, se utilizó como una referencia para analizar las siguientes etapas del proyecto. Asumiendo que la diferencia de pesos entre los los MWCNT puros y MWCNT funcionalizado, pueden ser atribuidas a los grupos que están unidos covalentemente a la pared y relacionar las pérdidas como un grado de funcionalización de los MWCNT. Como se puede observar en la Figura 36, el termograma de los MWCNT puros no presenta una pérdida significativa de peso, hasta que comienza el proceso de oxidación del carbono, que va del rango de 580 a 625 °C, con un 8% remanente, asignado al Fe que proviene del catalizador (ferroceno), utilizado en la síntesis de los MWCNT.



**Figura 36.** TGA de MWCNT puro.

### TEM para MWCNT puros

En la micrografía de la Figura 37a se puede observar MWCNT puros, se aprecian las fibras que conforman este material, la morfología es constante y tubular, además de que existe una zona densa y alineada al centro del nanotubo esto es hierro, esto se debe a que se utilizó ferroceno para generar los MWCNT. En la figura 37b se puede observar una magnificación de la superficie del MWCNT. En la figura 37b, no se aprecian defectos considerables y tampoco se ven cúmulos de carbón amorfo como impurezas, se determinó el espacio interplanar de los MWCNT puros  $d_{(e)}=3.54$  nm, comparado con el valor reportado  $d_{(t)}=3.6$  nm.

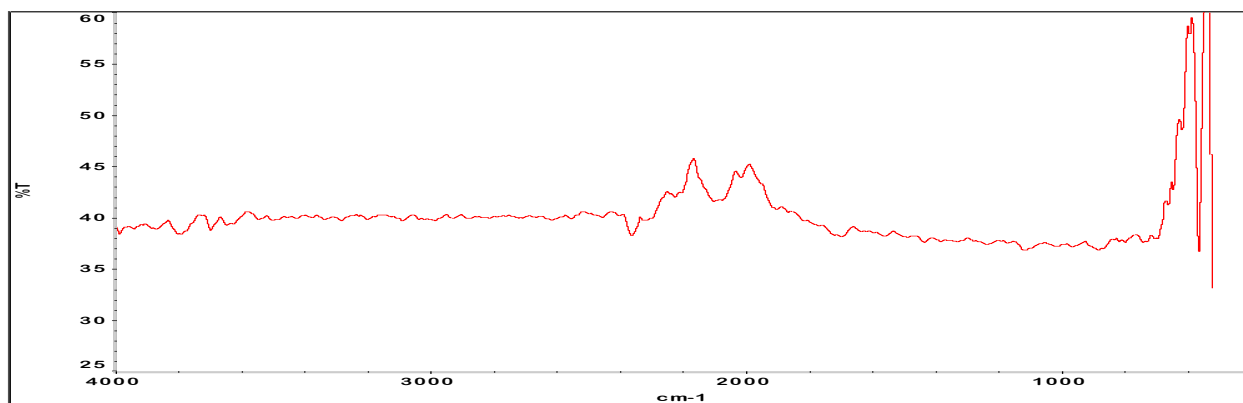


**Figura 37.** TEM de MWCNT Puros: a) 0.2 μm y b) 10 nm y c) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para MWCNT Puro.

### 5.3 Funcionalización de MWCNT-EtCor

#### FT-IR para MWCNT-EtCor

El análisis de FT-IR ha demostrado ser una técnica que no es particularmente informativa con respecto a la funcionalización en la superficie de los nanotubos. Otro problema que surge al utilizar IR en MWCNT, es en ocasiones una banda o vibración que se observa a  $3200\text{ cm}^{-1}$  que es continuamente asignada de forma errónea a los estiramientos de los grupos hidroxilo (OH) los cuales se asocian con los posibles enlaces unidos directamente a la superficie de los nanotubos, esta señal en realidad se asocia con agua adsorbida en los MWCNT. En la figura 38 se muestra el espectro de infrarrojo de la funcionalización del grupo EtCor sobre las paredes del MWCNT (MWCNT-EtCor) donde se aprecian las señales a  $2104$  y  $1991\text{ cm}^{-1}$  que se asignaron a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  del ambiente ya que el equipo de FT-IR ATR no cuenta con atmosfera inerte. Como se menciona en un trabajo similar de Wepasnick *et al.*<sup>92</sup> se considera que la espectroscopia de IR no es efectiva para identificar la presencia o concentración de grupos funcionales en los MWCNT <sup>92</sup>.



**Figura 38.** FT-IR de las MWCNT funcionalizados con EtCor.

## Raman para MWCNT-EtCor

Se sabe que los defectos en las paredes de los MWCNT generan un incremento en la relación  $I_D/I_G$  es útil para determinar el grado de funcionalización<sup>93,94</sup>. En el análisis de Raman que se muestra en la figura 39 del producto MWCNT-EtCor, se observa la banda D localizada en  $1360\text{ cm}^{-1}$ , la banda G a  $1610\text{ cm}^{-1}$  y la banda 2D o G' a  $2625\text{ cm}^{-1}$  características de los MWCNT. La relación de intensidades ( $I_D/I_G$ ) es 0.92, lo cual implica que aumento el grado de desorden, comparado con el del MWCNT puro. Como lo menciona Castro *et al.*<sup>95</sup> el incremento en la relación  $I_D/I_G$  puede ser atribuido al aumento de la proporción de carbonos  $\text{sp}^3$  al introducir grupos funcionales, creando defectos en los MWCNT. Entre mayor sea el valor de  $I_D/I_G$  indica una mayor funcionalización en el producto, lo cual se confirma por las demás técnicas analíticas.

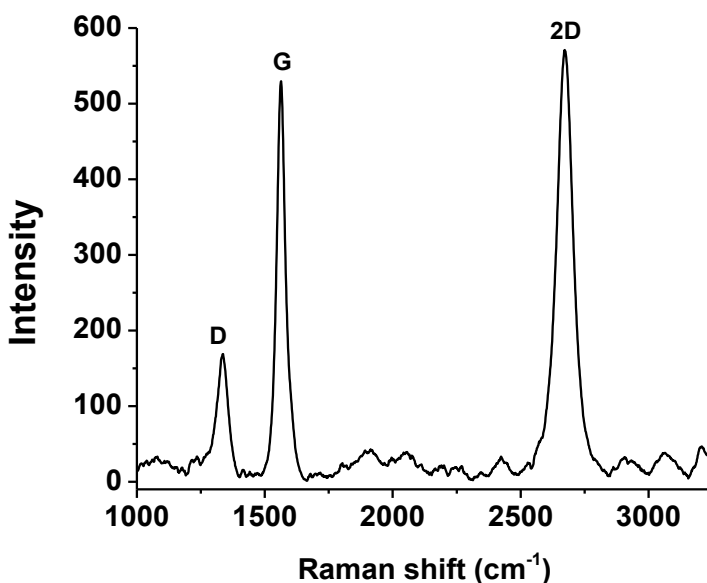
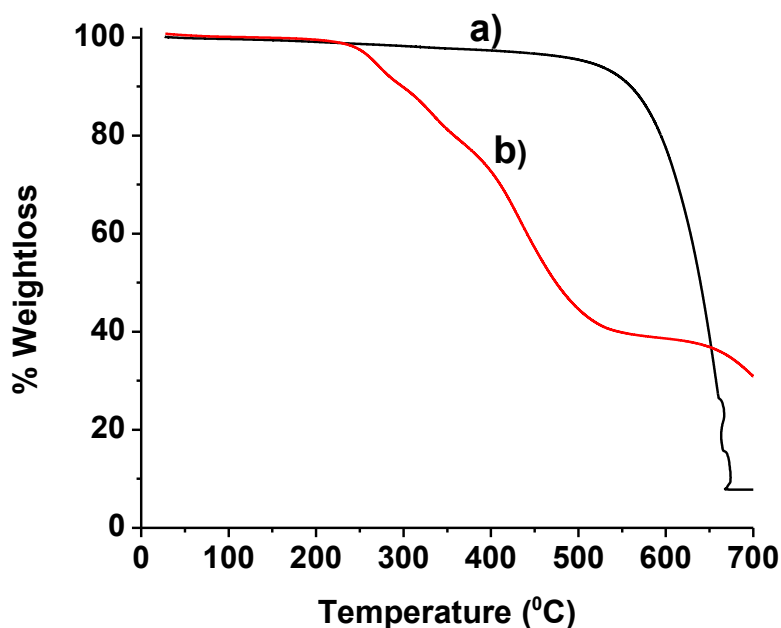


Figura 39. Espectro de Raman de MWCNT-EtCor.

### TGA para MWCNT-EtCor

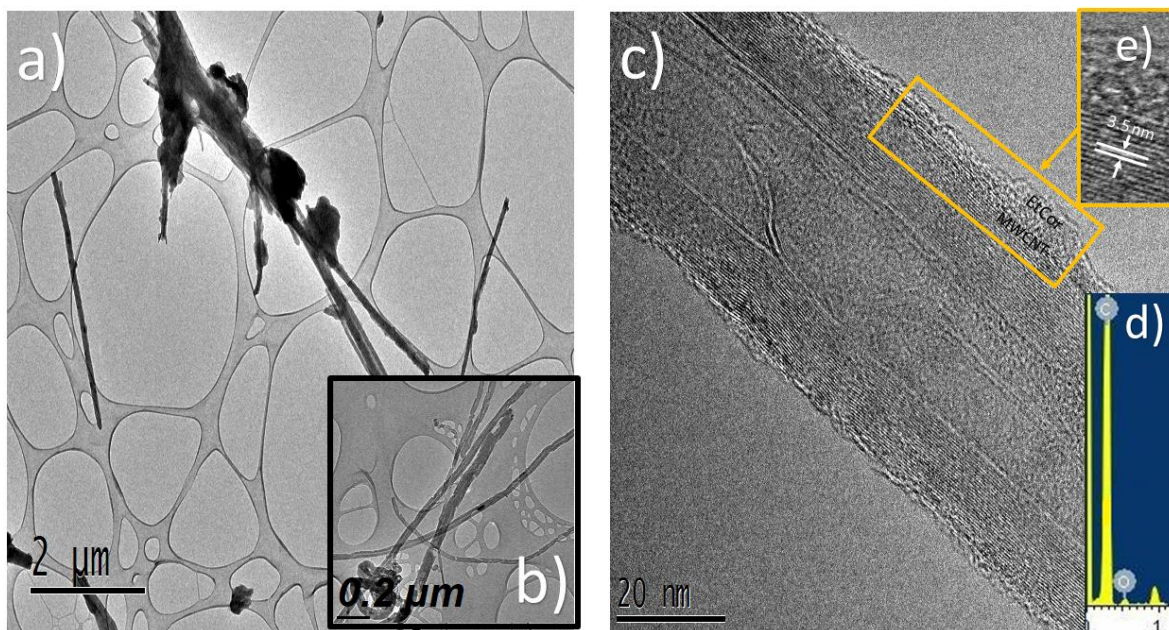
La figura 40 muestra el termograma de los MWCNT puros (figura 40a) y MWCNT-EtCor (figura 40b), con el fin de contrastar el comportamiento (en este caso, el grado de funcionalización) que ocurre en cuatro etapas. El termograma de MWCNT-EtCor, presenta la primera etapa donde se observa una estabilidad en el rango de 30 a 250 °C, se plantea a que no hay impurezas ni humedad el cual no es representativo. La segunda etapa la cual consta de una descomposición termal del compuesto ocurre apartir de 251 °C. La primera degradación termal ocurre en el rango de 251 a 331 °C (15%), donde ocurre la descomposición de la parte mas expuesta del eter corona, la cual tiene enlaces ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ). La tercera etapa que comprende de 332 a 429 °C (23 %) la cual es atribuida a la descomposición de los grupos fenilo unidos directamente unido a la pared del MWCNT y por último en el rango de 430 °C hasta la descomposición total, se propone que la adición del grupo EtCor a los MWCNT, permite una descomposición lenta de los nanotubos, alterando su temperatura original debido a la adición de las moléculas organicas, en este caso EtCor, ya que estas ultimas generan una mayor cantidad de radicales libre durante la descomposición, produciendo asi una estabilidad térmica en el comportamiento de los MWCNT<sup>96</sup>.



**Figura 40.** TGA de a) MWCNT puro y b) MWCNT-EtCor.

### TEM para MWCNT-EtCor

En la figura 41a se muestra la presencia de MWCNT-EtCor, se observan cúmulos, los cuales se observan como un contraste negro, esta es la zona donde se depositaron los grupos EtCor en las paredes exteriores de los nanotubos, algunos de los MWCNT se encuentran dispersos. Anteriormente, Marsh *et al.*<sup>97</sup> reportó experimentos similares donde realizó la dispersión de nanotubos funcionalizados, encontraron que los MWCNT tienden a conglomerarse poco en el medio. En la figura 41b que comprende los MWCNT puro, donde se aprecia que no existen cumulos; sin embargo, existen algunas manchas de color negro, las cuales están en el centro del nanotubo, esto es Hierro que queda encapsulado en el material al momento de sintetizarlo. En la figura 41c se puede observar una ampliación de una zona amorfa sobre los nanotubos lo cual se asigna al grupo EtCor funcionalizado, en la imagen se puede apreciar que no se generaron más defectos en los nanotubos con el método que se utilizó para la funcionalización. El equipo tiene integrado un sistema de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X o EDS (por sus siglas en ingles) en la figura 41d se determinó que existe presencia de oxígeno (1.23 %), esto es evidencia de la unión del grupo EtCor sobre MWCNT.

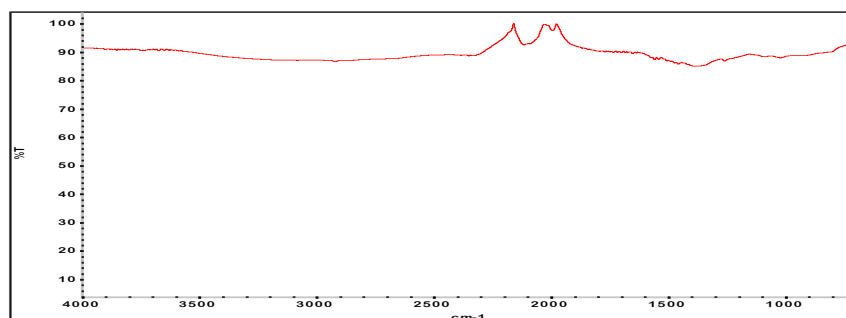


**Figura 41.** MWCNT funcionalizados con EtCor: a) 2μm, b) 0.2 μm, c) 20 nm, d) EDS y e) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para MWCNT-EtCor.

## 5.4 Funcionalización de MWCNT-AzoEtCor

### FT-IR para MWCNT-AzoEtCor

En la Figura 42, se puede observar que desapareció la banda del grupo amino, lo cual nos sugiere que se adicionó el grupo AzoEtCor a la pared del MWCNT. Como se menciona en un trabajo similar de Wepasnick *et al.*<sup>90</sup>, el análisis de FT-IR ha demostrado ser una técnica que no es particularmente informativa con respecto a la funcionalización en la superficie de los nanotubos. Otro problema que surge al utilizar IR en MWCNT, es en ocasiones una banda o vibración que se observa a  $3200\text{ cm}^{-1}$  que es continuamente asignada de forma errónea a los estiramientos de los grupos hidroxilo (OH) los cuales se asocian con los posibles enlaces unidos directamente a la superficie de los nanotubos, esta señal en realidad se asocia con agua adsorbida en los MWCNT. Así que se considera que la espectroscopia de IR no es efectiva para identificar la presencia o concentración de grupos funcionales en los MWCNT.<sup>96</sup>

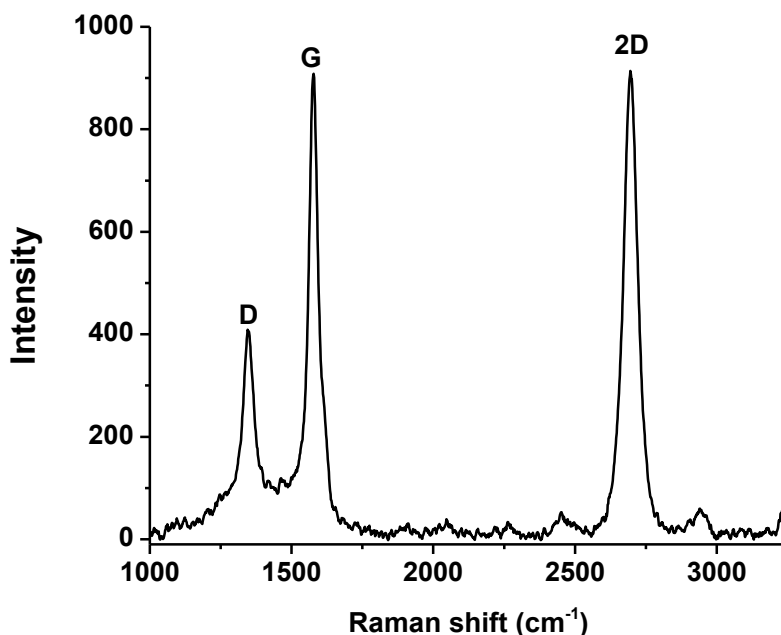


**Figura 42.** FT-IR de las MWCNT funcionalizados con AzoEtCor.

### Raman para MWCNT-AzoEtCor

El análisis de Raman que muestra en la figura 43, para MWCNT -AzoEtCor muestra los siguientes resultados. Para el producto MWCNT-Azo, presenta la banda D a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , la banda G localizada a  $1570\text{ cm}^{-1}$  y la banda G' o 2D fue observada a  $2615\text{ cm}^{-1}$ . La relación de  $I_D/I_G$  para este producto fue de 0.63 y se observa un incremento en las bandas D y G, como lo menciona Usrey *et al.*<sup>98</sup> para confirmar la funcionalización. Además que se debe presentar un aumento en la relación de  $I_D/I_G$  (Puro = 0.54 y Azo = 0.63) lo cual implica que aumento el grado de desorden, comparado con el del MWCNT puro. Como lo menciona Castro *et al.*<sup>95</sup> el incremento en la relación  $I_D/I_G$  puede ser atribuido al aumento de la proporción de

carbonos  $sp^3$  al introducir grupos funcionales, creando defectos en los MWCNT. Entre mayor sea el valor de  $I_D/I_G$  indica una mayor funcionalización en el producto, lo cual se confirma por las demás técnicas analíticas<sup>100</sup>.

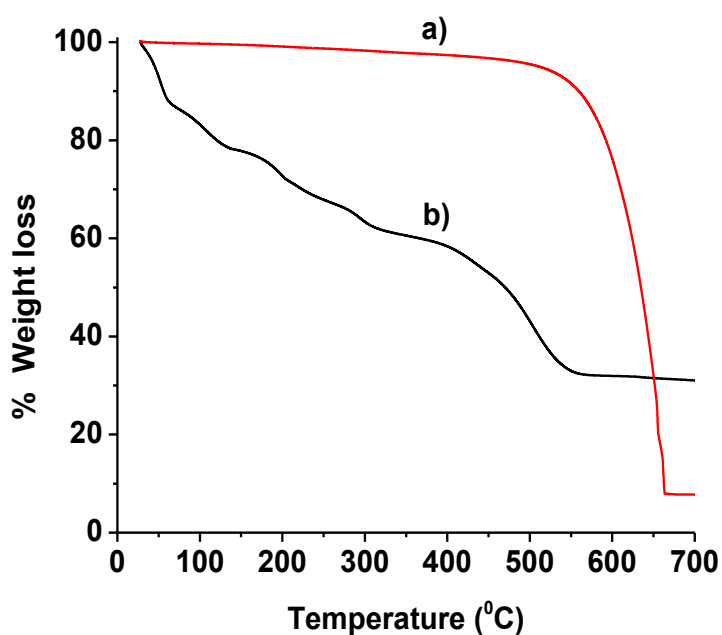


**Figura 43.** Espectro de Raman de MWCNT-AzoEtCor.

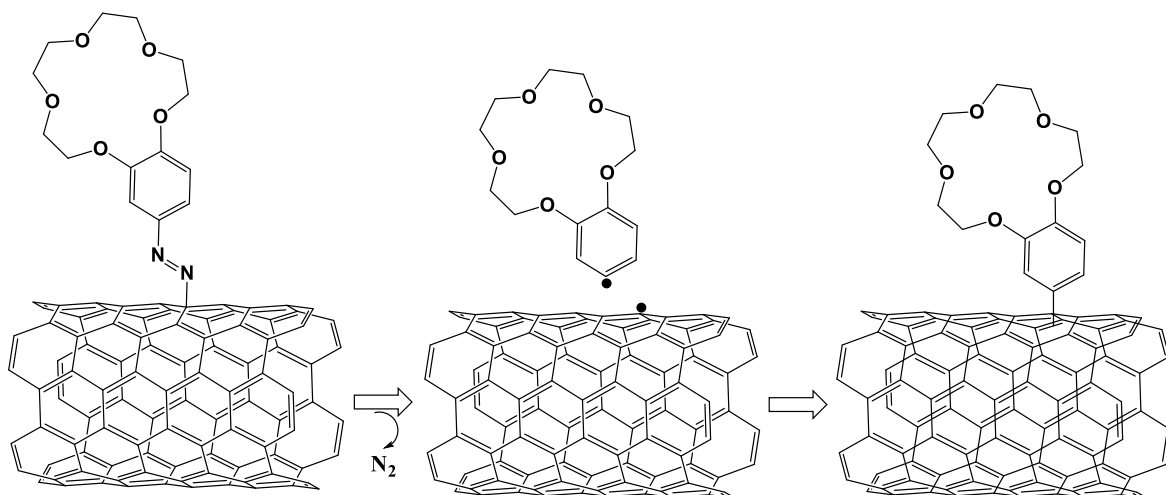
### TGA para MWCNT-AzoEtCor

El termograma mostrado en la figura 44b muestra la comparación entre los MWCNT puros (figura 40a) y MWCNT-AzoEtCor (figura 44b), con el fin de contrastar el comportamiento, (en este caso, el grado de funcionalización) el cual ocurre en varias etapas. El termograma de MWCNT-AzoEtCor, presenta la primera etapa donde se observa una pérdida en el rango de 30 a 120 °C (>20% pérdida en peso), se plantea a que hay aun presencia de  $NaNO_2$  y AzoEtCor adsorbido y humedad. La segunda etapa la cual consta de una descomposición termal del compuesto ocurre a partir de 121 a 180 °C, se plantea que en esta etapa se libera nitrógeno ( $N_2$ ) por termólisis como lo propone Amos *et al.*<sup>99</sup> donde se generan radicales libres, los cuales se vuelven a incorporar a los nanotubos, como se muestra en la figura 45. En la etapa que ocurre en el rango de temperatura de 181 a 250 la descomposición de la parte más expuesta del éter corona,

la cual tiene enlaces ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ). La siguiente etapa que comprende de 251 a 409 °C la cual es atribuida a la descomposición de los grupos fenilo unidos directamente unido a la pared del MWCNT. Por último, en el rango de 410 a 500 °C, se propone que la adición del grupo fenilo a los MWCNT, permite una descomposición lenta de los nanotubos, alterando su temperatura original debido a la adición de las moléculas orgánicas, en este caso EtCor, ya que estas últimas generan una mayor cantidad de radicales libre durante la descomposición, produciendo así una estabilidad térmica en el comportamiento de los MWCNT<sup>96</sup>.



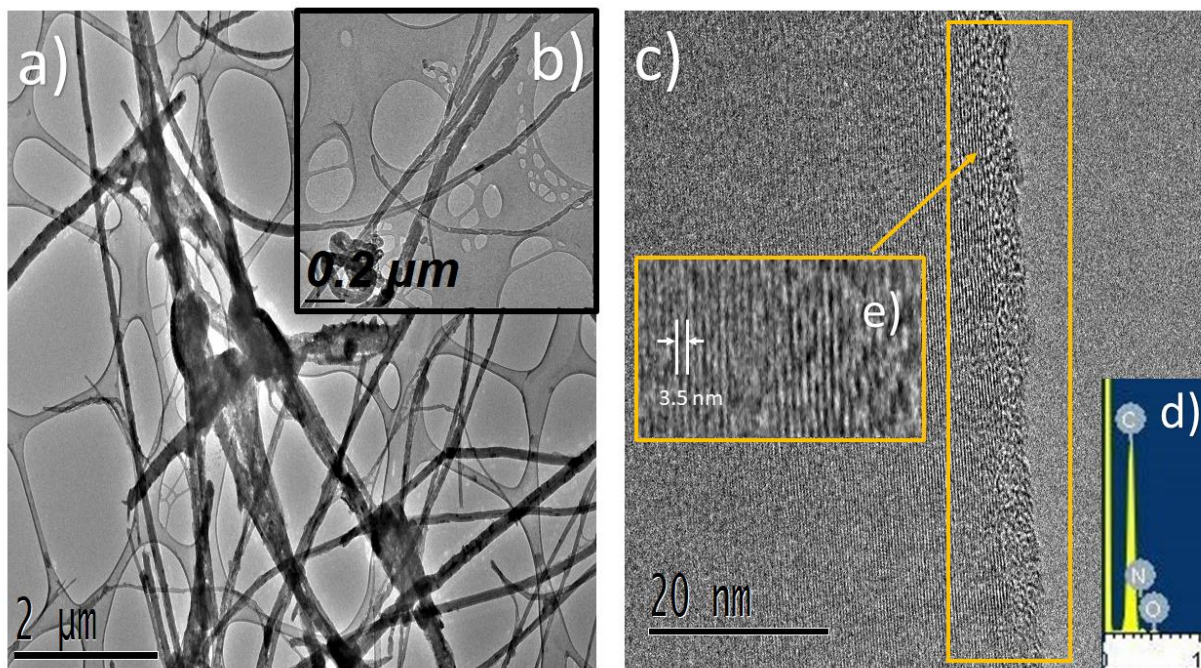
**Figura 44.** TGA de: a) MWCNT puro y b) MWCNT Azo-EtCor.



**Figura 45.** Propuesta de la descomposición de MWCNT-AzoEtCor.

### TEM para MWCNT-AzoEtCor

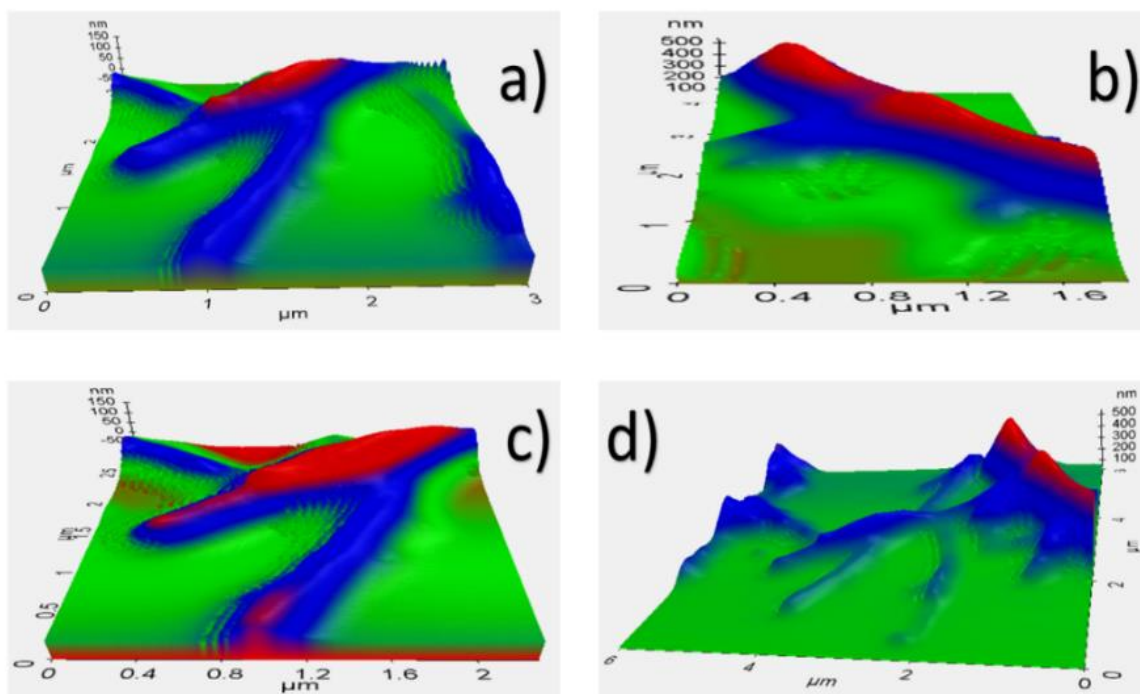
En la figura 46a se muestra la presencia de MWCNT funcionalizados con un agregado que se encuentra formando cúmulos, los cuales se observan con un contraste negro además de zonas difusas donde se unen los nanotubos (Marsh *et al.*<sup>97</sup>), esto se debe a que se depositaron los grupos AzoEtCor en las paredes exteriores de los nanotubos, algunos de los nanotubos se encuentran dispersos. En la figura 46b que comprende los MWCNT puro, para comparar con la figura anterior, que no existen cúmulos, se encuentran algunas manchas de color negro, las cuales están en el centro del nanotubo, esto es Fe que queda encapsulado en el material al momento de sintetizarlo. En la figura 46c se hizo una ampliación de una zona amorfa sobre los nanotubos lo cual se asigna al grupo AzoEtCor funcionalizado sobre el nanotubo, en la imagen se puede apreciar que no se generaron más defectos en los nanotubos con el método que se utilizó para la funcionalización. El equipo tiene integrado un sistema de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X o EDS (por sus siglas en inglés) en la figura 45d se determinó por EDS que existe presencia (0.88 %) y oxígeno (1.30 %), esto es evidencia de la unión del grupo AzoEtCor sobre MWCNT.



**Figura 46.** MWCNT funcionalizados con AzoEtCor: a) 2μm, b) 0.2 μm, c) 20 nm, d) EDS y e) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para MWCNT-AzoEtCor.

#### **AFM para MWCNT-EtCor y MWCNT-AzoEtCor**

De la microscopia de fuerza atómica (AFM) se presentan la figura 47 a-d se muestran las imágenes de AFM mostrando la presencia de zonas con diferentes colores, especialmente en la zona de color rojo, la cual se encuentra a unos nanómetros sobre la superficie de los nanotubos (zona de color azul), donde se atribuye al éter corona unido covalentemente al MWCNT, estas son las regiones donde se agregaron los compuestos diazonio. A partir de las micrografías obtenidas se observa que el método utilizado para funcionalizar no generó más deformaciones o cambios en la superficie de los nanotubos. Esto se confirma con el análisis de Raman, el cual está representado con las bandas D y G, donde no se apreciaron cambios significativos.



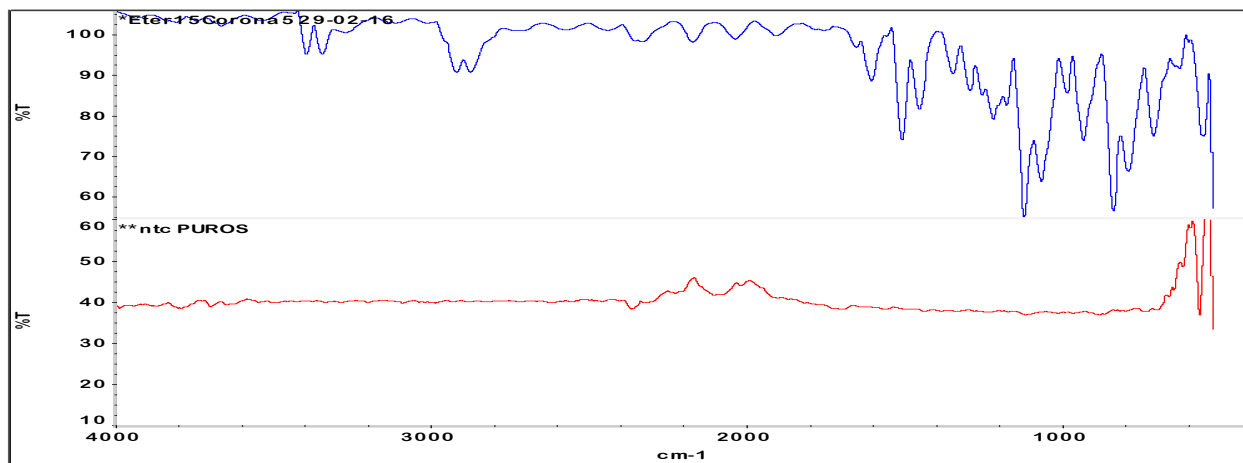
**Figura 47.** Micrografías de AFM de a), b) MWCNT-EtCor; c) y d) MWCNT-AzoEtCor.

## 5.5 Impregnado de NP en MWCNT funcionalizados

### 5.5.1 para MWCNT-EtCor con NP de Cu

#### FT-IR para MWCNT-EtCor con NP de Cu

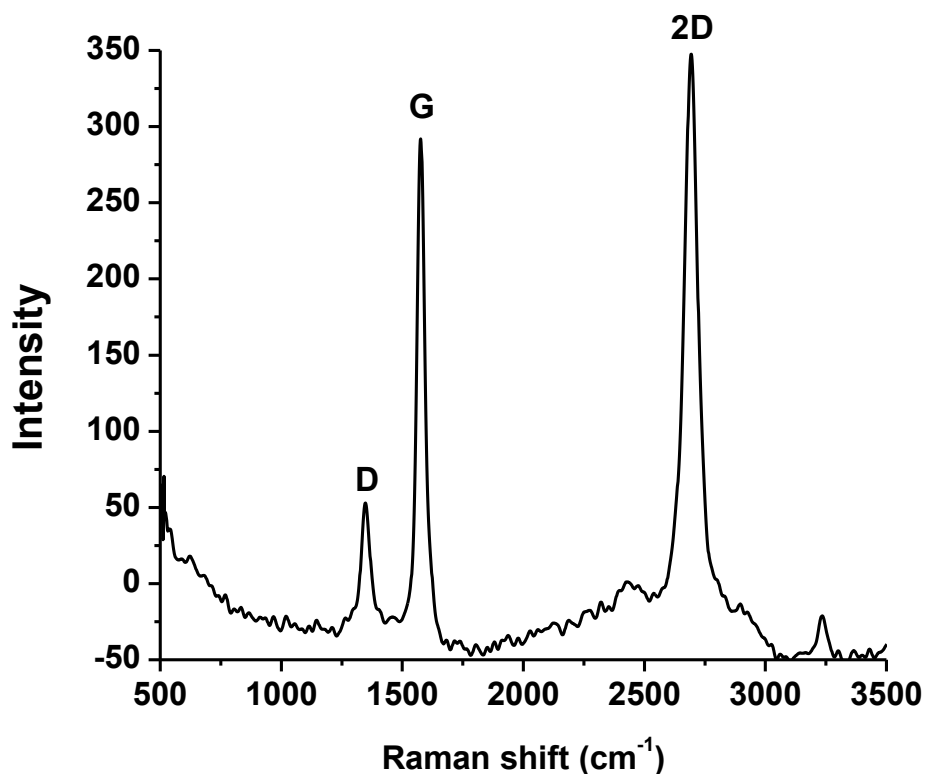
Con respecto a la espectroscopia de Infrarrojo se observa en la Figura 48a, como desapareció la banda del grupo Amino, lo cual adiciona que el éter corona unido a la pared del MWCNT. En la figura 48b, se puede apreciar que existen pocas señales, ya que en general se menciona en la literatura que el porcentaje de funcionalización es muy bajo. Por lo que solo se realizaron los demás análisis los cuales confirman el impregnado de las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados, como se menciona en un trabajo similar de Wepasnick *et al.*<sup>92</sup>, el análisis de FT-IR ha demostrado ser una técnica que no es particularmente informativa con respecto a la funcionalización en la superficie de los nanotubos. Otro problema que surge al utilizar IR en MWCNT, es en ocasiones una banda o vibración que se observa a  $3200\text{ cm}^{-1}$  que es continuamente asignada de forma errónea a los estiramientos de los grupos hidroxilo (OH) los cuales se asocian con los posibles enlaces unidos directamente a la superficie de los nanotubos, esta señal en realidad se asocia con agua adsorbida en los MWCNT. Así que se considera que la espectroscopia de IR no es efectiva para identificar la presencia o concentración de grupos funcionales en los MWCNT<sup>96</sup>.



**Figura 48.** Espectros de FT-IR a) EtCor y b) MWCNT-EtCor + NP Cu.

### Raman para MWCNT-EtCor con NP de Cu

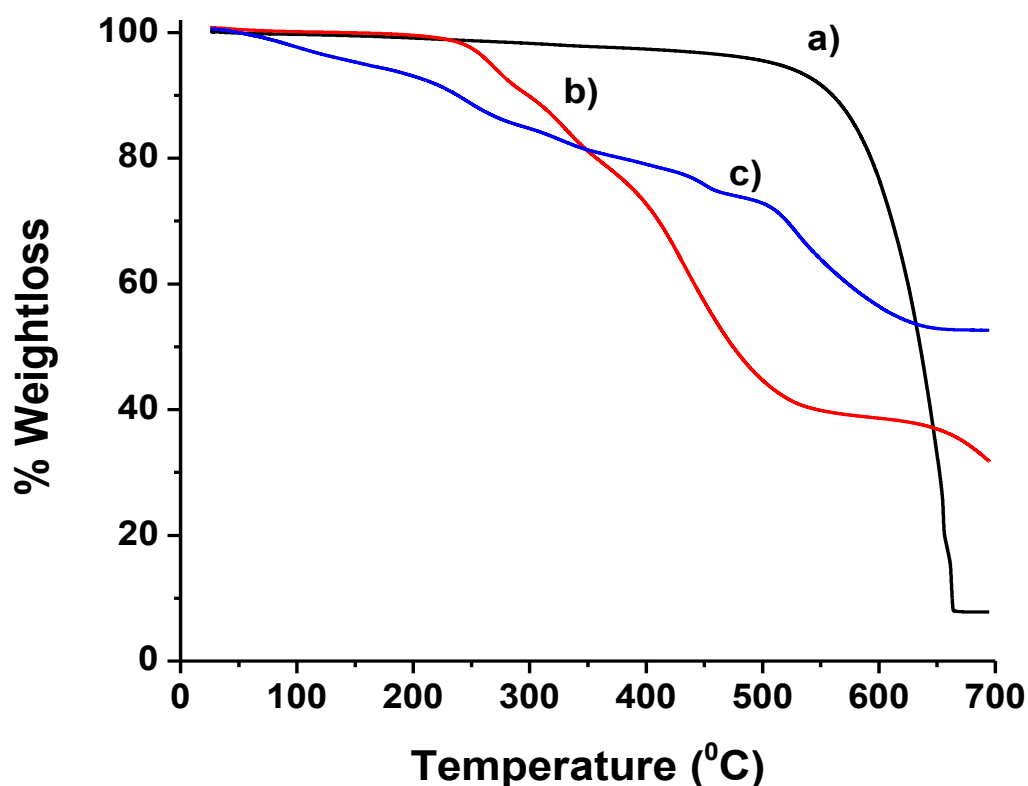
Respecto a la espectroscopia Raman, la muestra MWCNT-EtCor, presenta los siguientes resultados, Las bandas D y G en los espectros de Raman (Figura 49), corresponden al modo vibracional de los estiramientos que existen entre C-C (banda G) y la banda que nos ayuda a interpretar el desorden del material. Al calcular la relación de  $I_D/I_G = 0.33$ , se pueden deducir los defectos en el material en cuestión, los valores obtenidos de las muestras, con lo cual se infiere que existen pocos defectos, ya que entre mayor sea el valor ( $>1$ ), será un aumento de irregularidades, debido al método empleado para impregnar las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados. La banda 2D, se utiliza como una medida del número de capas de grafeno que se encuentran en el nanotubo de carbono<sup>93,94</sup>. La relación de  $I_D/I_G$  es una medida de los defectos en los MWCNT, una diferencia en los valores, comparado a los MWCNT puros y funcionalizados, son un indicio de la adhesión de las nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT donde se haya creado un sitio defectuoso o una interacción fuerte de las NP con MWCNT<sup>100</sup>.



**Figura 49.** Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP Cu.

### TGA para MWCNT-EtCor con NP de Cu

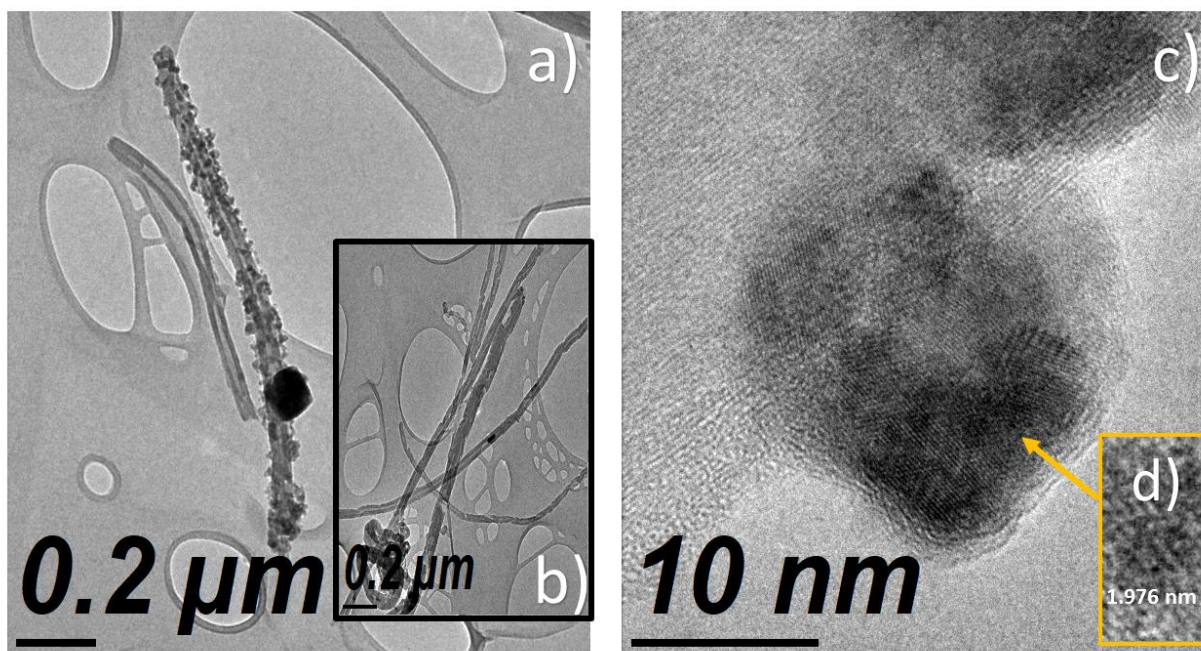
La técnica del TGA, nos permite observar las pérdidas de peso, tomando en cuenta al MWCNT como referencia, el cual se descompone a partir de los 600 °C. En la figura 50 se puede observar la pérdida de peso a partir de los 100 °C, esto se asigna a la humedad remanente en la muestra, lo cual es menos del 5%. Las siguientes pérdidas de peso, corresponderían al recubrimiento de EtCor que se encuentra en la superficie (~15%), esto ocurre antes de los 300 °C, ya que a esta temperatura sufren descomposición los compuestos orgánicos. Superando los 300 °C, se estima un 25% de NP de Cu adsorbidas en las paredes superficiales de los MWCNT. No se tiene un dato preciso de que cantidad de NP de Cu hay ya que el experimento se detuvo a 700 °C, igual que el resto de las pruebas realizadas.



**Figura 50.** TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-EtCor y c) MWCNT-EtCor+ NP Cu.

### TEM para MWCNT-EtCor con NP de Cu

Se puede apreciar en la Figura 51a que existen partículas adheridas a los MWCNT, en las zonas difusas donde anteriormente se detectó por EDS el grupo de éter corona. Se puede apreciar que existe una buena distribución a lo largo del nanotubo; sin embargo, existen algunas partículas que se aglomeraron, formando NP de diversos tamaños que van de 10 a 35 nm y algunos son amorfos. En la figura 51b que comprende los MWCNT puro, para comparar con la figura anterior, que no existen cúmulos ni nanopartículas, se encuentran algunas manchas de color negro, las cuales están en el centro del nanotubo, esto es Fe que queda encapsulado en el material al momento de sintetizarlo. En la figura 50c se determinó que existen partículas menores a 15 nm de diámetro, además de tener buena distribución y morfología uniforme, lo cual es importante ya que estas características son deseables para diversas aplicaciones, una de ellas como posible inductor apoptótico de células cancerígenas, donde se utilizan NP metálicas de Cu de entre 12 y 16 nm<sup>101</sup>. Se determinó  $d_{(e)} = 1.976$  nm, comparado con el valor reportado  $d_{(t)} = 1.977$  nm para las NP de Cu.



**Figura 51.** MWCNT + NP Cu: a) 2μm, b) MWCNT Puros y c) 20 nm, d) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para MWCNT-EtCor.

### XRD para MWCNT-EtCor con NP de Cu

En la figura 52 se muestra el espectro de XRD correspondiente al sistema constituido por MWCNT-EtCor impregnado con NP de Cu. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Cu sintetizadas, existen diversos ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200) y (220), en los ángulos  $2\theta = 43.0$ ,  $49.57$ ,  $73.77$ , respectivamente. Además existe una reflexión a  $2\theta = 24.5$  que corresponde a la familia de plano (002) del carbono grafitizado<sup>80</sup>. Utilizando como referencia la tarjeta **JCPDS No. 04-0836**. Aplicando la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el promedio de diámetro de partícula es de 29.66 nm.

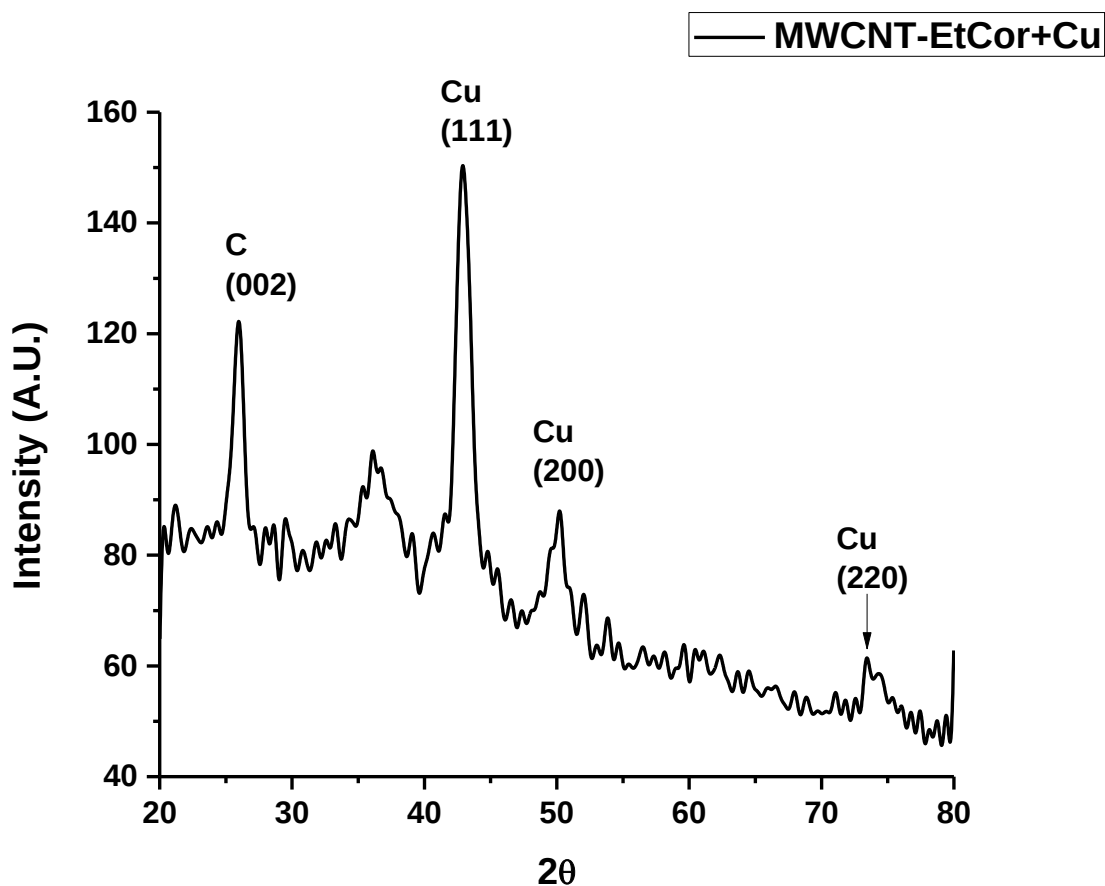
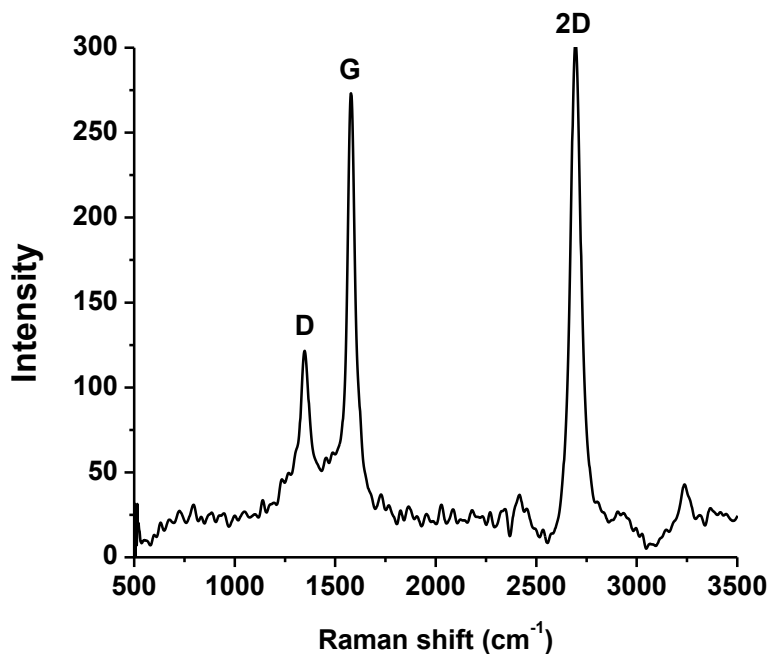


Figura 52. XRD para MWCNT EtCor con NP de Cu.

### 5.5.2 para MWCNT-AzoEtCor con NP de Cu

#### Raman para MWCNT-AzoEtCor con NP de Cu

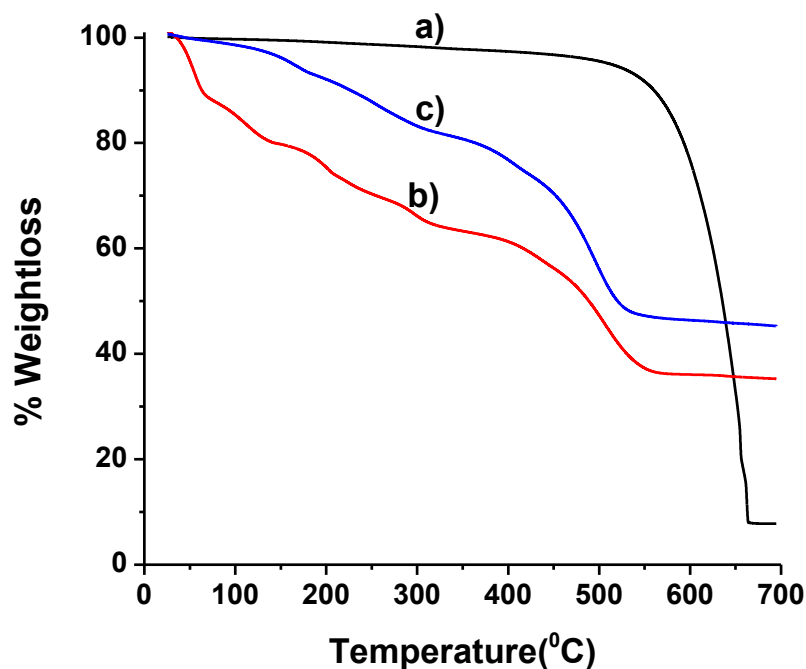
Respecto a la espectroscopia Raman, la figura 53 muestra MWCNT-AzoEtCor, arroja los siguientes resultados, Las bandas D y G en los espectros de Raman, corresponden al modo vibracional de los estiramientos que existen entre C-C (banda G) y la banda que nos ayuda a interpretar el desorden del material. Al calcular la relación de  $I_D/I_G=0.29$ , se puede deducir los defectos en el material en cuestión, los valores obtenidos de las muestras, con lo cual se infiere que existen pocos defectos, ya que entre mayor sea el valor ( $>1$ ), será un aumento de irregularidades y carbono amorfo presente<sup>78</sup>, debido al método empleado para impregnar las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados. La banda 2D, se utiliza como una medida del número de capas de grafeno que se encuentran en el nanotubo de carbono<sup>91,92</sup>. La relación de  $I_D/I_G$  es una medida de los defectos en los MWCNT, una diferencia en los valores, comparado a los MWCNT puros y funcionalizados, son un indicio de la adhesión de las nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT donde se haya creado un sitio defectuoso o una interacción fuerte de las NP con MWCNT<sup>100</sup>.



**Figura 53.** Espectros de Raman para MWCNT-EtCor con NP de Cu.

### TGA para MWCNT-AzoEtCor con NP de Cu

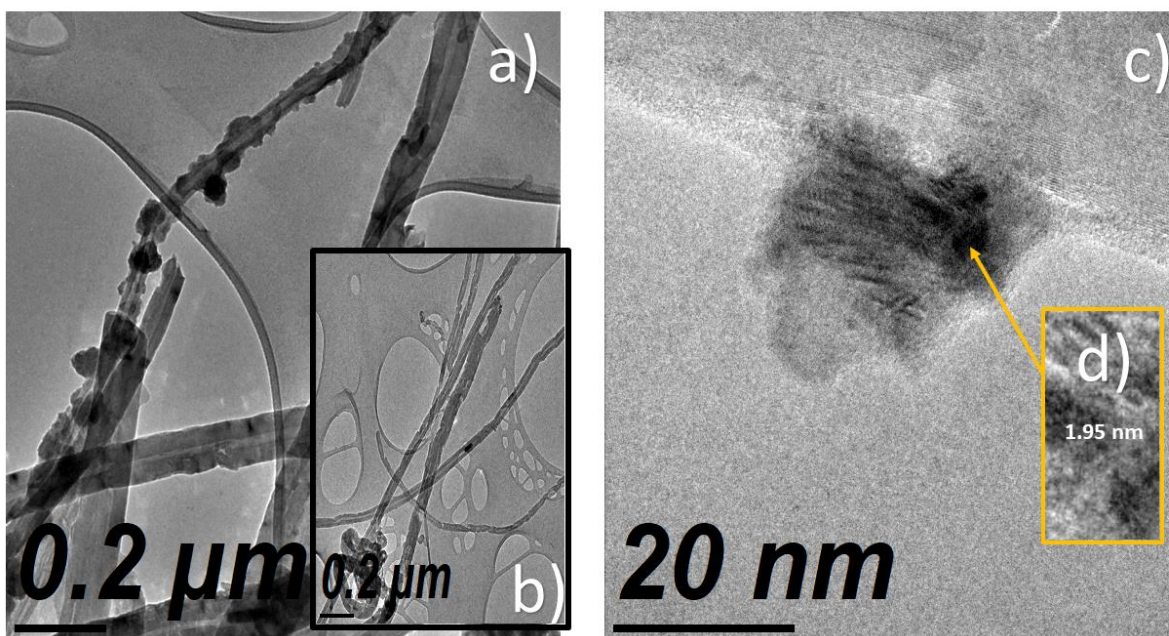
En la figura 54 se puede observar la comparación de los termogramas correspondientes para a) MWCNT puro, b) MWCNT AzoEtCor y c) MWCNT AzoEtCor + NP de Cu, donde pueden apreciar (Figura 54c) las pérdidas de peso a partir de los 50 °C, comienza perder lo que se asigna como humedad presente, como esta muestra contiene nanopartículas de Cu, se observan disminuciones menos pronunciadas como en la Figura 54b, los porcentajes de pérdida van del 12% y 22% que se asignan a los cúmulos que forman el complejo de la nanopartícula de cobre y el éter corona adherido a la pared del MWCNT. El termograma 54c no desciende tan pronunciado en comparación con la figura 54a, ya que el metal al ser de tamaño nanométrico se ve alterado en su punto de fusión. El fenómeno se genera cuando una estructura cristalina en fase sólida que desaparece (se funde) dando lugar a un estado líquido desordenado, por lo tanto, al cambiar de estado de agregación, tiene un punto de ebullición alto, como para que sea registrado por el equipo. Se obtuvo un total de 41% en peso del material adsorbido (Cu y EtCor) en la superficie de los MWCNT. Este porcentaje considera es el total, ya que se sustrajo la cantidad de Fe, del catalizador que contienen originalmente los MWCNT.



**Figura 54.** TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-AzoEtCor y c) MWCNT-AzoEtCor+NP Cu.

### TEM para MWCNT-AzoEtCor con NP de Cu

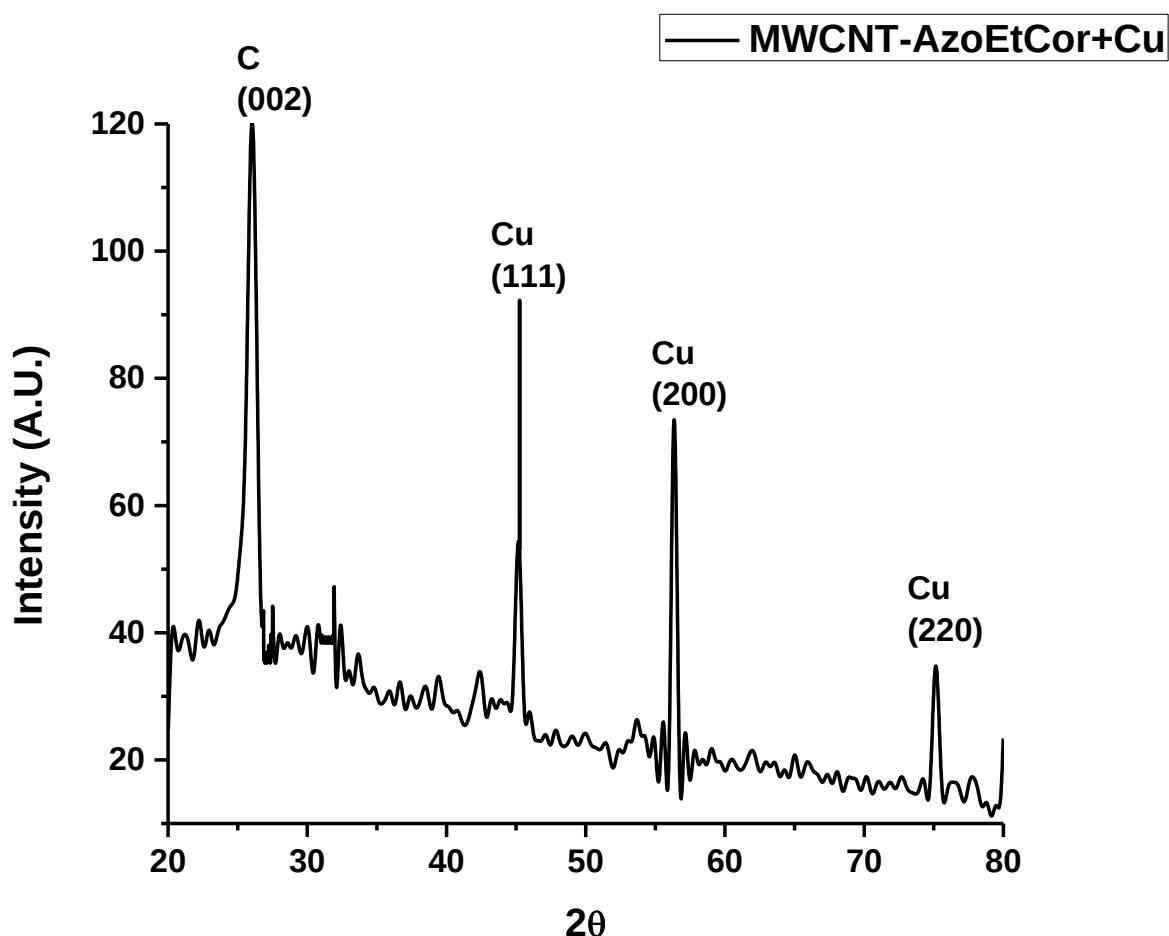
Las micrografías de TEM para los MWCNT funcionalizados con Éter Corona, impregnados con los NP de Cu (**MWCNT-AzoEtCor + Cu**). Se puede apreciar en la Figura 55a donde hay partículas adheridas a los MWCNT, en las zonas difusas donde anteriormente se detectó el grupo de AzoEtCor. En la figura 55b que comprende los MWCNT puro, para comparar con la figura anterior, que no existen cúmulos ni nanopartículas, se encuentran algunas manchas de color negro, las cuales están en el centro del nanotubo, esto es Fe que queda encapsulado en el material al momento de sintetizarlo. En la figura 55c se estima que hay partículas <15 nm de diámetro; aunque existen cúmulos de mayor tamaño por lo que se tendría que modificar alguna de las variables del método de impregnado, además de tener buena distribución y morfología uniforme. Esta característica puede ser aprovechada para utilizar las NP de Cu impregnadas en los MWCNT-EtCor, como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica como la reacción de Ullmann, electrolisis, por mencionar algunas<sup>102</sup>. Se determino  $d_{(e)} = 1.95$  nm, comparado con el valor reportado  $d_{(t)} = 1.977$  nm para las NP de Cu.



**Figura 55.** MWCNT-AzoEtCor + NP Cu: a) 2μm, b) MWCNT Puros, c) 20 nm, d) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para MWCNT-AzoEtCor + NP Cu.

### XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Cu

En la Figura 56 se muestra el difractograma de XRD correspondiente al sistema constituido por MWCNT-AzoEtCor impregnado con NP de Cu. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Cu sintetizadas, existen diversos ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200) y (220), en los ángulos  $2\theta = 45.32$ ,  $56.36$ ,  $75.20$ , respectivamente. Además existe una reflexión a  $2\theta = 26.02$  que corresponde a la familia de plano (002) del carbono grafitizado<sup>80</sup>. Se utilizó como referencia la tarjeta **JCPDS No. 86-1326** para comparar las señales obtenidas; para las NP de cobre se aplicó la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el promedio de diámetro de partícula es de 23 nm.

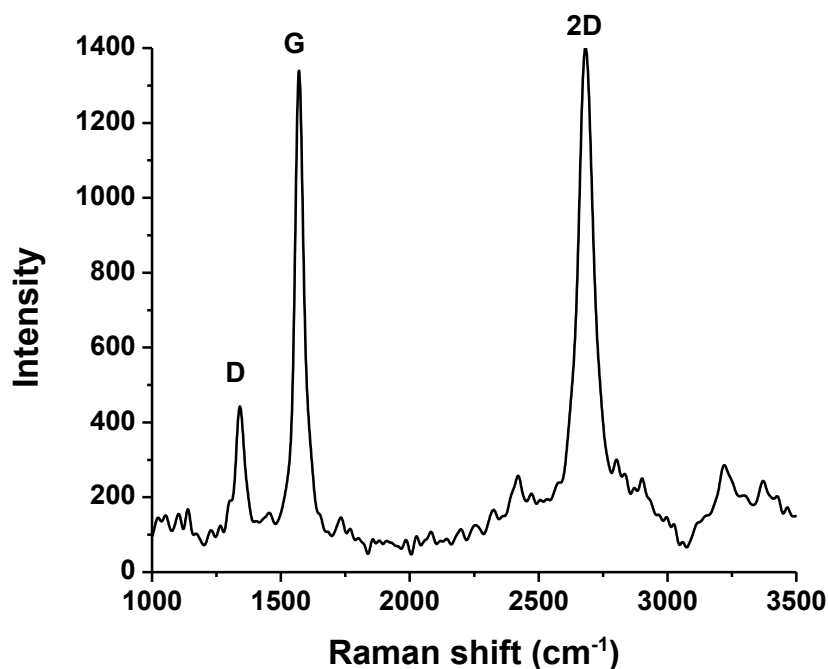


**Figura 56.** XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Cu.

### 5.5.3 MWCNT EtCor con NP de Ni

#### Raman para MWCNT-EtCor con NP de Ni

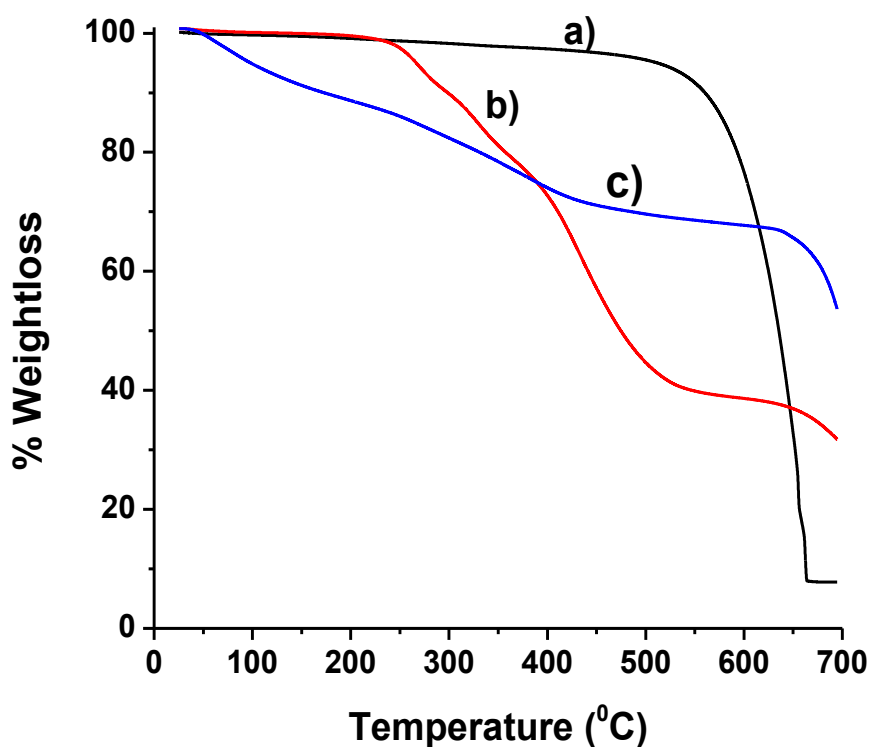
Respecto a la espectroscopia Raman, la muestra MWCNT-EtCor + NP Ni, arroja los siguientes resultados, Las bandas D y G en los espectros de Raman (Figura 57), corresponden al modo vibracional de los estiramientos que existen entre C-C (banda G) y la banda que nos ayuda a interpretar el desorden del material. Al calcular la relación de  $I_D/I_G=0.25$ , se puede deducir los defectos en el material en cuestión, los valores obtenidos de las muestras, con lo cual se infiere que existen pocos defectos, ya que entre mayor sea el valor ( $>1$ ), será un aumento de irregularidades, debido al método empleado para impregnar las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados. La banda 2D, se utiliza como una medida del número de capas de grafeno que se encuentran en el nanotubo de carbono<sup>91,92</sup>. La relación de  $I_D/I_G$  es una medida de los defectos en los MWCNT, una diferencia en los valores, comparado a los MWCNT puros y funcionalizados, son un indicio de la adhesión de las nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT donde se haya creado un sitio defectuoso o una interacción fuerte de las NP con MWCNT<sup>100</sup>.



**Figura 57.** Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP de Ni.

### TGA para MWCNT-EtCor con NP de Ni

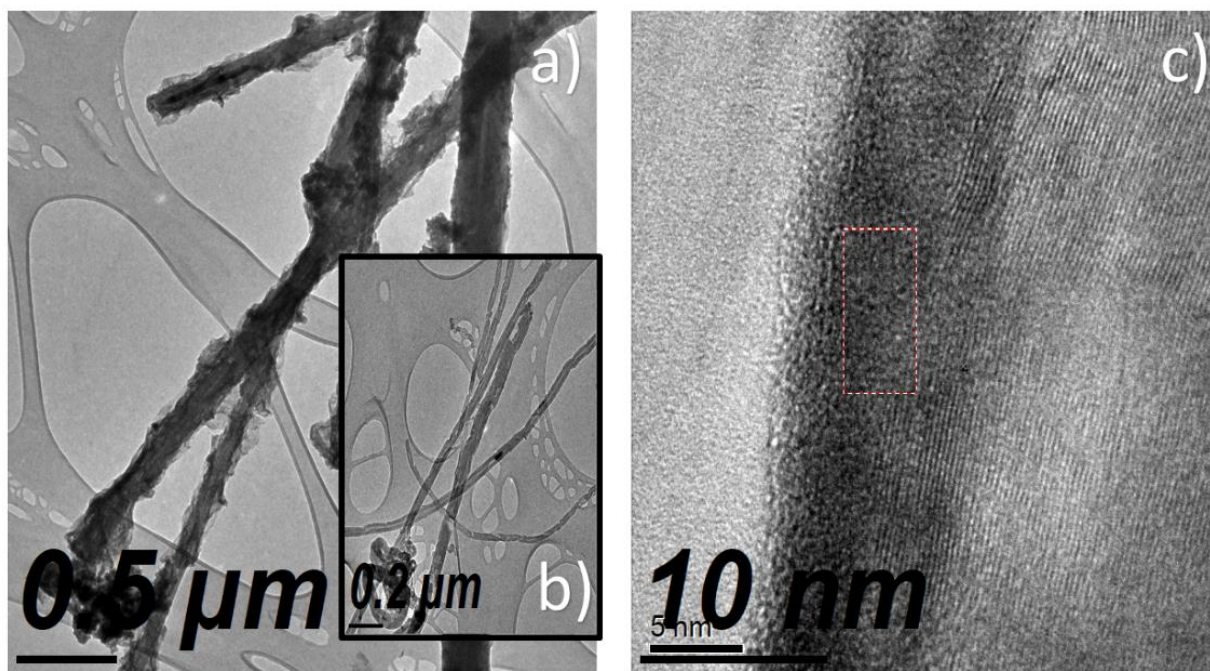
La figura 58 muestra el termograma de TGA correspondiente a: a) MWCNT puro, b) MWCNT EtCor y c) MWCNT EtCor + NP Ni, donde se pueden apreciar (Figura 58c) las pérdidas de peso a partir de los 50 °C, con una pérdida continua del 33% (350 °C), la descomposición de los grupos organicos agregados ocurren en este rango de temperatura, teniendo así únicamente los MWCNT con las NP de Ni. Al continuar el calentamiento hasta llegar a los 650 °C, en esta etapa ya se han consumido los MWCNT y los grupos adheridos. Se calculó que se obtuvo un total de 47% en peso del metal adsorbido (Ni) en la superficie de los MWCNT. Este porcentaje considera es el total, ya que se sustrajo la cantidad de Ni, del catalizador que contienen originalmente los MWCNT.



**Figura 58.** TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-EtCor y c) MWCNT-EtCor + NP Ni.

### TEM para MWCNT-EtCor con NP de Ni

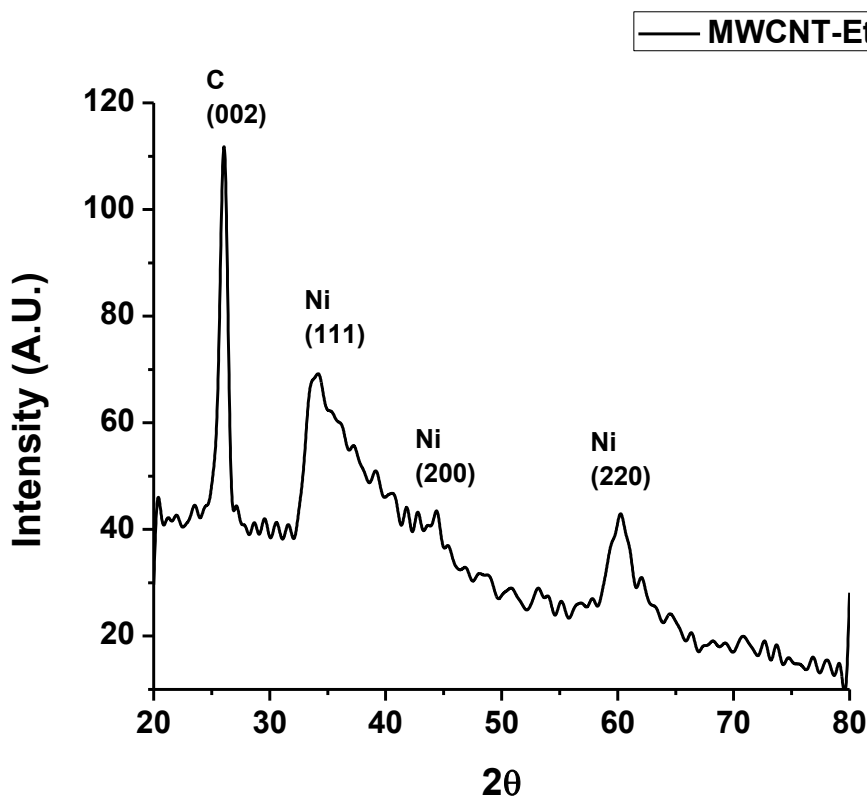
Las micrografías TEM para MWCNT funcionalizados con Éter Corona, impregnados con los NP de Ni (**MWCNT-EtCor + Ni**). Se puede apreciar en la Figura 59a donde existen partículas adheridas a los MWCNT, en las zonas difusas donde anteriormente se detectó el grupo de EtCor que se adicionó previamente a los MWCNT. En la figura 59b que comprende los MWCNT puro, para comparar con la figura 59a, que no existen cúmulos ni nanopartículas, se encuentran algunas manchas de color negro, las cuales están en el centro del nanotubo, esto es Ni que queda encapsulado en el material al momento de sintetizarlo. En la figura 59c se estima que hay partículas <40 nm de diámetro; aunque existen cúmulos de mayor tamaño, además de tener buena distribución y morfología uniforme. Estas nanopartículas pueden ser utilizadas en aplicaciones como en celdas de energía, donde Zhuang *et al*<sup>103</sup> doparon materiales en base de carbono con NP de níquel para incrementar el área superficial del material que sirve como almacén de Hidrógeno.



**Figura 59.** TEM para MWCNT-EtCor con NP de Ni, a) 0.5  $\mu\text{m}$ , b) MWCNT puros y c) 10 nm.

### XRD para MWCNT-EtCor con NP de Ni

La Figura 60 se muestra el difractograma de XRD correspondiente al sistema constituido por MWCNT-EtCor impregnado con NP de Ni. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Ni sintetizadas, existen diversos ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200) y (220)<sup>85</sup> en los ángulos  $2\theta = 34.13$ ,  $44.44$ ,  $60.20$  respectivamente. Además existe una reflexión a  $2\theta = 24.5$  que corresponde a la familia de plano (002) del carbono grafitizado<sup>80</sup>. Los cuales se compararon con la tarjeta **JCPDS No. 04-0835**. Para las NP de níquel se aplicó la ecuación de Debye-Scherrer y se obtuvo el promedio de diámetro de partícula es de 33 nm.

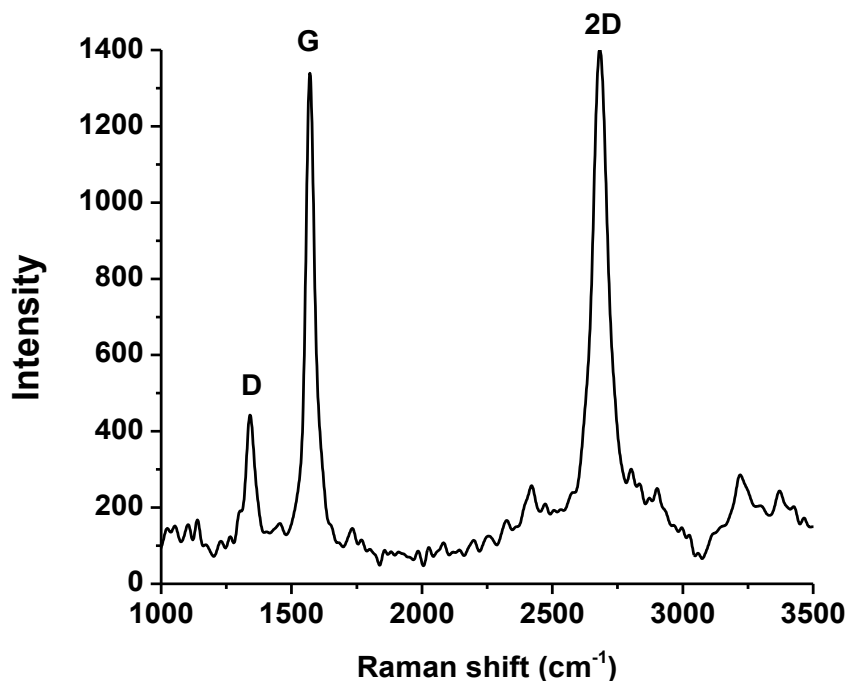


**Figura 60.** XRD para MWCNT-EtCor con NP de Ni.

#### 5.5.4 MWCNT AzoEtCor Ni

##### Raman para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ni

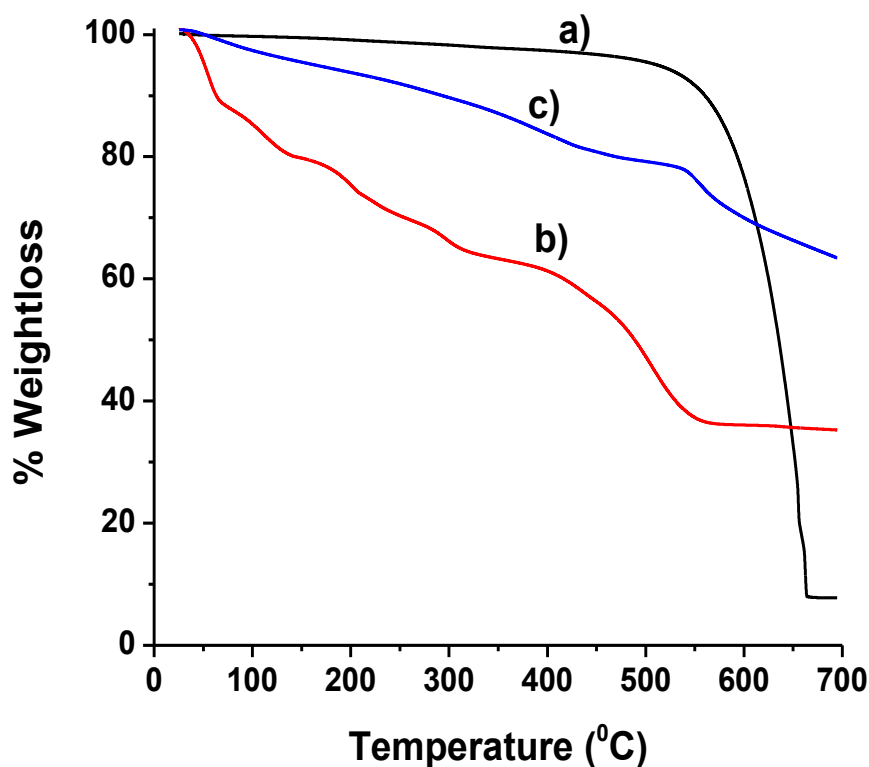
Respecto a la espectroscopia Raman, la muestra MWCNT-EtCor+ NP Ni, arroja los siguientes resultados, Las bandas D y G en los espectros de Raman (Figura 61), corresponden al modo vibracional de los estiramientos que existen entre C-C (banda G) y la banda que nos ayuda a interpretar el desorden del material. Al calcular la relación de  $I_D/I_G=0.27$ , se puede deducir los defectos en el material en cuestión, los valores obtenidos de las muestras, con lo cual se infiere que existen pocos defectos, ya que entre mayor sea el valor ( $>1$ ), será un aumento de irregularidades, debido al método empleado para impregnar las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados. La banda 2D, se utiliza como una medida del número de capas de grafeno que se encuentran en el nanotubo de carbono <sup>91,92</sup>. La relación de  $I_D/I_G$  es una medida de los defectos en los MWCNT, una diferencia en los valores, comparado a los MWCNT puros y funcionalizados, son un indicio de la adhesión de las nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT donde se haya creado un sitio defectuoso o una interacción fuerte de las NP con MWCNT<sup>100</sup>.



**Figura 61.** Espectros de Raman MWCNT-AzoEtCor + NP de Ni.

### TGA para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ni

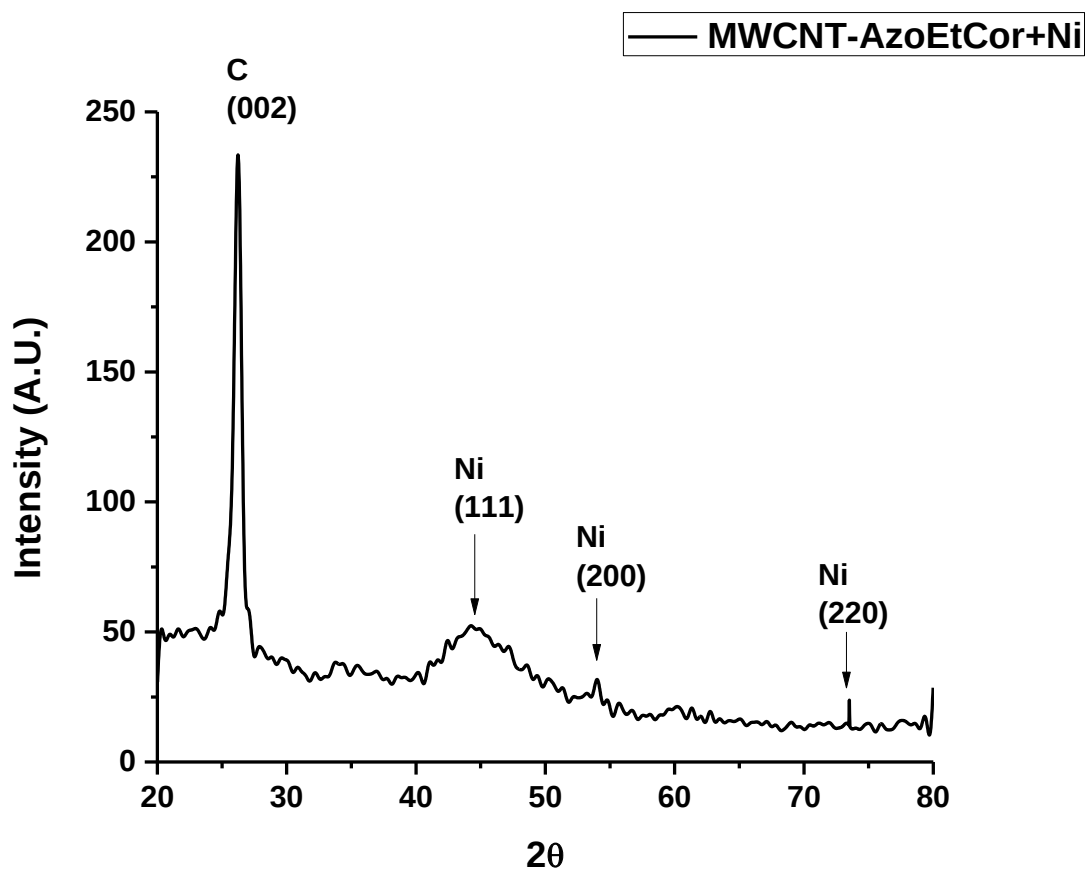
La figura 62 se muestra el termograma de: a) MWCNT puro, b) MWCNT-AzoEtCor y c) MWCNT-AzoEtCor + NP Ni. Desde el comienzo del análisis se observa una pérdida continua de peso, esto se debe a la descomposición del EtCor que se agregó a la pared del MWCNT. Posteriormente después de los 550 °C, comienza la descomposición de los nanotubos, y continua así hasta el término del análisis (700 °C). Se calculó que se obtuvo un total de 59% en peso del material adsorbido (NP de Ni y EtCor) en la superficie de los MWCNT.



**Figura 62.** TGA de MWCNT puros, MWCNT- AzoEtCor y MWCNT- AzoEtCor + NP de Ni.

### XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ni

En la Figura 63 se muestra el espectro de difracción de XRD correspondiente al sistema constituido por MWCNT-AzoEtCor impregnado con NP de Ni. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Ni sintetizadas, existen diversos ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200), (220)<sup>85</sup> en los ángulos  $2\theta = 44.37$ ,  $53.97$ ,  $73.46$  respectivamente. Además existe una reflexión a  $2\theta = 26.29$  que corresponde a la familia de plano (002) del carbono grafitizado<sup>80</sup>. Los cuales se compararon con la tarjeta **JCPDS No. 04-0835**. Para las NP de níquel se aplicó la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el promedio de diámetro de partícula es de 25 nm.

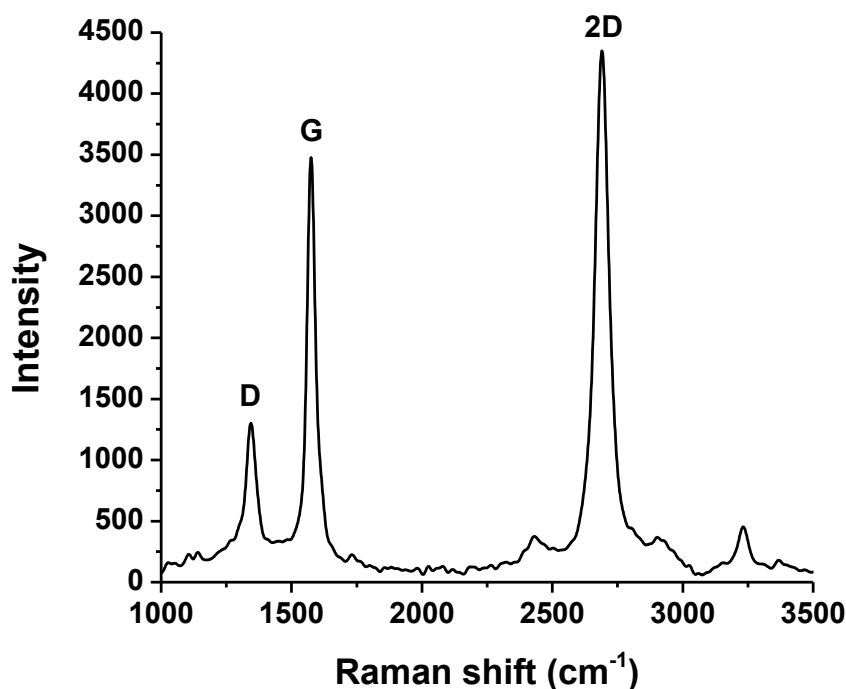


**Figura 63.** XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ni.

### 5.5.5 MWCNT-EtCor con NP de Fe

#### Raman para MWCNT-EtCor con NP de Fe

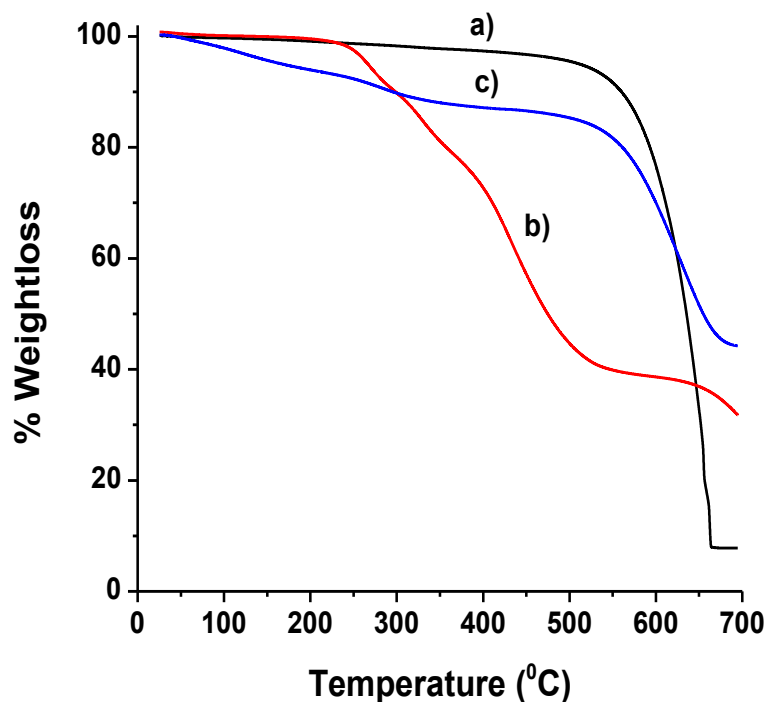
Respecto a la espectroscopia Raman, la muestra MWCNT-EtCor+NP Fe, arroja los siguientes resultados, Las bandas D y G en los espectros de Raman (Figura 64), corresponden al modo vibracional de los estiramientos que existen entre C-C (banda G) y la banda que nos ayuda a interpretar el desorden del material. Al calcular la relación de  $I_D/I_G=0.33$ , se puede deducir los defectos en el material en cuestión, los valores obtenidos de las muestras, con lo cual se infiere que existen pocos defectos, ya que entre mayor sea el valor ( $>1$ ), será un aumento de irregularidades, debido al método empleado para impregnar las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados. La banda 2D, se utiliza como una medida del número de capas de grafeno que se encuentran en el nanotubo de carbono<sup>93,94,98</sup>. La relación de  $I_D/I_G$  es una medida de los defectos en los MWCNT, una diferencia en los valores, comparado a los MWCNT puros y funcionalizados, son un indicio de la adhesión de las nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT donde se haya creado un sitio defectuoso o una interacción fuerte de las NP con MWCNT<sup>100</sup>.



**Figura 64.** Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP de Fe.

### TGA para MWCNT-EtCor con NP de Fe

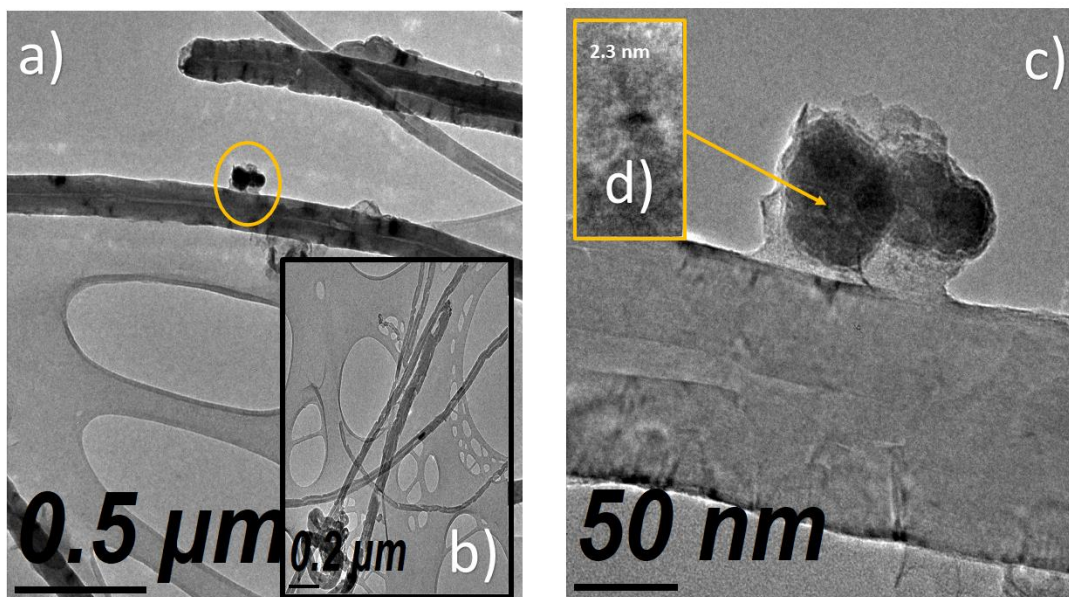
En la figura 65 se puede observar la comparación de los termogramas correspondientes para a) MWCNT puro, b) MWCNT EtCor y c) MWCNT EtCor + NP de Fe, donde pueden apreciar (Figura 65c) las pérdidas de peso a partir de los 50 °C, como esta muestra contiene nanopartículas de Fe, se observan disminuciones menos pronunciadas como en la Figura 65b, los porcentajes de pérdida van del 12% y 8% aproximadamente, que se asignan a los cúmulos que forman el complejo de la nanopartícula del hierro y el éter corona adherido a la pared del MWCNT. Se obtuvo que se obtuvo un total de 38% en peso del material adsorbido (NP de Fe y EtCor) en la superficie de los MWCNT.



**Figura 65.** TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-EtCor y c) MWCNT-EtCor + NP Fe.

### TEM para MWCNT-EtCor con NP de Fe

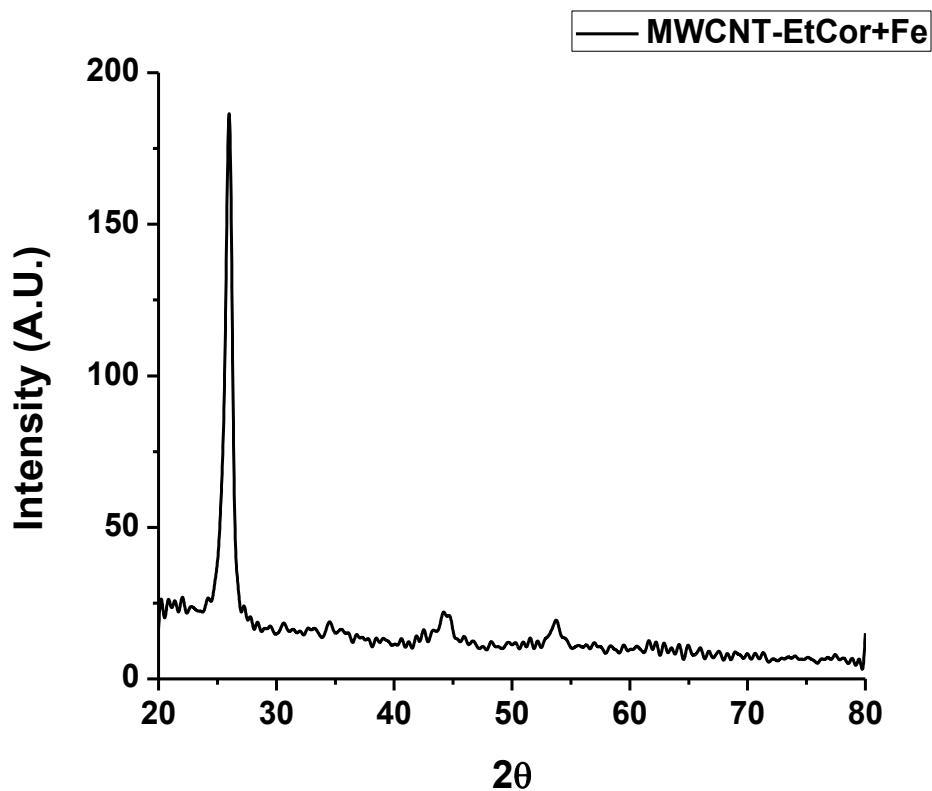
Para los MWCNT funcionalizados con Éter Corona, impregnados con los NP de Fe (**MWCNT-EtCor + NP Fe**). Se puede apreciar en la Figura 66a existen partículas adheridas a los MWCNT, en las zonas difusas donde anteriormente se detectó el grupo de EtCor que se adicionó previamente a los MWCNT. En la figura 66b que comprende los MWCNT puro, para comparar con la figura anterior, que no existen cúmulos ni nanoparticulas, se encuentran algunas manchas de color negro, las cuales están en el centro del nanotubo, esto es Fe que queda encapsulado en el material al momento de sintetizarlo. En la figura 66c se estima que hay partículas <40 nm de diámetro; aunque existen cúmulos de mayor tamaño, además de tener buena distribución y morfología uniforme. Generalmente son partículas de forma esférica, las cuales forman parte de una interacción entre el éter corona que se adiciono a los MWCNT, como se aprecia en la figura 66b, hay una región donde está envuelta la NP de Fe por el grupo que se adiciono al nanotubo. Se determino  $d_{(e)}=2.3$  nm, comparado con el valor reportado  $d_{(t)}= 2.51$  nm para las NP de Fe. Entre las posibles aplicaciones mencionadas por Nambam *et al.*<sup>104</sup> en reología, dopando con NP de Fe un composito polimérico con aumentando su punto de congelación y una alteración dramática de su viscoelasticidad.



**Figura 66.** MWCNT funcionalizados con EtCor + NP Fe: a) 0.5  $\mu$ m, b) MWCNT Puros, c) 50 nm, d) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para MWCNT-EtCor + NP Fe.

### XRD para MWCNT-EtCor con NP de Fe

En la Figura 67 se muestra el espectro de difracción de XRD correspondiente al sistema constituido por MWCNT-EtCor impregnado con NP de Fe. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Fe sintetizadas, existen diversos ángulos de reflexiones similares a  $\alpha$ -FeOOH<sup>105</sup>. Utilizando como referencia la tarjeta **JCPDS No. 81-0462**. Los nanocristales de hierro utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el promedio de diámetro de partícula es de 48.66 nm.



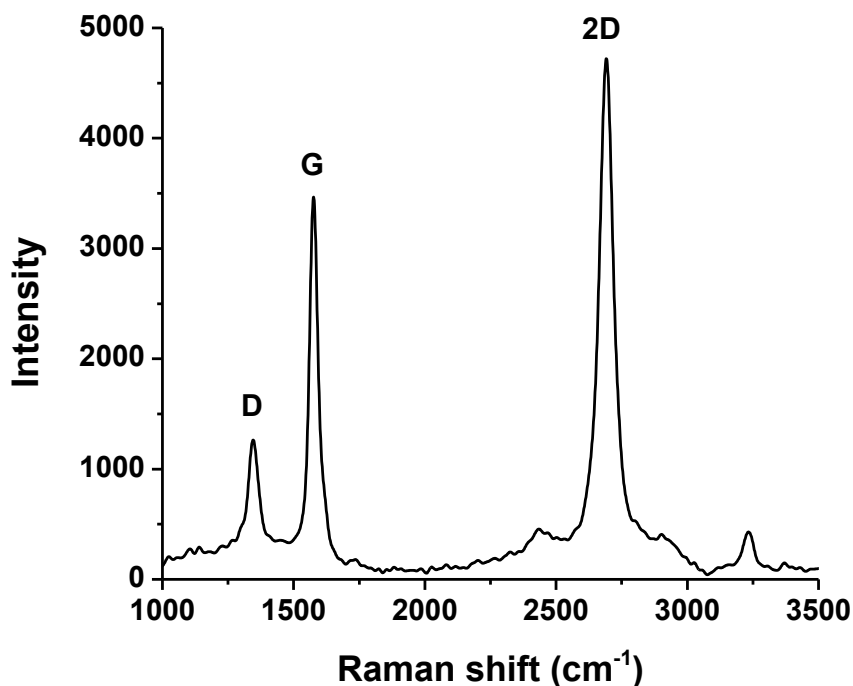
**Figura 67.** XRD para MWCNT-EtCor con NP de Fe.

Esta muestra se relaciona al  $\alpha$ -FeOOH; sin embargo, los patrones de difracción tienen definida una señal correspondiente al carbón amorfo, y como se puede observar en la figura 66b, la NP de Fe, se encuentra recubierta de carbón amorfo, por lo cual se enmascaran las señales de la NP, dicho de otra manera, no permite que se transmita una señal por parte de la NP de Fe.

### 5.5.6 MWCNT-AzoEtCor con NP de Fe

#### Raman para MWCNT-AzoEtCor con NP de Fe

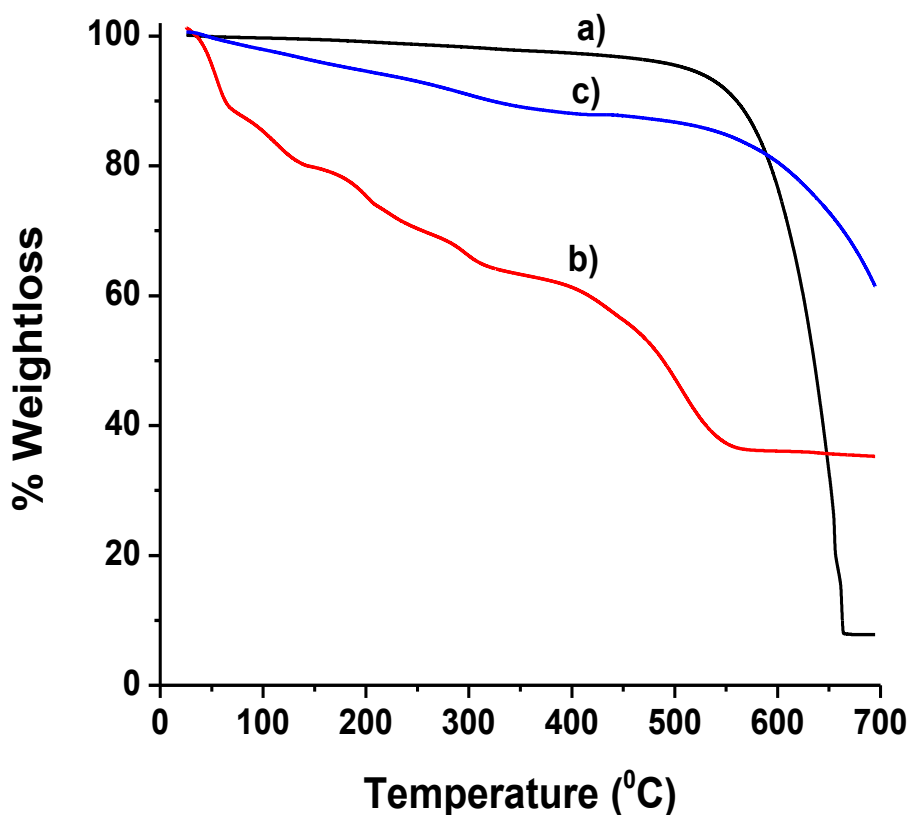
Respecto a la espectroscopia Raman, la muestra MWCNT-EtCor + NP Fe, arroja los siguientes resultados, Las bandas D y G en los espectros de Raman (Figura 68), corresponden al modo vibracional de los estiramientos que existen entre C-C (banda G) y la banda que nos ayuda a interpretar el desorden del material. Al calcular la relación de  $I_D/I_G=0.33$ , se puede deducir los defectos en el material en cuestión, los valores obtenidos de las muestras, con lo cual se infiere que existen pocos defectos, ya que entre mayor sea el valor ( $>1$ ), será un aumento de irregularidades, debido al método empleado para impregnar las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados. La banda 2D, se utiliza como una medida del número de capas de grafeno que se encuentran en el nanotubo de carbono <sup>91,92</sup>. La relación de  $I_D/I_G$  es una medida de los defectos en los MWCNT, una diferencia en los valores, comparado a los MWCNT puros y funcionalizados, son un indicio de la adhesión de las nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT donde se haya creado un sitio defectuoso o una interacción fuerte de las NP con MWCNT<sup>100</sup>.



**Figura 68.** Espectros de Raman MWCNT-AzoEtCor + NP de Fe.

### TGA para MWCNT-AzoEtCor con NP de Fe

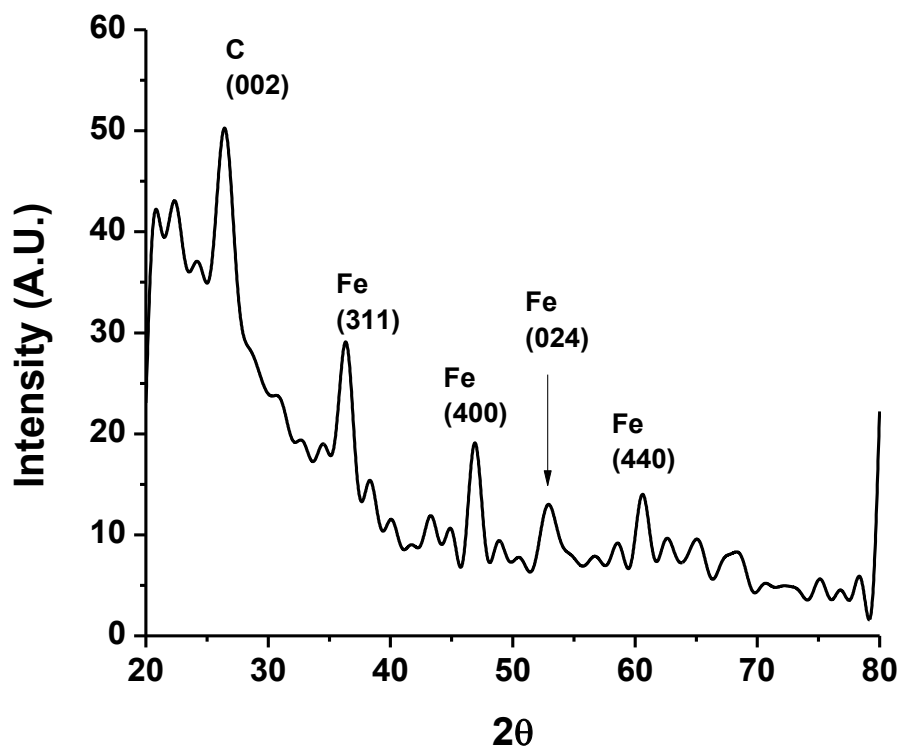
En la figura 69 se puede observar la comparación de los termogramas correspondientes para a) MWCNT puro, b) MWCNT AzoEtCor y c) MWCNT AzoEtCor + NP de Fe, donde se aprecia una pérdida continua de la muestra, esto se atribuye a la pérdida de las moléculas orgánicas (AzoEtCor) hasta poco antes de los 300 °C (11%). Después de esta temperatura, se observa una pérdida del 25%, lo que corresponde a la descomposición de los MWCNT. Se obtuvo un total de 55% en peso del metal adsorbido (Fe y AzoEtCor) en la superficie de los MWCNT.



**Figura 69.** Comparación de TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-AzoEtCor y c) MWCNT-AzoEtCor + NP de Fe.

### XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Fe

En la Figura 70 se muestra el espectro de difracción de XRD correspondiente al sistema constituido por MWCNT-AzoEtCor impregnado con NP de Fe. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de Fe sintetizadas, existen diversos ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (311), (400), (024) y (440)<sup>106</sup> en los ángulos  $2\theta = 36.39, 47.03, 52.98, 60.53$ , respectivamente. Además existe una reflexión a  $2\theta = 26.34$  que corresponde a la familia de plano (002) del carbono grafitizado<sup>80</sup>. Utilizando como referencia la tarjeta **JCPDS No.33-0664**<sup>94</sup>. Los nanocristales de hierro utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el promedio de diámetro de partícula es de 25 nm.

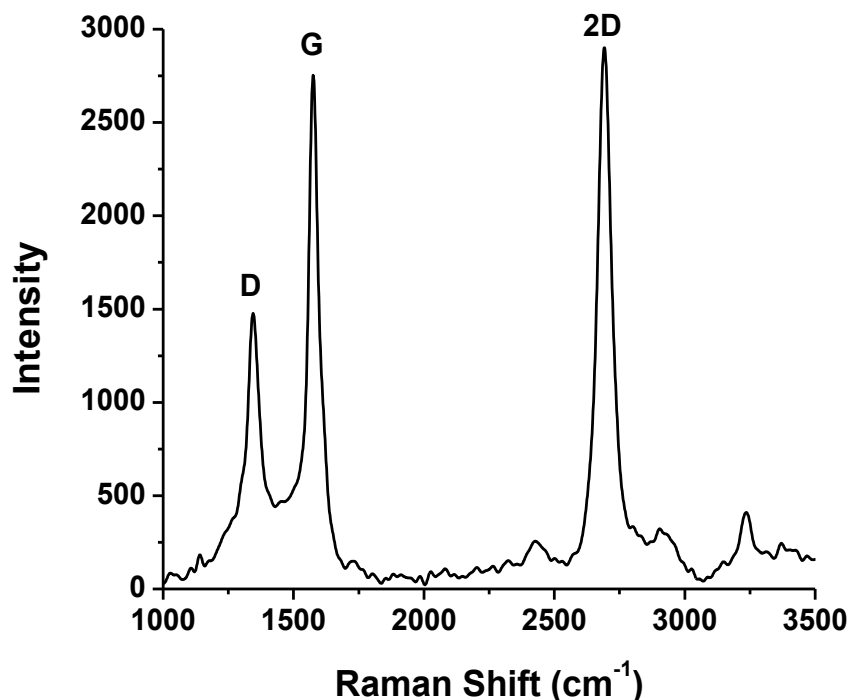


**Figura 70.** XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Fe.

### 5.5.7 MWCNT-EtCor con NP de Ag

#### Raman para MWCNT-EtCor con NP de Ag

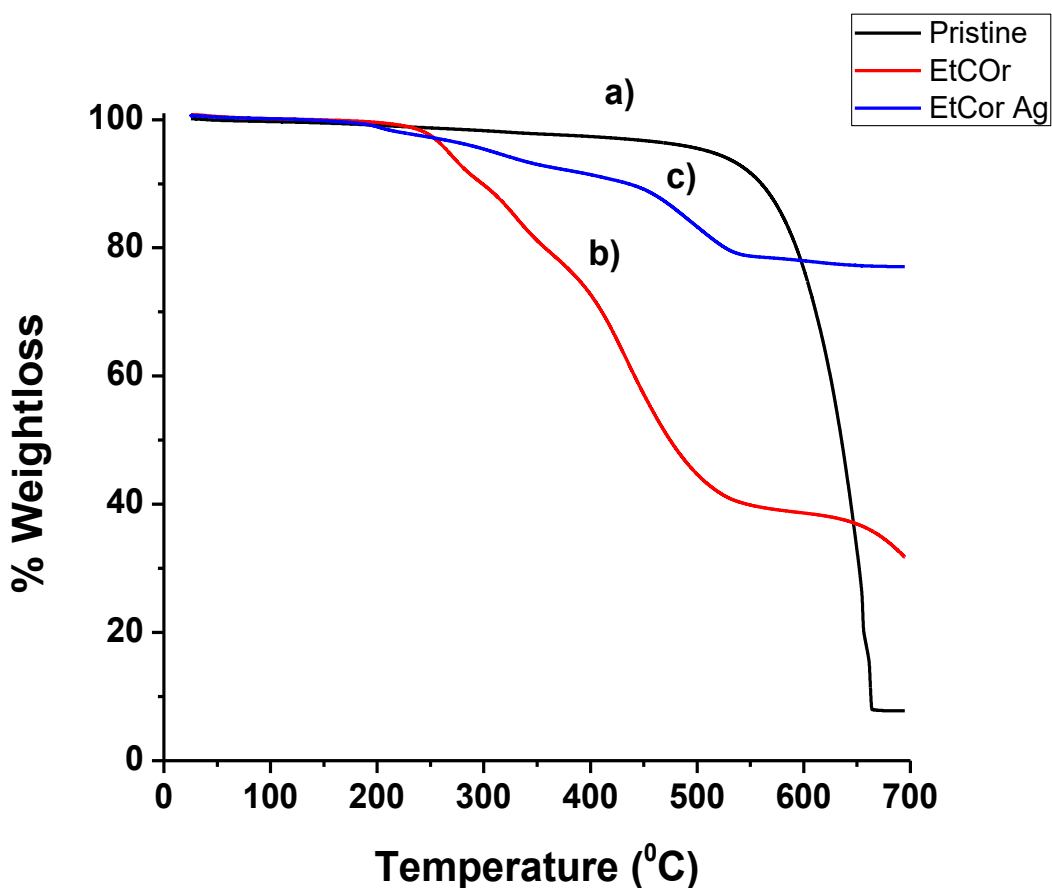
Respecto a la espectroscopia Raman, la figura 71 muestra MWCNT-EtCor + NP Ag, arroja los siguientes resultados, Las bandas D y G, corresponden al modo vibracional de los estiramientos que existen entre C-C (banda G) y la banda que nos ayuda a interpretar el desorden del material. Al calcular la relación de  $I_D/I_G=0.44$ , se puede deducir los defectos en el material en cuestión, los valores obtenidos de las muestras, con lo cual se infiere que existen pocos defectos, ya que entre mayor sea el valor ( $>1$ ), será un aumento de irregularidades, debido al método empleado para impregnar las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados. La banda 2D, se utiliza como una posible medida del número de capas de grafeno que se encuentran en el nanotubo de carbono<sup>93,94</sup>. La relación de  $I_D/I_G$  es una medida de los defectos en los MWCNT, una diferencia en los valores, comparado a los MWCNT puros y funcionalizados, son un indicio de la adhesión de las nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT donde se haya creado un sitio defectuoso o una interacción fuerte de las NP con MWCNT<sup>100</sup>.



**Figura 71.** Espectros de Raman MWCNT-EtCor + NP de Ag.

### TGA para MWCNT-EtCor con NP de Ag

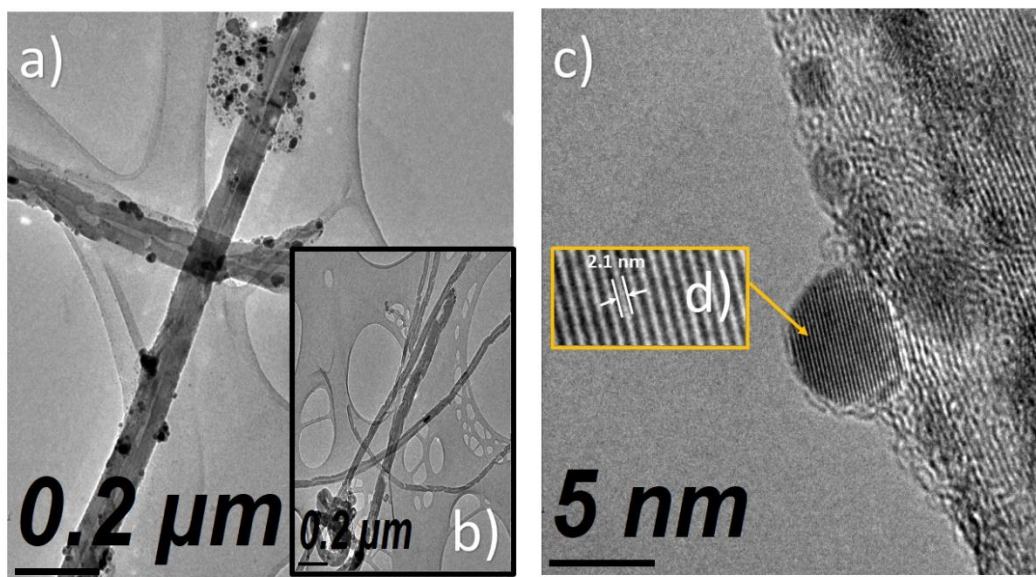
En la figura 72 se puede observar la comparación de los termogramas correspondientes para a) MWCNT puro, b) MWCNT EtCor y c) MWCNT EtCor + NP Ag, donde se puede apreciar (Figura 72c) las pérdidas de peso a partir de los 200 °C, esta muestra contiene nanopartículas de Ag, se observan disminuciones menos pronunciadas como en la Figura 72b, los porcentajes de pérdida varían entre 8% y 12% aproximadamente, que se asignan a los cúmulos que forman el complejo de la nanopartícula de la plata y el éter corona adherido a la pared del MWCNT. Se calculó que se obtuvo un total de 71% en peso del metal adsorbido (Ag) y EtCor en la superficie de los MWCNT.



**Figura 72.** TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-EtCor y c) MWCNT-EtCor + NP Ag.

### TEM para MWCNT-EtCor con NP de Ag

Los análisis por TEM se utilizó un equipo **JEM-2010** de emisión de campo. Para los MWCNT funcionalizados con Éter Corona, impregnados con los NP de Ag (**MWCNT/EtCor + Ag**). Se puede apreciar en la Figura 73a existen partículas adheridas a los MWCNT, en las zonas difusas donde anteriormente se detectó el grupo de éter corona. En la figura 73b que comprende los MWCNT puro, para comparar con la figura anterior, que no existen cúmulos, se encuentran algunas manchas de color negro, las cuales están en el centro del nanotubo, esto es Fe que queda encapsulado en el material al momento de sintetizarlo. En la figura 73c se aprecia con base al programa, son de aproximadamente 10 nm de diámetro; estas son en particular de los cuatro sistemas (Cu, Ni, Fe, Ag) que fueron utilizadas para la funcionalización sobre los nanotubos, las de menor tamaño y mayor uniformidad, aunque existen cúmulos de mayor tamaño, tienen buena distribución sobre la superficie funcionalizada. Se determino  $d_{(e)} = 2.1$  nm, comparado con el valor reportado  $d_{(t)} = 2.36$  nm para las NP de Ag. Dentro de las diversas aplicaciones para las NP de Ag, como reportó Mohan *et al.*<sup>107</sup> utilizaron MWCNT impregnados con Ag con actividad antibacteriana.



**Figura 73.** MWCNT funcionalizados con EtCor + NP Ag: a) 0.2 μm, b) MWCNT Puros, c) 5 nm, d) ampliación para determinar  $d_{(e)}$  para MWCNT-EtCor + NP Ag.

### XRD para MWCNT-EtCor con NP de Ag

En la Figura 74 se muestra el espectro de difracción de XRD correspondiente al sistema constituido por MWCNT-EtCor impregnado con NP de Ag. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de plata sintetizadas, existen diversos ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200), (220) y (311)<sup>108</sup> en los ángulos  $2\theta = 37.95, 44.19, 64.33, 77.19$ , respectivamente. Además existe una reflexión a  $2\theta = 26.06$  que corresponde a la familia de plano (002) del carbono grafitizado<sup>80</sup>. Utilizando como referencia la tarjeta **JCPDS No. 04-0783**. Para las NP de plata se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el promedio de diámetro de partícula es de 22.33 nm.

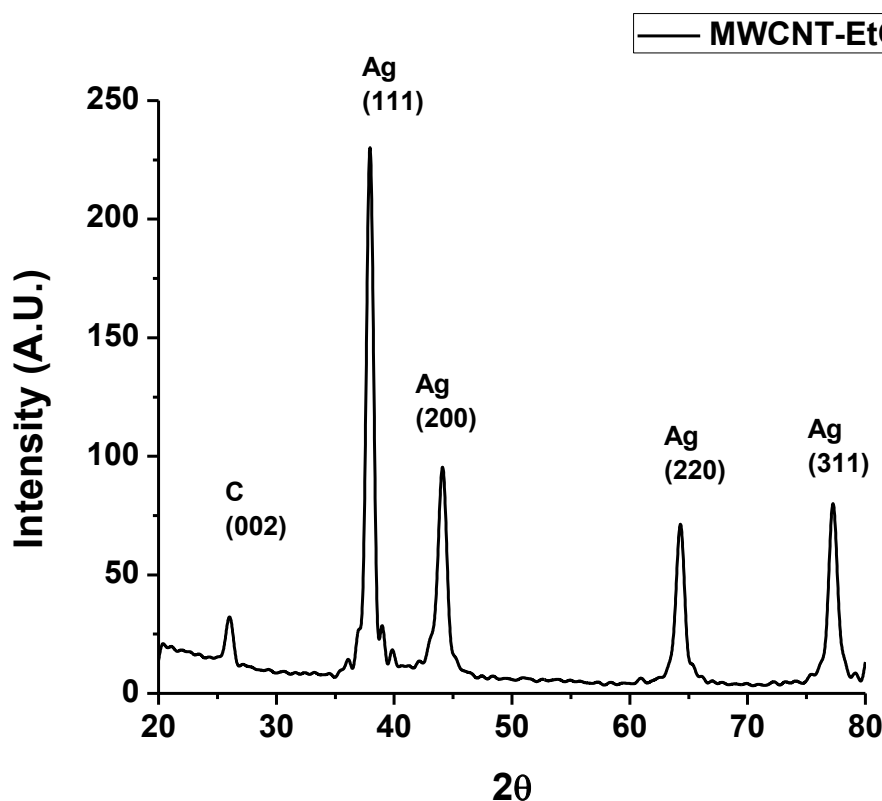
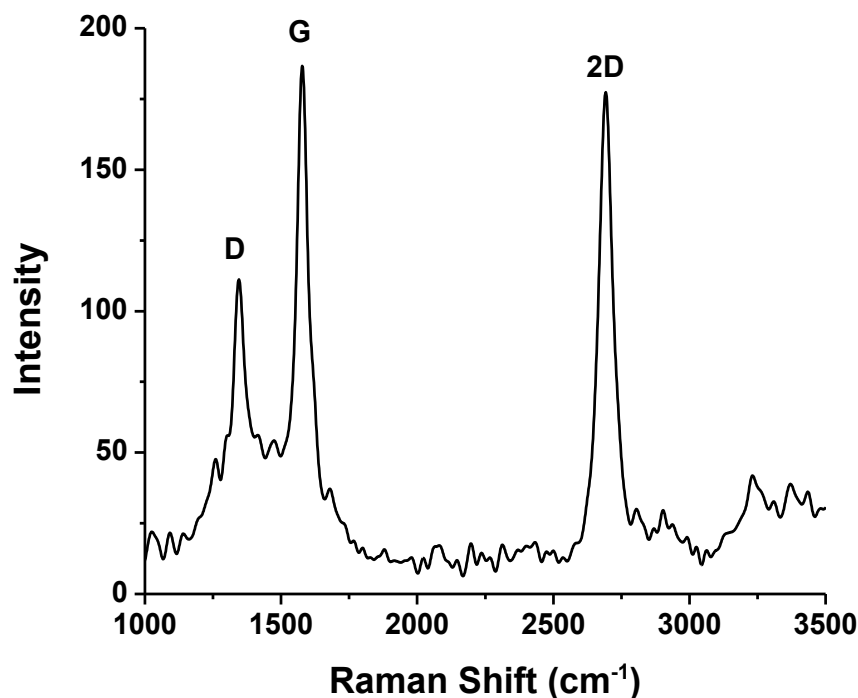


Figura 74. XRD para MWCNT-EtCor con NP de Ag.

### 5.5.8 MWCNT-AzoEtCor con NP de Ag

#### Raman para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ag

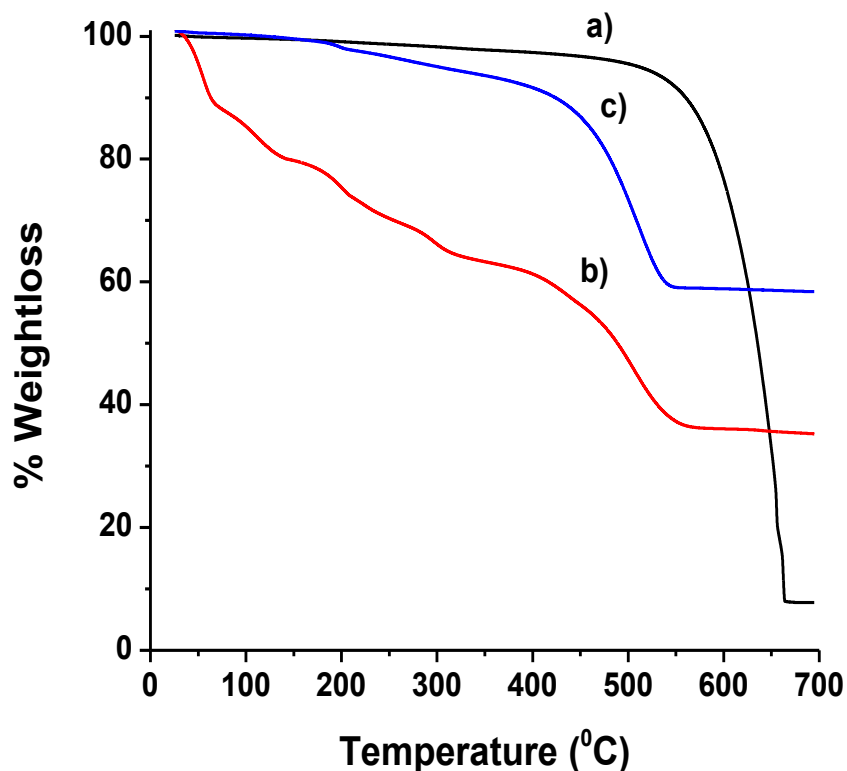
Respecto a la figura 75 muestra espectroscopia Raman para MWCNT-AzoEtCor + NP Ag, arroja los siguientes resultados, Las bandas D y G en los espectros de Raman (), corresponden al modo vibracional de los estiramientos que existen entre C-C (banda G) y la banda que nos ayuda a interpretar el desorden del material. Al calcular la relación de  $I_D/I_G=0.48$ , se puede deducir los defectos en el material en cuestión, los valores obtenidos de las muestras, con lo cual se infiere que existen pocos defectos, ya que entre mayor sea el valor ( $>1$ ), será un aumento de irregularidades, debido al método empleado para impregnar las NP metálicas en los MWCNT funcionalizados. La banda 2D, se utiliza como una medida del número de capas de grafeno que se encuentran en el nanotubo de carbono <sup>93,94</sup>. La relación de  $I_D/I_G$  es una medida de los defectos en los MWCNT, una diferencia en los valores, comparado a los MWCNT puros y funcionalizados, son un indicio de la adhesión de las nanopartículas sobre la superficie de los MWCNT donde se haya creado un sitio defectuoso o una interacción fuerte de las NP con MWCNT<sup>100</sup>.



**Figura 75.** Espectros de Raman MWCNT-AzoEtCor + NP de Ag.

### TGA para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ag

En la figura 76 se puede observar la comparación de los termogramas correspondientes para a) MWCNT puro, b) MWCNT AzoEtCor y c) MWCNT AzoEtCor + NP Ag, donde pueden apreciar (Figura 76c) las pérdidas de peso a partir de los 210 °C, como esta muestra contiene nanopartículas de Ag, se observan disminuciones breves en comparación con la Figura 76b, los porcentajes de pérdida varían entre el 10% y 27% aproximadamente, que se asignan a los cúmulos que forman el complejo de la nanopartícula de la plata y el éter corona adherido a la pared del MWCNT. Se calculo que se obtuvo un total de 52% en peso del metal adsorbido (Ag) y AzoEtCor en la superficie de los MWCNT.



**Figura 76.** Comparación de TGA de a) MWCNT puros, b) MWCNT-AzoEtCor y c) MWCNT-AzoEtCor + NP de Ag.

### XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ag

En la Figura 77 se muestra el espectro de difracción de XRD correspondiente al sistema constituido por MWCNT-AzoEtCor impregnado con NP de Ag. Se puede apreciar el patrón de difracción de las NP de plata sintetizadas, existen diversos ángulos de reflexión que corresponden a las familias de planos (111), (200), (220) y (311)<sup>109</sup> en los ángulos  $2\theta = 38.15, 44.49, 64.59, 77.45$  respectivamente. Además existe una reflexión a  $2\theta = 26.12$  que corresponde a la familia de plano (002) del carbono grafitizado<sup>80</sup>. Utilizando como referencia la tarjeta JCPDS No. 04-0783. Para las NP de plata se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer, se obtuvo el promedio de diámetro de partícula es de 19 nm.

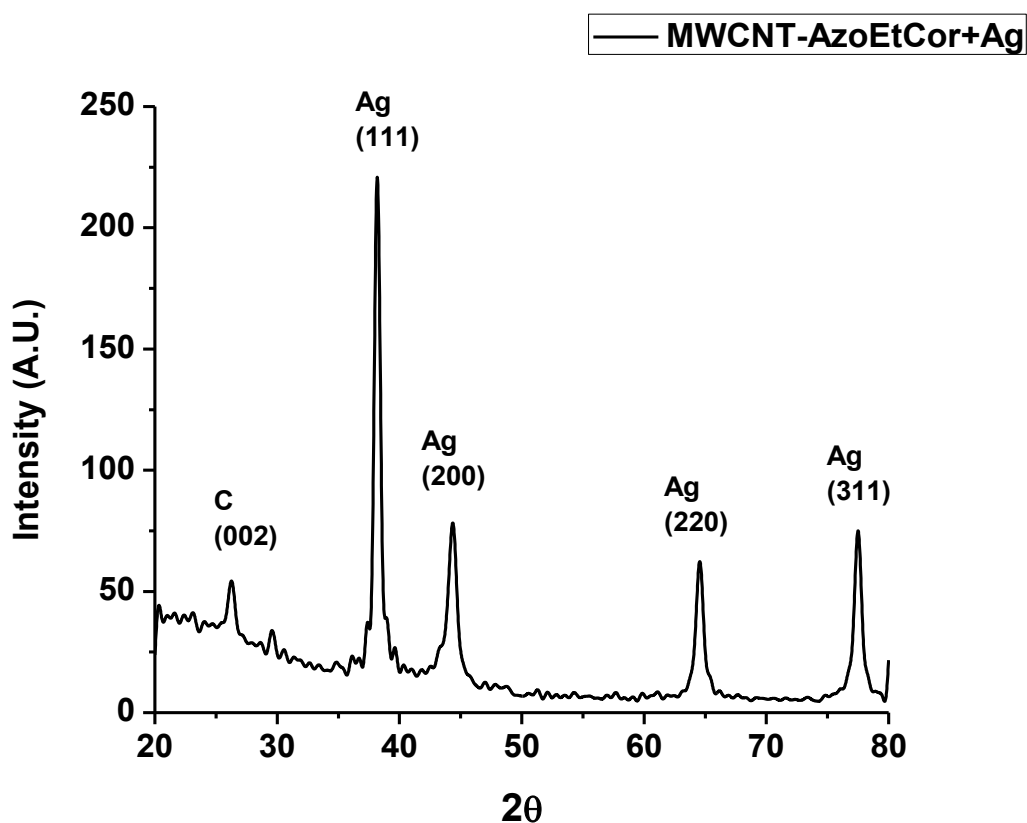


Figura 77. XRD para MWCNT-AzoEtCor con NP de Ag.

# **CAPITULO VI**

## **Conclusiones**

En el presente trabajo se logró la síntesis de nanoestructuras metálicas utilizando como matriz de soporte el 4'-aminobenzo-15-corona-5, donde se aprovechó la cavidad de este compuesto la cual tiene nm de diámetro. Esto generó diversos nanomateriales (entre 20 y 30 nm), en su mayoría los materiales obtenidos tuvieron formas esféricas, las cuales fueron analizadas por técnicas espectroscópicas y microscópicas.

Se sintetizaron MWCNT, los cuales se modificaron químicamente con dos derivados del 4'-aminobenzo-15-corona-5 (MWCNT-EtCor Y MWCNT-AzoEtCor), se evaluaron ambos materiales por diversas técnicas para conocer sus propiedades químicas como potenciales soportes para depositar NP metálicas. Con base a los análisis realizados, se observó que la cantidad de material depositado en los MWCNT funcionalizados es mayor del 40% lo que favorece las zonas activas para la siguiente etapa del proyecto, lo cual se observó en las imágenes de TEM como un recubrimiento en zonas amorfas sobre la pared de los nanotubos, en estas regiones se les realizó análisis elemental y se observó la presencia de los elementos N y O, que formaban parte del eter corona agregado al MWCNT.

Los MWCNT funcionalizados se caracterizaron por las técnicas microscópicas y espectroscópicas, se procedió a realizar el método de impregnado de NP metálicas sobre los MWCNT funcionalizados. La técnica que se utilizó demostró ser eficiente, rápida y sencilla para obtener los materiales propuestos. Con base a los análisis realizados, se concluye que la técnica empleada no dañó los MWCNT funcionalizados, ya que en las micrografías se observó el nanotubo sin cambios aparentes, pero con la presencia de zonas amorfas que recubren las nanopartículas, las cuales tienen un diámetro entre 15 y 50 nm, lo cual confirmó la obtención de nanoestructuras.

Con este proyecto de investigación se demostró, la síntesis de nanomateriales con diferentes matrices de soporte, eter corona y MWCNT funcionalizados, por métodos verdes (uso en bajas cantidades de disolventes y sustancias), además de rápidos por las rutas que se propusieron para impregnar los metales en los MWCNT funcionalizados. Las técnicas demuestran que se obtuvieron NP de tamaño nanométrico (menor a 50 nm), las cuales pueden ser utilizadas en diversas aplicaciones tales como ser utilizadas en aplicaciones como en celdas de energía, catalizadores en reacciones de síntesis

orgánica, electrólisis, como inductores apoptóticos de células cancerígenas, reología, actividad antibacteriana, por mencionar algunas. Los productos de nanotecnología se están desarrollando de manera rápida y utilizando técnica para evitar la contaminación del medio ambiente, aplicándolo a diversas áreas como los productos médicos, mecánicos, de construcción, por mencionar algunos, buscando además reducir costos, mejorar las propiedades físicas y químicas, y mejorar la vida diaria de nuestra sociedad.

## Bibliografía:

1. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier. P.M. Ajayan. *J. Am. Chem. Soc.* (1994) 116, 7935.
2. Z. Liu, X.Lin, J. Lee, W. Zhang, M. Han, L.M. Gan. *Langmuir* (2002) 18, 4054.
3. H.S. Kim, H. Lee, K.S. Han, J.H. Kim, M.S. Song, M.S. Park, J.Y. Lee, J.K. Kang. *J. Phys. Chem. B* (2005) 109, 8983.
4. Y. Sun, H.H. Wang. *Adv. Mater.* (2007) 19, 2818.
5. M.A. Correa-Duarte, L.M. Liz-Marzan. *J. Mater. Chem.* (2006) 16, 22.
6. R. Rajarao, R.P. Jayanna, V. Sahajwalla, B. R. Bhat. *Procedia Materials Science* (2014) 5, 69.
7. G.W. Hanson, P. Smith. *IEEE Trans. Antennas Propag* (2007) 55, 3063.
8. R. Laocharoensuk, J. Burdick, J. Wang. *ACS Nano* (2008) 2, 1069.
9. Visitado 20 mayo de 2018 <http://www.nano.gov>
10. R.E. Smalley, *Nature*, (1985) 318, 162.
11. W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos & Donald R. Huffman. *Nature* (1990) 347, 354
12. S. Iijima, *Nature*. (1991) 354, 56.
13. N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis. *Chem. Rev.* (2010) 110 (9), pp 5366–5397
14. J.C. Chalier, *Acc. Chem. Res.* 35, 1063 (2002)
15. Y.J. Song, J.U. Lee, and W.H. Jo. *Carbon* (2010) 48, 389
16. N.T. Alvarez, C. Kittrell, H.K. Schmidt, R.H. Hauge, P.S. Engel and J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* (2008) 130, 14227.
17. C.L. Chen, B. Liang, A. Ogino, X. K. Wang, and M. Nagatsu. *J. Phys. Chem. C.* (2009) 113, 7659.
18. Aguilar-Esguezabal, A.W. Antunez, G. Alonso, F. Paraguay-Delgado, F. Espinosa, and M. Miki-Yoshida. *Diam. Relat. Mater.* (2006) 15, 1329.
19. S. Iijima, and T. Ichihashi. *Nature* (1993) 363, 605.
20. A. Szabo, C. Perri, A. Csato, G. Giordano, D. Vuono, and J.B. Nagy. *Materials* (2010) 3, 3092-3140.
21. T. Guo, P. Nikolaev, A. Then, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* (1995) 243, 49-54.
22. P. Nikolaev, M. Bronikowski, J. Bradley, R. Kelley, F. Rohmund, D. Colbert, T. Smith, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* (1999) 313(1,2), 91.
23. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, Ch. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* (1996) 273, 483–487.
24. Rao, A.M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P.C.; Williams, K.A.; Fang, S.; Subbaswamy, K.R.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. *Science* (1997) 275, 187–191.
25. G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, and E. R. Fisher. *Chem. Mater.* (1998) 10(1), 260.
26. Hamon, M.A. *J. Am. Chem. Soc* (2001) 123, 11292.

27. C.J. Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.* (1967) 89, 2495.
28. C.J. Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.* (1967) 89, 7017.
29. G. Gokel, *Crown ethers and cryptands*, Royal Society of chemistry, Cambridge, 1991.
30. A. Gherrou, H.J. Buschmann, E. Schollmeyer. *Thermochim. Acta.* (2005) 425, 1.
31. G.H. Rounaghi, M. Chamsaz, A. Nezhadali, J. Incl. Phenom. Macro (2002) 43, 231.
32. K. Yoshihiro, U. Jun, K. Shoichi, T. Yasuyuki, J. Mol. Liquids (2006) 123, 29.
33. P.A. Mosier-Boss. *Spectrochimica. Acta. Part A.* (2005) 61, 527.
34. A. Saziye, G. Cihan, C. Umit, C. Baki, B. Mustafa. *Dyes pigments* (2005) 65, 197.
35. V.K. Lamer; R.H. Dinegar. *J. Am. Chem. Soc.* (1950) 72, 4847.
36. V.K. LaMer. *Ind. Eng Chem.* (1952) 44, 1270.
37. W.Z. Ostwald. *Phys Chem.* (1900) 34, 495.
38. H.J. Reiss. *J. Chem. Phys.* (1951) 19, 482.
39. I. Lifshitz; V.J.; V. Slyozov. *J. Phys. Chem. Solids.* (1961) 19, 35.
40. C. Wagner. *Ver. Bunse-Ges. Phys. Chem* (1961) 65, 581.
41. M.A. Watzky; R.G. Finke. *Chem Mater.* (1997) 9, 3083.
42. W.W. Yu; L. Qu; W. Guo; X. Peng. *Chem. Mater.* (2003) 15, 2854.
43. A.L. Rogach; A. Eychmuller; S. G. Hickey. *Small* (2007) 3, 357.
44. J.W. Mullin. In *crystalization*, J.W. Mullin. Ed. Butterworth-Heinemann (1997) Boston.
45. V.F. Puentes; D. Zanchet; C.K. Erdonmez; A.P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124 (43), 12874.
46. I. Robinson; S. Zacchini; L.D. Tung; S. Maenosono; N.T.K. Thanh. *Chem Mater.* (2009) 21(12), 3021.
47. S.G. Kwon; T. Hyeon. *Small* (2011) 7, 2685.
48. R.H. Baughman, A.A. Zakhidov; W.A. Heer. *Science* (2002) 297, No. 5582, 787.
49. C. Pham-Huu; N. Keller, V.V. Roddatis; G. Mestl; R. Schloegl; M.J. Ledoux. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2002) 4, 3, 514.
50. W.Z. Li; X. Wang; Z.W. Chen; M. Waje; Y.S. Yan. *J. Phys Chem. B* (2006) 110, 31, 15353.
51. S.Y. Wang; S.P. Jiang; T.J. White; J. Guo; X. Wang. *J. Phys Chem. C* (2009) 113, 43, 18935.
52. K. Balasubramanian; M. Burghard *Small* (2005) 1, 2, 180.
53. A. Koshio; M. Yudasaka; M. Zhang; S. Iijima. *Nanoletters* (2001) 1, 7, 361.
54. D. Tasis; N. Tagmatarchis; A. Bianco; M. Prato. *Chemical Reviews.* (2006) 106, 1105.
55. Y. Lin; S. Taylor; H. Li; K.A.S. Fernando; L. Qu; W. Wang; L. Gu; B. Zhou & Y.P. Sun. *J. of materials chemistry* (2004) 14 (4) 527.
56. K.C. Lee; J.J. Zhang; H.J. Wang; D.P. Wilkinson. *Journal of Applied electrochemistry* (2006) 36 (5), 507.
57. X. Sun; M.S. Saha. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*, J.J. Zhang (2008) Ed. Springer. 665.
58. K. Asano; D. Kondo; A. Kawabata; F. Takeji; M. Nihei; Y. Awano. *Japanese Journal of Applied Physics* (2006) 45 (4B) 3573.

59. S.J. Liao; K.A. Holmes; H. Tsapraillis; V. I. Birss (J. Am.Chem. Soc. (2006) 128 (11) 3504.
60. P. M. Ajayan. Chem. Rev. (1999), 99, 1787.
61. Z. Liu, X.Lin, J. Lee, W. Zhang, M. Han, L.M. Gan. Langmuir (2002) 18, 4054.
62. H.S. Kim, H. Lee, K.S. Han, J.H. Kim, M.S. Song, M.S. Park, J.Y. Lee, J.K. Kang. J. Phys. Chem. B (2005) 109, 8983.
63. J. Kong, M.G. Chapline, H. Dai. Adv. Mater. (2001) 13, 1384) (Y. Sun, H.H. Wang. Adv. Mater. (2007) 19, 2818.
64. R. Laocharoensuk, J. Burdick, J. Wang. ACS Nano (2008) 2, 1069.
65. M. Planeix, N. Coustel, J. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier. P.M. Ajayan. J. Am. Chem. Soc. (1994) 116, 7935.
66. D. Wang, Z.C. Li, L. Chen. J. Am. Chem. Soc. (2006) 128, 15078.
67. V. Lordi, N. Yao, J. Wei. *Chem. Mater.*, 2001, 13 (3), 733.
68. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak. Angewandte Chemie (2009) 48, 60.
69. J. Wang, M. Musameh, Y. Lin. J. Am. Chem. Soc. (2003) 125/9, 2408.
70. K.B. Male, S. Hrapovic, Y. Liu, D. Wang, J.H.T. Luong. Anal. Chim. Acta (2004) 516, 35.
71. Y. Wang and T. Asefa, Langmuir 2010, 26(10), 7469.
72. M. Moskovits, Reviews of modern physics, (1985) 57, 783.
73. S. Panigrahi, S. Praharaj, S. Basu, S. K. Ghosh, S. Jana, S. Pande, T. Vo-Dinh, H.Jiang, T. Pal. J Phys. Chem B (2006) 110, 13436.
74. A.M. Valenzuela-Muñiz, Y. Verde, M. Miki-Yoshida, and G. Alonso-Nunez. J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 6406 (2008)
75. C.A. Dyke, J.M. Tour. J. Am. Chem. Soc. (2003) 125,1156.
76. Z.W. Wang, M.D. Shirley, S.T. Meikle, R.L.D. Whitby, S.V. Mikhlovsky. Carbon (2009) 47, 73.
77. M.B. Deshmukh, K.N. Alasundkar, S.M. Salunkhe, D.K. Salunkhe, S.A. Sankpal, D.R. Patil and P.V. Anbhule. Indian Journal of Chemistry (2009) 48B, 737.
78. J.R. Rodriguez, R.M. Felix, E.A. Reynoso, S. Fuentes Moyado, G. Alonso-Núñez. Inorganica Chimica Acta. (2013) 406, 138-145
79. J.R. Rodriguez, R.M. Felix, E.A. Reynoso, Y. Gochi-Ponce, Y. Verde Gómez, S. Fuentes Moyado, G. Alonso-Núñez. Journal of Energy chemistry. (2014) 23, 483.
80. A.D. Faisal, A.A. Aljubouri. International journal of advance materials research. (2016) 2,5, 86.
81. R. Betancourt-Galindo, P.Y. Reyes-Rodriguez, B.A. Puente-Urbina, C.A. Avila-Orta, O.S. Rodriguez-Fernandez, G. Cardenas-Pliego, R.H. Lira-Saldivar, L.A. Carcia-Cerda. J. of nanomaterials. (2013) vol. 2013, article ID: 980545, 5 pages.
82. Elements of X-Ray Diffraction, B.D. Cullity, (2014) Ed. Pearson.
83. S. Theivasanthi and M. Alagar. Scholars Research Library, Archives of physics research, (2010) 1(2): 112.
84. R. E. Dietz, G. I. Parisot, and A. E. Meixner. Phys. Rev. B (1971) 4, 2302.
85. L.A. Garcia, K.M. Bernal-Ramos, S.M. Montemayor, M.A. Quevedo-Lopez, R. Betancourt-Galindo, D. Bueno-Baques. Journal of nanomaterials. (2011) Vol. 2011, article ID: 162495, 6 pages.
86. D. L. A. de Faria, S. Venancio Silva and M.T. de Oliveira, Journal of Raman Spectroscopy, (1997) Vol 28, 873.

87. R. Han, W. Li, W. Pan, M. Zhu, D. Zhou, F. Li. 1D magnetic materials of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe with high performance of microwave absorption fabricated by electrospinning method. *Scientific reports*. (2014) 4: 7493.
88. J. Zhang, X. Li, X. Sun, Y. Li. *J. Phys. Chem. B*. (2005) 109, 12544.
89. D. Babonneau, T. Cabioc'h, A. Naubon, J.C. Gierard, M.F. Denanot. *Surface Science* (1998) 409, 358.
90. M. E. Lipinska, S.L. H. Rebelo. *J. Mater. Sci* (2014) 49, 1494.
91. G. Alonso-Núñez, J. Lara-Romero, F. Paraguay-Delgado, M. Sanchez-Castañeda, and S. Jimenez-Sandoval. *Journal of Experimental Nanoscience* (2010) 5, 52.
92. K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother. *Surface and structural characterization of MWCNT following different oxidative treatments*. *Carbon* (2011) 49, 24.
93. J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, and V. Meunier. *Carbon* (2011) 49, 2581.
94. J.A. Robinson, E.S. Snow, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, and R.K. Perkins. *Nano Lett* (2006) 6, 1747.
95. V.G. Castro, I.B. Costa, M. C. Lopes, R.L. Lavall, K.C.S. Figueiredo, G. G. Silva. *J. Braz. Chem. Soc.* (2017), 28(7), 1158.
96. T. Jeevananda, Siddaramaiah, T. S. Lee, J.H. Lee, O. M. Samir, R. Somashekar. *Journal of applied polymer science*, (2008) vol. 109, 200.
97. D.H. Marsh, G.A. Rance, M.H. Zaka, R.J. Whitby, A.N. Khlobystov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 5490-5496
98. M.L. Usrey, A. Chaffee, M.S. Strano. *J. Phys. Chem. C* (2009) 113, 9532
99. A.B. Amos B. Smith III, Robert M. Strongin, Laurent Brard, George T. Furst, William J. Romanow, Kevin G. Owens, and Richard C. King. *J. Am. Chem. Soc.* (1993) 115 (13), 5829.
100. M. Baro, P. Nayak, T.T. Baby, S. Ramaprabhu. *J. Mater. Chem. A*. (2013), 1, 482.
101. Y. Tauran, A. Brioude, A. W. Coleman, M. Rhimi, B.J. Kim. *Molecular recognition by gold, silver and copper nanoparticles*. *World J. Biol. Chem.* 2013, 4(3), 35-63.
102. M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma. *Chem. Rev.* (2016) 116, 3722.
103. Z. Zhuang, S. A. Giles, J. Zheng, G.R. Jenness, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos & Y. Yan. *Nature communications* (2016) 7: 10141.
104. J.S. Nambam, J. Philip. *Langmuir* (2012) 28, 12044.
105. S. Kang, G. Wang, M. Fang, H. Wang, X. Wang, W. Cai. *J. Mater. Res.* (2015) vol. 30, No. 10, 1629.
106. N. Sangeetha, A.K. Kumaraguru. *Int J Pharm Sci*, (2014) vol 7, issue 2, 469.
107. R. Mohan, A.M. Shanmugharaj, R.S. Hun. *Journal of Biomedical materials research B: applied biomaterials*. (2011) 96B (1), 119.
108. D. Babonneau, T. Cabioc'h, A. Naubon, J.C. Gierard, M.F. Denanot. *Surface Science* (1998) 409, 358.
109. A.S. Lanje, S.J. Sharma and R.B. Pode. *J. Chem. Pharm. Res.* (2010) 2(3); 478.

# ANEXOS

## Anexo 1: Técnicas de análisis

### Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis):

La espectroscopia visible es una de las técnicas más empleadas en el análisis de compuestos químicos. Dicha sustancia puede o no tener color, ya que el fenómeno que ocurre se basa en la absorción a ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro de la luz. El rango visible se considera de los 380 a los 750 nm y el intervalo de ultravioleta cercano es del intervalo de 190 a 380 nm. La base de la espectroscopia UV-Vis reside en la medición de la intensidad la radiación absorbida en UV a una longitud de onda específica comparándola con una solución de concentración conocida. Para comprender esta relación se utiliza la ley de Beer, la cual postula lo siguiente:

$$A = (a)(b)(c)$$

Donde:

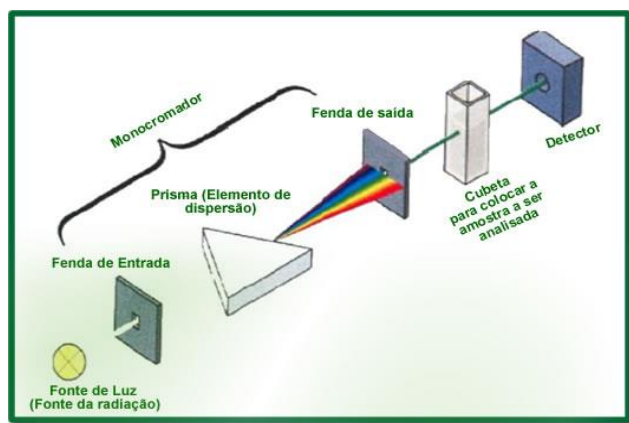
A = absorbancia (cantidad de luz absorbida en la muestra)

a = constante de proporcionalidad denominada absorptividad (unidades: g/L)

b = longitud del camino que recorre la radiación a través del medio absorbente.

c = concentración expresada en g/L.

Las partes que componen al equipo son las siguientes:



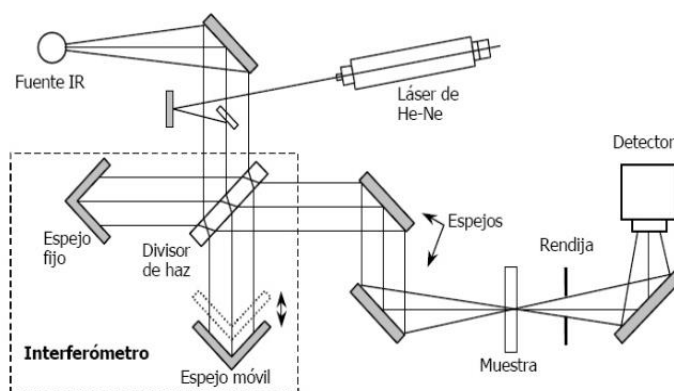
**Figura 78:** Descripción general del equipo espectroscopia de UV-Vis.

La fuente de luz generalmente es una lámpara que de cierta longitud de onda dependiendo del experimento. El monocromador es un sistema de espejos los cuales dirigen el haz de luz, junto a una serie de obturadores los cuales solo permiten el paso de la luz necesaria para experimento. La luz atraviesa la cubeta o celda de la muestra, tomando en cuenta la referencia, para así llegar al detector y dar la respuesta al ordenador.

### **Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR ATR):**

La espectroscopia de vibracional fue una de las primeras técnicas de análisis espectroscópico, específicamente la absorción infrarroja o IR (por sus siglas). Recibe su nombre por la región que cubre en el espectro electromagnético. Existe un fenómeno parecido, que es también una forma vibracional, conocida como fenómeno Raman, el cual se discutirá más adelante; ya que es complemento de la vibración de IR. Las regiones que comprenden el IR en el intervalo de  $12800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se dividen en tres regiones para facilitar las aplicaciones de cada una: IR cercano (NIR o Near Infrared) que va de  $12800$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ , IR medio que va de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  e IR lejano que comprende de  $400$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, el más utilizado es el IR medio ya que aporta más información en la identificación de sustancias desconocidas. Existen sistemas comerciales desde la década de 1940, los cuales han ido mejorando cuestiones como la resolución de las señales e incorporando sistemas computacionales y matemáticos, algunos tan complejos como las transformadas de Fourier (Fourier Transform o FT) las cuales ayudan a mejorar significativamente la calidad de los espectros, además de reducir los tiempos de análisis de las muestras. Los espectrómetros de IR básicamente requieren de un sistema que permita medir la transmisión de la radiación electromagnética de la muestra en función de la longitud de onda. Esta debe ser aislada de las demás regiones espectrales para que pueda ser diferenciada entre los diferentes tipos de espectrofotómetros: no dispersivos, dispersivos y de transformada de Fourier (FT). Este último requiere de un interferómetro que permite mejorar la radiación que depende de la longitud de onda. Otro componente esencial es la fuente de radiación quien aporta una región específica dependiendo de la longitud de

onda a investigar. Además, cuenta con un sistema óptico (lentes) quienes transmiten la radiación desde la fuente al detector con la mínima pérdida. Este último componente es quien recibe la radiación y hace las comparaciones entre el blanco y la muestra, para dar las respuestas del equipo.

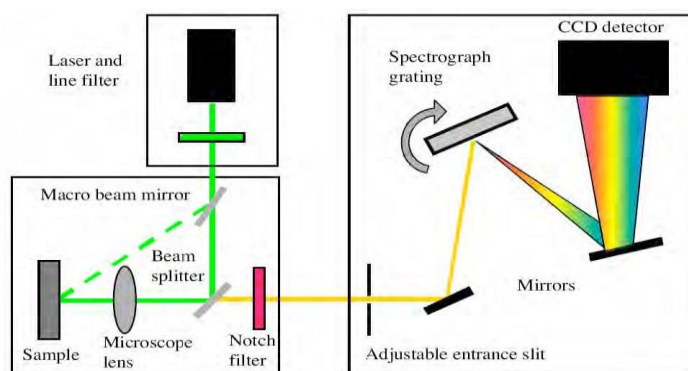


**Figura 79:** Descripción general del equipo espectroscopia de Infrarrojo.

### **Espectroscopia de Raman:**

La espectroscopia Raman está basada en el fenómeno descrito por el Físico Indu Sir Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, por lo que fue laureado con el Nobel en 1930. El efecto Raman cuando existe una dispersión inelástica de la luz permitiendo analizar las vibraciones y rotaciones de las moléculas en cuestión. Esta técnica fotónica de alta resoluciones que en poco segundos proporciona información estructural y química de un material o compuesto orgánico e inorgánico con el fin de identificarlo. Se realiza generalmente directo en el material sin necesidad de realizar una preparación además de que no es destructiva (se puede volver a analizar la misma muestra). Esta técnica, como ya se mencionó tiene la ventaja de analizar sin dañar la muestra en comparación de otros métodos donde no hay posibilidad de recuperar el material analizado. Con la espectroscopia de Raman se puede evaluar la composición química de sustancias orgánicas e inorgánicas, además de utilizar las muestras sólidas, gaseosas o líquidas. A comparación con otras técnicas restrictivas, como rayos X que solo permite determinar cristales, otros sistemas donde solo se evalúan muestras líquidas como UV-Vis, e IR donde generalmente son analitos transparentes para que pueda ser evaluado con

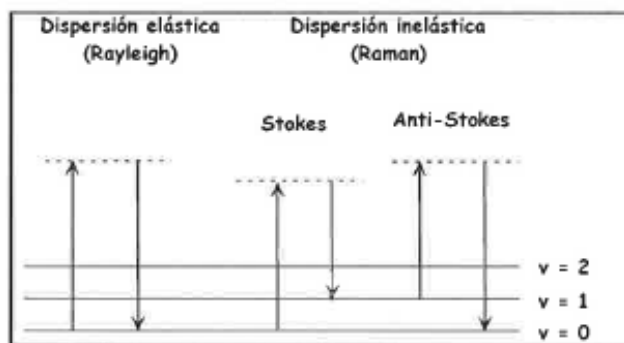
claridad. En los equipos actuales se incluye la fibra óptica, así como un colector de luz, el cual ofrece diversas ventajas al analizar: se aísla el haz incidente lo cual produce un aumento en la calidad del espectro, es barato en comparación a otras técnicas ya que no requiere de gases o sustancias especiales para preparar la muestra. Estos equipos cuentan principalmente con dos fuentes de luz monocromática (Laser He-Ne y Laser Ar) conectadas a una fibra óptica de excitación que guía la luz hasta el cabezal óptico y se focaliza sobre la muestra. La luz dispersada por la muestra pasa a través del cabezal óptico y con la fibra óptica es guiada hasta el monocromador que la separa. El CDD transforma los fotones de la luz dispersada en señal eléctrica digital y el espectro a la computadora.



**Figura 80:** Diagrama general del equipo espectroscopia de Raman.

### Fundamento teórico de la espectroscopía de Raman

La interacción entre la radiación incidente (el fotón) y la molécula en estudio da lugar a una excitación de la molécula en estudio da lugar a una excitación de la molécula. La molécula excitada se relaja, pero puede relajarse de dos maneras. Volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente (figura 81).



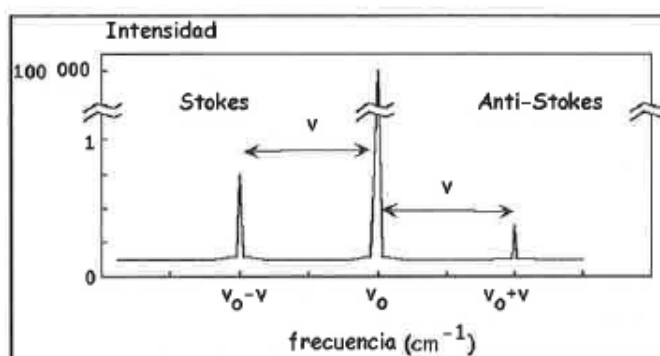
**Figura 81:** Transición entre niveles energéticos.

Si regresa el estado energético en el que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida. Esto sucede en la inmensa mayoría de las interacciones o constituye la dispersión elástica de Rayleigh. Sin embargo, una de cada millón o diez millones de veces la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso, la energía liberada será distinta de la absorbida, de modo que ha habido un intercambio de energía, que es la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado. De modo que la energía que se libera es menos que la que se absorbe, por tanto, aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina **Stokes**. Si la molécula acaba en un nivel energético inferior. Se libera más energía que la que se absorbe, por tanto, disminuye la longitud de onda, aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina **anti-stokes**.

Las transiciones entre niveles energéticos se corresponden con las transiciones entre los estados vibracionales. Por lo tanto, ambas tecnologías miran a los mismos cambios, pero desde perspectivas diferentes, como se comenta más abajo. Los estados vibracionales en los que se encuentran las moléculas dependen de la temperatura. Por tanto, las posibilidades de que la molécula se encuentre en un estado más relajado o más excitado cuando llega el fotón queda determinada por la distribución de población de estados de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{\text{Población excitada}}{\text{Población en estado fundamental}} = e^{-E/kT}$$

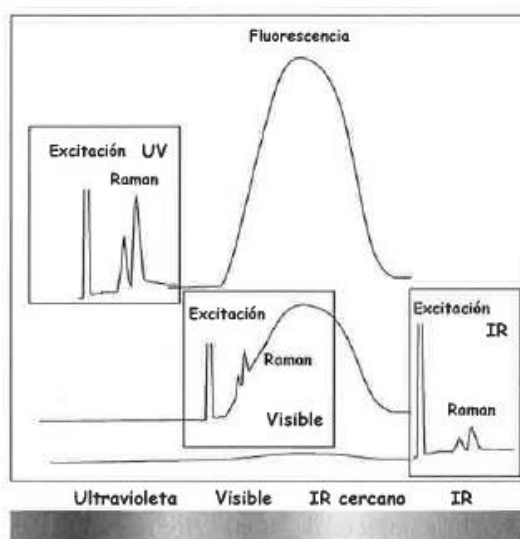
Por este motivo, las transiciones tipo Stokes son mas probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas. La separación que tienen las bandas Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario. Por tanto, el espectro Raman de cualquier especie, que suele presentar mas de una banda (Stokes), tiene un reflejo equivalente en la zona anti-Stokes. Sin embargo, como la intensidad en la zona anti-Stokes es inferior a la de la zona Stokes, los estudios de Raman suelen realizarse en la zona Stokes, como se muestra en la figura 82:



**Figura 82:** Intensidades Relativas de la dispersión Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.

Aunque IR y Raman miran a transiciones entre estados vibracionales, no todas las vibraciones son activas en Raman ni todas las vibraciones son activas en IR. Son activas en IR aquellas vibraciones que suponen una modificación del momento dipolar del enlace. Son activas en Raman las vibraciones que suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces. La predicción de los modos vibracionales que serán activos en IR o en Raman es fácil para moléculas sencillas. En general, para determinados grupos funcionales se puede establecer que vibraciones de estiramiento de enlaces covalentes, como C=C será intenso en Raman pero débil en IR. Las vibraciones de estiramiento de enlaces iónicos serán débiles en Raman y absorberán con intensidad en el IR. En los enlaces covalentes los electrones no están desplazados claramente hacia ninguno de los átomos y las elongaciones del enlace modificarán su polarizabilidad como se muestra en la figura 83. En el caso de los enlaces iónicos, los electrones están localizados en el átomo más electronegativo, de modo que las

elongaciones del enlace no afectaran a la polarizabilidad, aunque el momento dipolar cambia al alejarse las cargas. Si la molecula en estudio es centro-simetrica, existe mutua exclusión de modo que las bandas activas en Rmana no solo son en IR y viceversa. Cuando las moléculas poseen otras geometrías, las bandas intensas en Raman son debiles en IR y viceversa.



**Figura 83:** Presentacion cualitativa de la evolución de la fluorescencia y de la señal Raman en función de la línea de exitacion.

### Ventajas frente a la espectroscopia IR

Se pueden destacar varias ventajas a favor de la espectroscopia Raman frente a la espectroscopia IR:

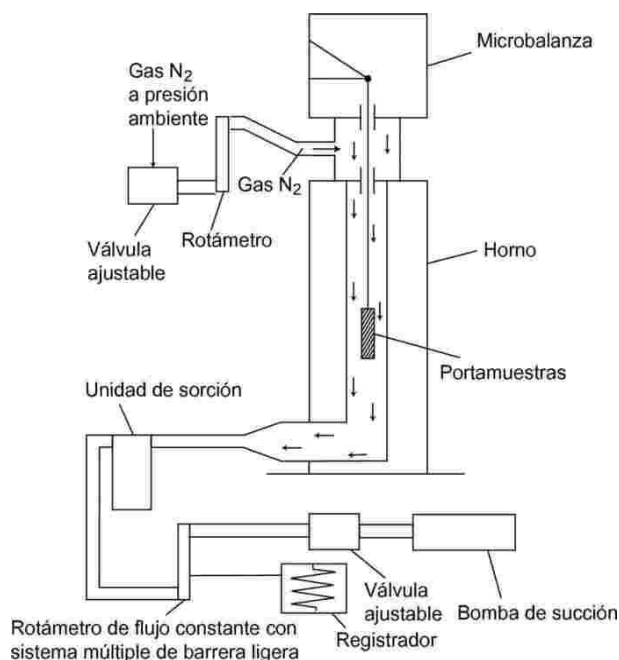
- Se puede operar con cualquier línea de excitación, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo.
- La óptica de un equipo Raman suele ser sencilla.
- Diseño de las celdas en mas flexible en Raman que en IR. Se puede utilizar vidrio o cuarzo, en condiciones extremas de presio y temperatura.
- Gracias a los accesorios de microscopia Raman se puede trabajar con cantidades minimas de muestras, del orden de picogramos.
- La presencia de agua no es problema, lo que permite realizar estudios en disoluciones acuosas y en condiciones supercríticas.
- La espectroscopia Raman es muy sensible a microcristales (<4 nm)
- La morfología de la muestra no es critica (gas, liquido, solido liso o en polvo, etc.)

## Análisis Termogravimétrico (TGA):

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de un material en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o en función del tiempo. En el primer caso la temperatura de la muestra aumenta de forma gradual y en el segundo la temperatura se mantiene constante durante todo el tiempo del experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma.

Los instrumentos comerciales de TGA constan de los siguientes elementos para realizar el análisis.:

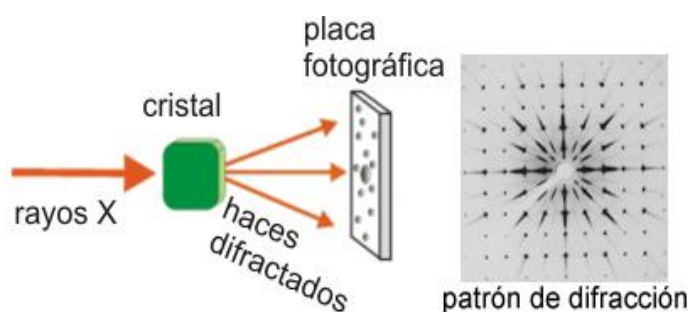
- Balanza: también conocida como termobalanza, proporcionan información cuantitativa de la muestra, en un intervalo de 5 a 20 mg.
- Horno: el intervalo de temperaturas de estos hornos es hasta de 1500 °C, con intervalos de incrementos de 200 °C/ min.
- Sistema de gas para purga de la atmosfera inerte:
- Microprocesador para controlar el instrumento, además de adquirir la información arrojada por el equipo.
- 



**Figura 84:** Diagrama general del equipo de análisis termogravimétrico.

## Difracción de Rayos X (XRD):

En el año de 1912, Max von Laue, descubrió que las sustancias cristalinas actúan como rejillas de difracción tridimensionales para longitudes de onda de rayos X similares a la separación de planos en una red cristalina. La difracción de rayos X es ahora una técnica común para el estudio de las estructuras cristalinas y el espaciado atómico. La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigidos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ). Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento reticular en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados son luego detectados, procesados y contados. Al cambiar la geometría de los rayos incidentes, la orientación del cristal centrado y el detector, se deben alcanzar todas las posibles direcciones de difracción del enrejado.



**Figura 85:** Diagrama general del equipo de difracción de rayos X.

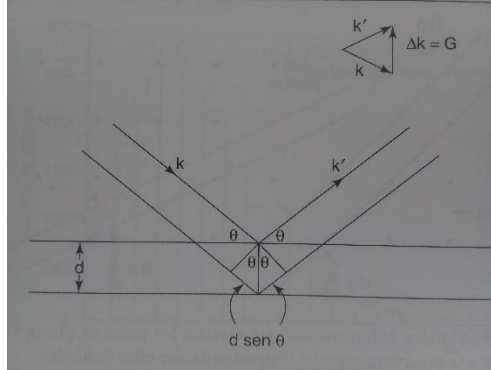
Para determinar la estructura de un cristal y, por tanto, para tener certeza de las posiciones de los átomos en la red, se utiliza un haz colimado de rayos X, electrones o neutrones dirigido sobre el cristal, y se miden los ángulos a los que el rayo es difractado. Explicaremos el método de los rayos X, pero mucho de lo que decimos se cumple también para las otras dos fuentes de radiación. La longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X, expresada en nanómetros, se encuentra relacionada con la energía de los rayos X  $E$ , expresada en unidades de kiloelectron-voltios (keV) mediante la expresión.

$$\lambda = \frac{1240}{E} nm$$

Habitualmente el rayo se fija en una dirección y se rota el cristal alrededor de un amplio intervalo de ángulos para poder registrar el espectro de rayos X, el cual se denomina registro difractómetro o barrido de difracción de rayos X. Cada señal de rayos X detectada corresponde a una reflexión coherente llamada reflexión de Bragg, de los sucesivos planos del cristal para los que se cumple la ley de Bragg:

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

Como se muestra en la figura # donde  $d$  es el espacio interplanar entre los espacios entre los planos,  $\theta$  es el ángulo que hace el haz de rayos X respecto al plano,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X, y  $n=1,2,3..$  es un número entero que normalmente presenta el valor  $n=1$ . Cada plano cristalográfico tiene tres índices  $(hkl)$ , para un cristal cúbico corresponden a las relaciones de los puntos a los que los planos interceptan los ejes de coordenadas cartesianas  $x, y, z$ . la distancia  $d$  entre los planos cristalográficos paralelos.



**Figura 86:** Reflexión del haz de rayos X incidente a un ángulo  $\theta$  de dos planos paralelos entre sí por una distancia  $d$ . Se indica la diferencia en la longitud del paso  $2d \sin \theta = n\lambda$  de los dos planos.

Para obtener una estructura cristalina completa, los espectros de rayos X se deben registrar mediante rotaciones alrededor de los tres planos del cristal mutuamente perpendiculares. Esto da una información comprensiva sobre los planos cristalográficos de la red. Esta da una información comprensiva sobre los planos cristalográficos de la red. El siguiente paso es el análisis consiste en convertir esos datos sobre los planos de

una forma que permita conocer las posiciones de los átomos en la celda unitaria. Esto se puede hacer mediante la transformada de Fourier. Este procedimiento nos arroja la información respecto a las longitudes de los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la celda unitaria. La difracción de rayos X puede estimar los tamaños de grano promedios, pero la microscopia de transmisión de electrones (TEM) es necesaria para determinar la distribución real de los tamaños de grano. La técnica de polvo Debye-Scherrer se usa a menudo para la simple identificación. Para facilitar la identificación, los resultados de difracción Debye-Scherrer de más de 20,000 compuestos se encuentran disponibles para los investigadores en una tarjeta JCPDS.

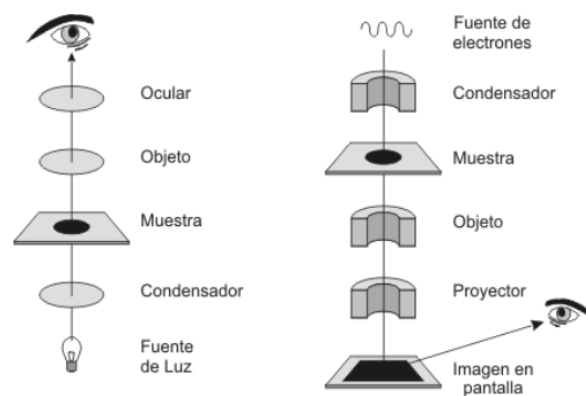
### **Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión (SEM/TEM):**

La microscopia es una de las técnicas de análisis más utilizadas al momento de caracterizar nanomateriales, ya que, a diferencia de las demás técnicas, con estos equipos se puede apreciar la morfología, defectos, medir tamaños reales, e incluso realizar análisis del porcentaje elemental. En la microscopia electrónica, se requiere de generar electrones por medio de un filamento que es de wolframio, se dirigen y aceleran en un sistema de vacío para que sean impactados en una sola región, sobre la muestra. La generación de los electrones ocurre a un voltaje de 100 kV. Existen dos sistemas de microscopia electrónica, una es el sistema de barrido o SEM (por sus siglas en inglés scanning electron microscopy). Donde los electrones construyen la imagen ya que el haz realiza muestreos o barridos constantes a diferencia de la otra técnica. La microscopia electrónica de transmisión o TEM (por sus siglas en inglés Transmission electron microscopy) donde los electrones que impactan la muestra se difractan al pasar a través de la muestra, un fenómeno similar al ya mencionado de rayos X, sin embargo, en TEM se utilizan juegos de lentes magnéticas que hacen un aumento en la proyección de la estructura cristalina. Las partes principales del equipo son:

- **Fuente de electrones:** Es equivalente a la fuente de luz en un microscopio óptico. En este caso es necesario disponer de un emisor de electrones. En general se utiliza un filamento de tungsteno al cual es calentado de modo que la energía de sus átomos y electrones aumenta para que los electrones posean suficiente

energía y así escapar de sus átomos. Estos electrones son dirigidos hacia la muestra.

- **Lentes electromagnéticas:** su función es desviar los rayos de luz y aumentar así la imagen de la muestra. Se utilizan estas lentes para generar campos eléctricos y magnéticos de modo que su interacción con los electrones hace que sus trayectorias diverjan o converjan en la muestra.
- **Cámara de vacío:** El procedimiento expuesto anteriormente debe llevarse a cabo dentro de una cámara de vacío, ya que los electrones podrían interactuar con las partículas del aire y no sería posible determinar la trayectoria de los electrones.



**Figura 87:** Diagrama de las diferencias entre las técnicas de microscopía óptica y electrónica.

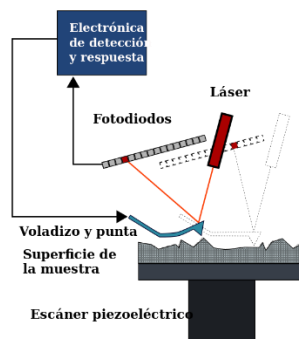
Con el microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón situado en la parte superior del microscopio. Este cañón puede ser termoiónico o de emisión de campo. Cuando los electrones son emitidos desde el filamento pasan a través de una gran diferencia de potencial y adquieren una energía cinética. Antes de alcanzar la muestra el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras y la apertura de condensadora para mejorar la coherencia del haz. Cuando el haz interacciona con la muestra tienen lugar varios procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material el lente objetivo focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X,

los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. La imagen producida por el lente objetivo estará afectada por una serie de aberraciones entre las que cabe destacar las aberraciones esféricas y cromáticas así como el astigmatismo, este tipo de aberraciones se minimiza para espesores pequeños de cristal.

### Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

La técnica de microscopia de fuerza atómica cuenta con un sistema mecano-óptico que detecta fuerzas en el orden de nanonewtons. Cuando una muestra es analizada se registra la altura sobre la superficie de una sonda o punta en forma piramidal. La fuerza atómica detecta cuando se aproxima a la superficie de la muestra. Se registran las flexiones al pasar la punta sobre la superficie del material. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, la pantalla permite distinguir detalles en la muestra como imperfecciones o defectos, que se pueden ampliar millones de veces. La fuerza interatómica se detecta cuando la punta está próxima a la superficie de la muestra. Los modos de operación del equipo son 3:

- Modo contacto: la fuerza entre la punta y muestra no varía en el análisis, durante el cual, la punta está en constante contacto con la muestra. Se obtienen datos topográficos, fuerza de fricción, fuerza magnética, entre otras.
- Modo no contacto: la punta es levemente distanciada de la muestra, mientras la micro palanca oscila, por lo que la interacción entre punta-muestra varía.
- Intermitente: la micro palanca oscila durante el análisis, obteniendo imágenes topográficas gracias a las diferencias en amplitud o fase de la vibración.



**Figura 88:** Diagrama general del equipo de AFM.



Copyright © 2016 American Scientific Publishers  
All rights reserved  
Printed in the United States of America

**Journal of  
Nanoscience and Nanotechnology**  
Vol. 16, 1022–1027, 2016  
www.aspbs.com/jnn

## Multi-Walled Carbon Nanotube Functionalization by Radical Addition Using Hydroxymethylene Groups

Rubén Rodríguez-Jiménez<sup>1</sup>, Gabriel Alonso-Núñez<sup>2</sup>, Francisco Paraguay-Delgado<sup>3</sup>,  
Heriberto Espinoza-Gómez<sup>1</sup>, Ernesto Vélez-López<sup>1</sup>, and Eduardo Rogel-Hernández<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería,  
Ave. Calzada Universidad 14418, C.P. 22390 Tijuana, B.C., México

<sup>2</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología,  
Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Apdo. Postal 356, C.P. 22860 Ensenada, B.C., México

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Miguel de Cervantes 120,  
Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31109, Chihuahua, Chih., México

Synthetic methodology and characterization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) functionalized with hydroxymethylene groups are reported. The MWCNTs were synthesized by the spray pyrolysis technique using toluene as carbon source and ferrocene as catalyst. Hydroxymethylation of MWCNTs was carried out by methanol using benzoyl peroxide (BPO) at different quantities (300 to 900 mg); the optimum BPO quantity was 300 mg. The resulting materials were characterized by FT-IR, Raman Spectroscopy, Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The presence of the hydroxymethylene group on the MWCNTs surface was demonstrated by FT-IR, Raman Spectroscopy, TGA, EDS, TEM and Mass Spectrometry. The functionalized MWCNTs were not damaged by this methodology.

**Keywords:** MWCNT, Functionalization, Hydroxymethylene Group.

### 1. INTRODUCTION

Since Iijima<sup>1</sup> discovered a new kind of carbon structure, a different type from the fullerenes he was looking for, the interest for such carbon nanotubes took the attention of the scientific community, due to their unique chemical, mechanics and electric properties.<sup>2</sup> Carbon nanotubes (CNTs) are cylinder-shaped macromolecules with radius as a few nanometers. The multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were characterized by Iijima,<sup>1</sup> followed by the single-walled structure by Iijima and Ichihashi in 1993.<sup>3</sup> MWCNTs are composed of a concentric arrangement of many cylinders from 30 nm or more. MWCNTs are usually produced by spray pyrolysis, arc discharge of graphite, laser ablation, or gas-phase catalytic growth from different sources of carbon.<sup>4</sup> The raw material usually contains CNTs mixed with amorphous carbon and metal particles as impurities. There are wide areas of applications, for instance in microelectronics, optoelectronics, gas storage,

sensing, and components of high performance composites, nanobiotechnology, and nanomedicine.<sup>5,6</sup>

Mostly MWCNTs exist in bundles, due to the strong Van der Waals interactions of pristine CNTs between contacts, which results in poor solubility in most of the organic solvents;<sup>7</sup> therefore the dispersion process is a challenge for their applications.

Many methods have been developed to functionalize the side walls to increase the dispersion of the CNTs.<sup>7-9</sup> Among the methods, in particular covalent functionalization has received a significant attention to keep the CNTs properties. Those methods relied on attacks of the pi bonds ( $sp^2$ ) carbons of the CNTs with fluorine,<sup>10</sup> aryl radicals,<sup>11</sup> diazonium,<sup>12</sup> hydrogen,<sup>13</sup> nitrines,<sup>14</sup> carbenes,<sup>15</sup> free radicals<sup>16,17</sup> and 1,3-dipoles.<sup>18</sup> Two pathways have been investigated for the covalent functionalization of carbon nanotubes: amidation and esterification of oxidized MWCNTs or a chemical addition to MWCNTs. In the covalent functionalization pathway, the CNT are submitted to strong oxidative conditions, in some cases a mixture of

\*Author to whom correspondence should be addressed.

### Anexo 3: Tablas de resultados de XRD

Las propiedades de las nanopartículas metálicas son aplicables en diversas áreas de conocimiento como en: óptica, electrónica, magnetismo y catálisis, esto dependerá del tamaño, la forma y el ambiente químico del sistema a evaluar. En la preparación de nanopartículas metálicas es importante controlar el tamaño, la forma y la morfología para aprovechar las características del material<sup>88,101</sup>. La difracción de rayos X (o XRD por sus siglas en inglés) es de suma importancia en la nanociencia, ya que no ayuda a determinar el tamaño y forma de la celda unitaria de un sólido, ya sea un cristal o polvo. La difracción de polvos es un método de análisis cualitativo (ayuda a identificar las fases más abundantes) y análisis cuantitativo (determina el parámetro de red y las fases). Los patrones de difracción aportan información del tamaño y forma de la celda unitaria. Los MWCNT impregnados con nanopartículas metálicas se evaluaron por los patrones de difracción, los cuales fueron realizados en un equipo Panalitical X'pert Pro MRD (XRD), con una fuente de radiación Cu K $\alpha$  = 0.1541, en un rango de 2 $\theta$  entre 20 y 80 grados, con un tamaño de paso de 0.02, tiempo de paso 0.5 s, con modo de adquisición continuo. En las siguientes tablas se incluye los difractogramas de cada una de las muestras obtenidas, así como una tabla con los valores obtenidos de cada sistema.

- **Indexado de picos:** Se le conoce como indexado al proceso donde se determina la dimensión de las celdas unitarias dependiendo de la posición del pico. Primeramente, se debe realizar el análisis de la muestra a evaluar. Se determinaron los índices de Miller (hkl) de cada pico.
- **Cálculo para determinar tamaño de partícula:** Se puede determinar el tamaño de partícula, realizando una estimación utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda correspondiente a los rayos X (0.1541 nm),  $\beta$  es el ancho completo a la mitad máximo del pico (FWHD por sus siglas en inglés),  $\theta$  es el ángulo de difracción y D el diámetro de la partícula. A continuación, se incluyen los datos extraídos de los difractogramas de cada una de las muestras obtenidas de las nanopartículas con eter corona.

|              | <b>2θ</b>    | <b>d (e)</b> | <b>hkl</b> | <b>Diametro de NP (nm)</b> |
|--------------|--------------|--------------|------------|----------------------------|
| <b>NP Cu</b> | <b>29.53</b> | <b>0.196</b> | <b>111</b> | <b>34</b>                  |
|              | <b>30.95</b> | <b>0.205</b> | <b>200</b> | <b>21</b>                  |
|              | <b>32.27</b> | <b>0.214</b> | <b>220</b> | <b>22</b>                  |
| <b>NP Ni</b> | <b>24.17</b> | <b>0.161</b> | <b>111</b> | <b>23</b>                  |
|              | <b>27.51</b> | <b>0.183</b> | <b>200</b> | <b>34</b>                  |
|              | <b>46.03</b> | <b>0.301</b> | <b>220</b> | <b>22</b>                  |
| <b>NP Fe</b> | <b>31.67</b> | <b>0.273</b> | <b>111</b> | <b>17</b>                  |
|              | <b>45.43</b> | <b>0.386</b> | <b>200</b> | <b>23</b>                  |
|              | <b>70.61</b> | <b>0.578</b> | <b>220</b> | <b>23</b>                  |
| <b>NP Ag</b> | <b>24.07</b> | <b>0.160</b> | <b>111</b> | <b>20</b>                  |
|              | <b>38.07</b> | <b>0.251</b> | <b>200</b> | <b>21</b>                  |
|              | <b>44.07</b> | <b>0.289</b> | <b>220</b> | <b>20</b>                  |
|              | <b>64.35</b> | <b>0.410</b> | <b>311</b> | <b>28</b>                  |

**Tabla I.** Datos de XRD de las muestras de NP, valores de **2θ**, espacios interplanares experimentales y teóricos (**d(e)**), familias de planos (**hkl**) y diámetro de NP.

A continuación, se incluyen los datos extraídos de los difractogramas de cada una de las muestras obtenidas de los MWCNT-funcionalizados e impregnados con nanopartículas.

| <b>Nombre de Muestra</b> |  | <b>Diametro de NP</b> |
|--------------------------|--|-----------------------|
| <b>MWCNT EtCor Cu</b>    |  | <b>29 nm</b>          |
| <b>MWCNT EtCor Ni</b>    |  | <b>33 nm</b>          |
| <b>MWCNT EtCor Fe</b>    |  | <b>48 nm</b>          |
| <b>MWCNT EtCor Ag</b>    |  | <b>22 nm</b>          |

| <b>Nombre de Muestra</b> |  | <b>Diametro de NP</b> |
|--------------------------|--|-----------------------|
| <b>MWCNT AzoEtCor Cu</b> |  | <b>23 nm</b>          |
| <b>MWCNT AzoEtCor Ni</b> |  | <b>25 nm</b>          |
| <b>MWCNT AzoEtCor Fe</b> |  | <b>25 nm</b>          |
| <b>MWCNT AzoEtCor Ag</b> |  | <b>19 nm</b>          |

**Tabla II:** Diámetro calculado de NP de las diferentes muestras, calculado con la ecuación de Debye-Scherrer.

**Calculo del espacio interplanar:** Para determinar el valor de d (el espacio que hay entre átomos) se calcula utilizando la siguiente ecuación que corresponde a la ley de Bragg.

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

**Ecuación #:** Ley de bragg y despeje para obtener el espacio interplanar, **d**.

## **Anexo 4: Historia de la nanotecnología**

### **Siglo IV al siglo XVII:**

En la edad media, se sintetizaron diversos materiales nanoestructurados de forma empírica, al desarrollar diferentes objetos de metal, tratando de comprender las diversas propiedades de los materiales. Utilizar altas temperaturas era un método general para producir materiales nuevos con diferentes características. En la figura A, se observa un ejemplo, la copa de Licurgo, donde se aprovecharon las propiedades del oro y plata coloidal, en una aleación vítrea, el cual presenta un color verde opaco, y cuando es iluminado por la parte interior de la copa se percibe un color rojo (color característico de las nanopartículas de oro).



**Figura 89.** Copa de licurgo.

En la cultura islámica, se fabrican piezas con esmalte cerámico como se muestra en la figura B y el proceso para desarrollarlos se llevó posteriormente a Europa. Donde se utilizaron aleaciones de nanopartículas de plata, cobre y otros metales.



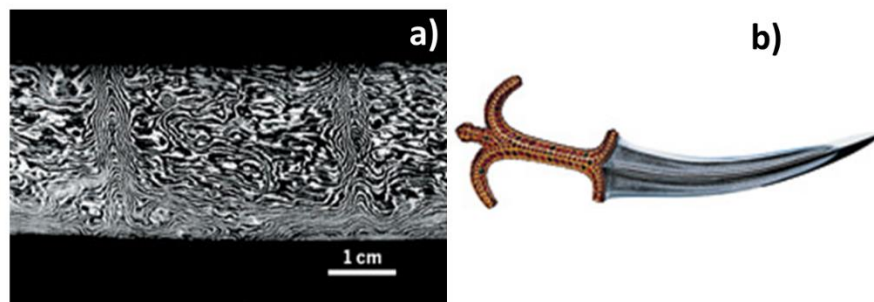
**Figura 90.** Vasija islámica con esmaltes de aleaciones de nanopartículas metálicas.

Las ventanas en las catedrales europeas, como se aprecia en la figura C tienen una gama de colores donde el cloruro áurico y otros metales, dan esos colores brillantes y característicos.



**Figura 91.** Ventana de catedral europea.

La aleación de metales conocida como Damasco, como la figura D una mezcla de Acero y alto contenido de carbono, utilizada en espadas de diversas culturas, contiene nanotubos de carbono y nanoalambres; la mezcla de los diversos materiales, proveen de fuerza, resistencia y la habilidad de mantener el filo, así como los patrones que presentan las hojas de los sables, que reciben el nombre de la aleación.



**Figura 92.** a) micrografía de aleación Damasco (Acero con alto contenido de carbono),  
b) espada forjada con aleación Damasco.

## Siglo XVIII al siglo XX:

Durante este lapso se han desarrollado tanto técnicas de síntesis, como equipos para caracterizar los materiales de tamaño nanométrico.

**1857:** Michael Faraday, dentro de los diversos desarrollos tecnológicos que realizó durante su vida, descubrió el oro “rubí” (Figura E), demostrando que el Au bajo ciertas condiciones de iluminación, se pueden producir diversas soluciones de color, con este elemento.



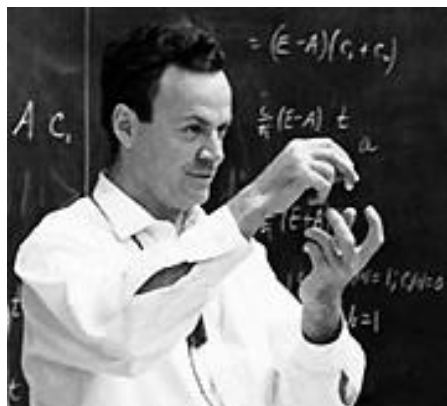
**Figura 93.** Oro rubí de Faraday.

**1936:** Erwin Muller (Siemens Research Laboratory), desarrolló el microscopio de emisión de campo, permitiendo así obtener imágenes de materiales a un nivel casi atómico.

**1947:** John Bardeen, William Shockley y Walter Brattain, en Bell Labs, descubrieron un transistor semiconductor y expandieron el conocimiento científico de las interfaces de los semiconductores, comenzando así la era de los componentes electrónicos y la era de la informática.

**1950:** Victor La Mer y Robert Dinegar, desarrollaron la teoría y el proceso de crecimiento de materiales coloidales monodispersados.

**1959:** en la figura F Richard Feynman, del California Institute of Technology impartió una plática donde se consideró por primera vez la escala atómica, con la frase “There’s plenty of room at the bottom”.



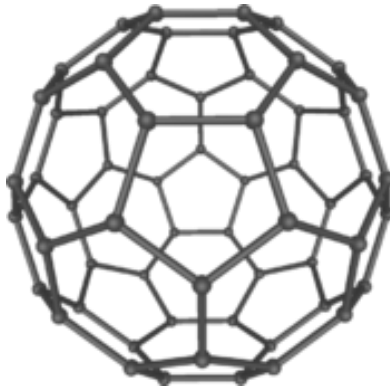
**Figura 94.** Dr. Richard Feynman.

**1974:** El profesor Norio Taniguchi acuñó el término **Nanotecnología** para describir la precisión de los materiales a escala atómica.

**1981:** Gerd Binnig y Heinrich Rohrer en IBM Zurich inventaron el microscopio de barrido por tunelaje, permitiendo “ver” átomos individuales por primera vez. Por lo que fueron laureados con el premio Nobel de física en 1986.

**1981:** Alexei Ekimov, descubrió nanocristales, semiconductores conocidos como quantum dots, en una matriz de vidrio y esto llevó a realizar los primeros estudios electrónicos así como en óptica.

**1985:** Harold Kroto, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley descubrieron un alótropo de carbono denominado Buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>), mejor conocido como Buckyball o fullereno (Figura 9), el cual es una molécula que se asemeja a una pelota de fútbol y está compuesta solo de carbono, como el grafito y el diamante. Este equipo de trabajo fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1996 por sus descubrimientos.

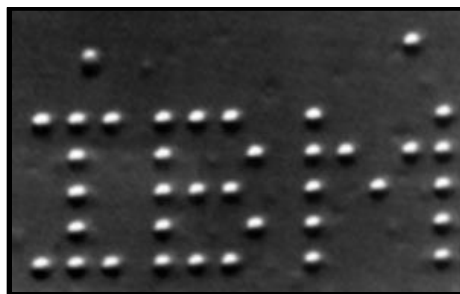


**Figura 95.** Buckminsterfullerene, mejor conocido como fullereno.

**1985:** Louis Brus, de Bell Labs, descubrió un nanocristal semiconductor (conocido como Quantum Dots), por el cual compartió el Premio Kavli en 2008, en el área de Nanotecnología.

**1986:** Gerd Binnig, Calvin Quate, y Christoph Gerber inventaron el microscopio de fuerza atómica, el cual tiene la capacidad de observar, medir y manipular los materiales a escala nanométrica.

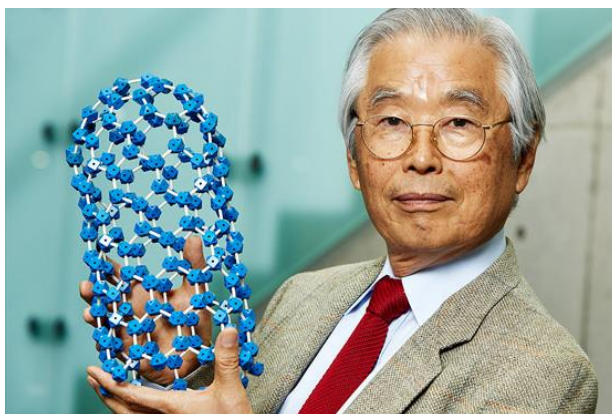
**1989:** Don Eigler y Erhard Schweizer en la compañía IBM, manipularon de forma individual 35 átomos de xenón para formar el logo de la compañía, como se observa en la figura H.



**Figura 96.** Litografía a nivel atómico.

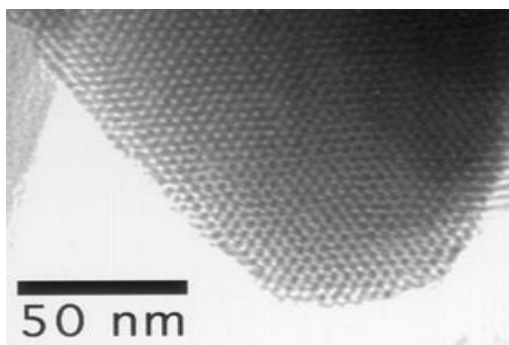
**1990:** Aparecen las primeras compañías dedicadas a la nanotecnología.

**1991:** El Dr. Sumio Iijima, descubre los nanotubos de carbono (Figura I), además de presentar las primeras imágenes de estas estructuras. Estos alotropos de carbono tienen propiedades extraordinarias en términos de fuerza, conductividad eléctrica y térmica, entre otras.



**Figura 97.** Dr. Sumio Iijima, descubridor de los nanotubos de carbono.

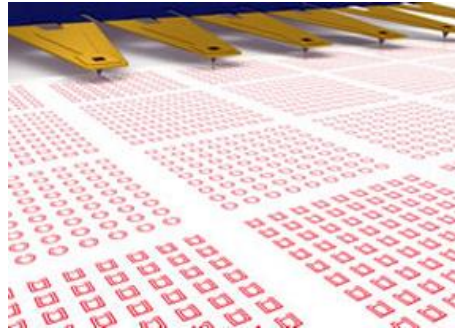
**1992:** Investigadores de la compañía Mobil Oil desarrollan nanoestructuras de Hierro (Figura J) con aplicaciones catalíticas, para la refinación del petróleo, denominado MCM-41 el cual es una malla molecular mesoporosa de un nanomaterial de silicio con poros con un arreglo en forma hexagonal o de panal.



**Figura 98.** Micrografía de nanoestructuras de Hierro como catalizadores en la refinación del petróleo.

**1993:** Investigadores del MIT, inventan un método controlado para la síntesis de Quantum dots.

**1999:** Se inventa una pluma para nanolitografía (Figura K), y se aplica en circuitos electrónicos así como en biomateriales.



## Siglo XXI:

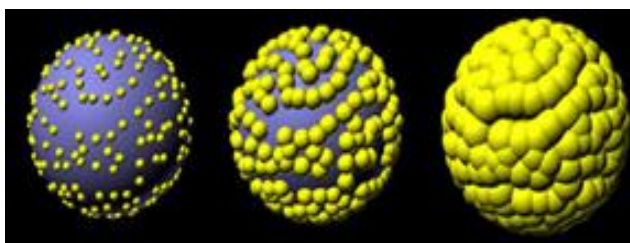
A collage of various consumer products arranged in a grid-like fashion. The products include:

- Top Row:** A MANDOTEK tennis racket, a Wilson tennis racket, a CD/DVD disc, a bottle of BLUE BUCKLE shoe polish, and a white sock with 'SOCK DOLLY' printed on it.
- Second Row:** A collection of various pills and capsules, a box of SoleFresh Nano-silver Socks, a box of CURAD silver first aid antiseptic, and a box of Gillette razor blades.
- Third Row:** A box of Pilkington Activ self-cleaning glass, a box of SoleFresh Nano-silver Socks (labeled '2'), a container of NEW TRESKALP MENTHAUT toothpaste, and a can of BEHR paint and primer.

126

**2000:** Bill Clinton, crea el NNI (Iniciativa Nacional de Nanotecnología, por su acrónimo en inglés), para coordinar los esfuerzos en la investigación y desarrollo de la nanotecnología en Estados Unidos.

**2003:** Primeros descubrimiento, diagnóstico y tratamiento del cáncer de mama, con nanopartículas (Figura M).



**Figura 101.** Aplicación de NP de oro en medicina.

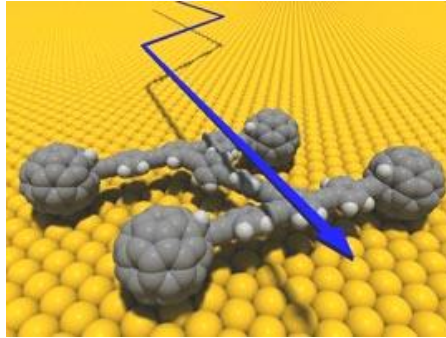
**2004:** Se crea la Comisión Europea de Nanotecnología.

**2004:** Gran Bretaña; la Real Sociedad Británica y la Academia Británica de Ingeniería, publican Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties; para evaluar los problemas de salud, ambiente, social, ético, y regulaciones asociadas de la nanotecnología.

**2004:** En EUA, se convoca a asistir a la primera carrera a nivel de Licenciatura en Nanoescala e Ingeniería.

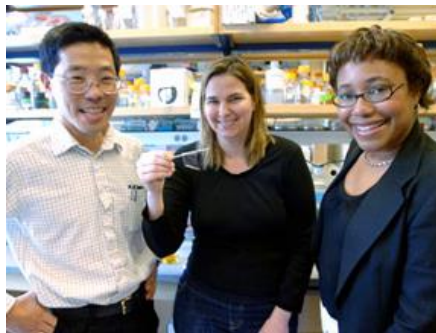
**2005:** En el California Institute of Technology, desarrollan las teorías de la computación basada en el ADN, para el desarrollo de nanocristales.

**2006:** Se desarrolla en el Rice University, un carro a nanoescala hecho con oligopeptidos y fullerenos como llantas; el cual corría sobre una placa de Oro (Figura 16).



**Figura 102.** Nanodispositivos con movimiento.

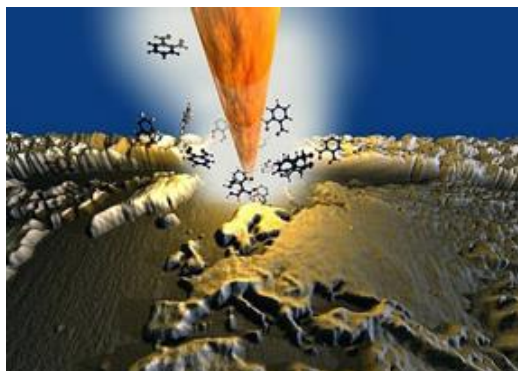
**2007:** En la figura O, científicos en el Massachusetts Institut of Technology, se construye un acumulador de iones de litio con un virus, de bajo costo de producción.



**Figura 103.** Desarrolladores del MIT.

**2009:** Se ensamblan equipos a nanoescala con aplicaciones para ADN.

**2010:** La compañía IBM, usa una punta de silicio para medir una zona nanometrica, para “cincelar” (Figura 18) un mapa en 3D del mundo, en un grano de sal.



**Figura 104.** Nanocincel de IBM.