



**Ciencia y Tecnología**

Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación



**Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.**

**Posgrado en Energía Renovable**

Síntesis verde de nanotubos de carbono a partir de aceite  
reciclado y su aplicación en la generación de energía

**Tesis que presenta**

**Q.F.B. Vania Mane Mendoza Parra**

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

2025

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.*  
*POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE*



**DECLARACIÓN DE PROPIEDAD**

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, Resultados y Discusión de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que, a razón de lo anterior, y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y se registrarán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: Mané Parra  
Vania Mane Mendoza Parra

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.*  
*POSGRADO EN ENERGÍA RENOVABLE*



**RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Vania Mane Mendoza Parra titulado **Síntesis verde de nanotubos de carbono a partir de aceite reciclado y su aplicación en la generación de energía**, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de investigación de Gestión, conversión y almacenamiento de energía, en el laboratorio de síntesis de materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Beatriz Escobar Morales, perteneciente al Programa de Posgrado en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



---

Dr. José Luis Hernández Stefanoni  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 13 de marzo de 2025

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al CONAHCYT por la beca nacional de maestría con el número 800517, así como al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán y a la Unidad de Energía Renovable.

A mi directora de tesis, Dra. Beatriz Escobar Morales, por todo el apoyo académico, por su comprensión, consejos y paciencia para terminar este proyecto.

A mis revisores de tesis Dra. Lizbeth Morales Salas, Dra. Daniela Pacheco Catalán, Dra. Sandra Jazmin Figueroa Ramírez y al Dr. Luis Carlos Ordoñez López por su apoyo académico y sus grandes aportaciones en mis revisiones, por sus consejos, motivación, comprensión y dedicación para la realización del proyecto.

El uso del equipo proporcionado por el CICY-UER fueron financiados a través de los proyectos CONAHCYT-Infraestructura 253986, 294697. Parte de las caracterizaciones fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) CINVESTAV-IPN Unidad Mérida; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONAHCYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 Y 204822. Se agradece a la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO. Al Ing. William Javier Cauich por los análisis XPS y al Dr. Víctor Rejón por los análisis SEM-EDS y sus habilidades pedagógicas que contribuyeron a mi desarrollo.

Al técnico, M.C. José Martín Baas López por su valioso apoyo en el laboratorio, por sus consejos y disponibilidad para transmitir sus conocimientos.

A Dios y a mi familia por su infinito amor y comprensión en este camino,

## ÍNDICE

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD .....	ii
RESUMEN .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I .....	3
ANTECEDENTES .....	3
1.1 Nanotubos de carbono (CNT) .....	3
1.2 Clasificación.....	4
1.3 Métodos de síntesis .....	4
1.3.1 Depósito de vapores químicos (CVD).....	5
1.4 La química verde y los nanotubos de carbono .....	5
1.5 Dopaje de los nanotubos de carbono.....	8
1.6 Celdas de combustible.....	10
1.7 Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC) .....	11
1.8 Reacciones electroquímicas en la AEMFC .....	12
1.9 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).....	13
Justificación .....	15
Hipótesis .....	16
Objetivo general .....	17
Objetivos específicos .....	17
CAPITULO II.....	18
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
2.1 Obtención y procesamiento de la fuente de carbono.....	18
2.2 Proceso de síntesis .....	18
2.3 Nomenclatura de las muestras .....	19
2.4 Activación y lavado de los CNT .....	20
2.5 Dopaje de los CNT .....	21
2.6 Caracterización fisicoquímica.....	22
2.6.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	22
2.6.2 Espectroscopia Raman.....	22

2.6.3	Análisis de textural por fisisorción de nitrógeno.....	22
2.6.4	Ánalysis elemental CHNS.....	22
2.6.5	Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) .....	23
2.6.6	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) .....	23
2.6.7	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) .....	23
2.7	Caracterización electroquímica.....	23
2.7.1	Voltamperometría ciclica.....	23
2.7.2	Electrodo de disco rotatorio (RDE) .....	25
CAPÍTULO III.....		28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....		28
3.1	Montaje experimental.....	28
3.2	Análisis XRD.....	28
3.3	Espectroscopía Raman.....	30
3.4	Espectroscopía FTIR.....	33
3.5	Análisis CHNS.....	35
3.6	Análisis de textural por fisisorción de nitrógeno.....	36
3.7	Análisis FE-SEM.....	40
3.8	Análisis Microscopio electrónico de transmisión (TEM) .....	44
3.9	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	45
3.10	Voltamperometría Cíclica.....	49
3.11	Voltamperometría línea.....	50
CONCLUSIONES .....		54
REFERENCIAS .....		56

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1.-</b> Parámetros reportados en la síntesis de CNT por CVD. ....	5
<b>Tabla 2.-</b> Síntesis de CNT por CVD usando aceites naturales como fuentes de carbono. ....	7
<b>Tabla 3.-</b> Índice $I_D/I_G$ de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D, CNT-T-D y MWCNT.....	33
<b>Tabla 4.-</b> Análisis elemental de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D y CNT-T-D. ....	36
<b>Tabla 5.-</b> Propiedades texturales de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D y CNT-T-D .....	39
<b>Tabla 6.-</b> Densidad de corriente, potencial de inicio, potencial de media onda y electrones transferidos de las muestras CNT-C-D, CNT-T-D y Pt. ....	53

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de nanotubos de carbono de pared simple .....	3
Figura 1.2 Ilustración esquemática de una red gráfica que contiene las especies: [1] tipo piridínica, un átomo de N <sub>2</sub> está enlazado con dos de C. [2] sustitucional, un átomo de N <sub>2</sub> está enlazado con tres átomos de C. <sup>39</sup> .....	9
Figura 1.3 Diagrama del proceso y los componentes de una AEMFC.....	13
Figura 2.1 Esquema del procesamiento de la fuente de carbono.....	18
Figura 2.2 Esquema del sistema empleado para la síntesis verde de los CNT.....	19
Figura 2.3. Diagrama con la nomenclatura de las muestras. ....	19
Figura 2.4 Esquema de activación de los CNT. ....	20
Figura 2.5 Esquema de lavado de los CNT. ....	21
Figura 3.1 Montaje del sistema de síntesis verde de los CNT, se incluye la bureta, vaporizador y el horno de pirólisis. ....	28
Figura 3.2 a) Difractogramas de Rayos X de las muestras MWCNT, CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D y CNT-T-D y b) Ampliación de 40 -90° de las muestras CNT-T-L y CNT-C-L. ....	29
Figura 3.3 Espectroscopía Raman de las muestras MWCNT, CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-C-D, CNT-T-L y CNT-T-D .....	31
Figura 3.4 Espectros FTIR de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-D, CNT-T-D y MWCNT (muestra comercial).....	34
Figura 3.5 (a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro, para las muestras CNT-C y CNT-T.....	37
Figura 3.6 (a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro, para las muestras, CNT-C-L y CNT-T-L. ....	38
Figura 3.7 (a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro, para las muestras, CNT-C-D y CNT-T-D.. ....	39
Figura 3.8 Micrografías FE-SEM a) CNT-C a x25,000 b) CNT-C-D a x50,000 b) CNT-T a x25,000 y d) CNT-T-D a x50,000 .....	42

Figura 3.9 Mapeo elemental EDS de las muestras CNT-C-L, CNT-C-D, CNT-T-L y CNT-T-D. ....	43
Figura 3.10 Imágenes TEM de la muestra CNT-C-L: a) 200 nm, b) 50 nm y c) 10 nm. Muestra CNT-T-L d) 200 nm, e) 50 nm y f) 10 nm.....	44
Figura 3.11 Imágenes TEM de la muestra CNT-C-D: a) 200 nm, b) 50 nm y c) 10 nm. Muestra CNT-T-D: d) 200 nm, e) 50 nm y f) 10 nm.....	45
Figura 3.12 Deconvolución de los espectros XPS: a) CNT-C en la región C1s, b) CNT-C región O1s, c) CNT-T en la región C1s y d) CNT-T en la región O1s;	<b>Error! Marcador no definido.7</b>
Figura 3.13 Deconvolución de los espectros XPS: a) CNT-C-L en la región C1s, b) CNT-C-L región O1s, c) CNT-T-L en la región C1s y d) CNT-T-L en la región O1s .....	478
Figura 3.14 Deconvolución de los espectros XPS a) CNT-C-D en la región C1s, b) CNT-C-D región O1s, c) CNT-C-D en la región N1s, d) CNT-T-D en la región C1s, e) CNT-T-D región O1s y f) CNT-T-D en la región N1s. ....	489
Figura 3.15 Voltamperometría cíclica de las muestras CNT-C-L, CNT-T,-L,, CNT-C-D, CNT-T-D y material comercial 10% Pt-C.....	50
Figura 3.16 Voltamperometría lineales a diferentes velocidades de la muestra a) CNT-C, b) CNT-T, c) CNT-C-D y d) CNT-T-D.....	51
Figura 3.17 LSV a 1600 rpm de la muestra CNT-C-D, CNT-T-D y 10%Pt/C en 0.1 M de KOH y 5 mVs <sup>-1</sup> .....	52

## LISTADO DE ABREVIATURAS

**AEMFC:** Celdas de Combustible Alcalinas (Anion Exchange Membrane Fuel Cells)

**ATR:** Reflectancia Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)

**BET:** Brunauer-Emmett-Teller

**CHNS:** Análisis Elemental (Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Azufre)

**CNT:** Nanotubos de Carbono (Carbon Nanotubes)

**DFT:** Teoría Funcional de la Densidad (Density Functional Theory)

**DRX:** Difracción de Rayos X

**EDR:** Electrodo de Disco Rotatorio

**FTIR:** Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

**GEI:** Gases de Efecto Invernadero

**H<sub>2</sub>:** Hidrógeno

**IUPAC:** Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

**LSV:** Voltamperometría Lineal (Linear Sweep Voltammetry)

**RHE:** Electrodo de Referencia Reversible de Hidrógeno (Reversible Hydrogen Electrode)

**RRO:** Reacción de Reducción de Oxígeno

**SEM:** Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscope)

**TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión

**VC:** Voltamperometría Cíclica

**XPS:** Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

## RESUMEN

El objetivo de este proyecto fue realizar la síntesis de nanotubos de carbono (CNT) a partir de aceite reciclado mediante la modificación de la técnica de deposición química de vapor (CVD) a 900 °C. Los CNT fueron activados químicamente y dopados con nitrógeno utilizando urea, para su posterior evaluación como electrocatalizadores en la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en medio alcalino. La activación se llevó a cabo con KOH 1 M, seguida de un proceso de lavado con HCl. La urea fue seleccionada como dopante de nitrógeno debido a su bajo costo y naturaleza no tóxica, favoreciendo la introducción de grupos funcionales de nitrógeno en la estructura de los CNT.

Para la caracterización fisicoquímica y morfológica, se utilizaron técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), análisis elemental (CHNS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDR). Los resultados de DRX indicaron la presencia de los planos (002) y (100), asociados a la estructura grafitica, mientras que el análisis Raman confirmó la presencia del carbono mediante la identificación de las bandas D y G, características de los materiales carbonosos.

Los estudios electroquímicos, realizados mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV), mostraron que los CNT dopados con nitrógeno presentaron una mayor densidad de corriente para la RRO, alcanzando un valor máximo de 5.95 mA cm<sup>-2</sup>. Este comportamiento puede atribuirse a la activación con KOH y el dopaje con urea, lo que mejoró las propiedades catalíticas y electroquímicas del material. En conclusión, los nanotubos de carbono sintetizados por CVD modificada, activados y dopados, demostraron ser una opción viable y eficiente como electrocatalizadores libres de metales para celdas de combustible alcalinas, destacándose por su desempeño electroquímico, estabilidad y potencial para aplicaciones en la generación de energía.

## ABSTRACT

The objective of this project was to synthesize carbon nanotubes (CNT) using a modified chemical vapor deposition (CVD) process at 900°C, activated with KOH and doped with urea, to evaluate their performance as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline media. The activation of the nanotubes was carried out with KOH, followed by an HCl washing process. Urea was selected as the nitrogen dopant due to its low cost and non-toxic nature, facilitating the introduction of nitrogen functional groups into the CNT structure.

To characterize the physicochemical and morphological properties of the obtained samples, techniques such as X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis (CHNS), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive spectroscopy (EDS) were used. XRD results indicated the presence of (002) and (100) planes associated with graphitic structures, while Raman analysis confirmed the appearance of D and G bands, characteristic of carbon materials.

Electrochemical studies, performed through linear sweep voltammetry (LSV), showed that nitrogen-doped CNT exhibited the highest current density for ORR, reaching a maximum value of 5.95 mA cm<sup>-2</sup>. This performance can be attributed to the activation with KOH and urea doping, which enhanced the catalytic and electrochemical properties of the material.

In conclusion, the carbon nanotubes synthesized via modified CVD, activated and doped, proved a viable and efficient option as metal-free electrocatalysts for alkaline fuel cells, demonstrating remarkable electrochemical performance, stability, and potential for energy generation applications

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de tecnologías energéticas sostenibles ha impulsado el desarrollo de alternativas limpias, entre las cuales destacan las celdas de combustible alcalinas (AEMFC, Anion Exchange Membrane Fuel Cells). Estas celdas, reconocidas por su alta eficiencia y bajas emisiones, se perfilan como una opción prometedora en la transición hacia una economía basada en energías renovables. No obstante, el uso de catalizadores basados en metales preciosos, como el platino, plantea un desafío significativo debido a su elevado costo y limitada disponibilidad, lo que restringe la viabilidad comercial de las AEMFC. Por ello, la investigación actual se centra en el desarrollo de catalizadores alternativos que sean no solo más económicos, sino también sostenibles y de menor impacto ambiental.

En este contexto, los nanotubos de carbono (CNT, carbon nanotube) han surgido como materiales prometedores para reemplazar a los catalizadores metálicos tradicionales. Los CNT destacan por sus excepcionales propiedades físicas y químicas, entre las que se incluyen una alta conductividad eléctrica, una gran área superficial y una notable estabilidad térmica y química. Estas características los posicionan como materiales ideales para aplicaciones en las reacciones electroquímicas que tienen lugar en las celdas de combustible. Asimismo, la incorporación de heteroátomos, como el nitrógeno, en la estructura de los CNT mediante un proceso conocido como dopaje ha demostrado mejorar significativamente su actividad catalítica, reduciendo así la dependencia de metales preciosos. Los métodos tradicionales de síntesis de CNT, como la deposición química de vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition), aunque efectivos, presentan desventajas significativas desde el punto de vista ambiental. Estos métodos suelen requerir el uso de precursores tóxicos, generar desechos peligrosos y emplear un número considerable de dispositivos periféricos, lo que implica un mayor consumo de energía. En contraste, la síntesis verde de nanotubos de carbono propone el uso de precursores más amigables con el medio ambiente, minimizando la generación de residuos tóxicos. Este enfoque, alineado con los principios de la química verde, no solo busca optimizar la eficiencia en la producción de CNT, sino también reducir el impacto ambiental del proceso.

Este estudio aborda la síntesis verde de nanotubos de carbono (CNT) empleando aceite de canola reciclado como fuente de carbono, mediante un proceso de deposición química de vapor modificado. El método incluye la activación de los CNT con hidróxido de potasio (KOH) y su posterior dopaje con nitrógeno utilizando urea, con el objetivo de desarrollar electrocatalizadores eficientes y sostenibles para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en celdas de combustible alcalinas. Los objetivos principales son evaluar las propiedades estructurales, morfológicas y electroquímicas de los CNT sintetizados, así como compararlos con catalizadores convencionales basados en platino.

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

### 1.1 Nanotubos de carbón

En 1991 Sumio Iijima describió la existencia de los Nanotubos de Carbono (CNT, *carbon nanotube*)<sup>1</sup> a partir de ese momento emergieron diversas investigaciones relacionadas con diversos métodos de síntesis, además de los múltiples usos que pueden alcanzar debido a sus características estructurales, químicas y eléctricas. Entre ellos, el campo de la electroquímica debido a que los CNT junto con el grafito son los dos materiales más utilizados para la elaboración de electrodos<sup>2</sup>. Estos alótopos del carbono son de tamaño nanométrico, su estructura cristalina está conformada por enlaces C-C en forma de hexágono y su unidad básica es un plano grafitico, el cual es enrollado en forma cilíndrica de ahí su nombre de nanotubos<sup>3</sup>.

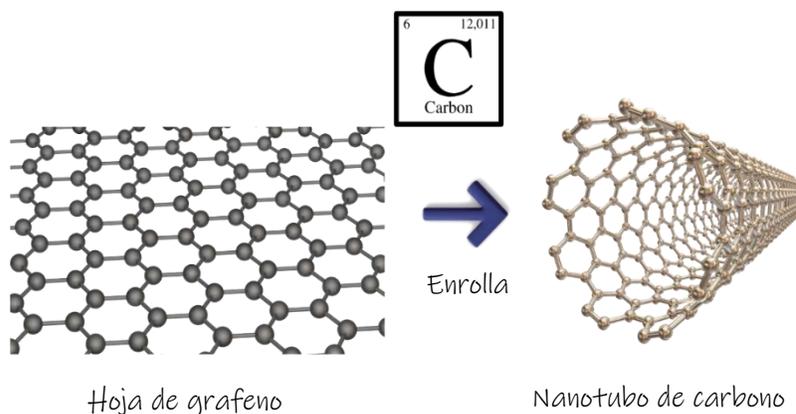


Figura 1.1 Estructura de nanotubos de carbono de pared simple.

En estudios recientes se ha demostrado que los CNT son materiales con una gran resistencia mecánica y flexibilidad, éste último bajo grandes esfuerzos de flexión o compresión<sup>4</sup>, estas características han demostrado ser de mayor interés para los académicos debido a que cálculos teóricos predijeron un comportamiento metálico o semiconductor el cual solo depende del diámetro y la helicidad del CNT<sup>5</sup>; también han demostrado experimentalmente a través de la microscopía de túnel de barrido (STM, *Scanning tunneling microscope*) que estas propiedades electrónicas se presentan sin cambiar el enlace local y esto ha distinguido a los CNT de otros nanomateriales<sup>6,7</sup>.

## **1.2 Clasificación**

Existen varias formas de clasificar a los CNT, una de ellas está en función de la cantidad de capas de grafito que los forman. En particular, los Nanotubos de Carbono de Pared Simple (SWCNT, single wall carbon nanotube) son aquellos que tienen una estructura de una sola capa de grafeno enrollada, mientras que los Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWCNT, multi wall carbon nanotube) están compuestos por múltiples capas de grafeno enrolladas en forma de cilindro concéntrico. Ambos se caracterizan por tener un fuerte enlace covalente, una estructura unidimensional única y su tamaño nanométrico les confiere propiedades inusuales como la resistencia a la tracción, alta resiliencia, una gran capacidad de corriente y resistencia térmica, así como su conductividad<sup>8</sup>. Además, debido a su estructura, los SWCNT son más flexibles que los MWCNT, lo que les permite ser útiles en aplicaciones como la fabricación de sensores y dispositivos electrónicos flexibles. Por otro lado, los MWCNT tienen una mayor resistencia mecánica que los SWCNT debido a su estructura en capas concéntricas<sup>9</sup>.

En cuanto a sus aplicaciones en electroquímica, tanto los SWCNT como los MWCNT tienen propiedades electroquímicas similares debido a su alta superficie específica y capacidad de adsorción. Sin embargo, los MWCNT son más recomendables para aplicaciones en las que se requiere una alta conductividad eléctrica, mientras que los SWCNT son más adecuados para aplicaciones en las que se busca una alta sensibilidad y selectividad<sup>10,11</sup>.

## **1.3 Métodos de síntesis**

Los CNT's pueden ser obtenidos a partir de diversos métodos como son el arco eléctrico, ablación laser y deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*)<sup>12</sup>. El método más utilizado actualmente es el CVD ya que genera menores cantidades de impurezas y su temperatura de crecimiento es de aproximadamente 1000 °C lo que lo hace un método más económico y con buenos resultados en la relación costo-beneficio<sup>12,13</sup>.

### **1.3.1 Depósito de vapores químicos (CVD)**

La síntesis por CVD se basa en la reacción de una mezcla de gases o vapores químicos para dar lugar a un producto sólido, en forma de recubrimiento sobre un sustrato. El crecimiento

de los CNT, así como su altura, densidad, diámetro, número de paredes y tipo de conductividad (metálico o semiconductor) depende de la fuente de carbono, gas de arrastre, velocidad de flujo, temperatura de reacción, tamaño y distribución de la nanopartícula del catalizador, principalmente<sup>14</sup>. En la Tabla 1 se muestran los parámetros más importantes reportados para la síntesis de los CNT por CVD .

**Tabla 1.-** Parámetros reportados en la síntesis de CNT por CVD.

Parámetros	Características
Fuentes de carbono	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , benceno, alcanfor y etanol <sup>15</sup>
Gas de arrastre	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> <sup>16</sup>
Temperatura	600 a 1110 °C <sup>17</sup>
Velocidad del flujo	1000 sccm <sup>16</sup>
Catalizadores	Fe, Ni, y Co <sup>18</sup>

#### 1.4 La Química verde y los nanotubos de carbono

En 1998, Anastas y Warner definieron por primera vez la química verde como “la utilización de un conjunto de principios que reducen o eliminan el uso o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, fabricación y aplicación de productos químicos”<sup>19</sup>, como resultado de una creciente necesidad por reducir el impacto ambiental en los procesos industriales, así como promover el uso de sustancia no-tóxicas para los seres humanos y el ambiente.

En el caso de los CNT una de las fuentes de carbono más utilizadas son los derivados del petróleo como son el benceno, tolueno, acetileno, etileno entre otros hidrocarburos<sup>20</sup>. Estos hidrocarburos insaturados pueden ser usados en la síntesis de CNT en condiciones conocidas, sin embargo presentan desventajas en su capacidad para actuar en reacciones térmicas y catalíticas, en especial en las condiciones de pirólisis catalítica, ya que resulta en la formación de hidrocarburos pesados, incluidos los aromáticos condensados, los cuales son productos químicos nocivos y que están siempre presentes en los gases residuales en la síntesis de CNT, lo que requiere costos adicionales para su purificación. Por lo tanto, la dilución del hidrocarburo insaturado con el gas inerte es necesaria para evitar la formación de hidrocarburos pesados no deseados. En lo que se refiere a la síntesis de materiales más

amigables con el medio ambiente, actualmente se está luchando con problemas económicos y ecológicos por lo que es indispensable implementar nuevos métodos relacionados con la química verde <sup>21</sup>.

En la literatura reciente se han investigado diversas fuentes de carbono menos tóxicas para la síntesis de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) mediante deposición química en fase vapor (CVD). En 2003, se reportó el uso de alcanfor como fuente de carbono y ferroceno como catalizador a 900 °C<sup>22</sup>. En 2005, se obtuvieron nanotubos de carbono alineados verticalmente (VACNT) empleando aceite de trementina y ferroceno a 700 °C mediante la técnica de spray pirólisis<sup>23</sup>. Asimismo, se ha documentado el empleo de eucalipto como fuente de carbono para sintetizar nanotubos de pared simple (SWCNT) usando Fe/Co como catalizador a 850 °C<sup>24,25</sup>. En 2009, el uso de aceite de palma reciclado permitió la producción de VACNT a 750 °C, lo que marcó un avance significativo en la investigación con residuos como fuentes de carbono<sup>25</sup>. Más adelante, en 2010, se empleó biodiesel derivado de *Jatropha curcas* en combinación con catalizadores trimetálicos para sintetizar MWCNT a 850 °C<sup>26</sup>.

En resumen, los precursores naturales, como los hidrocarburos de origen vegetal, han ganado popularidad recientemente en la síntesis de CNT. Si bien, casi todas las partes de las plantas (tallo, hojas, semillas y raíces) pueden usarse como precursores de CNT<sup>27</sup>, se han explorado derivados de plantas como el alcanfor, el aceite de trementina, el aceite de palma, el aceite de sésamo, el aceite de oliva y el aceite de coco como fuentes de carbono para la síntesis de CNT<sup>28</sup>. Estos aceites derivados de plantas son ecológicos, renovables y fácilmente disponibles en grandes cantidades, además tienen un contenido de carbono aproximadamente de 73.8-77.2%<sup>29</sup>, lo que los convierte en precursores de carbono ideales con un enfoque sostenible para la síntesis de CNT. Actualmente, se han realizado estudios para obtener CNT a partir de aceite de canola como fuente de carbono. El aceite de canola es una materia prima abundante y renovable que se puede utilizar como una alternativa sostenible a las fuentes de carbono convencionales, como el gas natural y el petróleo.

En un estudio publicado por Vivekanandhan *et al.*, los investigadores utilizaron el aceite de canola como materia prima para la síntesis de CNTs mediante un proceso de pirólisis. Los resultados mostraron que los CNTs obtenidos presentaban una alta pureza y una estructura cristalina bien definida<sup>30</sup>. Otro estudio publicado en 2019 por Abdullayeva *et al.*, quienes documentaron la síntesis de CNTs utilizando aceite de canola como precursor. En este estudio, se utilizó una técnica de deposición química de vapor para producir CNTs de alta calidad. Los investigadores encontraron que el aceite de canola era una fuente de carbono efectiva y de bajo costo para la producción de CNTs<sup>31</sup>.

En este sentido, otras investigaciones han reportado el uso de diversas fuentes de carbono como el aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de coco y aceite de oliva para la síntesis de nanotubos de carbono (CNT), utilizando como catalizador ferroceno, y las temperaturas de síntesis oscilan entre 750 °C y 850 °C. La Tabla 2 presenta un resumen de estos estudios, proporcionando información específica sobre cada fuente de carbono, el catalizador empleado, la morfología resultante de los CNT, la temperatura de síntesis y la técnica utilizada. Estos datos subrayan la diversidad de enfoques utilizados en la investigación de nanotubos de carbono, evidenciando la importancia de comprender y controlar los parámetros de síntesis para obtener propiedades morfológicas específicas.

**Tabla 2.** Síntesis de CNT usando aceites naturales como fuentes de carbono por CVD.

Fuente de carbono	Catalizador	Longitud (nm)	Temperatura	Ref
Aceite de sésamo	Ferroceno (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Fe)	CNT, 125.0-141.0	750 °C	32
Aceite de maíz		CNT, 60.0-67.6		
Aceite de coco		CNT, 52.5-65.9		
Aceite de oliva		CNT, 35.6-37.5		
Aceite de palma		CNT, 25.2-36.5		
Aceite de coco	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	MWCNT, 80 - 90	850 °C	33
Aceite de palma	Ferroceno	CNT, 23.6-28.1	750 °C	34

Los aceites a partir de plantas que fueron usados como fuente de carbono mostraron resultados prometedores, sin embargo, se requiere de mayor investigación debido a que aún los hidrocarburos muestran una mejor relación costo-beneficio. Además, para continuar apegándose a los criterios de la química verde es importante considerar los residuos como una importante fuente potencial para el desarrollo de materiales para la generación y almacenamiento de energía más amigables con el medio ambiente. Se enfatiza, tal como fue descrito anteriormente que el aceite reciclado utilizado en la cocción de alimentos presentó buenos resultados en la síntesis de los CNT.

### **1.5 Dopaje de los nanotubos de carbono**

En estudios recientes se han evaluado diversos métodos para mejorar las propiedades electrónicas y químicas de los CNT. En un estudio realizado por Ayala *et al.* se realizó una revisión sobre los diversos tipos de dopaje donde a los CNT se les incorpora de forma controlada las impurezas o átomos extrínsecos a su estructura, en este proceso se agregan diferentes heteroátomos que pueden ser elementos metálicos, no metálicos o polares, como el nitrógeno, el boro, el fósforo y el azufre a su estructura como átomos donantes o aceptores, en el caso de los MWCNT los electrones dopantes se intercalan entre las capas, lo anterior altera la estructura electrónica del CNT así como sus propiedades eléctricas ópticas y catalíticas<sup>35</sup>.

Existen diferentes métodos para dopar los CNT entre los que se incluyen:

- ❖ Dopaje con gas: este método se basa en la exposición de los CNTs a gases que contienen los átomos extrínsecos que se desean incorporar en la estructura del CNT. La técnica de deposición química de vapor (CVD) se utiliza comúnmente para el dopado de gas<sup>36</sup>.
- ❖ Dopaje con líquido: este método se basa en la inmersión de los CNTs en una solución que contiene los átomos extrínsecos que se desean incorporar. La técnica de sol-gel es una técnica común utilizada para el dopado de líquido<sup>37</sup>.
- ❖ Dopaje con plasma: este método utiliza plasma para introducir átomos extrínsecos en la estructura de los CNTs. La técnica de plasma de descarga en gas se utiliza comúnmente para el dopado de plasma<sup>38</sup>.

El nitrógeno es el heteroátomo más común utilizado para el dopaje de nanotubos de carbono debido a su alta reactividad y facilidad de incorporación. El nitrógeno puede introducirse en la estructura de los nanotubos de carbono de diversas formas, siendo las más frecuentes el dopaje sustitucional y el piridínico. En la Figura 1.2 se muestra esquemáticamente cómo se inserta el nitrógeno en una red gráfitica. En el dopaje piridínico, cada átomo de nitrógeno está unido a dos átomos de carbono, mientras que, en el dopaje sustitucional, el nitrógeno se enlaza con tres átomos de carbono. La incorporación de nitrógeno en la estructura de los nanotubos de carbono altera varias propiedades, como la conductividad, la basicidad, la estabilidad frente a la oxidación y la actividad catalítica<sup>39,40</sup>.

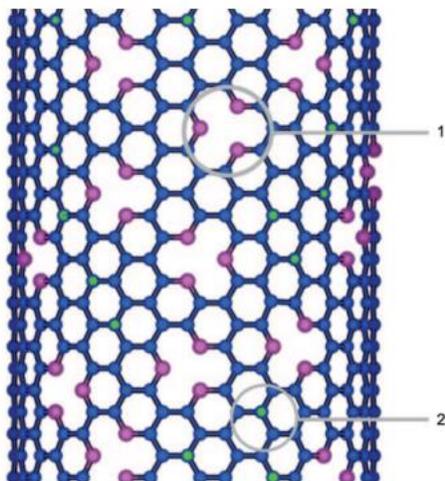


Figura 1.1 Ilustración esquemática de una red gráfitica que contiene las especies: [1] tipo piridínica, un átomo de  $N_2$  está enlazado con dos de C. [2] sustitucional, un átomo de  $N_2$  está enlazado con tres átomos de  $C^{39}$ .

En un estudio realizado por Nouralishahi *et. al* donde realizaron el dopaje de CNT con Urea en una relación 1:3, se observó que en presencia del grupo amida, la densidad de corriente máxima directa y la densidad de corriente de intercambio, en experimentos de CV y LSV, aumentaron un 36.24% y un 33.33% respectivamente<sup>41</sup>. Sin embargo, en estudios recientes se utilizó una proporción 1:2 para dopar MWCNT comerciales con una mezcla de urea y melanina<sup>42</sup> incrementándose la conductividad en más de diez ordenes de magnitud<sup>43</sup>. Es importante mencionar, que los CNTs dopados presentan una excelente conductividad

eléctrica, térmica y son químicamente inertes<sup>44</sup>, estas características los hacen excelentes para ser utilizados como catalizadores en celdas de combustible.

## 1.6 Celdas de combustible

Son dispositivos electroquímicos que se caracterizan por la conversión de energía química en energía eléctrica<sup>45</sup>, esta conversión de energía es sin combustión, no emite ruido, presenta alta eficiencia (aproximadamente 40 - 70%) y genera una potencia desde los mW hasta los MW. Estos dispositivos consisten en dos electrodos separados por un electrólito, la configuración de una pila tradicional, sin embargo, los reactivos que utiliza (hidrógeno y oxígeno) presentan la peculiaridad que no se agotan mientras se continúen suministrando a diferencia de las pilas galvánicas<sup>46</sup>. Al interior de la celda de combustible se lleva a cabo unas dos reacciones electroquímicas (anódica y catódica), y para acelerarlas se requiere, en algunas ocasiones, altas temperaturas (150-200 °C), y catalizadores (Pt es el más usado) que se encuentran en los electrodos<sup>47</sup>, obteniendo como subproducto el agua. Estas particularidades la convierten en una de las tecnologías en desarrollo con mayor interés ya que son fuentes de energía libres de contaminantes que pueden llegar a ser una importante fuente de energía para vehículos, dispositivos personales como laptops y teléfonos celulares<sup>48</sup>.

En la literatura se mencionan diversos tipos de celdas de combustible. Existen varias clasificaciones, una de las cuales se basa en el electrolito utilizado, entre las que se destacan las siguientes:

- ❖ Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Aniónico (AEMFC)
- ❖ Celdas de Combustible de Membrana Alcalina (AMFC)
- ❖ Celdas de Combustible Sólido (o estado sólido) Alcalinas (SAFC)
- ❖ Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio de Hidróxido (HEMFC)
- ❖ Celdas de Combustible Alcalinas de Electrolito Polimérico (APEFC)
- ❖ Celdas de Combustible Alcalinas de Electrolito Polimérico (PEAFC)
- ❖ Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)

De todas las celdas anteriores, destacan las AEMFC ya que ofrece varias ventajas potenciales sobre la tecnología PEMFC; y una de las más relevante es la catálisis mejorada en la Reacción de Reducción de Oxígeno ya que permite el uso de catalizadores a bajo costo, o catalizadores libres de metales del grupo del platino (PGM, Platinum group metal). Además, cuenta con una amplia gama de materiales que presentan mayor estabilidad, puede utilizar diversos combustibles además del hidrógeno puro y sobresale por la gran variedad de polímeros de menor costo<sup>49</sup>.

### 1.7 Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC)

Las AEMFC convierten la energía química en energía eléctrica mediante el transporte de iones con carga negativa (aniones) a través de una membrana. Se caracterizan por utilizar elementos metálicos de bajo costo como el cobalto (Co), níquel (Ni) o manganeso (Mn), a diferencia de otras celdas que suelen emplear materiales de alto costo haciéndolas poco rentables ya que, en términos de costos del catalizador y demás componentes, las AEMFC son aproximadamente un 36,2 % y un 25,9 % menos costosas que las PEMFC<sup>50</sup>. Estas celdas están constituidas por tres capas (canal de flujo, capa de difusión de gases, y capa catalítica y están divididas por una membrana de intercambio aniónico, la cual es un polímero sólido que contiene grupos iónicos positivos (típicamente grupos funcionales de amonio cuaternario) y aniones móviles cargados negativamente<sup>51</sup>.

- ❖ **El canal de flujo (CF):** Es donde circulan los gases ( $H_2$  y  $O_2$ ) desde los electrodos (ánodo y cátodo). Este canal asegura la distribución uniforme de los gases en la superficie activa del electrodo y facilita la remoción del producto de reacción ( $H_2O$ ).
- ❖ **Capa de difusión de gases (GDL):** Proporciona una superficie porosa y conductiva que permite el flujo de gases hacia el sitio catalítico sin permitir la entrada de gases no deseados. Al igual que el canal de flujo, ayuda a distribuir uniformemente el gas en la superficie activa del electrodo y facilitar la eliminación de agua.
- ❖ **Capa catalizadora (CL):** Es donde ocurre la reacción electroquímica en la celda. Por un lado, en el ánodo, el hidrógeno se oxida y libera protones y electrones, mientras que, en el cátodo, los protones, electrones y oxígeno se combinan para formar agua. Suele utilizarse catalizador de platino soportado en un material poroso conductor.

## 1.8 Reacciones electroquímicas en la AEMFC

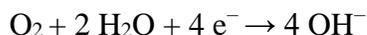
Dentro de este tipo de celdas suceden dos principales reacciones: la oxidación del hidrógeno en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo.

- ❖ **Ánodo (Oxidación del hidrógeno):** En esta reacción, el hidrógeno molecular ( $H_2$ ) se disocia en iones hidróxido ( $OH^-$ ) y electrones ( $e^-$ ). Estos electrones viajan a través del circuito externo, mientras que los iones  $OH^-$  pasan a través de la membrana de intercambio aniónico hacia el cátodo.



*Ecuación 1*

- ❖ **Cátodo (Reducción del oxígeno):** Por otro lado, en el cátodo, los iones hidróxido ( $OH^-$ ) generados en el ánodo se combinan con el oxígeno del aire para formar agua. Este proceso corresponde a la reducción del oxígeno, que es catalizada por el platino u otro metal adecuado.



*Ecuación 2*

En la Figura 1.3, se observa un diagrama del funcionamiento y los principales componentes de este tipo de celdas. En el cátodo, ingresa oxígeno ( $O_2$ ), mientras que en el ánodo ingresa hidrógeno ( $H_2$ ), estos gases pasan a través del canal de flujo para luego llegar a la capa de difusión de gases, es ahí donde pasan a la capa catalítica donde ocurre la reacción electroquímica: oxidación del  $O_2$  en el cátodo y reducción del  $H_2$  en el ánodo. Posteriormente, los iones  $OH^-$  pasan a través de la Membrana de Intercambio Aniónico (AEM), mientras que los electrones ( $e^-$ ) viajan por un circuito externo, generando así la energía. Esta membrana permite el transporte del portador de carga (iones  $OH^-$ ) desde el cátodo al ánodo.

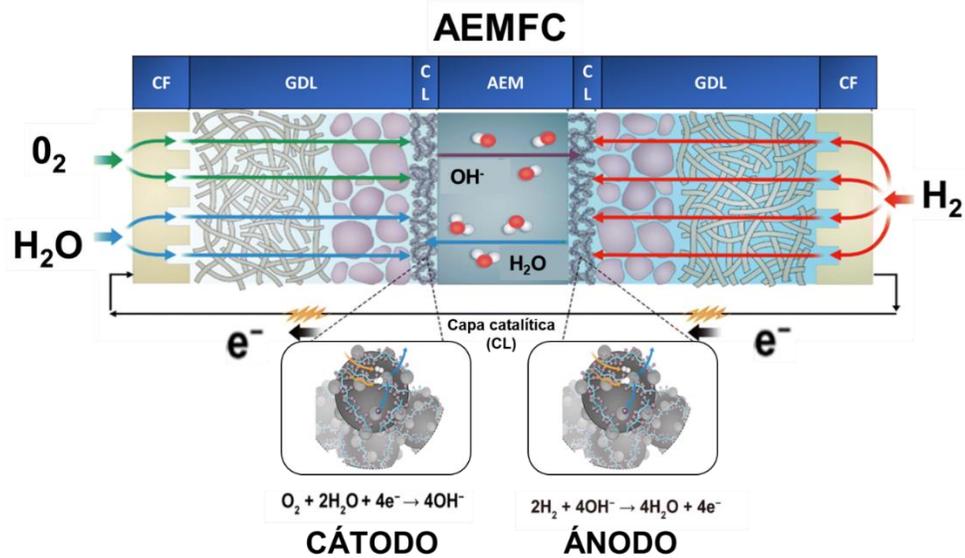
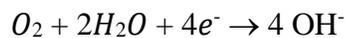


Figura 1.3 Diagrama del proceso y los componentes de una AEMFC<sup>62</sup>.

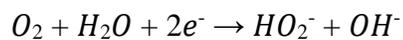
### 1.9 Reacción de Reducción de Oxígeno

La Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) es también la reacción más importante en procesos vitales como la respiración biológica y en sistemas de conversión de energía como las celdas de combustible. La RRO es la rama catódica de las reacciones de los electrodos de oxígeno, en soluciones acuosas es altamente irreversible y consta de múltiples pasos de adsorción/desorción y reacción que involucran especies que contienen oxígeno como O, OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En esta reacción ocurre una transferencia de electrones, en ellas una de las especies se oxida (pierde electrones) y la otra se reduce (gana electrones)<sup>52</sup>. La RRO es de gran importancia en una celda de combustible debido a su cinética lenta, lo que genera un alto sobrepotencial que a su vez reduce el desempeño global de la AEMFC. La cinética lenta está asociada entre otros aspectos al mecanismo de la reacción, que involucra el rompimiento de enlaces O–O<sup>53</sup>. La RRO en medio alcalino consiste en de una serie de reacciones electroquímicas, que puede dividirse en dos mecanismos diferentes: la de cuatro electrones y de dos electrones<sup>54</sup>. La reacción se da de forma directa por la transferencia de cuatro electrones (ecuación 3):



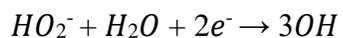
*Ecuación 3*

mientras que, por la vía de dos electrones, suele producirse un intermediario ( $HO_2^-$ ) en función de la siguiente reacción:



*Ecuación 4*

seguida de,



*Ecuación 5*

En general, la vía directa de cuatro electrones es altamente preferida, debido a que conlleva a la producción de iones  $OH^-$  en un solo paso, evitando la formación de especies intermediarias, siendo además más eficiente desde un punto de vista energético<sup>55</sup>.

## JUSTIFICACIÓN

Las celdas de combustible representan una tecnología relativamente nueva que se caracteriza por generar energía de una de las formas más limpias disponibles en la actualidad. No obstante, presentan diversos retos, ya que se encuentran en una etapa de maduración tecnológica con un nivel TRL (Technology Readiness Level) de entre 5 y 8. En esta escala, las celdas de combustible de membrana protónica (PEMFC) tienen la maduración más avanzada, mientras que las celdas de combustible alcalinas (AEMFC) presentan un nivel de maduración más bajo en comparación con otras fuentes de energía renovable, como la energía fotovoltaica o eólica, que alcanzan TRL de 9 y 8, respectivamente. Debido a esto, varios investigadores están trabajando para mejorar estos dispositivos, con el objetivo de que, a corto plazo, se conviertan en una tecnología más accesible. Uno de los principales desafíos de las celdas de combustible es el elevado costo de los catalizadores utilizados en las reacciones electroquímicas, que generalmente emplean metales preciosos como el platino (Pt). Esto los hace poco rentables, ya que el costo por kWh es elevado, lo que representa un obstáculo para su implementación como sustitutos de los combustibles fósiles. Una alternativa al uso de Pt es la implementación de catalizadores libres de metales preciosos, capaces de sustituirlos en el proceso de catálisis de las celdas de combustible. Esta meta podría lograrse mediante el dopaje de materiales a base de carbono. Los CNT dopados pueden ser menos contaminantes, gracias a su mayor selectividad. Sin embargo, la síntesis de CNT presenta desafíos propios, como el uso de fuentes de carbono más amigables con el medio ambiente.

Una opción viable son los aceites de desecho urbanos (UWO, urban waste oils), generados durante la cocción y los procesos de fritura en hogares o restaurantes. Estos aceites pueden representar un grave problema ambiental y un riesgo para la salud pública, especialmente cuando no se gestionan adecuadamente para su disposición final. Entre los principales tipos de contaminación generados por los UWO, uno de mayor impacto es la contaminación de los ríos y mantos freáticos. Un problema ecológico grave asociado a los UWO es la eutrofización, que ocurre cuando una capa de aceite impide que la luz del sol penetre la superficie de un río. Este fenómeno altera el suministro de oxígeno en el agua, provocando

cambios significativos en la vida marina y la muerte de organismos acuáticos. Los aceites usados, también conocidos en la literatura científica como "residuos de aceites", "aceite de cocina usado", "aceite usado para freír" o "aceites residuales de cocina", pueden convertirse en productos de valor agregado, reduciendo su impacto ambiental y contribuyendo a una economía circular. En las últimas décadas, han surgido diversos procedimientos sostenibles para reciclar y gestionar los UWO, como la implementación de una adecuada logística de recolección de estos aceites.

**El propósito de esta investigación es sintetizar nanotubos de carbono a partir de los residuos de aceite usado de cocina (RAUC) mediante el método de deposición química de vapor, con el fin de utilizar estos nanotubos en la generación de energía. La elección de los RAUC como fuente de carbono no solo contribuye a reducir el impacto ambiental de los aceites residuales, sino que también ofrece una solución innovadora para la valorización de un recurso comúnmente considerado como desecho. A través de los procesos de síntesis, activación y funcionalización, se busca no solo mejorar las propiedades electroquímicas de los CNT, sino también optimizar su aplicación en AEMFC, proporcionando una alternativa más accesible y ecológica a los catalizadores tradicionales basados en metales preciosos. Así, esta investigación apunta a avanzar en el desarrollo de tecnologías más sostenibles, con un enfoque en la economía circular y la reducción del uso de materiales costosos y contaminantes, contribuyendo a la transición hacia una energía más limpia y accesible.**

## **HIPÓTESIS**

El aceite de canola reciclado puede ser utilizado como una fuente de carbono amigable con el medio ambiente para la síntesis de CNT y al ser dopados con nitrógeno mejoran la cinética de la RRO en el cátodo de las AEMFC.

## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar los CNT obtenidos a partir de aceite de canola reciclado como fuente de carbono amigable con el medio ambiente para la RRO en medio alcalino.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ❖ Sintetizar CNT utilizando aceite de canola reciclado como fuente de carbono amigable con el medio ambiente y ferroceno como catalizador, empleando la técnica de CVD con modificaciones.
- ❖ Caracterizar fisicoquímicamente los CNT utilizando las técnicas de Raman, DRX, SEM, BET, CHONS, TEM, FTIR y XPS.
- ❖ Evaluar el efecto de la RRO al dopar los CNT con nitrógeno calculando el número de electrones transferidos para determinar su viabilidad y aplicación como electrocatalizadores libres de metal en cátodos de AEMFC.

## CAPITULO II

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1 Obtención y procesamiento de la fuente de carbono

Se seleccionó un aceite comercial de canola (marca Capullo), con un punto de humeo de 242 °C. Cabe destacar que el proceso de fritura generalmente se realiza en un rango de temperaturas entre 177 °C y 190 °C, seleccionándose un punto medio de 185 °C para la fritura de tortillas de maíz obtenidas de una tortillería tradicional. Estas tortillas fueron fritas durante aproximadamente 2 minutos por cada lado.



Figura 2.1 Esquema del procesamiento de la fuente de carbono.

#### 2.2 Proceso de síntesis

En la Figura 2.2 se presenta un esquema del proceso de síntesis, donde se utilizó un soporte universal para colocar una bureta con 15 mL como la fuente de carbono previamente procesada. En otro soporte universal se instaló un vaporizador, en el cual se llevó a cabo la vaporización del aceite de canola. A continuación, se conectaron las líneas de nitrógeno al tubo de cuarzo ubicado dentro del horno. En un recipiente de alúmina se depositó 1 g de ferroceno ( $C_{10}H_{10}Fe$ ), que luego fue introducido en el tubo de cuarzo. El tubo se selló y se colocó una trampa de agua al final del sistema. Se inició el flujo de nitrógeno a una velocidad de  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y se programó el horno a 900 °C. Una vez que el horno alcanzó los 700 °C, se encendió el vaporizador para calentar el aceite de canola a aproximadamente 200 °C. Al llegar a los 900 °C, se abrió la bureta, permitiendo que el aceite de canola reciclado fluyera

al vaporizador a una velocidad de 3 gotas por minuto durante un periodo de 2 horas. Posteriormente, se detuvo el flujo de aceite, se apagó el horno y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, se cerró el flujo de nitrógeno.

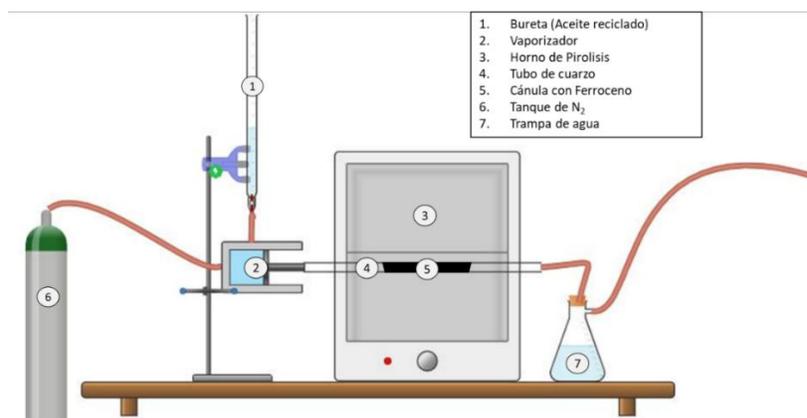


Figura 2.2 Esquema del sistema empleado para la síntesis verde de los CNT.

### 2.3 Nomenclatura de las muestras

La nomenclatura utilizada para cada una de las muestras sintetizadas durante las diferentes rutas de síntesis se presenta en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Las muestras recolectadas de la charola de alúmina se denominaron como CNT-C, mientras que las obtenidas adheridas al tubo de cuarzo se nombraron como CNT-T. Posteriormente, se realizó el proceso de activación y lavado. De acuerdo con este procedimiento, las muestras fueron etiquetadas con el sufijo “L”, y después del proceso de dopaje, se les añadió el sufijo “D”.

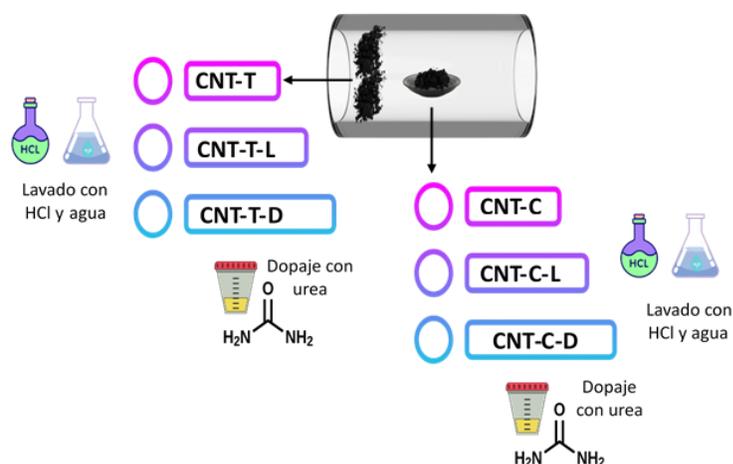


Figura 2.3. Diagrama con la nomenclatura de las muestras.

## 2.4 Activación y lavado de los CNT

El proceso de activación de los nanotubos de carbono (CNT) con KOH se describe en la Figura 2.4. En un matraz, se colocaron 1 g de CNT y se añadieron 3 mL de KOH a 1 M. La mezcla se calentó a 100 °C en una parrilla de agitación magnética hasta que se completó la evaporación del solvente. La muestra obtenida fue pesada y luego se colocó en las charolas de síntesis, donde se secó completamente en una estufa a 80 °C durante 12 horas. Finalmente, la muestra fue tratada térmicamente a 800 °C durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 10 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

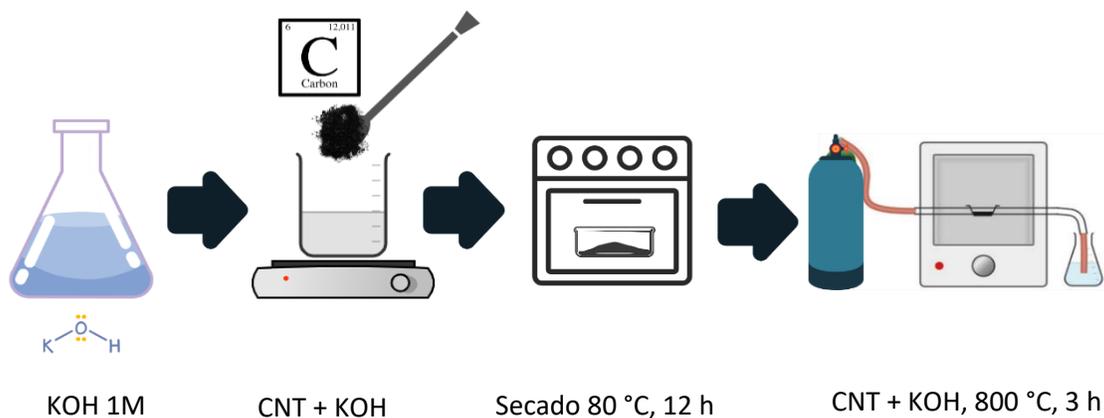


Figura 2.4 Esquema de activación de los CNT.

En la Figura 2.5 se ilustra el proceso de lavado de las muestras. Una vez que el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se obtuvieron las muestras CNT-C y CNT-T, el contenido se transfirió a un vaso de precipitado, al cual se añadieron 10 mL de HCl al 36%. Luego, se calentó la mezcla a 80 °C durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se agregó agua desionizada al vaso de precipitado, seguido de la mezcla de CNT con HCl. Posteriormente, la mezcla se aforó a 300 mL y se realizaron lavados y filtración hasta alcanzar un pH neutro. De este proceso se obtuvieron las muestras CNT-C-L y CNT-T-L.

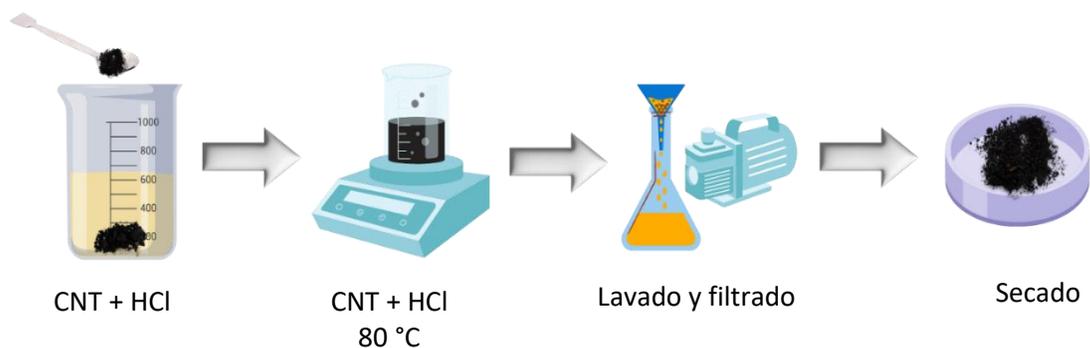


Figura 2.5 Esquema de lavado de los CNT.

## 2.5 Dopaje de los CNT

El dopaje se realizó con urea grado reactivo debido a que es una fuente rica en nitrógeno (N) y menos contaminante en comparación con otros reactivos comúnmente utilizados, como la anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) o la piridina ( $C_5H_5N$ ), que son sustancias altamente tóxicas para la salud humana. Para el proceso de dopaje, se preparó una solución saturada al 50% de urea grado reactivo (marca Sigma, lote: 129K0106) y se añadieron 300 mg de la muestra CNT-C-L en un vaso de precipitados. Este procedimiento se repitió para la muestra CNT-T-L. Posteriormente, la mezcla de cada muestra se colocó en una autoclave de acero inoxidable, sellada y con recubrimiento de teflón, y se sometió a una temperatura de 180 °C durante 6 horas. Finalmente, las muestras se lavaron con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y se secaron a 80 °C. De este proceso se obtuvieron las muestras CNT-C-D y CNT-T-D.

## **2.6 Caracterización fisicoquímica**

### **2.6.1 Difracción de rayos X (DRX)**

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica que se utiliza ampliamente para la caracterización de materiales cristalinos, incluyendo nanotubos de carbono (CNT). La DRX se basa en la interacción de un haz de rayos X con los átomos del material, lo que provoca la difracción de los rayos X en distintas direcciones, por lo que la información obtenida a partir de los patrones de difracción resultantes permite determinar la estructura cristalina del material, su orientación, tamaño y distribución de tamaño de partícula, así como otros parámetros relacionados con su microestructura.<sup>58</sup> Además de la determinación de la estructura cristalina de los CNT, también puede utilizarse para evaluar su pureza y homogeneidad, así como para monitorizar su evolución estructural durante procesos de síntesis o transformación. Esta técnica fue realizada para obtener información sobre la estructura cristalina de los CNT con un difractómetro Bruker modelo D2 PHASER utilizando una fuente de radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154184$ ), y se utilizó el software Difractstar JOBS para el análisis de los difractogramas.

### **2.6.2 Espectroscopía Raman**

La espectroscopia Raman permite la identificación de los modos de vibración de los enlaces de carbono en los MWCNT, lo que proporciona información sobre la estructura de la pared del tubo y su calidad cristalina. Estos análisis fueron realizados utilizando un espectrómetro Thermo Scientific con 2 mW de potencia laser (633 nm), a intervalos de medición de 100 – 3500 cm<sup>-1</sup>, 5 s de exposición, 100 scans de barrido y 50  $\mu$ m de pinole.

### **2.6.3 Análisis de textural por fisisorción de nitrógeno**

Se determinaron las propiedades texturales mediante el análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K (-196.1 °C). A partir de las isotermas de adsorción-desorción se calculó la superficie específica mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), así como el volumen y tamaño de poro. Los análisis fueron realizados con un equipo Quantachrome, modelo Nova 2200e, con el software Nova win.

#### **2.6.4 Análisis elemental CHNS**

El análisis elemental se realizó en un equipo Flash 2000 Organic Elemental Analyzer de la marca Thermo Scientific apoyado por el software Eager Xperience. De esta caracterización se obtendrá como resultado la composición en porcentaje de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre.

#### **2.6.5 Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)**

Se analizaron los espectros de FTIR en un espectrómetro Bruker FTIR Tensor II, con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en un rango de entre  $400 - 4500\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos fueron evaluados utilizando el software EAGER Experience versión 1.4, a partir de estos espectros podremos verificar los grupos funcionales que fueron adheridos durante el proceso de síntesis.

#### **2.6.6 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)**

Mediante un espectrofotómetro K-Alpha Thermo-Fisher Scientific, con fuente monocromática de rayos X (Al K- $\alpha$ ) a 12 kV y 40 Watts de potencia. Las mediciones se realizarán sin erosión, la calibración de los espectros se realizará utilizando C1s a 284.5 eV como referencia y deconvoluciones para asignar la energía máxima correspondiente a diferentes estados químicos de carbono, nitrógeno y oxígeno se efectuaron en el Software Advantage.

#### **2.6.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

Para determinar el tamaño, forma y distribución de los CNT obtenidos de la síntesis, se colocaron las muestras en un microscopio de transmisión de electrones de la marca FEI modelo Titan D3146 SuperTwin. Las micrografías se llevarán a cabo a diferentes magnificaciones a 3000 kV.

### **2.7 Caracterización electroquímica**

#### **2.7.1 Voltamperometría cíclica**

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que se utiliza para estudiar las propiedades electroquímicas de los materiales como el comportamiento redox, cinética de

reacción, y propiedades de almacenamiento de carga, en esta se puede evaluar los nanotubos de carbono. Esta técnica se basa en la medición de la corriente eléctrica generada durante la aplicación de un potencial eléctrico variable en función del tiempo. En el caso de los CNT, la técnica de voltamperometría cíclica (VC) se puede utilizar para estudiar su comportamiento electroquímico, incluyendo su capacidad para almacenar y transferir carga eléctrica. Esto es importante para comprender las propiedades electroquímicas de los nanotubos y su aplicación en dispositivos como supercondensadores y celdas de combustible. Durante una medición de VC, se aplica un potencial eléctrico al electrodo de trabajo, donde se encuentra depositada la muestra de CNT. La corriente resultante se registra en función del tiempo y del potencial aplicado. El barrido cíclico del potencial permite obtener información sobre los procesos de oxidación y reducción de los nanotubos, así como sobre su estabilidad y reactividad electroquímica. Además, la técnica de VC también puede ser utilizada para investigar la modificación de la superficie de los CNT debido a que, mediante la funcionalización de la superficie de los nanotubos, se pueden introducir grupos químicos que modifiquen su comportamiento electroquímico. También, permite estudiar los cambios en la respuesta electroquímica de los CNT después de la funcionalización y permite conocer la ventana electroquímica que tiene el material al reaccionar en una solución electroactiva, con el objetivo de determinar si el material será estable cíclicamente y con esto, contribuir a predecir el resultado de su aplicación en una celda de combustible.

Se realizó un análisis para determinar la densidad de corriente de las muestras dopadas mediante un análisis de voltamperometría cíclica. Para cada muestra, se agregaron de 10 mg de CNT, 10  $\mu$ L de Nafion® y 1 mL de isopropanol con 96% de pureza marca Sigma-Aldrich. Luego, se sometieron a un proceso de sonicación ultrasónica durante 30 minutos para generar una tinta catalítica para cada muestra. Este procedimiento se replicó para el catalizador comercial de 10% Pt/C (donde C= Vulcan XC-72). Posteriormente, cada tinta catalítica obtenida se depositó en cuatro alícuotas de 2.5  $\mu$ L sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 5 mm de diámetro. Antes de las mediciones, se pulió el electrodo de trabajo con polvo de alúmina (0.05  $\mu$ m) hasta lograr un acabado espejo. El montaje experimental electroquímico se realizó en una celda de 3 electrodos que contenía 100 mL de 0.1 M KOH, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contra electrodo de

alambre de platino, un sistema burbujeador de cristal y el electrodo de trabajo de disco rotatorio con la tinta catalítica. Las pruebas se llevaron a cabo utilizando el equipo VSP marca Biologic.

Se emplearon las mismas condiciones experimentales para todas las muestras, utilizando una ventana de potencial comprendida entre 0.0 V y 1.2 V contra el Electrodo de Hidrógeno Reversible (RHE), un rango de potencial comúnmente utilizado para caracterizar la Reacción de Reducción de Oxígeno. Las mediciones se realizaron en una solución de 0.1 M KOH, utilizando un electrodo de referencia Ag/AgCl. Antes de iniciar las pruebas, se llevaron a cabo los siguientes procedimientos:

1. Durante 30 minutos, se realizó un burbujeo continuo de nitrógeno en el electrolito contenido en la celda, manteniendo los electrodos conectados.
2. A continuación, se activó el sistema con 40 ciclos de voltametría cíclica (VC) a una velocidad de escaneo de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , mientras se mantenía el burbujeo constante de nitrógeno. Los datos obtenidos se registraron como CV1.
3. Se efectuaron 3 ciclos adicionales de VC a una velocidad de escaneo de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  con burbujeo continuo de nitrógeno, y los resultados se almacenaron como CV2.
4. Finalmente, se realizaron 2 ciclos de VC con una velocidad de rotación de 2000 rpm y una velocidad de escaneo de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , manteniendo el burbujeo constante de nitrógeno, y los datos se registraron como CV3.

### **2.7.2 Electrodo de disco rotatorio (RDE)**

El experimento comenzó con una activación seguida de las pruebas descritas en la sección 2.6. Posteriormente, se introdujo un flujo continuo de oxígeno de  $0.06 \text{ L min}^{-1}$  durante 20 minutos en la celda de tres electrodos. Manteniendo este flujo de oxígeno, se realizaron dos ciclos de voltamperometría cíclica (VC) a cada una de las velocidades de rotación de 400, 800, 1200 y 1600 rpm, con una velocidad de escaneo de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ . Para el análisis, se consideraron únicamente los datos del barrido de potencial correspondiente a la reducción del segundo ciclo. Para eliminar las corrientes capacitivas, se sustrajeron los datos de corriente obtenidos de CV3, proceso que se repitió para cada velocidad de rotación. A fin de determinar la ruta de la Reacción de Reducción de Oxígeno, se analizó la corriente de

reducción obtenida en los ciclos de voltamperometría cíclica en función de la velocidad de rotación ( $\omega$ ), empleando la ecuación de Koutecky-Levich, expresada en la ecuación 2.1:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L}$$

Ecuación 2.1

**Dónde;**

$j$  es la densidad de corriente medida en el disco

$j_k$  es la densidad de corriente cinética

$j_L$  es la densidad de corriente de Levich <sup>59</sup>.

Se utiliza la relación lineal entre la densidad de corriente  $j$  y la velocidad de rotación (en rpm)  $\omega^{\frac{1}{2}}$  expresada por la ecuación de Levich <sup>60</sup>:

$$j_L = 0.2nFAD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C^0\omega^{\frac{1}{2}}$$

Ecuación 2.2

ó

$$j_L = B\omega^{\frac{1}{2}}$$

Ecuación 2.3

**Dónde:**

$j_L$  = densidad de corriente límite de difusión (mA·cm<sup>-2</sup>)

$B$  = constante de Levich

$\omega$  = frecuencia angular, rad seg<sup>-1</sup> ó velocidad de rotación (si se usa velocidad de rotación en rpm, la constante es 0.2).

$n$  = número de electrones transferidos en la RRO.

$F$  = constante de Faraday (C·mol<sup>-1</sup>)

$A$  = área geométrica del electrodo (cm<sup>2</sup>)

$D$  = coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)

$\nu$  = viscosidad cinemática del electrolito (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)

$C^0$  = concentración de oxígeno en el electrolito (mol·cm<sup>3</sup>)

En el caso de una Reacción de Reducción de Oxígeno irreversible de primer orden:

$$O + ne^{-\frac{k}{\rightarrow}R} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción de reducción, la reacción inversa es tan lenta que puede ignorarse. Puede expresarse de la siguiente manera:

$$j_k = nFkC_0^0 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Pero en un sistema donde se consideran tanto las aportaciones de transferencia de masa como de carga (control mixto) las densidades de corriente se combinan para producir la densidad de corriente total en la forma de la suma de recíprocos de la ecuación 2.1, la cual al sustituir 2.2 y 2.5 toma la forma conocida como la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFkC_0^0} + \frac{1.6v^{\frac{1}{6}}}{nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Esta es la ecuación básica para la obtención de los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica, ya que permite la separación de las partes cinética y de transferencia de masa que componen la densidad de corriente total  $i$ . Se utilizó la ecuación 1.7 con las curvas corriente-potencial obtenidas a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio. Se analizó con gráficos de  $j^{-1}$  contra  $\omega^{-1/2}$  la linealidad con una ordenada al origen igual a  $j^{-1}_k$ , del intercepto es posible por lo tanto obtener la constante de velocidad  $k$  para la reacción electroquímica si se conoce la concentración de la especie en solución. Reorganizando las ecuaciones 2.2 y 2.3 despejando el término  $n$  se obtiene la ecuación 2.7 donde se determina el número de electrones transferidos en la zona mixta y es posible conocer la ruta de reacción que favorece el catalizador <sup>60</sup>.

$$n = \frac{B}{0.2FAD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}C_0^0} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Finalmente, los parámetros cinéticos se analizarán utilizando la ecuación 2.7 utilizando un valor para la constante de Faraday  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ , dado a que se utilizó como medio 0.1 M KOH se utilizaron los parámetros de coeficiente de difusión  $D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , concentración de oxígeno  $C_{O_2} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  y viscosidad cinemática  $v = 0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  <sup>61</sup>

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Montaje experimental

A continuación, se presenta los resultados de la síntesis, activación y lavado de las muestras obtenidas utilizando el aceite de canola reciclado como fuente de carbono amigable con el medio ambiente. La síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento detallado en la metodología del capítulo II. De este proceso, se obtuvieron dos muestras, una recolectada de la charola y otra de las paredes del tubo de cuarzo, con pesos de 2 g y 8 g, respectivamente. La muestra recolectada de la charola fue nombrada CNT-C y la recolectada del tubo como CNT-T. Posteriormente, ambas muestras fueron sometidas a los procesos de activación y lavado. De acuerdo con este procedimiento, las muestras activadas y lavadas recibieron el sufijo “L”, y después del proceso de dopaje, se les añadió el sufijo “D”. La Figura 3.1 presenta el montaje del sistema de síntesis modificado por CVD, donde se observan el horno de calentamiento, el vaporizador, la bureta con la muestra de aceite de canola reciclado, el controlador de temperatura, el tubo de cuarzo y la trampa de agua para gases.



Figura 3.1 Montaje del sistema de síntesis verde de los CNT, se incluye la bureta, vaporizador y el horno de pirólisis.

#### 3.2 Análisis XRD

En la Figura 3.2 (a) se presentan los difractogramas de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D, y CNT-T-D, comparados con una muestra de referencia comercial de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT). El pico más destacado a  $2\theta \approx 26^\circ$  está asociado al plano (002) y (100) de la estructura gráfica, indicando la presencia de una organización cristalina característica de los nanotubos de carbono. La

intensidad de este pico sugiere que los CNT obtenidos presentan una cristalinidad elevada, comparable con la de los MWCNT comerciales. Además, se identifican picos en  $2\theta \approx 45^\circ$  y  $52^\circ$ , correspondientes a los planos (111) y (200) del hierro (Fe), que permanecen en las muestras no lavadas, CNT-C y CNT-T. La presencia de estas señales del Fe puede atribuirse a los residuos del catalizador utilizado durante el proceso de síntesis, lo que resalta la necesidad de un tratamiento de lavado para eliminar estos residuos<sup>62</sup>.

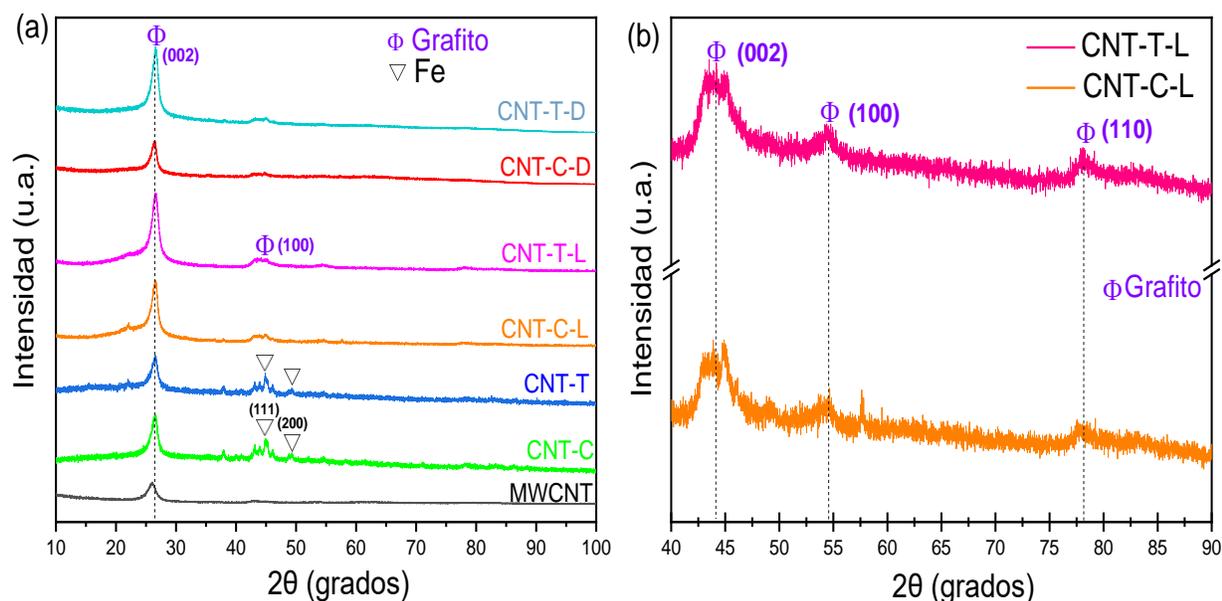


Figura 3.2 a) Difractogramas de Rayos X de las muestras MWCNT, CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D y CNT-T-D y b) Ampliación de  $40-90^\circ$  de las muestras CNT-T-L y CNT-C-L.

En las muestras dopadas con nitrógeno, CNT-C-D y CNT-T-D, no se observan picos asociados al Fe, lo que confirma que los tratamientos previos eliminaron los residuos de este material. El pico a  $2\theta \approx 26^\circ$  sigue siendo prominente, aunque presenta un ligero ensanchamiento en comparación con las muestras no dopadas. Este ensanchamiento puede atribuirse a la distorsión de la red cristalina, resultado de la incorporación de átomos de nitrógeno en la estructura de carbono, lo que indica un dopaje efectivo. La introducción de nitrógeno en la estructura de los CNT es esencial para mejorar sus propiedades catalíticas, ya

que aumenta la densidad de sitios activos, lo que a su vez optimiza su rendimiento en aplicaciones electrocatalíticas como la RRO.

En la Figura 3.2 (b), se presenta un detalle ampliado de los difractogramas de las muestras después del proceso de lavado con HCl (CNT-C-L y CNT-T-L), con un rango de  $2\theta$  de  $40^\circ$  a  $90^\circ$ , para facilitar una evaluación más precisa. Se observa que los picos relacionados con el Fe disminuyen significativamente, lo que indica una eliminación parcial de las impurezas metálicas en las muestras CNT-C y CNT-T. El pico característico de los planos (002) y (100) del grafito se mantiene, sugiriendo que la estructura de los nanotubos de carbono no ha sufrido alteraciones significativas durante el proceso de lavado. No obstante, se observa un leve ensanchamiento de este pico, lo que podría estar relacionado con la introducción de defectos en la estructura de los nanotubos debido a la activación química. Los resultados obtenidos para las muestras MWCNT, CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D y CNT-T-D son coherentes con los códigos del software Diffrac.Suite JOBS (COD 9016480 para Fe y COD 9008569 para el carbono, respaldando la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras<sup>63</sup>.

### 3.3 Espectroscopía Raman

Se evaluó el espectro Raman de las muestras en una longitud de onda de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  como es descrito en el numeral 2.5.2. En la Figura 3.3 se presentan los espectros Raman para las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D, CNT-T-D y MWCNT comerciales. Se observan las bandas características de materiales de carbono: la banda D, cerca de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , y la banda G, en  $1580\text{ cm}^{-1}$ . La banda D está relacionada con la presencia de defectos y desorden en la estructura cristalina del carbono, mientras que la banda G se asocia a las vibraciones en el plano de los átomos de carbono en los modos  $E_{2g}$  de la red grafitica. Adicionalmente, se distingue la banda 2D o banda G', alrededor de  $2600\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ , que representa un segundo orden de la banda D, reflejando la calidad cristalina de la muestra<sup>64</sup>.

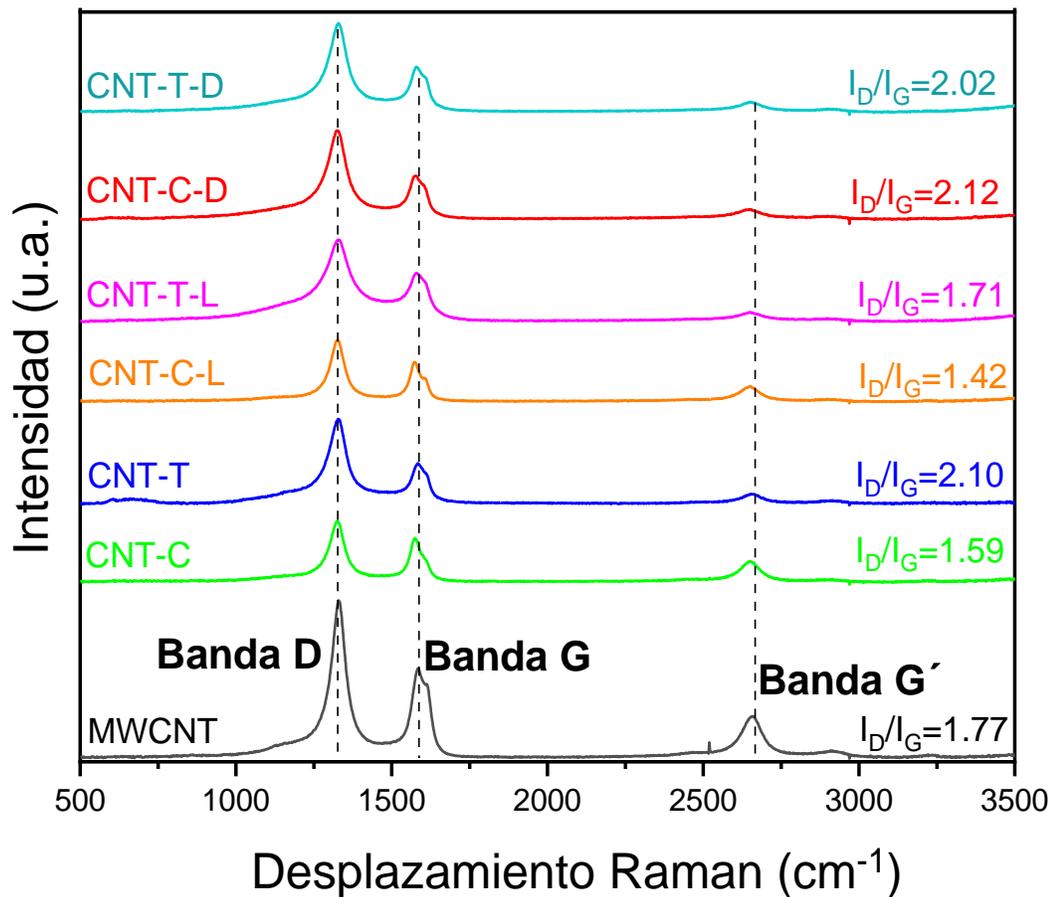


Figura 3.3 Espectroscopía Raman de las muestras MWCNT, CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-C-D, CNT-T-L y CNT-T-D.

Los valores de la relación  $I_D/I_G$  son un parámetro esencial para evaluar la densidad de defectos presentes en las muestras de CNT. Los valores obtenidos son presentados en la Tabla 3. La muestra de referencia comercial de MWCNT presentó un valor de  $I_D/I_G = 1.77$ , indicando una cantidad moderada de defectos estructurales. En comparación, la muestra CNT-C mostró una relación  $I_D/I_G = 1.59$ , sugiriendo una menor cantidad de defectos. En contraste, la muestra CNT-T presentó una relación  $I_D/I_G = 2.10$ , lo que indica una mayor cantidad de defectos, posiblemente introducidos durante el proceso de síntesis y reflejando una estructura más defectuosa en comparación con las otras muestras<sup>65,66</sup>.

En los espectros Raman de las muestras activadas y dopadas, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D, y CNT-T-D, se observan las mismas bandas D, G y 2D, lo que sugiere que la estructura de los nanotubos de carbono se preservó durante los procesos de activación y dopaje. Sin embargo, se registraron cambios significativos en la relación  $I_D/I_G$ . La muestra CNT-C-L mostró una relación de  $I_D/I_G = 1.42$ , lo que representa una disminución respecto a la muestra original CNT-C ( $I_D/I_G = 1.59$ ). Este cambio sugiere que el proceso de activación con KOH, junto con el posterior lavado con HCl, resultaron en la reducción de impurezas en la superficie de los nanotubos, lo que contribuyó a una estructura más ordenada.

De manera similar, la muestra CNT-T-L presentó una relación  $I_D/I_G = 1.71$ , lo que sugiere que el proceso de activación redujo ligeramente la cantidad de defectos en esta muestra, en comparación con la muestra CNT-T. En cuanto a las muestras dopadas con nitrógeno, CNT-C-D y CNT-T-D, las relaciones  $I_D/I_G$  fueron de 2.12 y 2.02, respectivamente. El aumento en la relación  $I_D/I_G$ , en comparación con las muestras activadas sin dopar, puede atribuirse a la inserción de heteroátomos de nitrógeno en la red del carbono. El dopaje con nitrógeno probablemente modificó la estructura de la red de carbono, ya que los átomos de nitrógeno se incorporaron en la matriz carbonosa. Este proceso puede haber tenido dos efectos: primero, estabilizar y pasivar los defectos existentes en la estructura, y segundo, crear nuevos sitios de tensión que alteran la naturaleza de los defectos. Los átomos de nitrógeno pueden ocupar vacantes en la red o modificar defectos generados durante la activación, lo que da lugar a una mayor cantidad de defectos detectables en las muestras dopadas en comparación con las activadas<sup>65,66</sup>. Además, se generaron defectos adicionales en la estructura, probablemente como resultado de la formación de poros y la introducción de grupos funcionales oxigenados, los cuales interfieren con la continuidad cristalina de la red de carbono<sup>67,68</sup>.

**Tabla 3.-** Índice  $I_D/I_G$  de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D, CNT-T-D y MWCNT.

Muestra	$I_D$	$I_G$	$I_D/I_G$
MWCNT	316.72	178.86	1.77
CNT-C	121.84	85.85	1.59
CNT-C-L	122.16	76.97	1.42
CNT-C-D	174.39	82.21	2.12
CNT-T	168.07	79.94	2.10
CNT-T-L	159.43	93.48	1.71
CNT-T-D	172.87	85.78	2.02

### 3.4 Espectroscopia FTIR

La caracterización mediante espectroscopia infrarroja ATR-IR ( $3500\text{ cm}^{-1}$ - $1000\text{ cm}^{-1}$ ) proporciona información valiosa sobre las modificaciones químicas introducidas durante los tratamientos de activación, limpieza y dopado. En la Figura 3.4 se presentan los análisis FTIR de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-D, CNT-T-D y muestra comercial MWCNT.

Todas las muestras de la Figura 3.4 presentan una banda intensa a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a las vibraciones de estiramiento de grupos  $-\text{OH}$  aislados,  $-\text{OH}$  en grupos carboxilo, y agua adsorbida<sup>69</sup>. Los cambios en estos números de onda indican la presencia de enlaces de hidrógeno fuertes entre los grupos  $-\text{OH}$ . Las bandas en el rango de  $1750$ - $1550\text{ cm}^{-1}$  pueden asignarse a los grupos  $\text{C}=\text{O}$  en diferentes entornos (ácidos carboxílicos, cetonas, quinonas) y a  $\text{C}=\text{C}$  en anillos aromáticos estas se encontraron en todas las muestras incluyendo a la referencia<sup>70</sup>. Las bandas en el rango de  $2800\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces  $\text{C}-\text{H}$  confirman la presencia de enlaces  $\text{C}-\text{O}$  en diversos entornos químicos. Las bandas superpuestas en la región característica “C” (por ejemplo, grupos  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , óxidos estructurales, puentes de oxígeno, etc.)<sup>71,72</sup> están presentes en los espectros FTIR de MWCNT preparados.

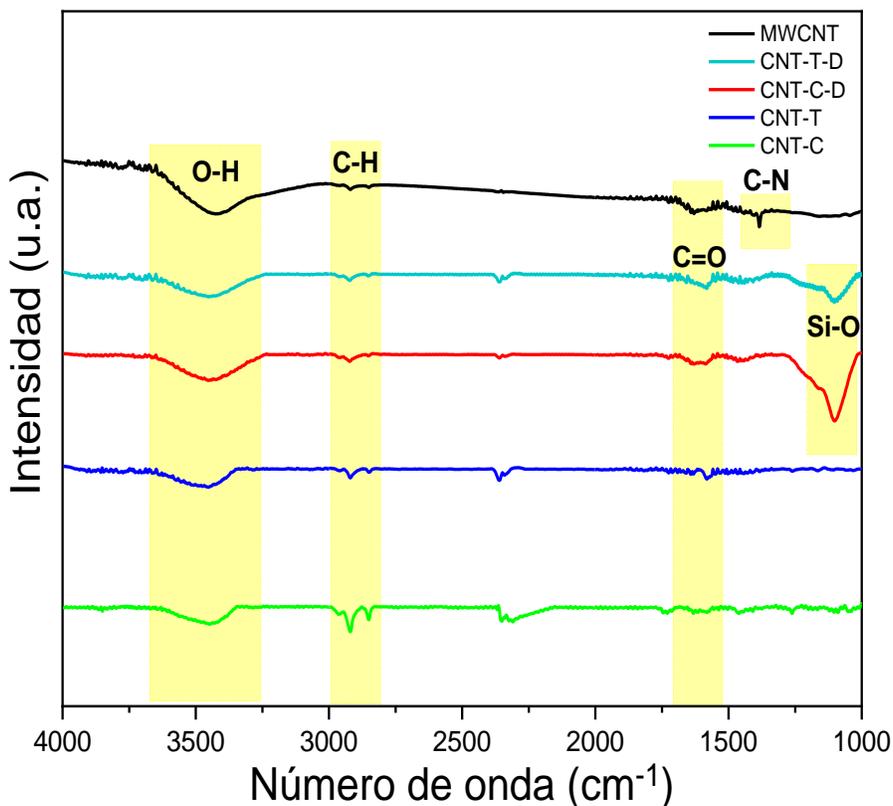


Figura 3.4 Espectros FTIR de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-D, CNT-T-D y MWCNT (muestra comercial).

Como resultado de la funcionalización y dopado, se observa una disminución relativa en la intensidad de la banda  $\text{-OH}$  asignada al agua asociada ( $3444 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>70</sup> Las bandas características de los grupos funcionales carboxilo ( $\text{-COOH}$ ) y de cetona/quinona se observan a  $1711$  y  $1638 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>169</sup> respectivamente, por otro lado, se observa una banda ancha y con una señal fuerte a los  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda puede atribuirse a las vibraciones del enlace  $\text{Si-O}$ <sup>73</sup>, probablemente debido a contaminación durante la síntesis, posiblemente por el material del equipo utilizado. Es importante mencionar que la presencia del Si fue determinada a partir del análisis SEM-EDS. A pesar de haberse realizado el dopado, no se observaron grupos funcionales de C-N en el espectro. Sin embargo, dado que el FTIR es una

técnica de análisis superficial, no se puede descartar que el dopado no se haya efectuado, ya que estos heteroátomos podrían estar embebidos dentro de la matriz de los nanotubos.

### 3.5 Análisis CHNS

Se realizó un análisis elemental CHNS a todas las muestras de CNT antes y después de su activación, lavado y dopado con nitrógeno, la información se observa en la Tabla 4. Se observa que los valores de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) no suman al 100%, lo cual es un fenómeno común en este tipo de análisis debido a la presencia de oxígeno no cuantificado, así como a posibles impurezas como Fe, Cl, Na y Si, que fueron detectadas en pequeñas cantidades en los análisis SEM-EDS. La inclusión de grupos funcionales oxigenados, tales como carboxilos, hidroxilos y éteres, generados durante los tratamientos, explica esta diferencia, ya que el oxígeno no se mide directamente en el análisis CHNS. Además, es probable que los residuos metálicos o de silicio presentes contribuyan a esta discrepancia en la suma total de los porcentajes.

Las muestras CNT-C y CNT-T presentan un contenido de carbono de 32.10 % en peso (wt%) y 35.26 wt%, respectivamente, mientras que el hidrógeno está presente en pequeñas cantidades. No se detecta nitrógeno en estas muestras, lo que es consistente con la naturaleza de su síntesis sin la inclusión de estos heteroátomos. Después del proceso de activación con KOH y lavado con HCl, se observa un ligero incremento en el nitrógeno, especialmente en la muestra CNT-C-D, con 0.66 wt% de nitrógeno, lo que confirma la incorporación efectiva de este elemento en la estructura de los nanotubos. Sin embargo, la suma de los elementos medidos sigue siendo inferior al 100%, como es habitual en estos análisis, debido a la posible presencia de oxígeno y otras impurezas no cuantificadas directamente. El análisis comparativo de las muestras tratadas con las no tratadas revela la efectividad de la activación y el dopaje para modificar la estructura y composición de los nanotubos de carbono.

**Tabla 4.** Análisis elemental de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D y CNT-T-D.

Muestra	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)
CNT-C	0.00	32.10	0.33
CNT-C-L	0.09	54.23	0.55
CNT-C-D	0.66	73.59	0.36
CNT-T	0.00	35.26	0.25
CNT-T-L	0.01	38.27	0.74
CNT-T-D	0.82	77.50	0.35

### 3.6 Análisis textural por fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales fueron examinadas mediante las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las muestras CNT-C y CNT-T. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (a) y (c) se observan isotermas de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC. Además, se presenta una curva de histéresis de tipo H4, que es indicativa de materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poros relativamente estrecha. Este comportamiento está asociado a la adsorción irreversible en poros interconectados, lo que sugiere la presencia de estructuras de poros complejos y altamente interconectados en las muestras analizadas.<sup>75</sup>

En la Figura 3.5 (b) y (d) se presenta la distribución del tamaño y volumen de poro, obtenida mediante el análisis basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, Density Functional Theory) para las muestras CNT-C y CNT-T. Los resultados indican un tamaño de poro promedio de 4.76 nm y un volumen de poro de 0.14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, mientras que para la muestra CNT-T se obtuvo un tamaño de poro promedio de 4.77 nm y un volumen de poro de 0.14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Estos valores son notablemente similares entre ambas muestras.

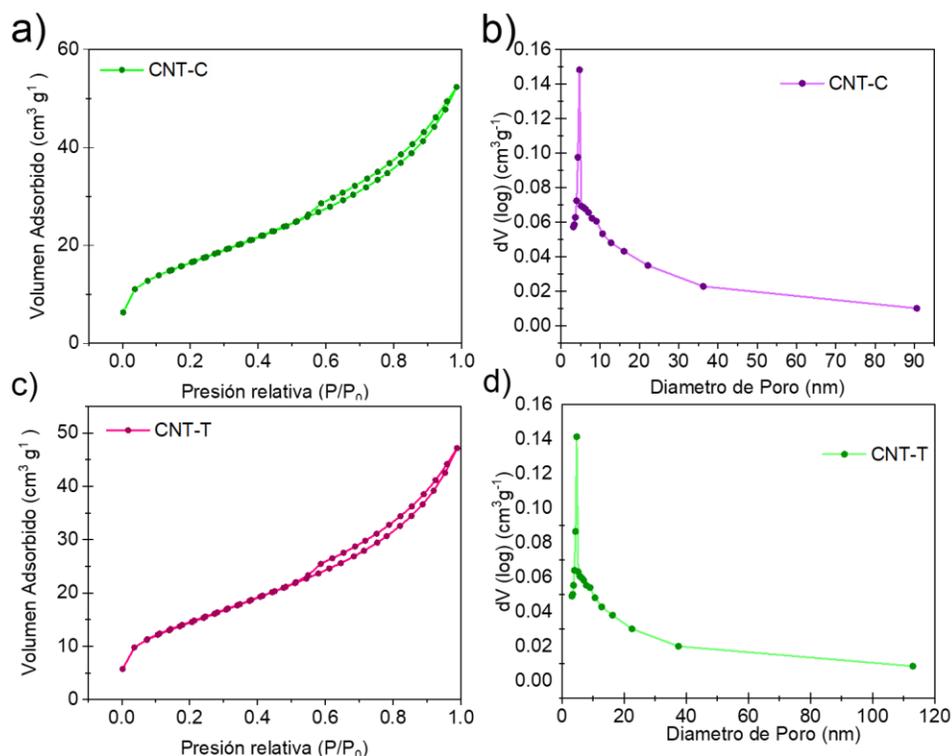


Figura 3.5 (a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro, para las muestras CNT-C y CNT-T.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (a) y (c) se observan las isotermas de las muestras CNT-C-L y CNT-T-L después del proceso de funcionalización y lavado. Para la muestra CNT-C-L, se observa una isoterma de tipo IV, además de una histéresis de tipo H3 la cual es indicativa de una adsorción multimolecular en superficies sólidas homogéneas caracterizado por una distribución relativamente estrecha del tamaño de poro<sup>76</sup>. Este patrón es característico de ciertos nanotubos de carbono que presentan morfologías y funcionalidades superficiales específicas.<sup>75</sup> Por otro lado, la muestra CNT-T-L, muestra una isoterma de tipo IV acompañada de una histéresis de tipo H4. A diferencia de la muestra CNT-C-L, no se observaron cambios en el tipo de histéresis después del tratamiento de funcionalización y lavado<sup>76</sup>.

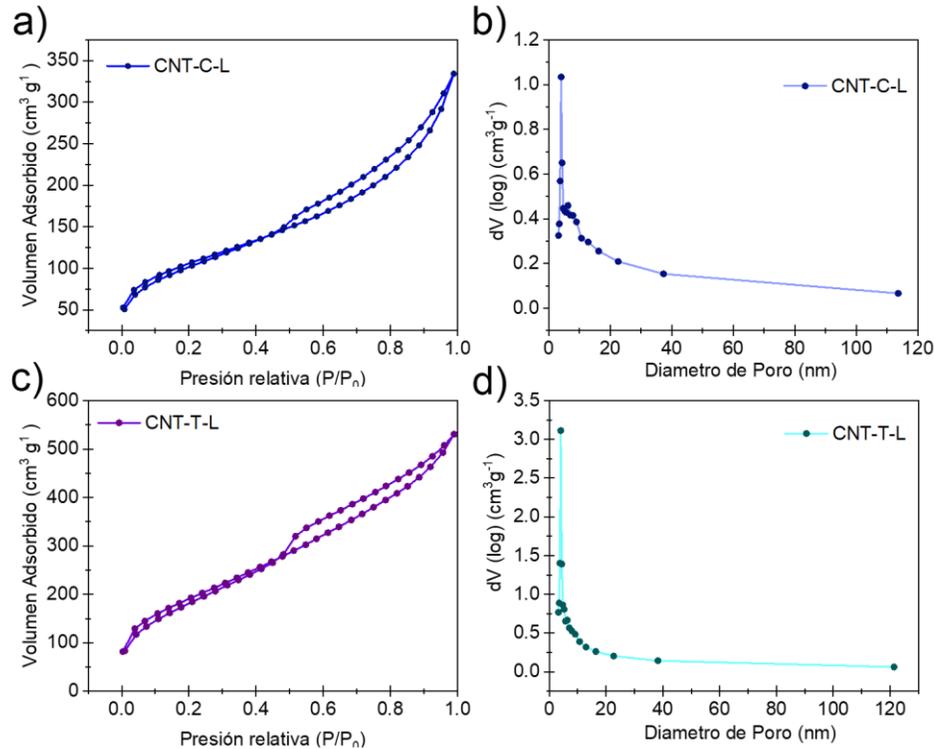


Figura 3.6 (a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro, para las muestras, CNT-C-L y CNT-T-L.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (a) y (c), se exhiben las isotermas de las muestras CNT-T-D y CNT-T-D después del dopaje con nitrógeno. Ambas muestras presentan una isoterma de tipo IV además de una histéresis de tipo H4. Mientras que los análisis DFT de la Figura 3.7 (b) y (d) se determinó un tamaño de poro promedio de 21.6 nm y un volumen de poro de 0.23 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. En la Tabla 5 se presentan las propiedades texturales de los CNT con los diferentes tratamientos a los que fueron sometidos.

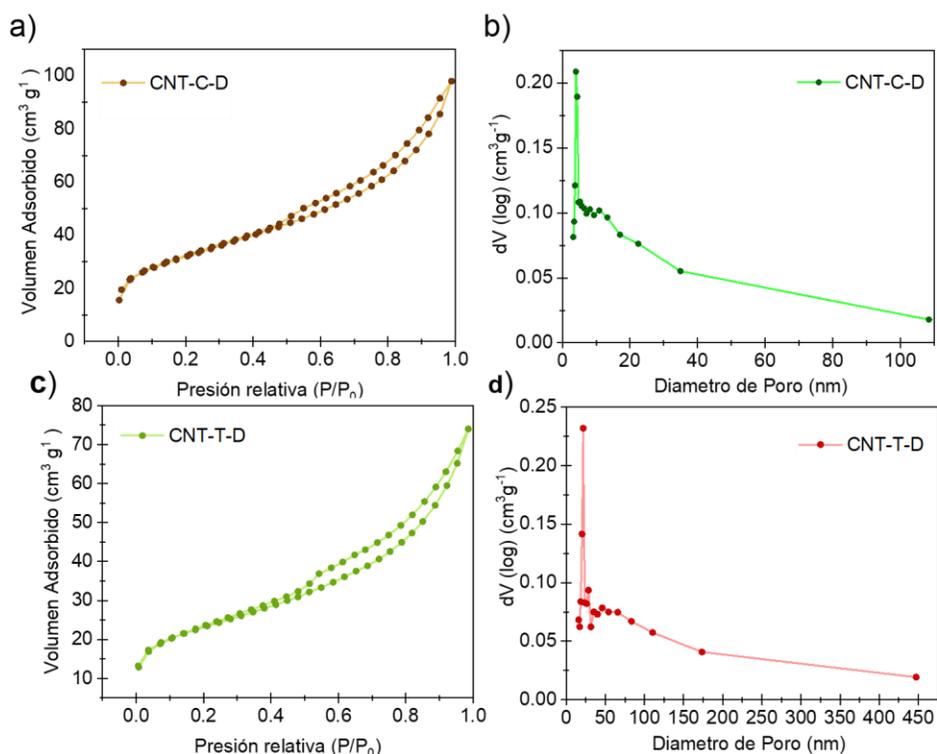


Figura 3.7 (a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro, para las muestras, CNT-C-D y CNT-T-D.

**Tabla 5.-** Propiedades texturales de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D y CNT-T-D.

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
CNT-C	60.132	4.76	0.14
CNT-C-L	375.262	21.6	0.23
CNT-C-D	112.368	4.00	0.119
CNT-T	52.737	4.77	0.14
CNT-T-L	699.864	4.04	0.75
CNT-T-D	81.939	4.33	0.09

La muestra CNT-C exhibió un área superficial inicial de 60.13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Sin embargo, después del proceso de funcionalización con KOH a 800 °C y el posterior lavado con HCl se observó un marcado incremento en el área superficial, alcanzando un valor de 375.262 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Este

incremento sugiere una mayor porosidad y actividad superficial debido a la eliminación de impurezas y la apertura de poros durante el proceso de activación con KOH. Posteriormente, el área superficial disminuyó después del dopaje con nitrógeno, alcanzando un valor de  $112.368 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  debido a la inserción de átomos de nitrógeno sobre algunos poros de los CNT, reduciendo así la disponibilidad del área superficial activa<sup>77,78</sup>.

Por otro lado, la muestra CNT-T mostró inicialmente un área superficial de  $52.73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Después de los tratamientos, se observó un aumento significativo en el área superficial, alcanzando un valor de  $699.86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lo cual sugiere una activación eficaz de los CNT. Sin embargo, el área superficial disminuyó nuevamente a  $81.939 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Esta reducción podría estar relacionada con la agregación de nanotubos de carbono o la obstrucción de los poros debido a la presencia de grupos funcionales o impurezas residuales<sup>79</sup>.

Al comparar los resultados obtenidos, la muestra CNT-T-L presentó la mayor área superficial ( $699.864 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y volumen de poro ( $0.75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), destacándose como la más porosa. Por otro lado, la muestra CNT-C-L exhibió un diámetro de poro significativamente mayor (21.6 nm). Mientras que en las muestras dopadas (CNT-C-D y CNT-T-D) se observó una disminución en el área superficial y el volumen de poro, probablemente debido a la incorporación de átomos de nitrógeno. Estos resultados reflejan el impacto de los tratamientos en las propiedades texturales de los CNT.

### **3.7 Análisis FE-SEM**

A continuación, se presentan las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-D, y CNT-T-D, a diferentes magnificaciones, con el fin de evaluar la morfología y estructura de los nanotubos de carbono.

En la Figura 3.8 (a), correspondiente a la muestra CNT-C a una magnificación de 25,000 X, se observan nanotubos con diámetros promedio de aproximadamente 20-30 nm con una morfología uniforme y alineada. La baja aglomeración de los CNT indica un control preciso durante el proceso de síntesis, lo cual está respaldado por los resultados de difracción de

rayos X. Estos resultados revelan una buena calidad cristalina, evidenciada por los picos característicos del plano (002) del grafito en  $2\theta \approx 26.90^\circ$ <sup>80</sup>.

En la Figura 3.8 (b), correspondiente a la muestra CNT-C-D (dopada con nitrógeno) a 50,000x, se observa una estructura similar a la muestra CNT-C (no dopada), aunque con una mayor presencia de porosidades en las paredes de los nanotubos, los cuales presentan diámetros en el intervalo de 20-35 nm. Estas porosidades, generadas por el proceso de dopaje son consistentes con los defectos estructurales observados en los análisis Raman, donde se detectó un aumento en la relación  $I_D/I_G$ . Además, estos defectos relacionados con el dopaje podrían explicar el incremento en la actividad catalítica observada en las mediciones de voltamperometría lineal<sup>81</sup>.

Por otro lado, la Figura 3.8 (c), que corresponde a la muestra CNT-T, a una magnificación de 25,000 X, se observan nanotubos con un diámetro ligeramente mayor en el rango de 30-40 nm, así como una mayor tendencia a la aglomeración. Esta aglomeración es consistente con la menor área superficial medida por análisis superficial en comparación con CNT-C. Además, la presencia de algunos defectos es coherente con la relación  $I_D/I_G$  más alta observada en el análisis Raman, lo que indica un mayor desorden estructural en esta muestra<sup>82</sup>. Finalmente, en la Figura 3.8 (d), correspondiente a la muestra CNT-T-D a la misma magnificación, se observan nanotubos con diámetros de 30-45 nm y una mayor cantidad de defectos y porosidades, en comparación con las muestras CNT-T sin dopar. Estos resultados coinciden con los análisis XPS, donde se observó un pico en 400.0 eV correspondiente al nitrógeno pirrónico, lo que indica una incorporación efectiva de nitrógeno en estas muestras.

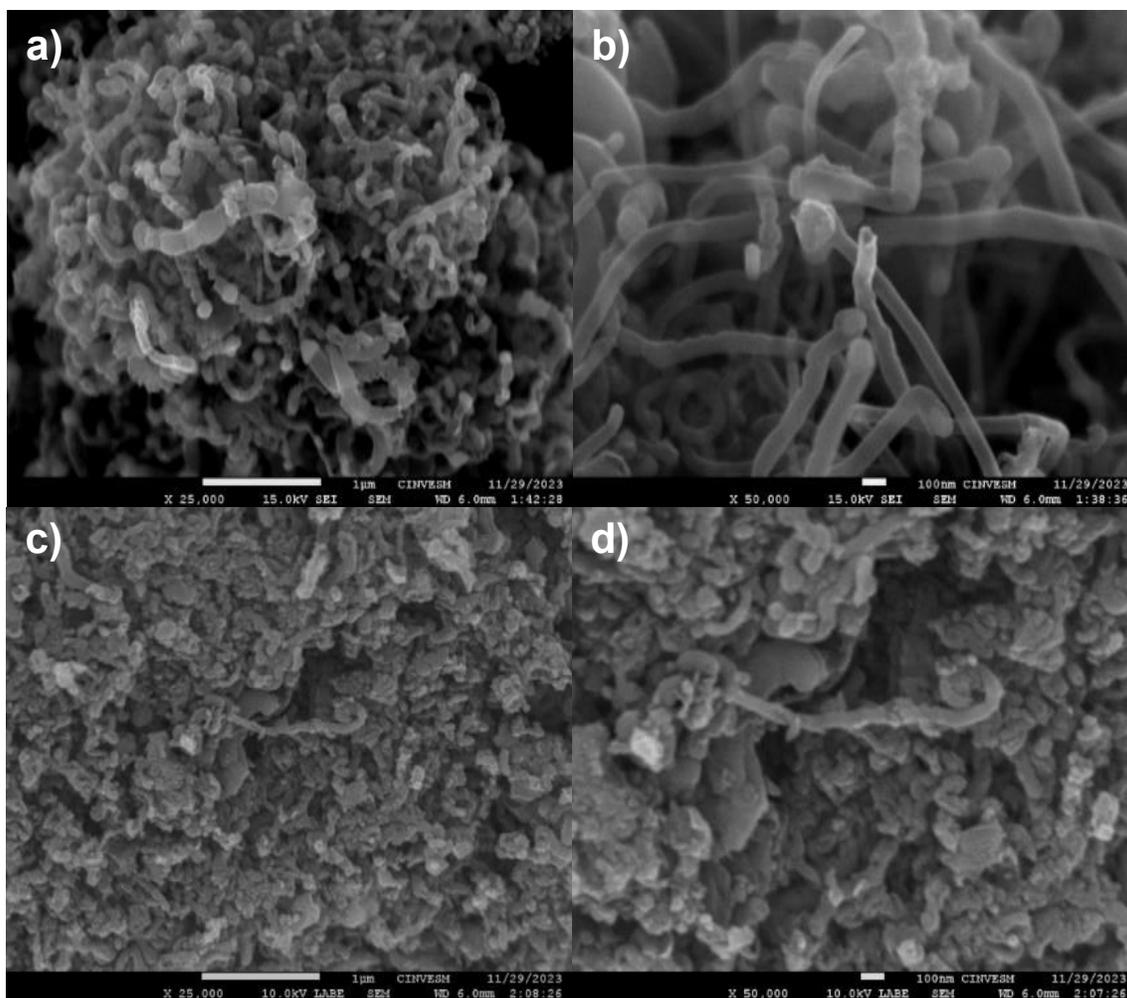


Figura 3.8 Micrografías FE-SEM a) CNT-C a x25,000 b) CNT-C-D a x50,000 b) CNT-T a x25,000 y d) CNT-T-D a x50,000.

En la Figura 3.9 se presentan los resultados del análisis elemental mediante EDS de las muestras CNT-C-L, CNT-C-D, CNT-T-L, y CNT-T-D, se observa la distribución de los elementos carbono (C), oxígeno (O), y pequeñas cantidades de silicio (Si). La prevalencia del carbono en las muestras es consistente con la composición esperada de los nanotubos de carbono, mientras que la presencia de oxígeno se debe principalmente a la introducción de grupos funcionales oxigenados durante el proceso de activación con KOH. Este comportamiento se confirma en el análisis FTIR, donde se detectaron bandas asociadas a enlaces C-O y C=O. La presencia de estos grupos funcionales es favorable, ya que

incrementan la reactividad de los CNT, facilitando su uso en aplicaciones catalíticas, tal como se refleja en los resultados de las mediciones de voltamperometría lineal (LSV).<sup>83</sup>

El silicio detectado en pequeñas cantidades se atribuye a contaminantes, posiblemente derivados del equipo de síntesis, como los tubos de cuarzo utilizados en el proceso. Aunque este contaminante no parece afectar significativamente las propiedades catalíticas de los nanotubos, debe ser considerado como un factor a controlar en futuras síntesis para garantizar la pureza de los materiales.

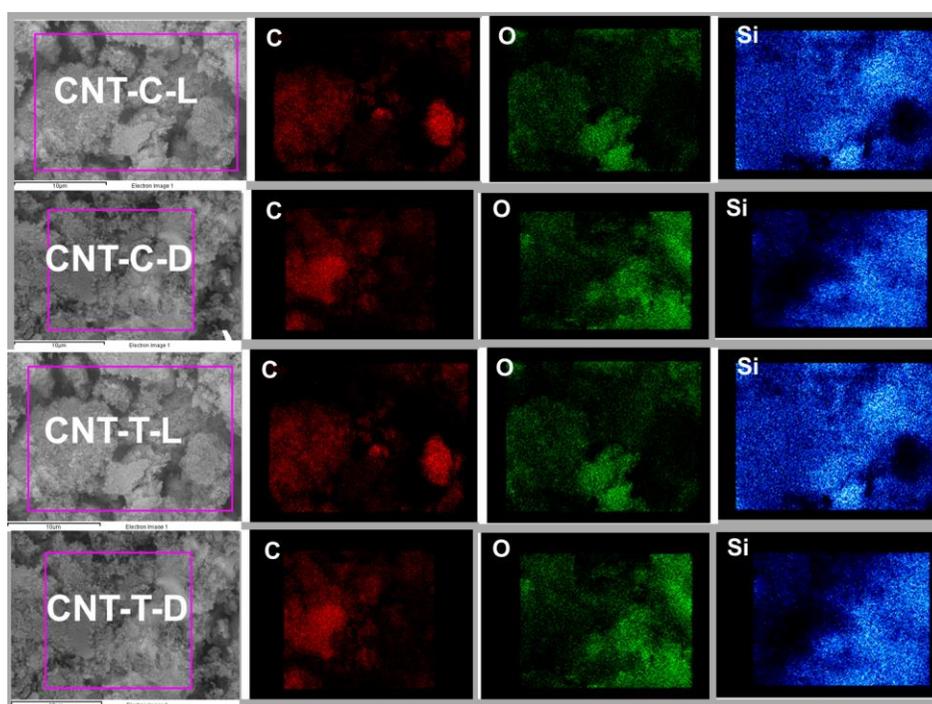


Figura 3.9 Mapeo elemental EDS de las muestras CNT-C-L, CNT-C-D, CNT-T-L y CNT-T-D.

En las muestras CNT-C-D y CNT-T-D, se observó la presencia de nitrógeno mediante XPS, pero no mediante EDS, lo que sugiere que el nitrógeno puede estar distribuido en la estructura de los nanotubos de manera homogénea a nivel molecular, lo cual es difícil de detectar superficialmente con EDS. La introducción de nitrógeno, como se evidenció en XPS, mejora las propiedades catalíticas, generando sitios activos adicionales que optimizan el rendimiento en la Reacción de Reducción de Oxígeno.<sup>83-85</sup>

### 3.8 Análisis Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Se realizó un análisis morfológico mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) para las muestras CNT-C-L y CNT-T-L. En la Figura 3.10 (a-c) correspondiente a la muestra CNT-C-L, las micrografías evidencian nanotubos de carbono con una estructura claramente definida, confirmando la naturaleza de los nanotubos de paredes múltiples (MWCNT). A una escala de 200 nm, se observan nanotubos con diámetros uniformes y disposición regular. A una escala de 50 nm, es posible distinguir las paredes del nanotubo, confirmando la presencia de varias capas de grafeno organizadas concéntricamente. Finalmente, a una escala de 10 nm, se puede observar con mayor detalle la estructura multicapa característica de los MWCNT, lo que sugiere una buena calidad cristalina y un bajo número de defectos estructurales en las paredes de los nanotubos<sup>86,87</sup>.

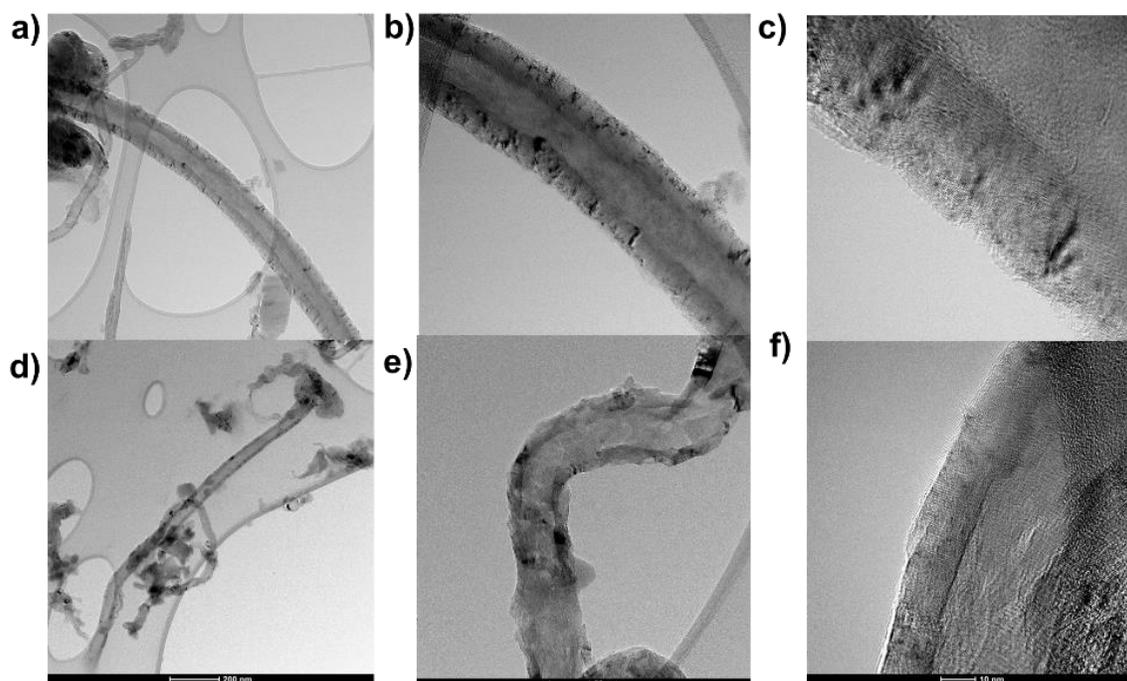


Figura 3.10 Imágenes TEM de la muestra CNT-C-L: a) 200 nm, b) 50 nm y c) 10 nm.

Muestra CNT-T-L d) 200 nm, e) 50 nm y f) 10 nm.

Después del proceso de dopaje con nitrógeno, las imágenes de TEM de CNT-C-D y CNT-T-D (ver Figura 3.11) revelan la presencia de porosidades en la superficie de los nanotubos, una característica común después de los procesos de activación y dopaje. En la muestra CNT-

C-D, se puede observar que las capas de grafeno permanecen bien organizadas, aunque la porosidad es claramente visible, lo que podría estar relacionado con la introducción de defectos en la estructura durante el dopaje con nitrógeno. Estas porosidades son beneficiosas para mejorar la actividad catalítica de los nanotubos, proporcionando más sitios activos para las reacciones electroquímicas como la RRO. En CNT-T-D, se observa un patrón similar, con porosidades adicionales que incrementan el número de sitios activos. Sin embargo, se nota una ligera distorsión en las capas de grafeno comparada con la muestra CNT-C-D<sup>88,89</sup>.

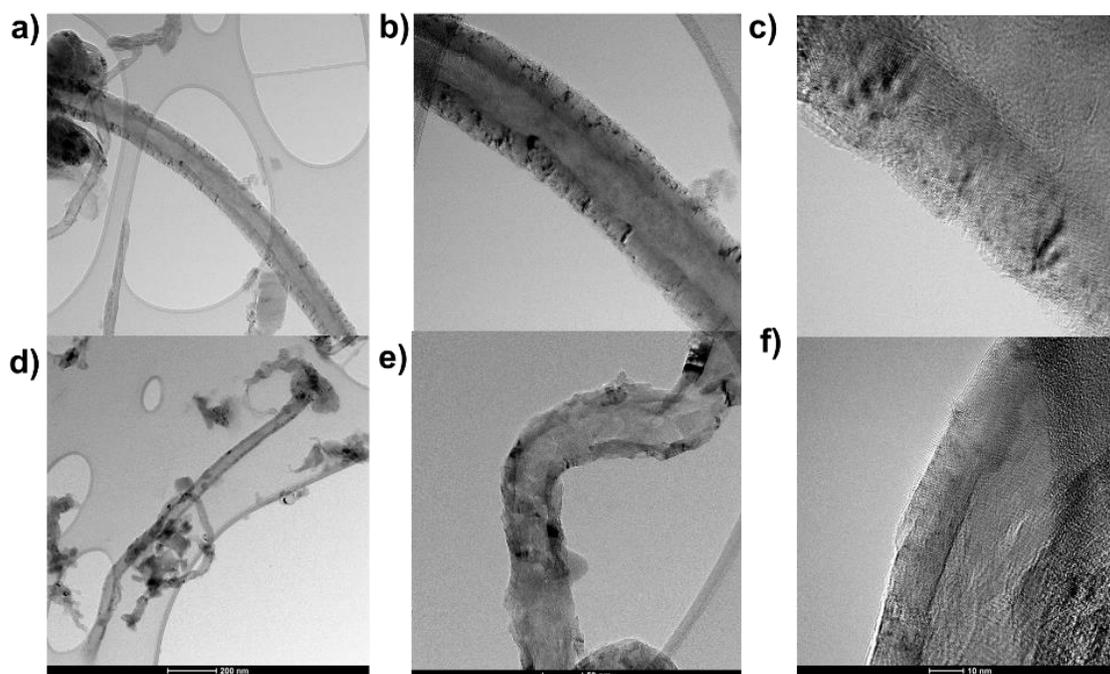


Figura 3.10 Imágenes TEM de la muestra CNT-C-D: a) 200 nm, b) 50 nm y c) 10 nm.  
Muestra CNT-T-D: d) 200 nm, e) 50 nm y f) 10 nm.

El análisis TEM confirma que las muestras CNT-C y CNT-T presentan nanotubos de carbono bien estructurados con capas de grafeno bien organizadas, aunque CNT-T muestra una mayor cantidad de defectos y aglomeraciones. Tras el proceso de dopaje, ambas muestras presentan porosidades que mejoran su potencial aplicación como electrocatalizadores, aunque la muestra CNT-C-D parece conservar una mejor integridad estructural en comparación con CNT-T-D<sup>81</sup>.

### **3.9 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Para determinar la composición química de la superficie de los nanotubos de carbono se realizaron caracterizaciones mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy). Primero, se obtuvo un espectro de inspección (survey) para cada una de las muestras, seguido de los espectros de alta resolución para los picos C1s, N1s, O1s y S1s. Después, con el objetivo de determinar las diferentes especies asociadas a cada elemento se realizó la deconvolución de los espectros de alta resolución.

En la Figura 3.12, se presentan los espectros XPS de las muestras CNT-C y CNT-T antes de ser sometidas a los procesos de activación o dopaje. En ambas muestras, el análisis de los espectros de C1s revela un pico principal a 284.8 eV, correspondiente a enlaces C-C ( $sp^2$ )<sup>90</sup>, confirmando la estructura grafítica típica de los nanotubos de carbono. La prominencia de este pico sugiere que la estructura cristalina de los nanotubos de carbono permanece intacta, evidenciando su alta estabilidad estructural<sup>80</sup>.

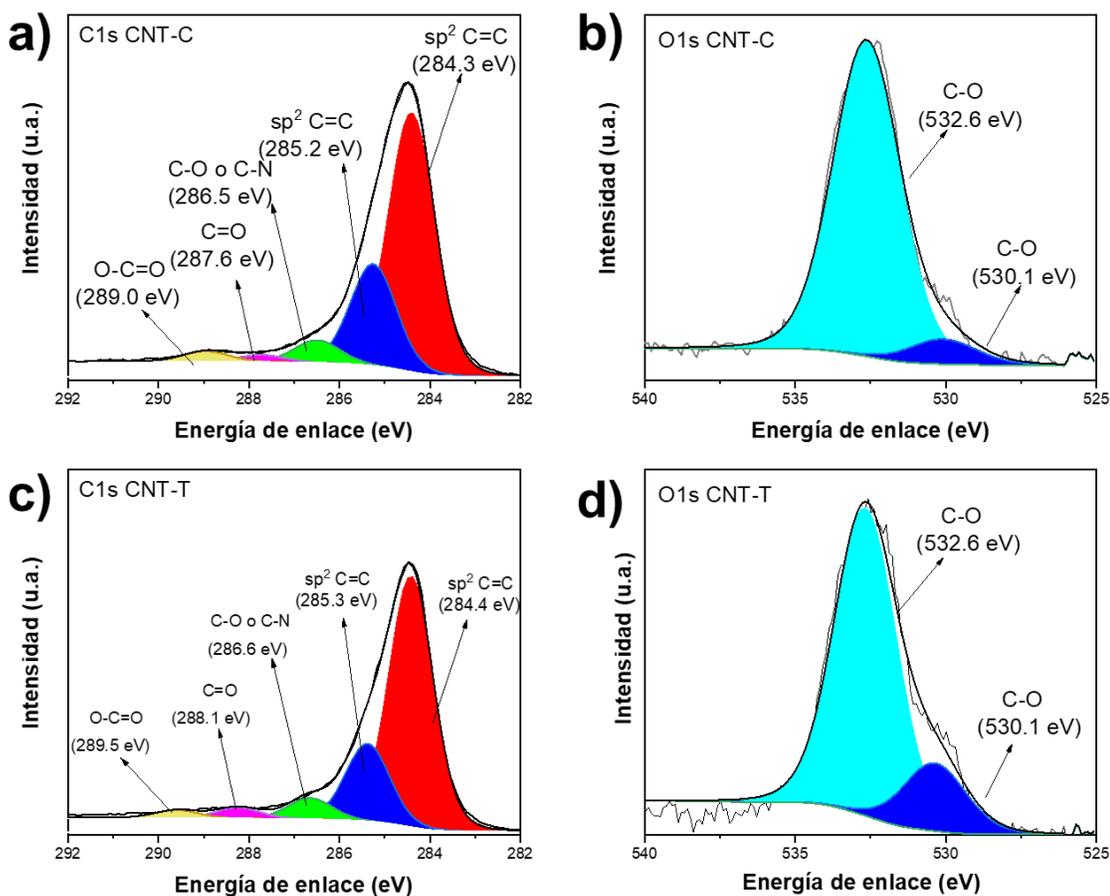


Figura 3.12 Deconvolución de los espectros XPS: a) CNT-C en la región C1s, b) CNT-C región O1s, c) CNT-T en la región C1s y d) CNT-T en la región O1s.

En la Figura 3.13, se presentan los espectros XPS de las muestras CNT-C-L y CNT-T-L que han sido activadas y lavadas. En estos espectros, además del pico de C1s observado a 284.8 eV, se observan picos adicionales en la región de O1s a 286.0 eV y 288.5 eV<sup>91</sup>, que corresponden a los enlaces C-O y C=O, respectivamente. Esto indica que el proceso de activación y lavado ha promovido la incorporación de grupos oxigenados en la superficie de los nanotubos. Estos grupos funcionales desempeñan un papel crucial al mejorar la hidrofiliidad de los nanotubos, facilitando su interacción con el agua y proporcionando sitios activos en aplicaciones catalíticas<sup>92</sup>, lo cual es esencial para el manejo eficiente del agua generada en la reacción electroquímica en celdas de combustible.

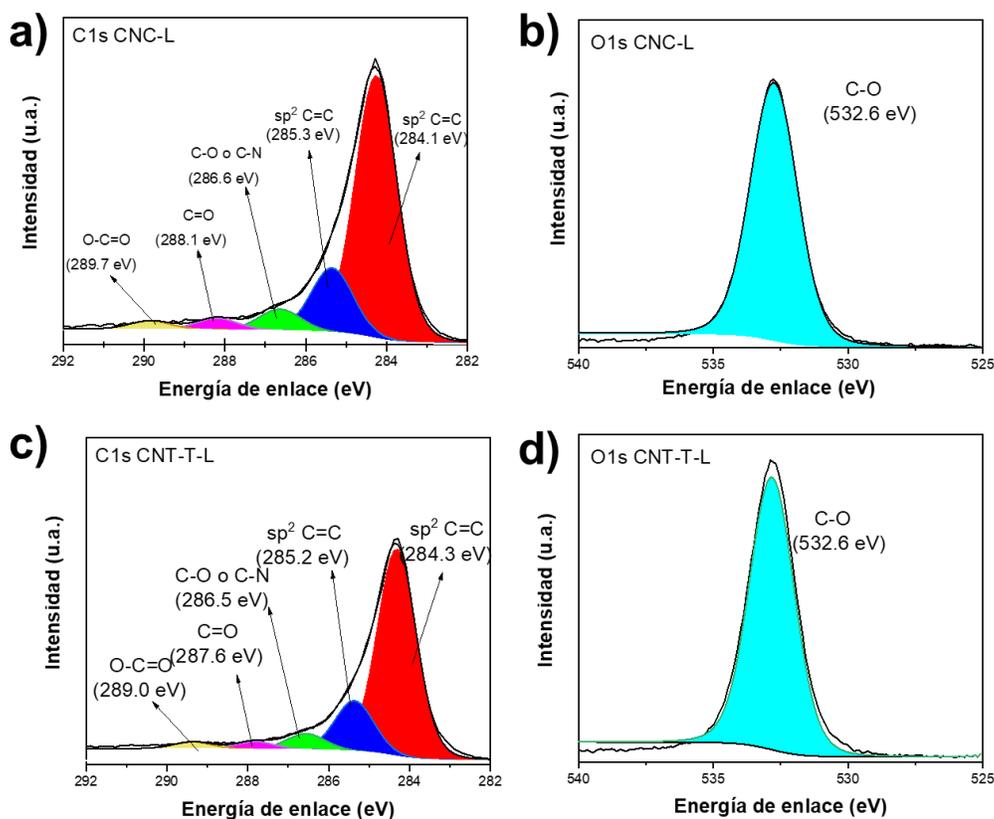


Figura 3.13 Deconvolución de los espectros XPS: a) CNT-C-L en la región C1s, b) CNT-C-L región O1s, c) CNT-T-L en la región C1s y d) CNT-T-L en la región O1s.

Finalmente, en la Figura 3.14 se presentan los espectros XPS de las muestras CNT-C-D y CNT-T-D que han sido dopadas con nitrógeno. En estos espectros, además de los picos de C1s y O1s, se identifica un pico en la región de N1s<sup>93</sup> a 400.0 eV, el cual se atribuye a la presencia de nitrógeno en estado pirrólico. Este resultado confirma la eficacia del proceso de dopaje al incorporar átomos de nitrógeno en la estructura de los nanotubos. La incorporación de nitrógeno es de gran relevancia, ya que genera defectos estructurales que pueden mejorar significativamente la actividad catalítica de los nanotubos, especialmente en reacciones como la RRO<sup>80</sup>.

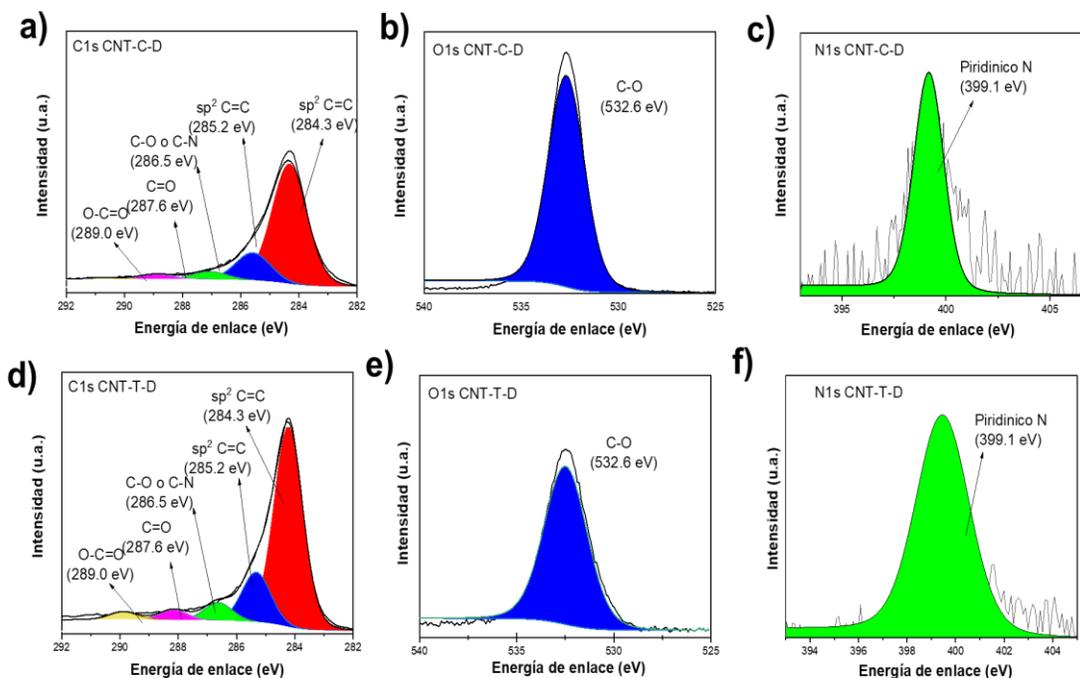


Figura 3.14 Deconvolución de los espectros XPS a) CNT-C-D en la región C1s, b) CNT-C-D región O1s, c) CNT-C-D en la región N1s, d) CNT-T-D en la región C1s, e) CNT-T-D región O1s y f) CNT-T-D en la región N1s.

El análisis XPS revela que las muestras CNT-C y CNT-T conservan una estructura gráfica preservada, mientras que las muestras CNT-C-L y CNT-T-L presentan grupos funcionales oxigenados introducidos mediante el tratamiento de activación. Por otro lado, las muestras CNT-C-D y CNT-T-D presentan una incorporación efectiva de nitrógeno, lo que sugiere que estos nanotubos modificados poseen un gran potencial como electrocatalizadores en aplicaciones de celdas de combustible.

### 3.10 Voltamperometría Cíclica

En la **Figura 3.15** se presentan los voltamperogramas cíclicos (VC) de las muestras CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D, CNT-T-D y el material comercial 10% Pt-C. Los experimentos se llevaron a cabo en una atmósfera saturada de N<sub>2</sub>, utilizando un electrolito de 0.1 M KOH y a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>. La VC correspondiente al 10% Pt-C

exhibe las regiones características de los materiales a base de platino: i) adsorción y desorción de hidrógeno ( $H_{ads/des}$ ) entre 0.0 y 0.4 V vs RHE; ii) la doble capa eléctrica en alrededor de 0.4 y 0.7 V vs RHE; y iii) de formación/reducción de óxidos de Pt.

Por otro lado, las VC de los electrocatalizadores CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D y CNT-T-D presentan un comportamiento capacitivo, sin la presencia de picos que indiquen reacciones redox en una ventana de potencial de 0.0 a 1.2 V vs RHE. La forma semi-rectangular de las curvas en todos los casos sugiere que el efecto de doble capa electroquímica prevalece en la interfase electro-electrolito de los materiales <sup>94,95</sup>. Sin embargo, en un acercamiento que se muestra en la Figura 3.15 (b) se observa una ligera curva de la muestra CNT-T-L, asociada a la región de control cinético y a la difusión controlada de las especies.

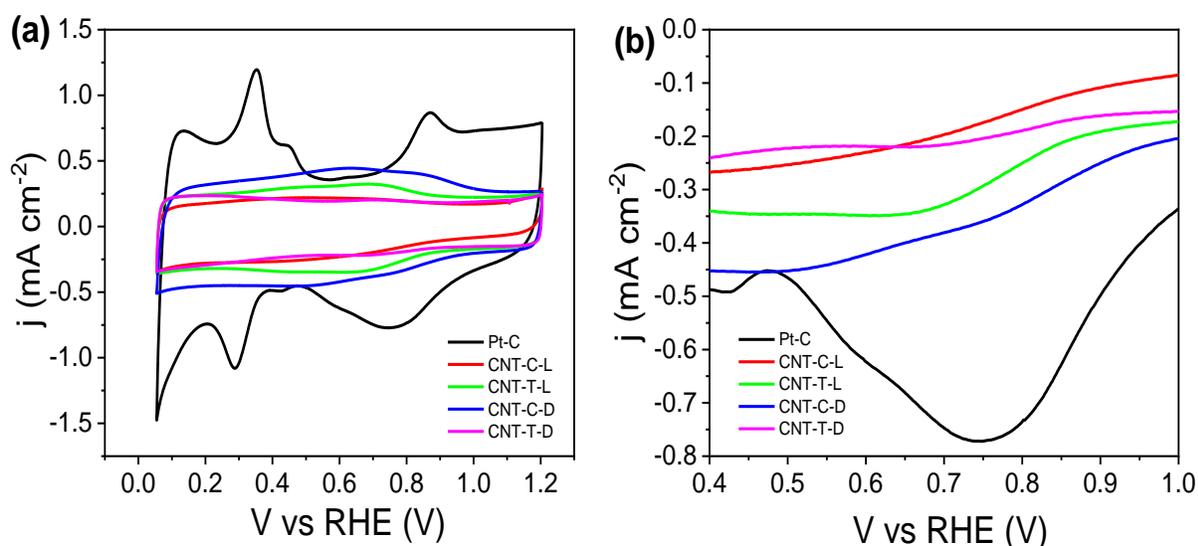


Figura 3.15 Voltamperometrías cíclicas de las muestras CNT-C-L, CNT-T-L, CNT-C-D, CNT-T-D y el material comercial 10% Pt-C.

### 3.11 Voltamperometría lineal

A continuación, se presentan las voltamperometrías lineales de barrido (LSV) de las muestras CNT-C, CNT-T, CNT-C-D y CNT-T-D. En la Figura 3.16 se aprecian las LSV obtenidas a 5 mV s<sup>-1</sup> con distintas velocidades de rotación. Se observa un aumento en la densidad de corriente directamente, proporcional al incremento en la velocidad de rotación, atribuido al

mayor flujo de especies activas ( $O_2$ ) en la superficie de las muestras. En la misma Figura, la región cinética se encuentra claramente definida, mientras que la región de control mixto presenta una definición limitada. Por otro lado, la región de transferencia de masa no alcanza la corriente límite. No obstante, ambos electrocatalizadores evidencian actividad catalítica hacia la RRO.

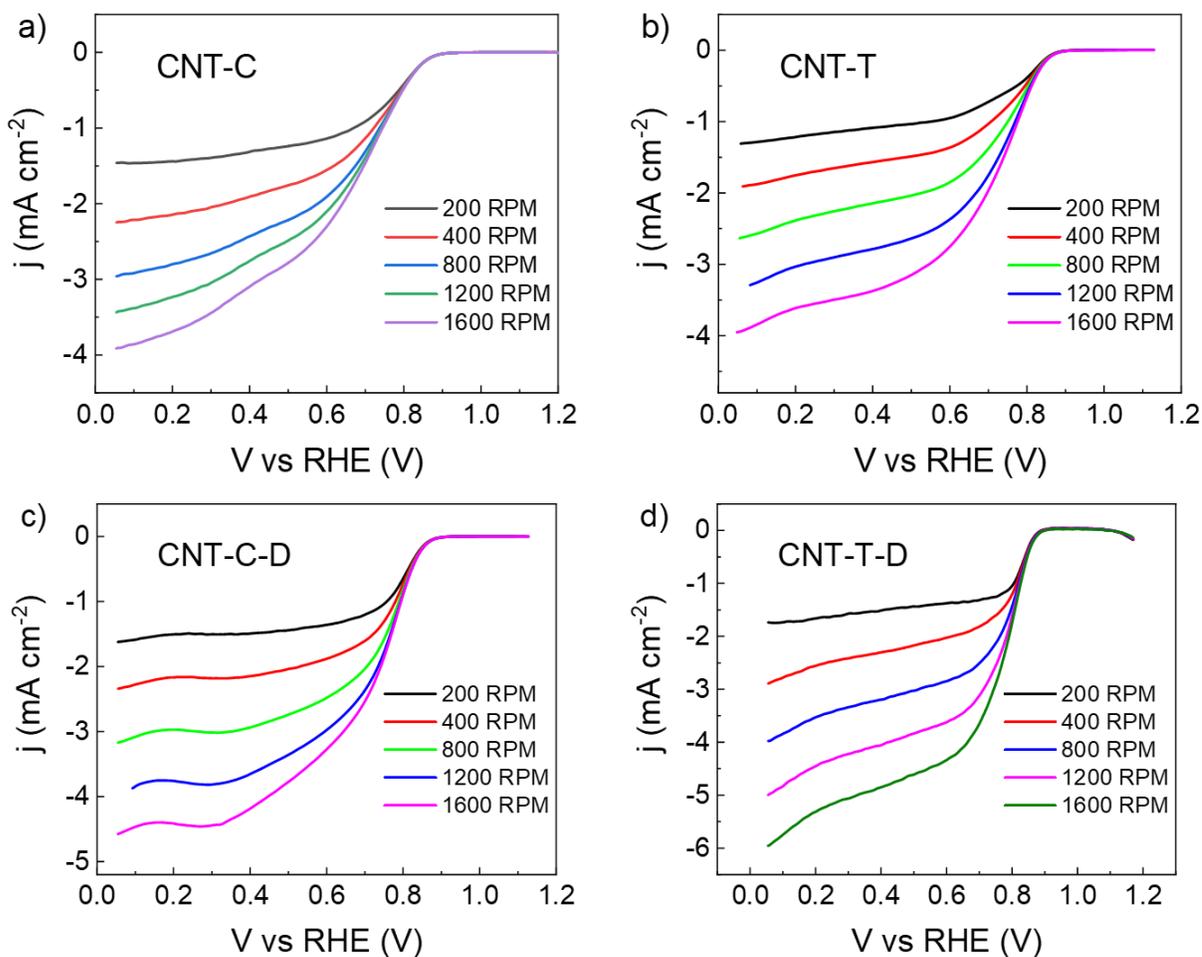


Figura 3.16 Voltamperometrías lineales a diferentes velocidades de la muestra a) CNT-C, b) CNT-T, c) CNT-C-D y d) CNT-T-D

Se realizaron dos ciclos de VC a 1600 rpm con una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , eliminando las corrientes capacitivas para evaluar la actividad catalítica para la RRO, para las muestras Pt-C, CNT-C-D y CNT-T-D. En la

Figura 3.7 se presenta la curva correspondiente a la muestra Pt-C, con la forma típica de la curva de polarización del catalizador comercial con un potencial de inicio de 1.059 V vs RHE y una densidad de corriente de 5.48 mA cm<sup>-2</sup> a 0.2 V contra RHE. Los potenciales de inicio se determinaron en el punto donde se registra el inicio de la densidad de corriente atribuida a la reacción de reducción de oxígeno<sup>96,97</sup>.

Para la muestra CNT-C-D, se determinó una densidad de corriente de 4.57 mA cm<sup>-2</sup> a 0.2 V contra RHE con un potencial de inicio de 0.91 V vs RHE y un potencial de media onda de 0.842 V vs RH. Por otro lado, para la muestra CNT-T-D se observa una densidad de corriente de 5.95 mA cm<sup>-2</sup> a 0.2 V contra RHE, con un potencial de inicio de 0.91 V vs RHE y un potencial de media onda de 0.819 V vs RHE. Al comparar estos resultados, se observa que las muestras CNT-C-D y CNT-T-D presentan un potencial de inicio menor que la muestra comercial. En el caso de la muestra CNT-T-D, se observa un menor potencial de media onda, pero una mayor densidad de corriente en comparación con CNT-C-D, lo cual, al compararlo con el catalizador comercial Pt-C, sugiere una actividad catalítica comparable para la RRO y una densidad de corriente ligeramente mayor.

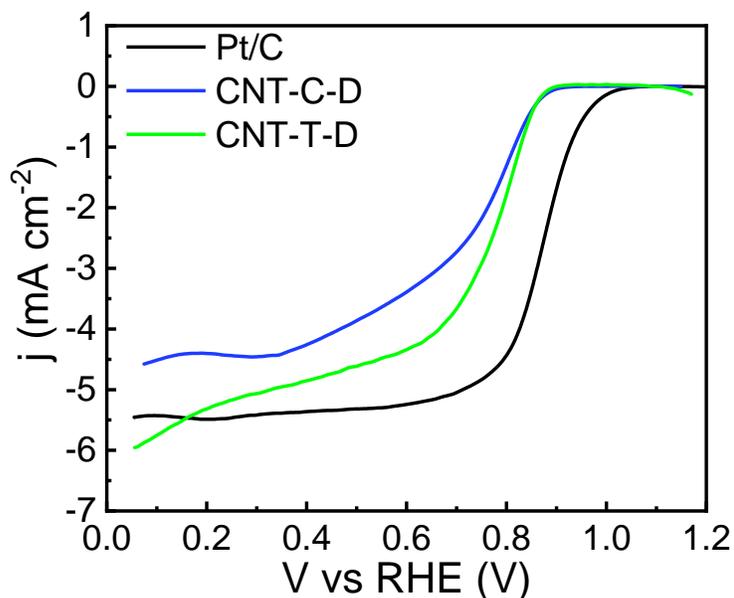


Figura 3.17 LSV a 1600 rpm de la muestra CNT-C-D, CNT-T-D y 10% Pt/C en 0.1 M de KOH y 5 mV s<sup>-1</sup>.

La Tabla 6 presenta los parámetros electroquímicos de la actividad catalítica de las muestras CNT-C-D, CNT-T-D y Pt-C, incluyendo la densidad de corriente, el potencial de inicio, el potencial de media onda y el número de electrones transferidos. Se observa que CNT-T-D exhibe la mayor densidad de corriente (5.95 mA cm<sup>-2</sup>), seguido por Pt-C (5.48 mA cm<sup>-2</sup>) y CNT-C-D (4.57 mA cm<sup>-2</sup>). Por otro lado, Pt-C destaca por su mayor potencial de inicio (1.059 V) y el potencial de media onda (0.870 V). Aunque todas las muestras presentan una transferencia cercana a 4 electrones, el Pt-C alcanza la mayor transferencia (3.92 electrones), seguido por CNT-T-D (3.7) y CNT-C-D (3.1), lo que indica un rendimiento ligeramente superior en Pt-C y CNT-T-D.

**Tabla 6.-** Densidad de corriente, Potencial de inicio , potencial de media onda y electrones transferidos de las muestras CNT-C-D, CNT-T-D y Pt-C.

Muestra	Densidad de corriente a 0.2 V vs RHE (mA cm <sup>-2</sup> ) a 1600 RPM	Potencial de inicio (V vs RHE)	Potencial de media onda E <sub>1/2</sub> (V vs RHE)	Número de electrones transferidos
<b>Pt-C</b>	5.48	1.059	0.870	3.9
<b>CNT-C-D</b>	4.57	0.91	0.842	3.1
<b>CNT-T-D</b>	5.95	0.89	0.819	3.7

## CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se logró la síntesis exitosa de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) mediante un proceso de deposición química de vapor (CVD) modificado, utilizando aceite de canola reciclado como fuente de carbono, alineando el proceso con los principios de la química verde. Los CNT obtenidos fueron sometidos a procesos de activación con KOH y dopados con nitrógeno utilizando urea, con el objetivo de evaluar su desempeño como electrocatalizadores en la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en celdas de combustible alcalinas (AEMFC).

Los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización estructural y textural, como la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopia Raman, y la microscopía electrónica de barrido (SEM), demostraron que los CNT presentaron estructuras bien definidas, con diámetros de alrededor de 50 nm y capas de grafeno de alta calidad. La activación con KOH y el lavado con HCl contribuyeron a un aumento significativo en el área superficial, alcanzando hasta  $375.26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  en el caso de la muestra CNT-C-L, mientras que la muestra CNT-T-L mostró un área superficial aún mayor de  $699.86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lo que indica una porosidad y estructura óptima para aplicaciones catalíticas.

El análisis electroquímico mediante voltamperometría lineal (LSV) reveló que los nanotubos dopados con nitrógeno alcanzaron una densidad de corriente máxima de  $5.95 \text{ mA cm}^{-2}$  en la muestra CNT-T-D a 0.2 vs RHE, con un potencial de inicio de 0.89 V vs RHE y un potencial de media onda de 0.819 V vs RHE. Estos resultados son comparables con los obtenidos en catalizadores comerciales basados en platino, como el Pt-C, que presentó una densidad de corriente de  $5.48 \text{ mA cm}^{-2}$  a un potencial de inicio de 1.059 V vs RHE. Estos datos confirman la efectividad de los tratamientos de activación y dopaje para mejorar la actividad catalítica de los CNT en la RRO.

Además, la espectroscopia FTIR y los análisis elementales (CHNS) confirmaron la incorporación de nitrógeno en las muestras dopadas con un contenido de nitrógeno de 0.66

wt% en la muestra CNT-C-D y de 0.82 wt% en la muestra CNT-T-D. Estos resultados sugieren la formación de sitios activos que favorecen la actividad catalítica.

Por último, el uso de fuentes de carbono sostenibles, como el aceite de canola reciclado, demuestra ser una estrategia viable y ecológica para la síntesis de nanotubos de carbono con propiedades catalíticas mejoradas. Estos materiales tienen un gran potencial para sustituir a los catalizadores basados en metales preciosos en celdas de combustible alcalinas, contribuyendo al desarrollo de tecnologías de generación de energía más limpias y sostenibles.

Para trabajos futuros, se sugiere optimizar el dopaje con nitrógeno, explorando diferentes precursores verdes y condiciones de síntesis para maximizar la incorporación de heteroátomos en los nanotubos de carbono (CNT) y mejorar sus propiedades catalíticas. Además, se podrían investigar otros heteroátomos como fósforo o azufre, y desarrollar catalizadores híbridos combinando los CNT con otros nanomateriales. También es crucial evaluar la durabilidad y estabilidad de los electrocatalizadores en condiciones reales, y expandir su aplicación a otros sistemas energéticos, como supercapacitores y baterías, aprovechando las características únicas de los CNT dopados.

## REFERENCIAS

1. A History of Carbon Nanotubes. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4843>.
2. Cendrowski, K., Kukułka, W. & Mijowska, E. Silica nanospheres as a key process element in the Green engineering for the synthesis of carbon nanotubes as a supercapacitors additives. *Mater Res Bull* 146, 111620 (2022).
3. Nanotubes and Nanofibers - Google Books. [https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=G9fLBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=carbon+nanotubes+structure&ots=t8O5BTUQgS&sig=3NCTqyoQApERtF4z2LHaoxDkBJ0&redir\\_esc=y#v=onepage&q=carbon%20nanotubes%20structure&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=G9fLBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=carbon+nanotubes+structure&ots=t8O5BTUQgS&sig=3NCTqyoQApERtF4z2LHaoxDkBJ0&redir_esc=y#v=onepage&q=carbon%20nanotubes%20structure&f=false).
4. Shao, C. *et al.* First-Principles Study on the Electronic Transport Properties of B/P, B/As, and B/Sb Co-doped Single-Walled Carbon Nanotubes. *Cite This: Ind. Eng. Chem. Res* 59, (2020).
5. Lee, J.-H. *et al.* In Situ Fabrication of Nano Transistors by Selective Deposition of a Gate Dielectric around Carbon Nanotubes. (2015) doi:10.1021/acsami.5b07137.
6. Zhang, L. & Wang, X. Tailoring Pull-out Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles by Varying Binding Structures through Molecular Dynamics Simulation. (2014) doi:10.1021/ct5001473.
7. Lee, J. H. *et al.* In Situ Fabrication of Nano Transistors by Selective Deposition of a Gate Dielectric around Carbon Nanotubes. *ACS Appl Mater Interfaces* 7, 24094–24102 (2015).
8. Behler, K., Osswald, S., Ye, H., Dimovski, S. & Gogotsi, Y. Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes. doi:10.1007/s11051-006-9113-6.
9. Saifuddin, N., Raziah, A. Z. & Junizah, A. R. Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins. *J Chem* (2013) doi:10.1155/2013/676815.
10. Zhao, Q., Gan, Z. & Zhuang, Q. Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. *Electroanalysis* 14, 1609–1613 (2002).

11. Šimková, L. *et al.* Phenyl-substituted cibalackrot derivatives: Redox behavior, structure-properties relationships and in situ UV-vis/EPR-spectroelectrochemistry of radical ions. *Electrochim Acta* 458, 142498 (2023).
12. Dai, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. (2002) doi:10.1021/ar0101640.
13. Koziol, K., Boskovic, B. O. & Yahya, N. Synthesis of carbon nanostructures by CVD method. *Advanced Structured Materials* 5, 23–49 (2011).
14. Hamid, Z. A., Azim, A. A., Mouez, F. A. & Rehim, S. S. A. Challenges on synthesis of carbon nanotubes from environmentally friendly green oil using pyrolysis technique. *J Anal Appl Pyrolysis* 126, 218–229 (2017).
15. Kumar, M. & Ando, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *J Nanosci Nanotechnol* 10, 3739–3758 (2010).
16. Su, M., Zheng, B. & Liu, J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chem Phys Lett* 322, 321–326 (2000).
17. Manawi, Y. M., Samara, A., Al-Ansari, T. & Atieh, M. A. materials A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method. (2018) doi:10.3390/ma11050822.
18. Seah, C. M., Chai, S. P. & Mohamed, A. R. Synthesis of aligned carbon nanotubes. *Carbon NY* 49, 4613–4635 (2011).
19. Green Chemistry - Paul T. Anastas; John C. Warner - Oxford University Press. <https://global.oup.com/academic/product/green-chemistry-9780198506980?cc=co&lang=en&>.
20. Karthikeyan, S., Mahalingam, P. & Karthik, M. Large scale synthesis of carbon nanotubes. *E-Journal of Chemistry* 6, 1–12 (2009).
21. Hamid, Z. A., Azim, A. A., Mouez, F. A. & Rehim, S. S. A. Challenges on synthesis of carbon nanotubes from environmentally friendly green oil using pyrolysis technique. *J Anal Appl Pyrolysis* 126, 218–229 (2017).

22. Pembangun Dyah Kencana Wulan, P. & Safitrah Setiawati, N. The Effect of Mass Ratio of Ferrocene to Camphor as Carbon Source and Reaction Time on the Growth of Carbon Nanotubes. doi:10.1051/e3sconf/20186703037.
23. Asli, N. A. *et al.* Mechanism of vertically arrays of carbon nanotubes by camphor based catalysed in-situ growth. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 30, 476–486 (2022).
24. Pembangun Dyah Kencana Wulan, P. & Safitrah Setiawati, N. The Effect of Mass Ratio of Ferrocene to Camphor as Carbon Source and Reaction Time on the Growth of Carbon Nanotubes. doi:10.1051/e3sconf/20186703037.
25. Pembangun Dyah Kencana Wulan, P. & Safitrah Setiawati, N. The Effect of Mass Ratio of Ferrocene to Camphor as Carbon Source and Reaction Time on the Growth of Carbon Nanotubes. doi:10.1051/e3sconf/20186703037.
26. Asli, N. A. *et al.* Mechanism of vertically arrays of carbon nanotubes by camphor based catalysed in-situ growth. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 30, 476–486 (2022).
27. Vishwanathan, L. G., Bhowmik, S. & Sharon, M. Natural Precursors for Synthesis of Carbon Nano Materials by Chemical Vapor Deposition Process : A Review. (2018).
28. Suzuki, S. & Mori, S. Synthesis of carbon nanotubes from biofuel as a carbon source through a diesel engine. *undefined* 82, 79–86 (2018).
29. Hamid, Z. A., Azim, A. A., Mouez, F. A. & Rehim, S. S. A. Challenges on synthesis of carbon nanotubes from environmentally friendly green oil using pyrolysis technique. *undefined* 126, 218–229 (2017).
30. Vivekanandhan, S., Schreiber, M., Muthuramkumar, S., Misra, M. & Mohanty, A. K. Carbon nanotubes from renewable feedstocks: A move toward sustainable nanofabrication. *J Appl Polym Sci* 134, (2017).
31. Abdullayeva, S. H., Musayeva, N. N., Jabbarov, R. B. & Matsuda, T. Synthesis of Carbon Nanotubes from Byproducts of Oil Refiner. *World Journal of Condensed Matter Physics* 04, 93–100 (2014).
32. Azmina, M. S. *et al.* Variety of Bio-Hydrocarbon Precursors for the Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nano Hybrids* 2, 43–63 (2012).

33. Paul, S. & Samdarshi, S. K. A green precursor for carbon nanotube synthesis. *New Carbon Materials* 26, 85–88 (2011).
34. Suriani, A. B. *et al.* Effect of synthesis time on carbon nanotubes growth from palm oil as carbon source by thermal chemical vapor deposition method. *International Conference on Electronic Devices, Systems, and Applications* 18–21 (2012) doi:10.1109/ICEDSA.2012.6507792.
35. Ayala, P., Arenal, R., Rummeli, M., Rubio, A. & Pichler, T. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon N Y* 48, 575–586 (2010).
36. Ewels, C. P. & Glerup, M. Nitrogen doping in carbon nanotubes. *J Nanosci Nanotechnol* 5, 1345–1363 (2005).
37. Yotprayoosak, P., Hannula, K., Lahtinen, T., Ahlskog, M. & Johansson, A. Liquid-phase alkali-doping of individual carbon nanotube field-effect transistors observed in real-time. *Carbon N Y* 49, 5283–5291 (2011).
38. Mohan, R., Modak, A. & Schechter, A. A Comparative Study of Plasma-Treated Oxygen-Doped Single-Walled and Multiwalled Carbon Nanotubes as Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction Reaction. *ACS Sustain Chem Eng* 7, 11396–11406 (2019).
39. Su, D. S. *et al.* Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry. *ChemSusChem* 3, 169–180 (2010).
40. Keru, G. K. Boron- and Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Application in Solar Cells. (2015).
41. Nouralishahi, A. *et al.* Characteristics and performance of urea modified Pt-MWCNTs for electro-oxidation of methanol. *Appl Surf Sci* 467–468, 335–344 (2019).
42. Soares, O. S. G. P. *et al.* Easy method to prepare N-doped carbon nanotubes by ball milling. *Carbon N Y* 91, 114–121 (2015).
43. Eletsii, A. v, Knizhnik, A. A., Potapkin, B. v & Kenny, J. M. Electrical characteristics of carbon nanotube-doped composites. *Physics-Uspekhi* 58, 209–251 (2015).
44. Huseyin Zengin, B. *et al.* Thin Solid Films. *J. Imaging Sci. Technol* 38, 343 (1991).
45. Steele, B. C. H. & Heinzl, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 2001 414:6861 414, 345–352 (2001).

46. López-Rosas, D. M. *et al.* Synthesis of Pt-Ni/CNT Cathodic Catalyst and its Application in a PEM fuel Cell. *J Mex Chem Soc* 65, 39–51 (2021).
47. Montoya-Villegas, K. *et al.* Synthesis of TiO<sub>2</sub>-Au nanoparticles as sensors of 3-mercaptopropionic acid. *Rev Mex Ing Quim* 19, 941–952 (2020).
48. Fuel Cell Fundamentals - Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz - Google Books. [https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=O2JYCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=fuel+cell&ots=RRDRPSK-mj&sig=OOii1V2J6yLe\\_TGPX\\_\\_hwE5Zir8&redir\\_esc=y#v=onepage&q=fuel%20cell&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=O2JYCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=fuel+cell&ots=RRDRPSK-mj&sig=OOii1V2J6yLe_TGPX__hwE5Zir8&redir_esc=y#v=onepage&q=fuel%20cell&f=false).
49. Dekel, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 375, 158–169 (2018).
50. Kim, M., Lee, D., Qi, M. & Kim, J. Techno-economic analysis of anion exchange membrane electrolysis process for green hydrogen production under uncertainty. *Energy Convers Manag* 302, 118134 (2024).
51. Dekel, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. (2017) doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.117.
52. Oxidation-Reduction Reactions - Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Electrochemistry/Redox\\_Chemistry/Oxidation-Reduction\\_Reactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidation-Reduction_Reactions).
53. Mamtani, K. *et al.* Probing the Oxygen Reduction Reaction Active Sites over Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures (CN<sub>x</sub>) in Acidic Media Using Phosphate Anion. *ACS Catal* 6, 7249–7259 (2016).
54. Wang, H., Zhou, M., Choudhury, P. & Luo, H. Perovskite oxides as bifunctional oxygen electrocatalysts for oxygen evolution/reduction reactions – A mini review. *Appl Mater Today* 16, 56–71 (2019).
55. Feng, Y. & Alonso-Vante, N. Nonprecious metal catalysts for the molecular oxygen-reduction reaction. *physica status solidi (b)* 245, 1792–1806 (2008).
56. Jowett, B. & Dansby, A. Aceite de canola: saludable, versátil y de la mejor calidad. *Hospitalidad ESDAI* (2015).

57. ROSHDY, T. H., HAYAKAWA, K. & DAUN, H. Time and Temperature Parameters of Corn Popping. *J Food Sci* 49, 1412–1414 (1984).
58. Sherwood, P. M. A. Carbons and Graphites: Surface Properties of. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* 985–995 (2001) doi:10.1016/B0-08-043152-6/00183-2.
59. Zhang, J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. *Journal of Chemical Information and Modeling* vol. 53 (2013).
60. García-Romero, A., Escribano, Á. & Tribó, J. A. The impact of health research on length of stay in Spanish public hospitals. *Res Policy* 46, 591–604 (2017).
61. Kim, D. *et al.* Dual-Doping of Sulfur on Mesoporous Carbon as a Cathode for the Oxygen Reduction Reaction and Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Sustain Chem Eng* 8, 8537–8548 (2020).
62. Hossain, M. D., Zhang, Q., Cheng, T., Goddard, W. A. & Luo, Z. Graphitization of low-density amorphous carbon for electrocatalysis electrodes from ReaxFF reactive dynamics. *Carbon N Y* 183, 940–947 (2021).
63. De Lima Barizão, A. C. *et al.* Green synthesis of iron oxide nanoparticles for tartrazine and bordeaux red dye removal. *J Environ Chem Eng* 8, 103618 (2020).
64. Rebelo, S. L. H. *et al.* Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: unraveling disorder in graphitic materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 12784–12796 (2016).
65. Bokobza, L., Bruneel, J. L. & Couzi, M. Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black. *Chem Phys Lett* 590, 153–159 (2013).
66. Syrgiannis, Z. *et al.* Chemical modification of carbon nanomaterials (SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs and SWCNHs) with diphenyl dichalcogenides. *Nanoscale* 7, 6007–6013 (2015).
67. Smith, M. W. *et al.* Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles. *Carbon N Y* 100, 678–692 (2016).

68. Hines, D., Rummeli, M. H., Adebimpe, D. & Akins, D. L. High-yield photolytic generation of brominated single-walled carbon nanotubes and their application for gas sensing. *Chemical Communications* 50, 11568–11571 (2014).
69. Misra, A., Tyagi, P. K., Rai, P. & Misra, D. S. FTIR Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes: A Simple Approach to Study the Nitrogen Doping. *J Nanosci Nanotechnol* 7, 1820–1823 (2007).
70. Abuilawi, F. A. *et al.* MODIFICATION AND FUNCTIONALIZATION OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBE (MWCNT) VIA FISCHER ESTERIFICATION. *Arab J Sci Eng* (2010).
71. Salam, M. A. & Burk, R. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S921–S927 (2017).
72. Mphuthi, N. G., Adekunle, A. S. & Ebenso, E. E. Electrocatalytic oxidation of Epinephrine and Norepinephrine at metal oxide doped phthalocyanine/MWCNT composite sensor. *Scientific Reports* 2016 6:1 6, 1–20 (2016).
73. Furukawa, T., Fox, K. E. & White, W. B. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J Chem Phys* 75, 3226–3237 (1981).
74. Kharmouche, A. & Bensehil, I. Synthesis, structural and magnetic properties of physical vapor deposited Fe/Si(100) and Fe/Si(111) thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30, 631–638 (2019).
75. Alothman, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials* 5, 2874–2902 (2012).
76. A) Tipos de isothermas de adsorción. B) Ciclo de histéresis según la... | Download Scientific Diagram. [https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-A-Tipos-de-isothermas-de-adsorcion-B-Ciclo-de-histeresis-segun-la\\_fig1\\_280683819](https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-A-Tipos-de-isothermas-de-adsorcion-B-Ciclo-de-histeresis-segun-la_fig1_280683819).
77. Ghosh, S. & Ramaprabhu, S. Green synthesis of transition metal nanocrystals encapsulated into nitrogen-doped carbon nanotubes for efficient carbon dioxide capture. *Carbon N Y* 141, 692–703 (2019).

78. Diel, J. C. *et al.* Green synthesis of carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles: Characterization and application in glyphosate adsorption. *Chemosphere* 283, 131193 (2021).
79. Naeimi, H. & Dadaei, M. Functionalized multi-walled carbon nanotubes as an efficient reusable heterogeneous catalyst for green synthesis of N-substituted pyrroles in water. *RSC Adv* 5, 76221–76228 (2015).
80. Maldonado, S., Morin, S. & Stevenson, K. J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon N Y* 44, 1429–1437 (2006).
81. Kondo, D., Sato, S. & Awano, Y. Self-organization of novel carbon composite structure: Graphene multi-layers combined perpendicularly with aligned carbon nanotubes. *Applied Physics Express* 1, 0740031–0740033 (2008).
82. Kumar, R., Singh, R. K. & Tiwari, R. S. Growth analysis and high-yield synthesis of aligned-stacked branched nitrogen-doped carbon nanotubes using sesame oil as a natural botanical hydrocarbon precursor. *Mater Des* 94, 166–175 (2016).
83. Geng, D. *et al.* Non-noble metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes with controlled nitrogen contents. *J Power Sources* 196, 1795–1801 (2011).
84. He, M., Zhou, S., Zhang, J., Liu, Z. & Robinson, C. CVD Growth of N-Doped Carbon Nanotubes on Silicon Substrates and Its Mechanism. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 9275–9279 (2005).
85. Zhang, Q. *et al.* Dual-Silica Template-Mediated Synthesis of Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Nanotubes for Supercapacitor Applications. *Small* 19, 2205725 (2023).
86. Wu, X. B., Chen, P., Lin, J. & Tan, K. L. Hydrogen uptake by carbon nanotubes. *Int J Hydrogen Energy* 25, 261–265 (2000).
87. Ci, L. *et al.* Carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method. *Carbon N Y* 39, 329–335 (2001).
88. Chen, P. *et al.* Electronic Structure and Optical Limiting Behavior of Carbon Nanotubes. *Phys Rev Lett* 82, 2548 (1999).

89. Mubarak, N. M., Sahu, J. N., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S. & Ganesan, P. Single stage production of carbon nanotubes using microwave technology. *Diam Relat Mater* 48, 52–59 (2014).
90. He, M., Zhou, S., Zhang, J., Liu, Z. & Robinson, C. CVD Growth of N-Doped Carbon Nanotubes on Silicon Substrates and Its Mechanism. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 9275–9279 (2005).
91. Choi, H. C., Park, J. & Kim, B. Distribution and structure of N atoms in multiwalled carbon nanotubes using variable-energy X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 4333–4340 (2005).
92. Kundu, S. *et al.* The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, 4351–4359 (2010).
93. Liu, H. *et al.* Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon N Y* 48, 1498–1507 (2010).
94. Liu, H. *et al.* Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochim Acta Complete*, 25–31 (2013).
95. Hao, Y. *et al.* Highly porous defective carbons derived from seaweed biomass as efficient electrocatalysts for oxygen reduction in both alkaline and acidic media. *Carbon N Y* 137, 93–103 (2018).
96. Fan, T. *et al.* Facile synthesis of defect-rich nitrogen and sulfur Co-doped graphene quantum dots as metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *J Alloys Compd* 792, 844–850 (2019).
97. Liu, H. *et al.* Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochim Acta Complete*, 25–31 (2013).