

La investigación sobre carbono en México: breve introducción

Gerardo García-Naumis¹, Roberto Leyva-Ramos², Felipe Caballero-Briones³, Emilio Muñoz-Sandoval⁴, Florentino López-Urías⁴, René Rangel-Mendez⁵

¹ Departamento de Sistemas Complejos, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 20-364, 01000, CDMX, México.

² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., 78260, México

³ Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT), CICATA Altamira. Instituto Politécnico Nacional, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial, 89600 Corredor Industrial, Altamira, México.

⁴ División de Nanociencia y Materiales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ta sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, México.

⁵ División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ta sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, México.

Resumen

El carbono es el elemento que ocupa el sexto lugar de tabla periódica, tiene una masa atómica de 12.01 dalton y un número atómico 6. Debido a sus propiedades químicas y físicas recientemente se ha considerado como el elemento que puede sustituir al silicio. El carbono se puede encontrar en diferentes estados cristalinos o no cristalinos tales como el grafito, diamante, carbono amorfo, negro de humo, coque, grafeno, fullerenos, entre los más conocidos. Se han usado en múltiples aplicaciones tales como reducción de CO₂, remoción de contaminantes del agua, reducción de oxígeno, adsorción de componentes orgánicos, sensores electroquímicos y de gases, entre otros muchos usos. La investigación del carbono en México podríamos decir que data desde los años setentas con trabajos relacionados con el enlace carbono-fósforo en metildinefosfina. La investigación del carbono es una de las ramas científicas con más fortaleza en México. En este trabajo se presenta una breve introducción sobre el estudio de este elemento y su impacto en la investigación en México. Se presentan tres de los trabajos importantes que se están desarrollando en diversas partes de la república mexicana. El primer trabajo es del Prof. Roberto Leyva Ramos, experto en adsorción sobre materiales de carbono en la eliminación de contaminantes inorgánicos y orgánicos tóxicos presentes en soluciones acuosas para prevenir la contaminación ambiental. El segundo trabajo se enfoca al grafeno y es expuesto por el Prof. Gerardo García-Naumis, especialista en este nanomaterial de carbono. El tercer trabajo versa sobre materiales y tecnologías para energía, salud y medio ambiente. Este trabajo es desarrollado por el Prof. Felipe Caballero. Es un primer intento de una serie de trabajos que posiblemente fortalecerán este campo tan esencial en la ciencia de materiales.

1. Introducción

En esta parte se analizarán brevemente el estado del arte sobre la investigación del carbono en México de una manera muy general y se presentará una perspectiva sobre este tema. Se presentarán algunos aspectos de los artículos publicados en los últimos 10 años. Por lo que es muy posible que queden fuera de este análisis trabajos importantes.

Pedimos disculpas por este conveniente. Primeramente, se describe la situación general de las publicaciones relacionadas con carbono y la ciencia de materiales. Desafortunadamente, debido al desarrollo multidisciplinario de las ciencias, es difícil separar investigaciones de otro tipo que no estén directamente relacionadas con la ciencia de materiales. De acuerdo con la base de datos del *Web of Science* (WOS) hay alrededor de 3000 artículos publicados relacionados con el tema del carbono, donde al menos uno de los autores es de instituciones radicadas en México. Para discriminar si está verdaderamente relacionado con la investigación de carbono se usó en la búsqueda el "título" como etiqueta de campo para el resultado. De esta manera permite excluir artículos que usen carbono en su resumen y que no tenga que ver estrictamente con el tema de carbono. Por otra parte, se revisó el título de 500 artículos de distintos años (los 10 primeros de cada página de 50) para discernir qué porcentaje aproximado de estos artículos tenían que ver con otros temas que no se cultivan en la ciencia de materiales. También se ha cuidado de no incluir artículos publicados por investigadores de Nuevo México. Aproximadamente 10% de las publicaciones que arroja la búsqueda no tienen que ver con estudios del carbono en el campo de ciencia de materiales. Por tanto, podríamos decir que a la fecha hay ~2700 artículos publicados desde 1975 relacionados con la investigación de carbono, donde al menos uno de los co-autores es un investigador que trabaja en una institución mexicana, que si tienen que ver con la ciencia de materiales. En este sentido se dedujo que en los últimos 10 años hay alrededor de 1900 artículos relacionado con la investigación de carbono, lo cual significa un interesante progreso. De acuerdo a la base de datos del *Web of Science* (WOS) dentro de estos 1900 artículos publicados, existen 496 que están relacionados con la ciencia de materiales multidisciplinaria, 314 a física-química a química física, 254 a ciencias ambientales, 226 son referentes a electroquímica, 196 están enfocados a nanociencias o nanotecnología, 193 a química y 182 a física aplicada. La figura 1, muestra la distribución de las primeras 10 áreas de investigación según WOS repartidos en los aproximadamente 1800 artículos publicados.



Figura 1. Áreas de investigación relacionadas con carbono donde al menos un investigador mexicano es co-autor.

En la figura 2 se muestra las instituciones de educación e investigación a las que pertenecen los investigadores que trabajan y publican en el área del carbono. La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) lidera este aspecto con 569 artículos, seguido del Instituto Politécnico Nacional (IPN) con 270 publicaciones, el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) 161, la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) participa con 142 escritos, el Instituto Potosino de Investigación

Científica y Tecnológica (IPICYT) tiene 126 artículos publicados en su haber y la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) 120. La Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) se encuentra entre las instituciones que tiene más de 100 artículos. El centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) y el Tecnológico de Monterrey (TM) participan con 88, 81 y 79 artículos publicados en revistas indizadas en el WOS, respectivamente.



Figura 2. Distribución de artículos de investigación relacionados con el tema de carbono asociado a diferentes instituciones de educación e investigación en México.

Con respecto a grafeno o el óxido de grafeno (OG), en la WOS hay reportados 589 artículos 231 corresponden al área de ciencia de materiales, 129 a física química, 124 a física de la materia condensada, 120 a física aplicada 104 a nanociencia y nanotecnología. En un número menor a 100 se encuentran las áreas de química, física multidisciplinaria, electroquímica, física atómica y molecular e ingeniería eléctrica y electrónica con 73, 34, 31, 29 y 28 artículos de

investigación, respectivamente. Una manera gráfica para visualizar esto se muestra en la figura 3. Note que en los últimos 10 años hay aproximadamente un 25% del número de artículos que se han publicado relacionados con el carbono. Es claro que habrá repeticiones entre muchos artículos, pero no cabe duda que estos materiales (grafeno y OC) han tomado una relevancia importante en la investigación científica de materiales de carbono.

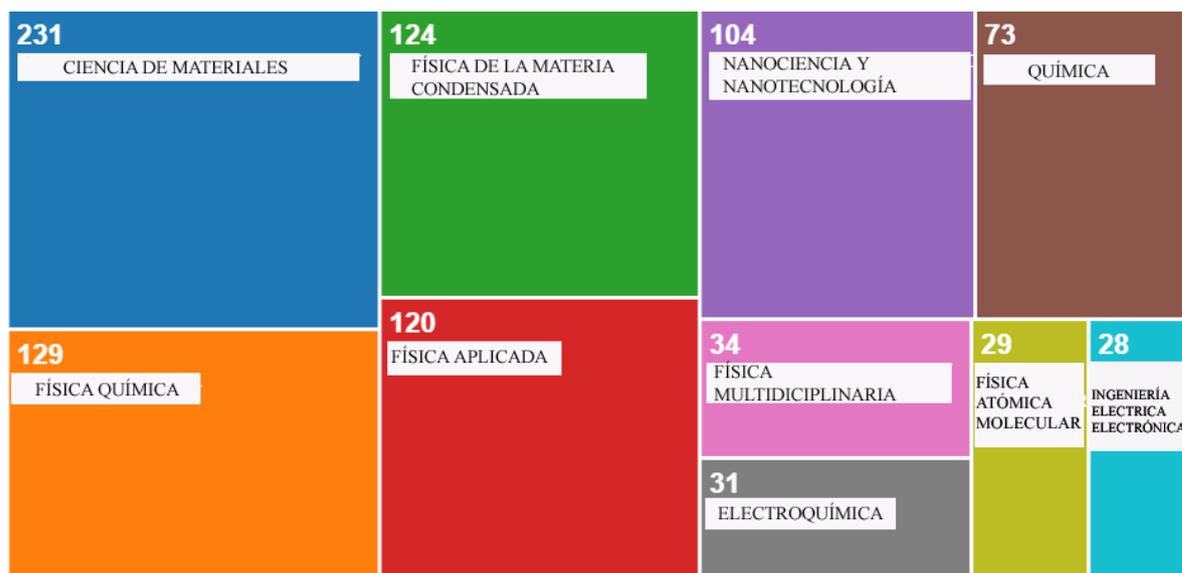


Figura 3. Distribución en las diferentes áreas científicas determinadas por WOS de los artículos publicados cuyo tópico es grafeno de 2010 a 2020.

En la figura 4 se muestra la distribución de estos 589 artículos con al menos un investigador trabajando en una determinada institución de México. De este número de trabajos corresponden 183 a la UNAM, 66 corresponden al IPN, 62 al CINVESTAV, 44 al IPICYT, 38 a la UASLP, 32 al Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA), 32 a la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), 30 a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), 30 a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y 26 a la Universidad Autónoma de Coahuila.

Es notorio y explicable que algunas instituciones de México que no se encuentran en la clasificación de universidades o institutos que investigan sobre el carbono, ocupen un lugar dentro de las 10 primeras organizaciones que dedican recursos a investigación de grafeno u OG, siendo que estos tópicos son dos de los temas de investigación sobresalientes en la actualidad en la ciencia de materiales.



Figura 4. Distribución de artículos de investigación relacionados con el tema de grafeno u OG asociado a diferentes instituciones de educación e investigación en México.

Tomando como base el grupo de los 1900 artículos de los últimos 10 años en México arriba señalados, encontramos que dentro de los trabajos más citados en el área del carbono está un trabajo pionero en el corte de nanotubos carbono (NTC) para fabricar nanoliones de carbono [1] con 248 citas, otro trabajo relacionado con las propiedades eléctricas y piezoresistivas de composites de NTC de muchas paredes y polímeros con 185 citas [2]. Dentro de

este grupo encontramos también al trabajo de Nieto-Marquez et al., relacionado con nanoesferas de carbono [3] con 165 citas. El trabajo de que estudia los NTC dopados con nitrógeno como sustitutos de soporte catalítico de platino [4] tiene 142 citas. El estudio de Aguilar et al. [5] sobre la influencia que tiene un cúmulo de NTC en la conductividad de un composito polimérico tiene 137 citas. Kharissova y colaboradores [6] publicaron un artículo relacionado

con la dispersión de NTC en agua y solventes no acuosos que a la fecha tiene 135 citas. El tema de obtener carbón activado a partir de biomasa [7] ha tenido un importante impacto en la comunidad de investigadores de materiales de carbono, el cual a la fecha tiene 134 citas. Los materiales híbridos de zirconia y carbono para remover fluoruro del agua [8] es otro trabajo importante que a la fecha ha acumulado 119 citas. El trabajo que estudia a los NTC como soporte de materiales a base de paladio para su uso en la oxidación del ácido fórmico [9] ha sido incluido en 118 artículos de investigación.

Con respecto al grafeno un artículo de revisión sobre grafeno y nanolistones de grafito [10] tiene el mayor número de citas alcanzando a la fecha 519 citas. En segundo sitio con 219 citas se encuentra un artículo sobre la obtención de grafeno de pocas capas obtenido mediante exfoliación de grafito en líquido iónicos [11]. En tercer sitio está el trabajo de Guerrero-Contreras et al. [12] cuyo tema de investigación se enfocó a la fabricación de polvo de óxido de grafeno, exhibiendo diferentes grados de oxidación, para lo cual usó el método de Hummers. Le sigue un trabajo con 175 citas sobre determinación de ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico y triptofan usando para tal fin GO reducido decorado con nanopartículas de plata [13]. Quintana et al. [14], publicó un estudio sobre la funcionalización del grafeno en dispersiones que ha llegado a 151 citas. García-Naumis et al. [15], publicó una excelente revisión sobre las propiedades electrónicas y ópticas de grafeno tensionado y de otros materiales bidimensionales el cual lleva 144 citas. Con 129 citas está el trabajo de Pérez-Bustamante y colaboradores [16] cuyo trabajo se centra en la investigación microestructural y de dureza de composites de nanoplacas de grafeno y aluminio que han sido sintetizados mediante molienda mecánica. La investigación del magnetismo en los bordes de nanolistones de grafeno ha alcanzado a la fecha 108 citas [17].

La investigación de materiales de carbono en México es amplia y variada y se desarrolla con relativa rapidez, especialmente en temas que tengan que ver con grafeno, óxido de grafeno o nanomateriales de carbono. No obstante, los materiales de carbono tales como carbón activado u otros tipos de carbono, sigue siendo el principal material de estudio en México. A continuación, presentaremos tres importantes ejemplos sobre lo que se investiga en México sobre estos temas.

2. Investigación sobre aplicaciones medioambientales de materiales tradicionales y nanomateriales de carbono en la UASLP, México. Roberto Leyva Ramos

El objetivo principal de este grupo es aplicar la adsorción sobre materiales de carbono en la eliminación de contaminantes inorgánicos y orgánicos tóxicos presentes en soluciones acuosas para prevenir la contaminación ambiental. Este grupo inicia actividades realizando estudios de equilibrio y cinética de adsorción de contaminantes sobre carbón

activado (CA), el cual es el adsorbente más usado en el tratamiento de agua. Se ha investigado la adsorción de aniones y cationes de metales pesados, fluoruro, nitrato, nitrito, hidrocarburos aromáticos, plaguicidas y surfactantes sobre CA en las formas granular y en polvo, y preparados a partir de carbón mineral, madera de pino y cáscara de coco.

La industria del CA desarrolló formas novedosas de CA tales como las fibras y telas de CA para utilizarse como adsorbentes de contaminantes tóxicos en agua. La velocidad de adsorción compuestos aromáticos sobre algunos carbones activados es muy lenta, mientras que las fibras y telas presentaron velocidades de adsorción mucho más rápidas. La superficie de la tela y fieltro de CA se modificó hidrotérmicamente con soluciones de ácido nítrico y se demostró que la capacidad de tela y fieltro se incrementó linealmente con la concentración de sitios carboxílicos.

El estudio de la velocidad de adsorción de contaminantes sobre los materiales de carbono es un tópico distintivo en que este grupo de investigación ha contribuido de forma significativa. La velocidad global de adsorción en un material poroso se ha modelado considerando que la velocidad global depende del transporte externo de masa o transporte intraparticular dentro de los poros del CA o bien por ambos mecanismos. La difusión intraparticular puede ser controlada por la difusión en el volumen de los poros o difusión superficial o por ambos mecanismos de difusión. Además, se ha encontrado que la difusión restringida en los poros ocurre cuando el tamaño molecular del compuesto aromático es la mitad del diámetro de los poros.

En los últimos años, se ha estado investigando la adsorción de compuestos farmacéuticos sobre nanomateriales de carbono tales como nanotubos de carbono de pared simple, doble y múltiple, nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, nanotubos de carbono de pared múltiple con grupos carboxílicos, grafito de alta área específica, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. El óxido de grafeno presentó una elevada capacidad para adsorber los antibióticos metronidazol y dimetridazol. Además, los resultados revelaron que, excepto por el óxido de grafeno, la capacidad de adsorción de los nanomateriales depende del área específica, propiedades fisicoquímicas de la superficie y morfología del nanomaterial.

3. Grafeno. Gerardo García Naumis

La investigación sobre grafeno comenzó en la Universidad Nacional Autónoma de México en el año 2006. El grupo se formó con el Dr. Gerardo García Naumis y sus estudiantes de doctorado. Los primeros trabajos se enfocaron en la búsqueda de caminos para controlar las propiedades electrónicas de grafeno mediante la apertura de una brecha energética para volverlo semiconductor. El primer trabajo publicado al respecto consistió en estudiar los efectos de dopaje en las propiedades electrónicas

[18]. Para ello se desarrolló un método que ha sido muy fructífero en otras líneas de investigación que se han continuado desde entonces.

El método se basa en una renormalización, equivalente a tomar el cuadrado del operador Hamiltoniano, que lleva la red de panal de abeja del grafeno a una red trigonal (triangular). Así se mostró cómo al nivel de Fermi, los electrones sienten efectos de frustración debido a la simetría trigonal subyacente de la red. Esto produce una tendencia a localizar los estados cerca de la energía de Fermi abriendo entonces una pseudo-brecha energética. La palabra pseudo se usa aquí porque en realidad existen estados, pero estos no son propagantes. En otras palabras, existe una energía que tiene las características de un borde de movilidad. Aunque estos resultados fueron confirmados experimentalmente usando grafeno dopado con hidrógeno y litio.

Desde el punto de vista teórico el trabajo generó cierta polémica dado es conocido que los sistemas bidimensionales no pueden presentar transiciones de localización. Este tema ha sido abordado como otra línea de investigación independiente. Así, eventualmente logramos determinar que las simetrías extras de la red hexagonal permiten al desorden generar estados multifractales que escapan a la demostración tradicional sobre la no existencia de estados localizados en 2D [19]. Estas ideas son importantes para la existencia de bandas planas, similares a las que aparecen en grafeno sobre grafeno rotado por ángulos mágicos, pero en este caso mediante dopaje [20].

Siguiendo la misma línea de trabajo, en el año 2007 se comenzó a estudiar la posibilidad de abrir brechas mediante la aplicación de radiación electromagnética, en especial, se pensaba en microondas o luz laser. Para ello se comenzó por resolver la ecuación de Dirac, que describe la dinámica de electrones en grafeno, incluyendo la presencia de ondas electromagnéticas propagantes. En ese entonces, las propiedades electro-ópticas habían sido estudiadas mayormente por grupos teóricos mediante teoría de perturbaciones. Sin embargo, esta teoría sólo es válida para campos pequeños y además no satisface el teorema de Floquet, el cual implica que las funciones de onda electrónica deben tener la misma periodicidad que el campo aplicado. Junto con el estudiante de doctorado Francisco López-Rodríguez se planteó entonces la posibilidad de resolver exactamente el problema. La idea clave fue utilizar la teoría de Floquet y montarse en el marco de referencia de la onda [21,22]. Ello lleva a una ecuación diferencial ordinaria muy sencilla: la de un péndulo excitado periódicamente (llamada ecuación de Mathieu). En España este sistema es muy conocido; justamente se describe el famoso botafumeiro de la catedral de Santiago de Compostela mediante esta ecuación.

Los resultados son interesantes. En primer lugar, aparecen muchas brechas energéticas determinadas por la difracción de los electrones en fase o en múltiples enteros de la fase de la onda

electromagnética. Este es un efecto análogo al amortiguamiento de Landau en plasmas. Además, mediante un cálculo de la corriente, se logró determinar que existen fuertes efectos no-lineales, los cuales han sido experimentalmente confirmados. Esta línea de investigación ha sido continuada desde entonces, aunque ha ido ramificándose como podemos ver a continuación:

- I) Estudio de propiedades electrónicas de grafeno bajo deformaciones mecánicas dependientes y no dependientes del tiempo.
- II) Estudio de propiedades topológicas en grafeno sometido a deformaciones mecánicas, dependientes y no dependientes del tiempo
- III) Estudio de propiedades electrónicas bajo deformaciones mecánicas, dependientes y no dependientes del tiempo, en otros materiales bidimensionales como borofeno, fosforeno, etc.
- IV) Estudio de propiedades electrónicas de grafeno con deformaciones de Kekulé.
- V) Estudio de propiedades electrónicas de grafeno alfa-T3 y grafeno sobre grafeno rotado por ángulos mágicos.

La línea I) partió de una extensión natural del estudio de campos electromagnéticos en grafeno. En el 2007 ya había sido establecido por el grupo de Francisco Guinea que las deformaciones mecánicas podían verse como si fueran campos pseudomagnéticos. De este modo resultaba natural extender la teoría de ondas electromagnéticas en grafeno a ondas pseudomagnéticas. Este fue el tema doctoral de Maurice Oliva-Leyva [23]. Antes de poder emprender esta tarea fue necesario refinar las ecuaciones que definían los efectos de las deformaciones mecánicas, lo cual llevó a un extenso estudio previo de deformaciones uniformes y no uniformes. La razón de ello es que aún las deformaciones más sencillas no reproducían exactamente los resultados obtenidos por resultados numéricos usando la aproximación de amarre fuerte y funcionales de la densidad [24]. Eventualmente este problema fue resuelto y se pudo generalizar a deformaciones arbitrarias, estudiando por ejemplo la conductividad o el dicroísmo, es decir, la rotación de la polarización electromagnética mediante esfuerzos mecánicos [25-27]. Estos resultados mostraron que puede definirse un índice de refracción efectivo para los electrones en presencia de ondas acústicas o modos flexurales [27,28].

Debe decirse que, si bien las deformaciones mecánicas pueden ser producidas mediante puntas de microscopios de fuerza atómicos, piezoeléctricos, etc., su relevancia es máxima cuando se consideran heteroestructuras como grafeno sobre grafeno rotado, grafenos sobre h-BN, fronteras de grano [29], etc. En general, las redes de una y otra capa tienen diferentes parámetros de red produciéndose entonces una deformación elástica al juntarlas. Así, la ingeniería de materiales bidimensionales multicapas requiere del entendimiento del efecto

de las deformaciones mecánicas. Una manera poderosa para estudiar estos efectos es mapear el grafeno deformado a una cadena lineal [30]. Se puede demostrar que aparecen espectros fractales, bordes de localización, estados críticos, etc.

Dado que los campos magnéticos inducen las llamadas fases topológicas de la materia, es natural estudiar las posibles fases topológicas inducidas por deformaciones. La frecuencia temporal o espacial de las deformaciones genera diagramas de fases topológicos muy complejos, donde aparecen modos caracterizados por ser bandas planas uniéndose réplicas de los conos de Dirac [31,32].

Las técnicas desarrolladas permiten abordar las líneas de investigación III), IV) y V) detalladas arriba. A modo de ejemplo, citemos que los sustratos pueden producir un ordenamiento de Kekulé dando lugar a comportamientos parecidos a femiones pesados [33]. En borofeno [34] o grafeno alfa-T3, el cual sirve como modelo sencillo de grafeno sobre grafeno rotado por ángulos mágicos [35], aparecen efectos anisotrópicos así como conos de Dirac “vestidos” por las interacciones.

Finalmente debemos agregar que desde el año 2008 empezamos a colaborar con grupos de trabajo cubanos. Recientemente hemos vuelto a dar impulso a esta colaboración latinoamericana estudiando un tema interesante: los efectos del agua sobre grafeno así como su posible relación con la superconductividad de alta temperatura en compuestos grafiticos [36]. En particular se dio un modelo sencillo que explica como el grafeno se puede volver metálico por la interacción entre estados cuasilibres del grafeno, las moléculas de agua y sus cargas imágenes, debido a que el grafeno funciona en parte como un plano conductor. Por otra parte, en el Instituto de Física de la UNAM se ha construido un laboratorio donde se realizan las correspondientes pruebas experimentales de la interacción grafeno-líquido y además se desarrollan

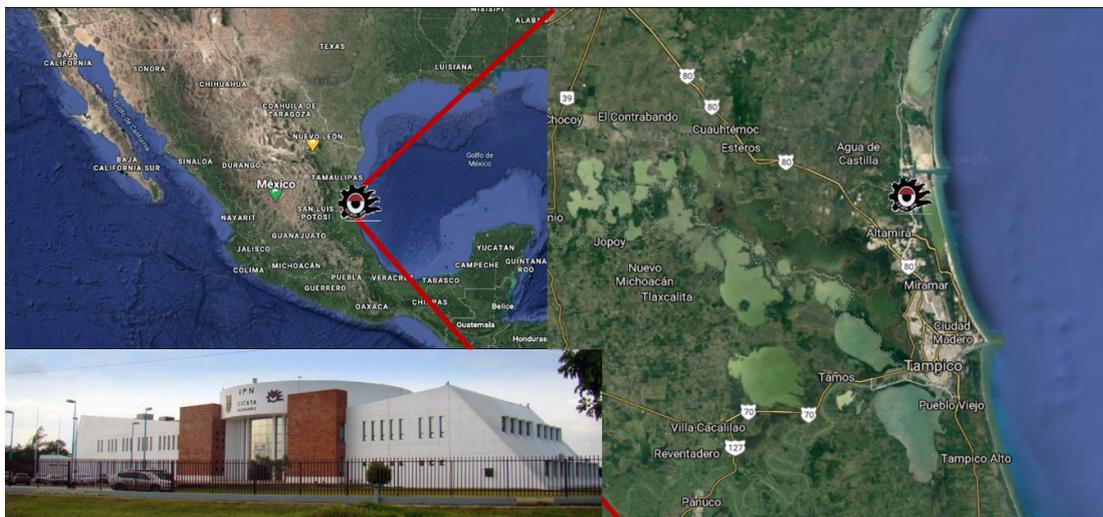
otros temas como la construcción de transistores de grafeno.

Debemos decir que muchos de los resultados aquí presentados fueron incluidos en un artículo de revisión llevada a cabo en conjunto con otros investigadores mexicanos residentes en EUA [37]. Este trabajo necesitó de la revisión bibliográfica de casi 600 trabajos que tratan sobre las propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas de grafeno así como de materiales bidimensionales deformados.

Concluimos haciendo notar que el futuro de la investigación sobre materiales bidimensionales es promisorio. Hay muchos nuevos laboratorios, investigadores y estudiantes que se han formado en grupos internacionales de excelencia. En algunos años veremos crecer los frutos de este esfuerzo colectivo.

4. La investigación en carbono en el Sur de Tamaulipas: Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente. Felipe Caballero

El sur de Tamaulipas y norte de Veracruz constituyen una región del noreste de México caracterizada por un clima cálido-húmedo subtropical, abundancia de recursos hidrológicos que permiten la actividad agrícola y ganadera; un litoral amplio con actividad pesquera y acuícola; yacimientos de petróleo en tierra y en aguas someras que da lugar a industria petroquímica. La zona tiene los puertos de Tampico y Altamira. También se cuenta con importantes recursos bióticos como humedales costeros, zonas de manglar, y especies de fauna y flora. En la región se ubica la zona conurbada de Tampico-Madero-Altamira cuya influencia abarca los municipios de Pánuco y Pueblo Viejo, con una población que ronda el millón de habitantes. La zona es polo regional de salud, educativo, comercial y de servicios

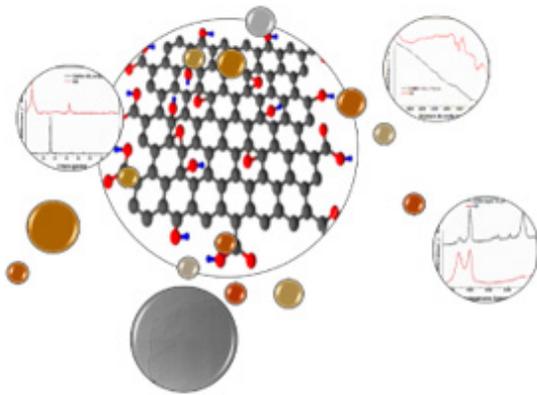


El CICATA-IPN Unidad Altamira fue fundado hace 20 años para resolver problemas de esta región, y en este sentido el Grupo de Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT) realiza investigación relacionada con el carbono en

dos áreas: materiales basados en óxido de grafeno preparado químicamente, como óxidos de grafeno decorados, funcionalizados y óxidos de grafeno reducidos; y carbones activados provenientes de fuentes renovables.

4.1 Materiales y Tecnologías

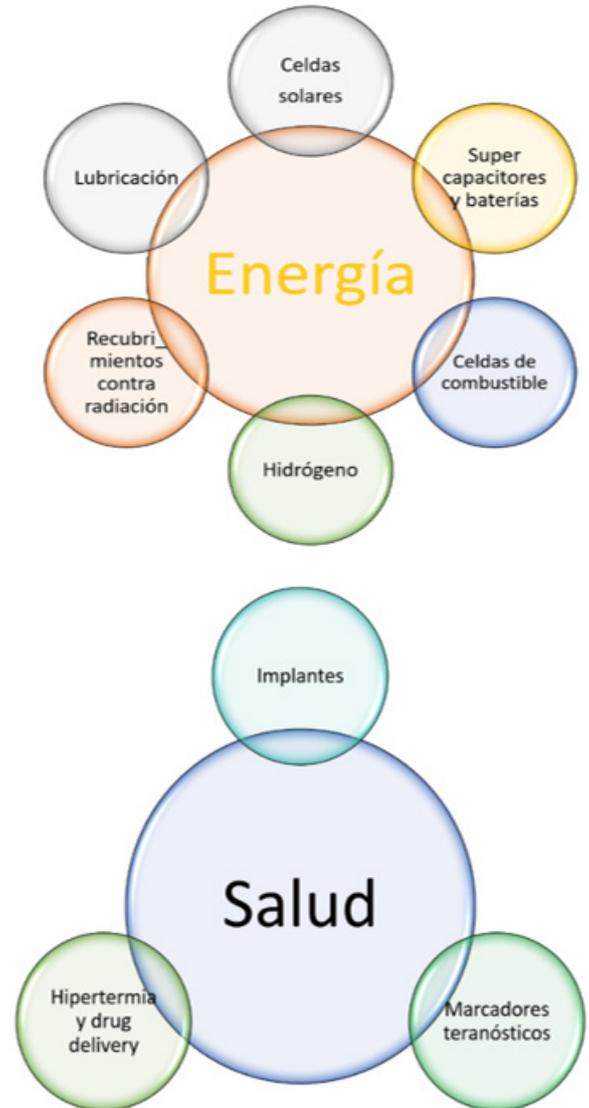
Al variar las condiciones de síntesis del GO (T, t, x) del óxido de grafeno se modifican la composición de grupos funcionales, que es la que determina la conductividad, la distancia interplanar y la absorción óptica entre otras propiedades, y no la relación C/O [38]. El GO se reduce, funcionaliza o decora para las diversas aplicaciones. Los métodos de modificación del GO que utilizamos son químicos, hidrotermales o electroquímicos de fácil implementación. El tamaño típico de hoja es $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y se obtienen apilamientos de 1-10 hojas. La escala a la que trabajamos es de 2-5 gramos. Por otro lado, estamos trabajando en el residuo (borra) de café como fuente de carbón. La carbonización se está haciendo por métodos físicos y químicos.



Algunos sistemas que hemos estudiados para aplicaciones en energía son ITO/PEDOT:PSS:GO/P3HT:PCBM (ITO/PEDOT:PSS:PTB7:PC71BM:GO)/Al para celdas solares poliméricas [39]; vidrio-APTES-rGO para electrodos transparentes, en el que el GO se redujo químicamente [40]; multicapas (GO/CdS $_{1-x}$ Sex/GO) $_n$ /FTO para foto ánodos en celdas QDSSC o capas ventana en celdas de película delgada, preparadas por ciclos de electroforesis/SILAR [41]; compósitos CeOx-TiOx-GO y MoOx-TiOx-GO preparados hidrotermalmente para fotogeneración de hidrógeno y supercapacitores [42,43]; FexOy-GO como electrocatalizador y GO como aditivo en celdas de combustible microbianas y poliméricas [44,45]; recubrimientos de GO sobre aleaciones Nb/Cu para paredes internas de reactores de fusión [46] y compuestos MSxOy-GO para aditivos de lubricación. En todos los casos nos interesan, aparte de las aplicaciones, los mecanismos fundamentales y mediciones de desempeño in operando, por ejemplo, bajo radiación sincrotrón.

En salud hemos incursionado en la preparación de grafeno magnético con y sin funcionalización para hipertemia por láser o por LEDs y para drug delivery así como en recubrimientos para aleaciones quirúrgicas buscando evitar formación de biopelícula en implantes. Estamos implementando la técnica de espectroscopia fotoacústica para estudiar el uso de nuestros materiales como marcadores y tenemos una colaboración para estudiar las interacciones de los nanomateriales que fabricamos con organismos

unicelulares. Nuestra limitante en este campo son las aplicaciones in vitro e in vivo.



Respecto a las aplicaciones en Medio Ambiente, trabajamos en fotocatalizadores de GO dopados con heteroátomos y decorados con metales, óxidos y sulfuros. Nos interesa la fotodegradación de nitratos en ambiente acuícola y en agua de lluvia, donde colaboramos con una asociación civil y una universidad para montar un prototipo para la prueba del concepto. En cuanto a las celdas de combustible microbianas, estamos usando GO decorado para los electrocatalizadores de reducción de oxígeno y estamos montando una microplanta en una universidad local para el tratamiento de aguas residuales. El GO-FexOy y los carbones activados obtenidos de residuos de peletería y de borra de café se están estudiando como sorbentes de metales pesados y de colorantes [47,48]. En cuanto a las membranas de filtración, se han hecho compósitos polímero-GO y se han estudiado para remover solventes y colorantes en agua y se pretende optimizarlos para remoción selectiva de iones [49], para una eventual aplicación en desalinización. Otros trabajos realizados incluyen el uso de GO como aditivo en recubrimientos anticorrosivos

[50,51]; el uso de puntos cuánticos de carbono para luminiscencia [52] y el desarrollo de catalizadores Fischer-Tropsch para síntesis de hidrocarburos.



4.2 Sumario y Perspectivas

Nuestro Grupo tiene como fortaleza la síntesis de materiales de carbono; para las aplicaciones colaboramos con otros grupos lo que permite movilidad, co-dirección de estudiantes, proyectos y publicaciones conjuntos. En la figura se muestran algunos de los temas relacionados con Energía, Salud y Medio Ambiente que nos interesa explorar. Aparte de los derivados del grafeno y carbones activados de residuos, queremos incursionar en otras familias de carbonos como los MXnes y los nanotubos de carbono. También nos interesa colaborar en el desarrollo de instrumentación, de celdas y de experimentos, particularmente para mediciones in situ o in operando.

5. Comentarios finales

En este trabajo hemos presentado que el número de artículos que tratan de materiales a base de carbono sigue incrementando y que cada vez son más el número de especialistas en México que se dedican a este campo. Que existen diferentes investigaciones sobre materiales de carbono desde el punto de vista teórico, experimental y de aplicación lideradas por investigadores consolidados y de alto impacto. Cabe mencionar aquí que se está impulsando la ciencia de materiales a base de carbono y sus aplicaciones a través de la Asociación Mexicana de Materiales de Carbono (AMEXCarb), fundada en noviembre de 2014, la cual reúne a los especialistas mexicanos en su congreso bianual. La AMEXCarb hospedará el Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC4) en 2021 y el Congreso Mundial Carbon2023 en julio de 2023 con el apoyo de la Federación Latinoamericana de Carbono (FLC). Es importante trabajar más intensamente para lograr una mejor excelencia en los trabajos de investigación sobre materiales de carbono.

Referencias

- [1] A.L. Elias, A.R. Botello-Mendez, D. Meneses-Rodriguez, V.J. Gonzalez, D. Ramirez-Gonzalez, L. Ci, L. E. Munoz-Sandoval, P. M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones, Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels. *Nano Letters* 10 (2): 366-372; 2010; DOI: 10.1021/nl901631z.
- [2] A.I. Oliva-Aviles, F. Aviles, V. Sosa, Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field. *CARBON* 49 (9): 2989-2997; 2011; DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.017.
- [3] A. Nieto-Marquez, R. Romero, A. Romero, J. L. Valverde, Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* 21 (6): 1664-1672; 2011; DOI: 10.1039/c0jm01350a.
- [4] D.C. Higgins, D. Meza, Z.W. Chen, Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Platinum Catalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (50): 21982-21988; 2010; DOI: 10.1021/jp106814j.
- [5] J.O. Aguilar, J.R. Bautista-Quijano, F. Aviles, Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films. *Express Polymer Letters* 4 (5): 292-299; 2010; DOI: 10.3144/expresspolymlett.2010.37.
- [6] O.V. Kharissova, B.I. Kharisov, E.G.D. Ortiz, Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents. *RSC Advances* 3 (47): 24812-24852; 2013; DOI: 10.1039/c3ra43852j.
- [7] P. Gonzalez-Garcia, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82: 1393-1414; 2018; DOI: 10.1016/j.rser.2017.04.117.
- [8] L.H. Velazquez-Jimenez, R.H. Hurt, J. Matos, J.R. Rangel-Mendez, Zirconium-Carbon Hybrid Sorbent for Removal of Fluoride from Water: Oxalic Acid Mediated Zr(IV) Assembly and Adsorption Mechanism. *Environmental Science and Technology* 48 (2): 1166-1174; 2014; DOI: 10.1021/es403929b.
- [9] D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L.A. Godinez, H.G. Rodriguez, L. Alvarez-Contreras, L.G. Arriaga, Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *Journal of Power Sources* 195 (2): 461-465; 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.014.
- [10] J. Campos-Delgado, I.O. Maciel, D.A. Cullen, D.J. Smith, A. Jorio, M.A. Pimenta, H. Terrones, M. Terrones, Chemical Vapor Deposition Synthesis of N-, P-, and Si-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* 4(3): 1696-1702; 2010. DOI: 10.1021/nn901599g
- [11] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari S. Scognamiglio, S. B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, A. Mariani, High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. *Journal of Materials Chemistry* 21 (10): 3428-3431. 2011; DOI: 10.1039/c0jm02461a.
- [12] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones, Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics* 153: 209-220; 2015; DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.005

- [13] B. Kaur, T. Pandiyan, B. Satpati, R. Srivastava, Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan with silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide modified electrode. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 111: 97-106; 2013; DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.05.023
- [14] M. Quintana, E. Vazquez, M. Prato, Organic Functionalization of Graphene in Dispersions. *Accounts of Chemical Research* 46 (1): 138-148; 2013; DOI: 10.1021/ar300138e.
- [15] G.G. Naumis, S. Barraza-Lopez, M. Oliva-Leyva, H. Terrones, Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2D materials: a review. *Reports on Progress in Physics* 80 (9): 1-62; 2017; DOI: 10.1088/1361-6633/aa74ef.
- [16] R. Perez-Bustamante, D. Bolanos-Morales, J. Bonilla-Martinez, I. Estrada-Guel, R. Martinez-Sanchez, Microstructural and hardness behavior of graphene-nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 615: S578-S582; 2014; DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.225.
- [17] V.L.J. Joly, M. Kiguchi, s.J. Hao, K. Takai, T. Enoki, R. Sumii, K. Amemiya, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, A. Botello-Mendez, H. Terrones, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Observation of magnetic edge state in graphene nanoribbons. *Physical Review B*; 81 (24): 245428; 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245428
- [18] G.G. Naumis, Internal mobility edge in doped graphene: frustration in a renormalized lattice. *Physical Review B* 76 (15), 153403 (2007).
- [19] J.E. Barrios-Vargas, G.G. Naumis, Electron localization in disordered graphene for nanoscale lattice sizes: multifractal properties of the wavefunctions. *2D Materials* 1 (1), 011009 (2014).
- [20] J.E. Barrios-Vargas, G.G. Naumis, Pseudo-gap opening and Dirac point confined states in doped graphene, *Solid State Communications* 162, 23-27; 2013.
- [21] F.J. López-Rodríguez, G.G. Naumis, Analytic solution for electrons and holes in graphene under electromagnetic waves: Gap appearance and nonlinear effects. *Physical Review B: Condensed Matter And Materials Physics* 78 (20): 201406; 2008.
- [22] F.J. López-Rodríguez, G.G. Naumis, Graphene under perpendicular incidence of electromagnetic waves: Gaps and band structure. *Philosophical Magazine* 90 (21): 2977-2988; 2010.
- [23] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Sound waves induce Volkov-like states, band structure and collimation effect in graphene. *Physics Letters A* 379 (40-41): 2645-2651; 2015.
- [24] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Understanding electron behavior in strained graphene as a reciprocal space distortion. , *Physical Review B* 88 (8): 085430; 2013.
- [25] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Anisotropic AC conductivity of strained graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (12): 125302; 2014.
- [26] M. Oliva-Leyva, GG Naumis, Tunable dichroism and optical absorption of graphene by strain engineering. *2D Materials* 2 (2): 025001; 2015.
- [27] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Generalizing the Fermi velocity of strained graphene from uniform to nonuniform strain. *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 (2): 025301; 2015.
- [28] R. Carrillo-Bastos, G.G. Naumis, Band Gaps and Wavefunctions of Electrons Coupled to Pseudo Electromagnetic Waves in Rippled Graphene. *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters* 12 (9); 2018.
- [29] H. García-Cervantes, L.M. Gaggero-Sager, O. Sotolongo-Costa, G.G. Naumis, Angle-dependent bandgap engineering in gated graphene superlattices *AIP Advances* 6 (3): 035309; 2016.
- [30] G.G. Naumis, P. Roman-Taboada, Mapping of strained graphene into one-dimensional Hamiltonians: quasicrystals and modulated crystals. *Physical Review B* 89 (24), 241404 (2014).
- [31] P Roman-Taboada, GG Naumis, Topological flat bands in time-periodically driven uniaxial strained graphene nanoribbons., *Physical Review B* 95 (11): 115440; 2017.
- [32] P. Roman-Taboada, G.G. Naumis, Topological phase-diagram of time-periodically rippled zigzag graphene nanoribbons. *Journal of Physics Communications* 1 (5): 055023; 2017.
- [33] D.A. Ruiz-Tijerina, E. Andrade, R. Carrillo-Bastos, F. Mireles, G.G. Naumis, Multiflavor Dirac fermions in Kekulé-distorted graphene bilayers. *Physical Review B* 100 (7): 075431; 2019.
- [34] A.E. Champo, G.G. Naumis, Metal-insulator transition in borophene under normal incidence of electromagnetic radiation. *Physical Review B* 99 (3): 035415; 2019.
- [35] M. Mojarro, V.G. Sierra, J.C. Sandoval, R. Carrillo-Bastos, G. Naumis, Electron transitions for Dirac Hamiltonians with flat-bands under electromagnetic radiation and its application to the alpha-T3 graphene model.
- [36] M Hernández, ACM de Oca, M Oliva-Leyva, GG Naumis, How water makes graphene metallic. *Physics Letters A* 383 (29): 125904; 2019.
- [37] G.G. Naumis, S. Barraza-Lopez, M. Oliva-Leyva, H. Terrones, Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2D materials: a review. *Reports on Progress in Physics* 80 (9): 096501; 2017.
- [38] J. Guerrero-Contreras y F. Caballero Briones, Graphene oxide powders with different oxygen-to-carbon ratios, prepared by synthesis variations of the Hummers method, *Materials Chemistry and Physics* 153: 209-220; 2015.
- [39] A. Iwan, F. Caballero-Briones, M. Filapek, B. Boharewicz, I. Tazbir, A. Hreniak, J. Guerrero-Contreras, Electrochemical and photocurrent characterization of polymer solar cells with improved performance after GO addition to the PEDOT:PSS hole transporting layer, *Solar Energy* 146: 230-242; 2017; DOI: 10.1016/j.solener.2017.02.032.
- [40] A. Iwan, F. Caballero-Briones, K. A. Bogdanowicz, J. D. O. Barceinas-Sánchez, W. Przybyl, A. Januszko, J. A. Baron-Miranda, A. P. Espinosa-Ramirez, J. Guerrero-Contreras, Optical and electrical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide films deposited onto glass and Ecoflex® substrates towards organic solar cells, *Advanced Materials Letters* 9: 58-65; 2018; DOI: 10.5185/amlett.2018.1870.
- [41] R. A. Colina-Ruiz, R. V. Tolentino-Hernández, C. Guarneros-Aguilar, J. Mustre de León, F. J. Espinosa-Faller, F. Caballero-Briones, Chemical Bonding and Electronic Structure in CdS/GO and CdSSe/GO Multilayer Films, *J. Phys. Chem. C* 123: 13918-13924; 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03328

[42] G. Natarajan, Duraisamy Eazhumalai, Elumalai Perumal, Sathish-Kumar Kamaraj, Felipe Caballero-Briones; MoS₂-TiO₂-graphene oxide composites for supercapacitor application *Revista Materia, Ciencia y Nanociencia* 2(1) (2019) 2-8

[43] N. Gnanaseelan, M. Latha, M.A. Mantilla-Ramírez, S.K. Kamaraj and F. Caballero-Briones, The role of redox states and junctions in photocatalytic hydrogen generation of CeO₂-TiO₂-rGO and MoS₂-TiO₂-rGO composites, *Materials Science in Semiconductor Processing*, en revision.

[44] A.R. Montes Ochoa, S. E. Benito-Santiago, F. Caballero Briones, O. Solorza Feria, F. F. Chalé-Lara, S-K. Kamaraj, Magnetic Field Effect On Fe₃O₄-Graphene Composite Material As Cathode In Microbial Fuel Cell Performance, *Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica* 1(1), Mayo 2016–Abril 2017, ISSN 2448-6191.

[45] A. Iwan, F. Caballero-Briones, M. Malinowski, M. Filapek, I. Tazbir, J. Guerrero-Contreras, S. Kumar Kamaraj, Graphene oxide influence on selected properties of polymer fuel cells based on Nafion, *International Journal of Hydrogen Energy* 42: 15359-15369; 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.236.

[46] R. V. Tolentino Hernandez, C. Guarneros Aguilar, F. A. García-Pastor, E. Jiménez-Melero, F. Caballero Briones, Una caja para el sol, *Avance y Perspectiva* 4 (3) 2019

[47] Hybrid carbon nanochromium composites prepared from Chrome-tanned leather shaving for dye adsorption, J. A. Arcibar-Orozco, B. S. Barajas-Elias, F. Caballero Briones, L. Nielsen, J. R. Rangel Mendez, *Water, Air and Soil Pollution*, 230: 142; 2019; <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4194-x>.

[48] M. Mar-Valdés, M. Ovando-Rocha, C. Guarneros-Aguilar, F. Caballero-Briones, Análisis de las fracciones estructurales de borra de café para la obtención de carbón por activación química, *A Revista RIIT*, en revisión

[49] L. B. Orozco Solorio, P. Nava Diguero, C. Guarneros-Aguilar, F. Caballero-Briones, Filtración de agua por membranas, *Avance y Perspectiva* 4 (4) 2019

[50] N. Palaniappan, I. S. Cole, F. Caballero-Briones, S. Manickam, C. Lal and J. Sathis Kumar, Neodymium-decorated graphene oxide as a corrosion barrier layer on Ti6Al4V alloy in acidic medium, *RSC Advances* 9 (2019) 8537-8545. DOI: 10.1039/C9RA00106A.

[51] N. Palaniappan, I. S. Cole, F. Caballero-Briones, K. Balasubramanian, C. Lal, Praseodymium-decorated graphene oxide as a corrosion inhibitor in acidic media for the magnesium AZ31 alloy. *RSC Advances* 8: 34275-34286; 2018; DOI:10.1039/C8RA05118F.

[52] F. Caballero-Briones, G. Santana, T. Flores, L. Ponce, Photoluminescence Response in Carbon Films Deposited by Pulsed Laser Deposition onto GaAs Substrates at Low Vacuum. *Journal of Nanotechnology* 2016: 1-